



HAL
open science

Équations d'état des produits de détonation des explosifs solides

Sandra Poeuf

► **To cite this version:**

Sandra Poeuf. Équations d'état des produits de détonation des explosifs solides. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2018. Français. NNT : 2018ESMA0007 . tel-01955764

HAL Id: tel-01955764

<https://theses.hal.science/tel-01955764v1>

Submitted on 14 Dec 2018

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

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

THÈSE

Pour l'obtention du Grade de
**DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE
MECANIQUE ET D'AÉROTECHNIQUE**
(Diplôme National – Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et
Aéronautique

Secteur de Recherche : Energétique

Présentée par :

Sandra POEUF

Equations d'état des produits de détonation des explosifs solides

Directeurs de thèse : A. CHINNAYYA et G. BAUDIN

Soutenue le 25 septembre 2018

devant la Commission d'Examen

JURY

Président : M. Bruno Sério, Professeur, Université de Paris-Nanterre

Rapporteurs :

M. Arnaud Bultel, Maître de Conférences, Université de Rouen

Mme. Nabih Chaumeix, Directeur de Recherche CNRS, CNRS ICARE

Membres du jury :

M. Laurent Catoire, Professeur, ENSTA Paristech

M. Rémi Boulanger, Docteur-Ingénieur, NEXTER

Mme. Peggy Lamy, Docteur-Ingénieur, DGA-TT

M. Ashwin Chinnayya, Professeur, ISAE-ENSMA

M. Gérard Baudin, Directeur de recherche CEA, CEA-Gramat

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Efficacité des Compositions Energétiques (LECE) du CEA de Gramat. Le département Fluide-Thermique-Combustion de l'Institut Pprime (équipe détonique), UPR 9028 du CNRS, établi sur le site du Futuroscope au sein de l'ISAE-ENSMA est le partenaire universitaire de ces travaux. Ces derniers ont pu être réalisés grâce au soutien de la Direction Générale de l'Armement (DGA) et de Nexter Munitions.

Je remercie tout d'abord les membres du jury qui sont venus assister à ma soutenance et qui ont évalué mon travail.

Ensuite, je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse Gérard Baudin, et mon encadrant Marc Genetier pour m'avoir aidée et guidée tout au long de ces travaux de thèse. Merci à Alexandre Lefrançois pour les aspects expérimentaux. Une reconnaissance toute particulière à Antoine Osmont, mon chef de laboratoire, pour tes conseils et relectures de l'ensemble des rapports et à Ashwin Chinnayya, également directeur de thèse pour ton suivi lors de la rédaction du mémoire et de l'article.

Cette thèse étant principalement expérimentale, les campagnes d'essais n'auraient pu bien se dérouler sans l'expertise des différentes équipes techniques. Un grand merci à l'équipe du Laboratoire de Physique des Explosifs (LPE) qui a assuré la finalisation des expériences dans une très bonne ambiance : Laurent Jacquet pour la gestion des tirs et les mesures, Pascal Hereil pour la partie mesure et mécanique et notre artificier Francis Coré. Merci Laurent de m'avoir fait découvrir le sous-sol lotois. Je remercie également les autres membres du laboratoire LPL qui sont venus en soutien participer à la réalisation des expériences : Virgile Guyot et José Camus.

Concernant la conception mécanique des montages, j'exprime toute ma gratitude à Frédéric Riveault du bureau d'étude. Merci pour tes conseils qui ont conduit à l'amélioration de la configuration expérimentale tout au long de la thèse.

Du côté de l'usinage et de l'assemblage des montages, les plannings chargés m'ont permis de côtoyer l'ensemble des personnes du Laboratoire des eXplosifs (LX). Je souhaite notamment remercier Thierry Delage et Laurent pour l'usinage des échantillons d'explosifs et qui ont toujours fait leur possible pour répondre à mes demandes. Du côté de l'assemblage et du contrôle des montages, j'ai sollicité à peu près tous les assembleurs du LX pour parvenir à respecter les plannings. Ainsi, un grand merci à Jean-François Manlay, Jérôme Brodier, Charles Bories, Thierry Delage, Patrick Brousse et Richard Le Fric qui ont tous accepté de me dépanner. Je tiens à souligner que malgré des plannings tendus, la bonne humeur était toujours au rendez-vous et ce fut un plaisir de travailler avec vous.

Concernant la théorie, je remercie Gilles Dammame qui m'a aidé à développer l'équation d'état des produits de détonation détaillée dans le chapitre 4.

Des expériences de déflagration ont également été menées au Laboratoire Energétique Mécanique Electromagnétisme (LEME) situé à Paris. Je remercie donc Khanh Tran, Isabelle Ranc et Soufiane Zelloufi pour la mise en œuvre des expériences et le dépouillement des signaux de pression et des spectres dans l'infrarouge. Merci aux autres doctorants qui étaient présents au laboratoire pour leur accueil. Je remercie également Bruno Sério, responsable du LEME pour m'avoir permis de réaliser ces expériences.

Je souhaite également remercier l'ensemble de mes collègues du CEA de Gramat. Ces trois ans seront passés extrêmement vite notamment grâce aux soirées, randonnées et autres sorties effectuées dans le lot avec Pierre Ginsburger, Leo Sobcak, Tristan Gourioux, Thibaut Paccou, Sebastien Courtiaud, Benoit Rougier, Matthieu Balbarie, Noisette Narbonie, Thomas Elia, Jimmy Suarez, Vincent Chuzeville, Louise Percaille et les différents stagiaires et CDD que j'ai pu côtoyer. Bon courage à Benoit et Thomas qui sont les prochains à soutenir. Merci Azad pour tes vidéos sous Blender et Sébastien pour ton aide et ton soutien.

Pour conclure, je remercie tout particulièrement ma famille et mon compagnon Alex qui m'ont soutenue et rassurée pendant ces trois ans.

Table des matières

Remerciements.....	3
Liste des Figures	11
Liste des Tables.....	19
Nomenclature	21
Introduction.....	23
Chapitre 1 Etude bibliographique générale	25
1.1 Introduction	25
1.2 Généralités sur la détonation d'un explosif.....	25
1.2.1 Explosif solide	25
1.2.2 Théorie Classique	27
1.2.2.1 La théorie de Chapman Jouguet (CJ).....	27
1.2.2.2 La modélisation de Zel'dovitch, von Neumann, Döring (ZND)	29
1.2.3 Théorie des ondes de détonation réelles.....	30
1.2.3.1 Le modèle de Wood et Kirkwood (WK).....	31
1.2.3.2 Le modèle DSD (Detonation Shock Dynamics)	31
1.2.3.3 Le modèle SSA (Straight Streamline Approximation).....	31
1.2.3.4 Le modèle non equilibrium ZND (NEZND).....	32
1.2.4 Synthèse	32
1.3 Equations d'état de la phase gazeuse du mélange des produits de détonation	33
1.3.1 Equations d'état déduites du Viriel.....	33
1.3.2 Equation d'état Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW).....	35
1.3.3 Equation d'état Jacobs-Cowperthwaite-Zwisler (JCZ)	37
1.3.4 Les modèles HMSA (hypernetted means spherical approximation) et KLRR (Kang Lee Ree Ree) 38	
1.3.5 Synthèse sur les équations d'états.....	39
1.4 Equations d'état de la phase solide du mélange des produits de détonation.....	40
1.4.1 Particules de carbone	40
1.4.1.1 Allotropes du carbone.....	40
1.4.1.2 Structure des particules de carbone au sein des produits de détonation	42
1.4.1.3 Diagramme de phase du carbone à l'échelle nanométrique	43
1.4.2 Les équations d'état pour le carbone condensé des produits de détonation.....	45

1.4.3	Influence de l'environnement sur la production de carbone.....	46
1.4.4	Synthèse	47
1.5	Les équations utilisées dans les codes de calcul hydrodynamique	47
1.5.1	Le formalisme Mie-Grüneisen.....	47
1.5.2	L'équation d'état Jones-Wilkins et Lee (JWL)	48
1.5.3	L'équation d'état de Davis.....	48
1.5.4	Synthèse	49
1.6	Rappels de rayonnement pour la caractérisation des particules de carbone	49
1.6.1	Définitions et grandeurs fondamentales.....	49
1.6.1.1	Angle solide.....	49
1.6.1.2	Flux et luminance énergétiques.....	50
1.6.1.3	Eclairement (ou irradiance).....	50
1.6.1.4	Corps noir et corps gris	50
1.6.1.5	L'émissivité	51
1.6.1.6	Loi de Lambert	51
1.6.2	Propriété du corps noir.....	51
1.6.2.1	Luminance spectrale et loi de Planck.....	51
1.6.2.2	Loi de Kirchoff.....	52
1.6.3	Transfert radiatif pour un milieu semi-transparent.....	53
1.6.3.1	Propriétés radiatives des particules solides	53
1.6.3.2	Théorie de Mie et Approximation de Rayleigh.....	55
1.6.3.3	Transfert radiatif dans un milieu semi-transparent.....	56
1.7	Synthèse	58
Chapitre 2	Etude expérimentale	59
2.1	Introduction	59
2.2	Méthodes expérimentales de validation des équations d'état.....	59
2.2.1	Interaction explosif-matériau connexe.....	59
2.2.2	La projection frontale de plaque par explosif.....	62
2.2.3	Le relèvement de cylindre.....	63
2.2.4	La méthode d'adaptation d'impédance	63
2.2.5	Synthèse	66
2.3	Les compositions explosives à l'étude.....	66
2.3.1	La Composition B ou hexolite	66
2.3.1	L'octoviton	66
2.4	Choix des métrologies	67
2.4.1	Mesures de déplacement du choc.....	68

2.4.1.1	La vélocimétrie	68
2.4.1.2	La radio-interférométrie à 94 GHz.....	68
2.4.1.3	Synthèse.....	71
2.4.2	Caractérisation des suies de détonation et mesure de température	72
2.4.2.1	Le micro synchrotron.....	72
2.4.2.2	La pyrométrie	72
2.4.2.3	La spectrométrie	72
2.4.2.4	Synthèse.....	74
2.5	Dispositif expérimental retenu.....	74
2.5.1	Configuration initiale.....	74
2.5.2	Mesure de la courbure du front de détonation.....	75
2.5.3	Configuration finale.....	78
2.5.4	Dispositif optique : spectrométrie et pyrométrie	80
2.5.5	Circuit d'alimentation en gaz du montage	82
2.5.6	Synthèse des essais réalisés	84
2.6	Résultats expérimentaux.....	85
2.6.1	Etude spectrale.....	85
2.6.1.1	Paramètres d'acquisition des spectres	85
2.6.1.1	Signature spectrale de l'hélium.....	86
2.6.1.2	Comparaison des profils d'irradiance	87
2.6.1.3	Espèces en présence.....	89
2.6.1.4	Comparaison des spectres avec la mesure de pyrométrie.....	91
2.6.1.5	Conclusion sur la mesure par spectrométrie d'émission	93
2.6.2	Analyse des signaux du radio-interféromètre.....	94
2.6.2.1	Cible PMMA	94
2.6.2.2	Cibles gaz	95
2.6.2.3	Octovitons de densité 1,5, 1,2 et 1,0	96
2.6.2.4	Isentrope dans le plan (P-u)	97
2.6.2.5	Conclusion sur la mesure par radio-interférométrie	99
2.6.3	Retour d'expérience sur la mesure par vélocimétrie hétérodyne.....	99
2.7	Synthèse	100
Chapitre 3	Modélisation de la détente des produits de détonation.....	101
3.1	Introduction	101
3.2	Calculs thermochimiques	101
3.2.1	Présentation du code SIAME.....	101
3.2.1.1	Equilibre chimique.....	102

3.2.1.2	Thermodynamique des états d'équilibre	102
3.2.2	Equations d'état	102
3.2.2.1	Equation d'état des gaz réels.....	104
3.2.2.2	Equation d'état des phases condensées	104
3.2.3	Modèle de mélange.....	106
3.2.4	Détente isentropique des produits de détonation.....	106
3.2.5	Calcul de nouveaux jeux de paramètres pour l'équation JWL	108
3.2.6	Influence de la porosité des octovitons sur la célérité de l'onde de détonation	109
3.2.7	Synthèse	111
3.3	Température de figeage de la composition chimique.....	111
3.3.1	Calculs thermocinétiques CHEMKIN gaz réel	112
3.3.2	Démarche adoptée	112
3.3.3	Variation temporelle de la température.....	113
3.3.4	Influence de la température de figeage de la chimie sur le calcul de l'isentrope.....	114
3.3.4.1	Synthèse.....	116
3.4	Calculs hydrodynamiques.....	117
3.4.1	Présentation du code Ouranos.....	117
3.4.1.1	Cinétique chimique	118
3.4.1.2	Equation d'état de l'explosif inerte	119
3.4.1.3	Equations d'état du confinement et des cibles inertes	120
3.4.2	Configuration explosif/PMMA.....	120
3.4.2.1	Calcul 2D axisymétrique	120
3.4.3	Configuration explosif/gaz	123
3.4.3.1	Calculs 2D axisymétrique	123
3.4.3.2	Calcul 1D sphérique	124
3.4.4	Synthèse des calculs hydrodynamiques	131
3.4.5	Validité de l'équation JWL.....	131
3.5	Synthèse	133
Chapitre 4	Universalité des courbes de détente isentropique mesurées expérimentalement	135
4.1	Introduction	135
4.2	Courbe unique de Cooper	135
4.3	Critères physiques	137
4.4	Interpolation des points expérimentaux	137
4.4.1.1	Variables réduites	138
4.4.1.2	Formes simples proposées pour $p(\mathbf{u})$	139
4.5	Equation d'état unique des produits de détonation des explosifs de la famille CHON	145

4.5.1	Universalité des courbes en coordonnées réduites	145
4.5.1.1	Expression de la courbe de Crussard	147
4.5.1.2	Détermination des caractéristiques CJ	147
4.5.1.3	Isentropes de détente issues des différents points CJ.	149
4.5.1.4	Expression analytique possible	150
4.5.2	Validation de l'équation d'état.....	153
4.5.2.1	Convexité de l'énergie	153
4.5.2.2	Calcul des vitesses de détonation.....	154
4.5.2.3	Relèvement de cylindre divergent (RCD).....	155
4.6	Synthèse	158
Chapitre 5	Etude spectrale des particules de carbone	159
5.1	Modèles de résolution de l'équation de transfert radiatif.....	159
5.1.1	Méthodes multi-flux	159
5.1.2	Méthode des ordonnées discrètes.....	160
5.1.3	Méthodes statistiques.....	160
5.1.4	Les méthodes par zones	161
5.2	Méthode retenue	162
5.3	Analyse du rayonnement des particules de carbone à basse pression	163
5.3.1	Déflagration d'un mélange gazeux	163
5.3.2	La configuration expérimentale	164
5.3.3	Les mesures	165
5.3.3.1	La pression.....	165
5.3.3.2	La température	165
5.3.3.3	Spectre d'émission du carbone	165
5.3.4	Le mélange réactif	166
5.3.5	Résultats expérimentaux	169
5.3.5.1	Mesure de pression et de température	169
5.3.5.2	Spectres d'émission dans le visible.....	172
5.3.6	Refroidissement induit par la paroi froide.....	178
5.3.6.1	Cas 1 : transfert de chaleur par conduction dans le sens radial (visée latérale du spectromètre).....	178
5.3.6.2	Cas 2 : transfert de chaleur par conduction dans le sens axial (visée frontale du spectromètre).....	179
5.3.6.3	Résultats des calculs thermiques	180
5.3.7	Conclusion des expériences de déflagration	180
5.4	Analyse du rayonnement des particules de carbone à haute pression	181

5.4.1	Composition chimique des produits de détonation calculée par SIAME	181
5.4.1.1	Evolution de la composition chimique le long de l'isentrope	181
5.4.1.2	Composition chimique calculée à partir des profils (v,T) issus des calculs hydrodynamiques	183
5.4.2	Caractérisation optique du diamant et du graphite	185
5.4.2.1	Propriétés optiques des nanodiamants.....	186
5.4.2.2	Propriétés optiques du graphite.....	188
5.4.3	Modélisation du fond continu émis par le carbone solide	190
5.4.3.1	Modèles à plusieurs couches.....	190
5.4.4	Comparaison avec les spectres expérimentaux	192
5.4.4.1	Composition B.....	192
5.4.4.2	Octoviton	195
5.5	Synthèse	197
Conclusions et perspectives.....		199
Annexes.....		203
Annexe 1 Calcul théorique des covolumes		203
Annexe 2 Equation du transfert radiatif d'un milieu semi-transparent		204
Annexe 3 Transposition du plan $x - y$ dans le plan $y - t$		206
Annexe 4 Célérité de l'onde de détonations dans la Composition B et les octovitons.....		207
Annexe 5 Schémas de câblage des essais		208
Annexe 6 Etalonnage des dispositifs optiques opérant dans le domaine spectral du visible		211
Annexe 7 Dimensionnement de la fine plaque d'aluminium		215
Annexe 8 Solution analytique du cas 1D avec température imposée		216
Annexe 9 Publications.....		217
Bibliographie.....		219

Liste des Figures

Figure 1.2-1 Sensibilité au choc de quelques compositions explosives en fonction de leur classe (Chéret, 1988)	26
Figure 1.2-2 D. L. Chapman (1869-1958) et E. Jouguet (1871-1943)	27
Figure 1.2-3 Condition de CJ : tangence de la courbe de Crussard et de la droite de Rayleigh dans le plan (p, v)	28
Figure 1.2-4 Y. B. Zeldovich (1914-1987), J. von Neumann (1903-1957) et W. Döring (1911-2006)	29
Figure 1.2-5 Modèle ZND	30
Figure 1.2-6 Structure d'une détonation dans le modèle NEZND (Tarver, 1982)	32
Figure 1.3-1 Courbes d'Hugoniot pour du CO ₂ initialement liquide. Les symboles ('+' exceptés) représentent les données expérimentales. La ligne discontinue verte est la courbe d'Hugoniot calculée par CARTE avec le modèle MCRSR (Desbiens & Dubois, 2010). La ligne continue noire est la courbe d'Hugoniot calculée par TDS avec le modèle KLRR amélioré. (Victorov, <i>et al.</i> , 2007)	39
Figure 1.4-1 Diagramme de phase du carbone (Colombo & Fasolino, 2010)	40
Figure 1.4-2 Structure hexagonale du graphite (Generalic, 2017)	41
Figure 1.4-3 Structure cubique diamant (Generalic, 2017)	41
Figure 1.4-4 Structure du fullerène (Generalic, 2017)	41
Figure 1.4-5 Différentes structures des suies observées par microscopie électronique (Chen, <i>et al.</i> , 2003)	42
Figure 1.4-6 Evolution de la taille des particules de carbone pour différentes compositions explosives en fonction du temps (Ten, <i>et al.</i> , 2014)	43
Figure 1.4-7 Diagramme de phase du carbone proposé par Leipunsky, 1 : (P = 42 kbar, T = 1500 K) conditions minimales pour la cristallisation du graphite en diamant ; 2 : (P = 60 kbar, T = 2000 K) condition minimales pour le processus inverse (Leipunsky, 1939).	43
Figure 1.4-8 Diagramme de phase des nanoparticules de carbone (Viecelli & Ree, 2000)	44
Figure 1.6-1 Angle solide	49
Figure 1.6-2 Définition de la surface apparente $d\Sigma'$	50
Figure 1.6-3 Indice complexe de réfraction issu de différentes études (Modest, 2003): 1, Lee et Tien (Lee & Tien, 1980), 2 Stull et Plass (carbone amorphe) (Stull & Plass, 1960), 2, 3, Dalzell et Sarofin (suie produites par flamme de propane) (Dalzell & Sarofim, 1969), 4, Howard <i>et al.</i> (pyrographite) (Howarth, <i>et al.</i> , 1966), 5, Chang et Charalampopoulos (suies de flamme de propane) (Chang & Charalampopoulos, 1990), 6, Felske <i>et al.</i> (suies de flamme de propane) (Felske, <i>et al.</i> , 1984)	53
Figure 1.6-4 Rayonnement thermique d'un milieu semi-transparent	56
Figure 1.6-5 Bilan de puissance radiative à travers un élément de volume dV	57
Figure 2.2-1 Transmission d'une onde de détonation dans un milieu inerte	60
Figure 2.2-2 Transmission d'une onde de détonation dans du PMMA (Sollier, <i>et al.</i> , 2016)	60
Figure 2.2-3 Diagramme P-u	60
Figure 2.2-4 Profil de vitesse matérielle dans une cible dense (Sollier, <i>et al.</i> , 2016)	61
Figure 2.2-5 Transmission d'une onde de détonation dans une cible gazeuse (Sollier, <i>et al.</i> , 2016)	61
Figure 2.2-6 Profil de vitesse matérielle dans une cible gazeuse (Sollier, <i>et al.</i> , 2016)	61
Figure 2.2-7 Configuration de la projection de plaque par explosif	62
Figure 2.2-8 Schéma simplifié des interactions d'onde entre l'explosif la plaque de métal et l'air	62
Figure 2.2-9 Configuration expérimentale de la méthode DAX (Lorenz, 2014)	62
Figure 2.2-10 Vitesse de propagation de plaque par mesure PDV (Lorenz, 2014)	62

Figure 2.2-11 Configuration expérimentale du relèvement de cylindre.....	63
Figure 2.2-12 Expansion d'un cylindre en cuivre (Carion & Servas, 1992)	63
Figure 2.2-13 Vitesse de relèvement du cuivre (Carion & Servas, 1992).....	63
Figure 2.2-14 Configuration du montage de Zubarev (1969)	64
Figure 2.2-15 Configuration du montage de Pepekin (Pepekin, 1997)	64
Figure 2.2-16 Points expérimentaux sur les isentropes de différentes compositions explosives.....	64
Figure 2.2-17 Diagramme x-t permettant de calculer les paramètres à l'interface explosif/bromoforme	65
Figure 2.2-18 Discrétisation du diagramme x-t à l'interface explosif/bromoforme.....	65
Figure 2.2-19 Discrétisation du diagramme x-t à l'interface explosif/bromoforme	65
Figure 2.3-1 Presse 300 tonnes du CEA/Gramat	67
Figure 2.3-2 Poudre d'octoviton.....	67
Figure 2.3-3 Echantillons d'octoviton de densité 1,19 (droite), 1,47 (centre) et 1,86 (gauche)	67
Figure 2.4-1 Principe de fonctionnement du RIF (Bel'skii, <i>et al.</i> , 2011)	68
Figure 2.4-2 Exemple de signal RIF pour de la Composition B (n° essai : ZA15051)	69
Figure 2.4-3 Représentation schématique d'une cartouche pour mesure de permittivité	70
Figure 2.4-4 Vue globale de l'édifice expérimental.....	70
Figure 2.4-5 Trajectoire (courbe noire) et célérité (courbe bleue) expérimentales de l'onde de détonation dans la cartouche d'octoviton de densité 1,47 (n°ZD16056)	70
Figure 2.4-6 Spectre d'une flamme de méthane (Gallimore, 2001).....	73
Figure 2.4-7 Emission continue des suies (Rohlfing, 1998)	73
Figure 2.5-1 Configuration initiale du montage.....	75
Figure 2.5-2 Vue de dessous : support de la tête optique pour la mesure de spectrométrie	75
Figure 2.5-3 Implantation du montage sur dalle	75
Figure 2.5-4 Configuration expérimentale du montage	76
Figure 2.5-5 Implantation du dispositif expérimental sur dalle	76
Figure 2.5-6 Caméra à balayage de fente	76
Figure 2.5-7 Mesure de la courbure du front de détonation pour l'octoviton de densité 1,86 (n°ZD16036).....	76
Figure 2.5-8 Comparaison des profils y-t obtenus expérimentalement et à partir d'un cercle de 120 mm de rayon pour la Composition B (n°ZD16037).....	77
Figure 2.5-9 Comparaison des profils y-t obtenus expérimentalement et à partir d'un cercle de 120 mm de rayon pour l'octoviton de densité 1,86 (n°ZD16036)	77
Figure 2.5-10 Mesure de la courbure du front de détonation pour l'octoviton de densité 1,19 (n°ZA17036).....	77
Figure 2.5-11 Comparaison des profils y-t obtenus expérimentalement et à partir d'un cercle de 120 mm de rayon pour l'octoviton de densité 1,19 (n°ZA17036)	77
Figure 2.5-12 Bloc d'octoviton de densité 1,86 après usinage	78
Figure 2.5-13 Bloc de Composition B après usinage.....	78
Figure 2.5-14 Plan du montage expérimental	79
Figure 2.5-15 Vue de dessus et vue de dessous du montage.....	79
Figure 2.5-16 Implantation du montage poudre sur dalle	79
Figure 2.5-17 Plan du montage pour la poudre d'octoviton.....	79
Figure 2.5-18 Principe de fonctionnement du spectromètre	81
Figure 2.5-19 Dispositif de spectrométrie d'émission	81
Figure 2.5-20 Banc du pyromètre.....	81
Figure 2.5-21 Platine de commande	82
Figure 2.5-22 Circuit d'alimentation en gaz du montage.....	83

Figure 2.6-1 Image du CCD de la caméra	86
Figure 2.6-2 Spectre brut.....	86
Figure 2.6-3 Collage d'une fine feuille d'aluminium à la surface de l'explosif.....	87
Figure 2.6-4 Spectre d'émission de l'hélium avec une pression initiale de 2 bar (ZA17039).....	87
Figure 2.6-5 Schéma de principe de l'évolution des paramètres thermodynamiques en aval du choc incident.....	88
Figure 2.6-6 Spectres d'émission des produits de détonation de l'octoviton	88
Figure 2.6-7 Spectres d'émission des produits de détonation de la Composition B.....	88
Figure 2.6-8 Spectre d'émission de l'hélium à une pression initiale de 0,1 mbar	88
Figure 2.6-9 Identification des raies d'émission sur les spectres des produits de détonation de la Composition B et de l'octoviton de densité 1,86 dans de l'hélium initialement à 2 bar	89
Figure 2.6-10 Identification des raies d'émission sur les spectres des produits de détonation de la Composition B dans de l'hélium initialement à 10 bar.....	90
Figure 2.6-11 Identification des raies d'émission sur les spectres des produits de détonation de l'octoviton de densité 1,86 dans de l'hélium initialement à 10 bar.....	91
Figure 2.6-12 Identification des raies d'émission sur les spectres des produits de détonation de l'octoviton de densité 1,86 dans de l'hélium initialement à 30 bar.....	91
Figure 2.6-13 Evolution de la luminance en fonction du temps.....	92
Figure 2.6-14 Evolution de la température de luminance en fonction du temps	92
Figure 2.6-15. Comparaison entre la mesure par spectrométrie et pyrométrie.....	92
Figure 2.6-16 Réflexion du signal incident sur l'onde de choc et sur l'interface dans la PMMA	94
Figure 2.6-17 Interférogramme de l'essai Composition B/PMMA.....	94
Figure 2.6-18 Vitesse du choc dans la cible en PMMA.....	94
Figure 2.6-19 Evolution de la célérité du choc ou la vitesse de l'interface dans les différentes cibles gazeuses (Composition B).....	95
Figure 2.6-20 Evolution de la célérité du choc ou de la vitesse de l'interface dans les différentes cibles gazeuses (Octoviton, densité 1,86).....	95
Figure 2.6-21 Signal RIF dans un vide partiel d'hélium (ZA17037).....	95
Figure 2.6-22 Signal RIF dans l'hélium à 2 bar (ZA16058).....	95
Figure 2.6-23 Signal RIF dans l'hélium à 10 bar (ZA17038).....	96
Figure 2.6-24 Signal RIF dans l'hélium à 30 bar (ZA17044).....	96
Figure 2.6-25 Evolution de la célérité du choc ou de la vitesse de l'interface dans l'hélium à $P_0 = 2$ bar (Octoviton)	97
Figure 2.6-26 Signal RIF dans l'hélium à 2 bar (ZA17035).....	97
Figure 2.6-27 Signal RIF dans l'hélium à 2 bar (ZA17036).....	97
Figure 2.6-28 Evolution temporelle de la vitesse matérielle dans le PMMA (ZA15051)	98
Figure 2.6-29 Evolution temporelle de la pression derrière le choc dans le PMMA (ZA15051)	98
Figure 2.6-30 Vitesse de surface libre d'un échantillon placé dans de l'air à 200 mbar (Sollier, <i>et al.</i> , 2016).....	99
Figure 2.6-31 Vitesses de surface libre d'un échantillon placé dans de l'air à différentes pressions initiales (Sollier, <i>et al.</i> , 2016).....	99
Figure 2.6-32 Implantation des 3 têtes optiques pour la mesure VH sur le montage	99
Figure 2.6-33 comparaison entre les trois têtes optiques utilisées	99
Figure 2.6-34 Mesure de vitesse de surface libre par Sollier <i>et al.</i> sur du TATB (Sollier, <i>et al.</i> , 2016)	100
Figure 3.2-1 Modèle de mélange des phases condensées et gazeuses.....	106
Figure 3.2-2 Evolution isentropique P-v des produits de détonation de la Composition B.....	107
Figure 3.2-3 Evolution isentropique P-v des produits de détonation de l'octoviton de densité 1,86... 107	107

Figure 3.2-4 Comparaison entre les courbes isentropiques issues de CJ calculées avec les paramètres JWL de la littérature et les calibrations BKW de SIAME pour des hexolites	107
Figure 3.2-5 Comparaison entre les courbes isentropiques issues de CJ calculées avec les paramètres JWL de la littérature et les calibrations BKW de SIAME pour des compositions à base d'octogène .	107
Figure 3.2-6 Comparaison entre les courbes de détente isentropique issue du point CJ calculées avec le jeu de paramètres de la littérature et celui obtenu via SIAME.....	109
Figure 3.2-7 Célérité de détonation en fonction de la densité de l'octoviton 96 :4 et de l'HMX pur..	110
Figure 3.3-1 Perturbation d'un état initial i avec les conditions thermodynamiques de l'état i-1	113
Figure 3.3-2 $\tau_{cinétique} \gg \tau_{coulement}$	113
Figure 3.3-3 $\tau_{cinétique} \ll \tau_{coulement}$	113
Figure 3.3-4 $\tau_{cinétique}$ à évaluer	113
Figure 3.3-5 Influence de la température de figeage de la chimie sur le calcul de la courbe de détente isentropique des produits de la Composition B issue du point CJ	114
Figure 3.3-6 Evolution de la composition chimique le long de l'isentrope pour des températures variant de 2400 à 1800 K (Comp B).....	115
Figure 3.3-7 Evolution de la composition chimique le long de l'isentrope pour des températures variant de 2400 à 1800 K (octoviton)	115
Figure 3.3-8 Evolution de la composition chimique le long de l'isentrope pour des températures variant de 2400 à 500 K (Comp B).....	115
Figure 3.3-9 Evolution de la composition chimique le long de l'isentrope pour des températures variant de 2400 à 500 K (octoviton).....	115
Figure 3.3-10 Influence de la température de figeage sur le calcul de l'isentrope issue de l'état CJ dans le diagramme P-u	116
Figure 3.4-1 Géométrie du montage.....	120
Figure 3.4-2 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autres de l'interface CompB/PMMA	121
Figure 3.4-3 Evolution de la vitesse matérielle dans les mailles de part et d'autres de l'interface octoviton/PMMA	121
Figure 3.4-4 Evolution temporelle de la fraction brûlée de la Composition B et de l'octoviton à l'interface avec le PMMA	121
Figure 3.4-5 Evolution de la température à l'interface octoviton/PMMA	122
Figure 3.4-6 Evolution du temps relatif à l'expansion des produits à l'interface octoviton/PMMA...	122
Figure 3.4-7 Comparaison expérience-calcul de l'évolution de la pression derrière le choc et au niveau de l'interface CompB/PMMA	122
Figure 3.4-8 Comparaison expérience-calcul de l'évolution de la pression derrière le choc et au niveau de l'interface octoviton/PMMA.....	122
Figure 3.4-9 Géométrie du montage dans la configuration avec une cible gaz.....	123
Figure 3.4-10 Comparaison de la courbure numérique et expérimentale pour la Composition B	123
Figure 3.4-11 Comparaison de la courbure numérique et expérimentale pour l'octoviton	123
Figure 3.4-12 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants	124
Figure 3.4-13 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants	124
Figure 3.4-14 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autre de l'interface octoviton/hélium	125
Figure 3.4-15 Evolution de la pression dans la maille octoviton à l'interface avec l'hélium sans cinétique.....	125

Figure 3.4-16 Comparaison entre les vitesses numériques et expérimentales de l'interface octoviton/hélium	125
Figure 3.4-17 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autre de l'interface octoviton/hélium	125
Figure 3.4-18 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autre de l'interface Composition B/hélium.....	125
Figure 3.4-19 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants	126
Figure 3.4-20 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de la Composition B à différents instants (He, $P_0 = 10$ bar)	126
Figure 3.4-21 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants (He, $P_0 = 10$ bar)	126
Figure 3.4-22 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de la Composition B à différents instants (He, $P_0 = 10$ bar)	126
Figure 3.4-23 Comparaison entre les vitesses numériques et expérimentales de l'interface octoviton/hélium	127
Figure 3.4-24 Comparaison entre les vitesses numériques et expérimentales de l'interface Composition B/hélium.....	127
Figure 3.4-25 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants (He, $P_0 = 2$ bar)	127
Figure 3.4-26 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de la Composition B à différents instants (He, $P_0 = 2$ bar).....	127
Figure 3.4-27 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants	128
Figure 3.4-28 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de la Composition B à différents instants (He, $P_0 = 2$ bar)	128
Figure 3.4-29 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autre de l'interface octoviton/hélium	128
Figure 3.4-30 Comparaison entre les vitesses numériques et expérimentales de l'interface octoviton/hélium	128
Figure 3.4-31 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autres de l'interface Composition B/hélium.....	129
Figure 3.4-32 Comparaison entre les vitesses numériques et expérimentales de l'interface Composition B/hélium.....	129
Figure 3.4-33 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autres de l'interface octoviton/hélium	129
Figure 3.4-34 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autres de l'interface compB/hélium	129
Figure 3.4-35 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants (He, $P_0 = 1$ mbar)	130
Figure 3.4-36 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de la Composition B à différents instants (He, $P_0 = 0,06$ mbar)	130
Figure 3.4-37 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants	130
Figure 3.4-38 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de la Composition B à différents instants (He, $P_0 = 0,06$ mbar).....	130
Figure 3.4-39 Evolutions de la fraction brûlée pour différentes pression initiale d'hélium	131
Figure 3.4-40 Evolution de la pression à l'interface Composition B/hélium	131

Figure 3.4-41 Validité de l'équation d'état JWL avec les paramètres calculés en utilisant SIAME pour la Composition B.....	132
Figure 3.4-42 Validité de l'équation d'état JWL avec les paramètres fourni dans le handbook de Dobratz <i>et al.</i> pour le LX10 (Dobratz & Crawford, 1985)	132
Figure 4.2-1 Données expérimentales en coordonnées réduites obtenue lors de la détente des produits de détonation de différentes compositions explosives	136
Figure 4.2-2 Evolution du coefficient polytropique le long de l'isentrope calculé à partir des expressions établies par Cooper	136
Figure 4.4-1 Evolution de la courbe P(u)	138
Figure 4.4-2 Allure de la courbe $p(u)$	139
Figure 4.4-3 Interpolation des points expérimentaux (symboles) par $p = u^{12}$ (trait plein)	141
Figure 4.4-4 Interpolation des points expérimentaux (symboles) par la fonction	144
Figure 4.4-5 Interpolation des points expérimentaux (symboles) par la fonction	144
Figure 4.4-6 Evolution du coefficient adiabatique de la Composition B le long de la courbe de détente isentropique.....	145
Figure 4.4-7 Evolution du coefficient adiabatique de l'octoviton de densité 1,86 le long de la courbe de détente isentropique.....	145
Figure 4.5-1 Variation du coefficient polytropique autour de $v = v_{CJ}$	146
Figure 4.5-2 Tangence entre la courbe de Crussard et la droite de Rayleigh en CJ	147
Figure 4.5-3 Points CJ de différentes compositions explosives pour des v_0 proches sur une même verticale.....	148
Figure 4.5-4 Interpolation des points expérimentaux (symboles) par l'équation DP	152
Figure 4.5-5 Interpolation des points expérimentaux (symboles) par l'équation DP (échelle log)	152
Figure 4.5-6 Evolution du coefficient polytropique le long de l'isentrope	153
Figure 4.5-7 Dérivée seconde de l'énergie es	153
Figure 4.5-8 Comparaison entre les courbes de détente isentropique des produits de détonation de la Composition B calculées avec l'équation JWL et l'équation DP.....	155
Figure 4.5-9 Géométrie du montage.....	156
Figure 4.5-10 Vitesse de relèvement du cuivre (octoviton)	156
Figure 4.5-11 Vitesse de relèvement du cuivre (Comp B).....	157
Figure 4.5-12 Vitesse de relèvement du cuivre (TNT)	157
Figure 5.1-1 Discrétisation de la direction angulaire (Moreau, 2000)	160
Figure 5.1-2 Zones de volume et zones de surface (Msaddak, <i>et al.</i> , 2011)	161
Figure 5.2-1 Discrétisation du milieu en plusieurs couches.....	162
Figure 5.3-1 Type de fronts de flamme à différents instants lors d'une déflagration d'un mélange gazeux dans une enceinte fermée (Henneton, 2008).....	164
Figure 5.3-2 Cellule de déflagration.....	164
Figure 5.3-3 Points de visée de la spectrométrie d'émission	165
Figure 5.3-4 Influence de la richesse et de la nature du carburant sur l'énergie minimale d'allumage (Van Tiggelen, 1968)	167
Figure 5.3-5 Spectre du mélange à la température et pression finales calculées par SIAME ($P_0 = 2$ bar)	169
Figure 5.3-6 Spectre du mélange à la température et pression finales calculées par SIAME ($P_0 = 2$ bar)	169
Figure 5.3-7 Comparaison des spectres calculés avec le spectre mesuré ($P_0 = 3$ bar).....	170
Figure 5.3-8 Essais à 2 bar	170
Figure 5.3-9 Essais à 3 bar	170
Figure 5.3-10 Déflagration se propageant dans l'enceinte en 1D	172

Figure 5.3-11 Coefficient d'absorption de particules sphériques et cylindrique (Lee & Tien, 1983) .	173
Figure 5.3-12 Evolution de l'émissivité en fonction du diamètre de particule D_P pour une fraction volumique de solide de $1,0 \times 10^{-8}$	173
Figure 5.3-13 Evolution de l'émissivité en fonction du diamètre de particule D_P pour une fraction volumique de solide de $1,0 \times 10^{-7}$	173
Figure 5.3-14 Evolution de l'émissivité en fonction du diamètre de particule D_P pour une fraction volumique de solide de $1,0 \times 10^{-6}$	174
Figure 5.3-15 Spectre brut	174
Figure 5.3-16 Spectres corrigés de la réponse optique du système	174
Figure 5.3-17 Comparaison des températures et fractions volumiques calculées à partir de l'approximation de Rayleigh ou de la théorie de Mie	176
Figure 5.3-18. Profil de luminance à $t = 165$ ms	176
Figure 5.3-19 Profil de luminance à $t = 185$ ms	176
Figure 5.3-20 Profil de luminance à $t = 205$ ms	176
Figure 5.3-21 Profil de luminance à $t = 225$ ms	176
Figure 5.3-22 Profil de luminance à $t = 245$ ms	177
Figure 5.3-23 Profil de luminance à $t = 265$ ms	177
Figure 5.3-24 Evolution temporelle de la température des particules de suies pendant et après la déflagration du mélange	177
Figure 5.3-25 Evolution temporelle de la fraction volumique de suies	177
Figure 5.3-26 Mesure du spectre d'émission des particules de carbone à $t=120$ ms.	178
Figure 5.3-27 Discrétisation spatiale des milieux gaz brûlés et saphir	178
Figure 5.3-28 Modélisation radiale	180
Figure 5.3-29 Modélisation axiale	180
Figure 5.4-1 Evolution des fractions molaires des espèces majoritaires des produits de détonation de la Composition B le long de l'isentrope CJ	181
Figure 5.4-2 Evolution des fractions molaires des espèces majoritaires des produits de détonation de l'octoviton de densité 1,86 le long de l'isentrope CJ	181
Figure 5.4-3 Evolution de la fraction volumique solide le long de l'isentrope CJ pour la Composition B	182
Figure 5.4-4 Evolution de la fraction volumique solide le long de l'isentrope CJ pour l'octoviton	182
Figure 5.4-5 Influence de la sélection des produits et de la calibration sur le calcul de la fraction volumique du solide pour l'octoviton le long de l'isentrope CJ	182
Figure 5.4-6 Evolutions de la température et de la masse volumique dans les produits de détonation de la Composition B, 0,5 μ s après l'émergence du choc dans l'hélium	183
Figure 5.4-7 Evolutions de la température et de la masse volumique dans les produits de détonation de l'octoviton, 1,0 μ s après l'émergence du choc dans l'hélium	183
Figure 5.4-8 Evolutions de la fraction molaire des phases du carbone du mélange des produits de la Composition B calculées avec les calibrations BKWC et BKWG de SIAME	184
Figure 5.4-9 Evolutions de la fraction volumique de carbone solide du mélange des produits de la Composition B calculées avec les calibrations BKWC et BKWG de SIAME	184
Figure 5.4-10 Evolutions de la fraction molaire des phases du carbone du mélange des produits de l'octoviton calculées avec les calibrations BKWC et BKWG de SIAME	184
Figure 5.4-11 Evolutions de la fraction volumique de carbone solide du mélange des produits de l'octoviton calculées avec les calibrations BKWC et BKWG de SIAME	184
Figure 5.4-12 $P(T)$ des produits de détonation de la Composition B dans le diagramme de phase du carbone et des nano carbones	185

Figure 5.4-13 $P(T)$ des produits de détonation de l'octoviton dans le diagramme de phase du carbone et des nano carbones.....	185
Figure 5.4-14 Emissivité des particules de diamant	186
Figure 5.4-15 Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la fraction volumique de diamant	187
Figure 5.4-16 Evolution de l'irradiance émise par une couche de produits à 3700 K en fonction de la fraction volumique de carbone diamant.....	187
Figure 5.4-17 Indices optiques des suies (1. (Djurisi & Li, 1999) 2. (Chang & Charalampopoulos, 1990)3. (Stull & Plass, 1960) 4. (Dalzell & Sarofim, 1969) 5. (Lee & Tien, 1980)).....	188
Figure 5.4-18 Emissivité des particules de graphite en fonction du diamètre des particules et de la fraction volumique a) $f_v = 1 \times 10^{-5}$, b) $f_v = 1 \times 10^{-6}$	189
Figure 5.4-19 Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la fraction volumique de carbone solide.....	189
Figure 5.4-20 Evolution de l'irradiance en fonction de la fraction volumique de carbone solide émise d'une couche de produits à 2500 K	190
Figure 5.4-21 Evolution de l'irradiance en fonction de la fraction volumique de carbone solide émise d'une couche de produits à 3500 K	190
Figure 5.4-22 Discrétisation spatiale du milieu des produits de détonation	190
Figure 5.4-23 Influence du chemin optique sur le profil de luminance	191
Figure 5.4-24 Transmission d'une couche de gaz de différentes épaisseurs	191
Figure 5.4-25. Influence de la pression sur le profil de luminance	191
Figure 5.4-26 Transmission d'une colonne de gaz (sans particules) d'épaisseur 0,01 m en fonction de la pression	191
Figure 5.4-27 Discrétisation du profil de température ($T > 3500$ K) en quatre couches de 2 mm d'épaisseur	193
Figure 5.4-28 Interpolation du spectre expérimental par les deux modèles	193
Figure 5.4-29 Discrétisation du profil de température en deux couches	194
Figure 5.4-30 Discrétisation du profil de température en huit couches.....	194
Figure 5.4-31 Interpolation du spectre expérimental par les deux modèles	194
Figure 5.4-32 Spectre d'émission enregistré lors de la détente des produits de l'octoviton dans de l'hélium initialement à 2 bar.....	195
Figure 5.4-33 Discrétisation du profil de température en quatre couches	196
Figure 5.4-34 Discrétisation du profil de température en deux couches	196
Figure 5.4-35 Approximation du spectre expérimental par les deux modèles	196
Figure 5.4-36 Interpolation du spectre expérimental par les deux modèles	197

Liste des Tables

Table 1.3-1. Ecart moyen entre les vitesses de détonation et pressions de détonation expérimentales et calculées pour 24 compositions explosives (les symboles Δ et δ représentent respectivement les écarts moyen absolu et relatifs).....	37
Table 1.4-1 Tirs effectués par Fousson (Fousson, 2000).....	46
Table 2.3-1 Paramètres JWL de la littérature pour la Composition B (Dobratz & Crawford, 1985)	66
Table 2.3-2 Paramètres JWL de la littérature pour le LX10 (Dobratz & Crawford, 1985).....	67
Table 2.4-1 Permittivité diélectrique relative par matériau.....	71
Table 2.5-1 Temps d'émergence du choc dans les cibles inertes.....	78
Table 2.5-2 Paramètres de réglages.....	80
Table 2.5-3 Synthèse des essais.....	84
Table 2.6-1 Spectres d'émission des produits de détonation réalisés dans l'hélium.....	85
Table 2.6-2 Quelques niveaux d'énergie atomique (Moore, 1949).....	86
Table 2.6-3 Célérité moyenne du choc et vitesses moyennes de l'interface dans les différentes cibles	98
Table 3.2-1 Potentiels et relations thermodynamiques (Genetier & Baudin, 2016).....	103
Table 3.2-2 Paramètre de l'équation Cowan pour le carbone.....	105
Table 3.2-3 Paramètres de l'équation d'état pour le carbone (Fried & Souers, 1996).....	106
Table 3.2-4 Ecart relatif entre les isentropes et les points expérimentaux pour la Composition B ..	108
Table 3.2-5 Ecart relatif entre les isentropes et les points expérimentaux pour l'octoviton.....	108
Table 3.2-6 Jeu de paramètres de l'équation JWL pour la Composition B calculé avec la calibration BKWG de SIAME.....	108
Table 3.2-7 Ecart relatif entre les isentropes calculées à partir de l'équation JWL et les points expérimentaux pour la Composition B.....	109
Table 3.2-8 Vitesses de détonation des octovitons calculées avec les calibrations BKWC, BKWS et BKWG de SIAME.....	110
Table 3.3-1 Covolume des espèces retenues.....	112
Table 3.3-2 Calcul thermocinétique des variations de température en différents temps pour l'octoviton et la Composition B.....	114
Table 3.4-1 Jeu de paramètres du modèle Forest-Fire pour la Composition B (Baudin, 2007).....	118
Table 3.4-2 Jeu de paramètres du modèle Lee-Tarver pour le LX10 (Tarver, <i>et al.</i> , 1993).....	119
Table 3.4-3 Jeu de paramètres de l'équation d'état Cochran Chan pour la Composition B (Baudin, 2007).....	119
Table 3.4-4 Jeu de paramètres de l'équation d'état JWL pour le LX-10 (Tarver, <i>et al.</i> , 1993).....	119
Table 3.4-5 Pressions et vitesses matérielles à l'état CJ en fonction de la provenance des données...	131
Table 4.4-1 Tableau de variation des fonctions $p(u)$, $z(u)$, $v(u)$ et $\gamma(u)$	141
Table 4.5-1 v_0 et v_{CJ} de différentes compositions explosives de la famille CHON.....	145
Table 4.5-2 Comparaison des vitesses de détonation obtenues avec l'équation DP et calculée avec SIAME pour différentes compositions explosives.....	154
Table 4.5-3 Comparaison entre les vitesses de relèvement expérimentale et numérique pour l'octoviton.....	156
Table 4.5-4 Comparaison entre vitesses de relèvement expérimentales et numérique pour la Composition B.....	157
Table 4.5-5 Comparaison entre vitesses de relèvement expérimentales et numérique pour le TNT ...	157

Table 5.3-1 Limite approximative d'inflammabilité de différents composés organique dans l'air à pression atmosphérique et à 25 °C (Van Tiggelen, 1968).....	166
Table 5.3-2 Fractions molaires des espèces principales calculées par SIAME lors d'une explosion à volume constant du mélange $2 \text{ C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 + 1,5 \text{ N}_2 + 1,5 \text{ CO}_2$	167
Table 5.3-3 Pressions partielles et fraction molaire de chaque constituant du mélange.....	168
Table 5.3-4 Conditions initiales des 4 essais	168
Table 5.3-5 Composition finale calculée par SIAME	169
Table 5.3-6 Comparaison Calcul/Expérience	170
Table 5.3-7 Influence du pourcentage de carbone inerte sur les pressions et températures finales ...	171
Table 5.3-8 Influence du transfert thermique sur la pression et la température finales du mélange des produits	171
Table 5.4-1 Températures moyennes des différentes épaisseurs du profil de température issu des simulations Ouranos.....	192
Table 5.4-2 Fractions volumiques issues du modèle 8 couches	193
Table 5.4-3 Températures moyennes des différentes épaisseurs.....	194
Table 5.4-4 Fractions volumiques issues du modèle 8 couches	195

Nomenclature

Modèles de détonation	
CJ	Chapman Jouguet
ZND	Zeldovich, von Neumann et Döring
WK	Wood Kirkwood
DSD	Detonation Shock Dynamics
SSA	Straight Streamline Approximation
NEZND	Non Equilibrium ZND
Explosifs	
TNT	Trinitrotoluène
PETN	Pentrite
RDX	Hexogène
HMX	Octogène
Composition B	hexolite, RDX-TNT 60 : 40 % massique
Octoviton	HMX-Viton A 96 : 4 % massique
Octolite	HMX-TNT 60 : 40
PBX-9404	HMX-NC-CEF 94 : 3 : 3
LX-17	TATB-Kel-F 92.5 : 7.5
LX-10	HMX-Viton A 95 : 5
Thermodynamique	
D	Célérité de l'onde de détonation
D_{CJ}	Célérité de l'onde de détonation à l'état de Chapman Jouguet (CJ)
u	Vitesse matérielle
P_{CJ}	Pression de Chapman Jouguet
P_s	Pression le long de l'isentrope
P_{ref}	Pression le long de la courbe de référence
P_0	Pression de l'état initial
T	Température
Δe	Offset de l'énergie interne initiale
e	Energie interne
e_s	Energie le long de l'isentrope
e_{ref}	Energie le long de la courbe de référence
ω	Coefficient de Grüneisen de l'équation JWL
v	Volume spécifique
v_0	Volume spécifique initial
ρ	Masse volumique
ρ_0	Masse volumique initiale
Q	Energie chimique
Γ	Coefficient de Gruneisen
γ	Coefficient adiabatique
λ	Avancement de la réaction
C_v	Capacité calorifique à volume constant
Thermochimie	
V	Volume
f_v	Fraction volumique
C_p	Capacité calorifique à pression constante
C_v	Capacité calorifique à volume constant
R	Constante des gaz parfaits
N_A	Nombre d'Avogadro
k_B	Constante de Boltzmann

n	Nombre de moles
N	Nombre total de molécules
σ	Diamètre d'une sphère rigide
u	potentiel
r	Distance entre les centres de masse des molécules
r_m	Valeur de r qui minimise le potentiel
ϵ	Profondeur du puits de potentiel
α	Constante d'ajustement
a	Rayon du corps
k_i	Covolume de l'espèce i
x_i, X_i	Fraction molaire de l'espèce i
H, h	Enthalpie
S, s	Entropie
G, g	Enthalpie libre ou énergie de Gibbs
Thermique	
Ω	Angle solide
$q_{\lambda,ox}$	Flux énergétique monochromatique
G	Conductance
$L_{\lambda,ox}$	Luminance énergétique monochromatique
L_0	Luminance calculée avec la fonction de Planck
λ	Longueur d'onde
ϵ	Emissivité
α	Absorption
τ	Transmission
k_B	Constante de Boltzmann
h	Constante de Planck
c	Vitesse de la lumière
σ_λ	Coefficient de diffusion
k_λ	Coefficient d'absorption
β_λ	Coefficient d'extinction
ω_λ	Albédo
m	Indice complexe de réfraction
n	Partie réelle de l'indice complexe
k	Partie imaginaire de l'indice complexe
Traitement du signal	
Ω	Fréquence Doppler
ϕ	Avance de phase
ϵ_r	Permittivité diélectrique relative d'un matériau

Introduction

Prévoir les caractéristiques de détonation des explosifs solides est crucial pour répondre aux thématiques de sécurité et d'efficacité associées aux explosifs. Lors de leur détonation, les explosifs sont portés à plusieurs milliers de degrés et sujets à des pressions de l'ordre de la centaine de kilobars. Des réactions chimiques complexes sont initiées et sont à l'origine de la production d'une grande quantité d'énergie permettant de propager la détonation. Le dégagement d'énergie d'un explosif détermine souvent son utilisation pratique. Pouvoir calculer précisément cette quantité d'énergie associée au mécanisme réactionnel est donc essentiel. Les échelles de temps des réactions sub-microsecondes et les conditions thermodynamiques extrêmes rendent compliquée l'étude expérimentale du processus de décomposition des explosifs solides. Afin d'évaluer les performances et les propriétés thermochimiques des nouvelles compositions sans recourir à leur synthèse ou à des expériences, le développement de modèles prédictifs fiables est un prérequis fondamental. Les codes de calculs thermochimiques semblent être un bon compromis en termes de fiabilité des résultats et demande de ressources pour calculer les propriétés physiques et chimiques des explosifs solides. Ces codes reposent sur l'hypothèse d'équilibre thermochimique et sur l'emploi d'équations d'état pour assurer la description fine du mélange constitué par la phase solide ou des produits. Puisque les détonations ont une échelle de temps de l'ordre de la microseconde, les réactions chimiques à des températures supérieures à 2500 K sont bien plus rapides, l'hypothèse que les produits de détonation sont à l'équilibre thermochimique dans la plupart des problèmes semble acceptable. Les premiers calculs thermochimiques remontent aux années 1940. En 1947, Jones et Miller utilisaient l'équation du Viriel pour calculer la composition chimique du TNT sur l'isentrope (Jones & Miller, 1947). Depuis les années 70, un nombre important de codes de calcul thermochimique a vu le jour : TIGER (Cowperthwaite & Zwisler, 1973), TDS (Gubin, et al., 1987), BKW (Mader, 1998), CHEETAH (Fried, *et al.*, 1998), CARTE (Charlet, *et al.*, 1998), JAGUAR (Stiel & Baker, 1999), EXPLO5 (Suceska, 2001), SIAME (Genetier & Baudin, 2016)... Actuellement, les codes permettent de calculer avec une précision comprise entre 1 et 5 % les caractéristiques de détonation des explosifs solides et des liquides (sans particules d'aluminium). Une des clés de la modélisation du comportement des explosifs est l'équation d'état des produits issus de la détonation. Ces équations peuvent avoir un caractère empirique ou provenir de considérations plus physiques quant à la nature des interactions. Un grand nombre d'équations est disponible dans la littérature mais les températures et les pressions auxquelles sont soumis les produits au cours de leur détente rendent difficile l'élaboration d'équations valides de la centaine de kilobars à la centaine de bars.

Le sujet de la thèse s'inscrit dans un programme de validation des équations d'état utilisées dans le code SIAME développé au CEA de Gramat. Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur l'étude de la détente isentropique des produits de détonation de deux compositions du domaine conventionnel : la Composition B (coulé-fondu, mélange de RDX et de TNT) et un octoviton (comprimé à base de HMX). La détente des produits depuis l'état de détonation est à l'origine des effets de souffle et ballistique. Or, les équations utilisées ont été validées expérimentalement pour des pressions de l'ordre de la centaine de kilobars pour répondre aux thématiques de brisance et d'effets directs sur les matériaux connexes. Le domaine où les pressions sont plus faibles reste encore peu étudié. La décomposition de ces systèmes moléculaires $C_xH_yO_zN_w$ conduit à la production de molécules simples (CO_2 , H_2O , N_2 ...). Quand la balance en oxygène de l'explosif est négative, des phases solides du carbone sont également observées parmi les produits de détonation. De nos jours, le processus de condensation des différentes phases du carbone lors de la détonation d'explosifs reste très

controversé. Des études récentes ont révélé que la formation de nanoparticules de carbone aurait lieu à des échelles inférieures à la microseconde (Bagge-Hansen, *et al.*, 2015). La mesure directe de la composition chimique des produits de détonation est difficile à réaliser. Les suies contiendraient une grande proportion de nanoparticules et seraient présentes sous la forme de complexes graphitiques tels que les fullerènes ou des rubans. Suivant la composition initiale, des nanoparticules de diamant peuvent aussi être observées. Compte tenu de la durée très courte du phénomène, les données expérimentales concernant la dynamique de condensation des nanoparticules de carbone dans le cas des détonations d'explosifs sont encore rares. La validation des modèles requiert donc des données supplémentaires.

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre présente les différentes modélisations existantes pour décrire l'onde de détonation. Nous donnerons également un aperçu sur les équations d'état utilisées pour décrire la phase gazeuse et la phase condensée du carbone dans les codes de thermochimie. Afin d'assurer la compréhension de l'analyse spectrale des particules de carbone qui suivra, les lois du rayonnement thermique sont rappelées. Le transfert radiatif dans un milieu semi-transparent sera également rappelé.

Dans un deuxième chapitre est décrite la méthode expérimentale utilisée pour caractériser la détente des produits de détonation. Cette partie présente également l'exploitation des vitesses de propagation de choc mesurées par radio-interférométrie et l'analyse des spectres d'émission des produits réalisés dans le domaine du visible. La première mesure permet l'obtention de nouveaux points thermodynamiques à basse pression et la seconde de recueillir des informations sur la composition chimique des produits au cours de leur détente.

Le troisième chapitre est consacré à la simulation numérique des essais. Le fonctionnement du code de thermochimie SIAME développé au CEA Gramat est détaillé et l'influence des bases de données sur le calcul de l'isentrope est étudiée. La détente des produits de détonation à des pressions inférieures à 10 kbar soulève la question d'une composition qui serait figée en-deçà d'une certaine température. Des simulations de thermocinétiques CHEMKIN 2.0 ont donc été menées avec l'équation d'état gaz réel BKW pour aborder cette thématique. Ces dernières servent à établir des tendances sur la température en-deçà de laquelle la chimie serait figée. L'influence de cette température sur le calcul de l'isentrope sera ensuite évaluée. Enfin, l'écoulement hydrodynamique des expériences est simulé grâce au code Ouranos du CEA. Ces simulations donnent lieu à des confrontations expérience calcul entre les vitesses de propagation de choc numériques et les mesures effectuées par radio-interférométrie.

Suite à la constatation expérimentale de Cooper, le chapitre 4 aborde l'universalité des courbes de détente isentropique en coordonnées réduites des produits des explosifs CHON. Une équation d'état avec un seul paramètre est établie en respectant le maximum de critères physiques comme la convexité de l'énergie interne et l'évolution du coefficient polytropique au cours de la détente.

Le cinquième et dernier chapitre porte sur la modélisation du rayonnement des particules de carbone issues de déflagrations de mélanges gazeux ou de la détonation des explosifs solides. Nous tenterons de résoudre les problèmes directs du transfert radiatif dans les produits de détonation afin de reproduire le profil d'irradiance mesuré. Nous en déduisons la fraction volumique du carbone.

Chapitre 1 Etude bibliographique générale

1.1 Introduction

Cette première partie a pour objectif de définir les éléments nécessaires à la caractérisation et la modélisation du comportement des produits de détonation des explosifs. Après une présentation des explosifs solides, les différentes modélisations de l'onde de détonation depuis le modèle de Chapman Jouguet jusqu'à d'autres plus récentes sont décrites. Nous détaillons ensuite les équations d'état les plus utilisées pour modéliser la phase gazeuse des produits issus du processus de détonation des explosifs solides. Dans ces travaux, nous nous intéressons plus particulièrement aux mélanges des produits comprenant également des particules de carbone solides. Il convient donc de présenter la structure physique de ces particules et d'introduire les équations d'état qui régissent la phase solide des produits de détonation. Enfin, sont évoquées dans un dernier point, les notions de rayonnement thermique et de transfert radiatif qui seront utilisées dans la thèse pour caractériser les particules de carbone.

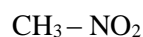
1.2 Généralités sur la détonation d'un explosif

1.2.1 Explosif solide

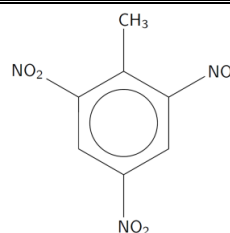
Un explosif est un mélange de composés chimiques permettant une réaction exothermique sans apport d'éléments chimiques extérieurs. L'énergie nécessaire à la propagation de ces réactions est fournie par les réactions au sein même de l'explosif. Berthelot et Vieille ont montré expérimentalement qu'il existe deux régimes stables de propagation des réactions chimiques : un régime subsonique appelé déflagration et un régime supersonique appelé détonation (Vieille & Berthelot, 1883). Les explosifs pour lesquels seul le régime de détonation est possible sont appelés les explosifs primaires. Ceux autorisant les deux régimes se nomment les explosifs secondaires. Pour que les réactions chimiques puissent entretenir le régime de détonation, elles doivent être fortement exothermiques et très rapides. Les explosifs secondaires étudiés dans ces travaux font appel aux réactions d'oxydation du carbone et de l'hydrogène qui sont fortement exothermiques. L'énergie libérée provient principalement de la formation des produits CO_2 et H_2O . L'oxygène est fixé à l'azote sous forme de groupe NO_2 lui-même rattaché à un atome C, O ou N. Il s'agit de la famille CHON parmi laquelle figurent plusieurs classes :

- Les dérivés nitrés : $-\text{C} - \text{NO}_2$

Nitrométhane
Liquide – $\rho_0 = 1,133 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$



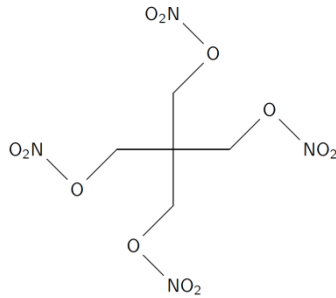
TNT (Trinitrotoluène)
Solide – $\rho_0 = 1,63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$



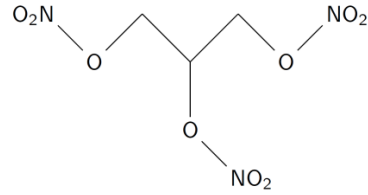
Etude Bibliographique

- les esters nitriques : $-O - NO_2$

Pentrite
Solide – $\rho_0 = 1,780 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

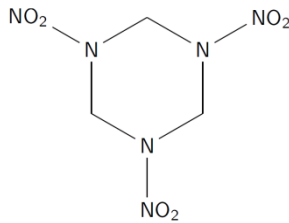


Nitroglycérine
liquide

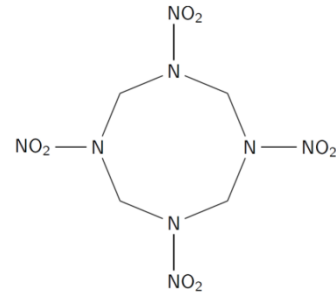


- les nitramines : $-N - NO_2$

Hexogène
Solide – $\rho_0 = 1,81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$



Octogène
Solide – $\rho_0 = 1,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$



Ces structures moléculaires ont une influence sur les propriétés explosives comme la célérité de détonation ou encore la sensibilité au choc (cf. figure 1.2-1).

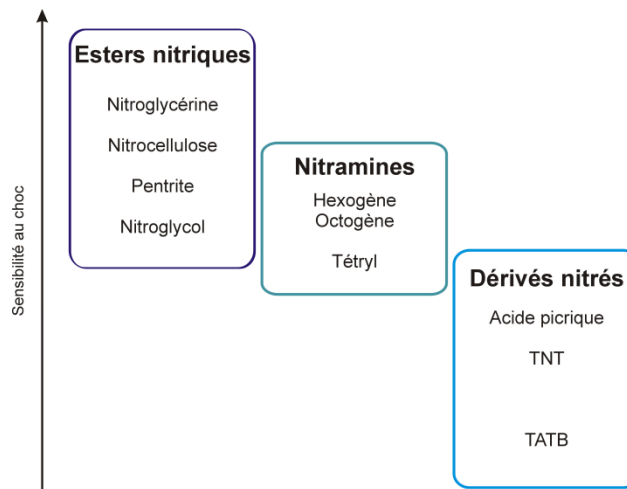


Figure 1.2-1 Sensibilité au choc de quelques compositions explosives en fonction de leur classe (Chéret, 1988)

D'autres explosifs présentent un additif comme du perchlorate (qui génère de l'oxygène en se décomposant) ou un autre combustible tel que l'aluminium dans leur formulation. Ils ne seront pas étudiés dans ces travaux.

1.2.2 Théorie Classique

Différentes théories ont été développées par la communauté scientifique pour déterminer la célérité de la propagation de l'onde de détonation. Toutes ces approches conceptuelles, basées sur des expériences, décrivent mathématiquement des possibilités de couplage entre les variables représentatives de l'écoulement de la matière et celles relatives à la cinétique chimique de décomposition.

1.2.2.1 La théorie de Chapman Jouguet (CJ)

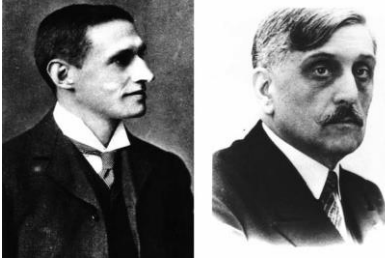


Figure 1.2-2 D. L. Chapman (1869-1958) et E. Jouguet (1871-1943)

Ce modèle, qui constitue un pas considérable dans l'explication théorique du phénomène de détonation, a été élaboré au début du XX^{ème} siècle indépendamment par Chapman en Angleterre et Jouguet en France (cf. figure 1.2-2). Dans ce modèle, l'onde de détonation est assimilée à une surface de discontinuité mécanique et chimique sans épaisseur. Cette discontinuité sépare une région amont d'une région aval en transformant instantanément l'explosif au repos en produits de détonation. L'épaisseur de la zone de

réaction est donc négligée. Les fondements de la théorie de Chapman et Jouguet sont les travaux de Rankine et Hugoniot qui analysèrent les équations de la mécanique des fluides compressibles à travers une onde de choc (Rankine, 1870 ; Hugoniot, 1887-1889) :

$$\begin{cases} \rho(D - u) = \rho_0(D - u_0) \\ P - P_0 = \rho_0 D(u - u_0) \\ e - e_0 = -\frac{1}{2}(P + P_0)(v - v_0) \end{cases} \quad \text{sys. 1.2-1}$$

où D et u sont respectivement la célérité de détonation et la vitesse matérielle. Le terme e_0 est l'énergie interne de l'explosif à l'état initial (P_0, v_0, T_0) et e l'énergie des produits de détonation à l'équilibre thermochimique (P, v, T). Le lieu des états de détonation théoriquement possibles à partir d'un explosif à un état initial donné (pôle) est une adiabatique dynamique appelée courbe de Crussard. Cette dernière est définie dans le plan (P, v) par la troisième relation du système (1.2-1). Cette dernière peut, en introduisant l'énergie chimique Q , également se mettre sous la forme de l'équation eq. 1.2-2.

$$e - e_0 = e - e_{produit}^0 - Q = -\frac{1}{2}(P + P_0)(v - v_0) \quad \text{eq. 1.2-2}$$

où $e_{produit}^0$ est l'énergie de formation des produits de détonation. Le point (P_0, v_0) est le pôle de la courbe. Avec ces conventions d'écriture, Q est positif.

Chapman et Jouguet postulèrent différents critères pour déterminer la vitesse de détonation d'un explosif à un état initial donné. La solution de Chapman revient à trouver le point de vitesse de détonation minimale pour un explosif donné. Jouguet, de son côté, étudie l'ensemble des points de détonation possibles sur la courbe de Crussard et calcule la variation d'entropie le long de la courbe. Il postule alors que la condition CJ correspond à la production minimale d'entropie induisant une solution stable en fin de réaction. Cette solution correspond à un état sonique de l'écoulement au niveau de l'onde de détonation.

La droite de Rayleigh relie l'état du choc réactif atteint dans l'explosif à son état initial. En éliminant u_0 et u entre les deux premières équations du système (1-1.1), nous obtenons l'équation eq. 1.2-3 de cette droite.

$$\frac{P - P_0}{v_0 - v} = \rho_0^2 D^2 \quad \text{eq. 1.2-3}$$

Les solutions CJ du système d'équation 1.1-1 sont les points de tangence entre la courbe de Crussard et la droite de Rayleigh, comme représenté figure 1.2-3. L'état de détonation CJ est ainsi un état correspondant à un régime pour lequel l'onde de détonation est sonique, autonome, stationnaire et de célérité D_{CJ} (liée à la pente de cette droite). La seconde solution de tangence correspond à la vitesse maximale de déflagration.

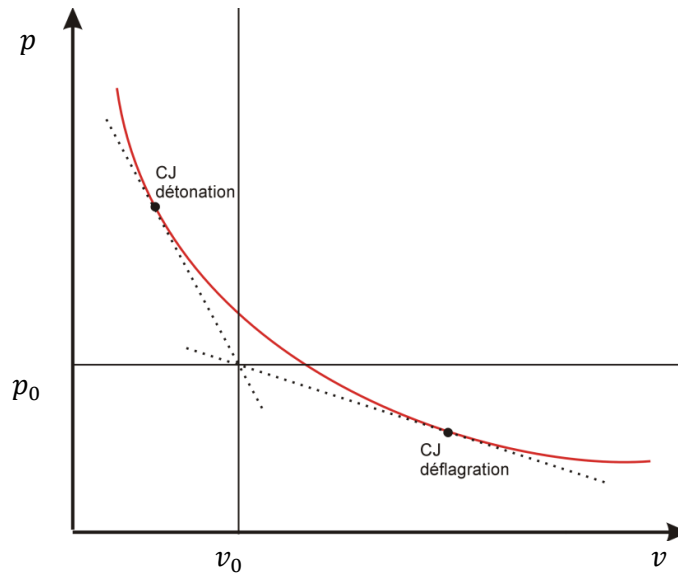


Figure 1.2-3 Condition de CJ : tangence de la courbe de Crussard et de la droite de Rayleigh dans le plan (p, v)

1.2.2.1.a Les conditions CJ

Dans la théorie de Jouguet, l'onde idéale est une onde de choc à écoulement aval sonique qu'il nomme onde explosive et ne pose aucune condition sur sa courbure. A l'état CJ, la courbe de Crussard, la droite de Rayleigh et l'isentrope sont osculatrices. Par définition de l'isentrope, au point CJ,

$$(de/dv)_s = -P_{CJ} \text{ et donc } -(dP/dv)_s = -(P_{CJ} - P_0)/(v_0 - v_{CJ}).$$

Introduisons le coefficient polytropique défini comme la pente de l'évolution de la pression en fonction du volume spécifique dans un repère logarithmique, $\gamma = -(\partial \ln P / \partial \ln v)_s = \rho c^2 / P$. Dans l'état de détonation CJ, son expression devient :

$$\gamma = \frac{1 - P_0/P_{CJ}}{v_0/v_{CJ} - 1}. \quad \text{eq. 1.2-4}$$

L'équation de la droite de Rayleigh eq. 1.2-3 conduit alors à l'expression eq. 1.2-5 de la pression au front de détonation.

$$P_{CJ} = \frac{\rho_0 D_{CJ}}{\gamma + 1 - P_0/P_{CJ}} \quad \text{eq. 1.2-5}$$

Dans l'hypothèse, vérifiée pour les détonations des explosifs solides, où la pression atteinte dans l'état aval à l'onde explosive est très supérieure à la pression dans l'état initial, les relations de Rankine-Hugoniot conduisent alors aux résultats classiques suivants pour exprimer toutes les grandeurs relatives à l'état de détonation sonique aval.

$$u_{CJ} = \frac{D_{CJ}}{\gamma_{CJ} + 1} \qquad c_{CJ} = \frac{\gamma_{CJ} D_{CJ}}{\gamma_{CJ} + 1}$$

$$P_{CJ} = \frac{\rho_0 D_{CJ}^2}{\gamma_{CJ} + 1} \qquad v_{CJ} = \frac{\gamma_{CJ} v_0}{\gamma_{CJ} + 1}$$

Pour les explosifs solides, γ_{CJ} est de l'ordre de 3.

1.2.2.1.b L'onde de détonation plane

Le modèle de Chapman-Jouguet est le modèle de détonation autonome plane. L'état thermodynamique en aval du front de détonation est fourni par les relations du paragraphe précédent. Pour une onde explosive (détonation autonome), les produits de détonation se détendent ensuite de manière isentropique à partir de cet état de détonation jusqu'à la pression atmosphérique. L'écoulement isentropique des produits de la détonation est régi par les équations de conservation de la masse, de quantité de mouvement, d'énergie totale complétées par une équation d'état qui se résume finalement à une relation $P(v)$ le long d'une isentrope.

Ce modèle est encore largement utilisé dans les codes de calcul hydrodynamique et thermochimique. Il présente l'avantage d'être simple à coder et met en évidence un état de détonation caractéristique correspondant à une détonation sonique justifiant l'existence d'un régime permanent de détonation. Cependant, les détonations stationnaires ne sont représentées que par une seule vitesse de détonation D_{CJ} . Or, l'expérience montre l'existence de détonations stationnaires en cartouche cylindrique de célérités inférieures à D_{CJ} . Leur vitesse D dépend du diamètre et tend vers une limite supérieure lorsque celui-ci tend vers l'infini.

1.2.2.2 La modélisation de Zel'dovitch, von Neumann, Döring (ZND)



Figure 1.2-4 Y. B. Zeldovich (1914-1987), J. von Neumann (1903-1957) et W. Döring (1911-2006)

La théorie précédente ne tient absolument pas compte du processus de transition entre les réactifs et les produits de détonation. Il faut attendre le deuxième conflit mondial pour que la recherche sur les explosifs connaisse un nouvel essor. Dans les années 1940-1943, Zeldovich, Von Neumann et Döring (cf. figure 1.2-4) décrivent indépendamment dans leurs travaux, l'onde de détonation comme un choc inerte d'état subsonique aval suivi de l'écoulement réactif d'un fluide parfait. Dans sa version originale, ce modèle, souvent appelé ZND, décrit exclusivement la propagation d'une onde de détonation plane et stationnaire. Le front de détonation est appelé "pic de Von-Neuman". Les réactions chimiques sont considérées exothermiques. Une fois ces réactions achevées, les produits de détonation se détendent de manière isentropique, l'écoulement de ces produits de détonation pouvant être instationnaire. Quant à la zone de réaction qui s'étend du choc

inerte jusqu'à la surface représentant la fin des réactions, elle est supposée stationnaire. Cette zone est constituée d'une zone d'induction où les molécules des réactifs se dissocient en radicaux et d'une zone où les recombinaisons ont lieu. Les produits de détonation, issus de ces réactions chimiques, se détendent (comme dans la théorie CJ) de manière isentropique suivant une détente appelée onde de Taylor. Le formalisme ZND, pour un mécanisme réactionnel réduit à une étape globale et pour un écoulement unidimensionnel est fourni ci-dessous.

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{\partial u}{\partial x} &= 0 \\ \frac{du}{dt} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} &= 0 \\ \frac{de}{dt} - \frac{P}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} &= 0 \\ \frac{d\lambda}{dt} &= \frac{1 - \lambda}{\tau(P, \rho, \lambda)} \end{aligned}$$

The diagram illustrates the ZND model with three vertical lines representing boundaries. From left to right: a vertical line labeled 'Front de choc' separates 'Réactifs' (lambda = 0) from a central region labeled 'Zones d'induction et de réaction' (lambda). A second vertical line labeled 'Condition CJ' separates the reaction zone from 'Produits' (lambda = 1). Arrows indicate the flow direction from left to right through these regions.

Figure 1.2-5 Modèle ZND

où $\tau(P, \rho, \lambda)$ est un temps caractéristique de combustion de l'explosif qui dépend de la pression P , de l'avancement de la réaction λ et de la masse volumique ρ .

L'onde de détonation plane ZND, illustrée figure 1.2-5 présente les caractéristiques suivantes :

- l'écoulement est subsonique dans toute la zone de réaction,
- toute l'énergie chimique disponible est libérée dans la zone de réaction,
- la zone de réaction est le siège d'une détente,
- l'écoulement est supersonique sur la surface représentant la fin des réactions,
- les états atteints dans la zone de réaction sont tous situés sur un réseau d'adiabatiques dynamiques accessibles par choc,
- l'onde de détonation se propage à célérité constante $D_{CJ} = u_{CJ} + c_{CJ}$; c'est la vitesse de translation de la zone de réaction plane stationnaire.

Cette théorie conduit à la même conclusion que la théorie de Jouguet *i.e.* l'unicité de la célérité de l'onde de détonation stationnaire. Les grandeurs thermodynamiques dans l'état de détonation sont définies par les mêmes relations que celles caractérisant l'état de Chapman-Jouguet. La détente isentropique des produits de détonation issue de l'état de Chapman-Jouguet est régie par les mêmes équations que dans le modèle précédent. Bien que le modèle ZND constitue un progrès majeur dans la description de l'onde détonation, il souffre des mêmes défauts que le modèle de Chapman-Jouguet, c'est à dire la description de la propagation de l'onde plane stationnaire uniquement. C'est pourquoi dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle, nombre des chercheurs ont repris le modèle ZND afin de l'appliquer aux détonations réelles *i.e.* à courbure non nulle et à zone de réaction finie.

1.2.3 Théorie des ondes de détonation réelles

La théorie des ondes de détonation réelles admet également que le front de détonation est suivi d'une zone de réaction d'épaisseur finie dans laquelle est dégagée une chaleur Q . Le fait qu'elle soit d'épaisseur finie rend la détonation sensible aux détentes latérales. Elle se distingue par la prise en compte de la courbure du front et de la variation éventuelle de la célérité de détonation. Par conséquent, l'évolution hydrodynamique dans la zone de réaction n'est plus régie par les relations de

choc mais par des équations différentielles dans lesquelles apparaissent le rayon de courbure et la variation de la célérité D . Eyring, Jones, Wood et Kirkwood tentèrent d'étendre la théorie ZND au cas de la propagation d'une onde de détonation bidimensionnelle dans une cartouche. Le modèle d'Eyring considère l'onde de détonation comme localement courbe et la vitesse de détonation peut être directement reliée à la courbure du front (Eyring, *et al.*, 1949). Le modèle de Jones relie quant à lui la célérité de détonation à la détente des produits de détonation en assimilant l'écoulement à un tube de courant (Jones, 1947). L'hypothèse commune à ces deux derniers modèles est l'absence de perte radiale de quantité de mouvement ou d'énergie dans la zone de réaction. La seule perturbation des équations de l'hydrodynamique provient de l'équation de la conservation de la masse.

1.2.3.1 *Le modèle de Wood et Kirkwood (WK)*

En 1954, Wood et Kirkwood considèrent une onde de détonation stationnaire se propageant dans une cartouche cylindrique de révolution (Wood, *et al.*, 1954). Ils étendent le modèle ZND à des ondes de détonation bidimensionnelles pour étudier l'influence de la courbure sur la célérité de détonation. Le modèle WK est le premier à s'appuyer sur les équations d'Euler pour un écoulement bidimensionnel en géométrie axisymétrique. Les principales hypothèses du modèle sont :

- le diamètre de la charge est grand devant l'épaisseur de la zone de réaction ;
- le rayon de courbure du front de détonation est grand devant l'épaisseur de la zone de réaction.

Ils relient la divergence de l'écoulement à la courbure de l'onde sur l'axe. La connaissance de cette relation permet de résoudre le système d'équations aux dérivées partielles ordinaires et non linéaires pour calculer la structure de la zone de réaction stationnaire. Ainsi, pour une courbure donnée de l'onde de détonation, le modèle permet de calculer sa célérité et l'écoulement dans la zone de réaction subsonique. La méthode utilisée est analogue à celle employée dans le modèle ZND.

1.2.3.2 *Le modèle DSD (Detonation Shock Dynamics)*

Les travaux de Bdzil permettent de plus nettes avancées dans la modélisation des détonations en généralisant la théorie WK à tout l'écoulement en aval d'une détonation établie en cartouche cylindrique (Bdzil, 1981). Dans son modèle ramené à un problème localement unidimensionnel stationnaire, Bdzil reprend les mêmes hypothèses sur la courbure du front et ajoute que la déviation des lignes de courant dans la zone de réaction est faible. En 1986, Bdzil et Stewart étendent cette théorie à des détonations instationnaires. Ces travaux sont repris en 1989 et aboutissent au modèle DSD qui résout les problèmes dans un système de coordonnées curvilignes (Bdzil & Stewart, 1989). Il repose sur l'hypothèse que le choc est faiblement courbé et que la vitesse de détonation tend vers une vitesse asymptotique proche de D_{CJ} . Le modèle DSD est un modèle relativement abouti avec un schéma de type ZND. Cependant, il est limité à des ondes peu courbées et présentant une épaisseur de zone de réactions faible devant la courbure c'est-à-dire à des explosifs idéaux et faiblement non idéaux. En revanche, il sous-estime les vitesses de détonation des explosifs non-idéaux pour lesquels le front de détonation est généralement très courbé et l'épaisseur de la zone de réaction est importante.

1.2.3.3 *Le modèle SSA (Straight Streamline Approximation)*

Une autre approche pour résoudre le problème des détonations 2D est envisagée par Watt qui développe le modèle SSA (Watt, *et al.*, 2012). L'auteur ne fait ici aucune hypothèse sur la courbure du front de détonation mais sur la forme des lignes de courant. Cette théorie rend compte précisément des effets du diamètre des cartouches pour les explosifs non idéaux par comparaison aux simulations

numériques directes (où la zone de réaction est suffisamment résolue) avec simplement une loi puissance pour la cinétique et une équation polytropicque comme équation d'état.

1.2.3.4 Le modèle non equilibrium ZND (NEZND)

La théorie NEZND, publiée par Tarver en 1982, constitue l'un des développements majeurs de la modélisation de la détonation (Tarver, 1982). Cette théorie repose également sur les idées de base du modèle ZND mais elle identifie les processus chimiques hors équilibre qui précèdent et suivent la libération d'énergie chimique dans la zone de réaction des ondes de détonation autonome. Ici, l'énergie chimique libérée n'est pas traitée comme une chaleur de réaction dans l'équation de conservation de l'énergie comme dans les théories explicitées précédemment. Tarver décompose alors l'espace entre la discontinuité et le point CJ en quatre zones illustrées figure 1.2-6.

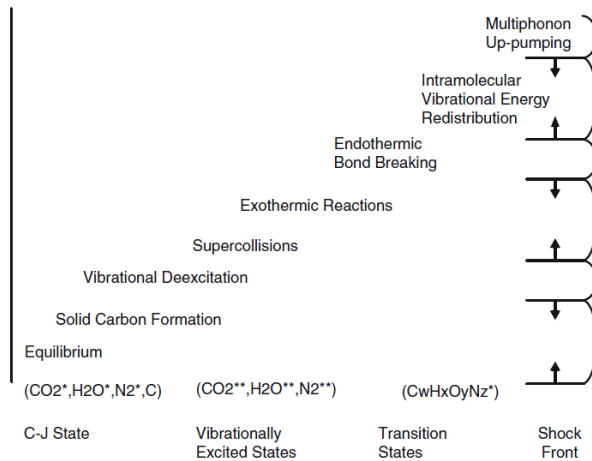


Figure 1.2-6 Structure d'une détonation dans le modèle NEZND (Tarver, 1982)

1.2.4 Synthèse

Les modèles CJ et ZND, conceptuellement simples dans le cas unidimensionnel stationnaire, permettent l'analyse de nombreuses expériences. Lorsque ces dernières conduisent à un écoulement instationnaire avec des effets de courbure de l'onde de détonation, ces deux modèles sont alors en défaut car ils ne prennent pas en compte la célérité variable de l'onde. De l'ensemble des modèles présentés dans ce chapitre le modèle NEZND semble être le plus abouti. Cependant, bien que nous disposions d'outils informatiques de plus en plus performants, l'ensemble de ces processus chimiques hors équilibre ne peut être totalement pris en compte, même dans un code 1D. Des modèles de flux réactifs de structures ZND sont néanmoins implémentés dans de nombreux codes de calculs.

L'explosif est donc parcouru par une onde de détonation au sein de laquelle il se décompose pour laisser place à des produits de détonation dans un état proche de celui de l'état CJ. Ils peuvent ensuite se détendre de manière isentropique, subir après une telle détente une compression par choc pour se détendre à nouveau. Cette relaxation suit souvent une isentrope proche de celle passant par l'état CJ. Cette évolution des produits de détonation peut être modélisée si l'on connaît la fonction $P(e, v)$ car la résolution des équations d'Euler ne nécessite qu'une équation incomplète¹. Les codes de calcul thermochimique utilisent une équation d'état pour les produits gazeux et d'autres équations pour les phases condensées afin de décrire le comportement des produits de détonation à une échelle microscopique. Une seule équation est cependant utilisée dans les codes de calculs hydrodynamiques

¹ Equation pour laquelle la température et l'entropie ne sont pas explicitées

où le mélange des produits est considéré à l'échelle macroscopique. Nous décrirons dans les paragraphes suivants, les équations les plus connues et utilisées dans ces deux types de calculs.

1.3 Equations d'état de la phase gazeuse du mélange des produits de détonation

Le calcul des caractéristiques de détonation d'un explosif solide requiert l'utilisation d'une équation d'état pour la phase gazeuse des produits de détonation. Cependant les pressions et températures auxquelles sont soumis les produits rendent difficile la mise au point d'une équation d'état valide de la centaine de kilobars à la centaine de bars pour couvrir l'ensemble des effets. Les nombreuses recherches effectuées dans ce domaine ont abouti à l'élaboration d'un grand nombre d'équations d'état à caractère plus ou moins théorique ou empirique.

Calculer précisément les performances et les propriétés thermochimiques d'un nouveau composé énergétique et de son association avec d'autres composants est très important pour les scientifiques travaillant sur les explosifs hautement énergétiques. L'évaluation des performances et des propriétés thermochimiques d'un nouveau matériau énergétique à partir de sa formule chimique et, sans recourir à l'expérience, est très utile avant d'entreprendre le processus coûteux de sa synthèse. Les codes de thermochimie utilisent la thermodynamique chimique pour obtenir les données de détonation des explosifs et pour résoudre simultanément les variables d'état (P, T, ρ) et la composition chimique des produits de détonation. Ce problème est assez simple à condition de connaître les équations d'état des produits gazeux et solides. Plusieurs équations d'états pour les produits gazeux ont été proposées pour modéliser le comportement des produits à très hautes pression et température. L'équation du Viriel modifiée (VLW), l'équation de Van der Waals modifiée, l'équation Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW) ou encore Johnes-Cowpertiaite-Zwisler (JCZ) font partie du large panel d'équations disponibles dans la littérature.

1.3.1 Equations d'état déduites du Viriel

Parmi les équations utilisées pour traiter la phase gazeuse des produits de détonation, il faut citer en premier lieu celles établies à partir du développement du Viriel. Pour une mole de gaz, l'équation générale du Viriel s'exprime selon l'équation eq. 1.3-1.

$$PV = RT + \frac{1}{3} \sum \varphi(r) \quad \text{eq. 1.3-1}$$

où le terme $\frac{1}{3} \sum \varphi(r)$ représente les interactions moléculaires lorsque l'on suppose que les forces d'interaction sont des forces centrales fonction de la distance r entre les centres de masse de deux molécules.

A partir de cette forme générale d'équation d'état et à l'aide de considérations sur les interactions entre molécules, de nombreux auteurs ont explicité le second terme de cette relation et établi différentes formes d'équations dont certaines ont été utilisées pour la phase gazeuse des produits de détonation. Ces équations se présentent en général sous la forme d'un développement en puissance de $1/V$.

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{n}{V} B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \dots \quad \text{eq. 1.3-2}$$

où $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$... sont respectivement appelés second, troisième et quatrième coefficients du Viriel et ne sont fonction que de la température.

En assimilant les molécules à des sphères rigides de diamètre σ , qui ne sont soumises qu'à des chocs élastiques et à des forces à grand rayon d'action créant entre elles une faible attraction, Boltzmann puis Happel ont abouti à l'équation d'état eq. 1.3-3 où tous les coefficients du Viriel sont indépendants de la température.

$$PV = nRT \left(1 + \frac{nb_0}{V} + 0.625 \frac{n^2 b_0^2}{V^2} + 0.2869 \frac{n^3 b_0^3}{V^3} + 0.1928 \frac{n^4 b_0^4}{V^4} \right) - \frac{na_0}{V} \quad \text{eq. 1.3-3}$$

avec $b_0 = \frac{2}{3}\pi N\sigma^3$ et $a_0 = \frac{2}{3}\pi N^2 \int_{\sigma}^{\infty} \varphi(r)r^3 dr$.

Le second coefficient du Viriel b_0 est égal, dans cette équation, à quatre fois le volume total des molécules et n'est autre que le covolume de Van der Waals. Cependant, cette équation n'est valable que pour des températures et des pressions très modérées et ne peut être utilisée pour les produits de détonation. Elle est néanmoins le point de départ de nombreux travaux de chercheurs qui ont essayé d'étendre son domaine d'application à des pressions plus élevées.

Le deuxième coefficient du Viriel peut se mettre sous la forme statistique :

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} \left(1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{k_B T}\right) \right) r^2 dr \quad \text{eq. 1.3-4}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, k_B la constante de Boltzmann (égale à la constante des gaz parfaits divisée par le nombre d'Avogadro) et $u(r)$ le potentiel intermoléculaire.

Le potentiel $u(r)$ peut être exprimé sous la forme d'un potentiel de Leonard Jones, Exponentiel-6 (Exp-6) ou encore Square Well et Kihara dont les formulations sont exprimées ci-dessous :

$$\text{Lennard-Jones 6-12 : } u(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right) \quad \text{eq. 1.3-5}$$

$$\text{Exp-6 : } u(r) = \frac{\varepsilon}{\alpha-6} \left(6 \cdot \exp\left(\alpha \left(1 - \frac{r_m}{r}\right)\right) - \alpha \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right) \quad \text{eq. 1.3-6}$$

$$\text{Kihara : } u(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma-2a}{r-2a}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma-2a}{r-2a}\right)^6 \right) \quad \text{eq. 1.3-7}$$

où ε est la profondeur du puit de potentiel, α est une constante d'ajustement, σ la valeur de r pour $u(r) = 0$, a le rayon du corps et r_m est la valeur de r qui minimise le potentiel.

Suivant le potentiel utilisé, il faut connaître, pour chaque gaz, le jeu de paramètres propre à chaque formulation. Les potentiels de Kihara et Exp-6 permettent de mieux reproduire les valeurs expérimentales de $B(T)$ et $C(T)$ que celui de Leonard Jones (Sherwood & Prausnitz, 1964; 1964 (b)). Le potentiel Exp-6 s'est avéré performant pour construire des équations d'état robustes. Les modèles avec ces équations sont très largement utilisés lors de calculs thermochimiques mettant en jeu de fortes densités. Le calcul des coefficients d'ordre supérieur au troisième est plus complexe. Le quatrième fut calculé par Boltzman en 1900 (Boltzmann, 1900), les suivants furent obtenus par l'intermédiaire de

calculs numériques. Aujourd'hui, nous connaissons les coefficients jusqu'au septième mais ils ne sont guère utilisés.

D'une manière générale, les équations déduites directement de la théorie du Viriel comme Van der Waals sont plus aptes à traiter les produits gazeux issus de la déflagration ou de la détonation d'un gaz que les produits résultants de la détonation d'un explosif solide. En effet, ces équations ne donnent des résultats corrects que tant que la masse volumique n'est pas trop élevée et que la pression n'excède pas quelques milliers de bars. L'application de ces équations aux produits de détonation où règnent des pressions de plusieurs centaines de kilobars et où la masse volumique est de l'ordre de celle du solide ne conduit qu'à des résultats très approximatifs. Du fait de la forme des équations en puissance de $1/V$, ce type d'équation n'est plus valable pour les fortes densités. Lorsque le volume massique des produits est très faible, le terme de plus haut degré auquel le développement est limité et qui devrait être le plus petit devient prépondérant. Ceci explique pourquoi ce type d'équation n'est plus utilisé en détonique des explosifs solides.

1.3.2 Equation d'état Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW)

L'équation semi empirique BKW est, du fait de sa simplicité mathématique, largement utilisée dans les codes de thermochimie. Elle trouve son origine dans une équation proposée par Becker pour l'azote aux fortes densités (Becker, 1921) et se présente sous la forme de l'équation eq. 1.3-8.

$$\frac{PV}{RT} = 1 + xe^x + f(V) \quad \text{eq. 1.3-8}$$

où le second terme xe^x avec $x = K/V$ décrit les forces de répulsion et la fonction $f(V)$ représente les forces d'attraction. Cette relation a tout d'abord été modifiée par Kistiakowsky et Wilson qui abandonnent le terme $f(V)$ et négligent alors les forces de répulsion. Ils introduisent pour x , l'expression $\frac{K}{VT^\alpha}$, où le covolume K est une fonction additive des covolumes des diverses espèces gazeuses. Mac Douglas et Epstein introduisent ensuite le coefficient d'adaptation β dans l'exponentielle. Enfin, Cowan et Fickett donnent sa forme définitive à l'équation BKW en remplaçant le terme T par $T + \theta$ afin d'empêcher la pression de tendre vers l'infini quand la température tend vers 0 K et d'assurer que $(\partial P/\partial T)_V$ est positif dans le domaine des volumes propres à la détonation (Cowan & Fickett, 1956). La forme finale de l'équation BKW est donnée eq. 1.3-9.

$$\frac{PV}{RT} = 1 + xe^{\beta x} \quad \text{eq. 1.3-9}$$

où $x = \frac{K}{V(T+\theta)^\alpha}$ avec $K = \kappa \sum_i x_i k_i$

Les quatre paramètres α, β, θ et κ sont à calibrer et k_i est le covolume de chaque espèce gazeuse du mélange de gaz. Ces covolumes sont souvent considérés comme des paramètres à calibrer pour reproduire des états de détonation expérimentaux. La grandeur x_i est la fraction molaire de l'espèce gazeuse, θ est homogène à une température. La forme $1 + xe^{\beta x}$ est finalement une approximation du Viriel de Boltzmann tronquée au second ordre. La principale faiblesse de cette équation réside dans le fait que les quatre paramètres α, β, κ et θ n'ont pas de significations physiques bien précises et sont surtout utilisés comme paramètres d'adaptation afin d'obtenir le meilleur accord possible avec l'expérience. Dès lors, un certain nombre de valeurs a été proposé pour ce jeu de paramètres.

Comme notifié par Fried *et al.*, une attention particulière doit être apportée à la détermination des covolumes de chaque espèce (Fried, *et al.*, 1998). Ces covolumes peuvent être calculés

théoriquement à partir des longueurs des liaisons covalentes et du rayon de Van der Waals des molécules (Mader, 1998). Ce calcul est détaillé en Annexe 1. Cependant, ils ne reproduisent ni les célérités de détonation expérimentales ni les polaires des espèces majoritaires des produits de détonation (H_2O , CO_2 , CO , N_2). La solution retenue a donc été de les calibrer sur les données expérimentales.

Cowan et Fickett proposent un jeu de paramètres valable pour cinq explosifs (Cowan & Fickett, 1956). Ils font l'hypothèse que la composition des produits de détonation contient les espèces gazeuses H_2 , CO_2 , CO , H_2O , N_2 , NO et une espèce solide C (graphite). L'équilibre chimique est estimé par la méthode des constantes d'équilibre.

Mader estime nécessaire le recours à deux couples de paramètres distincts, κ et θ suivant que l'explosif produit ou non une grande quantité de carbone solide (Mader, 1963). Le premier couple est calibré sur les vitesses de détonation expérimentales du RDX pour deux densités 1,8 et 1,0. Ce premier couple s'applique pour les explosifs avec une balance en oxygène positive, ou très faiblement négative. Le second jeu de paramètres est calibré sur la vitesse de détonation du TNT aux densités 1,64 et 1,0. Ce deuxième jeu s'applique alors aux explosifs produisant une grande quantité de carbone graphite.

Finger *et al.* étudient ensuite l'influence d'une composition élémentaire sur les paramètres de détonation des explosifs et optimisent les paramètres avec un plus grand nombre de données expérimentales (Finger, *et al.*, 1976). Le jeu de paramètres et les covolumes des molécules de gaz référencées dans la base BKWR sont obtenus grâce à des données expérimentales pour 10 sortes d'explosifs. Cette calibration comprend 13 produits de détonation dont 4 à base de fluor et un produit condensé (graphite).

Hobbs et Baer (Hobbs & Baer, 1992; 1993) optimisent plus tard les paramètres BKW avec la prise en compte de 61 espèces gazeuses (atomes, molécules et radicaux). Les mesures de 107 célérités de détonation, 67 pressions à l'état CJ et 14 températures conduisent à la calibration BKWS. Les paramètres sont alors optimisés pour 62 explosifs et 111 densités initiales. Contrairement aux calibrations précédentes, les covolumes utilisés dans BKWS sont estimés à partir de considérations sur la structure des molécules des espèces gazeuses.

Fried et Souers utilisent l'énergie des produits en différents points de l'isentrope et l'énergie totale comme données supplémentaires à la célérité de détonation et la pression CJ pour optimiser les paramètres BKW (Fried & Souers, 1996). La base de données utilisée contient 32 compositions explosives dont 5 non idéales. Leur calibration comprend également une température de figeage de la chimie, 3 paramètres supplémentaires pour l'équation d'état du carbone condensé et 23 covolumes d'espèces gazeuses dont 5 à base de fluor et 2 de chlore. Ces 31 paramètres sont calibrés à partir de différentes mesures : 32 vitesses de détonation, 30 pressions à l'état CJ et 132 énergies des produits de détonation au cours de leur détente. Ce jeu de paramètres appelé BKWC donnent des résultats plus proches des mesures expérimentales que les précédentes calibrations BKWR et BKWS.

La calibration des paramètres de l'équation BKW est effectuée par de nombreux autres auteurs qui cherchent à obtenir de meilleures valeurs en élargissant la base de données sur laquelle s'effectuent les recalages (Vaullerain & Espagnacq, 1998; Suceška, 1991; Suceška, 2001).

La présence de carbone condensé dans les produits de détonation complique le calcul des paramètres. En effet le carbone condensé est présent sous différentes phases à une échelle

nanométrique (Titov, *et al.*, 1989). Les propriétés de ces phases pour les conditions de détonation (chaleur, entropie...) sont peu voire pas connues. Leur comportement est souvent modélisé par une seule équation d'état pour le carbone « bulk » (agrégat de plus d'un million d'atomes). Gubin *et al.* sont les premiers à prendre en compte les différentes phases du carbone (Gubin, *et al.*, 1987). Ils optimisent les paramètres et les covolumes de 9 espèces gazeuses avec une base de données expérimentales sur 60 explosifs différents générant du carbone graphite ou diamant. Ce nouveau jeu de paramètres se nomme BKWRR et améliore considérablement la précision des calculs de vitesse de détonation de la précédente calibration BKWR.

Enfin, Kozyrev recalibre à son tour les paramètres BKW avec une nouvelle base optimisée pour les explosifs CHON ne produisant pas de carbone condensé pendant le processus de détonation (Kozyrev, 2015). Le nouveau jeu de paramètres est appelé BKWNV.

Une comparaison entre les prévisions des différents jeux de paramètres est effectuée dans la table 1.3-1.

Table 1.3-1. Ecart moyen entre les vitesses de détonation et pressions de détonation expérimentales et calculées pour 24 compositions explosives (les symboles Δ et δ représentent respectivement les écarts moyen absolu et relatifs)

Calibration	Ecart sur les vitesses de détonation		Ecart sur les pressions de détonation	
	$\Delta D, m \cdot s^{-1}$	$\delta D, \%$	$\Delta P, kbar$	$\delta P, \%$
BKWNV	39,5	0,57	7,7	4,77
BKWR	330,7	5,24	16,2	14,0
BKWS	306,4	4,60	10,6	10,0
BKWC	133,6	1,84	9,6	6,0

La calibration BKWNV améliore considérablement la précision du calcul de vitesses de détonation. Aujourd'hui, la majorité des utilisateurs de l'équation BKW emploie leur propre calibration.

1.3.3 Equation d'état Jacobs-Cowperthwaite-Zwisler (JCZ)

Compte tenu des très fortes densités atteintes lors des détonations des explosifs condensés, les interactions entre molécules sont telles que les produits de réaction ont un comportement voisin de celui d'un solide. Jacobs propose, en ce sens, une équation regroupant la théorie Lennard-Jones-Devonshire et le développement du Viriel (Jacobs, 1968). Il propose d'expliciter le facteur de compressibilité sous la forme de l'équation eq. 1.3-10.

$$\frac{PV}{Nk_B T} = G(V, T) + \frac{P_0(V)V}{Nk_B T}. \quad \text{eq. 1.3-10}$$

Dans cette équation, $P_0(V)$ est une pression interne. Cette pression ne dépend que du volume et dérive d'un potentiel $E_0(V)$ qui est représentatif de la façon selon laquelle les molécules se constituent en réseaux aux densités élevées. Ce terme constitue la contribution principale à la pression pour les fortes compressions et tend vers zéro lorsque le volume devient très grand. Le facteur $G(V, T)$, représente un paramètre de Grüneisen classique des solides. Il n'est pratiquement fonction que du volume et croît avec celui-ci.

Cowperthwaite et Zwisler étendent le modèle de Jacobs aux mélanges avec les équations JCZ2 et JCZ3 (Cowperthwaite & Zwisler, 1976). La détermination des expressions de $P_0(V)$ et $G(V, T)$ requiert le choix d'un potentiel décrivant les forces d'interaction entre les molécules. L'équation JCZ2 utilise le potentiel Lennard-Jones 6-12 (eq. 1.3-5) et l'équation JCZ3 le potentiel Exp-6 (eq. 1.3-6). L'équation JCZ est le premier modèle fructueux fondé sur un potentiel intermoléculaire. Elle présente sur l'équation BKW l'avantage de reposer sur des bases théoriques beaucoup plus solides et ne fait pas appel à des paramètres d'adaptation. Parmi les équations JCZ, la plus employée pour les calculs de détonique est l'équation JCZ3.

1.3.4 Les modèles HMSA (hypernetted means spherical approximation) et KLRR (Kang Lee Ree Ree)

Plusieurs modèles actuels considèrent les produits de détonation comme un système constitué de molécules interagissant entre elles par un potentiel de paires additif et sphérique. L'énergie d'une paire de molécules ne dépend alors que de leur distance et de leurs natures. Les mélanges sont dans la plupart des cas ramenés à un ensemble de molécules identiques dont les paramètres du potentiels Exp-6 sont déterminés grâce à des lois de mélange. Ces paramètres peuvent être calculés par les relations de Van der Waals 1 fluide (VdW1f) :

$$\begin{aligned} r_m^{a*} &= \sum_{ij} x_i x_j r_{mij}^{a*} \\ \varepsilon^{c*} r_m^{b*} &= \sum_{ij} x_i x_j \varepsilon_{ij}^{c*} r_{mij}^{b*} \\ \alpha^{f*} \varepsilon^{e*} r_m^{d*} &= \sum_{ij} x_i x_j \alpha_{ij}^{f*} \varepsilon_{ij}^{e*} r_{mij}^{d*} \end{aligned} \quad \text{eq. 1.3-11}$$

où les paramètres r_{mij} , ε_{ij} et α_{ij} entre les molécules i, j sont calculés selon les lois Lorentz-Berthelot (Lorenz, 1881; Berthelot, 1898):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij} &= l_{ij} \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \\ \alpha_{ij} &= m_{ij} \sqrt{\alpha_{ii} \alpha_{jj}} \\ r_{mij} &= k_{ij} \frac{r_{mi} + r_{mj}}{2} \end{aligned} \quad \text{eq. 1.3-12}$$

où l_{ij} , m_{ij} et k_{ij} sont des paramètres d'ajustement et (a^* , b^* , c^* , d^* , e^* et f^*) sont pris égaux à (3,15 ; 3,09 ; 1,52 ; 3,55 ; 0,25 ; 1,09) dans les travaux de Desbiens *et al.* (Desbiens, *et al.*, 2001).

Les données thermodynamiques (énergie libre, pression, entropie...) sont ensuite exprimées en fonction du potentiel d'attraction Exp-6 qu'il faut intégrer. La résolution analytique du problème devient alors impossible et nécessite le recours à des méthodes numériques. Plusieurs méthodes ont été

développées pour l'évaluer et reproduire les calculs Monte Carlo pris comme référence. Les méthodes les plus connues sont MCRSR, KLRR et HMSA (Ross, 1979; Kang, *et al.*, 1985; Zerah & Hansen, 1986). Les méthodes d'intégration d'équations non linéaires HMSA fournissent de très bons résultats. Fried et Howard améliorent encore leur précision en rajoutant un terme correctif à l'équation intégrale HMSA-MC (Fried & Howard, 1998). Les théories de perturbations comme MCRSR et KLRR reproduisent également les calculs Monte Carlo avec une bonne précision. Victorov et Gubin améliorent la méthode KLRR en utilisant une équation de type Van der Waals 1 fluide modifiée, pour laquelle le mélange est toujours assimilé à un fluide mais les paramètres du potentiel Exp-6 dépendent également de la nature des molécules (Victorov & Gubin, 2006). Ce modèle reproduit alors plus finement les résultats Monte Carlo que les modèles basés sur VdW1f/MCRSR et VdW1f/HMSA-MC (*cf.* figure 1.3-1) et cela sans rajouter de terme empirique (Victorov, *et al.*, 2007). Depuis, ce modèle a été implémenté dans le code français CARTE (Desbiens & Dubois, 2010). Il a également été introduit dans SIAME mais n'est disponible aujourd'hui qu'à titre expérimental.

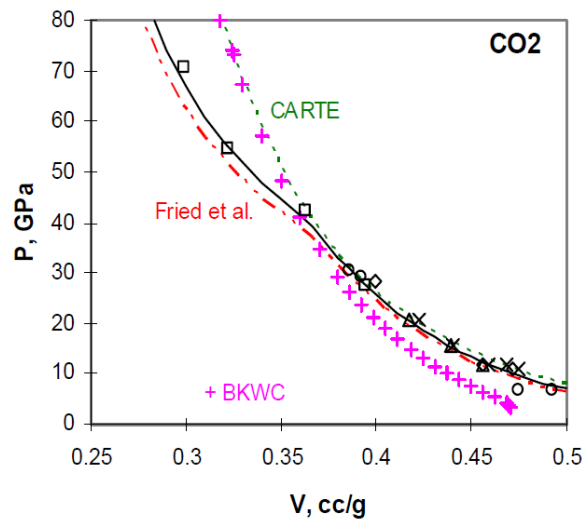


Figure 1.3-1 Courbes d'Hugoniot pour du CO₂ initialement liquide. Les symboles ('+' exceptés) représentent les données expérimentales. La ligne discontinue verte est la courbe d'Hugoniot calculée par CARTE avec le modèle MCRSR (Desbiens & Dubois, 2010). La ligne continue noire est la courbe d'Hugoniot calculée par TDS avec le modèle KLRR amélioré. (Victorov, *et al.*, 2007)

1.3.5 Synthèse sur les équations d'états

Les équations d'états, les plus utilisées aujourd'hui dans les codes de thermochimie pour traiter la phase gazeuse des produits, utilisent le potentiel Exp-6 avec différentes méthodes de résolution pour accéder notamment à l'énergie libre : KLRR pour le code français CARTE et russe TDS et la méthode HMSA pour le code américain CHEETAH. Bien que moins physique de par sa formulation, BKW reste encore largement utilisée mais chaque utilisateur utilise sa propre calibration. Le formalisme BKW est notamment implémenté dans la plupart des codes de calcul thermochimique comme le code SIAME du CEA Gramat, le code tchèque Explo5 ou le code américain CHEETAH.

Ce chapitre ne fournit évidemment pas une liste exhaustive de l'ensemble des équations d'état disponibles dans la littérature. Cependant, il présente les plus connues et utilisées pour modéliser les produits de détonation à une échelle microscopique. Ces derniers comprennent parfois des phases condensées et dont le comportement, décrit par des équations d'état dédiées, fait l'objet du prochain chapitre.

1.4 Equations d'état de la phase solide du mélange des produits de détonation

La modélisation précise de la thermochimie des mélanges des produits de détonation est un prérequis fondamental pour la prévision des performances des compositions explosives. La décomposition des systèmes moléculaires $C_xH_yO_zN_w$ conduit à la production de molécules simples (CO_2 , H_2O , N_2 ...). Quand la balance en oxygène de l'explosif est négative, la modélisation des produits de détonation se complique car les phases solides du carbone se rajoutent au mélange. L'étude de la formation du carbone et son évolution au cours du régime de détonation d'un explosif est très importante pour la compréhension de la signature physique et chimique du phénomène. La dynamique de la détente des produits de détonation est, entre autres, gouvernée par la cinétique et la thermodynamique de la formation et de l'évolution du carbone solide en expansion. L'état CJ est lui aussi dépendant de la densité des espèces condensées présentes. Des études antérieures ont montré que la transformation du graphite en diamant influence la vitesse de détonation et la pression de l'état final de 5 à 10 % et de 10 à 20 % respectivement (Greiner, *et al.*, 1998). Cette forte dépendance du régime de détonation vis-à-vis des phases du carbone a conduit à la caractérisation approfondie de ces dernières. De nos jours, le processus de condensation des différentes phases du carbone lors de la détonation d'explosif reste très controversé. Ces espèces peuvent être présentes sous différentes phases et requièrent le recours à des équations d'état spécifiques.

1.4.1 Particules de carbone

1.4.1.1 Allotropes du carbone

Le diagramme de phase du carbone bulk², illustré figure 1.4-1, montre qu'il comporte principalement 3 régions : celle du diamant, du graphite et celle de la phase liquide. Ces trois régions sont séparées par trois lignes d'équilibre : la ligne d'équilibre graphite/diamant, la ligne de fusion du graphite et la ligne de fusion du diamant. La courbe de fusion du graphite montre un point de rebroussement aux alentours de 15 GPa.

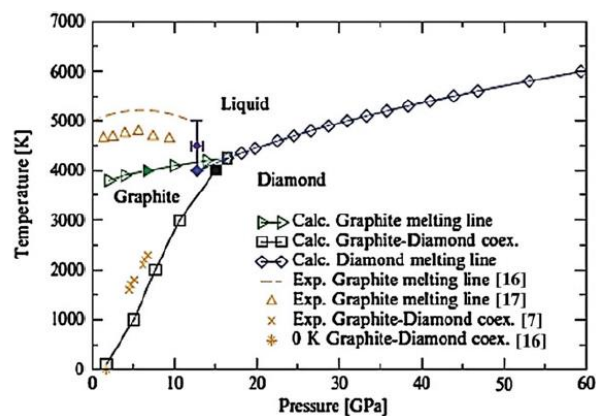


Figure 1.4-1 Diagramme de phase du carbone (Colombo & Fasolino, 2010)

Les variétés allotropiques du carbone présentes dans la nature sont le carbone amorphe et des formes cristallines comme le graphite ou le diamant. D'autres ont été synthétisées à l'arc comme les fullerènes.

² Le terme bulk pour un matériau signifie qu'il est constitué de plus d'un million d'atomes.

1.4.1.1.a Graphite

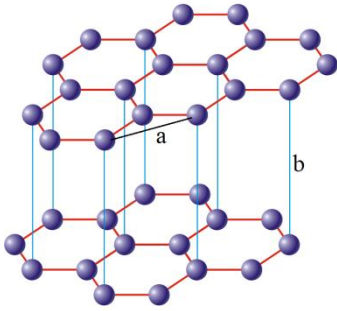


Figure 1.4-2 Structure hexagonale du graphite (Generalic, 2017)

A température et pression ambiante, il s'agit de la phase la plus stable du carbone. L'atome de carbone graphitique de type sp^2 est relié à trois voisins. Les liaisons entre atomes ont une longueur de 0,142 nm et sont réalisés dans un même plan. L'assemblage de ses plans forme une structure hexagonale ABAB représentée figure 1.4-2. L'espacement entre chaque plan est de 0,3354 nm avec des liaisons inter-plan faibles. Les paramètres de maille sont $a = 0,2461$ nm, $b = 0,3354$ nm. La masse volumique à 298 K est égale à $2260 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Une structure un peu moins classique du graphite est la structure rhomboédrique. Cette forme du graphite est rare, dans la représentation hexagonale les paramètres sont $a = 0,2456$ nm et $c = 1,004$ nm (Donohue, 1974).

1.4.1.1.b Diamant

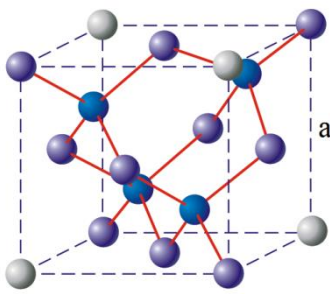


Figure 1.4-3 Structure cubique diamant (Generalic, 2017)

Contrairement au graphite, le diamant est métastable à température et pression ambiante. Le carbone diamant de type sp^3 est relié à quatre voisins, il possède une structure cristalline de type cubique face centrée dont quatre des huit sites tétraédriques sont occupés, deux dans la moitié basse du cube, suivant une petite diagonale, et deux dans la moitié haute, suivant l'autre petite diagonale. La maille élémentaire conventionnelle (*cf.* figure 1.4-3) contient huit atomes avec un paramètre de maille $a = 0,3567$ nm. La masse volumique du diamant est égale à $3510 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

1.4.1.1.c Noirs de carbone

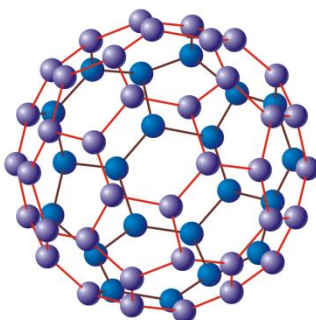


Figure 1.4-4 Structure du fullerène (Generalic, 2017)

Sont réunis sous le terme générique « noirs de carbone », les noirs thermiques, les noirs au four et les noirs acétylène. Ils sont produits à partir de résidus lourds et de goudrons de houille par combustion incomplète. Tous sont majoritairement constitués de carbone (~98 %) et leurs particules primaires *quasi* sphériques de diamètre moyen entre 5 et 500 nm forment des agrégats physiquement liés. Ils sont utilisés comme charge de renforcement dans les caoutchoucs. Mal cristallisés, ils ont longtemps été considérés comme amorphes. Warren fut le premier à mettre en évidence des zones organisées de type graphitique (Waren, 1934). Des structures fulleréniques ont notamment été identifiées sur les noirs de carbone synthétisés par la méthode au four (Heiman, *et al.*, 1999). La structure des fullerènes possède des liaisons sp^2 formant un réseau cristallographique sphérique creux (*cf.* figure 1.4-4).

1.4.1.2 Structure des particules de carbone au sein des produits de détonation

Le carbone présent dans les suies a initialement été considéré comme du graphite mais de nombreuses études ont ensuite révélé que le carbone présent dans ces dernières avait une composition plus complexe. En 1998, Greiner *et al.* observent différentes structures de carbone avec un microscope électronique à la suite de la détonation de TNT pur dans de l'eau (Greiner, *et al.*, 1998). En 2003, Chen *et al.* (Chen, *et al.*, 2003) mettent notamment en évidence les structures suivantes.

- Le graphite sous forme de rubans courbes (*cf.* figure 1.4-5.a).
- Des particules de carbone sphériques dont les cellules sont espacées approximativement de 0,35 nm (*cf.* figure 1.4-5.b). La sphère contiendrait donc une forme de carbone proche du graphite dite en pelure d'oignon (nano-oignon). Puisque cette sphère a un diamètre proche de celui des sphères de diamant, elle pourrait provenir d'une particule diamant qui a « graphité ». En effet, Kuznetov *et al.* ont démontré que les particules de diamant peuvent être facilement transformées en graphite à 1800 K (Kuznetsov, *et al.*, 1994). Du fait des plans plus espacés, la masse volumique de cette phase est inférieure à celle du graphite ; elle serait comprise entre 1,1 et 1,9 g/cm³ (Dobins & Megaridis, 1991).
- Des particules sphériques ou *quasi* sphériques de diamant (*cf.* figure 1.4-5.c). Souvent ce corps de diamant est recouvert d'une couche de forme non diamant constituée de chaînes de carbone amorphe.
- Le diamant présent également sous forme cubique ou polyédrique (*cf.* figure 1.4-5.d).

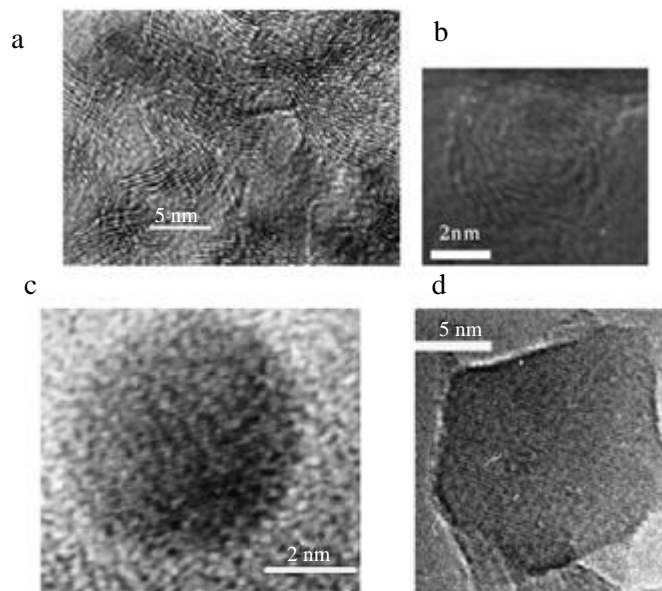


Figure 1.4-5 Différentes structures des suies observées par microscopie électronique (Chen, *et al.*, 2003)

Le carbone serait donc constitué de clusters nanométriques de diamant, graphite et d'autres formes de carbone amorphe. A propos du processus de condensation, Chen *et al.* supposent que les rubans de graphite cristallisent directement à partir du carbone de la molécule explosive. Pendant la détente et le refroidissement des produits de détonation, quelques particules de diamant « graphitent » complètement et d'autres partiellement (Chen, *et al.*, 2003).

Concernant leur taille, les particules de carbone se forment lors de la détonation d'explosifs sous la forme d'agglomérats de 5 nm (Winter & Ree, 1998). En 2014, grâce à la technologie du micro synchrotron, Ten *et al.* ont mesuré l'évolution de la taille des nanoparticules de carbone au cours de la

détonation du TATB et de ses mélanges avec de l'octogène (non représentés figure 1.4-6), du benzotrifuroxane (BTF) et de TNT avec ou sans RDX (Ten, *et al.*, 2014).

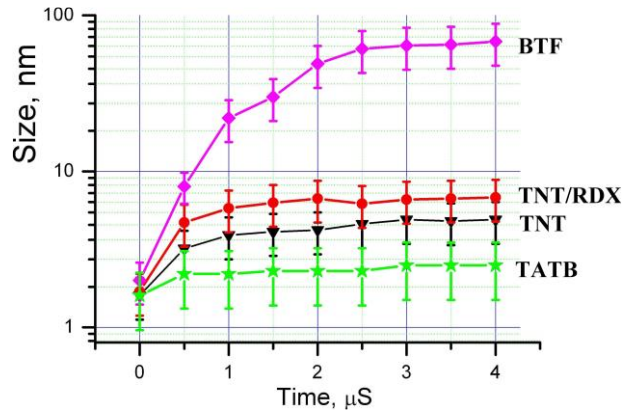


Figure 1.4-6 Evolution de la taille des particules de carbone pour différentes compositions explosives en fonction du temps (Ten, *et al.*, 2014)

La taille maximale des particules de carbone mesurées est de 2 nm environ pour le TATB, 5 nm pour les mélanges TNT/RDX et 70 nm pour le BTF. La quantité de particules de carbone produite par les compositions RDX/TNT augmente de 50 % ou plus en quelques microsecondes (Titov, non publié). En 2015, Bagge-Hansen *et al.*, ont montré que l'explosif hexanitrostilbène (HNS) produit des nanoparticules de carbone avec un rayon de 2,7 nm en moins de 400 ns après le passage du front de détonation (Bagge-Hansen, *et al.*, 2015).

1.4.1.3 Diagramme de phase du carbone à l'échelle nanométrique

Depuis les années 1940, la construction d'un diagramme de phase valide à hautes pression et température suscite un grand intérêt pour l'étude des planètes de notre galaxie et le développement de nouveaux matériaux résistants aux hautes températures pour les programmes spatiaux. En 1939, Leipunsky (Leipunsky, 1939) a établi un diagramme du carbone fondé sur une base de données du graphite (Nernst, 1911) et du diamant (Roth & Wallach, 1915). Ces données connues jusqu'à 1400 K ont ensuite été extrapolées à de plus hautes température et pression.

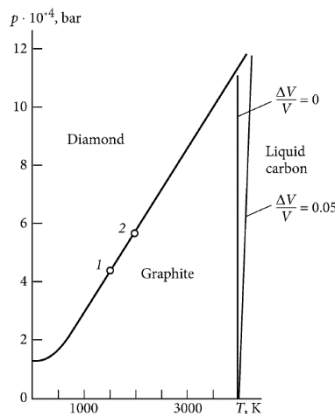


Figure 1.4-7 Diagramme de phase du carbone proposé par Leipunsky, 1 : (P = 42 kbar, T = 1500 K) conditions minimales pour la cristallisation du graphite en diamant ; 2 : (P = 60 kbar, T = 2000 K) condition minimales pour le processus inverse (Leipunsky, 1939).

De nombreuses études suivirent pour élargir le domaine de validité des diagrammes P-T (Basset, 1939; Bundy, 1964; Togaya, *et al.*, 1994). Nous savons que le carbone est présent à l'échelle nanométrique. Le comportement de ces nanoparticules est alors différent du carbone « bulk » (Shaw &

Johnson, 1987; Ree, *et al.*, 1999; Viecelli & Ree, 2000). Le diagramme de phase du carbone à l'échelle nanométrique doit prendre en compte, en plus de la pression et de la température, un troisième paramètre : la taille de la particule (liée au nombre d'atomes). En effet, Danilenko a émis l'hypothèse que le carbone est tout d'abord liquide et cristallise ensuite en diamant ou en graphite (Danilenko, 2005). Or, au regard du diagramme établi par Viecelli *et al.* et illustré figure 1.4-8, les pressions et températures du point CJ de plusieurs compositions explosives ne sont pas suffisantes pour produire du carbone « bulk » liquide mais elles le sont pour conduire à du carbone liquide à l'échelle nanométrique.

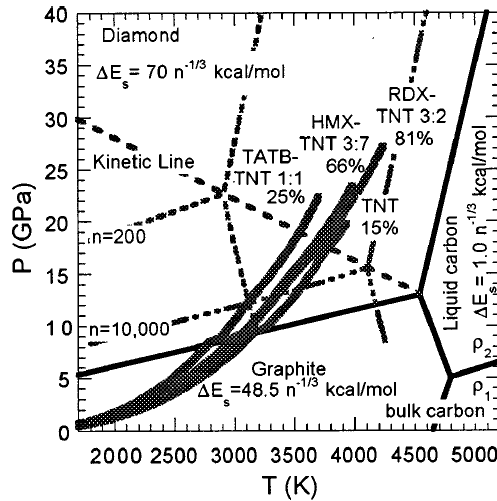


Figure 1.4-8 Diagramme de phase des nanoparticules de carbone (Viecelli & Ree, 2000)

Viecelli et Ree ont donc établi un diagramme de phases qui est fonction de la taille des particules (Viecelli & Ree, 2000). Ce dernier est cohérent avec la formation de particules de diamant de 4 nm de diamètre par cristallisation de l'état liquide. Les lignes de fusion du diamant, qui encadrent les isentropes correspondent aux lignes des $n = 200$ et $n = 10\,000$ atomes. Ces nombres sont équivalents à des tailles de particules de 1,2 et 4,4 nm respectivement. L'état CJ de tous les explosifs représentés se situe dans la phase liquide de l'ensemble des agglomérats dont le nombre d'atomes est inférieur à 1000. Plus le point CJ est situé au-dessus et à droite de la ligne graphite/diamant, plus la quantité de diamant présente dans les particules solides est importante. En plus des particules de diamant, du graphite est également présent. Viecelli et Ree ont donc développé un modèle où un agglomérat de carbone liquide se solidifie quand sa ligne de fusion croise le point CJ (Viecelli & Ree, 2000). Suivant où se situe ce point par rapport au nombre d'atomes de l'agglomérat, l'agglomérat se solidifie en diamant ou en graphite. Avec l'hypothèse d'une diffusion normale, un agglomérat passe de 1 000 à 10 000 atomes (taille qui semble être maximale pour un agglomérat) en quelques centaines de nanosecondes. La croissance d'agglomérats jusqu'à 10 000 atomes dans la zone de réaction semble raisonnable pour des explosifs comme le TATB, des mélanges TNT/RDX ou encore HMX/TNT mais non réaliste pour de l'hexogène ou de l'octogène purs pour lesquels la zone de réaction est bien plus courte. De nombreux autres auteurs proposèrent leurs propres diagrammes de phases pour les particules de carbone à l'échelle nanométrique (Vereshchagrin, 2002; Danilenko, 2005; Yang & Li, 2008). L'échelle des particules semble avoir une influence notable sur la phase de carbone présente pour des conditions thermodynamiques données. La communauté scientifique tente donc d'intégrer cet aspect dans les équations implémentées dans les codes de thermochimie.

1.4.2 Les équations d'état pour le carbone condensé des produits de détonation

L'étude de la formation du carbone condensé et son influence sur les paramètres de détonation ont donc fait l'objet de nombreuses études. Pendant longtemps le carbone condensé des produits de détonation a été considéré comme du graphite « bulk ». L'équation d'état de ce type de graphite était alors donc couramment utilisée pour calculer les propriétés de détonation de plusieurs explosifs (Mader, 1998). Mais, afin d'augmenter la précision des calculs, des recherches ont tout d'abord été menées pour établir des équations analytiques prenant en compte les trois phases du carbone. Gustafson a alors développé une équation de type Murnhagan mais celle-ci ne convient pas pour les hautes températures et pressions (Gustafson, 1986). Ree et Thiel ont ensuite développé des équations Mie Grüniésen ajustées de façon à reproduire les essais de compression par choc (Thiel & Ree, 1989; 1992). Les effets thermiques sont pris en compte par une fonction de Grüneisen, souvent sous une forme complexe pour correspondre aux données expérimentales. Fried et Howard ont préféré une équation de forme plus simple avec pour variables le couple (P,T) (Fried & Howard, 2000). Il s'agit de quatre équations Murnhagan, représentatives des phases graphite, diamant et liquide, modifiées pour reproduire les données expérimentales du carbone. Cette équation tient compte des trois phases du carbone avec une transition liquide-liquide qui sépare la phase liquide du diamant de la phase liquide du graphite.

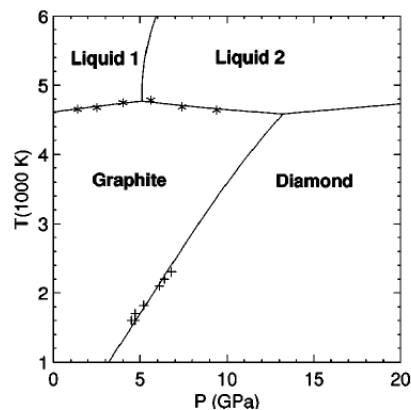


Figure 2.5.1. Comparaison du diagramme de phase calculé par l'équation de Fried avec les données expérimentales. Les étoiles représentent des mesures sur le graphite (Togaya, 1997) et les croix la limite Graphite-diamant mesurée par Bundy *et al* (Bundy, *et al.*, 1961)

Dans le cas de la plupart des explosifs, l'hypothèse que le carbone est présent dans les phases du carbone « bulk » signifie que le carbone condensé des produits de détonation est dans la phase diamant pour des pressions supérieures à 6-10 GPa. En deçà de ces pressions, le carbone est sous la forme du graphite. Des expériences sur la synthèse de diamant par détonation d'explosifs ont montré que les suies n'ont pas le même comportement que le carbone « bulk » (Titov, *et al.*, 1989; Greiner, *et al.*, 1998). Titov et Mal'kov ont montré que la plupart du temps le carbone condensé est présent sous plusieurs formes à l'échelle nanométrique (Titov, *et al.*, 1989). Ainsi, suite à l'étude de la production de particules ultradispersives de diamant par détonation d'explosif de balance négative en oxygène, qui débuta dans les années 1980, des modèles pour des particules de petite taille ont commencé à apparaître. Depuis les années 2000, on tente de prendre en compte la taille des agrégats de carbone dans les équations d'état (Shaw, 2000). Récemment, Dubois *et al* ont développé une nouvelle équation d'état pour les nanodiamants et les nano-oignons valable pour des pressions supérieures à 50 GPa et 4000 K (Dubois & Pineau, 2016). Cette équation d'état est une modification du modèle de Thiel et Ree (1989), elle est implémentée dans le code de calcul thermochimique français CARTE pour prendre en compte la taille des particules et être en accord avec une nouvelle base de données sur

les nanoparticules de carbone. Dans le code de calcul thermochimique SIAME, les nanoparticules de carbone sont modélisées par l'équation de Fried et Howard (Fried & Howard, 2000).

1.4.3 Influence de l'environnement sur la production de carbone

La structure et la composition des produits de détonation dépend de la composition de l'explosif mais également du milieu environnant dans lequel a lieu l'explosion (Mazanov, 2004). Ainsi, les paramètres comme le volume, la nature et la composition chimique de ce milieu influencent la formation de carbone. Puisque la teneur en carbone condensé augmente avec la capacité thermique de l'environnement, la plus grande quantité de carbone est obtenue lorsque la charge est placée dans l'eau. Dans le cas d'un environnement gazeux, celle-ci est plus importante lorsque l'on utilise du dioxyde de carbone puis diminue progressivement si l'on utilise de l'azote, de l'argon, de l'hélium ou du vide. Mazanov et Fousson ont étudié l'influence de ces différentes atmosphères sur la production de carbone et de nanoparticules de diamant grâce à des essais en cuve (Fousson, 2000; Mazanov, 2004). La mise en œuvre du dioxyde de carbone n'est pas aisée car sa détente refroidit très rapidement la bouteille le contenant et empêche de remplir la cuve de CO₂ gazeux. Une faible quantité de suies est alors observée à cause d'une teneur trop importante d'oxygène. Dans le cas du vide, une faible quantité de carbone est également observée. L'azote et l'argon se sont révélés être les environnements les plus propices à la formation du carbone et sont les principaux gaz utilisés pour l'étude des nanoparticules de carbone (Greiner, *et al.*, 1998; Chen, *et al.*, 2003). Des expériences où la quantité de carbone condensé et de nanodiamant produite en fonction de l'atmosphère étudiée sont répertoriées dans la table 1.4-1.

Table 1.4-1 Tirs effectués par Fousson (Fousson, 2000)

Type de charge (% massique)	Confinement atmosphère	Masse de carbone condensé (g)	Quantité de nanodiamant (g)
250 g octolite 70/30	H ₂ O, air	35,8	23,1
250 g hexolite 70/30	H ₂ O, air	34,6	27
250 g hexolite 65/35	H ₂ O, air	21,7	14,1
205 g hexolite 65/35	CO ₂	2,37	-
205 g hexolite 65/35	vide	-	-
205 g hexolite 65/35	NaCl	24,1	13,8
205 g hexolite 65/35	N ₂	21,5	11,9

Ce paragraphe montre que les charges explosives riches en tolite fournissent une grande quantité de carbone condensé. Le TNT est très sous oxygéné et intervient comme source de carbone. Dans le cas de l'étude de la production de nanodiamants, les mélanges RDX/TNT et HMX/TNT sont préférés car le TNT fournit des suies pauvres en diamant (Fousson, 2000). Dans le cadre de l'étude du carbone condensé et du diamètre de particule, toute composition riche en TNT semble adaptée.

1.4.4 Synthèse

Des études récentes ont révélé que la formation des nanoparticules de carbone a lieu à des échelles de temps inférieures à la microseconde (Bagge-Hansen, *et al.*, 2015). Les suies contiendraient une grande proportion de nanoparticules et seraient présentes sous la forme de complexes graphitiques tels que les fullerènes ou des rubans. Suivant la composition initiale, des nanoparticules de diamants peuvent aussi être observées. Compte tenu de la durée très courte du phénomène, les données expérimentales concernant la dynamique de condensation des nanoparticules de carbone dans le cas des détonations d'explosifs sont encore rares. La validation des modèles implémentés dans les codes de thermochimie requiert donc des données supplémentaires que ce soit à haute ou basse pressions pour les compositions du domaine conventionnel.

1.5 Les équations utilisées dans les codes de calcul hydrodynamique

Il existe une autre catégorie d'équations d'état semi-empiriques, capable de reproduire l'état CJ des produits de détonation et les détente ultérieures. Ces équations doivent conduire à la description la plus correcte possible des états de détonation, des chocs dans l'écoulement et de la phase d'expansion des produits de détonation de façon à ce que l'on puisse les utiliser dans le calcul des effets d'une détonation sur le milieu environnant. Ces équations ont souvent un grand nombre de paramètres qu'il convient d'ajuster pour chaque explosif. Ils peuvent être déterminés à partir de lois de mélange mais l'ajustement de ces paramètres est, la plupart du temps, effectué grâce à des expériences comme le test de relèvement de cylindre ou la projection frontale de plaque. Ces différents processus de validation des équations d'état sont détaillés dans le paragraphe 2.2. Contrairement aux équations explicitées précédemment, ces dernières ne peuvent en aucun cas servir pour les calculs de prévisions des caractéristiques de détonation CJ puisque la détermination d'une partie des paramètres nécessite la connaissance de ces caractéristiques. Elles ont pour seule fonction la reproduction du comportement des produits de détonation. La composition des produits et son évolution ne sont pas directement prises en compte par ces équations qui décrivent le comportement macroscopique du mélange des produits.

1.5.1 Le formalisme Mie-Grüneisen

L'équation Mie-Grüneisen est couramment employée dans les codes de calculs hydrodynamiques pour modéliser les solides jusqu'à quelques mégabars. Il s'agit d'une équation pour laquelle le coefficient de Grüneisen $\Gamma = -V(\partial P/\partial e)_V$ dépend uniquement du volume massique. De ce fait, la capacité à volume constant ne dépend que de l'entropie. L'équation incomplète³ de Mie-Grüneisen a la forme de l'équation (eq. 1.5-1).

$$P(v, e) = P_{ref}(v) + \frac{\Gamma(v)}{v} (e - e_{ref}(v)) \quad \text{eq. 1.5-1}$$

où P_{ref} et e_{ref} sont des fonctions de référence qui peuvent être aussi bien les expressions de courbes isentropiques, d'isothermes ou encore de courbes de compression par choc. La forme complète de l'équation Mie-Grüneisen, pour laquelle les expressions de la température $T(v, e)$ et de l'entropie $s(v, e)$ sont en accord avec les principes de la thermodynamique, est détaillée dans la publication de

³ Forme suffisante pour un code de calcul hydrodynamique et pour laquelle la température et l'entropie ne sont pas explicitées

Menikoff (Menikoff, 2012). Pour les produits de détonation, la fonction de référence la plus fréquemment utilisée est la forme Jones-Wilkins et Lee (JWL) présentée dans le paragraphe 1.5.2.

1.5.2 L'équation d'état Jones-Wilkins et Lee (JWL)

L'équation d'état JWL (Lee, *et al.*, 1968) est sans doute l'équation majoritairement utilisée dans les codes de simulation hydrodynamique pour modéliser le comportement des produits de détonation d'un explosif (plus rarement pour celui des réactifs). L'équation d'état JWL est une équation du type Mie-Grüneisen avec un coefficient de Grüneisen et une capacité calorifique constants (eq. 1.5-2).

$$P(v, e) = P_s(v) + \frac{\omega}{v} [e - e_s(v)]. \quad \text{eq. 1.5-2}$$

Les évolutions isentropiques de la pression $P_s(V)$ et de l'énergie $e_s(V)$ à partir de l'état de Chapman-Jouguet sont décrites par les équations eq. 1.5-4 et eq. 1.5-5 (Lee, *et al.*, 1968). L'énergie est déterminée grâce à l'équation différentielle eq. 1.5-3. L'expression $P(v, e)$ se déduit ensuite de l'équation eq. 1.5-2.

$$\left(\frac{de}{dv} \right)_s = -P_s(v, e) \quad \text{eq. 1.5-3}$$

$$P_s(V) = Ae^{-R_1V} + Be^{-R_2V} + Cv^{-(\omega+1)} \quad \text{eq. 1.5-4}$$

$$e_s(V) = -\Delta e + v_0 \left[\frac{A}{R_1} e^{-R_1V} + \frac{B}{R_2} e^{-R_2V} + \frac{C}{\omega} V^{-\omega} \right] \quad \text{eq. 1.5-5}$$

où $V = v/v_0$, ω est le coefficient de Grüneisen, C est une constante et A, B, R_1, R_2 sont des paramètres. Les paramètres A et B ont la dimension d'une pression tandis que R_1, R_2 et ω sont sans dimension. Ils doivent satisfaire $R_1 > R_2 > 0$ et $\omega > 0$. Δe est une constante d'intégration permettant d'assurer la tangence au point CJ et la prise en compte de la phase gaz et solide des produits. L'ensemble des paramètres a une contribution différente suivant la gamme de pression considérée. Ainsi, le terme Ae^{-R_1V} est prépondérant aux hautes pressions soit pour de faibles taux d'expansion. Le second terme, Be^{-R_2V} , pilote principalement l'isentrope pour une gamme de pressions intermédiaires. Enfin, $Cv^{-(\omega+1)}$ décrit le comportement des produits de détonation à basse pression pour de forts taux d'expansion.

Historiquement, pour les produits de détonation, les paramètres de l'équation JWL sont déterminés expérimentalement lors de leur détente. Un grand nombre de jeux de paramètres est disponible dans la littérature (Dobratz & Crawford, 1985) ce qui peut expliquer sa popularité. Aujourd'hui, ces paramètres sont également déterminés à partir de calculs thermochimiques.

1.5.3 L'équation d'état de Davis

Davis (Davis, 1993) propose une équation incomplète pour les produits de détonation :

$$P = \frac{e}{v} \left[k - 1 + \left\{ 1 + b \left(1 - \frac{e}{e_s} \right) \right\} F(v) \right] \quad \text{eq. 1.5-6}$$

où k et b sont des constantes, e_s est l'énergie interne sur l'isentrope de référence et $F(v)$ est une fonction choisie négligeable pour de grands volumes et convergeant vers une constante pour de très faibles volumes. Davis propose l'équation eq. 1.5-7 pour $F(v)$.

$$F(\nu) = \frac{2a \left(\frac{\nu}{\nu_c}\right)^{-n}}{\left(\frac{\nu}{\nu_c}\right)^n + \left(\frac{\nu}{\nu_c}\right)^{-n}} \quad \text{eq. 1.5-7}$$

où a , ν_c et n sont des constantes de calibrations. Ces paramètres ont été calibrés pour le PBX-9404 et le LX-17.

1.5.4 Synthèse

Dans les codes hydrodynamiques, l'équation de Davis offre l'avantage par rapport à la JWL d'un coefficient de Gruneisen non constant. Cependant l'équation JWL reste de loin l'équation la plus utilisée dans les codes de calcul hydrodynamique pour modéliser le comportement des produits de détonation.

1.6 Rappels de rayonnement pour la caractérisation des particules de carbone

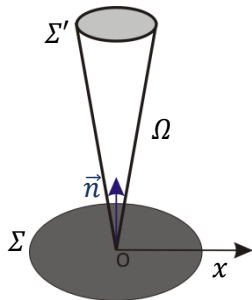
La matière possède la propriété de pouvoir émettre ou absorber de l'énergie sous forme de « lumière ». L'analyse précise de la décomposition de cette lumière en spectre de raies s'appelle la spectroscopie. Newton est le premier à montrer que la lumière blanche est composée de toutes les couleurs de l'arc-en-ciel, et, est par conséquent considéré comme le fondateur de la spectroscopie (Newton, 1671). Entre 1859 et 1862, le chimiste Robert Bunsen et le physicien Gustav Kirchhoff révolutionnent l'astronomie en analysant le spectre d'émission du soleil et ouvrent la porte à la détermination de la composition chimique et des propriétés physiques des étoiles (Kirchhoff & Bunsen, 1860; 1861). A partir de ces spectres d'émission ou d'absorption des molécules et des atomes d'un gaz, nous sommes donc en mesure de déterminer de nombreux paramètres tels que sa température, sa composition chimique ou encore sa densité.

1.6.1 Définitions et grandeurs fondamentales

Nous introduisons dans cette partie des notions permettant de quantifier les transferts radiatifs émis par une surface.

1.6.1.1 Angle solide

L'angle solide Ω (usuellement en stéradians sr) sous lequel, depuis un point O, est vue une surface Σ' située à la distance r , est défini par l'équation eq. 1.6-1.

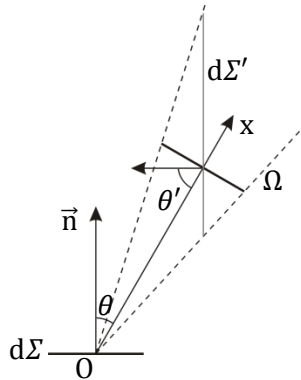


$$\Omega = \frac{\Sigma'}{r^2} \quad \text{eq. 1.6-1}$$

Figure 1.6-1 Angle solide

où Σ' est la surface interceptée par le cône Ω de sommet O (cf. figure 1.6-1). La valeur de l'angle solide est comprise entre 0 et 4π .

L'angle solide élémentaire $d\Omega$ sous lequel est vu, d'un point O, le contour d'une surface élémentaire $d\Sigma'$ (assimilée à une surface plane et appelée surface apparente) qui fait un certain angle avec la perpendiculaire à Ox (cf. figure 1.6-2), peut être calculée par la relation eq. 1.6-2. Cet angle solide définit un cône délimitant le rayonnement issu de $d\Sigma$ et arrivant sur $d\Sigma'$.



$$d\Omega = \frac{d\Sigma' \cos\theta'}{r^2} \quad \text{eq. 1.6-2}$$

Figure 1.6-2 Définition de la surface apparente $d\Sigma'$

où θ' est l'angle entre la surface élémentaire $d\Sigma'$ et l'axe Ox. Cet axe fait un angle θ avec la normale \vec{n} à la surface $d\Sigma$.

1.6.1.2 Flux et luminance énergétiques

Toute surface a une température non nulle (différente de 0 K) et émet un rayonnement électromagnétique. Soit $d\Sigma$, une surface élémentaire qui rayonne dans un angle solide $d\Omega$ centré sur Ox, sur un intervalle de longueur d'onde $d\lambda$. Soit θ , l'angle formé par la normale \vec{n} à la surface $d\Sigma$ et la direction Ox. Le flux élémentaire dq , usuellement en Watt (W), canalisé dans l'angle solide $d\Omega$, s'écrit sous la forme eq. 1.6-3.

$$dq_{\lambda, Ox} = L_{\lambda, Ox} d\Sigma \cos\theta d\Omega d\lambda \quad \text{eq. 1.6-3}$$

où $L_{\lambda, Ox}$ est appelée luminance monochromatique directionnelle. Son unité est, dans le système SI, $W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}$. Dans la pratique, puisque les longueurs d'onde sont souvent exprimées en micromètre, l'unité devient $W \cdot m^{-2} \cdot \mu m^{-1} \cdot sr^{-1}$.

1.6.1.3 Eclairement (ou irradiance)

L'éclairement monochromatique de la surface $d\Sigma'$ par l'élément de source $d\Sigma$ est alors donnée par

$$E_\lambda = \frac{d^2q_\lambda}{d\Sigma'} \quad \text{et} \quad dE_\lambda = L_\lambda \frac{\cos\theta \cos\theta' d\Sigma}{r^2}$$

et l'éclairement total s'exprime :

$$I = \int_S L \frac{\cos\theta \cos\theta'}{r^2} d\Sigma.$$

1.6.1.4 Corps noir et corps gris

Un corps noir absorbe toutes les radiations qu'il reçoit indépendamment de son épaisseur, de sa température, de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence du rayonnement incident.

Un corps gris est un corps dont l'absorptivité spectrale $\alpha_{\lambda T}$ est indépendante de la longueur d'onde λ du rayonnement qu'il reçoit : $\alpha_{\lambda T} = \alpha_T$.

1.6.1.5 L'émissivité

L'émissivité d'une surface est définie par le rapport entre le flux émis par la surface et le flux émis par un corps noir à la même température. Le corps noir est l'émetteur idéal pour lequel l'émissivité vaut 1. Pour un corps gris, l'émissivité spectrale ne varie pas en fonction de la longueur d'onde. L'émissivité d'une surface réelle est comprise entre 0 et 1 et varie avec la température de la surface, la longueur d'onde et la direction considérée.

1.6.1.6 Loi de Lambert

Une source est isotrope (ou diffuse) si la luminance est indépendante de la direction, $L_{\lambda,x} = L_{\lambda}$. On dit alors que la source émettrice obéit à la loi de Lambert.

1.6.2 Propriété du corps noir

1.6.2.1 Luminance spectrale et loi de Planck

La luminance spectrale d'un corps noir, $L_{\lambda,T}^0$ est fonction de la densité volumique d'énergie radiative de Planck ρ_{λ} .

$$\rho_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right)}$$

La luminance est donnée par la loi de Planck (eq. 1.6-4).

$$L_{\lambda,T}^0 = \frac{c}{4\pi} \rho_{\lambda} = \frac{2hc^2}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right)} \quad \text{eq. 1.6-4}$$

Ou encore,

$$L_{\lambda,T}^0 = \frac{C_1}{\lambda^5 \left(\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right)} \quad \text{eq. 1.6-5}$$

où ,

$$C_1 = 2hc^2 \text{ et } C_2 = \frac{hc}{k}$$

et,

h , constante de Planck	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
k , constante de Boltzmann	$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
c , vitesse de la lumière	$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Cette relation dépend uniquement de la température et de la longueur d'onde.

1.6.2.2 Loi de Kirchoff

La première loi de Kirchoff indique, qu'à l'équilibre thermique, tout corps absorbe le rayonnement électromagnétique sur les mêmes longueurs d'onde qu'il l'émet.

La deuxième loi de Kirchoff précise que l'émissivité et l'absorption monochromatiques et directionnelles sont égales à l'équilibre thermique :

$$\varepsilon_{\lambda,ox} = \alpha_{\lambda,ox}$$

Cette loi est bien vérifiée en pratique, à condition que le rayonnement considéré soit purement thermique (pas de fluorescence).

Rappelons qu'au contact avec un milieu de surface d , la densité de flux, subit des transformations. Une partie est absorbée, réfléchi et une partie est transmise dans le cas où le matériau est semi-transparent. On définit alors également le facteur de réflexion ρ_λ et le facteur de transmission τ_λ .

Lors de la traversée d'un milieu semi-transparent de longueur ds , il est constaté expérimentalement que le flux monochromatique dans la direction u , contenu dans l'angle solide $d\Omega$, dans le volume élémentaire $d\Sigma \cos(\theta)ds$, subit une atténuation proportionnelle à la longueur ds et au flux monochromatique incident q_λ sur le milieu semi-transparent, soit :

$$dq_\lambda(s, \vec{u}) = -\beta_\lambda \cdot q_\lambda(s, \vec{u})ds \quad \text{eq. 1.6-6}$$

où le coefficient de proportionnalité β_λ est le coefficient local d'extinction monochromatique volumique du milieu qui dépend de, la longueur d'onde, de la radiation et des conditions thermophysiques (température, pression totale, fractions molaires) des constituants du milieu.

De plus,

$$dq_\lambda(s, \vec{u}) = L_\lambda d\Sigma \cos(\theta) d\Omega ds \quad \text{eq. 1.6-7}$$

où $d\Sigma \cos(\theta)ds$ est le volume élémentaire dV traversé. Il vient l'eq. 1.6-8.

$$dq_\lambda(s, \vec{u}) = -\beta_\lambda \cdot L_\lambda dV d\Omega ds. \quad \text{eq. 1.6-8}$$

L'équation eq. 1.6-8 peut être formulée en termes de luminance pour aboutir à la loi eq. 1.6-9 de Beer-Lambert d'atténuation par extinction de la luminance spectrale directionnelle.

$$\frac{dL_\lambda}{ds}(s, \vec{u}) = -\beta_\lambda \cdot L_\lambda(s, \vec{u}). \quad \text{eq. 1.6-9}$$

Nous utiliserons des logiciels de simulation de spectres dans nos différentes analyses. Ces logiciels utilisent les lois de spectrométrie appliquées à un corps réel. La luminance spectrale pour un corps réel est alors définie par l'équation eq. 1.6-10.

$$L(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \cdot L_\lambda^0(\lambda, T). \quad \text{eq. 1.6-10}$$

où $\varepsilon(\lambda, T)$ est le facteur d'émission compris entre 0 et 1. Pour un corps noir, $\varepsilon = 1$.

1.6.3 Transfert radiatif pour un milieu semi-transparent

L'objectif de cette partie est de mettre en place l'équation de base décrivant l'ensemble des transformations subies par le flux radiatif lors de la traversée d'un milieu semi-transparent. Avant d'établir l'équation de transfert radiatif, nous nous intéresserons au rayonnement thermique et aux caractéristiques optiques des particules solides. En effet, suivant la taille des particules mises en jeu, le phénomène de diffusion est effectif, ou non, dans le calcul du rayonnement.

1.6.3.1 Propriétés radiatives des particules solides

1.6.3.1.a Indice optique

On s'intéresse, ici, à un paramètre dont dépendent les propriétés d'extinction de la lumière par des particules ; il s'agit de l'indice complexe de réfraction, $m = n - ik$. Le terme intervenant dans la partie réelle, n , représente le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et celle dans le milieu considéré. Ce terme est donc toujours supérieur à l'unité ; il caractérise la vitesse de phase dans le milieu. Quant au terme k , qui intervient dans la partie complexe, il renseigne sur l'absorption de la lumière dans le milieu. L'indice complexe dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente. L'évolution des paramètres n et k est illustrée figure 1.6-3 pour des particules de carbone et des suies provenant d'une combustion.

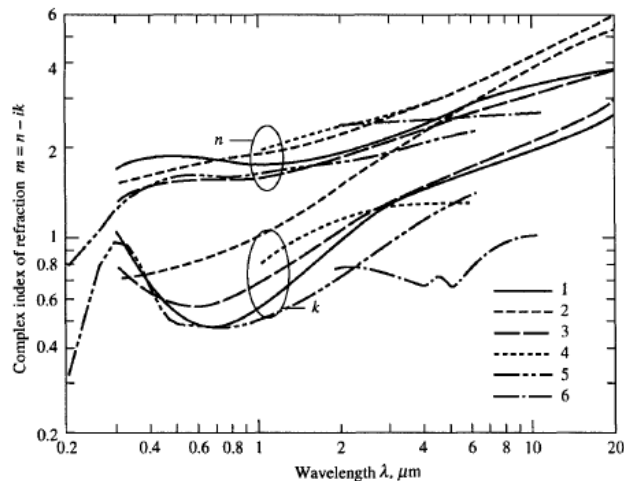


Figure 1.6-3 Indice complexe de réfraction issu de différentes études (Modest, 2003): 1, Lee et Tien (Lee & Tien, 1980), 2 Stull et Plass (carbone amorphe) (Stull & Plass, 1960), 2, 3, Dalzell et Sarofim (suie produites par flamme de propane) (Dalzell & Sarofim, 1969), 4, Howard *et al.* (pyrographite) (Howarth, *et al.*, 1966), 5, Chang et Charalampopoulos (suies de flamme de propane) (Chang & Charalampopoulos, 1990), 6, Felske *et al.* (suies de flamme de propane) (Felske, *et al.*, 1984)

L'indice optique des suies de flammes de mélanges gazeux a largement été étudié dans le visible et sa valeur varie significativement suivant les études. Cette dispersion est liée aux différents combustibles utilisés mais aussi à la diversité des méthodes employées pour la détermination du paramètre (Caumont-Prim, 2013). Foster et Howarth sont les premiers à rapporter des mesures expérimentales de l'indice complexe des suies d'hydrocarbures basées sur différents noirs de carbone (Foster & Howarth, 1968). Dalzell et Sarofim ont également étudié des suies récoltées dans des flammes de diffusion d'éthylène et d'acétylène (Dalzell & Sarofim, 1969). Par comparaison avec les résultats de Stull et Plass (Stull & Plass, 1960), leurs propriétés optiques diffèrent de celles du carbone amorphe qu'ils expliquent par un ratio hydrogène/carbone différent. La détermination expérimentale des indices complexes (qui rappelons-le est largement responsable du caractère diffusant du milieu semi transparent) peut être menée grâce à des montages utilisant, par exemple, des lasers. Cependant, ils ne permettent de déterminer la valeur de l'indice qu'aux longueurs d'onde de ces lasers. Les calculs

devant être menés sur des bandes spectrales sans discontinuité, les auteurs ont alors extrapolé ces valeurs. Dans la plupart des cas, la dépendance de l'indice complexe vis-à-vis de la température est négligée en considérant que la dépendance spectrale est prépondérante. Peu de données sont en revanche disponibles pour les suies issues de la détonation des explosifs solides. Une base de données d'indices optiques est disponible sur Internet (Polyanskiy, 2008). L'indice optique des suies issues d'explosifs peut être pris entre 1,8 et 1,9 pour le coefficient de réfraction n et entre 0,4 et 0,5 pour le coefficient k (Bouyer, 2002).

1.6.3.1.b Coefficients d'absorption et de diffusion

Dans ce paragraphe, nous faisons l'hypothèse d'une diffusion indépendante, donc que l'effet d'un grand nombre de particules est simplement additionnel. Par souci de simplification, le nuage de particules est souvent considéré comme constitué de particules sphériques de taille égale. Dans le cas de nuages de particules de taille uniforme, la fraction d'énergie diffusée à la longueur d'onde λ par les particules, par unité de longueur, suivant la direction du faisceau incident est appelée coefficient de diffusion σ_λ . Ce dernier est alors égal à la somme de la section efficace de diffusion de toutes les particules :

$$\sigma_\lambda = N_p \cdot C_s^a. \quad \text{eq. 1.6-11}$$

De façon similaire le coefficient d'absorption k_λ s'écrit :

$$k_\lambda = N_p \cdot C_a^a. \quad \text{eq. 1.6-12}$$

Pour des nuages de particules de taille non uniforme, il est commun d'écrire le nombre de particule N_p comme une fonction de distribution. Considérant que toutes les particules ont les mêmes propriétés optiques, le coefficient de diffusion s'obtient toujours en additionnant les sections efficaces de diffusion sur toutes les particules. Compte tenu de la fonction de distribution, il est sous la forme d'une intégrale. Se plaçant dans le cadre de certaines hypothèses, beaucoup de recherches menées sur les propriétés des suies visent à simplifier l'expression du coefficient d'absorption k_λ . Dans le cadre de l'approximation de Rayleigh, la diffusion est effectivement négligeable devant l'absorption. Le coefficient d'extinction défini comme la somme du coefficient de diffusion σ_λ et d'absorption k_λ s'écrit alors :

$$\beta_\lambda = \kappa_\lambda = -Im \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \cdot \frac{6\pi f_v}{\lambda}$$

où m et f_v sont respectivement l'indice optique et la fraction volumique des suies. Le coefficient d'absorption est donc dépendant de la longueur d'onde. Dans la littérature (Modest, 2003), la relation généralement utilisée est l'eq. 1.6-13 :

$$-Im \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} = E(m). \quad \text{eq. 1.6-13}$$

Le coefficient d'absorption monochromatique des particules d'indice de réfraction m se réduit alors à l'expression eq. 1.6-14.

$$k_\lambda = E(m) \cdot \frac{6\pi f_v}{\lambda} \quad \text{eq. 1.6-14}$$

Rappelons que l'approximation ci-dessus est correcte pourvu que la forme des suies soit *quasi* sphérique, que m soit proche de 1 et que la taille des particules soit très petite devant la longueur d'onde. Dans notre cas les particules de carbone s'avèrent être de l'ordre du nm. Des expériences

(Modest, 2003) ont montré que le coefficient d'absorption peut également s'écrire de façon empirique sous la forme de l'équation eq. 1.6-15.

$$k_\lambda = \frac{C f_\nu}{\lambda^a} \quad \text{eq. 1.6-15}$$

où C et a sont des paramètres empiriques. Cette formulation ne peut être qu'approximative puisque l'indice optique varie avec la longueur d'onde. Plusieurs valeurs du paramètre a , ont été mesurées pour différentes flammes de combustion, valeurs comprises entre 0,7 et 2,2. Des études précédentes ont expliqué que la divergence de ces valeurs est la conséquence de la variation de la taille des particules. La théorie de Lorenz-Mie montre que le paramètre a augmente avec la taille des particules mais cela ne suffit pas à expliquer une telle dispersion dans les valeurs de a . Millikan a étudié la dépendance de l'exposant vis-à-vis de la composition chimique des suies, a serait proportionnel au ratio carbone/hydrogène des suies (Milikan, 1961). Lee et Tien (Lee & Tien, 1983) ont également calculé le coefficient d'absorption pour plusieurs tailles de particules sphériques et cylindriques en appliquant la théorie de la dispersion (ce qui traduit la dépendance vis-à-vis de la longueur d'onde des indices n et k en les exprimant en fonction des densités des électrons libres et liés). Aujourd'hui, le fait de négliger la diffusion est clairement remis en cause. Ainsi, de nombreuses méthodes modélisent maintenant la diffusion simple, ce qui suffit pour les milieux optiquement fins (Pegoraro & Parker, 2009). Pour les milieux semi-transparents, il faudrait prendre en compte la diffusion multiple entre particules mais cela alourdit grandement les calculs.

1.6.3.2 Théorie de Mie et Approximation de Rayleigh

La théorie de Mie est fondée sur la résolution des équations de Maxwell et utilise l'hypothèse de particules sphériques de taille quelconque. Les propriétés diffusantes peuvent être déterminées grâce à la théorie de Lorenz-Mie d'une particule sphérique homogène dont on pourra trouver les détails dans l'ouvrage de Bohren et Huffman (Bohren & Huffman, 1983). La diffusion est prise en compte via les fonctions S_1 et S_2 décrivant la diffusion d'une onde électromagnétique (Lorenz, 1890; Mie, 1908) :

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta)) \quad \text{eq. 1.6-16}$$

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n(\cos \theta) + b_n \pi_n(\cos \theta)) \quad \text{eq. 1.6-17}$$

Les fonctions π_n et τ_n sont exprimées en fonction des polynômes de Legendre P_n avec

$$\pi_n = \frac{P_n(\cos \theta)}{\sin \theta}, \tau_n = \frac{dP_n(\cos \theta)}{d\theta} \quad \text{et, } a_n \text{ et } b_n \text{ sont appelés les coefficients de Lorenz-Mie.}$$

Présentons maintenant les résultats significatifs dans l'approximation de Rayleigh, qui concerne les petites particules et simplifie grandement la théorie de Mie. On peut introduire un paramètre de taille x , défini eq. 1.6-18, qui dépend du diamètre D_p de la particule et de la longueur d'onde incidente λ .

$$x = \frac{\pi D_p}{\lambda} \quad \text{eq. 1.6-18}$$

Dans le cas où $x \ll 1$, c'est-à-dire que la longueur d'onde incidente est grande devant le diamètre de la particule sphérique considérée, on peut écrire l'approximation de Rayleigh pour les sections efficaces définies précédemment, qui deviennent les équations eq. 1.6-19 et eq. 1.6-20.

$$C_a = \frac{\pi^2 \cdot D_p^3 \cdot E(m)}{\lambda} \quad \text{eq. 1.6-19}$$

$$C_s = \frac{2\pi^5 \cdot D_p^6 \cdot F(m)}{3 \cdot \lambda^4} \quad \text{eq. 1.6-20}$$

La section efficace d'extinction s'écrit alors :

$$C_{ext} = C_a + C_s. \quad \text{eq. 1.6-21}$$

Dans ces expressions, $E(m)$ et $F(m)$ sont deux fonctions qui dépendent de l'indice complexe m de la matière :

$$E(m) = -Im\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right) \text{ et } F(m) = \left|\frac{m^2-1}{m^2+2}\right|^2. \quad \text{eq. 1.6-22}$$

Cette première approximation, qui nécessite de remplacer l'agrégat de suie par une sphère équivalente dans le calcul, peut ne pas être satisfaisante (comme pour les suies de flamme). On peut cependant appliquer la théorie de Mie dans l'approximation de Rayleigh aux particules primaires qui composent ces agrégats. Puisque ceux-ci ont un diamètre de l'ordre de 10 nm, ce qui, en considérant une longueur d'onde d'étude de plusieurs centaines de nm, le critère imposé par le paramètre de taille x est respecté.

1.6.3.3 Transfert radiatif dans un milieu semi-transparent

1.6.3.3.a Définition

Un milieu ne pouvant être assimilé comme transparent (absorption nulle) ou opaque (transmission nulle) est qualifié de semi-transparent. Il a la particularité de diffuser le rayonnement lorsque celui-ci traverse un élément de volume (nuage de particules, etc). Le rayonnement thermique fait donc intervenir des phénomènes volumiques contrairement au transfert radiatif entre corps opaques où les échanges sont modélisés à l'échelle des surfaces. Le rayonnement transmis se propage au sein du volume de milieu semi-transparent et subit les processus d'émission, absorption et diffusion (cf. figure 1.6-4).

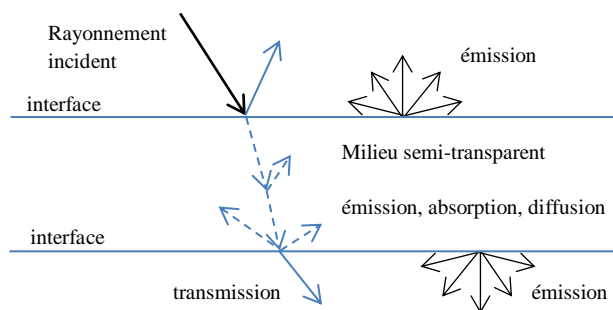


Figure 1.6-4 Rayonnement thermique d'un milieu semi-transparent

1.6.3.3.b Equation du transfert radiatif

L'équation du transfert radiatif (ETR) est une équation de bilan de type équation de Boltzmann. Elle est cependant beaucoup plus simple que cette dernière ; les particules n'interagissent pas entre elles, mais avec des diffuseurs-absorbeurs fixes. Il en résulte une équation linéaire, beaucoup plus simple à étudier que l'équation de Boltzmann. La grandeur fondamentale utilisée ici pour modéliser le rayonnement thermique est la luminance spectrale L et nous nous placerons en régime stationnaire.

L'interaction d'un rayon incident avec un milieu semi-transparent donne naissance aux phénomènes de réflexion, réfraction et diffraction qui sont directement dépendant des propriétés optiques des particules (taille, nombre etc.).

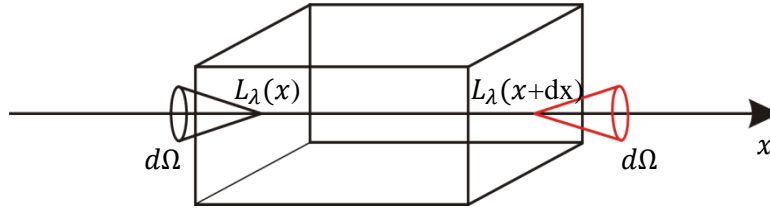


Figure 1.6-5 Bilan de puissance radiative à travers un élément de volume dV

Ecrivons le bilan radiatif d'un élément de volume dV (cf. figure 1.6-5) en considérant les hypothèses suivantes :

- la diffusion est négligeable ;
- l'équilibre thermodynamique local est atteint.

Nous n'avons plus qu'à prendre en compte :

- l'énergie émise par le volume élémentaire dV à la longueur d'onde λ selon la direction x par émission spontanée du milieu semi-transparent à l'équilibre thermodynamique local. Selon cet équilibre, il est possible de définir dans l'élément de volume une température unique où il règne un rayonnement d'équilibre *i.e.* celui d'un corps noir à la température $T(x)$ locale, et dont la luminance est donnée par la loi de Planck : $\kappa_\lambda(x) \cdot L_\lambda^0(T(x))$. Cette émission locale du rayonnement est isotrope et vient, de ce fait, renforcer le rayonnement dans la direction étudiée.
- l'énergie absorbée par le volume élémentaire dV , selon \vec{x} et dans un angle solide $d\Omega$. D'après la loi de Beer-Lambert précédemment énoncée (eq. 1.6-9). Cette contribution vaut $\kappa_\lambda(x) \cdot L_\lambda(x)$.

L'équation de transfert radiatif s'écrit alors :

$$\frac{DL_\lambda(x)}{Dx} = \frac{dL_\lambda(x)}{dx} = \text{énergie émise} - \text{énergie absorbée} \quad \text{eq. 1.6-23}$$

$$\frac{dL_\lambda(x)}{dx} = \kappa_\lambda(x) \cdot L_\lambda^0(T(x)) - \kappa_\lambda(x) \cdot L_\lambda(x) \quad \text{eq. 1.6-24}$$

L'ETR avec prise en compte de la diffusion est fournie en Annexe 2.

1.7 Synthèse

Ce premier chapitre dresse un état des lieux des notions nécessaires à l'étude des produits de détonation. Concernant les équations d'état, les nombreuses recherches effectuées dans ce domaine ont abouti à l'élaboration d'un grand nombre de formulations à caractère plus ou moins théorique ou empirique. Malheureusement aucune d'elles ne s'est révélée être entièrement satisfaisante. Elles contiennent, pour la plupart un grand nombre de paramètres, ajustés grâce à une base de données expérimentales. Leur domaine de validité est donc limité à des états thermodynamiques spécifiques. Par conséquent, pour une application donnée, il convient de bien vérifier la validité de l'équation d'état utilisée. Aujourd'hui, les équations d'état macroscopiques sont de plus en plus identifiées sur des calculs thermochimiques détaillés où interviennent à la fois les espèces gazeuses et condensées comme le carbone. Ce dernier est présent sous plusieurs phases qui dépendent du ratio C/H de l'explosif et qui évolue le long de la détente isentropique des produits de détonation. Afin de caractériser cette évolution, nous pouvons choisir une composition riche en TNT fortement productrice de carbone solide et une nitramine *quasi*-pure (hexogène ou octogène) que nous savons peu productrice de carbone.

Pour ces deux explosifs, il faut définir la limite de validité à basse pression à la fois des équations d'état implémentées dans le code de calcul thermochimique SIAME et de l'équation JWL utilisée dans les codes de calcul hydrodynamique. Pour cela, nous devons mettre au point une méthode expérimentale avec les métrologies appropriées afin d'acquérir simultanément plusieurs caractéristiques de détonation (vitesse de choc, pression, température, composition chimique des produits de détonation).

Chapitre 2 Etude expérimentale

2.1 Introduction

L'étude expérimentale a pour objectif l'obtention de nouvelles données thermochimiques afin de valider les équations d'état BKW et JWL utilisées pour modéliser la détente des produits de détonation. Nous présentons dans cette partie, différentes méthodes expérimentales permettant de caractériser ce phénomène et les métrologies qui leur sont associées. Une discussion sur ces différentes techniques est faite pour expliquer le choix de la méthode d'adaptation d'impédance instrumentée avec la radio-interférométrie et la spectrométrie d'émission. Le dispositif expérimental qui en résulte et ses évolutions sont ensuite décrits en détail. Dans un dernier paragraphe, les mesures sont présentées et analysées.

2.2 Méthodes expérimentales de validation des équations d'état

L'expérience est incontournable pour mettre au point et valider les modèles physiques implémentés dans les codes numériques, puis pour les affiner, de manière à profiter au mieux des progrès des calculateurs. La validation, et surtout, la détermination des paramètres propres aux équations d'état pour chaque composition sont souvent effectuées expérimentalement bien qu'aujourd'hui le recours aux codes de calcul thermochimique est de plus en plus récurrent. Par ailleurs, notons que ces codes utilisent eux aussi des équations dont la validité doit être évaluée. Plusieurs méthodes existent pour déterminer les performances et propriétés des explosifs solides. La mesure de la vitesse de projection de plaque accélérée par la détente des produits de détonation ou encore des mesures de dégagement de chaleur grâce à un dispositif calorimétrique (Pepkin, 1997) en sont des exemples. Mais le test le plus souvent utilisé est celui du relèvement de cylindre pour lequel une charge explosive est placée dans un cylindre métallique, couramment en cuivre (Lan & Hung, 1993; Scilly, 1995; Catanach, 1999; Elek, 2015). La majorité de ces expériences fait intervenir des interactions d'onde entre l'explosif et des matériaux inertes. La transmission d'un front de détonation à un matériau connexe est ainsi détaillée dans un premier temps.

2.2.1 Interaction explosif-matériau connexe

Le phénomène de la transmission d'une onde de détonation à un milieu inerte est synthétisé dans l'ouvrage de Thouvenin (Thouvenin, 1997). Le problème est alors différent de celui de la transmission d'une onde de choc ordinaire entre deux matériaux inertes (ce qui reviendrait à l'intersection de la polaire de choc du matériau adjacent avec l'isentrope des produits de détonation à l'équilibre). En effet, dans le cas d'une détonation, le front de choc est couplé à une zone de réaction, suivie par des détentes. Ces dernières sont transmises, juste après le front, au milieu adjacent. Elles auront une forte influence sur la propagation du choc transmis. La transmission d'une onde de détonation est ainsi plus complexe que dans le cas d'une onde simple car elle amène deux nouveaux aspects : la modification de la cinétique chimique par l'onde réfléchi à l'interface et la modification de l'évolution du choc avec la transmission des détentes internes à la zone de réaction.

Considérons à titre d'exemple, le cas monodimensionnel d'une onde de détonation plane se propageant à la vitesse D . Le principe de la transmission d'une détonation en choc dans un milieu inerte gazeux ou solide est explicité sur le diagramme de marche de la figure 2.2-1.

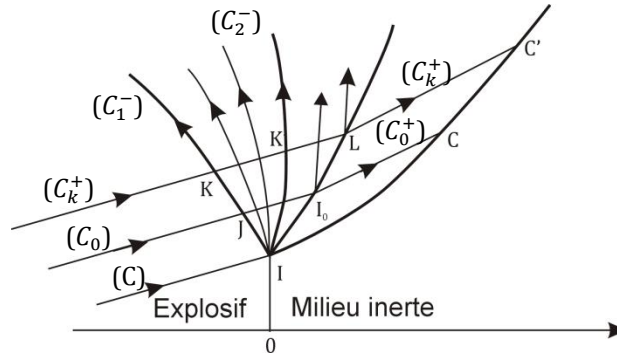


Figure 2.2-1 Transmission d'une onde de détonation dans un milieu inerte

L'onde de détonation (C) arrive au niveau de l'interface au point I et transmet un choc dans le milieu inerte. Suivant l'impédance de ce dernier, l'onde (C^-) est réfléchiée en un faisceau de détente ou un choc. Quelle que soit la nature de l'onde réfléchiée (C^-), elle influe localement sur la température et par conséquent modifie la vitesse de réaction. Si (C^-) est un choc, elle chauffe le milieu et augmente la vitesse de réaction. S'il s'agit d'une détente, elle refroidit le milieu et ralentit les réactions chimiques. Les ondes de détente (C^+), qui suivent le front, vont également être transmises au milieu inerte sous forme de détentes (C_k^+). Celles-ci vont rattraper le choc primaire et le faire ralentir.

Dans le cadre de cette étude, nous souhaitons caractériser l'isentrope de détente des explosifs CHON. Les milieux inertes, au contact de ces explosifs, devront donc être d'impédance plus faible que celle des produits de détonation pour qu'un faisceau de détentes soit réfléchi au sein de ces derniers. Des cibles solides en PMMA et des cibles gazeuses peuvent donc être utilisées. L'intérêt des cibles gazeuses est de détendre les produits de détonation à des pressions inférieures à 100 kbar. Traitons séparément ces deux cas.

Dans le cas du PMMA, un choc est transmis et l'onde réfléchiée est un faisceau de détentes centré en I (cf. figure 2.2-2). Les réactions sont faiblement ralenties.

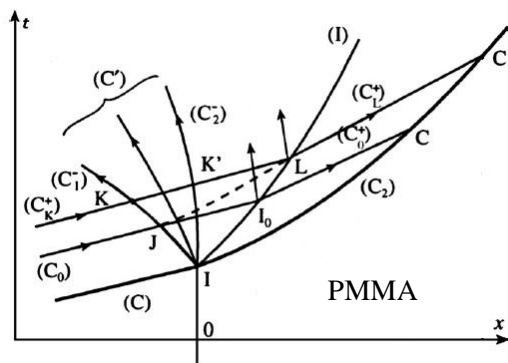


Figure 2.2-2 Transmission d'une onde de détonation dans du PMMA (Sollier, *et al.*, 2016)

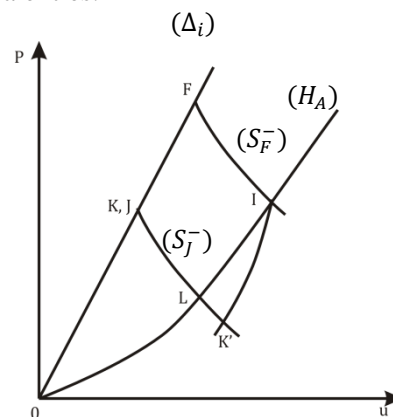


Figure 2.2-3 Diagramme P-u

Sur la figure 2.2-2, le front de choc (C) et l'onde (C_0) porteuse de l'état CJ délimitent la zone de réaction. Sur le diagramme ($P-u$) de la figure 2.2-3, l'état de choc incident est l'état F au niveau du front de détonation. L'état initial I , à l'interface, est déterminé par l'intersection entre la polaire du milieu adjacent (H_A) et l'isentrope principale (S_F^-). Les détentes transmises peuvent ici être

considérées comme des ondes simples. En effet, le rapport $\rho c/(\rho_0 w)$ définit la nature et l'amplitude de l'onde réfléchi ; w est une grandeur qui a la dimension d'une vitesse et $w = D + udD/du$. Pour les milieux denses ce rapport est proche de 1 et l'amplitude du faisceau réfléchi est négligeable devant celle du faisceau incident. Les états de l'interface sont donc situés sur la polaire (H_A). La caractéristique de l'onde (C_0) traverse une zone avec des réactions en cours ce qui n'est pas le cas de la caractéristique (C_K^+) plus aisée à traiter. L'intervalle de temps séparant les points J et K est négligeable vis-à-vis du gradient des détente auxquelles appartient (C_K^+) ; ces points correspondent donc à des états *quasi* identiques. Pour un milieu dense comme le PMMA, la variation d'entropie est faible le long de (C_K^+), on peut donc utiliser l'isentrope (S_J^-) pour déterminer le point L, intersection entre (C_K^+) et la polaire (H_A). Le profil de vitesse de l'interface explosif/PMMA, illustré figure 2.2-4, est par conséquent constitué d'un pic à partir duquel la vitesse décroît fortement jusqu'à l'état L. Cette décroissance devient ensuite plus faible.

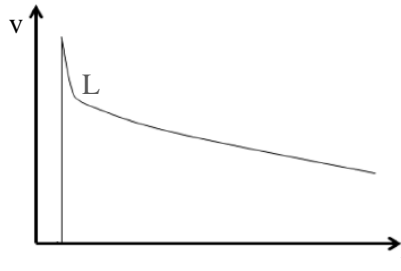


Figure 2.2-4 Profil de vitesse matérielle dans une cible dense (Sollier, *et al.*, 2016)

Pour les milieux denses, il est possible d'utiliser une transmission simplifiée. La phase de ralentissement initial du choc transmis se termine à l'état L, état qui correspond à l'intersection de la polaire (H_A) avec l'isentrope (S_J^-). Ainsi, une fois l'influence de la zone de réaction terminée, il s'agit d'une transmission de choc ordinaire transportant l'état CJ suivi de détente. Pour ces milieux, l'écart entre cette intersection et l'état réel est négligeable ; on verra que ce n'est pas le cas pour les gaz.

Dans le cas des cibles gazeuses, du fait de la très faible impédance du gaz par rapport à celle de l'explosif, il s'agit d'un cas particulier de détente réfléchi. D'une part, la détente sera bien plus forte, de quelques centaines de kilobars à quelques kilobars, ce qui portera la zone de réaction à des températures beaucoup plus basses que dans le cas du PMMA. Ces ondes vont refroidir cette zone de réaction et inhiber les réactions chimiques, les simulations montrent alors qu'une couche d'explosif reste imbrûlée. Ainsi, malgré l'aspect thermique, une fine couche d'explosif est susceptible de ne pas brûler en surface. D'autre part, les ondes de détente transmises sous forme (C_1^+) sur la figure 2.2-5 ne peuvent être approximées par des ondes simples comme pour les milieux denses. En effet, dans le cas des gaz, le rapport $\rho c/(\rho_0 w)$ est supérieur à 1. Les ondes de détente (C_1^+) rattrapent le front de choc et se réfléchissent donc en ondes de compression. Le profil de vitesse d'interface obtenu figure 2.2-6 est alors constitué d'une faible augmentation de vitesse suivie d'une phase de décroissance lente. Si le milieu adjacent s'avère être du vide, la vitesse augmentera jusqu'à une valeur asymptotique.

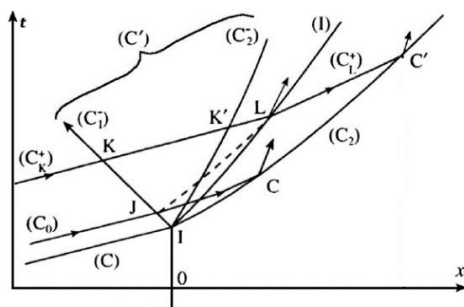


Figure 2.2-5 Transmission d'une onde de détonation dans une cible gazeuse (Sollier, *et al.*, 2016)

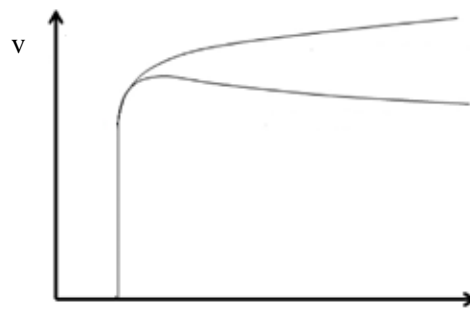


Figure 2.2-6 Profil de vitesse matérielle dans une cible gazeuse (Sollier, *et al.*, 2016)

La transmission d'une onde de détonation dans un milieu inerte a été explicitée dans le cas de cibles avec une impédance plus faible à celle des produits de détonation. Cette théorie est largement utilisée pour l'analyse des expériences présentées dans les sections 2.2.2, 2.2.3 et 2.2.4.

2.2.2 La projection frontale de plaque par explosif

En 1945, Goranson suggère de déterminer la pression de détonation à partir de la mesure de la vitesse de projection frontale d'une plaque de métal par explosif dont la configuration est illustrée figure 2.2-7 (Goranson, 1945). Cette méthode a ensuite été améliorée par Deal et Gibbs (Deal, 1957; Gibbs & Popolato, 1981). Le principe de cette technique consiste à placer une plaque de métal au contact d'une charge d'explosif amorcée plan (cf. figure 2.2-7). Un choc est alors transmis dans la plaque et un faisceau de détentes est réfléchi dans les produits de détonation comme illustré sur le diagramme de marche de la figure 2.2-8. Les grandeurs cinématiques et thermodynamiques transmises au revêtement métallique sont déterminées en écrivant l'égalité des vitesses matérielles et des pressions de part et d'autre de l'interface explosif/métal.

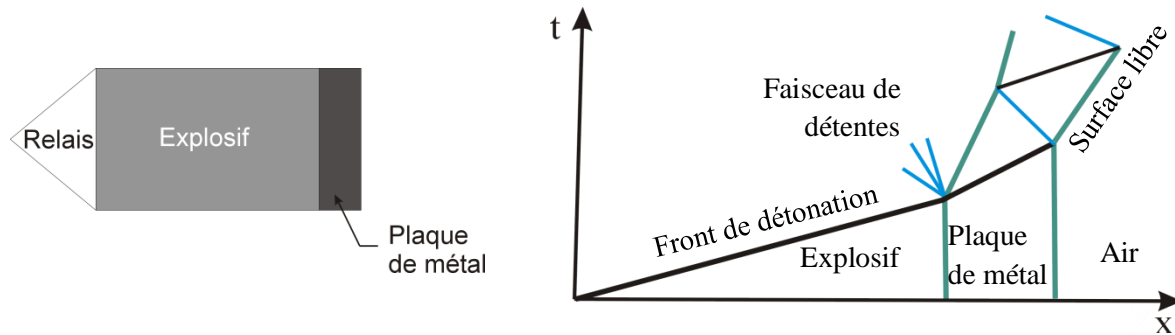


Figure 2.2-7 Configuration de la projection de plaque par explosif

Figure 2.2-8 Schéma simplifié des interactions d'onde entre l'explosif la plaque de métal et l'air

En 2014, Lorenz revisite la mesure de la vitesse de projection de plaque avec la DAX (The Disc Acceleration eXperiment) (Lorenz, 2014). Ici, la détonation d'un assemblage de plusieurs échantillons du même explosif d'un diamètre d'une dizaine de millimètres propulse une plaque d'aluminium ou de cuivre épaisse de quelques centaines de microns (cf. figure 2.2-9). La vitesse de projection du disque, observée figure 2.2-10, n'est plus mesurée par chronométrie mais grâce à des sondes laser PDV (Photon Doppler Velocity). Une analyse approfondie de la vitesse de la plaque permet la détermination de la pression de Chapman Jouguet et la calibration d'une équation d'état.

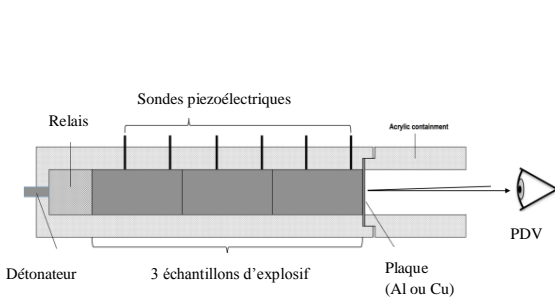


Figure 2.2-9 Configuration expérimentale de la méthode DAX (Lorenz, 2014)

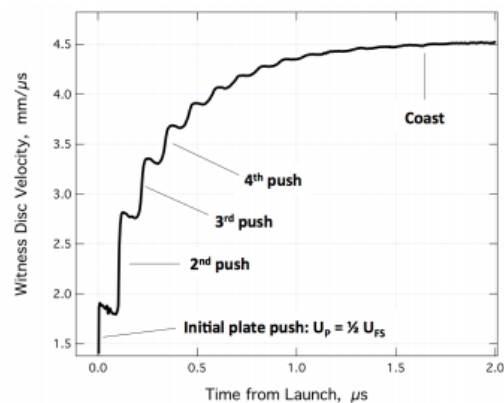


Figure 2.2-10 Vitesse de propagation de plaque par mesure PDV (Lorenz, 2014)

2.2.3 Le relèvement de cylindre

Cette configuration a tout d'abord été développée pour comparer les performances balistiques des explosifs (Defourneaux, 1973). Cette expérience mise au point dans les années 1960 (Kury, *et al.*, 1960) a été améliorée depuis par l'évolution des métrologies utilisées. Le montage comprend une cartouche d'explosif d'un diamètre compris entre un et huit pouces (fonction du diamètre critique⁴) et un gainage en cuivre de 10 mm à 1,8 mm d'épaisseur suivant les configurations (*cf.* figure 2.2-11). Selon un processus d'accumulation de chocs, le confinement métallique subit d'abord une phase de compression par le front de détonation puis une accélération due aux détentes et aux compressions successives provenant de la surface libre et de l'interface produits de détonation/revêtement (*cf.* figure 2.2-12). Lorsque la détonation est établie dans la cartouche (vitesse stationnaire), la mise en vitesse du revêtement métallique est mesurée par une caméra à fente (*cf.* figure 2.2-13) ou des sondes interférométriques Doppler-laser (IDL, VISAR...) présentées dans le paragraphe 2.4.1.1. La vitesse de relèvement du cuivre est ensuite utilisée pour le calage des équations d'état des produits de détonation. Avec ce type de configuration, les produits de détonation se détendent à des taux d'expansion plus grands que ne le permet la projection frontale de plaque. Le cuivre est notamment choisi pour sa très grande ductilité et permet d'explorer des taux d'expansion plus importants qu'avec d'autres matériaux.

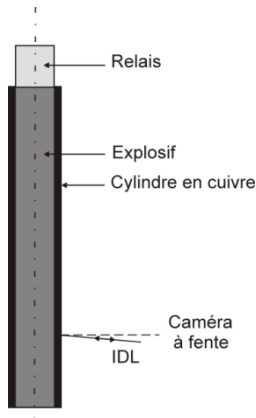


Figure 2.2-11 Configuration expérimentale du relèvement de cylindre



Figure 2.2-12 Expansion d'un cylindre en cuivre (Carion & Servas, 1992)

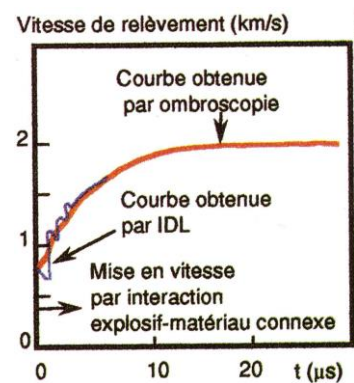


Figure 2.2-13 Vitesse de relèvement du cuivre (Carion & Servas, 1992)

Le test de relèvement du cylindre s'est révélé performant mais ne permet pas de caractériser l'état thermodynamique des produits de détonation en deçà de 30 kbar. De plus, il est particulièrement consommateur en matière explosive (suivant le diamètre critique de la composition explosive) et coûteux en métaux.

2.2.4 La méthode d'adaptation d'impédance

Afin de détendre les produits de détonation à des pressions inférieures à 30 kbar, la configuration explosif/matériau connexe, notamment utilisée pour caractériser la zone de réaction (Zhernokletov, *et al.*, 1969; Pepekin, 1997; Gustavsen, *et al.*, 1999; Sollier, *et al.*, 2016) peut aussi servir à construire les isentropes de détente des explosifs. Deux configurations expérimentales types sont illustrées figure 2.2-14 et figure 2.2-15. L'échantillon d'explosif est amorcé par un relais ou un générateur d'onde plane ; la détonation se propage dans la composition explosive et émerge dans un matériau inerte. La méthode expérimentale d'adaptation d'impédance conduit à une courbe

⁴ Diamètre minimal autorisant la détonation de la composition explosive

caractéristique de la surface d'état. Lors d'interactions frontales de l'onde de détonation avec divers milieux de référence, les milieux d'impédance plus faible que celle de l'explosif conduisent à la détermination de points sur l'isentrope de détente issue d'un point au voisinage de l'état CJ. Les milieux d'impédance supérieure (cuivre, aluminium, dural) conduisent à la détermination d'un point de l'adiabatique après rechoc des produits. La mesure de la vitesse matérielle à l'interface explosif/inerte est effectuée par ombroscopie, ou via différents interféromètres tels que celui de Fabry-Perot, le VISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector), le système PDV ou encore le radio-interféromètre. L'ensemble de ces moyens de mesures est décrit dans le chapitre 2.4.1.

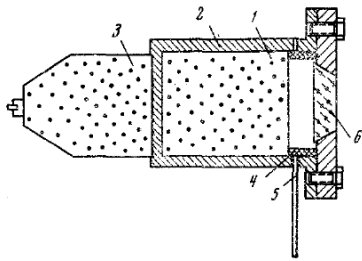


Figure 2.2-14 Configuration du montage de Zubarev (1969)

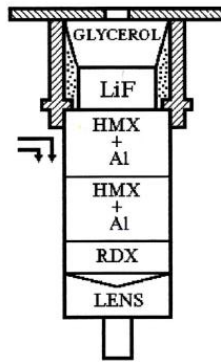


Figure 2.2-15 Configuration du montage de Pepekin (Pepekin, 1997)

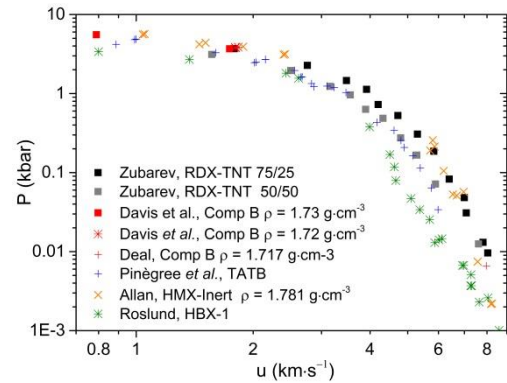


Figure 2.2-16 Points expérimentaux sur les isentropes de différentes compositions explosives

Quelques points de mesure effectués pour diverses compositions explosives sont illustrés figure 2.2-16. La gamme de pression d'intérêt s'étend souvent de 500 kbar à 0,1 kbar. Pour détendre les produits de détonation à des pressions inférieures à 20 kbar, de l'eau et des cibles gazeuses en argon ou en air sont alors utilisées.

Pepekin *et al.* utilisent également du bromoforme, un matériau qui leur sert d'indicateur de température. A partir de la mesure de la température, ils accèdent alors à l'évolution de la pression correspondante grâce à la relation (eq. 2.2-1) établie pour des explosifs solides.

$$T (K) = (237 \pm 26) + (112 \pm 1)P(GPa) \quad \text{eq. 2.2-1}$$

Le mécanisme d'interaction avec l'onde de choc transmise dans le bromoforme et les ondes de détente qui le suivent est illustré dans le diagramme de figure 2.2-17. Ces ondes de détente (C^+) se propagent à la vitesse $u + C$. Puisque $u + c > D_{choc}$, les ondes (C^+) rattrapent le front de choc à partir d'un certain temps. Dans un milieu dense, les détente forment approximativement un réseau d'ondes simples qui implique une vitesse $u + C$ constante le long de chaque caractéristique. Cette dernière est alors une droite dans le diagramme x-t. A partir de l'évolution temporelle de la pression derrière le choc dans le bromoforme, nous pouvons accéder aux paramètres à l'interface explosif/cible.

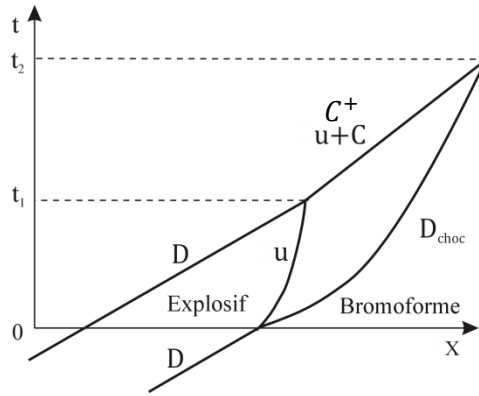


Figure 2.2-17 Diagramme x-t permettant de calculer les paramètres à l'interface explosif/bromoforme

Nous avons la relation eq. 2.2-2.

$$\int_0^{t_1} u dt + (u + C)(t_2 - t_1) = \int_0^{t_2} D_{choc} dt \quad \text{eq. 2.2-2}$$

La vitesse du choc D_{choc} , celle du son C et la vitesse matérielle u dans le bromoforme sont calculées à partir des équations eq. 2.2-3 et eq. 2.2-4.

$$D_{choc} = 0,295 + 1,835u \quad \text{eq. 2.2-3}$$

$$C = 0,981 + 0,204P - 2,36 \times 10^{-3}P^2 \quad \text{eq. 2.2-4}$$

Le diagramme x-t de la figure 2.2-18 est discrétisé figure 2.2-19. Les temps τ_i pour lesquels les pressions p_i sont atteintes à l'interface sont déterminés grâce à l'équation (eq. 2.2-2) pour laquelle l'intégration est remplacée par une sommation (eq. 2.2-5).

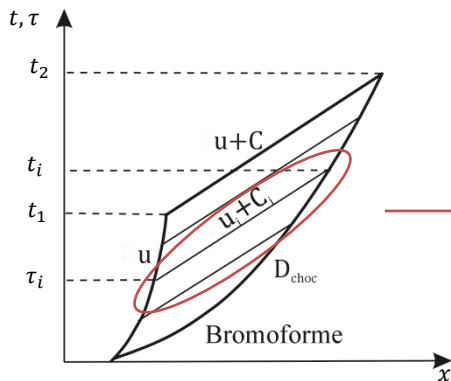


Figure 2.2-18 Discrétisation du diagramme x-t à l'interface explosif/bromoforme

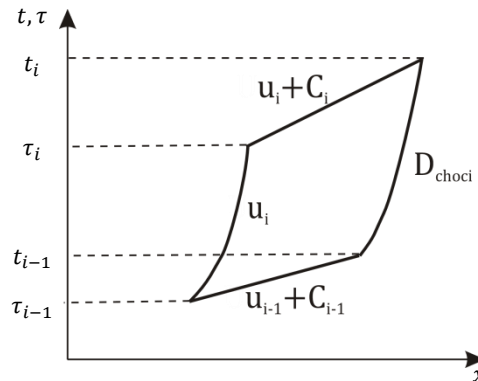


Figure 2.2-19 Discrétisation du diagramme x-t à l'interface explosif/bromoforme

$$\tau_i = \frac{t_i(u_i + C_i) - u_i\tau_{i-1} - D_{choci}(t_i - t_{i-1}) - (u_{i-1} + C_{i-1})(t_{i-1} - \tau_{i-1})}{C_i} \quad \text{eq. 2.2-5}$$

L'emploi du bromoforme n'étant pas autorisé au CEA Gramat, cette méthode qui permet de déterminer la température n'est pas directement applicable. La mesure de l'évolution de la vitesse du choc dans les cibles devrait également permettre d'accéder aux conditions à l'interface. Cette méthode pourra donc être utilisée dans le cas des cibles solides mais elle ne sera pas applicable dans le cas des cibles gazeuses.

2.2.5 Synthèse

Les lois d'état des produits de détonation, notamment JWL, sont identifiées pour reproduire les résultats expérimentaux du test du relèvement de cylindre. Cependant pour caractériser l'isentropique de détente des produits de détonation pour des pressions inférieures à 10 kbar, la méthode expérimentale d'adaptation d'impédance est plus adaptée.

2.3 Les compositions explosives à l'étude

Pour les différents essais, des charges explosives à base de tolite, d'hexogène et d'octogène sont utilisées. Les charges explosives riches en TNT fournissent une grande quantité de carbone condensé. Nous avons donc sélectionné un coulé fondu à base de TNT et d'hexogène et un pressé d'octoviton pour lequel différentes densités initiales seront testées. L'objectif est alors de tenter d'étudier l'influence de la balance en oxygène sur la production de particules de carbone. Pour ces deux explosifs, la validité des équations d'état utilisées pour la modélisation des produits de détonation sera évaluée.

2.3.1 La Composition B ou hexolite

Cette composition, fabriquée par Nexter Munitions, est un coulé fondu formulé à partir des composants purs RDX et TNT. Sa masse volumique est égale à $1731 \pm 5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et sa composition, en pourcentage massique est : 59,5 % de RDX, 39,5 % de TNT et 1% de cire. Les mélanges RDX/TNT ont différentes appellations dans la littérature. Nous retrouvons ainsi le terme anglais cyclotol ou encore celui de Composition B pour les mélanges auxquels 1 % de cire a été ajoutée. L'équation d'état utilisée pour les produits de détonation dans les codes de calcul hydrodynamique est l'équation JWL dont les paramètres présents dans la littérature (Dobratz & Crawford, 1985) sont explicités dans la table 2.3-1.

Table 2.3-1 Paramètres JWL de la littérature pour la Composition B (Dobratz & Crawford, 1985)

	ρ_0 kg·m ⁻³	P kbar	D km·s ⁻¹	A kbar	B kbar	C kbar	R_1	R_2	ω
Comp B	1717	295	7,980	5242	76,78	10,82	4,2	1,1	0,34

2.3.1 L'octoviton

La poudre d'octoviton est constituée, en pourcentage massique de 96 % d'octogène et de 4 % de viton (*cf.* figure 2.3-2). Cette poudre à mouler est utilisée classiquement au CEA Gramat pour produire des blocs d'octoviton à une densité de 1,86 par compression isostatique. A l'aide d'une presse 300 tonnes uniaxiale, illustrée figure 2.3-1, les échantillons sont comprimés à des densités plus faibles. Nous étudierons dans un premier temps l'octoviton pressé à la densité 1,86 puis des échantillons de densité 1,5, 1,2 (*cf.* figure 2.3-3) et enfin de la poudre d'octoviton de densité 1,0. En-deçà de la densité 1,2, la cohésion des échantillons n'est plus assurée et leur usinage est impossible.



Figure 2.3-1 Presse 300 tonnes du CEA/Gramat



Figure 2.3-2 Poudre d'octoviton



Figure 2.3-3 Echantillons d'octoviton de densité 1,19 (droite), 1,47 (centre) et 1,86 (gauche)

L'équation d'état utilisée pour les produits de détonation dans les simulations hydrodynamiques est également l'équation JWL. Puisqu'il s'agit d'une composition maison, les paramètres de cette équation ne sont pas disponibles dans la littérature. En revanche, une composition très proche de notre octoviton est la composition américaine LX10 (HMX-Viton A 95:5) et pour laquelle des paramètres figurent dans la littérature (Dobratz & Crawford, 1985). Aucun paramètre d'équation d'état n'est disponible pour les compositions d'octoviton aux densités inférieures.

Table 2.3-2 Paramètres JWL de la littérature pour le LX10 (Dobratz & Crawford, 1985)

	ρ_0 kg·m ⁻³	P kbar	D km·s ⁻¹	A kbar	B kbar	C kbar	R_1	R_2	ω
LX-10	1865	375	8,882	8807	183,6	12,96	4,62	1,32	0,38

2.4 Choix des métrologies

Les phénomènes brefs et intenses, que nous souhaitons observer et quantifier lors d'expériences dynamiques, sont peu courants en physique expérimentale. Ils nécessitent des diagnostics spécifiques. Ces expériences sont monocoups : au cours d'une expérience utilisant l'explosif, le montage expérimental (le matériau-cible et, souvent, une partie du dispositif de mesure) est détruit. Un même objet ne peut donc pas être utilisé pour plusieurs essais, ce qui impose une fiabilité optimale des métrologies.

2.4.1 Mesures de déplacement du choc

2.4.1.1 La vélocimétrie

La mesure en continu de la vitesse matérielle se fait par interférométrie, basée sur l'effet Doppler : lorsqu'un laser monomode éclaire une surface en mouvement, la longueur d'onde de la lumière réfléchie subit un décalage proportionnel à sa vitesse. Deux méthodes ont été développées à partir des années 70 : le VISAR et l'IDL (Mercier, *et al.*, 1993).

Le VISAR, mis au point aux États-Unis, utilise un interféromètre de Michelson et Morley pour mesurer l'accélération d'une surface. La vitesse matérielle s'en déduit par intégration temporelle. L'IDL est une autre technologie qui a été beaucoup utilisée dans les expériences de détonique. Elle nécessite l'utilisation de caméras à balayage de fente. Mise au point au CEA en 1968, elle permet d'enregistrer directement la vitesse de déplacement en fonction du temps, à l'aide d'un interféromètre de Perot-Fabry (Durand & Laharrague, 1970). Les lasers utilisés peuvent être de type continu (laser VERDI à argon), ou pulsé (laser BMI à colorant, ou laser YAG Continuum)

En 2004, une nouvelle technique dénommée vélocimétrie hétérodyne (VH), développée par le laboratoire américain Lawrence Livermore, fait son entrée dans les métrologies utilisées en détonique (Strand, *et al.*, 2004). Cette évolution vers la VH a rapidement touché tous les aspects de la mesure des vitesses par effet Doppler en ajoutant une plus-value très importante, principalement due à la grande sensibilité du système et à sa grande dynamique (Mercier, *et al.*, 2008).

Ces mesures nécessitent toutes une surface miroir sur laquelle le faisceau laser incident se réfléchit. La mesure de vitesse matérielle à la surface d'un explosif est par conséquent réalisée en ajoutant une fine épaisseur d'aluminium. Récemment, Sollier *et al.* se sont affranchis de cette surface miroir et ont effectué une mesure de vitesse matérielle par PDV (Photon Doppler Velocimetry) directement sur un explosif nu de TATB dans des cibles solides et gazeuses (Sollier, *et al.*, 2016).

2.4.1.2 La radio-interférométrie à 94 GHz

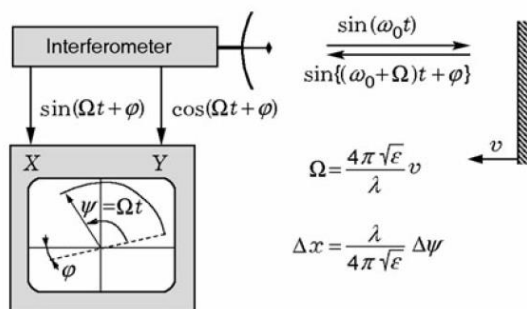


Figure 2.4-1 Principe de fonctionnement du RIF (Bel'skii, *et al.*, 2011)

La majorité des explosifs non métallisés est radio-transparente et autorise l'emploi du radio-interféromètre (RIF) pour des mesures de vitesse de choc. En effet, les signaux émis par ce type d'appareil appartiennent à une gamme de fréquences qui s'étendent de 1 GHz à 100 GHz. Ils s'avèrent peu amortis lorsqu'ils traversent l'explosif et se réfléchissent sur l'onde de choc ou de détonation. Le principe de fonctionnement du RIF est illustré figure 2.4-1. L'objet physique étudié est irradié par un signal harmonique

continu. Lorsqu'une onde de choc ou une onde de détonation se propage dans un explosif, cela engendre un saut de permittivité diélectrique ϵ . Ce saut est lié au changement de masse volumique dans le cas où la discontinuité n'est pas réactive ou à un couplage de phénomènes (saut de masse volumique, ionisation et dissociations dans la zone de réaction,...) dans le cas d'une onde de détonation. Le signal radio-fréquence est alors en partie réfléchi au niveau de la discontinuité en mouvement et reçu par le capteur du RIF avec une fréquence Doppler de décalage Ω et une avance de phase φ par rapport au signal harmonique initial $\omega_0 t$. En sortie du RIF, deux signaux en quadrature en sinus et cosinus sont générés. Il en résulte un interférogramme (*cf.* figure 2.4-2) à partir duquel il est

possible de déterminer le déplacement et la vitesse instantanée de la discontinuité (Bel'skii, *et al.*, 2011).

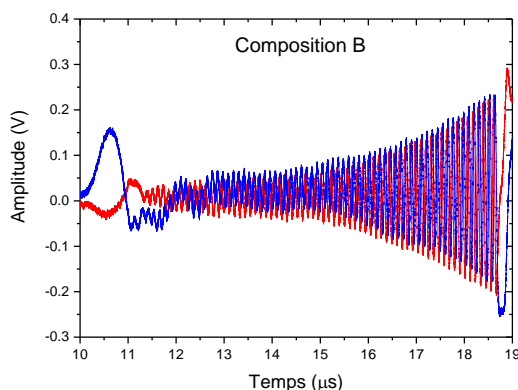


Figure 2.4-2 Exemple de signal RIF pour de la Composition B (n° essai : ZA15051)

Tout d'abord appliquée à la caractérisation des explosifs, cette méthode a été étendue à la mesure de déplacement de choc pour un grand panel de matériaux radio-transparents. Au CEA Gramat cette métrologie est utilisée pour l'étude de la transition choc-détonation pour des explosifs non aluminisés (Chuzeville, 2016) et des polaires de choc des matériaux inertes (Rougier, *et al.*, 2017). Jusqu'ici, seule la propagation du front de choc ou de la détonation était mesurée. Dans les années 1990, Luther (1991) montre la capacité de la radio-interferométrie à acquérir simultanément la vitesse du choc et la vitesse matérielle. La mesure de la vitesse matérielle par radio-interferométrie qui ne nécessite pas l'ajout d'une plaque métallique (VISAR, PDV) suscite un intérêt grandissant. Une comparaison entre les mesures obtenues par VISAR et RIF a été effectuée par Ogorodnikov *et al.* et montre une bonne concordance entre elles (Ogorodnikov, *et al.*, 2012). La mesure de ces deux grandeurs implique la connaissance de la permittivité diélectrique relative du matériau au repos et sous choc.

2.4.1.2.a Permittivités des matériaux utilisés

Le seul paramètre requis pour la mesure par radio-interferométrie est donc la permittivité diélectrique relative du milieu situé en amont de la discontinuité d'intérêt. Un certain nombre de données sont disponibles pour les permittivités diélectriques des matériaux inertes (Lamb, 1996). Pour les gaz, la permittivité diélectrique sera prise égale à 1. Pour le PMMA, la valeur de 2,585 fournie par la littérature est sélectionnée (Lamb, 1996). Il reste cependant difficile de trouver les permittivités diélectriques relatives pour un cas précis puisque cette dernière dépend fortement de la masse volumique du matériau et de la fréquence considérée (Cawsey, *et al.*, 1958). Pour les compositions explosives, ces données sont d'autant plus rares, même si, depuis 2010 un certain nombre d'études émergent sur la mesure de cette permittivité pour des fréquences allant de 30 à 100 GHz. Nous pouvons entre autres citer Barber *et al.* qui ont développé un banc de mesure de permittivité dont ils améliorent sans cesse la précision de mesure (Barber, *et al.*, 2010). Cette méthode donne donc des résultats précis au millième et permet à la fois accès à la partie réelle et à la partie imaginaire de la permittivité diélectrique (Smith, *et al.*, 2017). Un banc de mesure est également disponible depuis 2017 sur le centre du CEA Gramat (Rougier, *et al.*, 2018), mais sa conception n'était pas encore terminée lors de la réalisation des expériences de la thèse. La détermination des permittivités diélectriques relatives pour la Composition B et les différents octoviton comprimés a donc été effectuée par une autre méthode initiée par Tringe (Tringe, *et al.*, 2014). Il s'agit d'une mesure dynamique, sur un édifice de type cartouche, pour laquelle la valeur de la permittivité est déduite en ajustant la vitesse mesurée par radio-interferométrie à celle mesurée par une métrologie de référence.

2.4.1.2.b Mesure de permittivité

Des mesures dynamiques de permittivité diélectrique ont été réalisées pour la *quasi*-totalité des explosifs d'étude. Un essai type de détonation d'une cartouche cylindrique est illustré figure 2.4-3 pour le cas d'un octoviton comprimé de densité 1,49. La permittivité de la composition est ensuite déterminée grâce à la méthode expliquée précédemment. Ce paramètre étant indépendant de la courbure, un essai avec une cartouche de 22 mm de diamètre a été réalisé. La vitesse de détonation stationnaire est mesurée par huit sondes à contact positionnées sur deux génératrices du cylindre et par le RIF. La permittivité diélectrique relative est ensuite ajustée de façon à reproduire la célérité moyenne du choc mesurée par des capteurs piézoélectriques. Ces sondes sont constituées à leur base, d'un matériau piézoélectrique (souvent en quartz). Lors du passage d'une onde de choc, des charges électriques sont générées dans ce matériau et sont enregistrées par un numériseur.

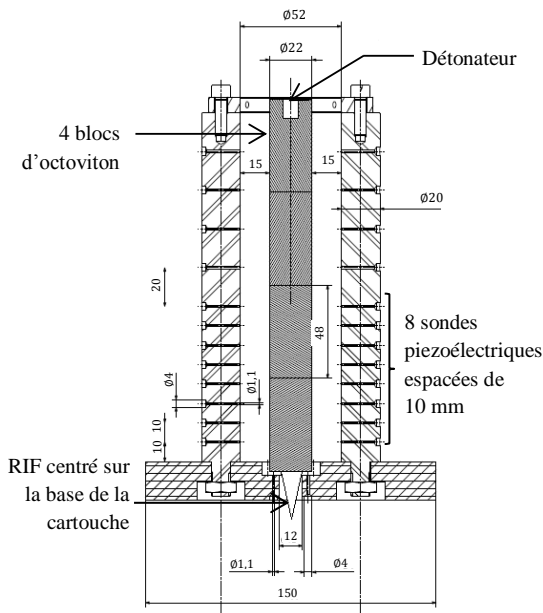


Figure 2.4-3 Représentation schématique d'une cartouche pour mesure de permittivité

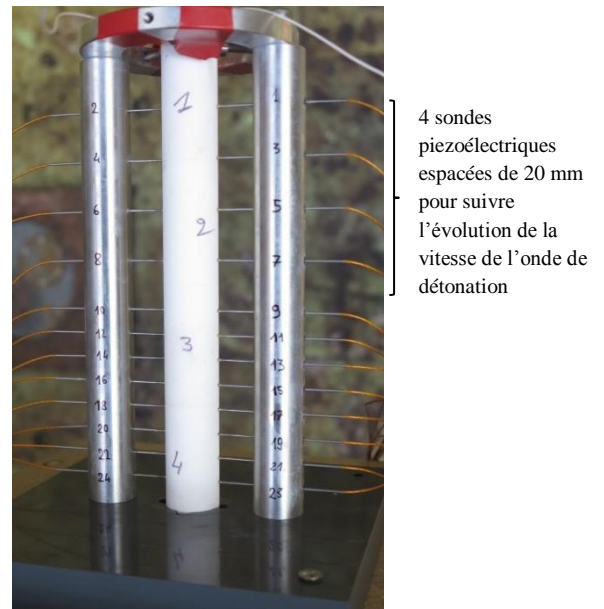


Figure 2.4-4 Vue globale de l'édifice expérimental

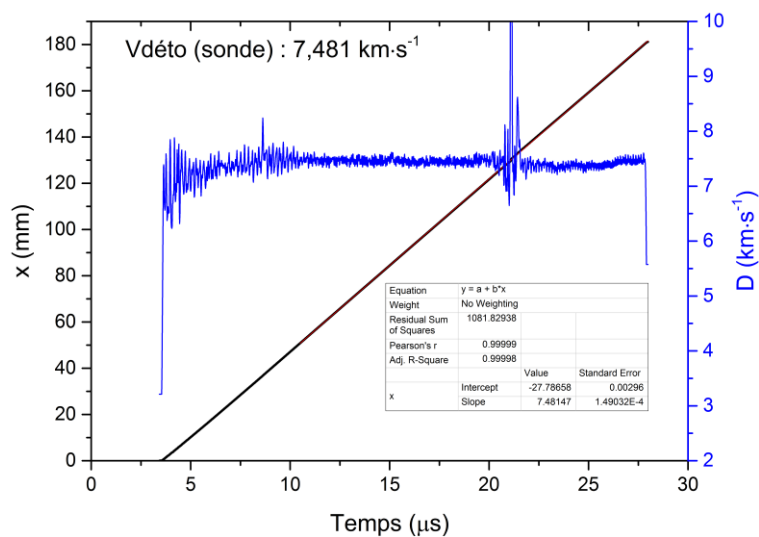


Figure 2.4-5 Trajectoire (courbe noire) et célérité (courbe bleue) expérimentales de l'onde de détonation dans la cartouche d'octoviton de densité 1,47 (n°ZD16056)

La célérité mesurée est de $7481 \pm 100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (cf. figure 2.4-5). Par cette méthode, la permittivité relative obtenues est de $2,74 \pm 0,14$. Pour les octovitons de masses volumiques égales à 1,19 et $1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ce test n'est pas réalisable puisque ces compositions, trop friables, ne peuvent être usinées en cartouche nue. La loi de mélange du modèle de Landau Lifshitz Looyenga (Nelson, 2005) est utilisée :

$$\varepsilon^{1/3} = \vartheta_1 \varepsilon_1^{1/3} + \vartheta_2 \varepsilon_2^{1/3}$$

avec $\varepsilon_1 = 3,42$ la permittivité de l'octoviton de densité 1,86 et $\varepsilon_2 = 1$ la permittivité de l'air, ϑ_1 et ϑ_2 sont les fractions volumiques respectives de chaque composé.

En appliquant ce modèle dans le cas de la densité de 1,49, la permittivité calculée est de 2,76. La variation de vitesse induite par cette différence de permittivité est inférieure à $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Nous pouvons donc raisonnablement appliquer ce modèle pour déterminer la permittivité des poreux de densité 1,19 et 1,00. Les permittivités diélectriques relatives ainsi obtenues sont de 2,34 et 2,07 respectivement. Une comparaison entre les permittivités obtenues grâce à cette méthode dynamique et celles mesurées en 2017 avec le banc dédié est effectuée dans la table 2.4-1. Les écarts relatifs entre les différentes valeurs de ce paramètre pour une composition donnée sont inférieurs à 2 %.

Table 2.4-1 Permittivité diélectrique relative par matériau

Matériaux	Permittivité diélectrique relative (mesure dynamique)	Permittivité diélectrique relative (banc de mesure)
Composition B $\rho_0 = 1732 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$3,27 \pm 0,01^a$	$3,26 \pm 0,41^c$
Octoviton $\rho_0 = 1860 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$3,419 \pm 0,05$	$3,38 \pm 0,80^c$
Octoviton $\rho_0 = 1490 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$2,74 \pm 0,14$	$2,69 \pm 0,55^c$
Octoviton $\rho_0 = 1190 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$2,34^b$	-

^a mesure réalisée par Chuzeville (Chuzeville, 2016)

^b valeur calculée avec la formule de Landau Lifshitz Looyenga

^c mesures réalisées par (Rougier, *et al.*, 2018)

2.4.1.3 Synthèse

Les compositions étudiées étant radio-transparentes, nous avons privilégié la technologie de la radio-interférométrie à 94 GHz qui permet la mesure directe du déplacement d'un choc dans la cible et dans certains cas de la vitesse d'interface. Le radio-interféromètre sera utilisé pour mesurer le déplacement du choc dans des cibles solides mais aussi gazeuses. La principale difficulté reste la connaissance des permittivités diélectriques relatives des différents matériaux utilisés (notamment sous choc) à la fréquence considérée. La mesure par VH sera également mise en œuvre sur explosif nu pour tenter d'offrir un point de comparaison à la mesure par radio-interférométrie.

2.4.2 Caractérisation des suies de détonation et mesure de température

Jusqu'aux années 2000, de par les hautes températures et pressions et des durées effectives très courtes, les technologies ne permettaient pas la mesure directe de l'évolution de la composition des produits de détonation. Cependant, des analyses *post mortem* approfondies des suies ont permis d'améliorer la compréhension du processus de condensation du carbone et de montrer que plusieurs phases sont présentes parmi les suies. Les technologies comme la microscopie électronique, la spectroscopie Raman sont mises en œuvre pour identifier leur structure et leur composition (Chen, *et al.*, 2003). A partir des années 2000, les mesures dynamiques ont fait leur apparition.

2.4.2.1 Le micro synchrotron

Au début des années 2000, les chercheurs du laboratoire russe, l'institut d'hydrodynamique de Lavrentiev, ont commencé le développement d'une technologie utilisant la haute intensité de la radiation synchrotron pour caractériser les processus de l'ordre de la nanoseconde (Aleshaev, *et al.*, 2001; Ten, *et al.*, 2012). Elle permet alors d'enregistrer la dynamique de diffusion des particules (Titov, *et al.*, 2007; Ten, *et al.*, 2014). En parallèle, le laboratoire américain LLNL a développé également cette technologie afin de pouvoir mesurer la taille des particules de carbone dans la zone de réaction de différents explosifs (Bagge-Hansen, *et al.*, 2015). Cette technologie est performante mais est extrêmement coûteuse et non disponible en France pour les explosifs.

2.4.2.2 La pyrométrie

Les métrologies optiques comme la pyrométrie sont souvent utilisées pour déterminer la température de détonation d'un explosif (Leal Crouzet, 1998; Richley & Ferguson, 2017). Le principe de la mesure de température d'un matériau soumis à une onde de choc consiste à mesurer la luminance d'une interface sur une plage de longueurs d'onde donnée. Si l'émissivité du matériau est connue, et si un étalonnage de la mesure de luminance est effectué pour un corps noir de référence, la température recherchée est obtenue grâce à la loi de Planck. L'amélioration des technologies optoélectroniques a conduit à l'élaboration de pyromètres plus rapides à 6 ou 8 voies de mesures (Léal, *et al.*, 1998; Partouche & Banco, 2000). La gamme de températures couverte par le pyromètre à 6 voies du centre de Gramat s'étend de 1500 K à environ 6000 K avec une résolution temporelle de 0,4 ns. Dans le cadre de ces travaux, cette gamme n'est pas contraignante.

2.4.2.3 La spectrométrie

Afin d'identifier les mécanismes moléculaires et atomiques qui régissent la détente des produits de détonation, différentes techniques optiques peuvent être mises en œuvre. Comme nous venons de le voir, la pyrométrie multivoies permet de mesurer une température pour une émission moyennée spatialement mais avec une grande résolution temporelle. Cependant, l'analyse quantitative de ces données peut être compliquée surtout quand un spectre discret est présent dans la région de mesure. Les mesures avec une bonne résolution spectrale fournissent, quant à elles, plus d'informations (température, composition chimique) mais au détriment de la résolution temporelle. Les technologies de spectroscopie sont très sollicitées en astronomie, en physique des plasmas, en combustion et en mécanique des fluides. Il existe plusieurs méthodes de spectroscopie parmi lesquelles on distingue les méthodes actives des méthodes passives. Aujourd'hui, l'utilisation de lasers de plus en plus performants est à l'origine du développement considérable des méthodes actives. Ces processus optiques sont essentiellement fondés sur l'interaction des photons provenant d'une source extérieure avec les molécules du milieu. Les méthodes actives ont comme principal intérêt la possibilité de

réaliser des mesures ponctuelles avec une bonne résolution spatiale et temporelle. Cependant, elles impliquent l'utilisation de lasers de classe 3 ou 4 qui nécessitent une mise en œuvre adaptée, notamment vis-à-vis de la sécurité pyrotechnique. Il existe également la spectrométrie de transmission et d'absorption. Ces méthodes requièrent, elles aussi, une source extérieure. Les méthodes passives sont plus simples d'utilisation mais nécessitent une émission propre. Par contre, le seuil de détection des appareils limite leur utilisation. Les mesures ne peuvent donc être effectuées que sur des molécules qui émettent fortement, ce qui est le cas pour des températures et pressions élevées.

Dans les années 1990, la spectrométrie d'émission est appliquée à l'étude des produits de combustion. Cette méthode se révèle efficace pour ce type de milieu où règne de fortes températures. C'est ainsi que des températures de flamme ont été déterminées par Bailly à partir du CO_2 (Bailly, 1997), en particulier dans le domaine spectral $2380\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, où il est le seul gaz émissif (Person & Sjolín, 1993; Gruzdkov & Gupta, 1998). Toujours dans le contexte de l'étude de produits de combustion, Chelin a étudié le spectre de la vapeur d'eau, qui joue un rôle prédominant au sein des produits de combustion (Chelin, 2002). La spectrométrie d'émission est également utilisée pour l'étude de la composition des plasmas d'hydrocarbures (Rohlfing, 1998; Elliott, 2000). Les différents spectrogrammes de plasma de méthane, éthylène et propane sont illustrés dans l'ouvrage de Gallimore (Gallimore, 2001). Ces spectres, représentés figure 2.4-6 et figure 2.4-7, permettent de mettre en évidence la présence de carbone sous sa forme atomique avec la raie dans l'UV à $247,8\text{ nm}$, moléculaire suite à l'identification des bandes de Swan de la molécule C_2 à $473,71\text{ nm}$, $516,52\text{ nm}$ et $563,55\text{ nm}$ et de particules (fond continu de la figure 2.4-7).

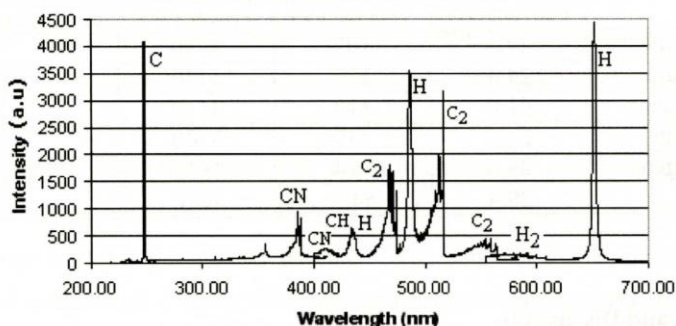


Figure 2.4-6 Spectre d'une flamme de méthane (Gallimore, 2001)

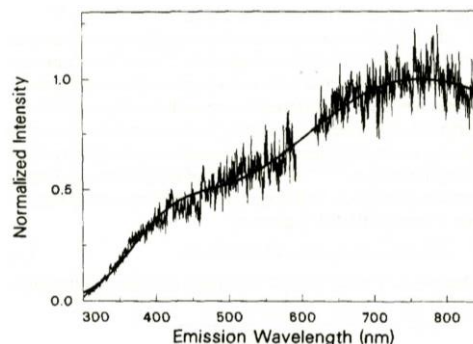


Figure 2.4-7 Emission continue des suies (Rohlfing, 1998)

De nombreuses raies d'espèces diatomiques sont également identifiables comme les liaisons CN (388 nm), H_2 ($\sim 600\text{ nm}$) et CH (314 nm , 390 nm , 430 nm). Les raies de la série de Balmer pour l'hydrogène sont observées à $434,1\text{ nm}$, $486,2\text{ nm}$ et $656,3\text{ nm}$. Le rayonnement des gaz se manifeste donc par l'émission de raies ou de bandes d'émission. Une autre signature spectrale peut également être observée, il s'agit du continuum. Deux hypothèses peuvent expliquer la présence de ce fond continu. Dans le cas de gaz très chauds, les atomes ont une énergie cinétique élevée et les collisions entre eux sont fréquentes. Les électrons sont portés dans des états excités et génèrent en se désexcitant des raies d'émission. Cependant si le gaz est à très haute pression et densité, les électrons dans leurs états excités n'ont « pas le temps » de revenir à leur état fondamental avant qu'une autre collision ne se produise avec un atome voisin. Cela se traduit par l'élargissement de chaque raie en une bande de longueur d'onde, de sorte que, au moment où le rayonnement est émis, le flux est diffusé dans un spectre continu à toutes les longueurs d'onde. Le fond continu peut également être causé par le rayonnement des particules solides. Suivant la nature et la quantité de ces particules, elles rayonnent comme le corps noir. Le rayonnement est alors modélisé par une approximation de la fonction de Planck.

Dans le domaine de la détonique, compte tenu des durées caractéristiques des phénomènes de l'ordre de la microseconde, la mesure dynamique de spectres d'émission des produits de détonation avec une résolution spectrale inférieure ou égale au nanomètre n'est technologiquement possible que dans le visible. Dans les années 2000, Bouyer a étudié le mécanisme de la transition choc-détonation (TCD) du nitrométhane grâce à un dispositif de spectrométrie d'émission à 16 voies dans le domaine spectral de 0,3 à 0,85 μm (Bouyer, 2002). Le nitrométhane est un explosif liquide, transparent entre 0,40 et 0,85 μm , dans lequel les niveaux de pression engendrés, du fait de sa densité moindre, sont plus faibles que dans le cas des explosifs solides (30 % environ). L'évolution des propriétés optiques de cet explosif liquide et de ses produits de détonation, au cours de la TCD, a été étudiée par des mesures de spectroscopie lors d'essais d'impact plan. Alors que beaucoup d'auteurs affirment que le front de détonation est opaque, ces travaux confirment que le choc est transparent et que les produits de réaction à l'arrière d'une détonation ne sont pas opaques. L'étude des propriétés optiques de ces produits conduit à proposer qu'ils sont optiquement minces pour des longueurs d'onde inférieures à 0,6 μm et optiquement épais au-delà. La spectrométrie d'émission est également mise en œuvre pour étudier la post combustion des particules d'aluminium dans les boules de feu (Lewis, *et al.*, 2012; 2013). La région d'intérêt est tout d'abord dans l'UV et le visible (300-550 nm) où se situent les rayonnements de l'atome d'aluminium et du monoxyde d'aluminium (Carney, *et al.*, 2006). La technologie infrarouge est alors également utilisée et permet aujourd'hui des temps d'intégration de l'ordre de la dizaine de microsecondes (Koch, *et al.*, 2010).

2.4.2.4 Synthèse

La spectrométrie et la pyrométrie sont deux métrologies complémentaires. Puisque les phénomènes que nous souhaitons observer ont des temps caractéristiques de l'ordre de la microseconde, la spectrométrie d'émission dans la région spectrale du visible sera utilisée. Pour tenter d'observer le rayonnement des particules de carbone, le spectromètre est équipé d'un réseau, blazé à 500 nm, avec une résolution spectrale assez faible de l'ordre du nanomètre mais avec une grande couverture spectrale (200 nm).

2.5 Dispositif expérimental retenu

2.5.1 Configuration initiale

La configuration expérimentale et son implantation sur dalle sont illustrées sur les figures 2.5-1 et 2.5-3. La détonation d'un cylindre confiné est initiée ici par un relais d'octoviton d'une longueur de 60 mm situé à l'extérieur du confinement. Les charges testées ont une longueur de 60 mm et un diamètre de 70 mm et 80 mm pour les échantillons d'octoviton ($\rho_0 = 1,86 \text{ g.cm}^{-3}$) et de Composition B ($\rho_0 = 1,73 \text{ g.cm}^{-3}$) respectivement. Le diamètre maximal de 70 mm des charges en octoviton comprimées aux densités 1,49 et 1,19 est conditionné par celui du moule de pressage. Le diamètre de l'ensemble des échantillons d'octoviton a donc été uniformisé à 70 mm. Les produits de détonation subissent ensuite une détente isentropique dans un matériau inerte d'impédance plus faible que celle de l'explosif. Les essais sont instrumentés soit avec un radio-interféromètre à 94 GHz, soit avec un spectromètre d'émission (*cf.* figure 2.5-2). Ces mesures permettent, respectivement, l'acquisition de la trajectoire de l'onde de choc ou de détonation dans les différents matériaux et du rayonnement des produits de détonation.

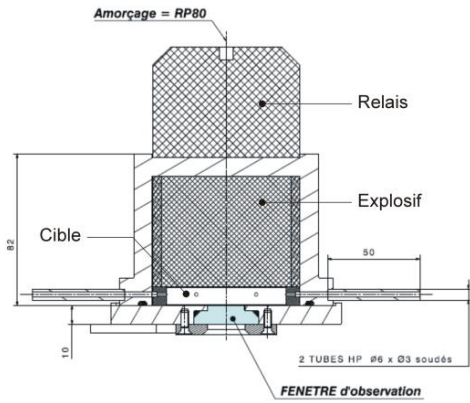


Figure 2.5-1 Configuration initiale du montage



Figure 2.5-2 Vue de dessous : support de la tête optique pour la mesure de spectrométrie



Figure 2.5-3 Implantation du montage sur dalle

Ce type de configuration ne permet qu'une seule mesure perpendiculairement au front de détonation. Les mesures de composition chimique et de propagation du choc ne peuvent donc pas être effectuées simultanément. Elles nécessitent chacune un essai dédié ce qui ne garantit pas exactement les mêmes conditions thermodynamiques. La mesure de propagation du choc dans le bloc explosif et dans la cible est effectuée en premier lieu de façon à connaître le temps d'émergence de l'onde de choc dans la cible. Cette donnée est nécessaire pour le déclenchement de la mesure de spectrométrie pendant que le choc se propage dans la cible inerte. Afin d'effectuer les mesures sur un même essai, la configuration initiale a été modifiée après avoir effectué la mesure de courbure de l'onde de détonation.

2.5.2 Mesure de la courbure du front de détonation

Compte tenu de la configuration du montage et du type d'amorçage, la forme de l'onde de détonation est courbe. Plusieurs essais dédiés à la mesure de la courbure de l'onde ont donc été effectués. La caractérisation de la forme de ce front sera exploitée pour instrumenter relativement facilement le montage précédent avec plusieurs métrologies tout en garantissant des mesures effectuées perpendiculairement au front de détonation. La courbure du front a donc été mesurée pour les compositions étudiées dans une configuration expérimentale proche de celle des autres essais (*cf.* figure 2.5-4). Les échantillons sont confinés dans la même enceinte en acier inox. Un cylindre de PMMA est ensuite placé en fin d'échantillon tout en laissant une lame d'air de 0,2 mm d'épaisseur. Lorsque le choc émerge dans l'air, il provoque son ionisation. Ensuite, la transmission du choc dans le PMMA rend ce dernier opaque dans le visible et permet une mesure plus fine de la courbure. Un jeu de miroirs est installé pour renvoyer l'image de la surface du bloc explosif du côté de la salle de mesure (*cf.* figure 2.5-5). Le front d'ionisation est alors visualisé par une caméra à balayage de fente illustrée figure 2.5-6. L'image du front lumineux est projetée sur un film argentique grâce à un miroir

tournant entraîné par une turbine. Cette caméra a une résolution temporelle d'une dizaine de nanosecondes à $4500 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et la résolution spatiale est liée à celle du film argentique.

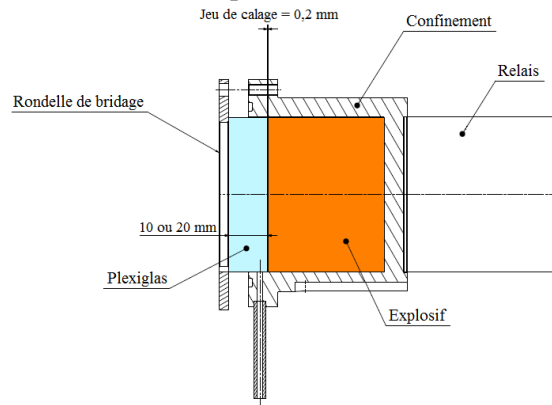


Figure 2.5-4 Configuration expérimentale du montage pour la mesure de la courbure du front de détonation



Figure 2.5-5 Implantation du dispositif expérimental sur dalle



Figure 2.5-6 Caméra à balayage de fente

La figure 2.5-7 illustre un film type obtenu à l'issue de l'expérience et donne accès à la courbure dans le diagramme $y-t$ (cf. figure 2.5-8, figure 2.5-9). Cette dernière est un reflet de celle du front de détonation en coordonnées $x-y$. Les émergences de l'onde de choc dans la lame d'aire ont été recalées temporellement en $t = 0 \text{ s}$. Connaissant la vitesse de détonation de la Composition B et de l'octoviton et en supposant une courbure sphérique, de centre le point d'amorçage, le profil $y-t$ théorique correspondant à un cercle est calculé lorsque l'onde détonation atteint la fin d'échantillon (Annexe 3). Les résultats expérimentaux montreront qu'il est raisonnable de considérer une vitesse de détonation constante sur les derniers millimètres de l'échantillon (Annexe 4). Un cercle de 120 mm de rayon est considéré. Ce rayon correspond aux longueurs cumulées du relais, du bloc d'explosif et de l'épaisseur de la plaque en acier inoxydable avec une profondeur du puits d'amorçage de 10 mm. Hormis au niveau des bords, les figure 2.5-8 et figure 2.5-9 montrent que la courbure du front de détonation est effectivement sphérique avec pour centre le point d'amorçage.



Figure 2.5-7 Mesure de la courbure du front de détonation pour l'octoviton de densité 1,86 (n°ZD16036)

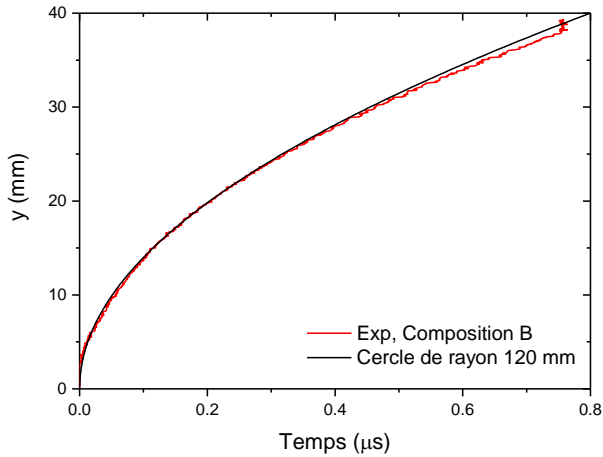


Figure 2.5-8 Comparaison des profils y-t obtenus expérimentalement et à partir d'un cercle de 120 mm de rayon pour la Composition B (n°ZD16037)

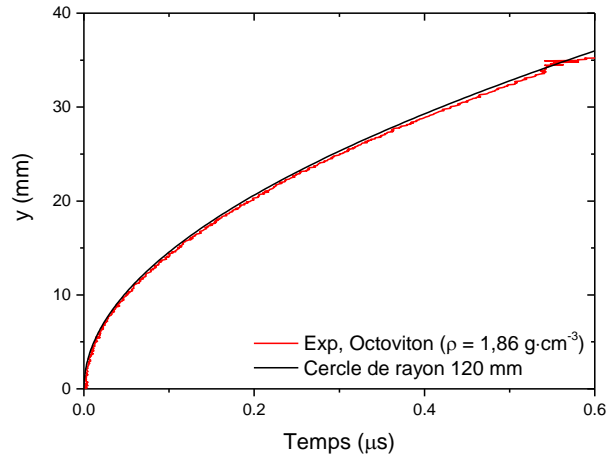


Figure 2.5-9 Comparaison des profils y-t obtenus expérimentalement et à partir d'un cercle de 120 mm de rayon pour l'octoviton de densité 1,86 (n°ZD16036)

Pour l'échantillon d'octoviton de densité 1,2, le rayonnement des produits de détonation et l'ionisation de l'air compris entre les grains sont observables avant que l'onde de détonation n'émerge dans l'air (*cf.* figure 2.5-10). Le front est alors moins lisse. La courbure de l'onde n'est plus tout à fait sphérique (*cf.* figure 2.5-11) mais pour cette porosité, les échantillons n'auraient pas été usinables. En effet, la cohésion des grains est faible et la manipulation de ces échantillons est délicate.

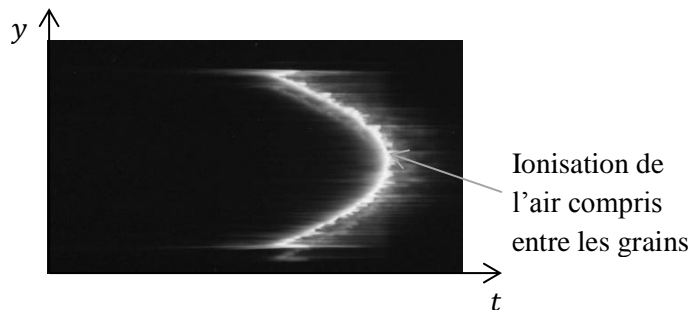


Figure 2.5-10 Mesure de la courbure du front de détonation pour l'octoviton de densité 1,19 (n°ZA17036)

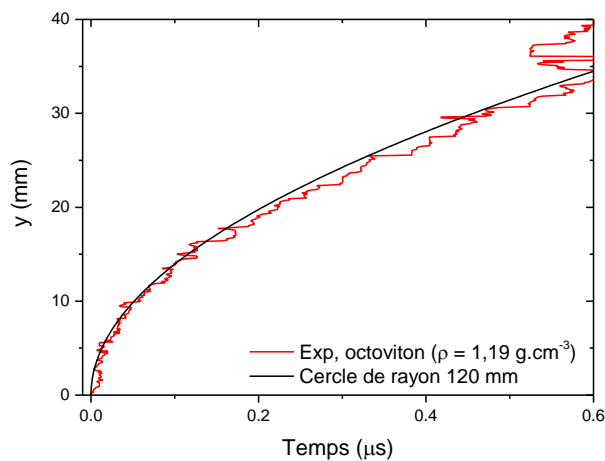


Figure 2.5-11 Comparaison des profils y-t obtenus expérimentalement et à partir d'un cercle de 120 mm de rayon pour l'octoviton de densité 1,19 (n°ZA17036)

Ces essais ont également permis de déterminer le temps d'émergence du front de détonation en fin d'échantillon par rapport à l'amorçage du relais. Cette donnée est nécessaire au déclenchement de la caméra du dispositif de spectrométrie.

Table 2.5-1 Temps d'émergence du choc dans les cibles inertes

Composition	Temps d'émergence du choc (μs)	N° d'essai
Composition B $\rho_0=1,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	18,3	ZD16037
Octoviton $\rho_0=1,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	17,5	ZD16036
Octoviton $\rho_0=1,49 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	18,7	ZA17035
Octoviton $\rho_0=1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$20,0 \pm 0,1$	ZA17036

2.5.3 Configuration finale

Un dispositif expérimental « multidiagnostics » a finalement été mis en œuvre. Il permet d'acquérir simultanément la pression, la température et la composition chimique. La pression est obtenue indirectement grâce à la mesure de vitesse moyenne du choc et de l'interface. La surface des échantillons est usinée de façon à reproduire la courbure de l'onde de détonation (cf. figure 2.5-12 et figure 2.5-13). Une fenêtre optique est placée au contact de l'échantillon d'explosif.



Figure 2.5-12 Bloc d'octoviton de densité 1,86 après usinage



Figure 2.5-13 Bloc de Composition B après usinage

Afin de détendre les produits à des pressions inférieures à 100 kbar, des cibles gazeuses sont utilisées. Ainsi l'azote et l'hélium sont portés à des pressions initiales faibles de quelques millibars, 2 bar, 10 bar et 30 bar et constituent les différentes fenêtres optiques. Il s'agit d'hélium et d'azote de qualité premier 5.2 ce qui correspond à une pureté totale de 99,9992 %. L'épaisseur des cibles gaz a également été élargie de 10 mm à 20 mm pour augmenter la fenêtre temporelle de déclenchement du spectromètre. La vélocimétrie hétérodyne et la pyrométrie à 6 voies sont également mises en œuvre pour aider l'analyse des deux métrologies précédentes. Chaque visée optique est perpendiculaire au front de détonation (cf. figure 2.5-14).

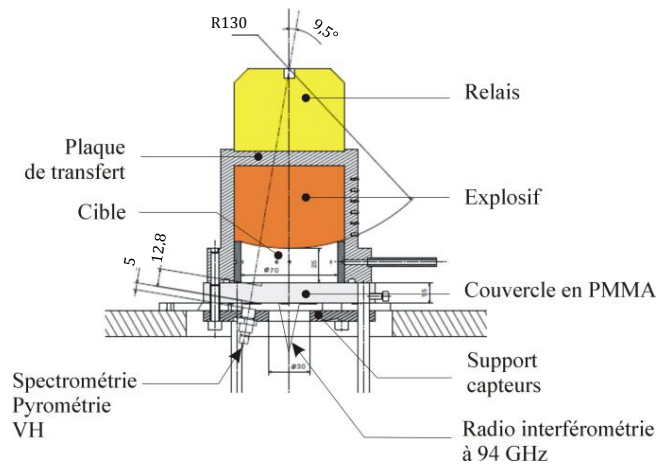


Figure 2.5-14 Plan du montage expérimental

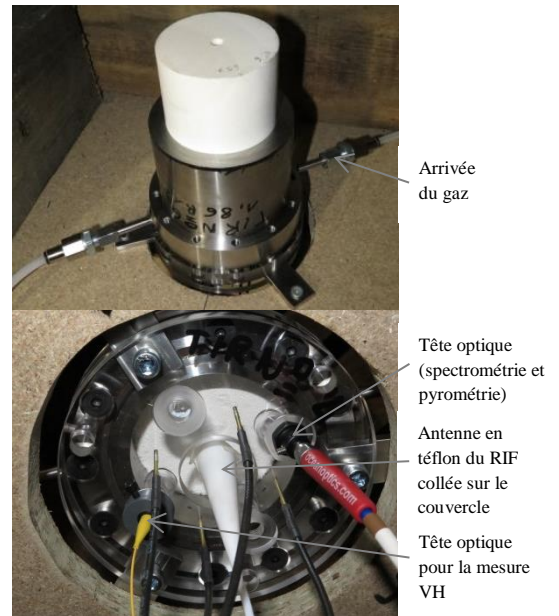


Figure 2.5-15 Vue de dessus et vue de dessous du montage

Dans le cas particulier de la poudre d'octoviton, cette configuration ne convient pas puisque les grains s'accumuleraient au niveau du couvercle. Le montage a donc été légèrement modifié et retourné (cf. figure 2.5-16) de façon à assurer le contact entre la poudre et la plaque de transfert. La poudre d'octoviton est placée dans un conteneur et un couvercle intermédiaire en téflon garantit la planéité de la surface de la poudre pendant la durée du transport jusqu'au site d'essai où il est ensuite retiré (cf. figure 2.5-17). Un tamis a également été ajouté au niveau des entrées et sorties du gaz pour ne pas aspirer de grains lors de la mise sous vide du montage.

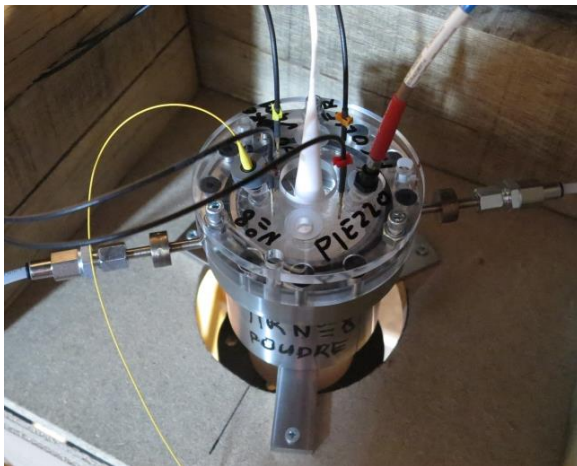


Figure 2.5-16 Implantation du montage poudre sur dalle

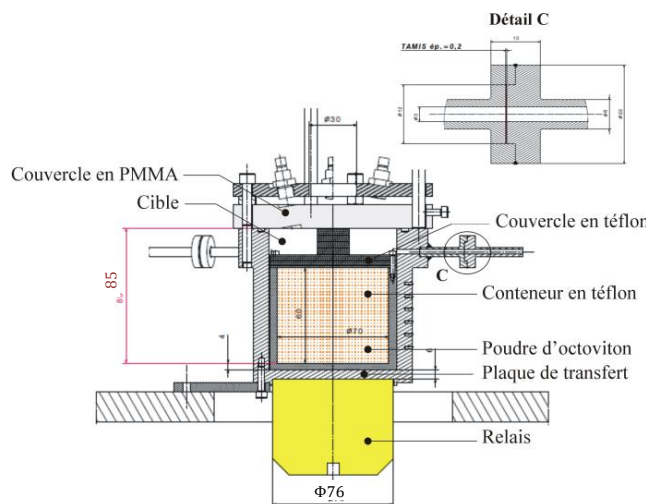


Figure 2.5-17 Plan du montage pour la poudre d'octoviton

2.5.4 Dispositif optique : spectrométrie et pyrométrie

Le flux émis à travers le couvercle en PMMA est collecté grâce à une tête optique de 4,5 mm de diamètre et collimatée pour pouvoir réaliser des mesures indépendamment du rayon de l'onde de choc. La tête optique est vissée dans la plaque de support des capteurs avec un certain angle de façon à être perpendiculaire au front de détonation. Une fibre optique en silice OceanOptics bifurquée de douze mètres et de 0,6 μm de cœur relie cette tête optique au dispositif de spectrométrie et de pyrométrie. Le point de visée de chaque métrologie est ainsi le même (au diamètre de fibre près). Le principe de fonctionnement du spectromètre est illustré figure 2.5-18. La lumière polychromatique est introduite dans le spectromètre au travers d'une fente. Le faisceau est réfléchi vers le réseau en réflexion par un miroir courbe de collimation destiné à élaborer un faisceau *quasi*-parallèle. Le faisceau issu du réseau est renvoyé par un second miroir courbe de focalisation sur le capteur CCD dont chacun des pixels recevra le flux d'un élément spectral $\Delta\lambda$ distinct et élaborera une réponse numérique après conditionnement et conversion. Le dispositif de spectrométrie d'émission, illustré figure 2.5-19, est ici constitué d'un spectromètre compact PRINCETON ISOPLAN160 de focale 200 mm et d'une caméra CCD intensifiée PIMAX4 :1024EM. Puisque l'objectif est d'observer le rayonnement des particules de carbone, un réseau 150 traits·mm⁻¹ blazé à 500 nm a été utilisé. Ce dernier est un réseau fonctionnant en réflexion et dont la conception permet de concentrer la lumière réfléchie essentiellement sur un ordre particulier. Il offre l'avantage de couvrir l'ensemble du domaine spectral du visible et s'avère adapté à notre étude. Bien qu'ayant une résolution spectrale moindre que les réseaux 300 et 600 traits·mm⁻¹ également disponibles, elle est néanmoins suffisante pour l'étude du fond continu.

Ce dispositif permet l'acquisition d'un spectre toutes les 2 μs maximum. Cette cadence n'étant pas assez élevée, un seul spectre sera enregistré lors de la détente des produits avec une résolution spectrale de 1,2 nm. Afin de ne pas saturer la caméra, les paramètres de réglages suivants sont utilisés (*cf.* table 2.5-2).

Table 2.5-2 Paramètres de réglages

Réseau	150 traits·mm ⁻¹
Raie de centrage	600 nm
Largeur de la fente d'entrée	50 μm
Temps d'intégration	100-200 ns
Gain	1

Contrairement au dispositif de spectrométrie utilisé, le pyromètre permet de suivre l'évolution temporelle du rayonnement au cours de la détente des produits de détonation. Cet appareil mesure le flux radiatif sur six bandes, de 80 à 100 nm de largeur, de longueur d'onde réparties dans le visible et le proche infrarouge (500 nm, 650 nm, 850 nm, 1100 nm, 1270 nm et 1510 nm). Il possède deux gammes de mesure qui couvrent le domaine de température 1500 K - 6000 K. La gamme haute du pyromètre est optimisée pour les températures supérieures à 3500 K. La gamme basse qui autorise des températures comprises entre 2000 K et 6000 K est utilisée ici. Les tensions délivrées par le pyromètre sont enregistrées grâce à deux oscilloscopes Lecroy huit voies (*cf.* figure 2.5-20). Leur bande passante est de 1 GHz et le pas d'échantillonnage lors des essais est de 0,4 ns. Afin de pouvoir mesurer de grandes variations de température avec une bonne résolution, chaque sortie est doublée sur un calibre différent (50 mV·div⁻¹ et 200 mV·div⁻¹).

Avant chaque essai, la réponse optique de chaque dispositif a été évaluée grâce à des étalonnages effectués sur différentes sources de référence (corps noirs, lampes continues et discontinues).

Dispositif Expérimental

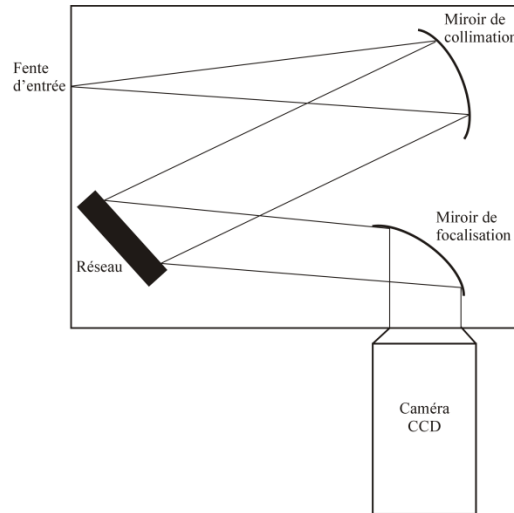


Figure 2.5-18 Principe de fonctionnement du spectromètre

Caméra CCD
PIMAX4 :1024 EM

Fente d'entrée

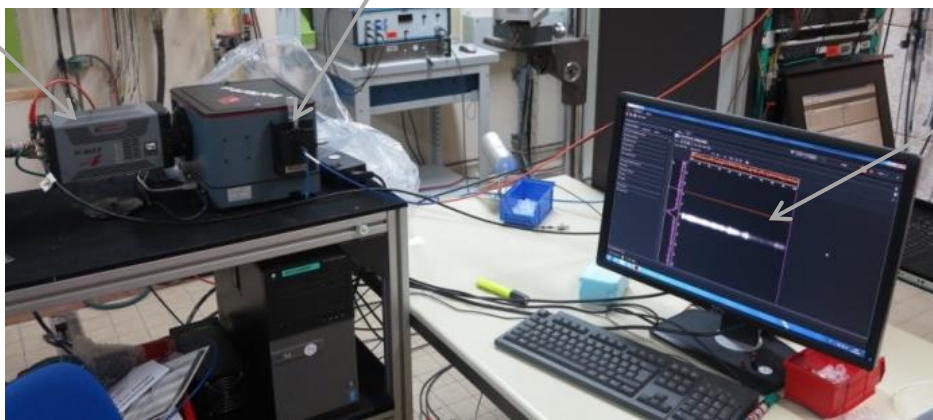
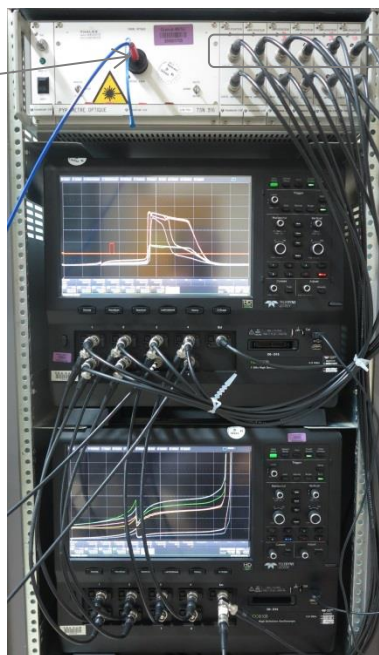


Image de la
matrice CCD

Figure 2.5-19 Dispositif de spectrométrie d'émission

Entrée du
pyromètre



Sorties
utilisées

Figure 2.5-20 Banc du pyromètre

2.5.5 Circuit d'alimentation en gaz du montage

Le circuit d'alimentation du montage est représenté figure 2.5-22. Les bouteilles d'hélium ou d'azote à 200 bar sont connectées à la platine gaz (cf. figure 2.5-21). Un premier détendeur permet d'abaisser cette pression à 50 bar. La platine est composée d'un circuit haute pression HP (0-100 bar) et d'un circuit basse pression BP muni d'un deuxième détendeur (0-50 bar). La *quasi*-totalité des vannes présentes sur la platine est pilotée manuellement depuis la salle de mesure. Seule la vanne 2, située du côté de la dalle d'essai, est pilotée pneumatiquement depuis la salle de mesure. Elle permet d'isoler le montage une fois ce dernier mis sous pression. Un filtre est positionné en fin de circuit du vide pour éviter l'aspiration de poussières d'explosif lors de la mise sous vide du dispositif. Avant chaque essai, le montage est mis sous vide, l'étanchéité du montage est ensuite vérifiée. Il est alors mis sous pression une première fois, la vanne 1 et la vanne 2 sont fermées et l'évolution de la pression dans le montage est suivie pendant 5 minutes à l'aide d'un manomètre situé en aval de la vanne 1. Les très légères fuites ont été quantifiées (0,05 bar/min). Le dispositif est de nouveau mis sous vide avant d'introduire le gaz à la pression souhaitée. Lors de nos essais, cette pression n'excède pas 30 bar, elle est donc réglée par le détendeur BP et contrôlée par un manomètre situé en aval du détendeur. Les manomètres utilisés ont des échelles adaptées à la pression souhaitée (0-5 bar, 0-25 bar ou 0-40 bar) et sont tous de classe 1.6. La précision de lecture varie donc de 0,1 bar à 1 bar suivant le manomètre. Enfin, avant l'essai, les vannes 1 et 2 sont fermées pour éviter tout endommagement de la platine de commande liée à la remontée d'une surpression provoquée par la détonation de l'explosif.

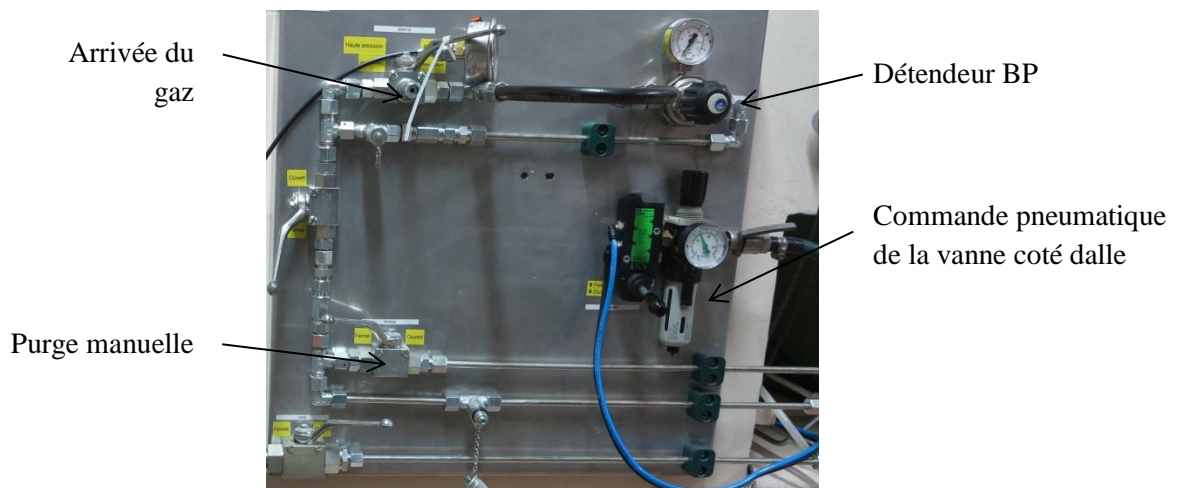


Figure 2.5-21 Platine de commande

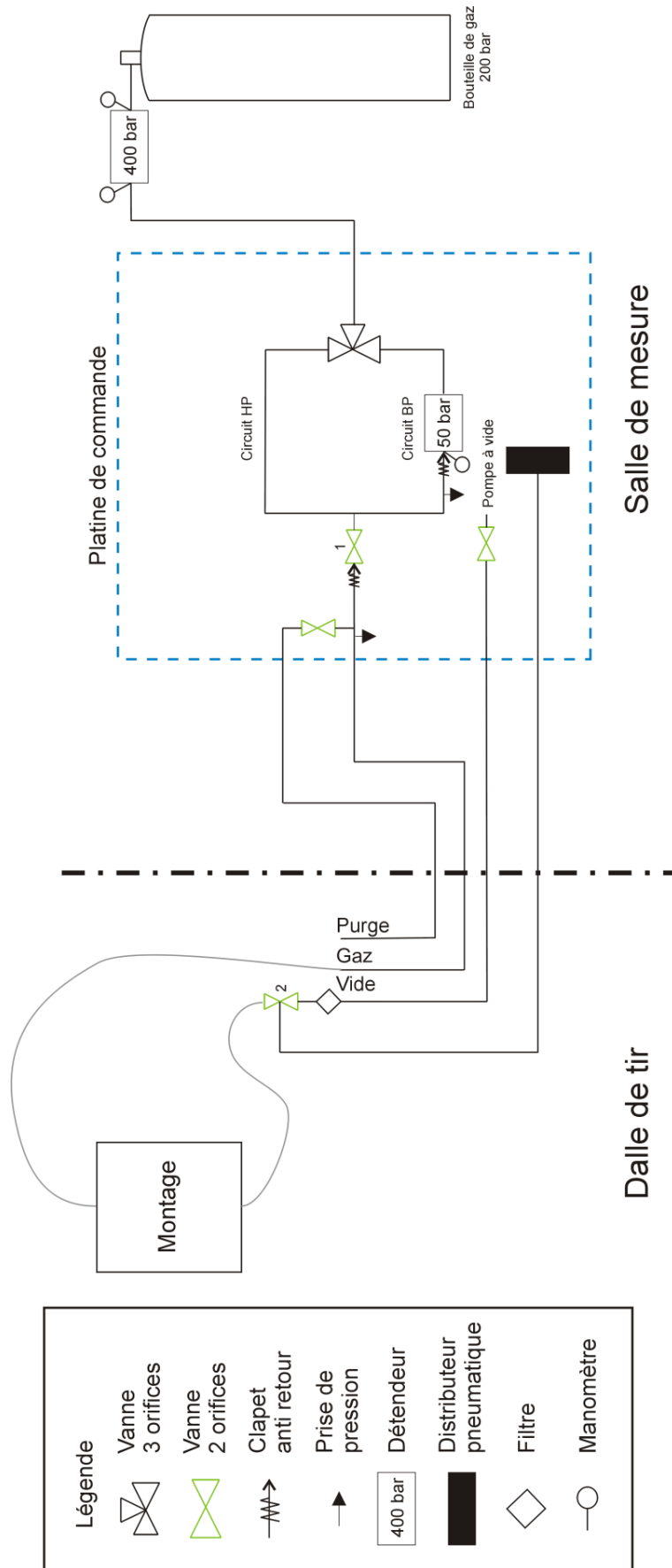


Figure 2.5-22 Circuit d'alimentation en gaz du montage

2.5.6 Synthèse des essais réalisés

L'ensemble des 21 essais réalisés au cours de ces travaux est répertorié dans la table 2.5-3.

Table 2.5-3 Synthèse des essais

Explosif	Cible	Métrologies	Configuration	N° Essai
Mesure de courbure				
Comp B densité 1,73	/	- Caméra à balayage de fente	Montage courbure	ZD16037
octoviton densité 1,86	/	- Caméra à balayage de fente	Montage courbure	ZD16036
octoviton densité 1,49	/	- Caméra à balayage de fente	Montage courbure	ZD17015
octoviton densité 1,19	/	- Caméra à balayage de fente	Montage courbure	ZD17016
Poudre d'octoviton	/	- Caméra à balayage de fente	Montage courbure	ZD17018
Cartouche				
octoviton densité 1,49	/	- Radio-interférométrie à 94 GHz - chronométrie		ZD16056
Adaptation d'impédance				
octoviton densité 1,86	PMMA	- Radio-interférométrie à 94 GHz	initiale	ZA15053
octoviton densité 1,86	Azote P ₀ = 2 bar	- Radio-interférométrie à 94 GHz	initiale	ZA16038
octoviton densité 1,86	Hélium P ₀ = 10 mbar	- Radio-interférométrie à 94 GHz - Spectrométrie - Pyrométrie - Vélométrie hétérodyne	finale	ZD16055
octoviton densité 1,86	Hélium, P ₀ = 2 bar	- Radio-interférométrie à 94 GHz - Spectrométrie - Pyrométrie - Vélométrie hétérodyne	finale	ZD16054
octoviton densité 1,86	Hélium, P ₀ = 10 bar	- Radio-interférométrie à 94 GHz - Spectrométrie - Pyrométrie - Vélométrie hétérodyne	finale	ZA17038
octoviton densité 1,86	Hélium, P ₀ = 30 bar	- Radio interférométrie à 94 GHz - Spectrométrie - Pyrométrie - Vélométrie hétérodyne	finale	ZA17044
Comp B densité 1,73	PMMA	- Radio-interférométrie à 94 GHz	initiale	ZA15051
Comp B densité 1,73	Azote P ₀ = 2 bar	- Radio-interférométrie à 94 GHz	initiale	ZA16042
Comp B densité 1,73	Hélium P ₀ = 2 bar	- Radio-interférométrie à 94 GHz - Spectrométrie - Pyrométrie - Vélométrie hétérodyne	finale	ZD16058
Comp B densité 1,73	Hélium, P ₀ = 10 bar	- Radio-interférométrie à 94 GHz - Spectrométrie - Pyrométrie - Vélométrie hétérodyne	finale	ZA16059
Comp B densité 1,73	Hélium P ₀ = 1 mbar	- Radio-interférométrie à 94 GHz - Spectrométrie - Pyrométrie - Vélométrie hétérodyne	finale	ZA17037
Comp B + clinquant e=120 µm	Hélium P ₀ = 2 bar	- Spectrométrie - Pyrométrie - Vélométrie hétérodyne	initiale	ZA17039

Explosif	Cible	Métrologies	Configuration	N° Essai
Adaptation d'impédance				
octoviton densité 1,49	Hélium, P ₀ = 2 bar	- Radio-interférométrie à 94 GHz - Spectrométrie - Pyrométrie - Vélocimétrie hétérodyne	finale	ZA17035
octoviton densité 1,19	Hélium, P ₀ = 2 bar	- Radio-interférométrie à 94 GHz - Spectrométrie - Pyrométrie - Vélocimétrie hétérodyne	initiale	ZA17036
Poudre d'octoviton densité 1,0	Hélium P ₀ = 2 bar	- Radio-interférométrie à 94 GHz - Spectrométrie - Pyrométrie - Vélocimétrie hétérodyne	initiale	ZA17042

2.6 Résultats expérimentaux

2.6.1 Etude spectrale

La spectrométrie et la pyrométrie sont mises en œuvre dans l'objectif d'observer le rayonnement des particules de carbone potentiellement présentes parmi les produits de détonation. Le cas échéant, un fond continu sera visible sur les spectres.

2.6.1.1 Paramètres d'acquisition des spectres

A l'aide de calculs de dimensionnement, les temps de déclenchement des spectres, répertoriés dans la table 2.6-1, ont été calculés de façon à ce que la position du choc dans la cible soit la même pour chaque tir. Ce n'est pas le cas pour les essais ZA17037 et ZA17038 pour lesquels on a découvert, *a posteriori*, que la ligne de mise de feu reliant le détonateur à l'exploseur situé dans le poste de commande avait été raccourcie.

Table 2.6-1 Spectres d'émission des produits de détonation réalisés dans l'hélium

Composition	Cible	Temps d'émergence du choc (μs)*	Temps d'acquisition du spectre (μs)*	N° d'essai
Composition B ρ ₀ =1,73 g·cm ⁻³	He, P ₀ = 1 mbar	18,0	18,7	ZA17037
	He, P ₀ = 2 bar	18,5	18,9	ZD16058
	He, P ₀ = 10 bar	18,1	18,9	ZA16059
Octoviton ρ ₀ =1,86 g·cm ⁻³	He, P ₀ = 10 mbar	17,7	18,4	ZD16054
	He, P ₀ = 2 bar	17,6	18,5	ZD16055
	He, P ₀ = 10 bar	17,0	18,5	ZA17038
	He, P ₀ = 30 bar	17,2	18,4	ZA17044

*Les temps affichés ont été corrigés du décalage chronométrique grâce aux chaînes d'acquisition établies en Annexe 5.

Les temps d'intégration du signal lors de l'acquisition des spectres varient de 100 ns à 200 ns. Rappelons que pour les derniers essais ZA17035-42, un filtre passe haut dont la longueur d'onde de coupure est 400 nm a été ajouté au niveau de la fente du spectromètre. Il permet de supprimer les raies d'ordre 2 pouvant être présentes pour les longueurs d'onde supérieures à 600 nm. A l'issue de chaque essai, l'image du CCD, illustrée figure 2.6-1, est obtenue. Le spectre brut (*cf.* figure 2.6-2) est ensuite obtenu par post-traitement en sommant l'intensité sur plusieurs lignes de pixels qu'il faudra ensuite corriger de la réponse optique du système (Annexe 6).

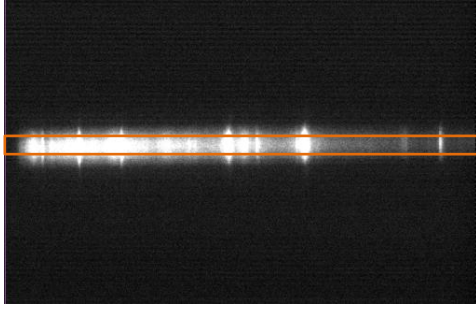


Figure 2.6-1 Image du CCD de la caméra

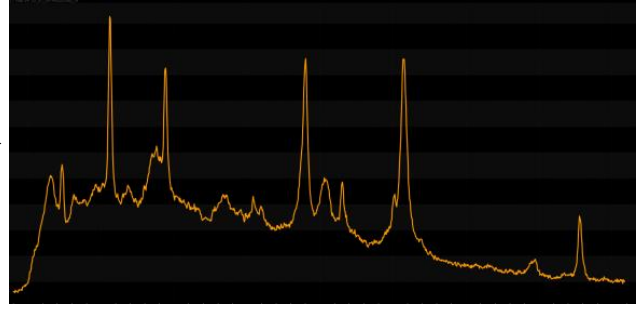


Figure 2.6-2 Spectre brut

2.6.1.1 Signature spectrale de l'hélium

L'émergence de l'onde de choc dans le gaz inerte peut provoquer son ionisation totale. Ce gaz doit ainsi être choisi judicieusement afin de ne pas masquer le rayonnement des produits de détonation situés en aval. Au cours des premiers essais instrumentés avec le radio-interféromètre les gaz utilisés étaient l'azote et de l'hélium. Bien qu'initialement le montage n'ai pas été prévu pour intégrer deux mesures simultanées, la spectrométrie d'émission avait tout de même été mise en œuvre pour avoir une estimation du flux émis par le gaz inerte. L'azote se dissocie et s'ionise très fortement lors du débouché de la détonation (Hobbs, *et al.*, 2014). Un spectre d'émission a donc ensuite été réalisé lors de la détente des produits de détonation dans les cibles en hélium seulement.

L'hélium est un gaz monoatomique, l'énergie moyenne s'exprime alors comme la somme de ses énergies de translation et électronique. Cependant, la proportion d'atomes d'hélium dans le premier état excité est négligeable jusqu'à 30 000 K. La population d'atomes dans le premier état excité, calculée à l'aide de l'équation eq. 2.6-1, est de seulement $1,40 \times 10^{-3}$ pour 30 000 K.

$$f_2 = \frac{g_{e2} e^{-\beta \varepsilon_{e2}}}{\sum_i g_{ei} e^{-\beta \varepsilon_{ei}}} \quad \text{eq. 2.6-1}$$

où g_{ei} sont les dégénérescences et ε_{ei} les énergies des niveaux atomiques. Ces derniers sont fournis dans la table 2.6-2.

Les températures atteintes, par le gaz inerte lors d'un essai, sont au maximum de 25 000 K, l'hélium s'ionisera très faiblement et peut être considéré comme un gaz parfait. En revanche, l'azote est lui totalement ionisé.

Table 2.6-2 Quelques niveaux d'énergie atomique (Moore, 1949)

Atome	Dégénérescence g_{ei}	Energie ε_{ei} cm ⁻¹
He	1	0
	3	159850,318
	1	166271,70
N	4	0
	6	192244,64
	4	192331,77
	2	288389,20

Le signal des spectres intègre le rayonnement des produits de détonation mais également celui de l'hélium faiblement ionisé. Bien que l'ionisation de l'hélium soit négligeable devant celle d'autres gaz, des raies d'émission du gaz peuvent tout de même être présentes sur les spectres. Il est ainsi

nécessaire de caractériser le rayonnement du gaz inerte pour l'identifier sur les spectres mesurés. L'ensemble des raies de l'hélium est répertorié dans la base de données du NIST (Chase, 1998). Notons que les plus intenses dans le domaine du visible sont : 388,86 ; 396,4 ; 402,6 ; 447,1 ; 471,3 ; 492,1 ; 501,6 ; 587,6 ; 667,8 et 706,5 nm. Cependant, puisque la résolution spectrale des spectres est de 1,2 nm, la position d'une raie peut correspondre à plusieurs espèces susceptibles de rayonner parmi les produits de détonation. Dans l'objectif d'identifier la signature thermique propre à l'hélium et de la soustraire aux spectres d'émission des produits de détonation, un essai dédié a été réalisé. L'émission des produits de détonation est masquée par un clinquant en aluminium (*cf.* figure 2.6-3). L'épaisseur de ce dernier doit être suffisante pour que la fusion de l'aluminium ait lieu après l'acquisition du spectre mais elle ne doit pas être trop importante pour s'affranchir de l'écaillage. De plus, le choc ne doit pas être trop atténué par la présence de cette fine plaque métallique pour que l'hélium s'ionise. Les calculs de dimensionnement détaillés en Annexe 7 ont porté notre choix sur une feuille de 0,120 mm d'épaisseur. Lors de l'essai, l'hélium est comprimé à une pression initiale de 2 bar et le spectre obtenu est illustré figure 2.6-4.



Figure 2.6-3 Collage d'une fine feuille d'aluminium à la surface de l'explosif

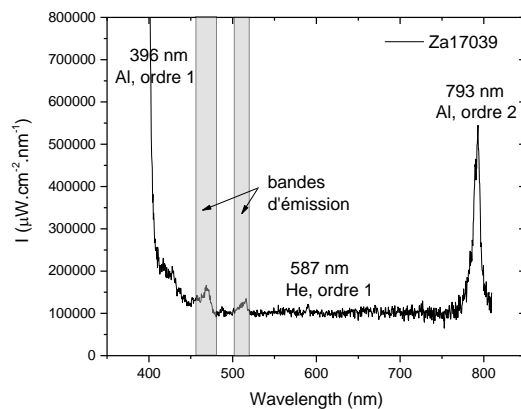


Figure 2.6-4 Spectre d'émission de l'hélium avec une pression initiale de 2 bar (ZA17039)

L'intensité du choc a été fortement atténuée par la feuille en aluminium d'où une ionisation très faible de l'hélium. La seule raie d'émission identifiable de ce dernier est centrée à 587 nm. D'autres raies et bandes d'émission sont visibles à 396 nm, 452-474 nm, 487 nm, 500-520 nm. Le pic d'émission centré à 396 nm pourrait aussi bien être lié à l'émission de l'atome d'hélium qu'à celui de l'aluminium. L'intensité de ce pic tend cependant à privilégier une émission liée à l'atome d'aluminium. Les bandes d'émission peuvent être attribuées à l'oxyde d'aluminium. La raie présente à 793 nm est l'ordre 2 de la raie à 396 nm.

2.6.1.2 Comparaison des profils d'irradiance

Les spectres d'émission sont enregistrés lors de la détente des produits de détonation dans les cibles en hélium à différentes pressions initiales. Les figures 2.6-6, 2.6-7 et 2.6-8 représentent l'évolution de l'irradiance (ou éclaircissement) en fonction de la longueur d'onde pour un instant donné situé entre l'émergence du choc et son interaction avec le couvercle. En aval du choc se propageant dans le gaz inerte, les conditions thermochimiques des produits de détonation ne sont pas homogènes (*cf.* figure 2.6-5).

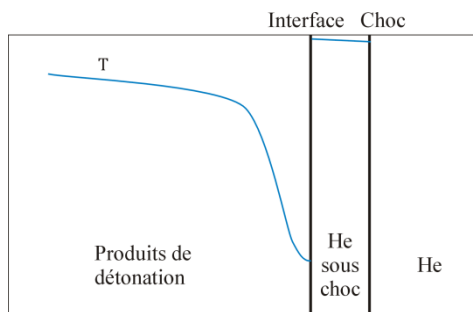


Figure 2.6-5 Schéma de principe de l'évolution des paramètres thermodynamiques en aval du choc incident

Ces spectres ressemblent à un plasma de gaz à hautes température et pression et résultent de l'émission de couches successives de produits de détonation dont la composition chimique et la température diffèrent. Les profils obtenus sont caractéristiques de milieux semi-transparents.

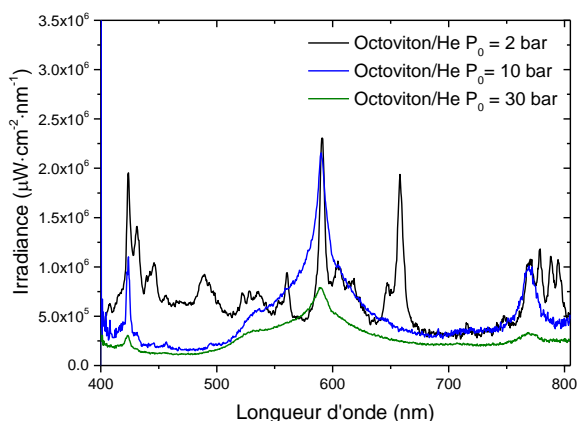


Figure 2.6-6 Spectres d'émission des produits de détonation de l'octoviton

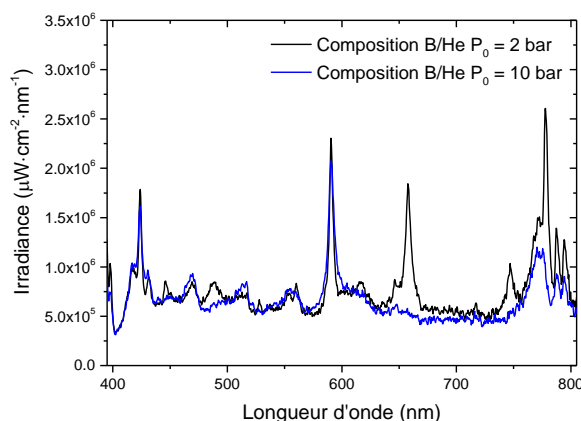


Figure 2.6-7 Spectres d'émission des produits de détonation de la Composition B

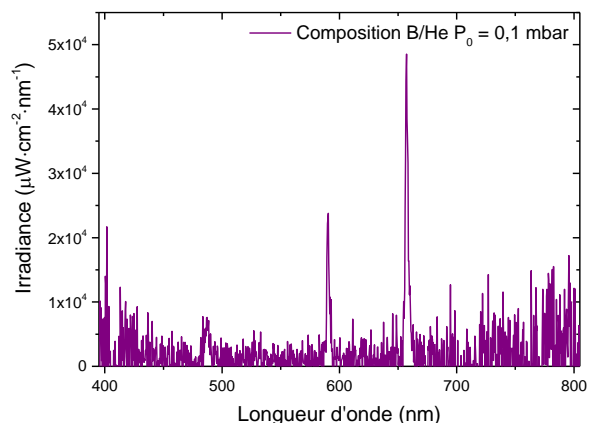


Figure 2.6-8 Spectre d'émission de l'hélium à une pression initiale de 0,1 mbar

Les spectres des produits de détonation de l'octoviton réalisés dans l'hélium à 2, 10 et 30 bar ont respectivement été enregistrés 0,9, 1,5 et 1,2 μ s après l'émergence du choc. Ceux des produits de la Composition B dans l'hélium à 0,1 mbar, 2 et 10 bar correspondent à une acquisition respectivement réalisée 0,7, 0,4 et 0,8 μ s après l'émergence du choc. La position du choc correspondant à ces temps, est alors approximativement au milieu de la cible en hélium pour les essais avec l'octoviton (sauf cas $P_0 = 30$ bar) et au quart de la cible pour les essais avec la Composition B (sauf cas $P_0 = 0,1$ mbar). Les spectres d'émission enregistrés pour des cibles d'hélium initialement à 2 bar présentent l'amplitude des signaux la plus élevée. Un grand nombre de bandes d'émission est observé. Nous tenterons d'identifier leur origine dans le paragraphe suivant. Réalisés pour une position plus avancée du choc dans la cible les spectres des produits de l'octoviton de densité 1,86

pour de l'hélium initialement à 10 et 30 bar ont une irradiance plus faible. L'élargissement des bandes d'émission avec la pression est significatif et une diminution notable du nombre de bandes d'émission est constatée. Une partie d'entre elles peut être masquée dans la bande centrée à 590 nm de l'hélium. Notons que le pic d'émission centré en 658 nm est absent sur ces deux spectres. L'essai avec de l'hélium à 0,1 mbar présente des signaux beaucoup plus faibles. Seuls trois pics d'émission sont observables et ils sont bien moins larges (6 nm contre 16 nm pour la raie centrée à 590 nm). La température des gaz est supposée bien plus faible que dans les cas précédents, d'où une irradiance plus faible. Les raies d'ordre 2 présentes à 787 nm et 794 nm sur les premiers spectres, ne sont plus observables sur les spectres de la dernière campagne d'essai (octoviton/He, $P_0 = 10$ et 30 bar). La raie à 787 nm est filtrée et la raie à 397 nm est trop faible pour que son ordre 2 à 794 nm soit visible.

2.6.1.3 Espèces en présence

Nous allons tenter d'expliquer l'allure des signaux obtenus par la présence d'espèces particulières qu'elles soient gazeuses ou solides. Dans le domaine spectral du visible, les émissions des espèces gazeuses sont dues en grande partie aux transitions électroniques.

- Spectre dans l'hélium à $P_0 = 0,1$ mbar

Seulement 3 raies d'émission sont observées à 488 nm, 590 nm et 668 nm sur la figure 2.6-8. Il s'agit des raies d'émission de l'hydrogène (488 nm et 668 nm) et de l'hélium (590 nm). Aucune zone où le spectre est continu (*i.e.* sans raie) n'est observée. Nous pouvons émettre l'hypothèse que la détente réfléchiée est suffisamment forte, ce qui porte les produits de détonation à des températures beaucoup plus basses. Ces produits, qui peuvent contenir des particules de carbone, constituent alors un milieu optiquement épais et froid. Les émissions de l'hydrogène pourraient alors provenir des impuretés présentes initialement dans l'hélium.

- Spectres dans l'hélium à $P_0 = 2$ bar

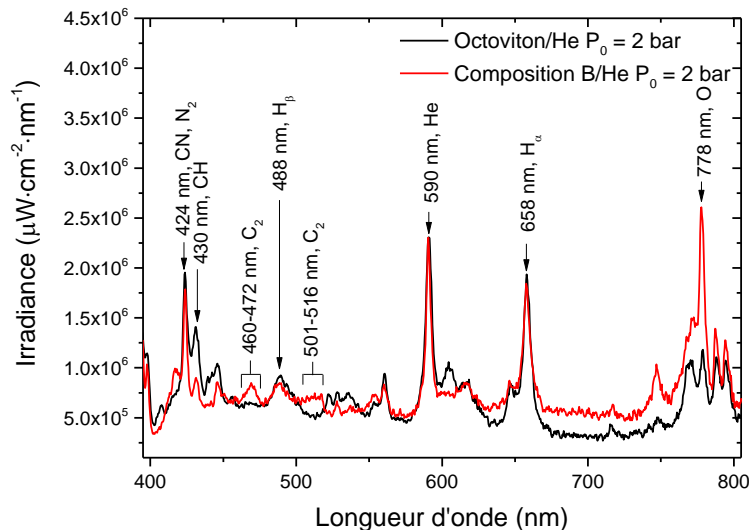


Figure 2.6-9 Identification des raies d'émission sur les spectres des produits de détonation de la Composition B et de l'octoviton de densité 1,86 dans de l'hélium initialement à 2 bar

Plusieurs raies d'émission ont été identifiées sur les spectres d'émission tracés figure 2.6-9. Elles ont un décalage, lié à l'effet Doppler (dû à la pression), compris entre 1 et 3 nm par rapport aux raies répertoriées dans la base de données du NIST. Ainsi, la raie d'émission de l'atome d'hélium centrée à 590 nm est observée. Les plasmas de mélanges hydrocarbonés contiennent une forte concentration d'atomes d'hydrogène. Ainsi, les trois premières raies de la série de Balmer pour l'hydrogène sont présentes à 434 nm, 488 nm, et 658 nm. Le rayonnement de la molécule H_2 est

également observable avec une bande d'émission autour des 600 nm. La raie à 778 nm correspond, quant à elle, à l'émission de l'atome d'oxygène. Notons également la possible présence de bandes d'émission des systèmes CN à 424 nm. Dans le cas de la Composition B, il semble également que les bandes C₂ de Swan soient présentes entre 460-472 nm et 501-516 nm. En plus de ces bandes et raies liées à l'émission des espèces gazeuses, un continuum est également observé autour de 700 nm. Il peut être attribué au rayonnement des particules de carbone solide ou au processus de dissociation et de recombinaison des molécules. Un deuxième continuum semble être observé avec un maximum à 400 nm et s'étalant jusqu'à 600 nm. Ce dernier peut être lié à la fois aux particules de carbone et à la chimiluminescence de la réaction $CO + O \rightarrow CO_2 + hv$. Notons que cette chimiluminescence devient négligeable à partir de 600 nm (Kopp, 2012)

- Spectres dans l'hélium à P₀ = 10 bar

Dans le cas de la Composition B, le spectre, illustré figure 2.6-10, est réalisé 0,8 μs après le débouché du choc dans la cible. Il est très similaire au spectre d'émission dans le cas de l'hélium à 2 bar enregistré 0,4 μs après l'émergence du choc. Les raies de l'hélium sont de même intensité et les bandes de Swan sont également présentes. En revanche, nous constatons la disparition des bandes d'émission liées à l'hydrogène. Un continuum est observable de 650 nm à 770 nm ; des particules de carbone sont donc susceptibles de rayonner.

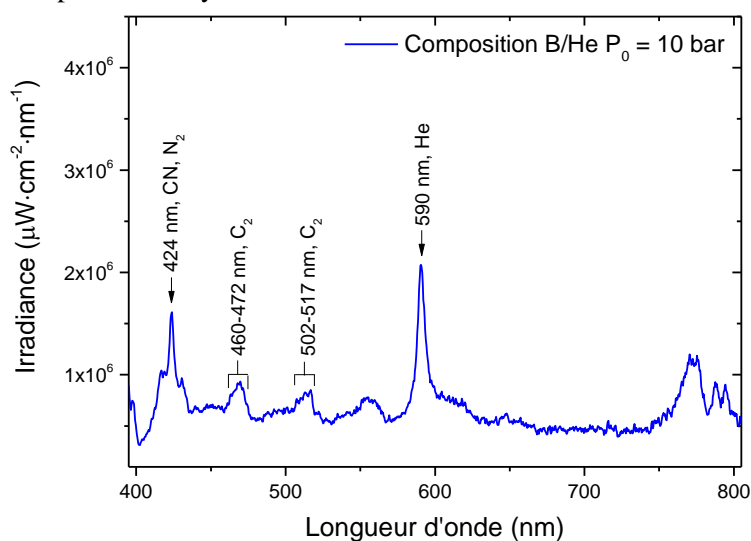


Figure 2.6-10 Identification des raies d'émission sur les spectres des produits de détonation de la Composition B dans de l'hélium initialement à 10 bar

Dans le cas de l'octoviton, le spectre réalisé 1,5 μs après le débouché du choc est très différent de celui des produits de la Composition B (cf. figure 2.6-11). Nettement moins de raies d'émission sont visibles. La bande de l'hélium centrée à 590 nm est alors prépondérante avec une largeur de 187 nm. Cette dernière est susceptible de masquer le rayonnement d'autres espèces. Compte tenu de sa largeur, nous ne pouvons pas conclure sur la présence d'un fond continu entre 600 et 750 nm. Deux autres bandes sont centrées à 424 nm et 770 nm. La première peut correspondre à une émission d'azote, la deuxième n'a pas été clairement identifiée et pourrait être une raie d'ordre 2 ou liée à l'émission de la vapeur d'eau. Comme pour la Composition B, les bandes de l'hydrogène à 488 nm et 658 nm ne sont également plus visibles.

Résultats expérimentaux

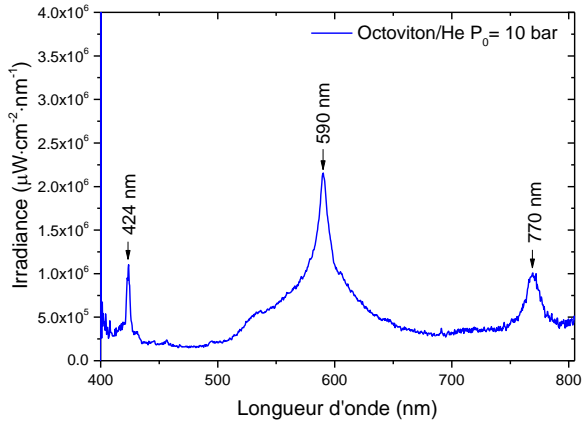


Figure 2.6-11 Identification des raies d'émission sur les spectres des produits de détonation de l'octoviton de densité 1,86 dans de l'hélium initialement à 10 bar

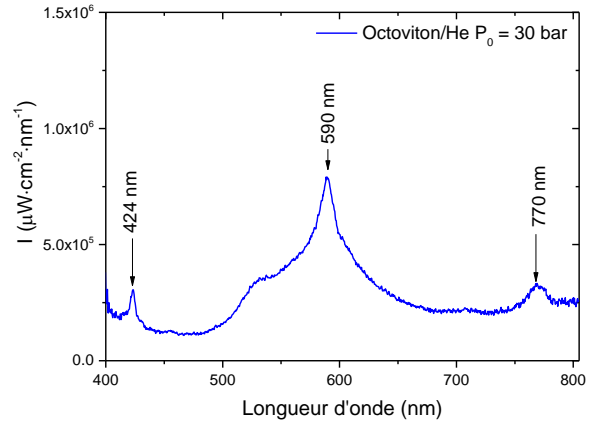


Figure 2.6-12 Identification des raies d'émission sur les spectres des produits de détonation de l'octoviton de densité 1,86 dans de l'hélium initialement à 30 bar

- Spectre dans l'hélium à $P_0 = 30$ bar

Concernant le spectre réalisé dans l'hélium porté à la pression initiale de 30 bar (cf. figure 2.6-12) ; peu de bandes d'émission sont, là encore, observables. Pour cette pression initiale, l'hélium s'ionise beaucoup moins et la bande d'émission de l'hélium à 590 nm est la plus intense. Du fait de la pression, il s'agit d'une bande qui s'étend de 500 nm à 700 nm. L'émission de la vapeur d'eau reste observable tout comme certaines raies de l'azote (424 nm). L'élargissement de la bande centrée en 590 nm implique que le rayonnement du carbone solide ne peut, là encore, pas être observé qu'il soit présent ou non.

L'élargissement de la raie de l'hélium contient l'information de l'évolution de la pression dans le milieu. Du fait des pressions élevées, de l'ordre du kilobar, cet élargissement n'est pas exploitable puisqu'il n'existe pas, aujourd'hui, de loi d'élargissement pour cette gamme de pression.

2.6.1.4 Comparaison des spectres avec la mesure de pyrométrie

Les luminances obtenues par la mesure pyrométrique lors la détonation de la Composition B et de la détente des produits dans l'hélium initialement à 2 bar sont illustrées sur la figure 2.6-13. Rappelons que le pyromètre opère sur 6 longueurs d'onde (500 nm, 650 nm, 850 nm, 1100 nm, 1300 nm et 1550 nm). Les deux premières longueurs d'onde sont dans le visible et offrent donc un point de comparaison avec la mesure par spectrométrie. Le signal mesuré aux longueurs d'ondes situées dans le proche infrarouge (1100 nm, 1300 nm et 1550 nm) est fortement atténué voire coupé à cause de la bande passante de la fibre optique. Cette mesure a une forte résolution temporelle de 0,4 ns mais une mauvaise résolution spectrale. En effet, suivant la longueur d'onde, le signal est intégré sur 80 ou 100 nm.

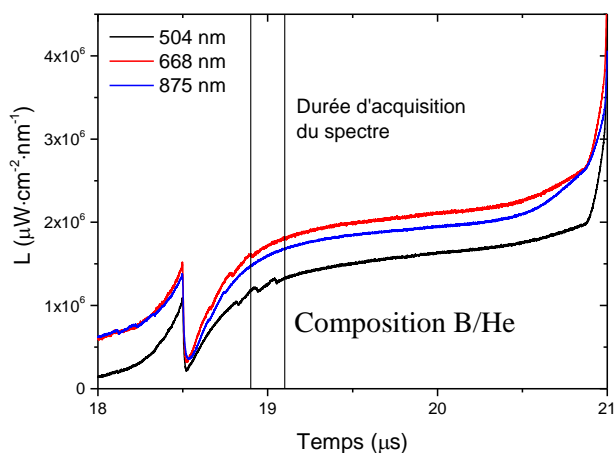


Figure 2.6-13 Evolution de la luminance en fonction du temps

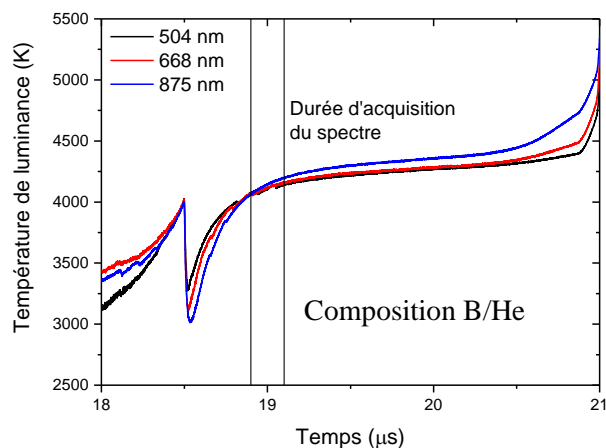


Figure 2.6-14 Evolution de la température de luminance en fonction du temps

L'évolution de la température de luminance pour chaque longueur d'onde est calculée en appliquant la théorie du corps noir (*cf.* figure 2.6-14). La mesure du flux par le pyromètre montre que l'explosif est transparent sur au moins 4,0 mm avec une augmentation significative de la température entre 18 et 18,5 μs . A l'émergence du front de choc dans l'hélium, un pic de luminance est observé à 18,5 μs . La température mesurée est alors de 4000 K ce qui est cohérent avec la température de Chapman Jouguet de 3800 K calculée avec la calibration BKWG de la base privée de SIAME 1.0 (Genetier & Baudin, 2016).

Une baisse brutale du flux est ensuite constatée. Elle peut être expliquée par deux hypothèses :

- l'arrivée du choc dans l'hélium provoque une ionisation assez faible mais suffisante pour masquer le rayonnement des produits de détonation. L'ionisation de l'hélium augmente puis se stabilise. En effet, des raies d'émission d'espèces gazeuses sont présentes dans les bandes de longueur d'onde 504 nm et 668 nm sur lesquelles le signal est intégré.
- l'arrivée des produits de détonation dans l'hélium provoque un refroidissement brutal d'une couche de produits de détonation. Pour une fraction volumique de carbone élevée, la transmission est alors faible ou nulle. Puis, du fait de la fin de la combustion par effet thermique lié aux produits chauds situés en aval, le signal augmente.

Dans le cas d'un rayonnement isotrope, nous avons $I = \pi L$ et nous pouvons comparer directement les deux mesures (*cf.* figure 2.6-15).

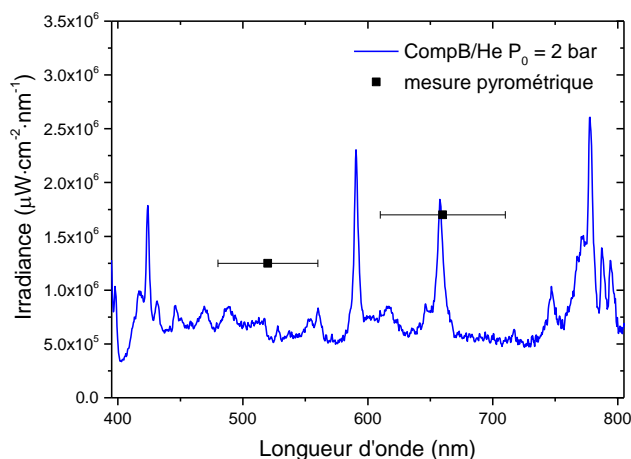


Figure 2.6-15. Comparaison entre la mesure par spectrométrie et pyrométrie

Puisque le signal est intégré sur des bandes larges de 80 à 100 nm, les valeurs d'irradiance obtenues par pyrométrie sont supérieures à celles mesurées sur le spectre. La pyrométrie et la spectrométrie apportent donc des informations complémentaires.

2.6.1.5 Conclusion sur la mesure par spectrométrie d'émission

Il s'agit des premiers spectres d'émission enregistrés lors de la détente des produits de détonation à des pressions inférieures à 10 kbar. A ce stade, il semble cependant difficile de conclure sur la présence ou non de particules de carbone au sein des produits de détonation. Les spectres des produits de l'octoviton réalisés dans de l'hélium initialement à 10 et 30 bar ne permettent pas d'observer le rayonnement de particules solides puisque la bande de l'hélium s'étend sur la moitié du spectre. Un fond continu est visible sur certains spectres, reste à savoir s'il s'agit effectivement du rayonnement des particules solides ou bien des gaz chauds à haute pression. Du fait de conditions thermochimiques non homogènes lors de l'acquisition des spectres, leur interprétation directe reste compliquée. La modélisation numérique du rayonnement des particules de carbone est nécessaire pour accéder à l'origine de ce fond continu.

2.6.2 Analyse des signaux du radio-interféromètre

A partir de la mesure par radio-interférométrie, nous pouvons déterminer, de manière continue, la vitesse de propagation du choc dans les différentes cibles. Le seul paramètre requis est la permittivité diélectrique relative du milieu situé en amont de la discontinuité d'intérêt.

2.6.2.1 Cible PMMA

Le changement de milieu de propagation de l'onde de choc/de détonation sur laquelle est réfléchi le signal incident est identifié, sur l'interférogramme illustré figure 2.6-17, grâce aux différentes fréquences du signal. Après que le choc ait transité en détonation dans l'explosif, une seule fréquence est visible sur le signal. Elle correspond à la propagation de l'onde de détonation dans le massif explosif. Le front de choc émerge ensuite dans le matériau inerte à $t = 18,7 \mu\text{s}$. Dans le PMMA, deux fréquences sont observées. La fréquence la plus rapide correspond à la propagation de l'onde de choc tandis que la plus lente est représentative du déplacement de l'interface. En effet, la totalité du signal incident n'est pas réfléchi sur l'onde de choc, une partie du signal transmis peut alors être réfléchi par l'interface explosif/PMMA (cf. figure 2.6-16). Comme nous l'avons vu précédemment, la vitesse de la discontinuité ne peut être déterminée que si la permittivité du milieu en amont est connue. Or, si la permittivité relative du PMMA au repos est connue, ce n'est pas le cas lorsque ce dernier est sous choc. Par conséquent, seule la vitesse de l'onde de choc est directement accessible (cf. figure 2.6-18). Un modèle est actuellement en cours de développement par B. Rougier pour accéder à la vitesse de propagation de l'interface (Rougier, *et al.*, 2018).

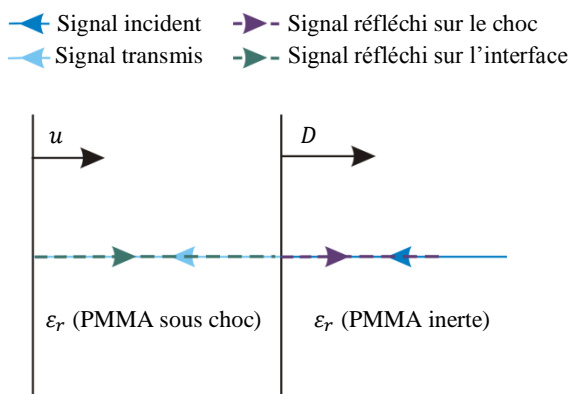


Figure 2.6-16 Réflexion du signal incident sur l'onde de choc et sur l'interface dans la PMMA

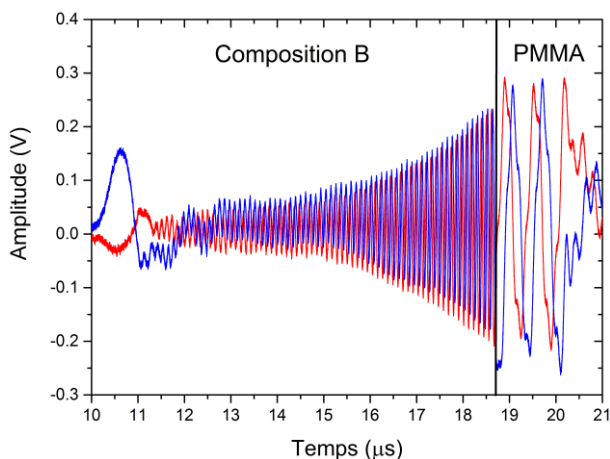


Figure 2.6-17 Interférogramme de l'essai Composition B/PMMA

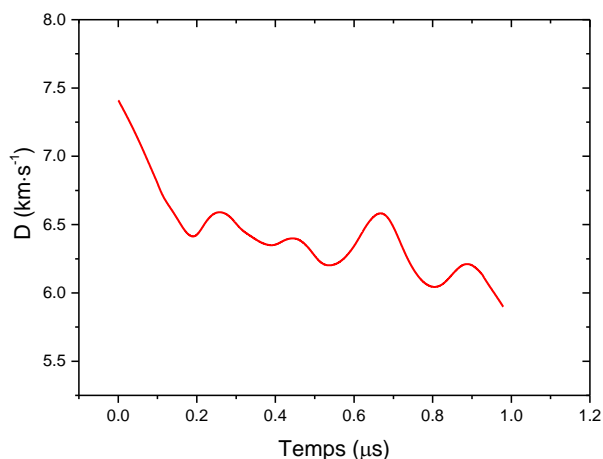


Figure 2.6-18 Vitesse du choc dans la cible en PMMA

2.6.2.2 Cibles gaz

Les évolutions de la vitesse du choc ou de la vitesse matérielle dans les différentes cibles sont illustrées sur la figure 2.6-19 et la figure 2.6-20 pour la Composition B et l'octoviton respectivement. La permittivité du gaz non choqué ou choqué est prise égale à 1. En effet, la variation de masse volumique générée par le passage de l'onde de choc dans le gaz induit une variation de 0,001 sur la permittivité diélectrique relative ce qui est négligeable. Le temps $t = 0 \mu\text{s}$ correspond à l'émergence du choc dans la cible.

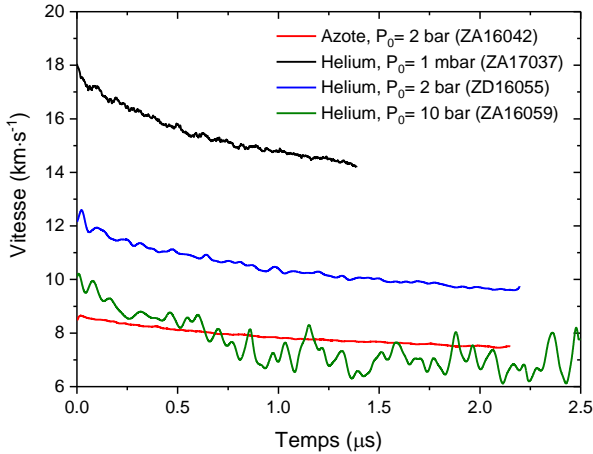


Figure 2.6-19 Evolution de la célérité du choc ou la vitesse de l'interface dans les différentes cibles gazeuses (Composition B)

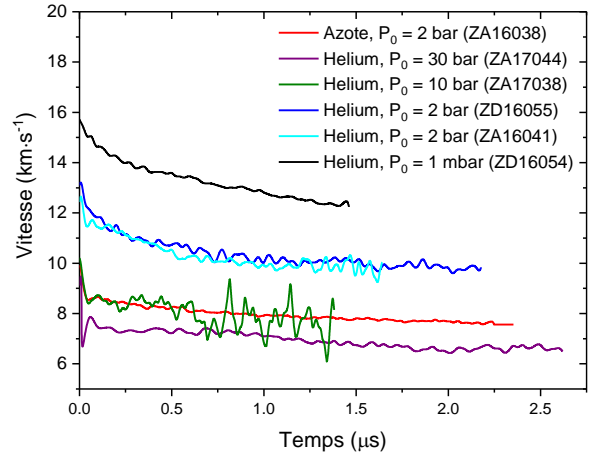


Figure 2.6-20 Evolution de la célérité du choc ou de la vitesse de l'interface dans les différentes cibles gazeuses (Octoviton, densité 1,86)

La réflexion du signal radio s'effectue sur une discontinuité qui peut être liée à un changement de densité mais aussi à une ionisation partielle du milieu en aval de la discontinuité. Suivant les cibles testées, il semblerait que le signal émis par le radio-interféromètre se réfléchisse soit sur l'onde de choc, soit sur l'interface explosif/gaz inerte. L'analyse des interferogrammes permet de discriminer les différents cas.

Dans les cas des cibles à une pression initiale inférieure ou égale à 2 bar, l'azote s'ionise totalement tandis que l'hélium s'ionise beaucoup moins du fait que le saut énergétique $1s^2s$ est beaucoup plus grand que celui nécessaire dans l'azote ($1s^22s^22p^3$) où on ionise en restant sur le niveau $2p$. L'amplitude du signal augmente ou reste relativement constante ce qui traduit le rapprochement de la discontinuité de l'antenne du RIF (cf. figure 2.6-21 et figure 2.6-22). Dans cette configuration, il semble que le signal incident est réfléchi sur l'onde de choc.

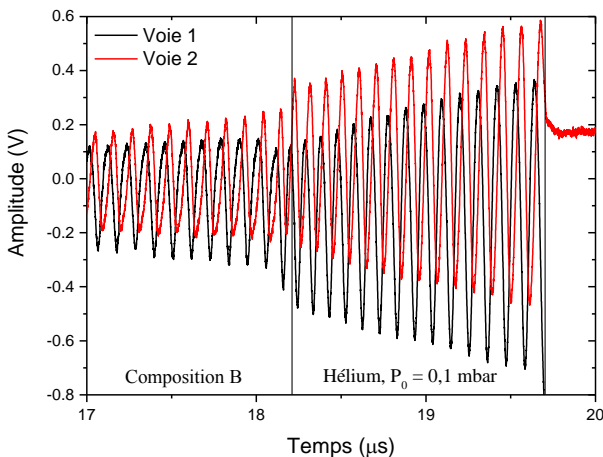


Figure 2.6-21 Signal RIF dans un vide partiel d'hélium (ZA17037)

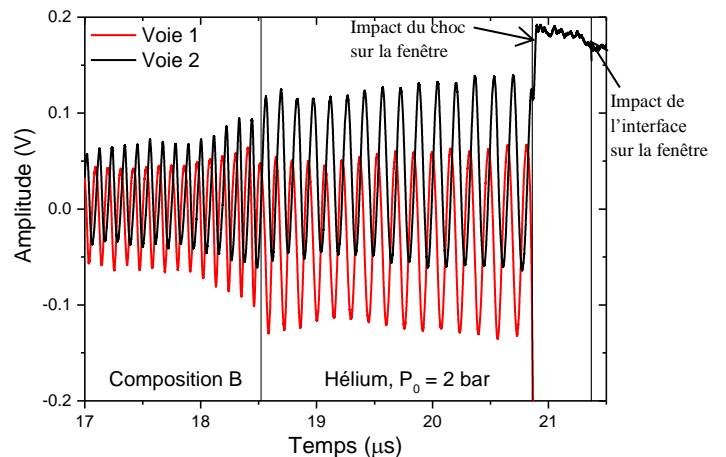


Figure 2.6-22 Signal RIF dans l'hélium à 2 bar (ZA16058)

Pour une pression initiale de 10 bar d'hélium, l'amplitude du signal décroît avec le temps et devient fortement bruitée (cf. figure 2.6-23). Il semble que l'onde de choc n'ionise pas l'hélium de façon à réfléchir le signal incident du RIF. Le signal se réfléchirait sur l'interface ou entre le choc et l'interface. Les simulations de ces essais réalisées dans le Chapitre 3 devraient nous permettre de conclure. Contrairement aux interférogrammes précédents, le signal est fortement atténué et perturbé après 18 μs . Les perturbations du signal peuvent ensuite s'expliquer par plusieurs phénomènes : un degré d'ionisation croissant de l'hélium devant l'interface (par effet piston), l'augmentation de la distance entre le choc et l'interface ou encore les instabilités de l'interface. Ces deux derniers points sont difficilement quantifiables. L'hypothèse que l'ionisation de l'hélium devant l'interface s'intensifie et engendre des pertes dans le signal réfléchi est privilégiée ici.

Pour une pression initiale de 30 bar (cf. figure 2.6-24), l'amplitude du signal décroît également mais le signal est moins perturbé que dans le cas précédent. L'ionisation de l'hélium est plus faible et engendre moins de pertes ; le signal incident est alors réfléchi sur l'interface seulement.

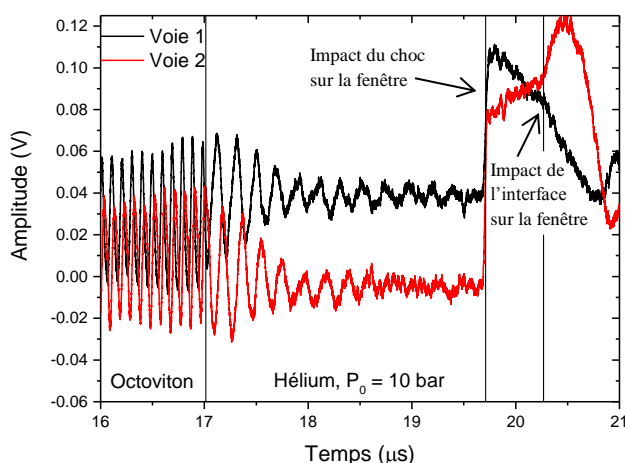


Figure 2.6-23 Signal RIF dans l'hélium à 10 bar (ZA17038)

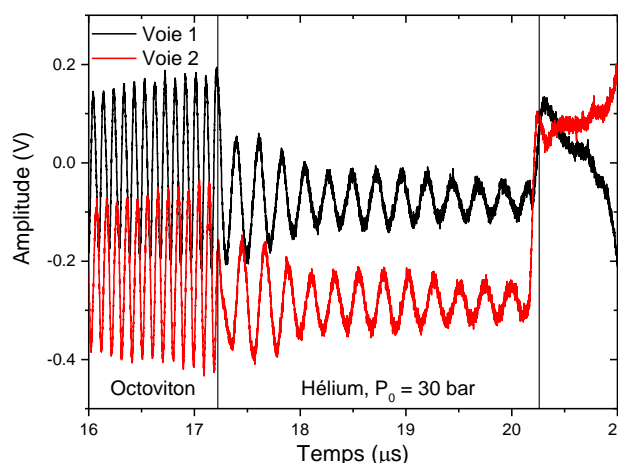


Figure 2.6-24 Signal RIF dans l'hélium à 30 bar (ZA17044)

Dans chaque cas, la célérité moyenne du choc est calculée grâce au changement de fréquence sur l'interférogramme. Le temps d'émergence du front de détonation dans l'hélium est identifiable sur le signal grâce au changement de fréquence et d'amplitude. Le choc réfléchi sur le couvercle en PMMA provoque une forte ionisation du gaz observable, sur l'interférogramme. Dans ce cas, les périodes ne sont pas observées sur le signal. L'impact de l'interface sur le couvercle est également visible et permet d'accéder à la vitesse matérielle moyenne.

2.6.2.3 Octovitons de densité 1,5, 1,2 et 1,0

En utilisant les permittivités diélectriques calculées dans la partie 2.4.1.3, nous obtenons, lors des essais ZA17035, ZA17036 et ZA17042, une célérité de l'onde de détonation de $7499 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, de $6475 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et de $5783 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les octovitons de densité $1,47 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ respectivement. Les évolutions temporelles de la célérité de l'onde de détonation se propageant dans les différents échantillons d'octoviton sont illustrées en Annexe 4. La seule cible testée pour ces densités est constituée d'hélium à la pression initiale de 2 bar. Les évolutions de vitesse du choc ou de la vitesse matérielle sont illustrées figure 2.6-25. Le temps $t = 0 \mu\text{s}$ correspond à l'émergence du front de choc dans l'hélium. Pour les densités 1,5 et 1,0, l'amplitude du signal augmente sur les interférogrammes (cf. figure 2.6-26), le signal incident est réfléchi sur l'onde de choc. Dans le cas de l'octoviton de densité 1,2, l'amplitude du signal décroît jusqu'à $0,5 \mu\text{s}$ (cf. figure 2.6-27). La réflexion du signal pourrait avoir lieu au niveau de l'interface et être favorisée par l'ionisation de l'air présent

entre les grains. L'amplitude du signal augmente ensuite jusqu'à l'impact de l'onde de choc sur le couvercle en PMMA. Le signal incident est réfléchi sur l'onde de choc 0,5 μs après l'émergence de ce dernier dans l'hélium.

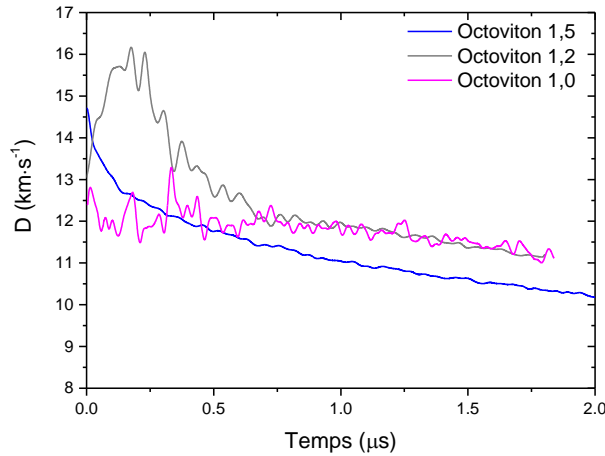


Figure 2.6-25 Evolution de la célérité du choc ou de la vitesse de l'interface dans l'hélium à $P_0 = 2$ bar (Octoviton)

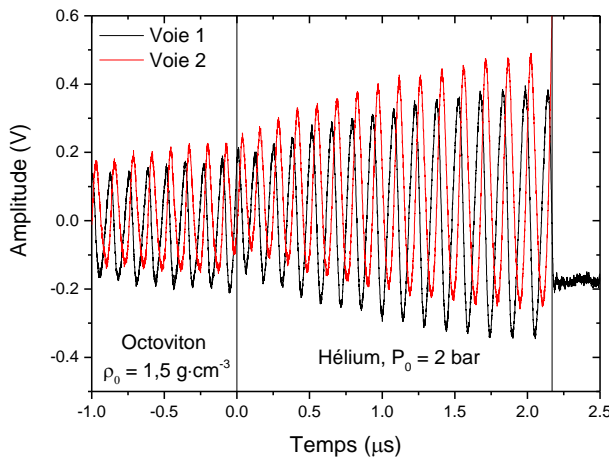


Figure 2.6-26 Signal RIF dans l'hélium à 2 bar (ZA17035)

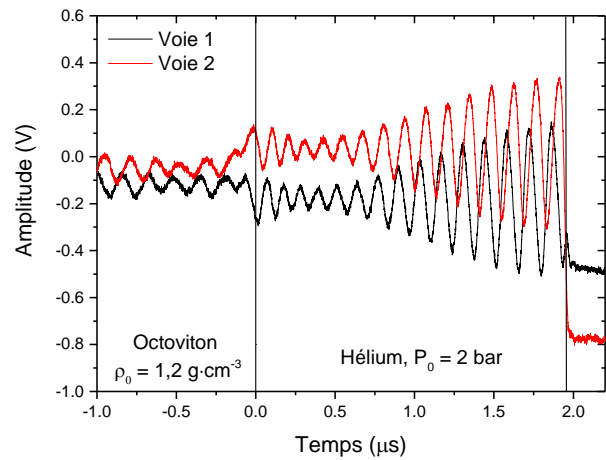


Figure 2.6-27 Signal RIF dans l'hélium à 2 bar (ZA17036)

2.6.2.4 Isentrope dans le plan (P-u)

Compte tenu de la configuration expérimentale, les produits de détonation sont supposés se détendre le long de l'isentrope issue de l'état CJ. Le choc est considéré comme infiniment mince. A partir des mesures de la célérité moyenne du choc et de la vitesse matérielle, la résolution du système d'équations de Rankine Hugoniot permet ensuite de calculer la pression à l'interface entre les produits de détonation et le gaz. Dans le cas du PMMA, l'expérience montre une relation linéaire (eq. 2.6-2) entre la célérité du choc et la vitesse matérielle :

$$D = c_0 + su \quad \text{eq. 2.6-2}$$

où $c_0 = 2,572 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ et $s = 1,536$ pour du plexiglas de densité 1,185 (de Resseguier, 2015). Les évolutions temporelles de la vitesse matérielle (cf. figure 2.6-28) et de la pression derrière le choc (cf. figure 2.6-29) sont alors obtenues notamment grâce à la relation $P = \rho_0 Du$. En appliquant la méthode de Pepekin détaillée dans le paragraphe 2.2.4, nous accédons également au profil de pression au niveau de l'interface explosif/PMMA.

Etude expérimentale

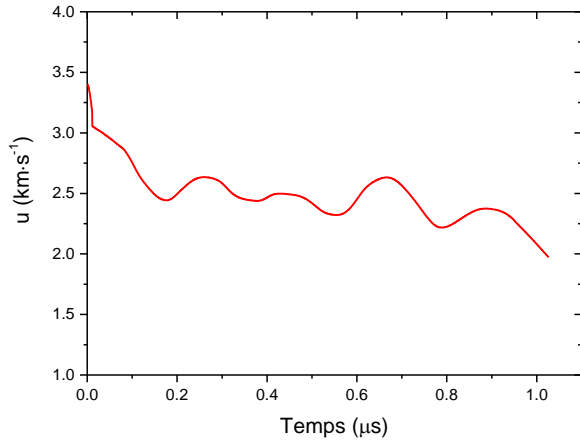


Figure 2.6-28 Evolution temporelle de la vitesse matérielle dans le PMMA (ZA15051)

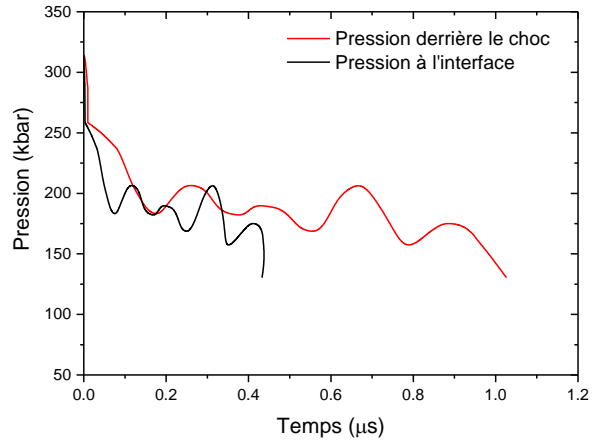


Figure 2.6-29 Evolution temporelle de la pression derrière le choc dans le PMMA (ZA15051)

Dans le cas des cibles gaz, la méthode appliquée précédemment n'est plus valide. Les évolutions temporelles de la vitesse matérielle et de la pression au niveau de l'interface ne sont plus accessibles. Cependant, la connaissance de la célérité moyenne de l'onde de choc et de la vitesse matérielle moyenne permet le calcul la pression moyenne correspondante grâce à la relation $P = \rho_0 Du$. Dans le cas des cibles gaz, nous faisons l'hypothèse que la pression est la même derrière le choc et au niveau de l'interface. Ces trois grandeurs sont répertoriées, pour chaque essai dans la table 2.6-3.

Table 2.6-3 Célérité moyenne du choc et vitesses moyennes de l'interface dans les différentes cibles

Composition	Cible	D_{exp} (km.s ⁻¹)	u_{exp} (km.s ⁻¹)	P_{exp} (kbar)
Composition B $\rho_0=1,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZA15051)	PMMA	$6,71 \pm 0,23$	$2,69 \pm 0,15$	$214,72 \pm 18,65$
Composition B $\rho_0=1,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZA16059)	He, $P_0 = 10 \text{ bar}$	$9,33 \pm 0,10$	$7,56 \pm 0,15$	$1,15 \pm 0,15$
Composition B $\rho_0=1,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZA16042)	N ₂ , $P_0 = 2 \text{ bar}$	$8,05 \pm 0,21$	$7,10 \pm 0,10$	$1,48 \pm 0,21$
Composition B $\rho_0=1,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZD16058)	He, $P_0 = 2 \text{ bar}$	$10,59 \pm 0,09$	$8,84 \pm 0,19$	$0,31 \pm 0,04$
Composition B $\rho_0=1,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZA17037)	He, $P_0 = 1 \text{ mbar}$	$15,59 \pm 0,24$	$13,46 \pm 0,24$	$2,05 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$
Octoviton $\rho_0=1,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZA15053)	PMMA	$6,89 \pm 0,23$	$2,81 \pm 0,15$	$229,52 \pm 19,77$
Octoviton $\rho_0=1,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZA17044)	He, $P_0 = 30 \text{ bar}$	$8,40 \pm 0,1$	$7,03 \pm 0,17$	$2,86 \pm 0,56$
Octoviton $\rho_0=1,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZA17038)	He, $P_0 = 10 \text{ bar}$	$9,43 \pm 0,34$	$7,81 \pm 0,09$	$1,22 \pm 0,17$
Octoviton $\rho_0=1,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZA16038)	N ₂ , $P_0 = 2 \text{ bar}$	$8,19 \pm 0,15$	$7,93 \pm 0,18$	$1,45 \pm 0,23$
Octoviton $\rho_0=1,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZA16055)	He, $P_0 = 2 \text{ bar}$	$10,75 \pm 0,15$	$9,00 \pm 0,40$	$0,32 \pm 0,05$
Octoviton $\rho_0=1,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZD16054)	He, $P_0 = 10 \text{ mbar}$	$14,35 \pm 0,25$	$12,02 \pm 0,11$	$1,8 \times 10^{-3} \pm 1,0 \times 10^{-3}$
HMX/Viton 96-4 $\rho_0=1,47 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZA17035)	He, $P_0 = 2 \text{ bar}$	$11,38 \pm 0,45$	$8,89 \pm 0,37$	$0,34 \pm 0,65$
HMX/Viton 96-4 $\rho_0=1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZA17036)	He, $P_0 = 2 \text{ bar}$	$12,22 \pm 0,03$	$9,56 \pm 0,44$	$0,54 \pm 0,21$
HMX/Viton 96-4 $\rho_0=1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ZA17036)	He, $P_0 = 2 \text{ bar}$	$11,82 \pm 0,2$	/	/

2.6.2.5 Conclusion sur la mesure par radio-interférométrie

La mesure par radio-interférométrie a permis l'acquisition simultanée de la vitesse moyenne du choc et de celle de l'interface entre l'explosif et le matériau inerte. Ces deux mesures sont ensuite utilisées pour le calcul de la pression moyenne et offre un nouveau jeu de données pour l'évaluation des équations d'état à des pressions inférieures à 10 kbar.

2.6.3 Retour d'expérience sur la mesure par vélocimétrie hétérodyne

Nous avons tenté d'effectuer une mesure de la vitesse de l'interface explosif/hélium sans utiliser de fine feuille d'aluminium pour optimiser la réflexion du signal incident. En effet, l'ajout de ce film aurait complexifié encore l'analyse des spectres d'émission puisqu'ils auraient alors contenu le rayonnement d'espèces contenant de l'aluminium. Sollier *et al.* ont déjà effectué des mesures de vitesse de surface libre sur des échantillons de TATB placés dans des atmosphères différentes sans recours à cette fine couche métallique (Sollier, *et al.*, 2016). L'amplitude du signal réfléchi dans leur cas était suffisante (*cf.* figure 2.6-30) et les vitesses matérielles ainsi mesurées dépassaient les $7000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (*cf.* figure 2.6-31).

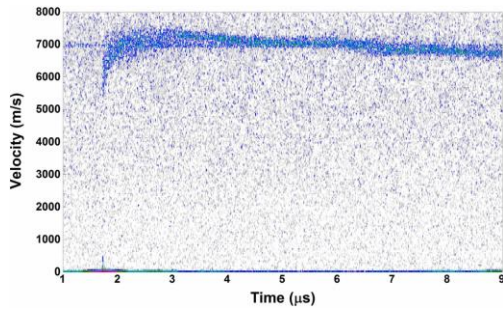


Figure 2.6-30 Vitesse de surface libre d'un échantillon placé dans de l'air à 200 mbar (Sollier, *et al.*, 2016)

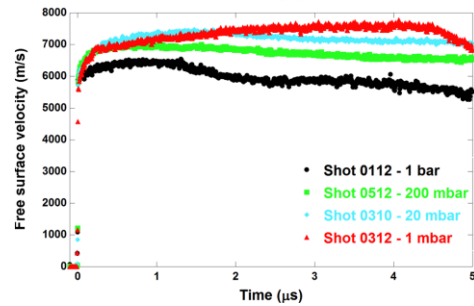


Figure 2.6-31 Vitesses de surface libre d'un échantillon placé dans de l'air à différentes pressions initiales (Sollier, *et al.*, 2016)

Têtes optiques
pour la
mesure VH



Figure 2.6-32 Implantation des 3 têtes optiques pour la mesure VH sur le montage

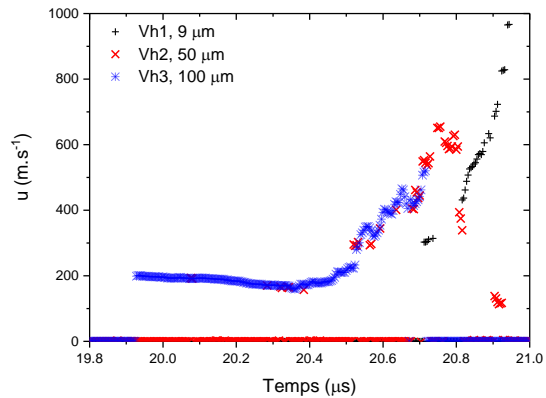


Figure 2.6-33 comparaison entre les trois têtes optiques utilisées

Les têtes optiques sont collimatées et ont un diamètre de 8 mm (*cf.* figure 2.6-32). Le laser utilisé opère à 1550 nm, pour cette longueur d'onde la réflectivité normale mesurée du RDX et du HMX est d'environ 5 %. Cette valeur est suffisante pour la mesure VH qui nécessite 1 % minimum de réflectivité. Lors de la mesure en statique, réalisée avant l'essai, la quantité de signal réfléchi est testée pour garantir que cette dernière est suffisante pour effectuer la mesure. Cependant, en dynamique, le signal retour est insuffisant dans la zone de la cible pour pouvoir exploiter la mesure. Deux autres têtes optiques collimatées ont alors été testées afin d'optimiser la captation du signal réfléchi. Bien que nous

voyions sur la figure 2.6-33 que la tête optique avec 100 μm de diamètre optimise la quantité de signal recueillie, un signal exploitable est observé que lorsque l'interface impacte le couvercle en PMMA. Nous supposons donc un léger défaut d'alignement de la tête optique qui serait suffisant pour que le signal réfléchi ne soit pas capté par le cône d'acceptation des têtes (angle au sommet de 1 degré). De plus, la réflectivité des produits de détonation est mal connue. Finalement, l'emploi de têtes optiques focalisées augmenterait les chances de réussite de la mesure. Dans le cas de la mesure de vitesse de surface libre réalisée par Sollier *et al.* sur du TATB, l'onde de détonation est plane ce qui facilite la mise en œuvre d'une mesure perpendiculaire (*cf.* figure 2.6-33). D'autre part, cet explosif est bien moins sensible que les deux compositions étudiées dans ces travaux. Ainsi, il est probable qu'une couche d'explosif solide n'ait pas été consommée lors de la réflexion de la détente suite à l'émergence du front de choc dans l'air. Cette fine épaisseur de solide à l'interface entre l'explosif et l'air pourrait être à l'origine de la meilleure réflexion du signal incident.

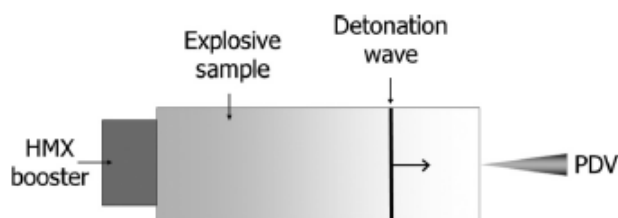


Figure 2.6-34 Mesure de vitesse de surface libre par Sollier *et al.* sur du TATB (Sollier, *et al.*, 2016)

2.7 Synthèse

Les différentes campagnes expérimentales présentées dans ce chapitre intègrent deux métrologies encore rarement utilisées dans le domaine de la détonique en dynamique : la radio-interférométrie et la spectrométrie d'émission.

Les mesures de spectrométrie d'émission dans le domaine 0,4-0,8 μm ont été réalisées lors de sept essais avec des cibles en hélium à différentes pressions initiales. A chaque essai, un profil d'irradiance est enregistré au cours de la détente des produits de détonation de la Composition B ou de l'octoviton avec une résolution de 1 nm. Ces spectres sont riches en informations mais leur interprétation est difficile. L'ionisation de l'hélium est observable sur chaque spectre mais le rayonnement des produits de détonation gazeux semble lui aussi présent. Les spectres correspondent donc à l'émission de plusieurs couches d'hélium et de produits de détonation dans des conditions thermodynamiques non homogènes. Trois spectres possèdent ainsi un fond continu exploitable (à $P_0=2$ bar pour l'octoviton et la Composition B et à $P_0=10$ bar avec la Composition B). A plus haute pression, la largeur de la bande d'émission d'hélium masque alors le rayonnement des produits. La modélisation du fond continu est alors nécessaire pour conclure sur l'émission des particules de carbone.

La mesure par radio-interférométrie a permis l'acquisition continue de l'évolution de la vitesse du choc ou de la vitesse matérielle dans les différentes cibles inertes. Ainsi dans le PMMA, nous accédons à la vitesse continue du choc. Dans le cas des cibles gazeuses, dont la pression initiale est inférieure ou égale à 2 bar, le signal est réfléchi sur l'onde de choc qui a ionisé le gaz. Pour les plus hautes pressions ($P_0 = 10$ et 30 bar), le signal est plutôt caractéristique de l'évolution de la vitesse de l'interface. Finalement, dans chaque cas, les valeurs moyennes de la vitesse du choc et de celle de l'interface sont accessibles. Ainsi, de nouveaux points thermodynamiques sur l'isentrope de détente ont été obtenus pour des pressions inférieures à 10 kbar.

Chapitre 3 Modélisation de la détente des produits de détonation

3.1 Introduction

Ce chapitre présente les différents outils numériques utilisés pour la simulation des essais décrits dans le Chapitre 2 et la modélisation de la détente des produits de détonation. Cette dernière passe, entre autres, par le recours à des calculs thermochimiques et des calculs hydrodynamiques. Nous nous intéresserons tout d'abord aux équations implémentées dans l'un des codes de thermochimie du CEA, SIAME. Les courbes de détente isentropique des produits de la Composition B et de l'octoviton, issues des différents modèles disponibles, seront confrontées aux points expérimentaux. Compte tenu des fortes détentes réfléchies dans les produits de détonation lors de nos expériences, nous discuterons ensuite de la possibilité d'avoir une chimie figée en-deçà d'une certaine température et de son influence sur le calcul de l'isentropie. Enfin, l'écoulement hydrodynamique des différentes configurations expérimentales fera l'objet de simulations avec le code Ouranos du CEA. Les évolutions temporelles de la vitesse du choc, de la vitesse de l'interface et de la pression seront comparées aux signaux mesurés par radio-interférométrie.

3.2 Calculs thermochimiques

Les codes de calcul thermochimique, contrairement aux codes d'hydrodynamique, utilisent une description microscopique du mélange des produits et prennent en compte les différentes phases qui peuvent être présentes (gaz, liquide, solide). Ces codes doivent simultanément, grâce à des équations d'état, calculer les variables d'état thermodynamique et les concentrations chimiques. Ils permettent de déterminer à partir de la composition chimique, de la masse volumique et de l'enthalpie de formation, la courbe de Crussard et l'isentropie passant par l'état CJ. De façon générale, ils permettent de calculer la surface d'état des produits de détonation. Ces calculs dépendent des équations d'état propres à chaque espèce formée dans les produits de détonation dont les paramètres sont centralisés dans une base de données.

Après une brève introduction sur le fonctionnement d'un code de thermochimie et des équations utilisées dans l'outil numérique SIAME, cette partie présentera la confrontation des données expérimentales aux calculs thermochimiques de l'isentropie CJ.

3.2.1 Présentation du code SIAME

Le code de calcul thermochimique le plus connu dédié à la caractérisation des explosifs, est le code américain CHEETAH qui en est aujourd'hui à sa version 9.0. Cette dernière n'est pas distribuée en dehors des Etats-Unis. Pour faire face à l'obsolescence de la version 2.0 de CHEETAH, seule version disponible pour les organismes non américains, la DGA décide en 2013 de confier le développement de son propre code au CEA Gramat. SIAME, acronyme de Simulation Aérothermochimique et Mécanique des Explosifs, voit alors le jour tout comme bon nombre d'autres codes (Helios, BARUTX,..) développés dans des laboratoires souhaitant s'affranchir eux aussi de leur dépendance vis-à-vis du code américain pour lequel il n'y a pas d'accès aux fichiers sources.

Le code SIAME résout de nombreux problèmes thermodynamiques tant sur le mélange des réactifs que sur les produits de détonation.

3.2.1.1 *Equilibre chimique*

Pour tout système thermodynamique, on définit une fonction d'état appelée enthalpie libre (grandeur extensive) notée G telle que :

$$G = H - TS. \quad \text{eq. 3.2-1}$$

avec H l'enthalpie, T la température et S l'entropie. La grandeur G est également appelée énergie de Gibbs. Cette fonction d'état se comporte comme une fonction potentielle et intègre le comportement du milieu. Elle est indispensable pour l'étude des équilibres chimiques et est associée au deuxième principe de la thermodynamique permettant de décrire l'évolution des systèmes physico-chimiques. Ce principe énonce que toute transformation réelle s'effectue avec création d'entropie, c'est-à-dire que la variation d'entropie d'un système fermé ne peut être que positive ou nulle. Par définition, lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique, son état, à une pression et température donnée, maximise son entropie. Ce maximum d'entropie correspond également à un minimum de l'enthalpie libre. L'équilibre atteint, toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne un déplacement dans un sens ou dans l'autre vers un nouvel état d'équilibre.

3.2.1.2 *Thermodynamique des états d'équilibre*

Pour un système macroscopique homogène, les quantités masse M , volume V , énergie E et entropie S sont des grandeurs additives. Nous pouvons donc raisonner en terme de grandeurs spécifiques (v, e, s). Les évolutions de ces grandeurs sont régies par les trois principes de la thermodynamique :

- 1^{er} principe : conservation de l'énergie. La variation d'énergie d'un système se met sous la forme $de = -Pdv + Tds$
- 2^{ème} principe : condition d'évolution de l'entropie d'un système.
- 3^{ème} principe : valeur limite finie de l'entropie d'un système dont la température tend vers zéro kelvin.

L'entropie n'étant pas mesurable, il est courant de recourir aux potentiels thermodynamiques tels que l'énergie interne $e(v, s)$, l'enthalpie $h(P, s)$ ou encore l'enthalpie libre $g(P, T)$, par unité de masse. Leurs dérivées premières permettent d'accéder aux grandeurs pression, température, volume et entropie. Les dérivées secondes définissent ensuite les coefficients thermodynamiques comme les constantes calorifiques (C_p et C_v) ou encore le coefficient Grüneisen Γ . L'invariance de l'ordre de dérivation des dérivées troisièmes définit des relations de compatibilité entre ces différents coefficients thermodynamiques (cf. table 3.2-1).

3.2.2 *Equations d'état*

La simulation de la thermodynamique chimique des matériaux énergétiques requiert généralement des lois d'état pour leur état inerte et pour leurs produits de réaction et d'une loi de mélange.

Table 3.2-1 Potentiels et relations thermodynamiques (Genetier & Baudin, 2016)

	Energie interne $e(v, s)$	Enthalpie $h(P, s) = e + Pv$	Enthalpie libre $g(P, T) = h - Ts$
1 ^{er} principe	$de = -Pdv + Tds$	$dh = vdP + Tds$	$dg = vdP - sdT$
Dérivées premières	$\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_s = -P, \quad \left(\frac{\partial e}{\partial s}\right)_v = T$	$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s = v, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P = T$	$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s$
Dérivées secondes	$\left(\frac{\partial^2 e}{\partial v^2}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = \frac{c^2}{v^2}$	$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial P^2}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s$	$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$
	$\left(\frac{\partial^2 e}{\partial s^2}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{C_v}$	$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P = \frac{T}{C_p}$	$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_p}{T}$
Dérivées secondes	$-\frac{\partial^2 e}{\partial s \partial v} = \frac{\Gamma}{v} T$	$-\frac{\partial^2 h}{\partial s \partial P} = \frac{\alpha v T}{C_p}$	$-\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P} = \alpha v$
	$= \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s$	$= \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s$	$= \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_s$
Dérivées tierces	$\frac{v}{C_v^2} \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v$		
	$\frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial c^2}{\partial s}\right)_v = T \frac{\Gamma^2}{v^2} - T \frac{\partial \left(\frac{T}{v}\right)}{\partial v}$		

3.2.2.1 Equation d'état des gaz réels

Le modèle BKW décrit dans le chapitre 1.3.2 est implémenté dans le code SIAME (Hobbs & Baer, 1992; 1993; Fried & Souers, 1996; Kozyrev, 2015). La description du mélange de gaz réels par le modèle KLRR sera bientôt également disponible mais nous n'avons pas pu l'utiliser dans le cadre de ces travaux.

Trois calibrations de l'équation d'état BKW sont disponibles dans le code SIAME. Figurent notamment les bases associées aux calibrations BKWC et BKWS décrites dans le chapitre 1.3.2. Il s'agit de deux bases présentes dans la version 2.0 du code américain CHEETAH. Rappelons que dans BKWC, les covolumes font partie des paramètres d'ajustement alors que dans BKWS il s'agit de covolumes théoriques. Pour ces calibrations, l'équation d'état Cowan est utilisée pour traiter les phases condensées telles que les métaux et le carbone solide. La troisième base présente dans le code SIAME est privée et est associée à la calibration nommée BKWG. Cette dernière comprend :

- les équations d'état pour quatre phases du carbone (graphite solide, graphite liquide, diamant liquide, diamant solide) de Fried et Howard (Fried & Howard, 1998);
- le calibrage des paramètres de l'équation BKW pour les compositions explosives CHON ne produisant pas de carbone condensé à l'état CJ (Kozyrev, 2015);
- le calcul des capacités calorifiques à partir des données spectroscopiques disponibles dans la base de données de la JANAF et du NIST (Chase, 1998);
- les équations d'état des matériaux condensés valables à haute pression (Fried, *et al.*, 2002).

3.2.2.2 Equation d'état des phases condensées

Les modèles Cowan (Cowan & Fickett, 1956) et MURNE (Fried & Souers, 1996) sont implémentés dans le code SIAME pour traiter les phases condensées.

3.2.2.2.a Modèle Cowan

Le modèle de Cowan repose sur une fonction énergie libre. Cette dernière est généralement représentée comme la somme de la contribution thermique de l'isobare à une atmosphère et d'un excès d'énergie par rapport au solide incompressible dépendant de la pression et de la température (eq. 3.2-2).

$$G(P, T) = G_0(T) + \Delta G(P, T) \quad \text{eq. 3.2-2}$$

avec,

$$G_0(T) = H_0(T) - TS_0(T) \quad \text{eq. 3.2-3}$$

où $H_0(T)$ et $S_0(T)$ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie calculées à partir de la capacité calorifique à pression constante d'une atmosphère :

$$H_0(T) = H_0^{T_0} + \int_{T_0}^T C_{P0}(T) dT \quad \text{et} \quad S_0(T) = S_0^{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_{P0}(T)}{T} dT.$$

La température T_0 est prise égale à 298,15 K de sorte que $H_0^{T_0}$ et $S_0^{T_0}$ correspondent à l'enthalpie et l'entropie de formation dans l'état standard de la phase condensée considérée.

D'après $dG = VdP - SdT$, le terme $\Delta G(P, T)$ de l'enthalpie libre est défini par la relation (eq. 3.2-4)

$$\Delta G(P, T) = \int_{P_0}^P V(P, T) dP \quad \text{eq. 3.2-4}$$

L'équation retenue par Cowan pour le volume est la suivante :

$$V(P, T) = c_1 + c_2T + c_3T^2 + (c_4 + c_5T + c_6T^2)P + (c_7 + c_8T + c_9T^2)P^2 \quad \text{eq. 3.2-5}$$

Pour le carbone, elle est également implémentée dans les codes de thermochimie sous une forme simplifiée (eq. 3.4-6).

$$V(P, T) = c_1 + c_2T + c_4P \quad \text{eq. 3.2-6}$$

Ces trois paramètres, au même titre que les coefficients BKW, sont ajustés de façon à reproduire les mesures expérimentales de célérités et de pressions de détonation. Les jeux de paramètres utilisés par les calibrations BKWC et BKWS sont répertoriés dans la table 3.2-3.

Table 3.2-2 Paramètre de l'équation Cowan pour le carbone

Paramètre	BKWC	BKWS
c_1 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	4,637	4,993
c_2 ($10^{-5} \text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	3,584	3,963
c_4 ($10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)	-6,068	-6,378

3.2.2.2.b Modèle MURNE

MURNE est l'acronyme de Murnaghan étendue. Ce modèle est utilisé pour décrire les quatre phases du carbone : diamant, graphite et deux phases liquides. Tout comme le modèle Cowan, l'enthalpie libre est représentée par l'équation eq. 3.2-2. L'expression du volume est une équation Murnhagan classique (eq. 3.2-7).

$$V(P) = V_0(n\kappa_0P + 1)^{-1/n} \quad \text{eq. 3.2-7}$$

Fried et Howard généralisent cette équation en y ajoutant un terme de dilatation thermique dépendant de la température (Fried & Howard, 2000).

$$V(P, T) = V_0(n\kappa_0P + f(T))^{-1/n} \quad \text{eq. 3.2-8}$$

Cette nouvelle expression (eq. 3.2-8), baptisée MURNE, est alors plus précise pour décrire le comportement des phases du carbone condensé à des températures et pressions élevées. La fonction $f(T)$ est choisie de façon à reproduire l'expansion thermique du matériau dans le vide. Pour le carbone, le terme de dilatation thermique est mis sous la forme (eq. 3.2-9).

$$f(T) = \exp\left(-n(g(T) - g(T_0))\right) \quad \text{eq. 3.2-9}$$

où,

$$g(T) = \alpha_0T + \alpha_1 \left[T - \frac{T^*}{2} \left(\exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) - 2 \right)^2 \right]$$

Dans la première version de MURNE disponible dans CHEETAH 2.0, le paramètre α_1 était pris nul. Les paramètres de la version complète pour les différentes phases du carbone sont fournis dans la table 3.2-3.

Table 3.2-3 Paramètres de l'équation d'état pour le carbone (Fried & Souers, 1996)

Phase	V_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	B_0 (GPa)	n	α_0 ($\times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)	α_1 ($\times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)	T^* (K)
Graphite	5,286	33,8	8,9	2,5	1,2	1000
Diamant	3,417	441,5	3,5	-0,1	1,8	450
Liquide 1	6,000	33,8	8,9	0,0	4,0	500
Liquide 2	3,950	337,8	2,0	-0,1	2,4	450

Fried et Howard proposent également d'utiliser cette équation pour décrire le comportement des explosifs inertes (Fried & Howard, 2000). Cette fonctionnalité a été reprise dans SIAME.

3.2.3 Modèle de mélange

Les espèces gazeuses, liquides et solides des produits de détonation sont considérées à l'équilibre thermique et mécanique. L'équilibre chimique est obtenu en minimisant l'enthalpie libre du mélange tout en conservant le nombre d'atomes du mélange. Le principe du calcul est décrit schématiquement sur la figure 3.2-1. La composition chimique varie donc avec l'état thermodynamique.

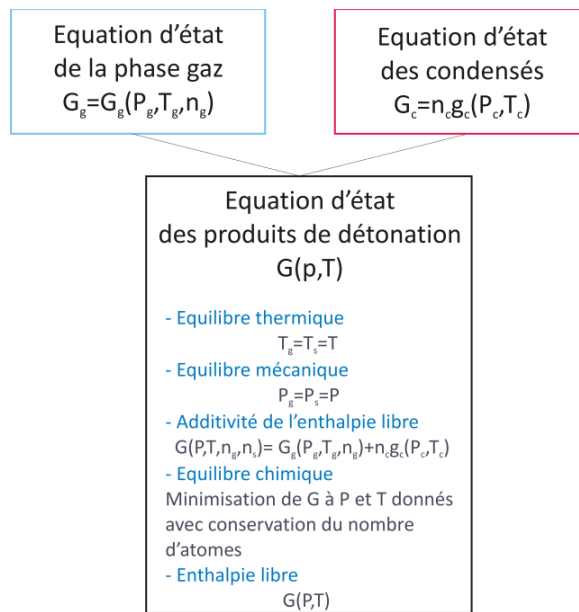


Figure 3.2-1 Modèle de mélange des phases condensées et gazeuses

3.2.4 Détente isentropique des produits de détonation

Les évolutions isentropiques, calculées avec SIAME, des produits de détonation de la Composition B et de l'octoviton de densité 1,86 dans le diagramme (P, v) sont représentées respectivement figure 3.2-2 et figure 3.2-3 pour les trois calibrations.

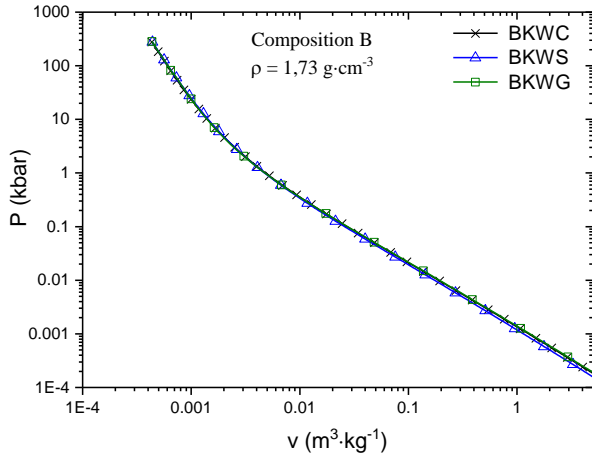


Figure 3.2-2 Evolution isentropique P-v des produits de détonation de la Composition B

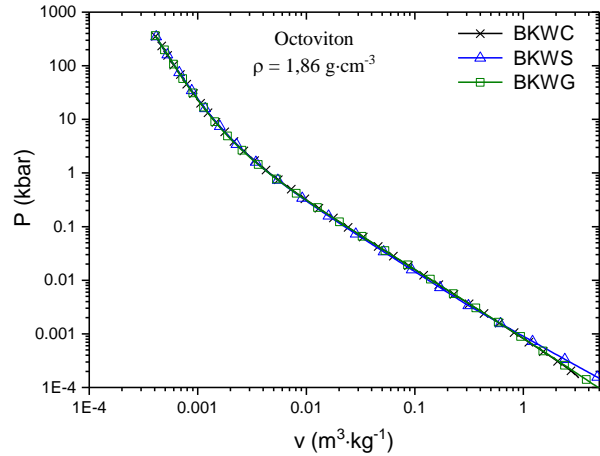


Figure 3.2-3 Evolution isentropique P-v des produits de détonation de l'octoviton de densité 1,86

Les deux calibrations BKWC et BKWG fournissent sensiblement la même évolution isentropique. Avec BKWS, une différence de 20 à 40 % est observée sur l'isentropie pour des volumes spécifiques supérieurs à $1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Cependant, à basse pression ($P < 1 \text{ bar}$), cet écart ne permet pas de conclure sur le recours à une calibration plutôt qu'à une autre. Nous privilégions tout de même la calibration BKWG pour laquelle les covolumes des espèces gazeuses sont identifiés pour des explosifs ne produisant pas de carbone solide à l'état CJ et que le comportement des différentes phases de ce dernier est modélisé par une équation d'état indépendante. Les courbes de détente isentropique sont ensuite confrontées dans un diagramme (P, u) avec les points expérimentaux (Davis & Ramsay, 1981; Zhernokletov, *et al.*, 1969; Allan & Lambourn, 1965) sur les figures 3.2-4 et 3.2-5. Les isentropes calculées à partir de l'équation JWL et les coefficients de la Composition B et du LX 10 figurant dans la littérature sont également reportées (Dobratz & Crawford, 1985).

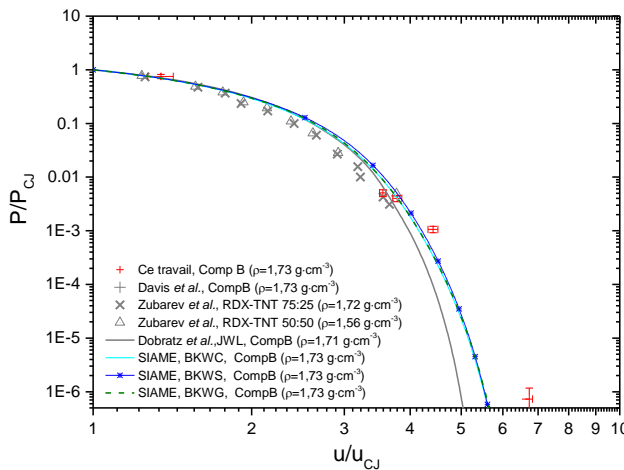


Figure 3.2-4 Comparaison entre les courbes isentropiques issues de CJ calculées avec les paramètres JWL de la littérature et les calibrations BKW de SIAME pour des hexolites

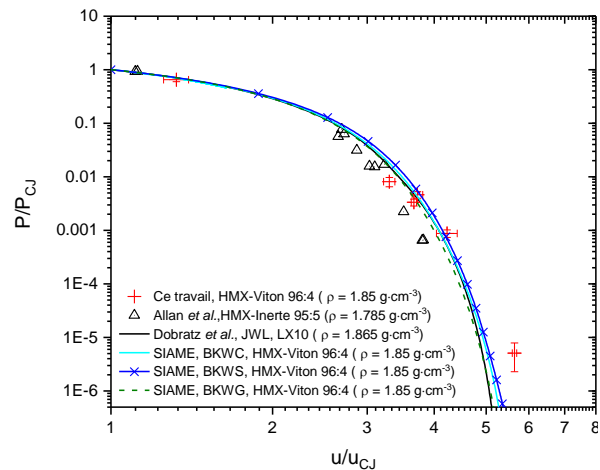


Figure 3.2-5 Comparaison entre les courbes isentropiques issues de CJ calculées avec les paramètres JWL de la littérature et les calibrations BKW de SIAME pour des compositions à base d'octogène

Pour des pressions supérieures au kilobar (*i.e.* $P/P_{CJ} \sim 5 \times 10^{-3}$), nos points expérimentaux et les courbes isentropiques correspondent avec des écarts relatifs inférieurs à 6 %. Les écarts plus importants constatés avec d'autres points de la littérature provient du fait que les compositions sont légèrement différentes de la Composition B ou de l'octoviton de densité 1,86. Pour des pressions inférieures au kilobar, nous pouvons conclure que, dans le cas de la Composition B, les isentropes issues de l'état CJ calculées avec les différentes calibrations BKW de SIAME reproduisent mieux les points expérimentaux que l'isentropie calculée avec l'équation JWL et le jeu de paramètres fourni dans

la littérature. Les écarts relatifs des calculs BKWG et JWL avec les points expérimentaux sont fournis dans les tables 3.2-4 et 3.2-5. Ils atteignent 20 % aux grands taux d'expansion des produits de la Composition B avec BKWG contre 35 % avec JWL. En revanche, l'ensemble des courbes de détente isentropique des produits de l'octoviton sont sensiblement les mêmes.

Table 3.2-4 Ecarts relatifs entre les isentropes et les points expérimentaux pour la Composition B

Exp (P/P_{CJ} ; u/u_{CJ})	Ecarts relatifs avec les points expérimentaux	
	JWL (Dobratz & Crawford, 1985)	SIAME (BKWG)
($5,00 \times 10^{-3}$; 3,55)	1,7 %	4,6 %
($4,00 \times 10^{-3}$; 3,78)	3,3 %	0,1 %
($1,00 \times 10^{-3}$; 4,42)	11,1 %	6,5 %
($7,30 \times 10^{-7}$; 6,73)	34,6 %	20,2 %

Table 3.2-5 Ecarts relatifs entre les isentropes et les points expérimentaux pour l'octoviton

Exp (P/P_{CJ} ; u/u_{CJ})	Ecarts relatifs avec les points expérimentaux	
	JWL (Dobratz & Crawford, 1985)	SIAME (BKWG)
($8,00 \times 10^{-3}$; 3,30)	6,1 %	5,5 %
($5,00 \times 10^{-3}$; 3,72)	1,4 %	3,6 %
($3,00 \times 10^{-3}$; 4,42)	6,5 %	1,9 %
($8,78 \times 10^{-4}$; 4,23)	3,0 %	5,2 %
($5,10 \times 10^{-6}$; 5,64)	14,4 %	15,2 %

3.2.5 Calcul de nouveaux jeux de paramètres pour l'équation JWL

Traditionnellement, les paramètres de l'équation JWL sont ajustés pour reproduire une série de résultats expérimentaux. Ces coefficients sont donc valides dans le domaine thermodynamique auquel appartiennent ces données expérimentales. L'utilisation de ces coefficients pour simuler des expériences situées en dehors du régime thermodynamique dans lequel a été calibrée l'équation est hasardeuse. Aujourd'hui, une approche alternative consiste à utiliser les codes de thermochimie. Puisque la calibration BKWG de SIAME permet de calculer une isentrope dont la correspondance avec les points expérimentaux est meilleure qu'avec celle obtenue via l'équation JWL de la littérature (cf. table 3.2-4), de nouveaux coefficients JWL ont été calculés pour la Composition B. Pour cela, les coefficients de la courbe de référence JWL sont calibrés avec l'isentrope issue de l'état CJ calculée avec SIAME. Un nouveau jeu de paramètres, figurant dans la table 3.2-6, est ainsi calculé. La courbe de détente isentropique qui lui est associée est tracée figure 3.2-6.

Table 3.2-6 Jeu de paramètres de l'équation JWL pour la Composition B calculé avec la calibration BKWG de SIAME

	ρ_0 kg·m ⁻³	P kbar	D km·s ⁻¹	A kbar	B kbar	C kbar	R_1	R_2	ω
SIAME (BKWG)	1731	281,95	8,13	1,10	320,23	16,20	5,51	1,75	0,30
(Dobratz & Crawford, 1985)	1717	295	7,980	5242	76,78	10,82	4,2	1,1	0,34

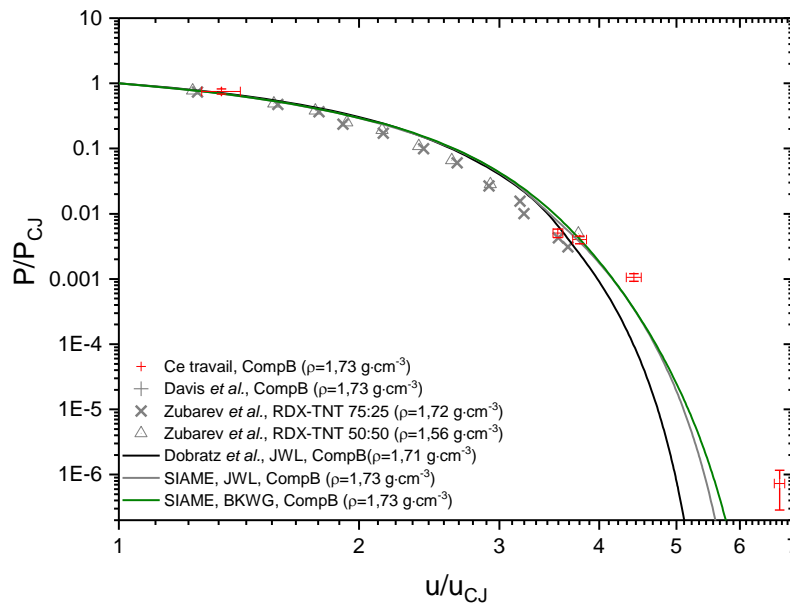


Figure 3.2-6 Comparaison entre les courbes de détente isentropique issue du point CJ calculées avec le jeu de paramètres de la littérature et celui obtenu via SIAME

Les écarts relatifs entre les points expérimentaux et les isentropes calculées avec le jeu de paramètres de la littérature et celui calibré avec SIAME sont répertoriés dans la table 3.2-7. La courbe de détente isentropique calculée avec ce nouveau jeu de coefficients reproduit les points expérimentaux avec un gain en précision de 10 % pour les pressions inférieures au kilobar (*i.e.* $P/P_{CJ} \sim 5 \times 10^{-3}$).

Table 3.2-7 Ecarts relatifs entre les isentropes calculées à partir de l'équation JWL et les points expérimentaux pour la Composition B

Exp (P/P_{CJ} ; u/u_{CJ})	(0,005 ; 3,55)	(0,004 ; 3,78)	(0,001 ; 4,42)	($7,30 \times 10^{-7}$; 6,73)
Ecarts relatifs avec les points expérimentaux				
JWL (littérature)	1,7 %	3,3%	11,1 %	34,6 %
JWL (SIAME)	4,6 %	0,1 %	6,5 %	23,7 %

Suivant les données disponibles, il est donc intéressant de calibrer les paramètres des équations empiriques avec la courbe isentropique de détente issue d'un code de thermochimie. Ce jeu de coefficients sera ensuite privilégié lors des simulations hydrodynamiques des essais avec le code Ouranos.

3.2.6 Influence de la porosité des octovitons sur la célérité de l'onde de détonation

Les célérités de l'onde de détonation obtenues expérimentalement sont de $7499 \pm 100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, de $6475 \pm 100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et de $5783 \pm 100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les densités $1,47 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $1,19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ respectivement. Ces données sont comparées aux célérités de détonation pour de l'HMX pur (Steinberg, 1985) sur la figure 3.2-7. Les célérités de détonation mesurées pour une densité initiale d'HMX pur de $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, de $1,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et de $1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ sont respectivement de $7530 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $6550 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $5800 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

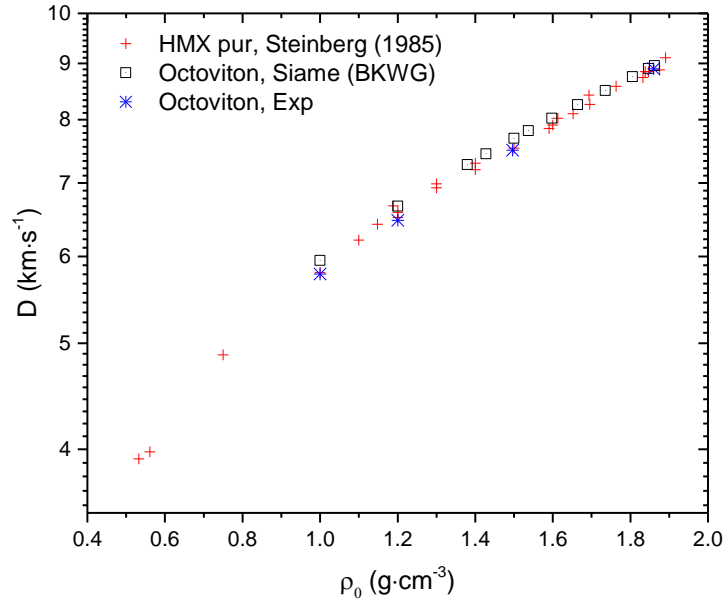


Figure 3.2-7 Célérité de détonation en fonction de la densité de l'octoviton 96 :4 et de l'HMx pur

En première approximation, pour un diamètre de la charge de 70 mm, nous pouvons considérer que la célérité de l'onde de détonation mesurée équivaut à D_{CJ} et négliger la courbure. Les célérités calculées avec les différentes bases du code SIAME sont répertoriées dans la table 3.2-8.

Table 3.2-8 Vitesses de détonation des octovitons calculées avec les calibrations BKWC, BKWS et BKWG de SIAME

Calibration Equation carbone	Octoviton, $\rho_0 = 1,47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$		Octoviton, $\rho_0 = 1,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$		Octoviton, $\rho_0 = 1,01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
	D_{CJ} ($\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$)	Ecart relatif* (%)	D_{CJ} ($\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$)	Ecart relatif*(%)	D_{CJ} ($\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$)	Ecart relatif*(%)
BKWC Equation du carbone à 1 phase	7,617	1,6	6,699	3,5	6,149	6,3
BKWS Equation du carbone à 1 phase	7,607	1,4	6,673	3,1	6,148	6,3
BKWG Equation du carbone à 4 phases	7,688	2,5	6,667	3,0	5,950	2,9

*écart avec la valeur expérimentale

Les différences entre les célérités de détonation calculées avec la calibration BKWC des deux codes peuvent s'expliquer de deux façons :

- la base BKWG de SIAME utilise les données spectroscopiques pour les courbes de référence $C_p(T)$, celle de BKWC utilise les polynômes de Gordan et McBride ;
- l'équation d'état pour le carbone est une MURNE 2 à 4 phases pour BKWG et une Cowan à une seule phase pour BKWC et BKWS.

La seconde hypothèse nous semble prépondérante par rapport à la première. Les écarts relatifs sont meilleurs avec la calibration BKWG de la base privée de SIAME. La calibration BKWG est à privilégier pour l'étude des octovitons avec une densité plus faible que 1,86.

3.2.7 Synthèse

Les trois calibrations de BKW implémentées dans SIAME donnent sensiblement les mêmes résultats pour le calcul des états thermodynamiques le long de l'isentrope CJ et correspondent aux points expérimentaux jusqu'à des pressions de l'ordre de 500 bar. Le comportement du carbone condensé est cependant modélisé d'une manière plus physique dans la calibration BKWG puisque différentes phases sont prises en compte. De plus, contrairement à BKWC et BKWS, les covolumes des gaz ont été identifiés avec des compositions ne produisant pas de particules solides à l'état CJ. SIAME a également permis d'améliorer le jeu de paramètres de l'équation JWL pour la Composition B. Les codes de thermochimie peuvent donc nous affranchir des cas où les données expérimentales sont manquantes pour calibrer les équations d'état empiriques des produits de détonation.

Ces calculs reposent sur l'hypothèse que l'équilibre thermochimique est atteint le long de l'isentrope. Dans le cadre de ces travaux où une détente est réfléchiée dans les produits de détonation, le temps relatif à la détente des produits après le passage du choc peut entrer en concurrence avec le temps caractéristique de la cinétique. Cette hypothèse n'est peut-être pas vérifiée en tout point de l'isentrope et est examinée dans le paragraphe 3.3.

3.3 Température de figeage de la composition chimique

L'hypothèse d'équilibre thermochimique semble valable pour les premiers stades de la détente où le phénomène de recombinaison des molécules a un temps caractéristique très court devant le temps caractéristique d'expansion des produits qui est dépendant de la géométrie du problème. Le long de l'isentrope, la pression diminue plus rapidement que la température ce qui augmente alors le temps caractéristique du processus de recombinaison des molécules. Une température de figeage de la chimie est notamment fixée à 2150 K dans le code CHEETAH 2.0 pour le calcul de la détente isentropique des produits de détonation. Aucune justification physique n'accompagne cette valeur de température qui semble alors avoir été déterminée pour reproduire les données expérimentales. L'objectif de cette partie est donc d'établir une démarche pour tenter de déterminer un intervalle d'états thermodynamiques à partir duquel l'hypothèse de l'équilibre chimique ne serait plus valide au cours de la détente des produits de détonation. Les états thermodynamiques sont calculés le long de l'isentrope de détente des produits qui contiennent des espèces gazeuses et des particules de carbone solide. Il s'agira ensuite d'évaluer l'impact d'une température de figeage de la chimie sur le calcul de l'isentrope.

Les calculs thermocinétiques permettent d'accéder aux temps caractéristiques pour lesquels l'équilibre thermochimique est atteint. Ce type de calcul nécessite un mécanisme à cinétique détaillée pour les espèces du mélange des produits de détonation. Dans cette partie, nous considérerons des états thermodynamiques issus de la détonation. Ces états résultent notamment de la condensation et d'agglomération de particules de carbone solide avec des mécanismes cinétique à hautes pressions qui ne sont pas complètement modélisés et, à notre connaissance, non présents dans les mécanismes réactionnels. Pour cette raison, les cinétiques liées à la formation du carbone solide ne sera pas prise en compte dans les évaluations menées dans cette partie. A ce jour, il n'existe pas de mécanismes dédiés aux produits de détonation compte tenu des pressions mises en jeu. Un certain nombre de mécanismes ont été recensés dans la thèse de V. Chuzeville pour des explosifs purs (HMX, RDX, TNT...) mais ont été établis pour des problèmes de combustion à pression proche de l'ambiante (Chuzeville, 2016). De plus, ils contiennent un grand nombre d'espèces et de réactions élémentaires qui rend difficile leur

emploi puisque nous avons besoin des covolumes dans le cas des hautes pressions. La détermination des covolumes des molécules complexes nécessitent des calculs *ab initio* afin de déterminer leur géométrie à l'équilibre. D'autres mécanismes sont dédiés aux flammes d'hydrocarbures et validés pour des pressions jusqu'à seulement 10 bar. Les espèces intervenant dans ces cinétiques détaillées sont en nombre moindre que celles des explosifs. Le mécanisme du Gri-Mech 3.0 a été établi pour la combustion du méthane dans de l'air. Il intègre donc les réactions élémentaires de formation des espèces gazeuses comme le CO, le CO₂, H₂O, CH₂O... (cf. table 3.3-1), molécules majoritaires présentes dans les produits issus de la détonation des explosifs solides. Son emploi devrait permettre d'évaluer des tendances qualitatives des évolutions du temps d'induction en fonction de la pression et de la température (Smith, *et al.*, 2017).

3.3.1 Calculs thermocinétiques CHEMKIN gaz réel

Les pressions atteintes pour les faibles taux de relaxation des produits sont de l'ordre de la centaine de kilobars ce qui nécessite l'emploi d'équations d'état de type gaz réel. Le code CHEMKIN 2.0 possède un module spécifique pour traiter les gaz réels car il intègre trois équations d'état :

- les équations d'état cubique (Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave et Peng-Robinson) ;
- l'équation d'état BKW ;
- l'équation d'état Noble Abel.

L'équation d'état BKW est utilisée ici car elle fournit de meilleurs résultats pour des pressions dépassant la centaine de kilobar. Le mécanisme cinétique utilisé est celui du Gri-Mech dans sa version 3.0 (Smith, *et al.*, 2017). Ce mécanisme ne contient que des réactions pour les espèces gazeuses. Les espèces considérées figurent dans la table 3.3-1 avec les covolumes établis par Kozyrev (Kozyrev, 2015) et utilisés dans BKWG.

Table 3.3-1 Covolume des espèces retenues

Espèces	Covolumes	Espèces	Covolumes
N ₂	380,0	O	120,0
CO	390,0	O ₂	350,0
CO ₂	670,0	NO	386,0
H ₂	180,0	NO ₂	650,0
H ₂ O	360,0	N ₂ O	730,0
H	76,0	CH ₂ O	884,7
OH	413,0	CH ₄	420,0

3.3.2 Démarche adoptée

Pour chaque état d'équilibre thermochimique (pression, température, composition chimique) calculé avec SIAME le long de l'isentrope issue du point CJ, un calcul de thermocinétique à volume constant est effectué en perturbant légèrement la pression et la température. Ainsi, pour un état donné *i* sur l'isentrope (cf. figure 3.3-1), le calcul de thermocinétique CHEMKIN est initialisé avec la pression et la température d'un point voisin sur l'isentrope. Cela correspond à une baisse de température de 50 à 80 K et une perturbation de pression comprise entre 4 et 10 kbar.

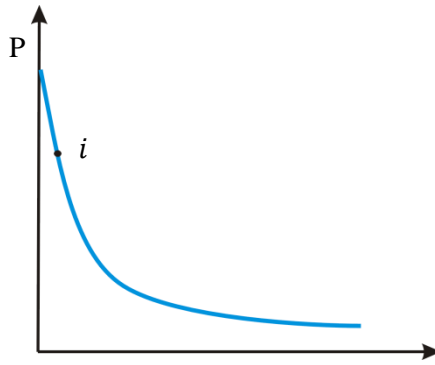


Figure 3.3-1 Perturbation d'un état initial i avec les conditions thermodynamiques de l'état $i-1$

Ne disposant pas de toutes les espèces gazeuses présentes dans la base de SIAME dans le mécanisme de cinétique détaillée, seules les espèces majoritaires sont prises en compte. A l'issue de ce calcul, la variation temporelle de la température du système sera calculée à un temps inférieur à la durée du phénomène observé expérimentalement dans les cibles inertes. Si la durée de propagation de l'onde de choc dans les cibles est considérée, cette dernière est comprise entre 1 et 2 μs . Les calculs CHEMKIN gaz ont été effectués pour un temps caractéristique de 0,2 μs . Si la pente est nulle à l'origine et à $t = 0,2 \mu\text{s}$ (cf. figure 3.3-2), nous pouvons considérer que l'équilibre chimique n'est pas atteint avant que l'état thermodynamique n'évolue. Dans le cas où la pente est nulle à $t = 0,2 \mu\text{s}$ après une importante variation initiale (cf. figure 3.3-3), l'équilibre est atteint et le temps caractéristique de la cinétique est supposé négligeable devant celui de la détente. Enfin, si la pente est non nulle en $t = 0,2 \mu\text{s}$ (cf. figure 3.3-4), le temps de l'écoulement sera supérieur au temps de la cinétique si $dT/dt > 30 \text{ K} \cdot \mu\text{s}^{-1}$.

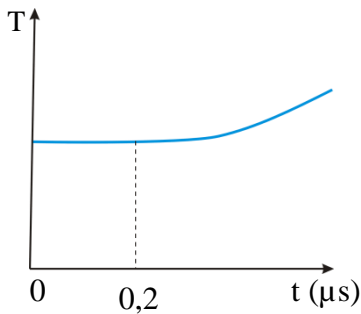


Figure 3.3-2 $\tau_{\text{cinétique}} \gg \tau_{\text{écoulement}}$

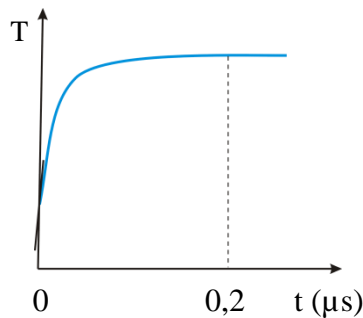


Figure 3.3-3 $\tau_{\text{cinétique}} \ll \tau_{\text{écoulement}}$

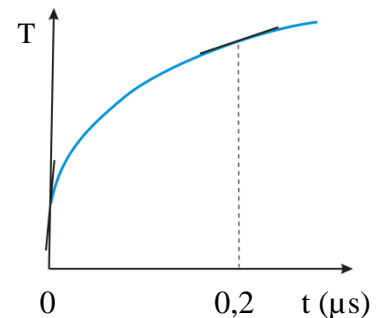


Figure 3.3-4 $\tau_{\text{cinétique}}$ à évaluer

3.3.3 Variation temporelle de la température

Les différentes variations temporelles de température calculées à l'origine et au temps $t = 0,2 \mu\text{s}$ avec le mécanisme du Gri-Mech et l'équation BKW sont répertoriées dans la table 3.3-2. Figurent également les temps d'inductions, calculés en version gaz réel et gaz parfait, pour lesquels l'état d'équilibre est atteint. Ces données sont les mêmes que l'on considère les produits de l'octoviton ou la Composition B. Ces temps feront l'objet d'une comparaison avec les temps caractéristiques de l'expansion des produits après le passage du choc lors de simulations effectuées dans le paragraphe 3.4.

Modélisation de la détente des produits de détonation

Table 3.3-2 Calcul thermocinétique des variations de température en différents temps pour l'octoviton et la Composition B

Pression (kbar)	Température (K)	$\frac{dT}{dt}_{t=0 \mu s}$	$\frac{dT}{dt}_{t=0,2 \mu s}$	$(K \cdot \mu s^{-1})$	$t_{\text{équilibre}} (\mu s)$	$t_{\text{équilibre}} (\mu s)$
						Gaz Parfait
222,7	3600	$\neq 0$	0		< 0,01	0,025
114,3	3000	$\neq 0$	0		0,01	0,5
88,5	2800	$\neq 0$	150		0,5	2
58,7	2500	$\neq 0$	78		6	12,5
50,3	2400	$\neq 0$	67		7	30
35,1	2200	$\neq 0$	0,25		12	300
13,0	1800	0,1	0,07		20	200 000

En considérant que la durée du phénomène observé est de 2 μs , l'équilibre thermochimique semble valide pour une température supérieure à 2500 K. D'après ces calculs, pour une température en dessous de 2200 K, l'équilibre thermochimique n'est pas atteint dans le cas de nos essais. La température de figeage de la chimie devrait être comprise entre 2500 et 2200 K. D'autre part, ces calculs montrent que l'hypothèse des gaz parfaits surestime la durée pour laquelle l'équilibre est atteint. Ils sont deux fois plus importants pour des températures supérieures à 2500 K. Entre 2200 K et 1800 K, les temps d'induction des gaz parfaits et des gaz réels ne sont plus du même ordre de grandeur.

3.3.4 Influence de la température de figeage de la chimie sur le calcul de l'isentrope

L'objectif de cette section est d'évaluer l'influence de la température de figeage de la chimie sur l'isentrope de détente. Différentes températures de figeage de la chimie comprises entre 2400 K et 1000 K ont donc été imposées dans le calcul de la courbe de détente isentropique issue de CJ par SIAME. Les évolutions de détente isentropique des produits de détonation de la Composition B ainsi obtenues sont tracées figure 3.3-5.

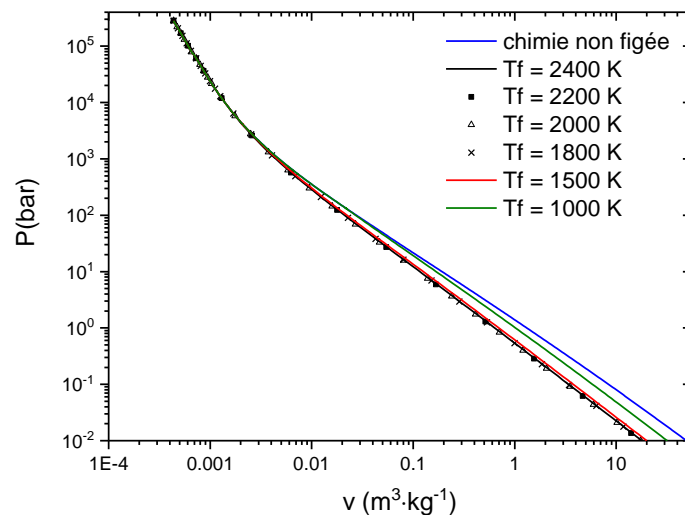


Figure 3.3-5 Influence de la température de figeage de la chimie sur le calcul de la courbe de détente isentropique des produits de la Composition B issue du point CJ

Température de figeage de la composition chimique

Figurer la chimie à une température comprise entre 2400 K et 1800 K voire 1500 K conduit à des courbes de détente isentropique *quasi* identiques. En effet, pour cette gamme de températures le long de l'isentrope, la pression chute de 49 kbar à 12 kbar pour la Composition B et la composition chimique ne varie que très peu comme illustré figure 3.3-6 et figure 3.3-7. En effet, les fractions molaires des espèces majoritaires ne varient que de 3 % à 8 %. Ainsi, les compositions chimiques correspondant à ces températures de figeage, sont *quasi*-identiques. Ce n'est qu'à partir de 1500 K que le changement de composition chimique devient notable avec des variations de la fraction molaire du carbone graphite de plus de 30 % par rapport à la température de 2400 K (*cf.* figure 3.3-8 et figure 3.3-9). La fraction molaire de carbone graphite double entre 2500 K et 1000 K pour la Composition B.

Concernant l'octoviton, ses produits de détonation ne comprennent du carbone graphite qu'à partir de 1730 K, la fraction molaire du graphite est ensuite multipliée par 38 pour une température de 1500 K. Ainsi, lorsque l'équilibre thermochimique est considéré atteint en tout point de l'isentrope, les compositions chimiques entre 2400 K et 500 K diffèrent surtout du fait de l'apparition de la phase condensée graphite. La fraction molaire de graphite est multipliée par 3 pour la Composition B et par plus de 400 pour l'octoviton. Ce changement de composition induit des écarts relatifs sur le volume spécifique de 35 % et 117 % pour une pression de 100 bar et 1 bar respectivement.

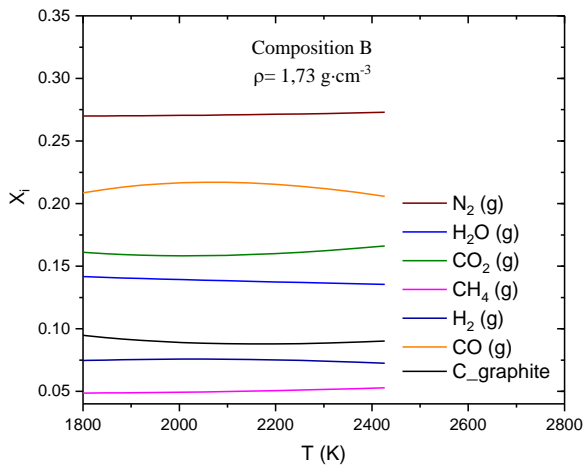


Figure 3.3-6 Evolution de la composition chimique le long de l'isentrope pour des températures variant de 2400 à 1800 K (Comp B)

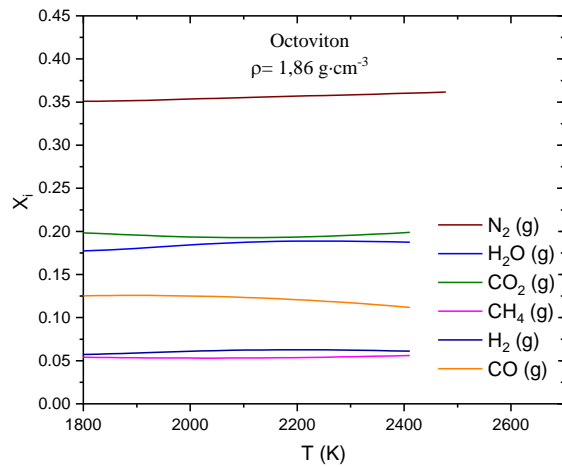


Figure 3.3-7 Evolution de la composition chimique le long de l'isentrope pour des températures variant de 2400 à 1800 K (octoviton)

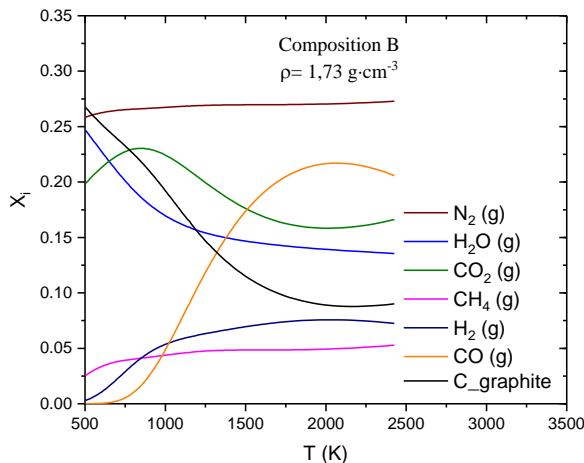


Figure 3.3-8 Evolution de la composition chimique le long de l'isentrope pour des températures variant de 2400 à 500 K (Comp B)

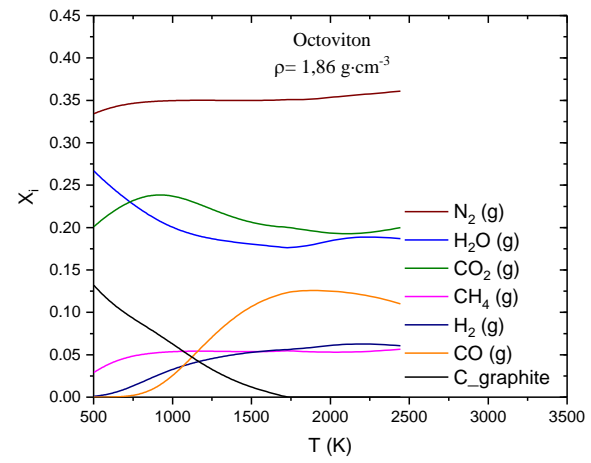


Figure 3.3-9 Evolution de la composition chimique le long de l'isentrope pour des températures variant de 2400 à 500 K (octoviton)

Bien que figer la composition chimique semble pertinent dans le cas de notre configuration puisque une détente de plusieurs kilobars est réfléchiée dans les produits de détonation, cela n'améliore pas la correspondance avec les points expérimentaux pour les pressions en-deçà de 500 bar (*cf.* figure 3.3-10). Pour une même pression, le volume spécifique est plus faible lorsque la chimie est figée que lorsqu'elle ne l'est pas, cela correspond donc également à une vitesse matérielle plus faible. L'analyse chimique des produits de détonation sera effectuée au chapitre 5.

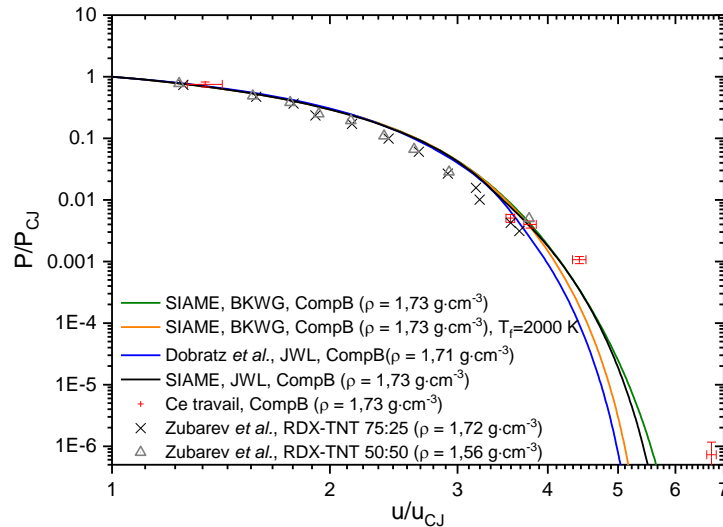


Figure 3.3-10 Influence de la température de figeage sur le calcul de l'isentrope issue de l'état CJ dans le diagramme P-u

3.3.4.1 Synthèse

Les calculs de thermocinétique ont montré que la chimie devrait être figée entre 2400 K et 1800 K. Cependant pour cette gamme de température, il n'y a pas d'influence sur la courbe de détente isentropique pour des pressions supérieures à 500 bar puisque ces dernières se superposent. De plus, l'isentrope obtenue en figeant la chimie ne permet pas de reproduire plus finement les points expérimentaux pour les pressions inférieures au kilobar dans le diagramme (P, u). En revanche, si aucune différence n'est constatée sur les états thermodynamiques, ce n'est pas le cas de la composition chimique. En effet, le carbone graphite est absent des produits de détonation de l'octoviton à 2000 K mais sa fraction molaire est égale à 0,13 à 500 K.

3.4 Calculs hydrodynamiques

Cette partie est dédiée à la simulation de l'écoulement hydrodynamique des différentes configurations expérimentales. Après avoir présenté le code Ouranos du CEA et les modèles physiques utilisés, les évolutions temporelles des grandeurs mesurées par radio-interférométrie dans le paragraphe 2.6.2 sont comparées aux résultats issus de calculs bidimensionnels axysymétriques et unidimensionnels.

3.4.1 Présentation du code Ouranos

Ouranos est un code de calcul permettant de résoudre les équations de la mécanique des milieux continus. Les fluides et solides sont traités sans transfert thermique, sans effets visqueux et sans diffusion massique. Le code dispose d'un schéma numérique lagrangien et de trois schémas eulériens, à l'ordre 2 à la fois en espace et en temps. En eulérien, un schéma du type Godounov (Godunov, 1959) permet d'effectuer des calculs purement hydrodynamiques, alors qu'un schéma de type BBC (Woodward & Colella, 1984) autorise le couplage du comportement hydrodynamique et du traitement élastoplastique, par exemple pour simuler les expérimentations de relèvement de cylindre. Une évolution du schéma BBC a également été implémentée par la suite. Ce schéma numérique sera utilisé dans ce mémoire.

Ce code de calcul permet de mener des calculs multi-matériaux, élastoplastiques, hydrodynamiques et réactifs. Pour les matériaux au comportement élastoplastique (métaux et matériaux plastiques), nous utilisons le modèle de Steinberg Cochran et Guinan (Jourden, *et al.*, 1995). Les matériaux réactifs (explosifs) sont décrits par un modèle hydrodynamique avec une seule réaction chimique explosif \rightarrow produits et un modèle de mélange basé sur la thermodynamique étendue où l'énergie libre d'Helmholtz ne dépend que du volume, de la température et d'un paramètre d'avancement noté λ . L'évolution de ce dernier paramètre est donnée par la vitesse de réaction de l'explosif. L'énergie libre d'Helmholtz est mise sous une forme linéaire du paramètre d'avancement de la réaction : $F(v, T, \lambda) = (1 - \lambda)F_{solide}(v, T) + \lambda F_{produits}(v, T)$ (Baudin, 2013). Les énergies libres du solide et des produits sont introduites par un formalisme Mie-Grüneisen. Dans ce formalisme, l'énergie interne et la pression s'écrivent sous la forme des équations (eq. 3.4-1) et (eq. 3.4-2).

$$P(v, e) = P_{ref}(v) + \frac{\Gamma(v)}{v} (e - e_{ref}(v)) \quad \text{eq. 3.4-1}$$

$$e - e_{ref}(v) = C_V(T - T_{ref}(v)) \quad \text{eq. 3.4-2}$$

La capacité calorifique C_V est ici prise constante. L'hypothèse que $\Gamma = \Gamma(v)$, généralement vérifiée aussi bien pour les matériaux métalliques, plastiques qu'énergétiques (explosifs et ses produits de détonation), implique que C_V ne dépend que de l'entropie. L'hypothèse $C_V = \text{cste}$ est acceptable puisque l'isentrope de détente et l'hugoniot sont proches (approximation de courbe unique de compression-détente). Les courbes de référence peuvent être des transformations de compression ou de détente isotherme à 0 ou 298 K ou à évolution isentropique. Ces différentes courbes sont liées entre elles via les relations de la thermodynamique.

3.4.1.1 Cinétique chimique

La prise en compte des réactions chimiques sur l'écoulement est modélisée par un modèle Forest Fire (Mader & Forest, 1976) pour la Composition B et un modèle Lee-Tarver (Lee & Tarver, 1980) pour l'octoviton.

3.4.1.1.a Modèle Forest Fire

Le modèle Forest Fire permet de calculer l'évolution de l'avancement de la réaction dans un explosif non précédemment perturbé par une autre sollicitation comme par exemple un explosif soumis à plusieurs chocs successifs. L'évolution de la fraction brûlée λ est alors sous la forme :

$$\frac{1}{1-\lambda} \frac{d\lambda}{dt} = F(P) \quad \text{eq. 3.4-3}$$

avec,

$$\begin{cases} F(P) = A \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^n \left[1 + B \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{7-n} \right] & \text{si } P \geq P_{seuil} \\ F(P) = 0 & \text{si } P \leq P_{seuil} \end{cases}$$

où p_{seuil} est la pression qui fixe le seuil d'amorçage des explosifs pour diverses configurations d'impact. Le jeu de paramètres utilisé pour la Composition B est fourni dans la table 3.4-1.

Table 3.4-1 Jeu de paramètres du modèle Forest-Fire pour la Composition B (Baudin, 2007)

Paramètres du modèle Forest-Fire pour la Composition B	
A	$0,10778 \times 10^5$
B	$0,39983 \times 10^5$
n	2,5781
P_{ref} (Pa)	$2,0 \times 10^{10}$
P_{seuil} (Pa)	$1,0 \times 10^9$

3.4.1.1.b Modèle Lee Tarver

La cinétique du modèle Lee Tarver a une formulation plus complexe (Tarver, *et al.*, 1985) que celle du modèle Forest Fire. Elle est implémentée dans Ouranos sous la forme de l'équation (eq. 3.4-4).

$$\frac{d\lambda}{dt} = I(1-\lambda)^b \left(\frac{1}{\rho_{min} v} - 1 - a \right)^x + G_1(1-\lambda)^c \lambda^d P^y + G_2(1-\lambda)^e \lambda^g P^z \quad \text{eq. 3.4-4}$$

Tarver *et al.* obtiennent avec cette formulation de très bons résultats lors des comparaisons expérience-calculs sur des configurations d'impact avec du PBX9404 (HMX-NC-CEF, 94 : 3 : 3). Cette cinétique est associée à trois fractions de seuil et possède douze paramètres ajustables. Elle permet de retranscrire :

- l'initiation au niveau des points chauds ;
- un début de croissance des réactions lent ;
- un achèvement des réactions entraînant une transition rapide vers la détonation.

Ce grand nombre de paramètres et le fait qu'un jeu de coefficients n'est souvent valide que pour un seul phénomène ont conduit à de nombreuses critiques. Son utilisation est cependant très répandue dans les codes hydrodynamiques d'où une base de données assez riche en terme de compositions explosives. Des jeux de paramètres sont notamment disponibles pour le LX10 (HMX-Viton, 95 : 5) qui est une composition très proche de l'octoviton de densité 1,86.

Table 3.4-2 Jeu de paramètres du modèle Lee-Tarver pour le LX10 (Tarver, *et al.*, 1993)

Paramètre du modèle Lee-Tarver pour le LX10 ($\rho = 1,86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)			
$I \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$7,43 \times 10^{17}$	g	1,000
a	0,0	x	20,000
b	0,667	y	1,000
c	0,667	z	2,000
d	0,111	$G_1 \text{ (s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-y}\text{)}$	$3,100 \times 10^{-5}$
e	0,333	$G_2 \text{ (s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-z}\text{)}$	$4,000 \times 10^{-14}$

L'influence des différents modèles de cinétiques ne sera pas étudiée, le phénomène de transition choc détonation n'étant pas l'objet de cette étude. Lorsque la détonation émerge dans la cible inerte, sa vitesse de propagation est localement constante (*cf.* Annexe 4).

3.4.1.2 Equation d'état de l'explosif inerte

Le comportement de la phase solide non réagie des explosifs peut être modélisé par une équation d'état Cochran Chan dans les codes hydrodynamiques. Cette dernière sera utilisée pour la Composition B (Cochran & Chan, 1979) et une équation JWL dans le cas de l'octoviton. L'équation Cochran Chan est mise sous la forme de la somme de deux potentiels, l'un attractif, l'autre répulsif (eq. 3.4-5). Cette courbe de référence est une isotherme à 0 K associée à un coefficient de Grüneisen et une capacité calorifique constants.

$$P(v, 0 \text{ K}) = A_1 \left(\frac{v}{v_{0K}} \right)^n - B_1 \left(\frac{v}{v_{0K}} \right)^m \quad \text{eq. 3.4-5}$$

Le jeu de paramètres utilisé pour la Composition B est fourni dans la table 3.4-3

Table 3.4-3 Jeu de paramètres de l'équation d'état Cochran Chan pour la Composition B (Baudin, 2007)

Paramètres de l'équation Cochran Chan de la Composition B non réagie	
$A_1 \text{ (Pa)}$	$0,14991 \times 10^{11}$
$B_1 \text{ (Pa)}$	$0,15631 \times 10^{11}$
n	$0,372 \times 10^1$
m	$0,272 \times 10^1$

Table 3.4-4 Jeu de paramètres de l'équation d'état JWL pour le LX-10 (Tarver, *et al.*, 1993)

Paramètres JWL du LX-10 non réagi			
$A \text{ (GPa)}$	952200	R_1	14,1
$B \text{ (GPa)}$	-5,944	R_2	1,41
ω	0,887		
C_v	$2,7813 \times 10^{-3} \text{ GPa} \cdot \text{K}^{-1}$		

Pour l'octoviton, le modèle de cinétique choisi impose l'utilisation d'une courbe de référence JWL pour l'explosif solide inerte (*cf.* table 3.4-4) et ses produits de détonation. Il s'agit d'une courbe d'évolution isentropique avec également Γ et c_v constants.

3.4.1.3 Equations d'état du confinement et des cibles inertes

L'énergie libre du confinement en acier inox est modélisée par un formalisme Mie-Grüneisen avec une isotherme 0 K comme courbe de référence. Cette dernière a la forme d'une équation de type Murnaghan (Murnaghan, 1937).

$$P(v, 0 K) = P_0 + \frac{b}{c} \left(\left(\frac{v}{v_0} \right)^{-c} - 1 \right) \quad \text{eq. 3.4-6}$$

où $v_0 = 1,266 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $b = 1,613 \times 10^{11} \text{ Pa}$ et $c = 5,034$ (Steinberg, 1996).

Pour les cibles inertes en PMMA, en azote ou encore en hélium, les tables SESAME 7750, 5000 et 5761 sont respectivement utilisées (Lyon & Johnson, 1992).

3.4.2 Configuration explosif/PMMA

3.4.2.1 Calcul 2D axisymétrique

L'objectif de l'étude numérique 2D est de quantifier les effets de la courbure sur l'écoulement. La géométrie 2D des montages est illustrée figure 3.4-1. Les mailles dans l'explosif et le PMMA sont initialement des carrés de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ de façon à avoir plusieurs mailles dans l'épaisseur de la zone de réaction de la Composition B ou de l'octoviton de densité 1,86. Ces dernières sont respectivement de 0,30 mm et 0,19 mm (Souers, 1998).

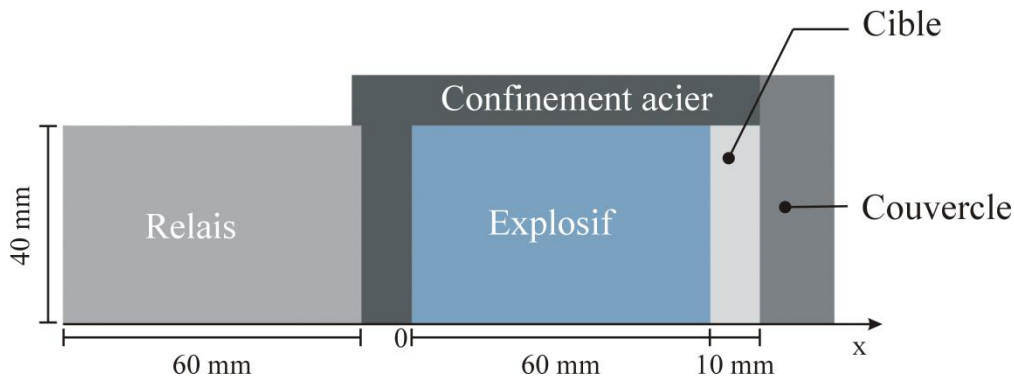


Figure 3.4-1 Géométrie du montage

Il s'agit de calculs eulériens du fait des grandes déformations possibles avec du PMMA. Dans le cas des cibles denses, la surface des échantillons n'est pas usinée à la courbure de l'onde de détonation pour garantir un meilleur contact entre les deux matériaux. La pression au niveau du choc est obtenue par post-traitement des données sur les droites de profils situées sur l'axe de révolution. Un calcul de gradient de pression ou de masse volumique dans la cible permet de déterminer la position du choc et la pression correspondante. Les paramètres au niveau de l'interface explosif/PMMA sont enregistrés grâce à deux sondes lagrangiennes positionnées dans chaque maille de part et d'autre de l'interface. L'égalité des pressions et des vitesses matérielles est bien respectée comme l'attestent les figures 3.4-2 et 3.4-3.

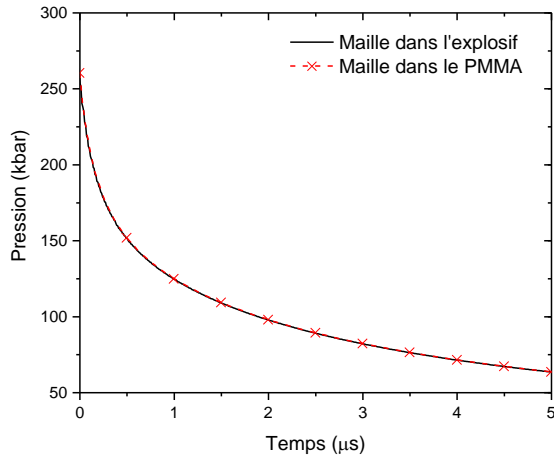


Figure 3.4-2 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autres de l'interface CompB/PMMA

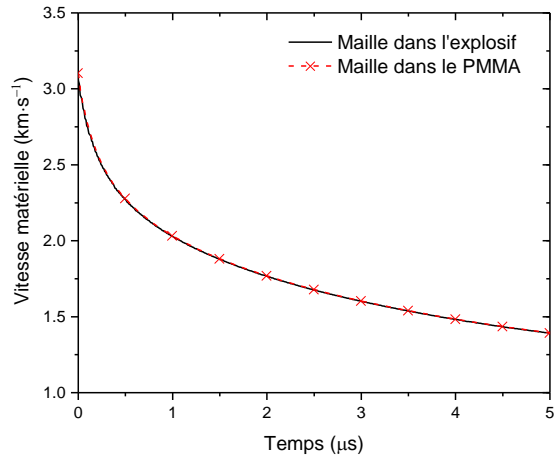


Figure 3.4-3 Evolution de la vitesse matérielle dans les mailles de part et d'autres de l'interface octoviton/PMMA

Les évolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de la Composition B et de l'octoviton après l'émergence du front de choc dans le PMMA sont illustrées figure 3.4-4. Cette grandeur représente la proportion de produits de détonation dans une maille. La totalité du solide octoviton a réagi sous forme de produits de détonation dès l'émergence du choc dans le PMMA. En revanche, la fraction brûlée dans la Composition B est inférieure à 0,9 sur une profondeur de 0,5 mm car la cinétique de cet explosif est plus lente que celle de l'octoviton. En effet, lors de la détonation de la Composition B, la fraction brûlée n'atteint la valeur de 1 que 0,5 μ s après le passage de l'onde de détonation en $x = 55$ mm. Après transmission du front de détonation dans le PMMA, la totalité du solide a réagi dans la maille située à l'interface après 1,5 μ s.

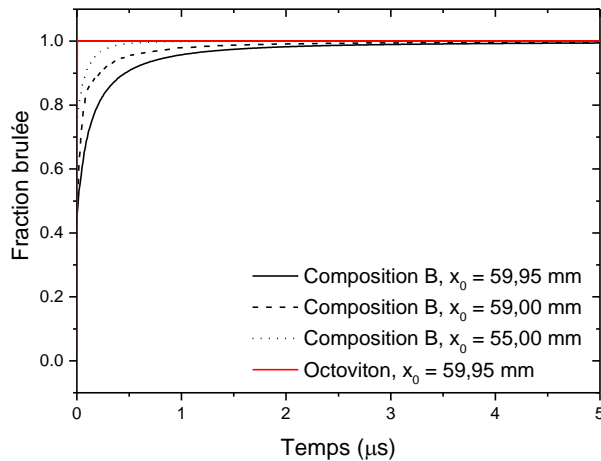


Figure 3.4-4 Evolution temporelle de la fraction brûlée de la Composition B et de l'octoviton à l'interface avec le PMMA

La température des produits à l'interface est supérieure à 3000 K (cf. figure 3.4-5). D'après la figure 3.4-6, les temps relatifs à la détente des produits à l'interface, après le passage du choc pour des températures avoisinant les 3300 K, sont compris entre 0,1 μ s et 1 μ s (cf. figure 3.4-6). Ces temps sont ensuite supérieurs à 3 μ s. D'après les calculs thermocinétiques réalisés au paragraphe 3.3.3, l'équilibre chimique est atteint en moins de 0,1 μ s pour une température de 3000 K, la réactivité des produits de détonation est donc totale. Dans la configuration explosif/PMMA, l'hypothèse de l'équilibre chimique au cours de la détente des produits est validée.

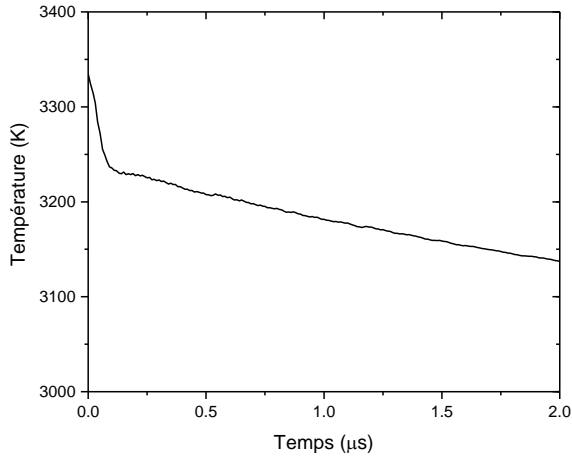


Figure 3.4-5 Evolution de la température à l'interface octoviton/PMMA

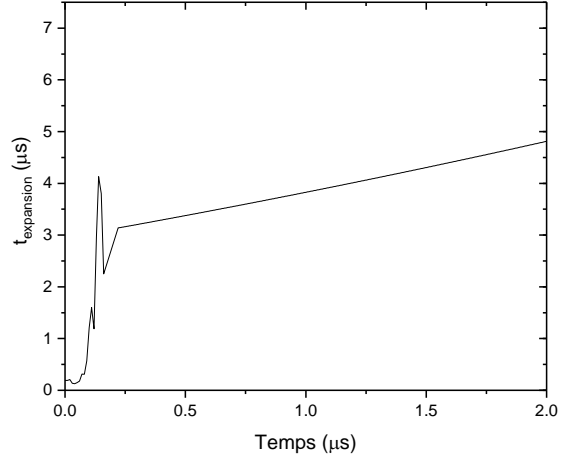


Figure 3.4-6 Evolution du temps relatif à l'expansion des produits à l'interface octoviton/PMMA

Les évolutions de la pression au niveau du choc se propageant dans le PMMA et de l'interface sont tracées figure 3.4-7 pour la Composition B et figure 3.4-8 pour l'octoviton de densité 1,86. Les résultats expérimentaux et numériques concordent bien dans le cas de la Composition B avec des écarts relatifs inférieurs à 2 % pour la vitesse de l'interface et à 8 % pour la vitesse du choc. Le signal expérimental est dans le cas de l'octoviton, un peu plus bruité et la concordance des résultats expérience-calcul est un peu moins bonne avec des écarts relatifs de 15 % sur la vitesse de l'interface. La validité de l'équation JWL est donc vérifiée jusqu'à 150 kbar pour la Composition B et 175 kbar pour l'octoviton.

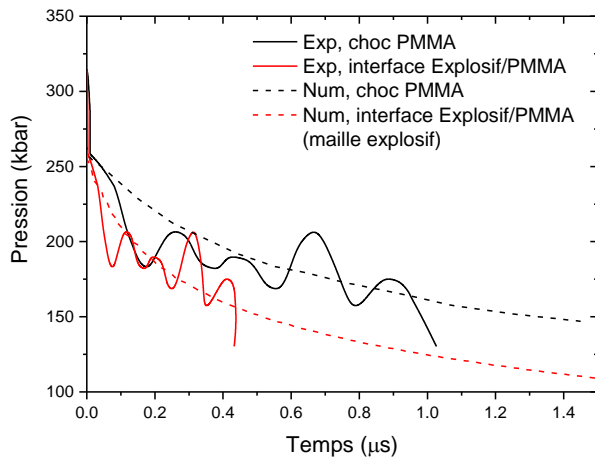


Figure 3.4-7 Comparaison expérience-calcul de l'évolution de la pression derrière le choc et au niveau de l'interface CompB/PMMA

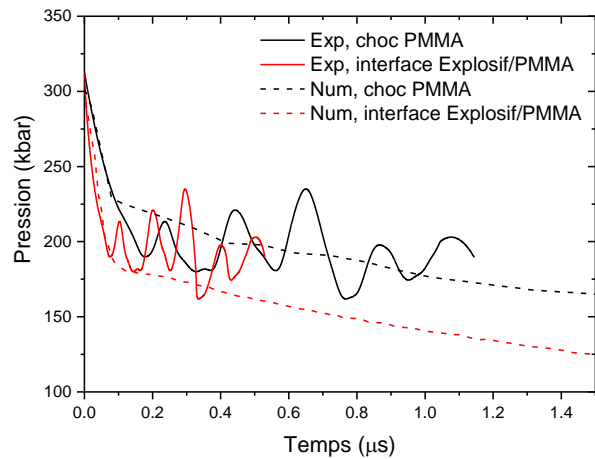


Figure 3.4-8 Comparaison expérience-calcul de l'évolution de la pression derrière le choc et au niveau de l'interface octoviton/PMMA

3.4.3 Configuration explosif/gaz

3.4.3.1 Calculs 2D axisymétrique

La géométrie des montages dans le cas des cibles gazeuses est illustrée figure 3.4-9. La surface initiale des mailles carrées est de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$.

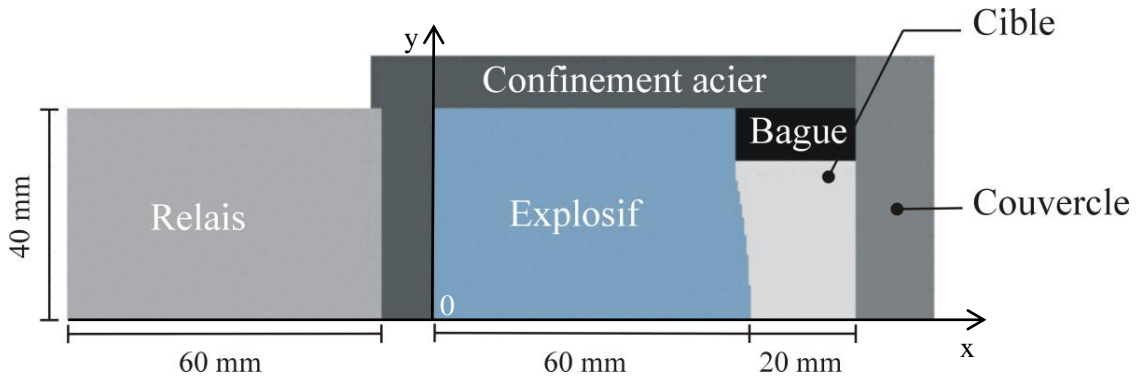


Figure 3.4-9 Géométrie du montage dans la configuration avec une cible gaz

Dans cette configuration avec de l'hélium à une pression initiale de 2 bar, la condition d'égalité de la pression à l'interface explosif/hélium n'est pas respectée. Les simulations numériques eulériennes entraînent l'apparition de mailles mixtes à cause de la diffusion numérique. Ces mailles mixtes sont composées de matériaux aux propriétés différentes. Des techniques spécifiques et des lois de mélange sont alors nécessaires afin de calculer la pression et l'énergie propre à chaque matériau. Lorsque les rapports de densité et d'impédance acoustique sont très importants, ce qui est le cas ici, la modélisation numérique satisfait difficilement la condition d'égalité de pression à l'interface. Des simulations lagrangiennes, où la diffusion numérique des interfaces est nulle, nous affranchiront du problème de résolution des mailles mixtes.

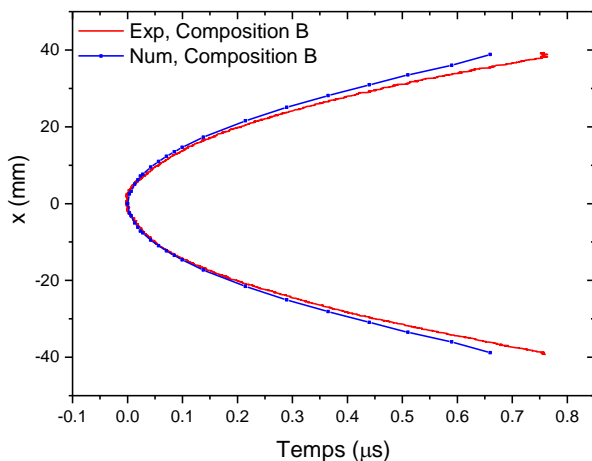


Figure 3.4-10 Comparaison de la courbure numérique et expérimentale pour la Composition B

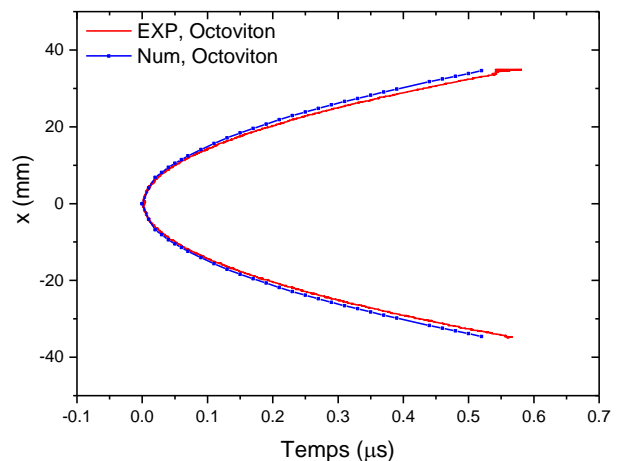


Figure 3.4-11 Comparaison de la courbure numérique et expérimentale pour l'octoviton

Les simulations 2D confirment que l'écoulement est bien 1D sphérique dans la zone où sont effectuées les différentes mesures. En effet, les courbures numériques et expérimentales du front de détonation sont représentées figure 3.4-10 et figure 3.4-11. La position $x = 0$ à $t = 0 \mu\text{s}$ correspond à l'émergence du centre du front de détonation dans le PMMA. Les courbures concordent avec des écarts relatifs de 2 % au centre et de 4 à 10 % au niveau des bords. On rappelle que la courbure

expérimentale dans le plan $(x-t)$ correspond à un cercle dans le plan $(x-y)$. Des calculs unidimensionnels sphériques peuvent alors être effectués.

3.4.3.2 Calcul 1D sphérique

Pour les configurations 1D, nous nous autorisons, compte tenu des temps de calcul acceptables, des simulations lagrangiennes. L'ensemble des configurations a donc fait l'objet de calculs 1D sphériques.

3.4.3.2.a Hélium à $P_0 = 30$ bar

Les mailles ont maintenant une largeur de $1 \mu\text{m}$ pour affiner le maillage et respecter la condition d'égalité de pression à l'interface comme illustré figure 3.4-14. L'évolution de la fraction brûlée, *i.e.* la fraction massique des produits au sein du mélange explosif/produit, au sein de l'octoviton en fonction de la profondeur dans les produits est représentée sur la figure 3.4-12 à différents instants. Le temps $t_0 = 15,5 \mu\text{s}$ correspond à l'instant pour lequel le choc émerge dans l'hélium en $x = 60$ mm. Les calculs montrent qu'une fraction d'octoviton reste présente au contact de l'hélium. En effet, à l'interface octoviton/hélium, la fraction brûlée est *quasi* nulle, égale à 3 %. Elle atteint la valeur de 0,5 puis de 1 à respectivement 0,1 mm et 0,2 mm de profondeur dans l'explosif. Au-delà de cette épaisseur, les mailles ne contiennent que des produits de détonation. L'évolution de la température au sein des produits est tracée à différents instants sur la figure 3.4-13. On peut constater qu'elle décroît fortement à cause des détente réfléchies. Elle atteint notamment des valeurs inférieures à 2400 K, pour lesquelles les calculs thermocinétiques CHEMKIN (*cf.* section 3.3) ont montré que la composition chimique devenait figée. Ainsi, à t_0^+ , un front de détonation couplé à une fine zone de réaction interagit avec la cible gazeuse en hélium. Les détente qui en résultent figent alors la composition des espèces chimiques constituant les produits sur une profondeur pouvant atteindre 2 mm après $1 \mu\text{s}$. Au-delà de 2400 K, les niveaux de pressions et de températures sur l'isentrope sont tels que les produits peuvent être considérés à l'équilibre thermochimique.

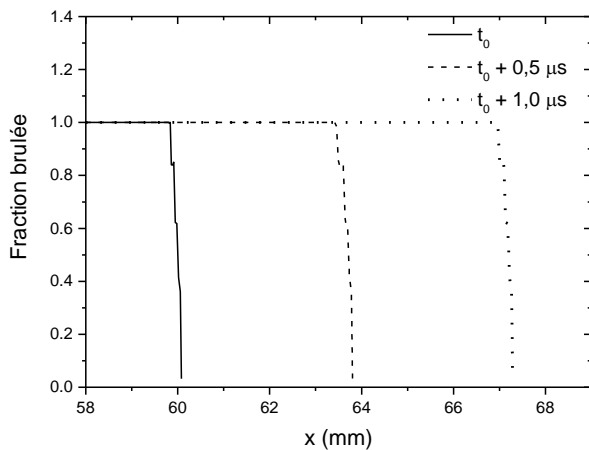


Figure 3.4-12 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants

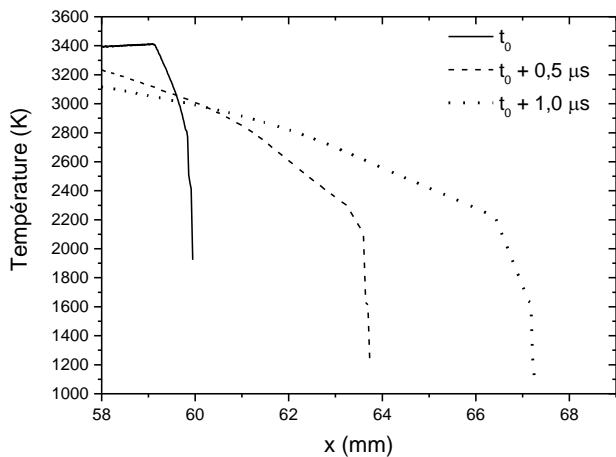


Figure 3.4-13 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants

Les évolutions de la pression dans les mailles situées de part et d'autre de l'interface entre les produits et l'hélium sont tracées figure 3.4-14. Les oscillations présentes sur le signal de pression dans l'octoviton au tout début de l'interaction, entre 0 et $0,25 \mu\text{s}$, sont d'origine numérique, la solution convergeant ensuite. La figure 3.4-15, qui retrace l'évolution dans le cas d'une détonation CJ, avec une épaisseur de réaction nulle, nous indique que les oscillations proviennent de la présence d'une mince couche d'explosif solide au contact de l'hélium. Les évolutions de la vitesse du choc et de

l'interface sont représentées figure 3.4-16. Les vitesses matérielles numérique et expérimentale coïncident avec une erreur relative moyenne inférieure à 1 %. Ainsi, les simulations confirment que la grandeur mesurée par radio-interférométrie est bien la vitesse de l'interface explosif/hélium.

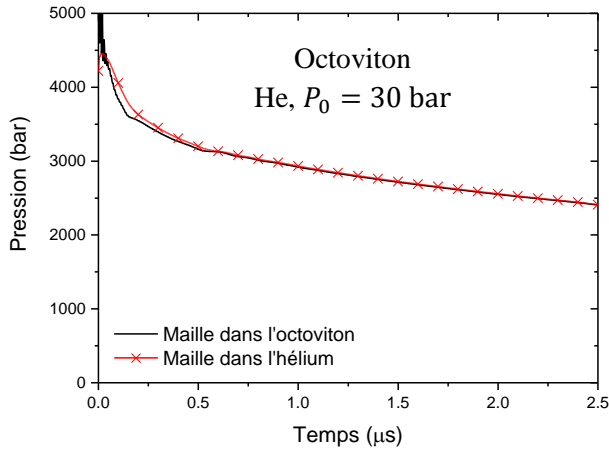


Figure 3.4-14 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autre de l'interface octoviton/hélium

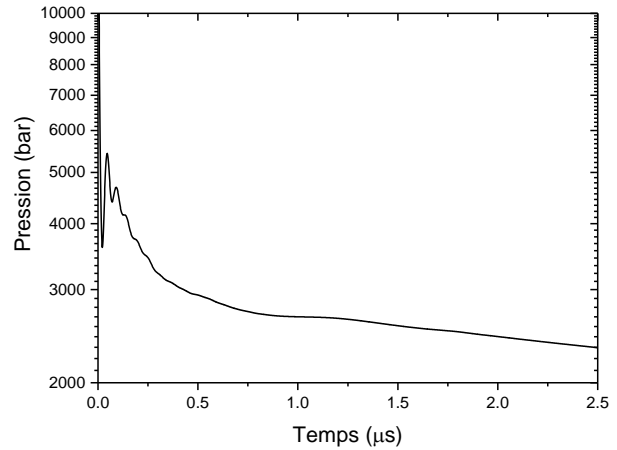


Figure 3.4-15 Evolution de la pression dans la maille octoviton à l'interface avec l'hélium sans cinétique

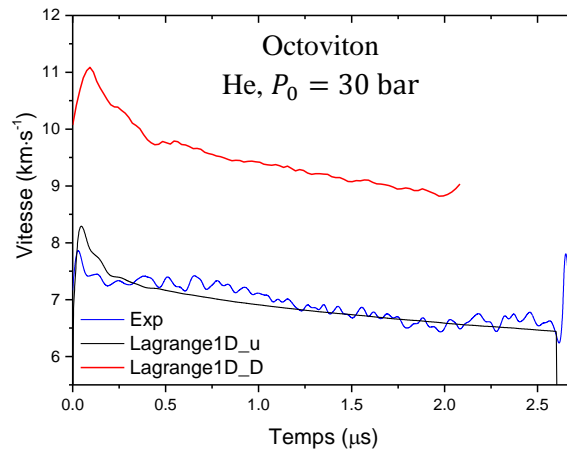


Figure 3.4-16 Comparaison entre les vitesses numériques et expérimentales de l'interface octoviton/hélium

3.4.3.2.b Hélium à $P_0 = 10$ bar

Les mailles sont toujours large de 1 μm pour assurer la condition d'égalité des pressions (cf. figure 3.4-17 et figure 3.4-18) à l'interface.

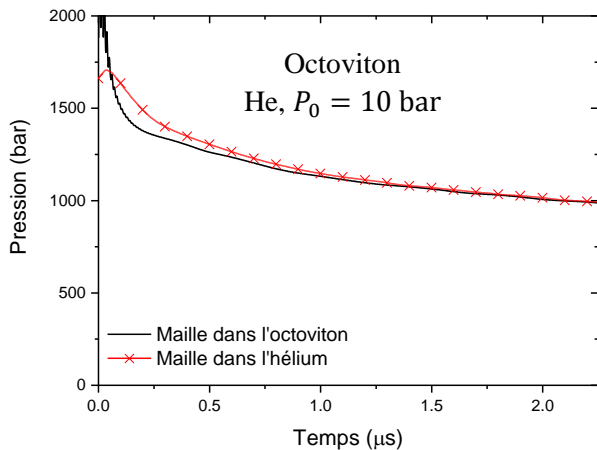


Figure 3.4-17 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autre de l'interface octoviton/hélium

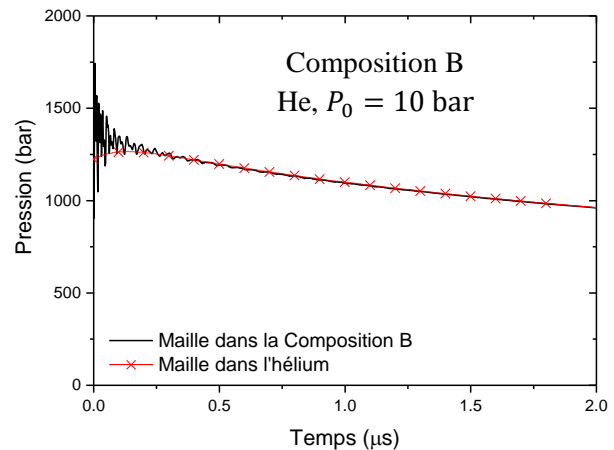


Figure 3.4-18 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autre de l'interface Composition B/hélium

Les évolutions de la fraction brûlée en fonction de la profondeur dans l'explosif sont illustrées figures 3.4-19 et 3.4-20 respectivement pour l'octoviton et la Composition B.

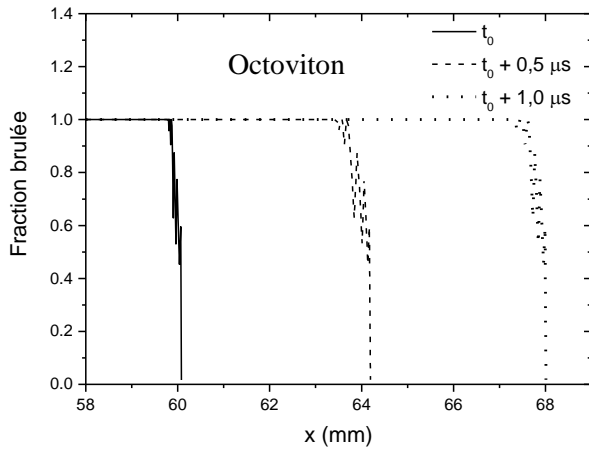


Figure 3.4-19 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants (He, $P_0 = 10$ bar)

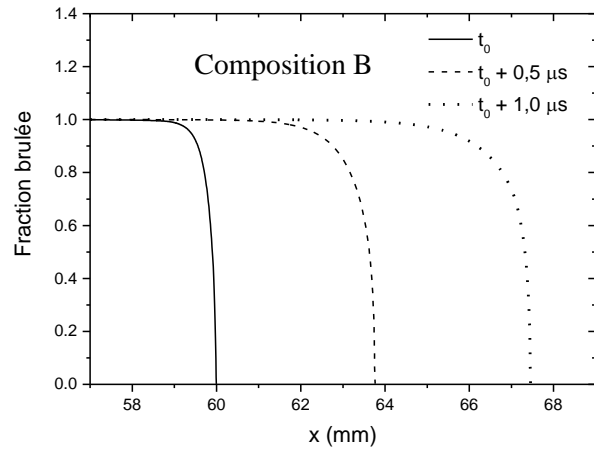


Figure 3.4-20 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de la Composition B à différents instants (He, $P_0 = 10$ bar)

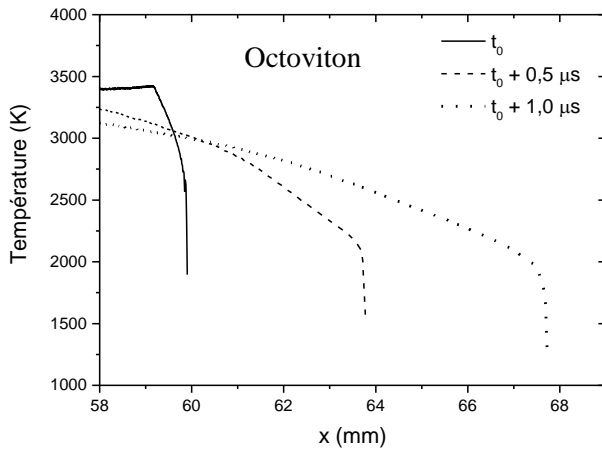


Figure 3.4-21 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants (He, $P_0 = 10$ bar)

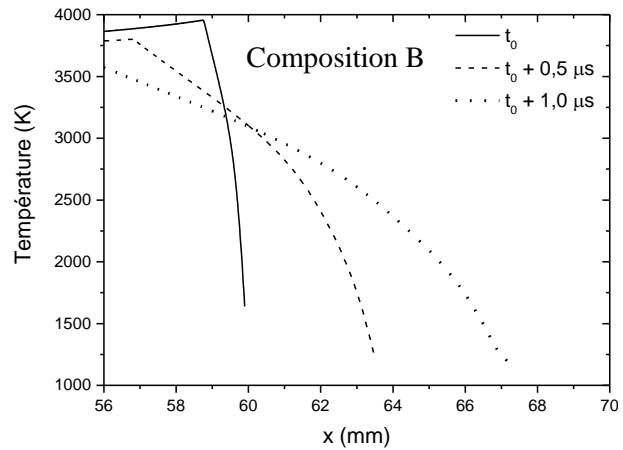


Figure 3.4-22 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de la Composition B à différents instants (He, $P_0 = 10$ bar)

A tout instant, l'épaisseur d'octoviton solide non réagi ($F_{brûlée}(\lambda) < 0,5$) reste sensiblement égale à 0,1 mm comme dans le cas précédent de l'hélium à 30 bar. Cette couche d'octoviton est consommée finalement à une profondeur de 0,7 mm. Au-delà, la température des produits de détonation de l'octoviton étant supérieure à 2400 K à $t_0 = 15,5 \mu s$ (cf. figure 3.4-21), les produits sont à l'équilibre thermochimique. En revanche, à $t_0 + 0,5 \mu s$ et $t_0 + 1,0 \mu s$, la température chute suite aux détentes et les produits restent ensuite à composition figée sur 1 à 2 mm.

Dans le cas de la Composition B, l'onde de choc émerge dans l'hélium à $t_0 = 16,64 \mu s$. L'épaisseur de Composition B solide pour laquelle $F_{brûlée}(\lambda) < 0,5$ est alors de 0,15 mm. La Composition B ne se décompose totalement qu'au bout de 1,5 mm. Puis, à $t_0 + 1,0 \mu s$, ce n'est qu'à une profondeur de 2,9 mm que le solide s'est décomposé complètement en produits de détonation suite au ralentissement des réactions chimiques. Au sein de ces produits, ce n'est qu'à une profondeur de 4 mm en aval de l'interface que les produits peuvent être considérés à l'équilibre thermochimique (cf. figure 3.4-22).

Les évolutions temporelles de la vitesse du choc et de la vitesse de l'interface sont représentées sur les figures 3.4-23 et 3.4-24 respectivement pour l'octoviton et la Composition B.

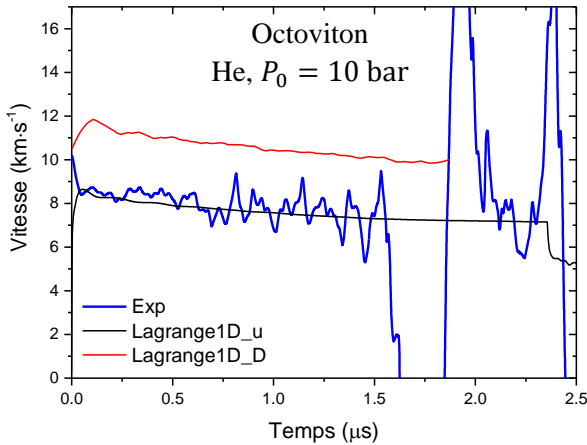


Figure 3.4-23 Comparaison entre les vitesses numériques et expérimentales de l'interface octoviton/hélium

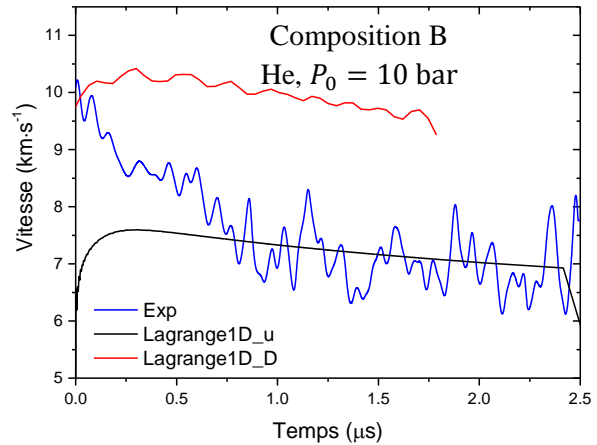


Figure 3.4-24 Comparaison entre les vitesses numériques et expérimentales de l'interface Composition B/hélium

Dans le cas de l'octoviton, là encore, la simulation nous indique que le signal enregistré par le radio-interféromètre correspond à la vitesse de l'interface. Les écarts relatifs moyens sur la vitesse matérielle sont de 2,2 % et 2,7 % respectivement pour l'octoviton et la Composition B. Pour cette dernière, nous pouvons conclure que la vitesse de l'interface est mesurée 0,7 μs après l'émergence du choc dans l'hélium. Avant cette durée, le signal est réfléchi entre l'interface et le choc. La bonne concordance entre les résultats numériques et expérimentaux indique que les équations d'état utilisées dans le code restent valides pour ces niveaux de relaxation des produits de détonation.

3.4.3.2.c Hélium à $P_0 = 2$ bar

Le même maillage est utilisé. Cependant, l'uniformité de la pression au travers de l'interface, représentée figures 3.4-29 et 3.4-31 respectivement pour l'octoviton et la Composition B, est plus difficile à obtenir au niveau numérique (les rapports de densité et d'impédance acoustique devenant certainement trop grands). Les évolutions de la fraction brûlée sont illustrées figure 3.4-25 et figure 3.4-26 respectivement pour l'octoviton et la Composition B.

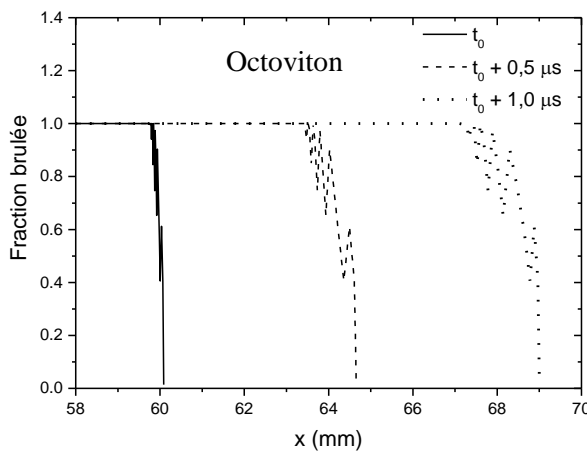


Figure 3.4-25 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants (He, $P_0 = 2$ bar)

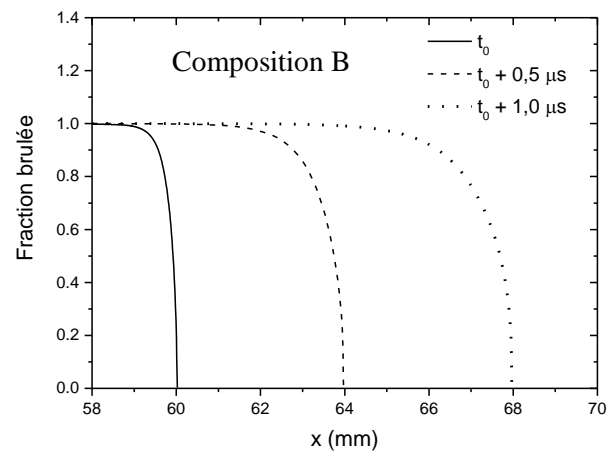


Figure 3.4-26 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de la Composition B à différents instants (He, $P_0 = 2$ bar)

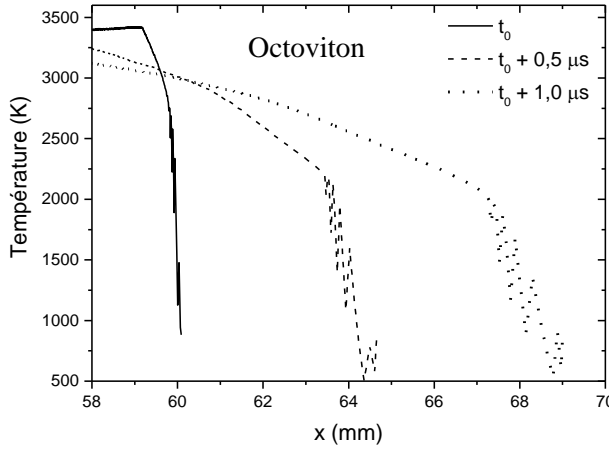


Figure 3.4-27 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants (He, $P_0 = 2$ bar)

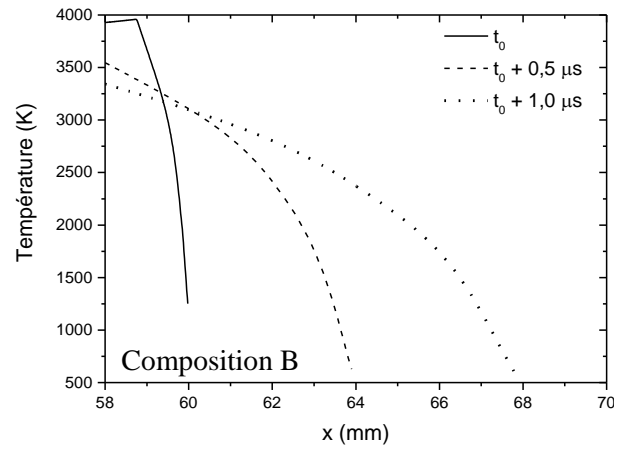


Figure 3.4-28 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de la Composition B à différents instants (He, $P_0 = 2$ bar)

L'évolution de la fraction brûlée dans l'octoviton, est fortement discontinue avant que la grandeur n'atteigne la valeur de 1. Ces discontinuités peuvent provenir du traitement numérique et de la formulation de la cinétique Lee Tarver qui contient plus de termes que la cinétique Forest Fire. Ces cinétiques dépendent de la pression qui est alors peut être trop basse dans ces cas. L'épaisseur d'explosif solide (Fbrûlée (λ) < 0,5) reste sensiblement la même que dans le cas précédent soit 0,11 mm pour l'octoviton et 0,16 mm pour la Composition B. A $t_0 + 1 \mu s$, la profondeur à partir de laquelle les produits de détonation peuvent être considérés à l'équilibre thermochimique ($T > 2400$ K) est de 3 mm pour l'octoviton (cf. figure 3.4-27) et de 4 mm pour la Composition B (cf. figure 3.4-28).

Les évolutions de vitesse de choc et de vitesses matérielles, numérique et expérimentale, sont représentées figure 3.4-30 et figure 3.4-32 respectivement pour l'octoviton et la Composition B. Le signal obtenu expérimentalement ne correspond ni à la vitesse du choc numérique, ni à la vitesse de l'interface. Les écarts relatifs moyens sur la vitesse du choc commencent à devenir importants : 13,1 % et 6,0 % respectivement pour l'octoviton et la Composition B. L'analyse du signal RIF, réalisée dans la section 2.6.2.2, semblait montrer que ce dernier était réfléchi sur l'onde de choc se propageant dans l'hélium. Ainsi, les états thermodynamiques atteints seraient assez loin du domaine de validité de l'équation d'état JWL.

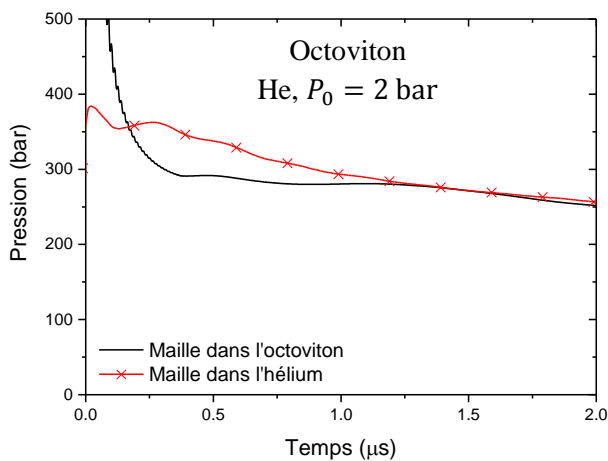


Figure 3.4-29 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autre de l'interface octoviton/hélium

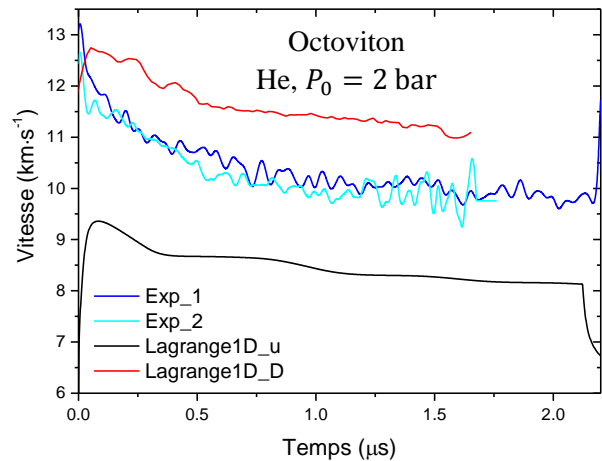


Figure 3.4-30 Comparaison entre les vitesses numériques et expérimentales de l'interface octoviton/hélium

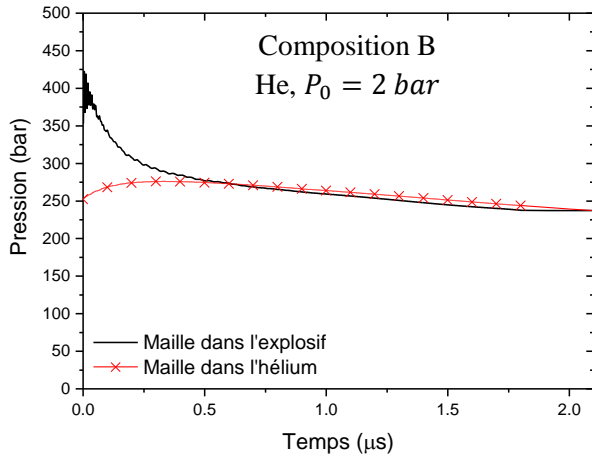


Figure 3.4-31 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autres de l'interface Composition B/hélium

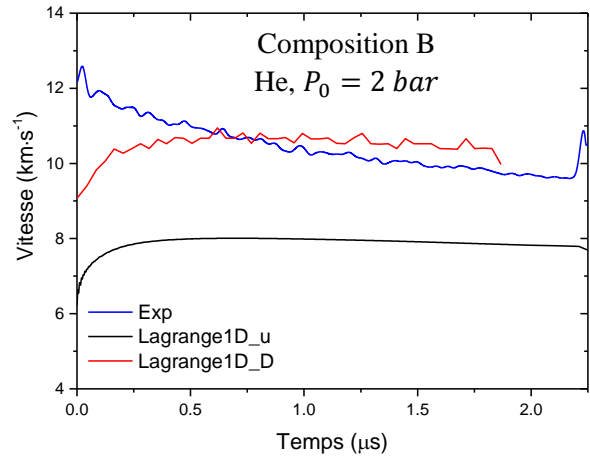


Figure 3.4-32 Comparaison entre les vitesses numériques et expérimentales de l'interface Composition B/hélium

3.4.3.2.d Hélium à $P_0 \leq 1,0$ mbar

Nous nous intéressons maintenant au cas où l'onde de choc émerge dans un vide partiel d'hélium ($P_0 = 1,0$ mbar pour l'octoviton et $P_0 = 0,06$ mbar pour la Composition B). En gardant la même géométrie que précédemment, la condition d'interface de pression uniforme n'est plus restituée par la simulation numérique, comme l'attestent les figures 3.4-33 et 3.4-34. Diminuer la taille des mailles de $1 \mu\text{m}$ à $0,1 \mu\text{m}$ n'améliore pas les résultats.

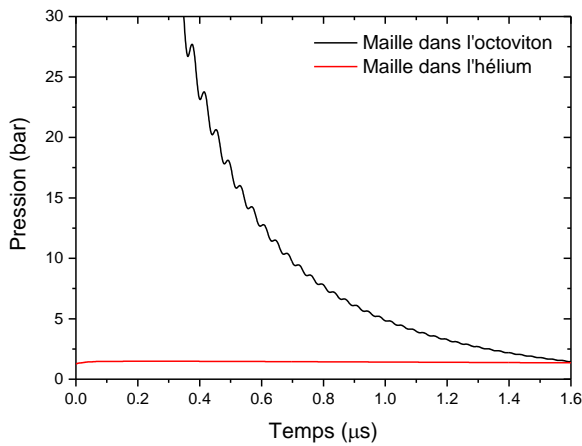


Figure 3.4-33 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autres de l'interface octoviton/hélium (taille des mailles : $1 \mu\text{m}$)

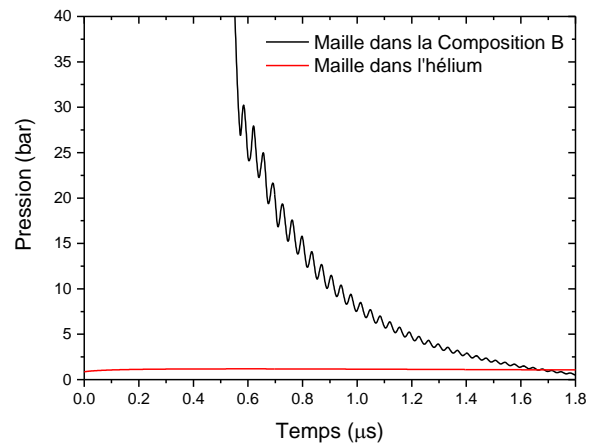


Figure 3.4-34 Evolution de la pression dans les mailles de part et d'autres de l'interface compB/hélium (taille des mailles : $1 \mu\text{m}$)

Les évolutions de la fraction brûlée dans l'octoviton et la Composition B sont représentées figure 3.4-35 et figure 3.4-36.

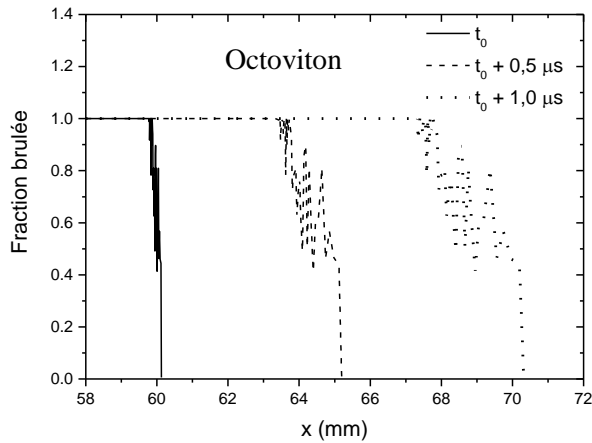


Figure 3.4-35 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants (He, $P_0 = 1$ mbar)

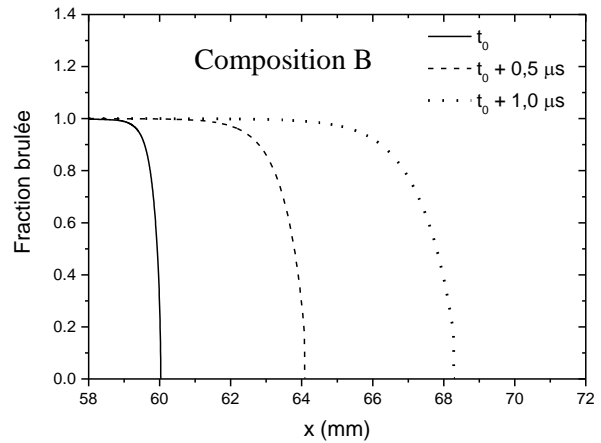


Figure 3.4-36 Evolutions de la fraction brûlée au sein des produits de détonation de la Composition B à différents instants (He, $P_0 = 0,06$ mbar)

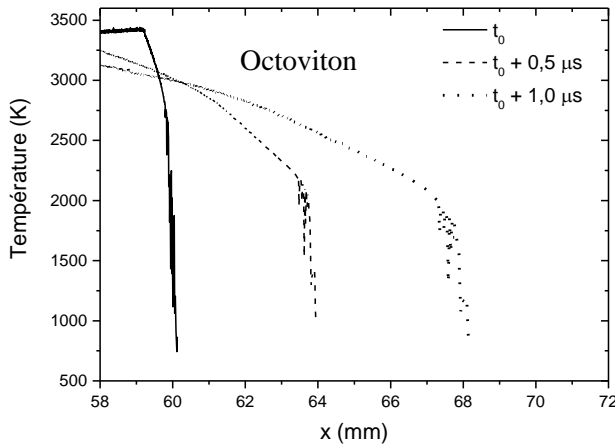


Figure 3.4-37 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de l'octoviton à différents instants (He, $P_0 = 1$ mbar)

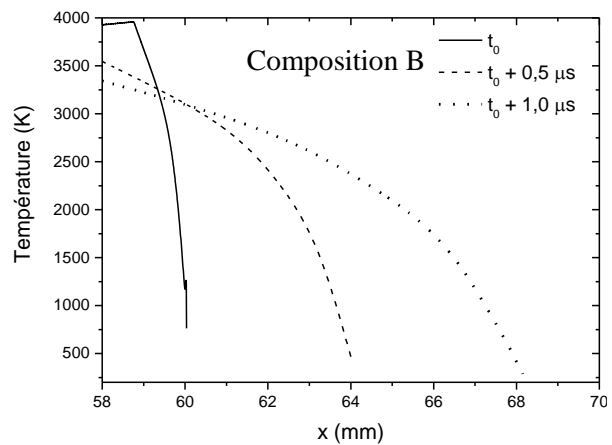


Figure 3.4-38 Evolutions de la température au sein des produits de détonation de la Composition B à différents instants (He, $P_0 = 0,06$ mbar)

Dans cette configuration, nous pouvons néanmoins constater que les détente sont telles que le niveau de température est en-deçà de 2400 K (*cf.* figures 3.4-37 et 3.4-38) jusqu'à une profondeur de 5 mm dans l'explosif (octoviton et Composition B). Ainsi, il devient discutable d'utiliser une équation d'état dont les paramètres ont été calibrés à partir de l'isentrope calculée par un code de thermochimie où l'hypothèse de l'équilibre chimique est admise en tout point de la détente.

3.4.3.2.e Influence de la pression initiale de l'hélium sur l'épaisseur d'imbrûlés

Cette partie est dédiée à l'étude de la pression minimale d'hélium requise pour s'affranchir de la couche d'explosif solide qui subsiste à l'interface avec les cibles gazeuses. L'analyse est effectuée sur Composition B dont la cinétique est plus lente que celle de l'octoviton. Les évolutions de la fraction brûlée, à $t_0 + 1,0 \mu\text{s}$ (avec t_0 le temps d'émergence du choc dans l'hélium) et pour différentes pressions initiales d'hélium, sont tracées figure 3.4-39. Ces évolutions sont comparées à celle de l'avancement de la réaction avant que l'onde de détonation ne parcourt la totalité de l'échantillon d'explosif et pour laquelle la totalité du solide est consommée. Ainsi, la couche d'imbrûlés solides disparaît à l'interface

pour une pression initiale minimale d'hélium comprise entre 500 bar et 1 kbar. Cependant, pour de telles pressions initiales, les produits de détonation ne pourront pas être détendus en-deçà de 10 kbar (cf. figure 3.4-40).

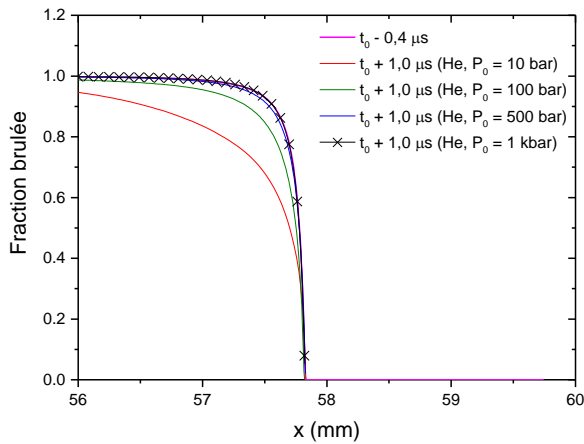


Figure 3.4-39 Evolutions de la fraction brûlée pour différentes pression initiale d'hélium

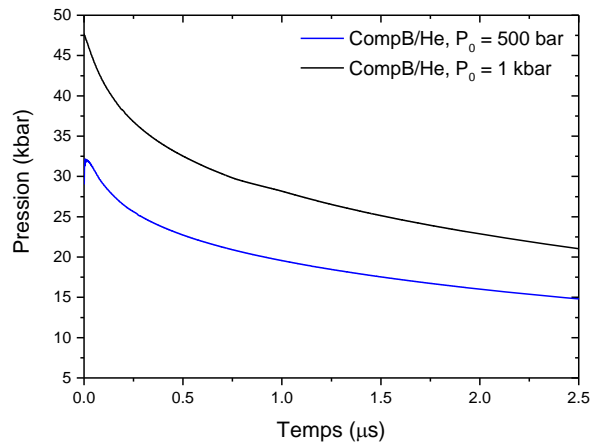


Figure 3.4-40 Evolution de la pression à l'interface Composition B/hélium

3.4.4 Synthèse des calculs hydrodynamiques

Les calculs bidimensionnels axisymétriques ont permis de confirmer que l'écoulement est bien 1D sphérique dans la zone de mesure. Cette partie semble montrer, dans les configurations avec une cible gazeuse de masse volumique inférieure à $70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (i.e. $P_{\text{ohélium}} \leq 500 \text{ bar}$), qu'une couche d'imbrûlés plus ou moins épaisse subsiste à l'interface et que la réactivité du mélange des produits est nulle jusqu'à une profondeur de 2 à 10 mm.

La simulation a également conforté l'analyse des signaux radio-interférométriques. Une bonne concordance est obtenue avec des écarts relatifs inférieurs à 3 % pour une masse volumique supérieure à $1,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (i.e. $P_{\text{ohélium}} \geq 10 \text{ bar}$). En-deçà de cette densité, les écarts moyens entre les résultats expérience-calculs dépassent les 10 %.

3.4.5 Validité de l'équation JWL

Les isentropes calculées à partir de l'équation JWL sont représentées figure 3.4-41 et figure 3.4-42, pour la Composition B et l'octoviton respectivement. La pression et la vitesse matérielle sont normalisées par l'état CJ. Les différents états CJ disponibles dans la littérature ou calculés par SIAME sont répertoriés dans la table 3.4-5. Ces courbes montrent que pour des pressions inférieures à 500 bar (i.e. $P/P_{CJ} \sim 1 \times 10^{-3}$), la courbe JWL ne correspond pas aux points expérimentaux.

Table 3.4-5 Pressions et vitesses matérielles à l'état CJ en fonction de la provenance des données

Hexolite (RDX-TNT 60:40)	P_{CJ} (kbar)	u_{CJ} ($\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$)
SIAME, Composition B ($\rho = 1,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	282	2,0
Zubarev <i>et al.</i> , RDX-TNT (50 :50)	252	2,02
Zubarev <i>et al.</i> , RDX-TNT (75 :25)	308	2,2
Davis <i>et al.</i> , Composition B ($\rho = 1,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	300	2,0
Ce travail, Composition B ($\rho = 1,73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	282	2,0

Octoviton (HMX-Viton 96:4)	P_{CJ} (kbar)	u_{CJ} (km · s ⁻¹)
JWL, LX10 (Dobratz & Crawford, 1985) ($\rho = 1,865 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	375	2,28
Ce travail, octoviton ($\rho = 1,86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	353	2,13
Allan <i>et al.</i> , HMX-Inerte ($\rho = 1,781 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	335	2,15

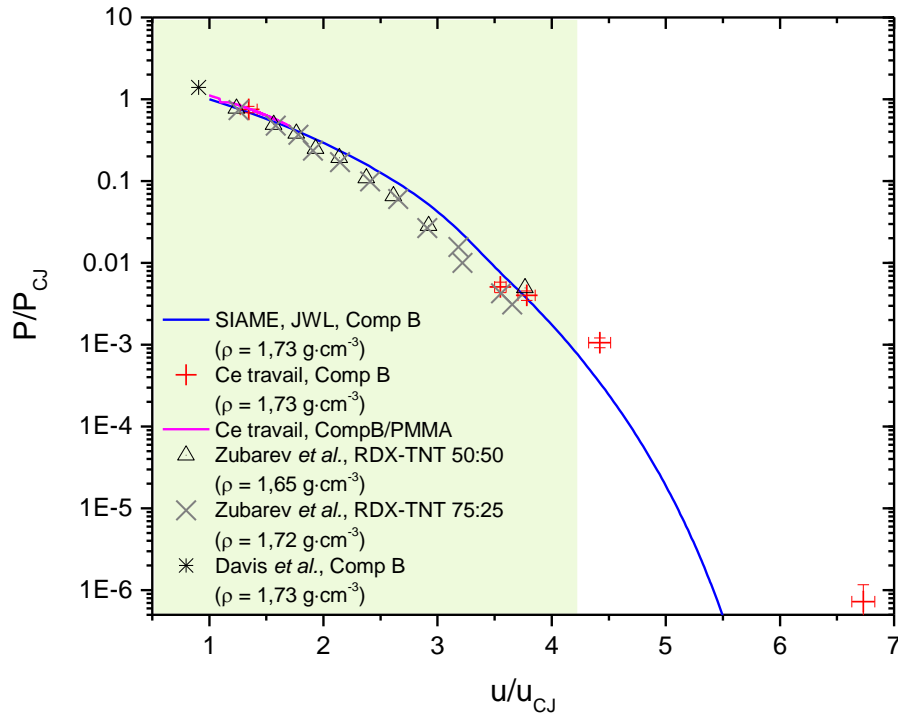


Figure 3.4-41 Validité de l'équation d'état JWL avec les paramètres calculés en utilisant SIAME pour la Composition B

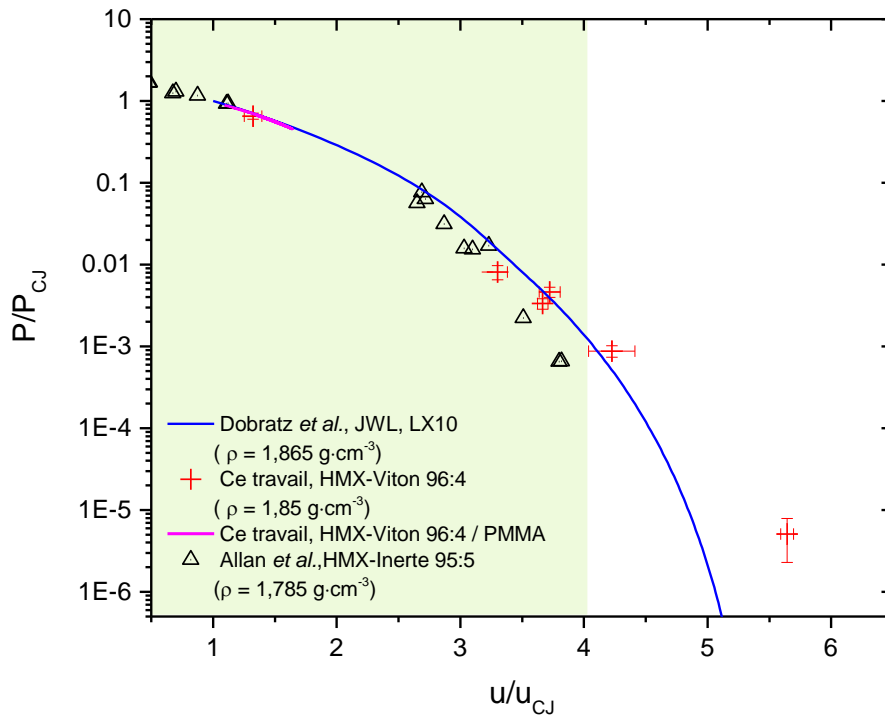


Figure 3.4-42 Validité de l'équation d'état JWL avec les paramètres fournis dans le handbook de Dobratz *et al.* pour le LX10 (Dobratz & Crawford, 1985)

3.5 Synthèse

Ce chapitre montre que les simulations et les expériences sont complémentaires pour la bonne compréhension du phénomène physique. Les calculs ont permis de confirmer et de préciser l'analyse faite du signal expérimental obtenu par radio-interférométrie. L'expérience a, quant à elle, montré les limites du calcul et permis d'établir la borne inférieure du domaine de validité des équations utilisées pour modéliser le comportement des produits de détonation dans les codes de thermochimie et d'hydrodynamique. La nouvelle calibration BKWG offre une description plus physique du mélange des produits de détonation, tout en fournissant d'aussi bons résultats que les calibrations BKWC et BKWS dans le calcul de la détente isentropique.

Dans les expériences à adaptation d'impédance, à la suite de l'interaction du front de détonation avec une cible solide ou gazeuse, des détentes sont réfléchies dans les produits. Elles ont surtout pour effet de diminuer la pression et la température le long d'une isentrope, issue du point de Chapman-Jouguet. Du fait de l'épaisseur finie de la zone de réaction, une fraction non négligeable de matériau énergétique solide reste présente au contact du gaz. Au-delà de cette épaisseur, le mélange réactif (constitué du solide et de ses produits) se situe dans une zone à une température inférieure à 2400 K où les produits sont à composition figée. Ce seuil a été déterminé à l'aide de calculs thermocinétiques CHEMKIN 2.0 en utilisant le mécanisme Gri-Mech 3.0 et les covolumes présents dans la calibration BKWG.

Les simulations hydrodynamiques reproduisent fidèlement les configurations expérimentales avec des cibles en PMMA ou en hélium dont la pression initiale est comprise entre 30 et 10 bar. Elles permettent également de confirmer que le signal enregistré par radio-interférométrie est celui de la propagation de l'interface dans le cas des cibles en hélium et celui de la trajectoire du choc dans le cas du PMMA. Pour une pression d'hélium plus faible (2 bar et vide partiel), l'équation d'état JWL n'est plus adéquate et la simulation numérique a des difficultés à restituer la condition d'égalité de la pression à l'interface. De plus, il est possible que l'influence de la zone de réaction qui s'épaissit, ne soit plus négligeable.

En nous appuyant sur ces résultats numériques, les valeurs moyennes de la vitesse du choc et de la vitesse de l'interface mesurées par radio-interférométrie ont été sélectionnées afin de constituer des données thermodynamique expérimentales à des pressions inférieures à 10 kbar pour la Composition B et l'octoviton.

A la suite de cette étude numérique et expérimentale, nous avons constaté que les évolutions isentropiques des produits de détonation des deux compositions explosives sont très proches. Nous allons étudier dans un prochain chapitre l'universalité des courbes de détente isentropique des produits de détonation d'explosifs appartenant à une même famille.

Chapitre 4 Universalité des courbes de détente isentropique mesurées expérimentalement

4.1 Introduction

Suite au constat que les courbes de détente isentropique des produits de détonation des compositions explosives de la famille CHON ont des évolutions proches en coordonnées réduites $(P/P_{CJ}, u/u_{CJ})$, ce chapitre étudie le caractère universel de cette détente. L'utilisation de ce concept de courbe unique a initialement été proposée par Cooper en 1989 (Cooper, 1989). Nous tenterons ensuite d'établir une expression analytique simple pour interpoler les différents points expérimentaux issus de ces travaux et disponibles dans la littérature. Les différentes expressions obtenues feront ensuite l'objet de considérations physiques. Nous explorerons également une autre approche en considérant cette fois une expression pour le coefficient polytropique γ . Cette dernière devra être intégrable analytiquement afin d'accéder aux différentes courbes $P(v)$ et $P(u)$. L'objectif de ce chapitre est d'établir une équation simple pour la courbe de référence et cela avec le moins de paramètres non physiques possible. Cette équation permettra d'accéder analytiquement à l'évolution des grandeurs P, u, e et γ le long de l'isentrope issue de l'état CJ. Enfin, le domaine de validité du jeu de coefficients unique résultant de cette étude sera évalué avec les résultats expérimentaux de relèvement de cylindre divergent disponibles pour l'octoviton, la Composition B et le TNT.

4.2 Courbe unique de Cooper

Les points expérimentaux disponibles grâce à ces travaux et dans la littérature sont regroupés dans un seul diagramme illustré figure 4.2-1. Lorsque ces données sont normalisées par les caractéristiques de l'état CJ, elles semblent être contenues dans une bande étroite pouvant être approximée par une expression simple. En 1989, Cooper l'avait déjà observé et avait constaté que pour une pression réduite supérieure à 0,08, les points pouvaient être interpolés par un polynôme du second degré (eq. 4.2-1). Pour une pression réduite inférieure à 0,08, il avait établi une autre corrélation en loi de puissance (eq. 4.2-2)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{P}{P_{CJ}} = 2,412 - 1,7315 \left(\frac{u}{u_{CJ}} \right) + 0,3195 \left(\frac{u}{u_{CJ}} \right)^2, \frac{P}{P_{CJ}} > 0,08 \\ \frac{P}{P_{CJ}} = 235 \left(\frac{u}{u_{CJ}} \right)^{-871}, \frac{P}{P_{CJ}} < 0,08 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{eq. 4.2-1} \\ \text{eq. 4.2-2} \end{array}$$

Courbe de Cooper

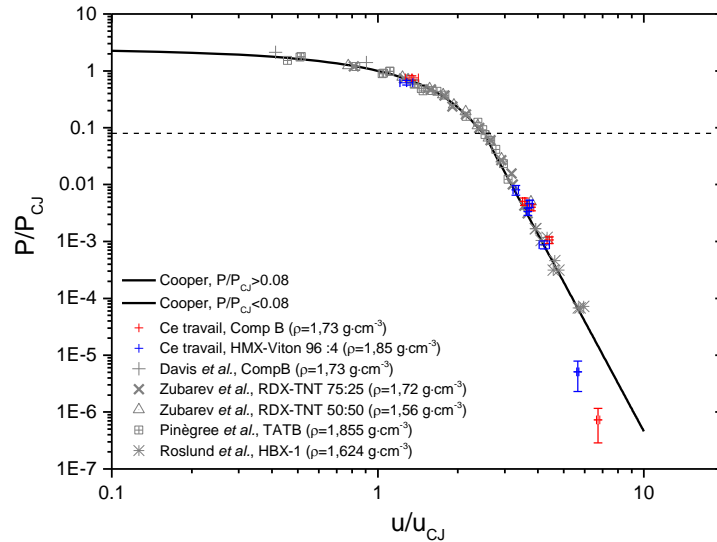


Figure 4.2-1 Données expérimentales en coordonnées réduites obtenue lors de la détente des produits de détonation de différentes compositions explosives

Ces deux expressions reproduisent relativement fidèlement les données expérimentales dans le diagramme $(P/P_{CJ} - u/u_{CJ})$. Cependant, la deuxième expression semble avoir été établie pour reproduire les points correspondant à la composition HBX-1 qui contient des particules d'aluminium. Il serait surprenant qu'une seule courbe puisse décrire le comportement des produits de détonation des compositions avec et sans particules d'aluminium. Cela supposerait que ces particules ne réagissent avec aucun oxydant et que tout transfert thermique est absent. De plus, ces relations ne permettent pas de retranscrire physiquement la détente des produits de détonation en coordonnées (P, v) . En effet, ces simples interpolations conduisent à une courbe qui ne possède pas de dérivée continue au point $P/P_{CJ} = 0,08$ et qui ne respectent donc pas, en ce point, le critère de convexité. En effet, le deuxième principe de la thermodynamique implique que l'énergie interne est une fonction convexe de l'entropie et du volume spécifique. L'évolution du coefficient polytropique, calculée à partir de ces expressions le long de l'isentrope ($\gamma = -v/P \times \partial P/\partial s)_s$), n'est également pas physique avec des valeurs inférieures à 1 (cf. figure 4.2-2). C'est pourquoi nous avons essayé d'établir une nouvelle expression de courbe unique, pour la famille d'explosif CHON, tout en respectant un maximum de critères physiques.

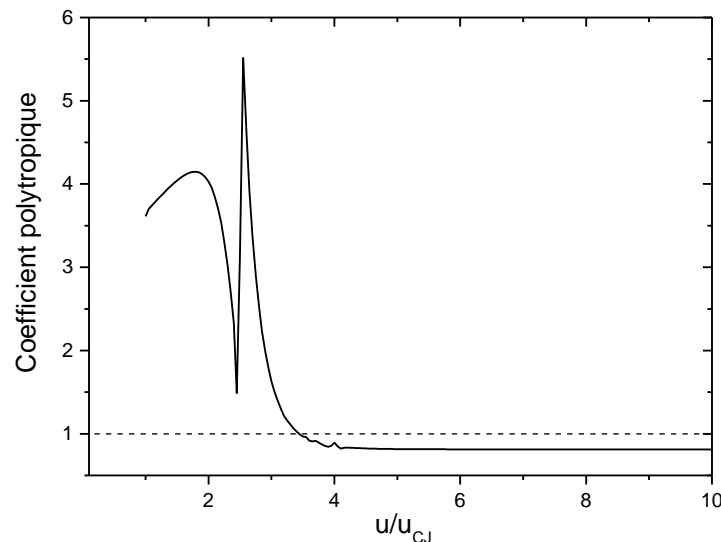


Figure 4.2-2 Evolution du coefficient polytropique le long de l'isentrope calculé à partir des expressions établies par Cooper

4.3 Critères physiques

L'élaboration d'équations d'état s'appuie sur la thermodynamique et doit par conséquent respecter certains critères. La fonction d'état $s(v, e)$ doit être concave et la surface d'état $e(v, s)$ est convexe. Il s'agit d'un point essentiel lors du développement de lois d'état thermodynamiquement admissibles. La convexité de la fonction $e(v, s)$ signifie que la matrice de ses dérivées secondes est positive en tout point

$$\left(\frac{\partial^2 e}{\partial v^2}\right)_s > 0, \left(\frac{\partial^2 e}{\partial s^2}\right)_v > 0 \text{ et } \left(\frac{\partial^2 e}{\partial s^2}\right)_v \left(\frac{\partial^2 e}{\partial v^2}\right)_s - \left(\frac{\partial^2 e}{\partial s \partial v}\right)^2 > 0.$$

Ces dérivées secondes définissent les coefficients thermodynamiques.

Les différentes relations de la table 3.2-1 de la partie 3.2.2 permettent de définir les expressions du coefficient de Grüneisen Γ et de la capacité calorifique à volume constant c_v sous la forme :

$$\frac{\Gamma}{v} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v = \frac{\partial P}{\partial e}\bigg|_v \text{ et } c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_v.$$

La convexité de la surface d'état $e(v, s)$ implique alors que

$$c_v > 0 \text{ et } \Gamma^2 < \frac{c^2}{c_v T}.$$

Le terme c correspond à la célérité du son.

Les équations d'état doivent être développées dans le respect de l'ensemble de ces relations ainsi que celle établies dans la table 3.2-1. D'autre part pour qu'un matériau puisse admettre la propagation d'ondes de choc, ces lois doivent satisfaire les critères de Bethe et Weyl explicités ci-après.

$$\left(\frac{\partial^3 e}{\partial v^3}\right)_s < 0 \text{ i.e. } \frac{\partial(c/v)^2}{\partial v} < 0$$

$$\frac{\partial^2 e}{\partial s \partial v} < 0 \text{ i.e. } \Gamma > 0$$

4.4 Interpolation des points expérimentaux

L'objectif de cette partie est d'établir une équation universelle respectant davantage de critères physiques que celle établie par Cooper. Dans un premier temps, nous cherchons à interpoler les points expérimentaux par une expression $P(u)$ avec deux paramètres d'ajustement maximum et respectant le critère de convexité. Nous attacherons également de l'importance à l'évolution du coefficient polytropique résultant de cette courbe de référence. Le long d'une isentrope, on suppose que l'onde est simple et obéit aux invariants de Riemann suivants :

$$dp = \rho c du \text{ et } dp = -(\rho c)^2 dv$$

i.e.

$$dv = -\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_s du.$$

D'autre part, l'expression du coefficient polytropique est

$$\gamma = -\frac{v}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = \frac{v}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial u} \right)_s.$$

Ainsi, nous obtenons l'expression (eq. 4.4-1)

$$v = v_{CJ} - \int_{u_{CJ}}^u (\partial u / \partial P) du \quad \text{eq. 4.4-1}$$

et nous avons également pour la formulation de la vitesse matérielle l'équation (eq. 4.4-2).

$$u = u_{CJ} + \int_p^{P_{CJ}} \left(\frac{\gamma P}{v} \right)^{-1/2} dP = u_{CJ} + \int_{v_{CJ}}^v \left(\frac{\gamma v}{P} \right)^{-1/2} dv \quad \text{eq. 4.4-2}$$

La vitesse matérielle u tend vers une valeur limite u_{lim} quand P tend vers 0 (cf. figure 4.4-1) alors que le volume massique v tend quant à lui vers l'infini.

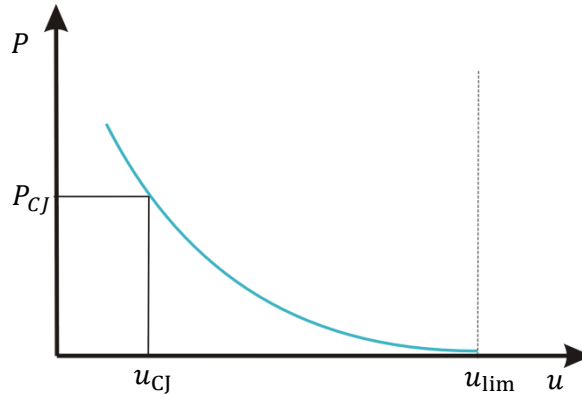


Figure 4.4-1 Evolution de la courbe P(u)

Comme semble l'indiquer la figure 4.2-1 et Cooper, une courbe universelle en coordonnées réduites de pression et de vitesse est envisageable.

4.4.1.1 Variables réduites

Le comportement de la courbe $P(u)$ nous amène à introduire les variables réduites suivantes : $\bar{u} = (u_{lim} - u)/(u_{lim} - u_{CJ})$ et $\bar{p} = P/P_{CJ}$, l'origine étant prise en $u = u_{lim}$ (où $\bar{u} = 0$). La valeur u_{lim}/u_{CJ} est prise égale à 7 suite à une constatation expérimentale des données réparties sur le diagramme de la figure 4.2-1. L'équation (eq. 4.4-1) devient alors l'expression eq. 4.4-3.

$$v = v_{CJ} + \frac{(u_{lim} - u_{CJ})^2}{P_{CJ}} \int_{\bar{u}}^1 \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}} \right)^{-1} d\bar{u} \quad \text{eq. 4.4-3}$$

où $(u_{lim} - u_{CJ})^2/p_{CJ}$ est le facteur de normalisation des volumes massiques.

Introduisons $z = \int_{\bar{u}}^1 (\partial \bar{p} / \partial \bar{u})^{-1} d\bar{u}$, l'équation eq. 4.4-3 devient alors eq. 4.4-4.

$$v = v_{CJ} + \frac{(u_{lim} - u_{CJ})^2}{P_{CJ}} z \quad \text{eq. 4.4-4}$$

L'expression du coefficient polytropique est alors,

$$\begin{aligned}
 \gamma &= \frac{v}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial u} \right)^2 \\
 &= \frac{P_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2} \left[v_{CJ} + \frac{(u_{lim} - u_{CJ})^2}{P_{CJ}} z \right] \frac{1}{\bar{p}} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}} \right)^2 \\
 &= \left[\frac{P_{CJ} v_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2} + z \right] \frac{1}{\bar{p}} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}} \right)^2
 \end{aligned} \tag{eq. 4.4-5}$$

avec pour conditions limites :

$$\begin{aligned}
 - \quad \gamma(\bar{u} = 1) &= \gamma_{CJ} = \frac{P_{CJ} v_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}} \right)_{\bar{u}=1}^2 \\
 - \quad \gamma(\bar{u} \rightarrow 0) &= \gamma(v \rightarrow \infty) = \lim_{\bar{u} \rightarrow 0} \frac{1}{\bar{p}} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}} \right)^2 \left(\int_{\bar{u}}^1 \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}} \right)^{-1} d\bar{U} + \frac{P_{CJ} v_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2} \right).
 \end{aligned}$$

A ces coordonnées, est associée la courbe $\bar{p}(\bar{u})$ comme illustrée figure 4.4-2.

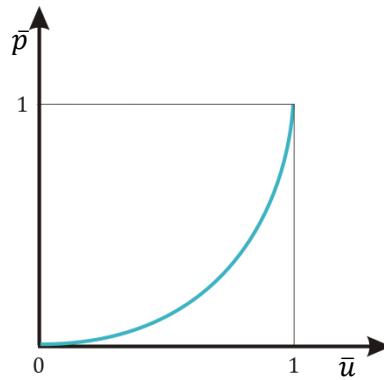


Figure 4.4-2 Allure de la courbe $\bar{p}(\bar{u})$

4.4.1.2 Formes simples proposées pour $\bar{p}(\bar{u})$

Une fois les variables réduites introduites, nous avons envisagé deux formes simples pour $\bar{p}(\bar{u})$ qui respectent le critère de convexité et qui s'intègrent analytiquement.

Tout d'abord, considérons une loi puissance telle que :

$$\bar{p} = \bar{u}^n \tag{eq. 4.4-6}$$

Alors $d\bar{p} = n \bar{u}^{n-1} d\bar{u}$; $\left(\frac{d\bar{p}}{d\bar{u}} \right)_{\bar{u}=1} = n$ et,

$$z(\bar{u}) = \int_{\bar{u}}^1 \frac{d\bar{U}}{n\bar{U}^{n-1}} = \frac{1}{n(2-n)} \left[\bar{u}^{2-n} \right]_{\bar{u}}^1 = \frac{1}{n(2-n)} (1 - \bar{u}^{2-n}) \tag{eq. 4.4-7}$$

En remplaçant l'expression de $z(\bar{u})$ dans l'équation eq. 4.4-4, nous obtenons :

$$v = v_{CJ} + \frac{(u_{lim} - u_{CJ})^2}{P_{CJ}} \frac{1}{n(n-2)} (\bar{u}^{2-n} - 1) \quad \text{eq. 4.4-8}$$

de sorte que,

$$\frac{n(n-2)(v - v_{CJ})P_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2} = \bar{u}^{2-n} - 1 \quad \text{eq. 4.4-9}$$

Il est à noter que pour $\bar{u} \rightarrow 0$ (i.e. $P \rightarrow \infty$), le volume de compression maximal s'exprime :

$$v = v_{lim} = v_{CJ} \left(1 - \frac{(u_{lim} - u_{CJ})^2}{P_{CJ} v_{CJ} n(n-2)} \right).$$

Nous aurons donc une asymptote verticale en $v = v_{lim}$.

L'équation du coefficient polytropique correspondant à une expression $\bar{p} = \bar{u}^n$ est obtenue à partir de l'équation (eq. 4.4-5).

$$\begin{aligned} \gamma(\bar{u}) &= \left[\frac{P_{CJ} v_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2} + z(\bar{u}) \right] \frac{1}{\bar{p}} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}} \right)^2 \\ &= \left(\frac{P_{CJ} v_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2} + \frac{1}{n(n-2)} (\bar{u}^{2-n} - 1) \right) n^2 \bar{u}^{n-2} \\ &= \frac{P_{CJ} v_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2} n^2 \bar{u}^{n-2} + \frac{n}{n-2} (1 - \bar{u}^{n-2}) \\ \gamma(\bar{u}) &= \left[\frac{P_{CJ} v_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2} n^2 - \frac{n}{n-2} \right] \bar{u}^{n-2} + \frac{n}{n-2} \end{aligned}$$

Etablissons maintenant l'équation de $\gamma(v)$.

$$\begin{aligned} \gamma(v) &= \frac{\frac{P_{CJ} v_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2} n^2 - \frac{n}{n-2}}{1 + \frac{n(n-2)(v - v_{CJ})P_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2}} + \frac{n}{n-2} \\ &= \frac{\frac{P_{CJ} v_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2} n^2 - \frac{n}{n-2} + \frac{n}{n-2} \left[1 + \frac{n(n-2)(v - v_{CJ})P_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2} \right]}{1 + \frac{n(n-2)(v - v_{CJ})P_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2}} \\ \gamma(v) &= \frac{n^2 P_{CJ} v_{CJ} + n^2 (v - v_{CJ}) P_{CJ}}{(u_{lim} - u_{CJ})^2 + n(n-2)(v - v_{CJ}) P_{CJ}} \end{aligned}$$

Nous obtenons donc, pour $\gamma(v)$, l'équation (eq. 4.4-10).

$$\gamma(v) = \frac{n^2 P_{CJ} v}{(u_{lim} - u_{CJ})^2 + n(n-2)(v - v_{CJ}) P_{CJ}} \quad \text{eq. 4.4-10}$$

L'expression de $\gamma(v)$ est une fonction homographe de v , de sorte que,

$$\gamma(\bar{u} = 1) = \gamma(v = v_{CJ}) = \gamma_{CJ} = n^2 P_{CJ} v_{CJ} / (u_{lim} - u_{CJ})^2$$

et,

$$\gamma(\bar{u} = 0) = \gamma(v = \infty) = \frac{n}{n-2}.$$

Dans le cas des produits de détonation, en condition gaz parfait, les simulations thermo-chimiques SIAME indiquent que $\lim_{v \rightarrow \infty} \gamma = 1,2$ ce qui correspond à $n = 12$.

Nous avons également,

$$\gamma(v) = \gamma_{CJ} (v/v_{CJ}) / \left\{ 1 + \frac{n-2}{n} \gamma_{CJ} (v/v_{CJ} - 1) \right\}.$$

Il ne reste alors plus de paramètre ajustable. Le tableau de variation des fonctions $\bar{p}(\bar{u})$, $z(\bar{u})$, $v(\bar{u})$ et $\gamma(\bar{u})$ montre que le coefficient polytropique tend vers l'infini quand v tend vers le volume de compression maximal ; ce qui n'est pas physique. De plus, cette expression de $\bar{p}(\bar{u})$ ne reproduit pas finement les points expérimentaux comme illustré figure 4.4-3.

Table 4.4-1 Tableau de variation des fonctions $\bar{p}(\bar{u})$, $z(\bar{u})$, $v(\bar{u})$ et $\gamma(\bar{u})$

\bar{u}	0	1	∞
$\bar{p} = p/p_{CJ}$	0	1	∞
z	∞	0	$1/n(2-n)$
v	∞	v_{CJ}	v_{lim}
γ	$n/(n-2)$	γ_{CJ}	∞

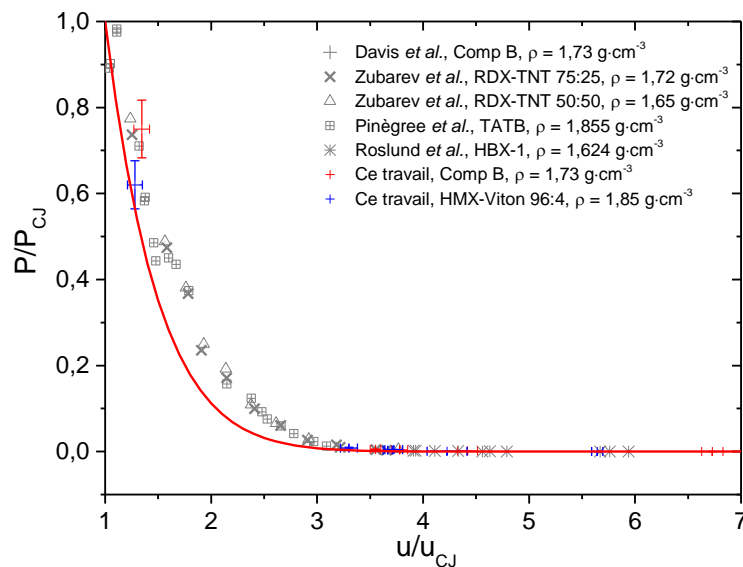


Figure 4.4-3 Interpolation des points expérimentaux (symboles) par $\bar{p} = \bar{u}^{12}$ (trait plein)

De façon plus générale, le comportement asymptotique (lorsque \bar{u} tend vers 0, *i.e.* lorsque v tend vers l'infini) est en \bar{u}^n de façon que le coefficient polytropique tende vers $n/(n-2)$. Nous ne retiendrons que des expressions $\bar{p}(\bar{u})$ qui localement sont en \bar{u}^n .

Nous avons donc fait évoluer la fonction précédente (eq. 4.4-6) en considérant maintenant une équation du type :

$$\bar{p}(\bar{u}) = \left[\bar{u}^{\frac{n}{2}} - \frac{1}{A} \ln(1 + A\bar{u}^{\frac{n}{2}}) \right] / \left[1 - \frac{1}{A} \ln(1 + A) \right]. \quad \text{eq. 4.4-11}$$

L'expression précédente $d\bar{p}$ (intégrable analytiquement) en $d\bar{u}^n = n\bar{u}^{n-1} d\bar{u}$, peut, de façon élémentaire, être étendue sous la forme :

$$d\bar{p} = A \bar{u}^{\frac{n}{2}} d\bar{u}^{\frac{n}{2}} / (1 + A \bar{u}^{\frac{n}{2}}) = A X dX / (1 + AX) = \{ 1 - 1/(1 + AX) \} dX$$

avec, $X = \bar{u}^{\frac{n}{2}} = \bar{u}^m$.

Soit,

$$\bar{p} = \left(\bar{u}^m - \frac{1}{A} \ln(1 + A \bar{u}^m) \right) = (X - 1/A \ln(1 + AX))$$

qui, pour \bar{u} petit s'écrit bien $\bar{p} \approx \frac{1}{2} A \bar{u}^n = \frac{1}{2} A X^2$, comme souhaité. Le facteur de normalisation (pour que $\bar{p}(1) = 1$) étant $(1 - 1/A \ln(1 + A)) \approx \frac{1}{2} A$ (si $A \ll 1$).

L'expression de $\bar{p}(\bar{u})$ se met alors sous la forme (eq. 4.4-12),

$$\bar{p}(\bar{u}) = \frac{\left(\bar{u}^m - \frac{1}{A} \ln(1 + A \bar{u}^m) \right)}{1 - \frac{1}{A} \ln(1 + A)}$$

ou encore,

$$\bar{p}(X) = \frac{AX - \ln(1 + AX)}{A - \ln(1 + A)} \quad \text{eq. 4.4-12}$$

Cette fois encore, pour $A > 0$, nous avons : \bar{p} tend vers l'infini pour \bar{u} tendant vers l'infini.

Calculons le volume massique associé à cette forme pour $\bar{p}(\bar{u})$ dont l'expression est l'équation (eq. 4.4-4). Il nous faut pour cela déterminer la fonction $z(\bar{u})$ dont l'expression est rappelée ci-dessous.

$$z = \int_{\bar{u}}^1 \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}} \right)^{-1} d\bar{u}$$

avec,

$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}} = \frac{A - \frac{A}{1 + AX}}{A - \ln(1 + A)} \frac{\partial X}{\partial \bar{u}}$$

$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}} = \frac{A^2 m \bar{u}^{2m-1}}{(A - \ln(1 + A))(A \bar{u}^m + 1)}$$

eq. 4.4-13

$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}} = \frac{A^2 X / (1 + AX)}{A - \ln(1 + A)} m \bar{u}^{m-1}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}}\right)^{-1} = \frac{1}{mA^2} (A - \ln(1 + A)) (\bar{u}^{-m} + A) \bar{u}^{1-m}$$

de sorte que, si nous remplaçons $\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}}\right)^{-1}$ par son expression (eq. 4.4-13) dans l'équation de $z(\bar{u})$ puis que nous l'intégrons, nous obtenons l'équation (eq. 4.4-14) à une constante près.

$$z(\bar{u}) = \frac{A - \ln(1 + A)}{mA^2} \left[\frac{\bar{u}^{2-2m}}{2-2m} + \frac{A \bar{u}^{2-m}}{2-m} \right]_{\bar{u}}^1 \quad \text{eq. 4.4-14}$$

Notamment, $z(0) = -[A - \ln(1 + A)/mA^2][1/(2m - 2) + A/(m - 2)]$.

Nous obtenons ainsi, par intégration, l'expression (eq. 4.4-15) du volume massique.

$$\begin{aligned} v &= v_{CJ} + \frac{(u_{lim} - u_{CJ})^2}{P_{CJ}} \int_{\bar{u}}^1 \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{u}}\right)^{-1} d\bar{u} = v_{CJ} + \frac{(u_{lim} - u_{CJ})^2}{P_{CJ}} z \\ v &= v_{CJ} + \frac{(u_{lim} - u_{CJ})^2 A - \ln(1 + A)}{P_{CJ} mA^2} \left[\frac{\bar{u}^{2-2m}}{2-2m} + \frac{A \bar{u}^{2-m}}{2-m} \right]_{\bar{u}}^1 \end{aligned} \quad \text{eq. 4.4-15}$$

Nous obtenons ensuite le volume de compression maximal,

$$v_{lim} = v_{CJ} - \frac{(u_{lim} - u_{CJ})^2 (A - \ln(1 + A))}{p_{CJ} mA^2} \left(\frac{1}{2m-2} + \frac{A}{m-2} \right).$$

L'interpolation des points expérimentaux avec la fonction $\bar{p}(\bar{u})$ donne $A = 10,71$ et $n = 12$. Or, n est imposé par la condition $\lim_{v \rightarrow \infty} \gamma = 1,2$. C'est de fait une forme à un paramètre libre, A .

Vérifions également la convexité de la courbe $\bar{p}(\bar{u})$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \bar{p}}{d\bar{u}^2} &= (6A / (1 - \ln(1 + A) / A)) d(\bar{u}^{11} / (1 + A \bar{u}^6)) / d\bar{u} \\ &= \frac{6A}{1 - \ln(1 + A) / A} \frac{\bar{u}^{10} (11 + 5A \bar{u}^6)}{(1 + A \bar{u}^6)^2} \end{aligned}$$

Cette dérivée seconde est positive pour \bar{u} et A positifs.

Interpolation des points expérimentaux

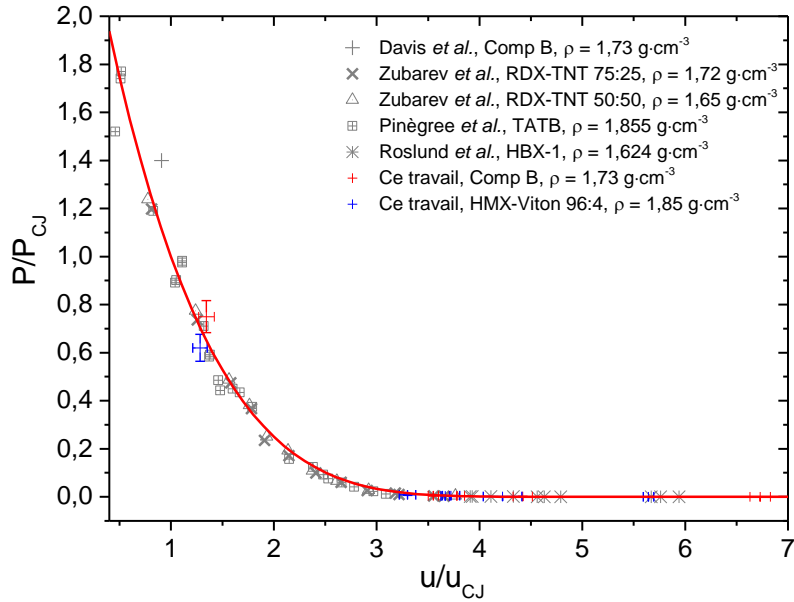


Figure 4.4-4 Interpolation des points expérimentaux (symboles) par la fonction $\bar{p}(\bar{u}) = (\bar{u}^6 - (1/A)\ln(1 + A\bar{u}^6))/(1 - (1/A)\ln(1 + A))$

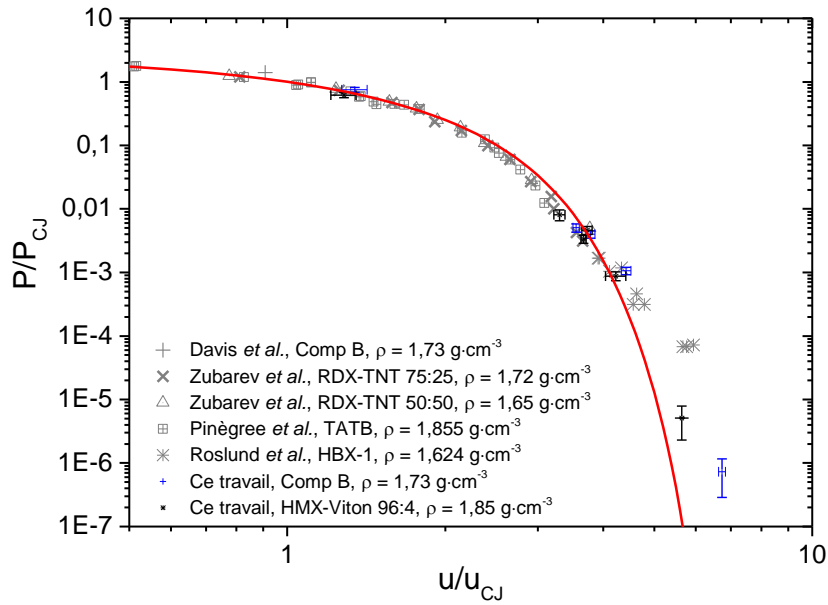


Figure 4.4-5 Interpolation des points expérimentaux (symboles) par la fonction $\bar{p}(\bar{u}) = (\bar{u}^6 - (1/A)\ln(1 + A\bar{u}^6))/(1 - (1/A)\ln(1 + A))$ (échelle log)

Cette expression interpole mieux les points expérimentaux que la forme précédente. Cependant, pour v tendant vers le volume de compression maximale, le coefficient polytropique tend toujours vers l'infini (cf. figures 4.4-6 et 4.4-7).

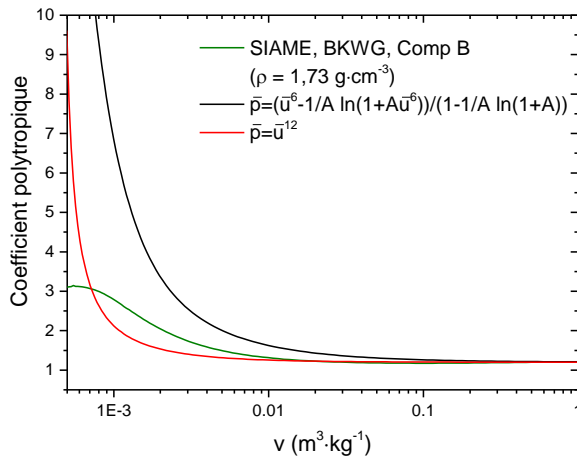


Figure 4.4-6 Evolution du coefficient adiabatique de la Composition B le long de la courbe de détente isentropique

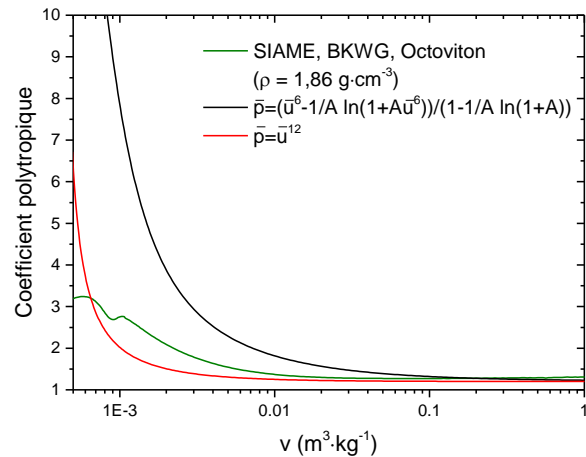


Figure 4.4-7 Evolution du coefficient adiabatique de l'octoviton de densité 1,86 le long de la courbe de détente isentropique

Afin de garantir une évolution plus physique pour le coefficient adiabatique, nous allons chercher son expression. Les équations $p(v)$ et $p(u)$ seront ensuite obtenues par intégration.

4.5 Equation d'état unique des produits de détonation des explosifs de la famille CHON

4.5.1 Universalité des courbes en coordonnées réduites

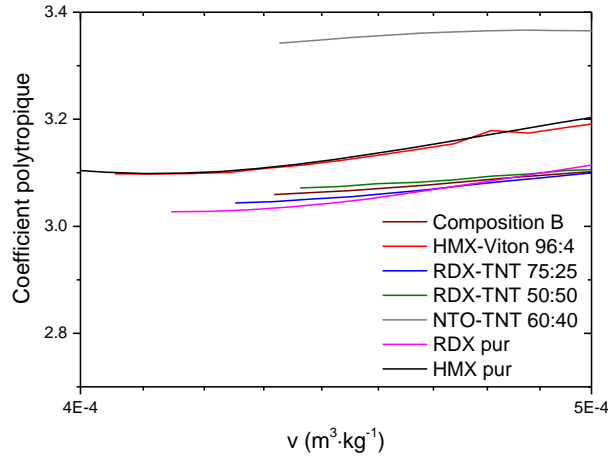
Justifions dans un premier temps qu'une courbe universelle existe sous les hypothèses suivantes.

1. Les produits de détonation sont supposés être les mêmes pour les compositions CHON dont le volume massique initial est proche. L'ensemble des points en coordonnées réduites sur l'isentrope de détente sont alors représentables par une courbe dite universelle.
2. Les compositions explosives d'une même famille CHON ayant un v_0 proche ont le même v_{CJ} . Pour les compositions explosives répertoriées dans la table 4.5-1, si l'on fait abstraction de l'octogène pur (HMX), l'ensemble des valeurs de v_{CJ} oscille de 5 % autour de la valeur moyenne de $4,29 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Seule la chaleur de réaction Q distingue les différentes courbes $P(v)$.

 Table 4.5-1 v_0 et v_{CJ} de différentes compositions explosives de la famille CHON

Volume massique ($10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	CompB	RDX-TNT 75 :25	RDX-TNT 50 :50	NTO-TNT 60 :40	HMX-Viton 96 :4	HMX-TNT 60 :40	TATB
v_0	5,77	5,69	5,84	5,67	5,37	5,81	5,46
v_{CJ}	4,35	4,28	4,40	4,36	4,09	4,40	4,24
	HMX	RDX	TNT				
v_0	5,98	5,54	6,13				
v_{CJ}	3,98	4,21	4,60				

3. Le coefficient polytropique varie très peu autour de $v = v_{CJ}$ (cf. figure 4.5-1). En effet, cette variation est de 3 % maximum entre $v = v_{CJ}$ et $v = 5,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ soit une diminution de pression de 100 kbar environ le long de l'isentrope suivant les compositions explosives.


 Figure 4.5-1 Variation du coefficient polytropique autour de $v = v_{CJ}$

4. Une équation d'état de la forme $e = Pf(v)$ suffit. Cette équation généralise la classique équation $e = Pv/(\gamma - 1)$ et est obtenue pour un ensemble de particules rigides (de forme quelconque) subissant des chocs élastiques et sans frottement. Il s'agit d'une équation d'état Mie-Grüneisen pour laquelle $\Gamma(v) = \frac{v}{f(v)}$.

La dernière hypothèse conduit à un coefficient polytropique γ ne dépendant que de v .

En effet, l'équation $de = -P dv$ s'écrit ici $f(v) dP + P f'(v) dv = -P dv$, d'où l'équation (eq. 4.5-1)

$$f(v) dP = -P(1 + f'(v)) dv \quad \text{eq. 4.5-1}$$

or, $dP/P = -\gamma dv/v$, donc,

$$\gamma(v) = \frac{1 + f'(v)}{f(v)} v. \quad \text{eq. 4.5-2}$$

Puisque l'équation $dP/P = -\gamma dv/v$ s'intègre alors sous la forme (eq. 4.5-3),

$$\ln P = - \int_0^v \frac{\gamma(v)}{v} dv + c^{ste}, \quad \text{eq. 4.5-3}$$

nous obtenons l'expression (eq. 4.5-4) de $P(v)$ en fonction de $f(v)$.

$$\begin{aligned} P(v) &= c^{ste} \exp\left(- \int_0^v \gamma(v)/v dv\right) \\ &= c^{ste} \exp\left(- \int_0^v (1 + f'(v))/f(v) dv\right) \\ &= c^{ste} \psi(v) \end{aligned} \quad \text{eq. 4.5-4}$$

avec $\psi(v) = \exp\left(- \int_0^v (1 + f'(v))/f(v) dv\right)$.

Pour cette forme d'équation d'état $e = Pf(v)$, nous allons établir l'équation de la courbe de Crussard, assurer la condition de tangence à l'état CJ puis expliciter les expressions de la vitesse matérielle et du coefficient polytropique.

4.5.1.1 Expression de la courbe de Crussard

Dans le cas des chocs forts $P \gg P_0$, la relation de saut $(e - e_0) = -(P + P_0) \frac{(v - v_0)}{2}$ s'écrit ici :

$$P f(v) - Q = -\frac{1}{2} P (v - v_0)$$

avec, Q la chaleur de réaction.

On a encore, $P (2f(v) + v - v_0) = 2Q$.

L'expression de la courbe de Crussard $P(v)$ est alors l'équation (eq. 4.5-5).

$$P(v) = 2Q / (2f(v) + v - v_0) \quad \text{eq. 4.5-5}$$

La tangente à la courbe de Crussard est donnée par l'équation (eq. 4.5-6).

$$\frac{dP}{dv} = -2(2f'(v) + 1) / (2f(v) + v - v_0)^2 Q \quad \text{eq. 4.5-6}$$

La relation de la tangente à la courbe de Crussard est maintenant établie, il reste à déterminer les grandeurs caractéristiques de l'état CJ.

4.5.1.2 Détermination des caractéristiques CJ

4.5.1.2.a Volume spécifique v_{CJ} et pression P_{CJ}

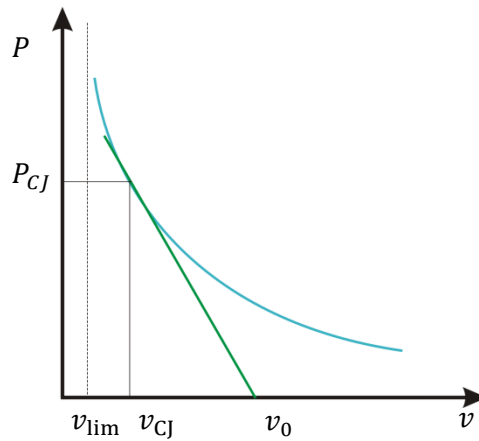


Figure 4.5-2 Tangence entre la courbe de Crussard et la droite de Rayleigh en CJ

A l'état CJ, la tangente à la courbe de Crussard est confondue avec la droite de Rayleigh soit,

$$dP/dv = -2(2f'(v) + 1) / (2f(v) + v - v_0)^2 Q = P(v) / (v - v_0)$$

c'est-à-dire,

$$-(f'(v) + 1)(v - v_0) = f(v)$$

ou encore d'après eq. 4.5-2,

$$(v - v_0) = -f(v) / (f'(v) + 1) = -v / \gamma(v).$$

L'expression du volume spécifique v_{CJ} est,

$$v_{CJ} = \gamma(v_{CJ}) / (\gamma(v_{CJ}) + 1) v_0. \quad \text{eq. 4.5-7}$$

Equation d'état unique des produits de détonation

L'équation (eq. 4.5-7) est implicite, elle relie v_{CJ} à v_0 , et sa valeur ne dépend pas de celle de Q . Dans ces conditions, v_{CJ} sera indépendant de la chaleur de réaction Q .

Notons aussi que lorsque $\gamma_{CJ} \approx cste$:

$$\frac{\partial v_{CJ}}{v_{CJ}} = \frac{\partial v_0}{v_0} + \frac{\partial \gamma_{CJ}}{\gamma_{CJ}} (\gamma_{CJ} + 1) \approx \frac{\partial v_0}{v_0}.$$

Pour l'expression de la pression, nous obtenons l'équation (eq. 4.5-8).

$$P_{CJ} = P_{CJ}(v_0, Q) = 2Q / (2f(v_{CJ}) + v_{CJ} - v_0) \quad \text{eq. 4.5-8}$$

L'expression de dP_{CJ}/P_{CJ} en fonction de $\partial v_0/v_0$ n'a *a priori* rien de remarquable. Les différents points CJ seront donc tous situés sur une même verticale (cf. figure 4.5-3).

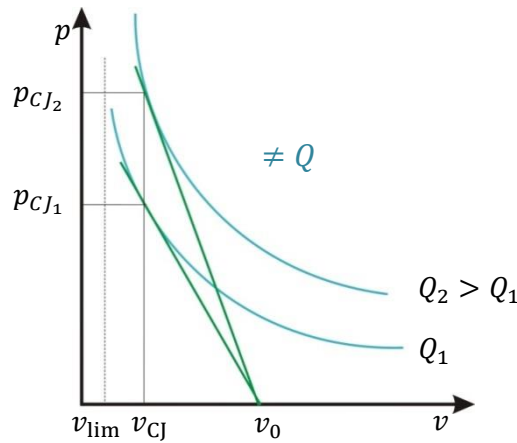


Figure 4.5-3 Points CJ de différentes compositions explosives pour des v_0 proches sur une même verticale

Nous en déduisons la valeur de l'énergie interne dans l'état CJ par l'équation d'état $e = P f(v)$ ou alors par la relation de saut, $[e - e_0 - Q] = -\frac{1}{2} P (v - v_0)$. Aussi, on obtient l'équation (eq. 4.5-9).

$$e = P_{CJ}(v_0, Q) f(v_{CJ}) = 2Q f(v_{CJ}) / (2f(v_{CJ}) + v_{CJ} - v_0) \quad \text{eq. 4.5-9}$$

4.5.1.2.b Vitesse matérielle u_{CJ}

Des relations de sauts, $m^2 = -(P - P_0)/(v - v_0)$ et $m = (P - P_0)/(u - u_0)$, on déduit,

$$\frac{P - P_0}{v - v_0} = -(u - u_0)^2$$

En CJ, nous obtenons l'équation (eq. 4.5-10),

$$u_{CJ}^2 = -P_{CJ}(v_{CJ} - v_0) = -P_{CJ}(v_0, Q)(v_{CJ} - v_0) \quad \text{eq. 4.5-10}$$

de sorte qu'au final, nous obtenons l'équation (eq. 4.5-11) pour la vitesse matérielle :

$$\frac{1}{2} u_{CJ}^2 = -\frac{Q(v_{CJ} - v_0)}{2f(v_{CJ}) + v_{CJ} - v_0} \quad \text{eq. 4.5-11}$$

Notons, qu'un changement de l'énergie Q libérée revient à multiplier les deux termes P_{CJ} et u_{CJ}^2 par le même facteur Q , sans pour autant affecter la valeur de v_{CJ} .

4.5.1.2.c Conservation de l'énergie

En utilisant les relations de sauts pour exprimer E_{int} et u^2 et raisonnant sur l'unité de masse,

$$e_{cin} + e_{int} = Q - P(v - v_0)/2 - P(v - v_0)/2 = Q - P[v]$$

où, justement, $-P(v - v_0) = P_{CJ}(v_0 - v_{CJ})$ est le travail W fourni par les efforts extérieurs, d'où le résultat annoncé.

4.5.1.3 Isentropes de détente issues des différents points CJ.

Nous allons maintenant nous intéresser aux isentropes de détente issues des différents points CJ, points paramétrés par leur énergie Q . Nous supposons $\gamma = \gamma(v)$.

Puisque,

$$\gamma = \gamma(v) = -\frac{v}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right), \quad \text{eq. 4.5-12}$$

alors,

$$d \ln P = d \left(- \int \frac{\gamma(v)}{v} dv \right).$$

Et donc,

$$P(v) = P_{CJ} \exp \left\{ - \int^v \frac{\gamma(V)}{V} dV \right\}.$$

Nous obtenons l'équation (eq. 4.5-13) pour $P(v)$.

$$P(v) = P_{CJ} \psi(v) / \psi(v_{CJ}) \quad \text{eq. 4.5-13}$$

avec $\psi(v) = \exp \left\{ - \int^v \gamma(V)/V dV \right\}$, une fonction définie à une constante multiplicative près.

Donc, $\frac{d\psi(v)}{dv} \frac{1}{\psi(v)} = -\frac{\gamma(v)}{v}$ soit, en notant $\psi'(v) = \frac{d\psi}{dv}$,

$$\gamma(v) = -v \frac{\psi'(v)}{\psi(v)}. \quad \text{eq. 4.5-14}$$

Les différentes isentropes issues des différents points CJ, où les P_{CJ} dépendent de Q , sont donc bien des courbes déduites l'une de l'autre. Ainsi, dans le diagramme (P, v) les différentes isentropiques de détente sont des courbes (initialement tangentes à la droite de Rayleigh correspondante) liées par une fonction affine. Par ailleurs, nous avons les relations :

$$P(-P_0) = \rho_0 D u \quad \text{et} \quad dP = -\rho c du \quad (P \gg P_0)$$

d'où,

$$\begin{aligned} du &= - \left(\frac{v}{P\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} dP = - \left(\frac{Pv}{\gamma} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{dP}{P} = (Pv\gamma)^{\frac{1}{2}} \frac{dv}{v} \\ &= \{ -P_{CJ} v^2 \psi'(v) / \psi(v_{CJ}) \}^{1/2} \frac{dv}{v} = \left(\frac{P_{CJ}}{\psi(v_{CJ})} \right)^{\frac{1}{2}} (-\psi'(v))^{\frac{1}{2}} dv. \end{aligned}$$

Par intégration, nous obtenons l'expression de la vitesse matérielle en fonction de v sur l'isentrope (eq. 4.5-15).

$$u(v) = u_{CJ} + \left(\frac{P_{CJ}}{\psi(v_{CJ})} \right)^{1/2} \int_{v_{CJ}}^v (-\psi'(V))^{1/2} dV \quad \text{eq. 4.5-15}$$

où v_{CJ} ne dépend pas de Q et où u_{CJ} et $P_{CJ}^{1/2}$ sont quant à eux proportionnels à $Q^{1/2}$.

Nous avons également,

$$u(v) = u_{CJ} - \left(\frac{P_{CJ}}{\psi(v_{CJ})} \right)^{1/2} \phi(v_{CJ}) + \phi(v) \left(\frac{P_{CJ}}{\psi(v_{CJ})} \right)^{1/2}$$

$$u(v) = (P_{CJ})^{1/2} \left((v_0 - v_{CJ})^{1/2} - \left(\frac{1}{\psi(v_{CJ})} \right)^{1/2} \phi(v_{CJ}) + \phi(v) \left(\frac{1}{\psi(v_{CJ})} \right)^{1/2} \right)$$

avec, $\phi(v) = \int_0^v (-\psi'(V))^{1/2} dV$

Les fonctions $P(v)$ et $u(v)$ ont donc, respectivement, des dépendances linéaires, en Q (eq. 4.5-5), et en \sqrt{Q} (eq. 4.5-11). Dans le diagramme (P, u) , les différentes courbes se correspondront (puisque v_{CJ} n'est pas affecté par Q) en multipliant respectivement l'axe des vitesses matérielles u par \sqrt{Q} et l'axe des pressions par Q . Remarquons que nous avons respectivement les équations (eq. 4.5-16) et (eq. 4.5-17).

$$du = (P_{CJ}/\psi(v_{CJ}))^{1/2} \psi'(v)^{1/2} dv \quad \text{eq. 4.5-16}$$

$$dP = \left(\frac{P_{CJ}}{\psi(v_{CJ})} \right) \psi'(v) dv \quad \text{eq. 4.5-17}$$

Nous disposerons donc d'expressions analytiques paramétrées en v à condition que les deux fonctions $\psi(v)$ et $(d\psi(v)/dv)^{1/2}$ soient intégrables analytiquement.

4.5.1.4 Expression analytique possible

Les formes telles que $\psi'(v) = (1 + av^n)^2/v^{2m}$ sont intégrables analytiquement tout comme leur racine carré. Les primitives de $\psi(v)$ et $\psi'(v)^{1/2}$ sont alors :

$$\int \psi' = - \frac{1}{2m-1} + \frac{2av^n}{2m-n-1} + \frac{a^2v^{2n}}{2m-2n-1} \frac{1}{v^{2m-1}}$$

et

$$\int (\psi')^{1/2} = - \frac{1}{m-1} + \frac{av^n}{m-n-1} \frac{1}{v^{m-1}}$$

Soit d'après les équations (eq. 4.5-16) et (eq. 4.5-17), nous obtenons les expressions (eq. 4.5-18) et (eq. 4.5-19) de $P_s(v)$ et $u(v)$ sur la courbe de détente isentropique.

$$P_s(v) = - \left(\frac{P_{CJ}}{\psi(v_{CJ})} \right) \left[\frac{1}{2m-1} + \frac{2av^n}{(2m-n-1)} + \frac{a^2v^{2n}}{(2m-2n-1)} \right]_{v_{CJ}}^v \quad \text{eq. 4.5-18}$$

$$u(v) = u_{CJ} - \left(\frac{P_{CJ}}{\psi(v_{CJ})} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{m-1} + \frac{av^n}{(m-n-1)} \right]_{v_{CJ}}^v \quad \text{eq. 4.5-19}$$

D'après (eq. 4.5-14), l'expression de $\gamma(v)$ associée est l'équation (eq. 4.5-20).

$$\gamma(v) = \frac{(1 + av^n)^2}{\frac{1}{2m-1} + \frac{2av^n}{(2m-n-1)} + \frac{a^2v^{2n}}{(2m-2n-1)}} \quad \text{eq. 4.5-20}$$

Il s'agit d'une fraction rationnelle en $X = av^n$ variant de $\gamma(0) = 2m - 1$ à $\gamma(\infty) = 2m - 2n - 1$.

Les paramètres m et n sont donc fixés par $\gamma(0) \sim \gamma(v_{CJ}) = 3$ et $\gamma(\infty) = 1,2$ conduisant à $m = 2,49$ et $n = 1,4$. La valeur de 3 du coefficient polytropique dans les conditions CJ provient de constatations sur les premiers calculs thermochimiques réalisés par Jones et Miller en 1947 sur du TNT (Jones & Miller, 1947).

Plus précisément,

$$\gamma(X) = \frac{(1 + X)^2}{1/(2m-1) + 2X/(2m-n-1) + X^2/(2m-2n-1)}$$

$$\gamma(X) = (2m-1)(1+X)^2 / (1 + 2bX + cX^2)$$

avec $b = (2m-1)/(2m-n-1)$, $c = (2m-1)/(2m-2n-1)$ et $c > b > 1$.

$$d\gamma/dX = 2(2m-1)(1+X)[1 - b + (b-c)X] / (1 + 2bX + cX^2)^2$$

La fonction $\gamma(v)$ possède donc un maximum pour $X = (1-b)/(c-b) < 0$ et est donc strictement décroissante dans le domaine physique $X > 0$.

L'expression de l'énergie sur l'isentrope est obtenue par intégration de l'expression (eq. 4.5-18) de la fonction $P_s(v)$.

$$e_s(v) = Q + \frac{P_{CJ}v^{2-2m}}{\psi(v_{CJ})} \left[\frac{a^2v^{2n}}{(2-2(m-n))(2m-2n-1)} + \frac{2av^n}{(2m-n-1)(-2m+n+2)} - \frac{1}{4m^2-6m+2} \right]_{v_{CJ}}^v \quad \text{eq. 4.5-21}$$

Equation d'état unique des produits de détonation

L'interpolation des points expérimentaux par cette équation, nommée DP (Detonation Product), est effectuée sur les figures 4.5-4 et 4.5-5. Avec un seul jeu de paramètres, 85 % des points expérimentaux sont contenus dans la bande étroite pour laquelle la courbe de détente isentropique a été étendue de $\pm 15\%$ (cf. figure 4.5-5). Nous obtenons alors la valeur de 8000 pour le paramètre a .

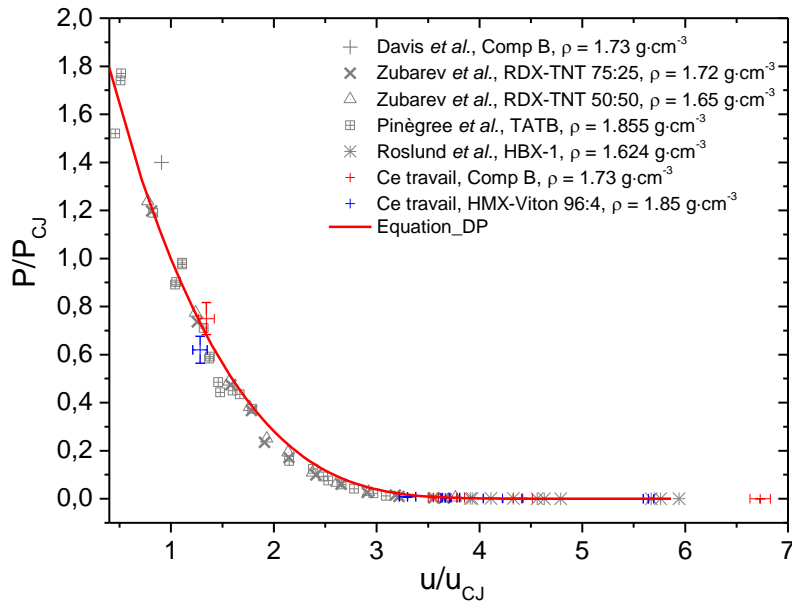


Figure 4.5-4 Interpolation des points expérimentaux (symboles) par l'équation DP

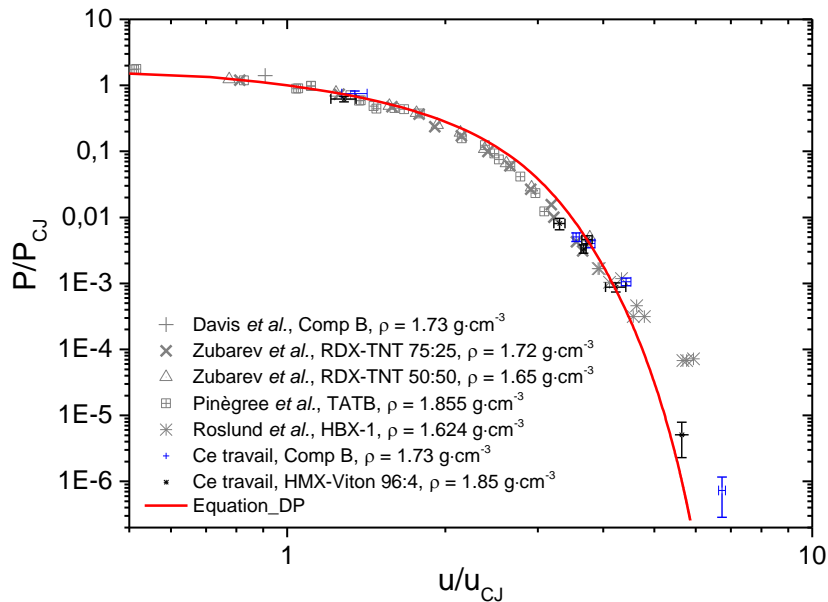


Figure 4.5-5 Interpolation des points expérimentaux (symboles) par l'équation DP (échelle log)

L'évolution du coefficient polytropique représentée figure 4.5-6 issue de ces expressions reproduit celles calculées par le code SIAME. Cette fois ce coefficient ne tend pas vers l'infini lorsque v tend vers le volume de compression maximal.

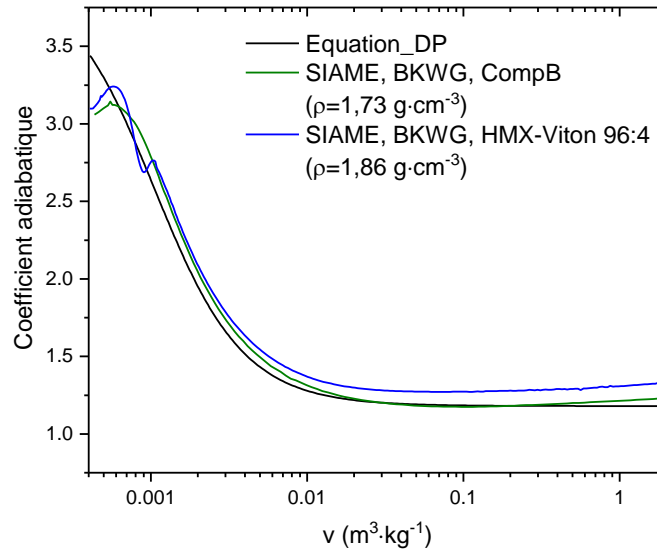


Figure 4.5-6 Evolution du coefficient polytropique le long de l'isentrope

Cette équation d'état donne des résultats concluants, elle a donc été implémentée dans le code Ouranos afin de la valider, notamment sur des cas de relèvement de cylindre divergent (RCD).

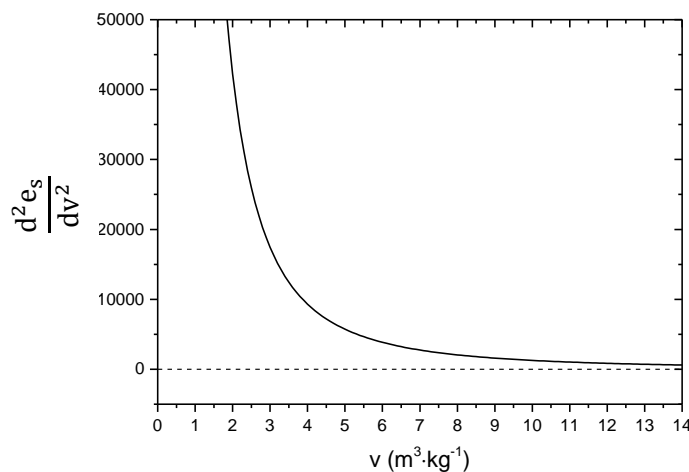
4.5.2 Validation de l'équation d'état

Cette partie a pour objectif de montrer la convexité de l'énergie et d'estimer le domaine de validité du jeu de coefficients de l'équation DP établi précédemment. Les vitesses de détonation à l'état CJ seront comparées à celles calculées avec SIAME. La courbe de référence résultante de cette équation sera comparée à l'isentrope calculée avec l'équation JWL. Enfin, des simulations Ouranos de relèvement du cylindre divergent seront menées avec l'équation JWL et l'équation DP.

4.5.2.1 Convexité de l'énergie

La fonction de l'énergie le long de l'isentrope e_s (eq. 4.5-21) est bien convexe puisque la dérivée seconde, exprimée eq. 4.5-22 et illustrée figure 4.5-7, est positive. Ce critère physique établi dans le paragraphe 4.3 est donc bien respecté.

$$\frac{d^2 e_s}{dv^2} = -\frac{P_{CJ}}{\psi(v_{CJ})} \frac{(1 + av^n)^2}{v^{2m}}, \quad (\psi(v_{CJ}) < 0) \quad \text{eq. 4.5-22}$$


 Figure 4.5-7 Dérivée seconde de l'énergie e_s

Equation d'état unique des produits de détonation

La condition $\partial^2 e / \partial s \partial v$ i.e. $\Gamma > 0$ n'a pas besoin d'être vérifiée pour la courbe de référence. En effet, les coefficients polytropique et Grüneisen sont indépendants. Ainsi, c'est l'expression du coefficient Grüneisen qui doit respecter ce critère de façon à étendre la courbe de référence en une surface convexe. La courbe de référence étant convexe, nous pouvons assurer une convexité locale.

4.5.2.2 Calcul des vitesses de détonation

Dans un premier temps nous avons comparé les vitesses de détonation calculées avec SIAME et la calibration BKWG avec celles obtenues grâce à l'équation DP.

Au point CJ, la droite de Rayleigh, la courbe d'Hugoniot et l'isentrope sont osculatrices. Nous avons donc l'équation (eq. 4.5-23).

$$D_{CJ}^2 = -v_0^2 \left(\frac{dP}{dv} \right)_s \quad \text{eq. 4.5-23}$$

Or, dans le cas de l'équation DP,

$$\left(\frac{dP}{dv} \right)_s = \left(\frac{p_{CJ}}{\psi(v_{CJ})} \right) \psi'(v_{CJ}) \quad \text{eq. 4.5-24}$$

avec $\psi'(v) = (1 + av^n)^2 / v^{2m}$.

En remplaçant dans (eq. 4.5-23), dP/dv par son expression (eq. 4.5-24) nous obtenons la relation (eq. 4.5-25).

$$D_{CJ}^2 = -v_0^2 \left(\frac{P_{CJ}}{\psi(v_{CJ})} \right) \psi'(v) \quad \text{eq. 4.5-25}$$

Les célérités obtenues pour quelques compositions explosives de la famille CHON sont reportées dans la table 4.5-2. Les vitesses déterminées par cette méthode, avec le même jeu de paramètres, sont supérieures de 1 à 5,5 % à celles calculées avec la calibration BKWG et SIAME. Les écarts de 5 % peuvent sembler importants. Pour une équation dont les paramètres sont les mêmes pour chaque composition et dont l'intégration est analytique, cela reste acceptable.

Table 4.5-2 Comparaison des vitesses de détonation obtenues avec l'équation DP et calculée avec SIAME pour différentes compositions explosives

	Comp B	Octolite	TNT	HMX	RDX	TATB	Octoviton
v_0 ($\times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	5,78	5,57	6,14	5,26	5,54	5,46	5,27
P_{CJ} (kbar)	282	304	189	397	358	260	365
v_{CJ} ($\times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	4,35	4,21	4,65	3,98	4,16	4,24	4,06
D_{CJ} (SIAME, $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$)	8,130	8,342	6,931	9,257	9,106	7,962	8,962
D_{CJ} (Equation DP, $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$)	8,580	8,760	7,160	9,764	9,492	7,913	9,446
Ecart relatif (%)	5,5	5,0	3,3	5,5	5,5	0,6	5,4

Les courbes de détente isentropique des produits de détonation de la Composition B issues de l'état CJ calculées avec l'équation JWL et l'équation DP sont tracées figure 4.5-8. Les deux courbes donnent également de bons résultats.

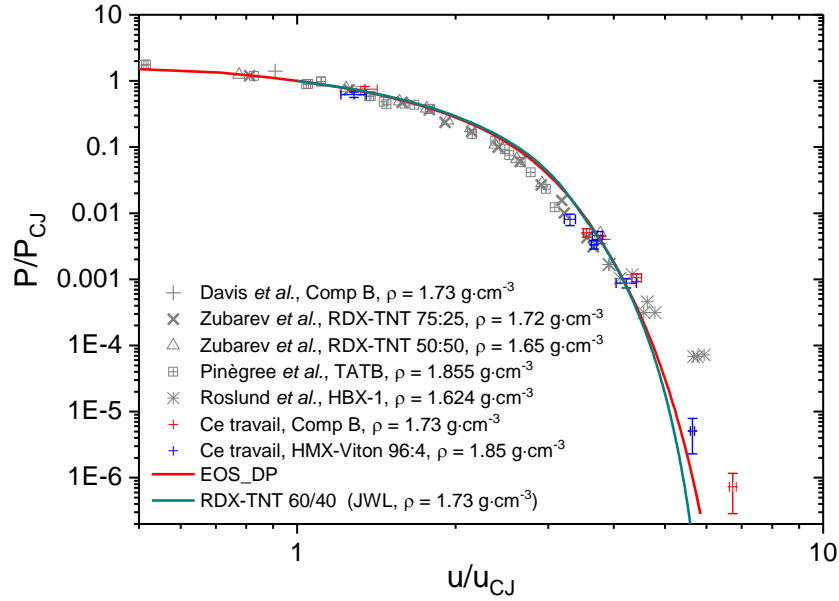


Figure 4.5-8 Comparaison entre les courbes de détente isentropique des produits de détonation de la Composition B calculées avec l'équation JWL et l'équation DP

4.5.2.3 Relèvement de cylindre divergent (RCD)

L'équation DP est implémentée dans le code hydrodynamique Ouranos pour réaliser des simulations de RCD qui seront comparées aux résultats expérimentaux pour l'octoviton, la Composition B et le TNT. Rappelons que nous avons besoin d'une expression pour le coefficient de Grüneisen présent dans l'équation de Mie-Grüneisen.

$$P - P_s(v) = \frac{\Gamma(v)}{v} (e - e_s(v)) \quad \text{eq. 4.5-26}$$

Ce dernier n'est pas pris constant et nous considérons la formulation (eq. 4.5-26) établie par Davis (Davis, 1993).

$$\Gamma(v) = \omega + \frac{2\alpha \left(\frac{v}{v_c}\right)^{-n}}{\left(\frac{v}{v_c}\right)^n + \left(\frac{v}{v_c}\right)^{-n}} \quad \text{eq. 4.5-27}$$

où ω est fixé par les paramètres m et n de l'expression précédente par $2m - 2n - 1$. Les coefficients α , v_c sont des paramètres de calibration du Grüneisen. Ils sont déterminés pour chaque composition par interpolation sur l'évolution du Grüneisen calculée avec SIAME.

L'expression de la température sur l'isentrope issue de la détonation CJ est déduite du coefficient de Grüneisen grâce à la relation (eq. 4.5-28)

$$-\left(\frac{v}{T} \frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \Gamma(v) \quad \text{eq. 4.5-28}$$

Equation d'état unique des produits de détonation

La géométrie de la cartouche cylindrique d'explosif expérimentale est illustrée figure 4.5-9. Il s'agit d'un cylindre de 180 mm de long et 25 mm de rayon amorcée par un relais en octoviton de 30 mm. L'épaisseur du confinement en cuivre est de 1,79 mm. La vitesse de relèvement du cuivre est mesurée par une sonde optique orientée avec un angle de 7° par rapport au confinement. La vitesse de relèvement du cuivre numérique est obtenue grâce à une sonde lagrangienne positionnée en $x=130$ mm dans le confinement et à laquelle une trajectoire est imposée par l'intermédiaire d'un vecteur directeur. La trajectoire $x-t$ est ensuite dérivée de façon à obtenir la vitesse de relèvement.

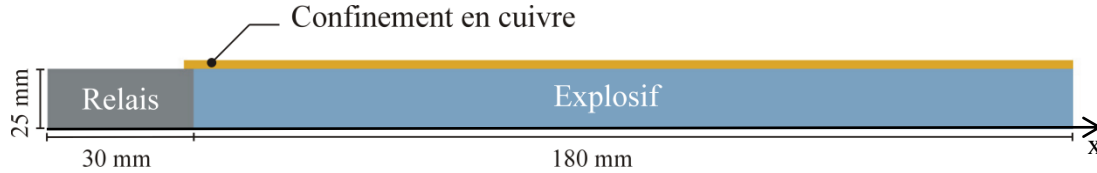


Figure 4.5-9 Géométrie du montage

Les évolutions temporelles des vitesses de relèvement du cuivre sont tracées figures 4.5-10, 4.5-11 et 4.5-12 pour l'octoviton, la Composition B et le TNT respectivement. Elles sont comparées aux résultats expérimentaux et aux calculs réalisés avec les équations d'état JWL dont les paramètres ont été calibrés pour reproduire ces tests. Les écarts relatifs entre les vitesses de relèvement asymptotiques numériques et expérimentales sont reportés dans les tables 4.5-3, 4.5-4 et 4.5-5. La mise en vitesse du cuivre est légèrement moins bien reproduite qu'avec la JWL avec des écarts de 5 % avec le signal expérimental pour l'octoviton et la Composition B et des écarts atteignant 8 % dans le cas du TNT. Concernant la vitesse asymptotique, les écarts relatifs avec le signal expérimental ne dépassent pas 5 %. Dans le cas de la Composition B, les deux équations d'état JWL et DP fournissent d'aussi bons résultats avec une erreur relative de 1,6 %. Ainsi, avec les mêmes coefficients ($a=8000$, $m=2,49$ et $n=1,4$), l'équation DP permet de reproduire les tests du cylindre divergent de ces trois compositions explosives. Sur la figure 4.5-11, est également tracée la vitesse de relèvement de cylindre calculée avec un coefficient de Grüneisen constant de 0,3. Les courbes avec un coefficient de Grüneisen constant et non constant se superposent, les produits de détonation se détendent sur l'isentrope issue de l'état CJ. Tout comme dans le cas de la JWL, nous pouvons donc, dans cette configuration, utiliser un coefficient de Grüneisen constant.

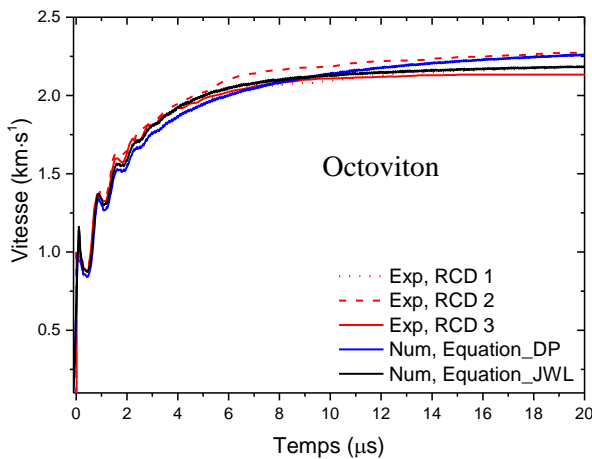


Figure 4.5-10 Vitesse de relèvement du cuivre (octoviton)

Table 4.5-3 Comparaison entre les vitesses de relèvement expérimentale et numérique pour l'octoviton

	Ecart Calcul/Exp. (Equation_JWL)	Ecart Calcul/Exp. (Equation_DP)
RCD 1	1,0 %	4,9 %
RCD 2	4,0 %	0,3 %
RCD 3	2,8 %	6,0 %

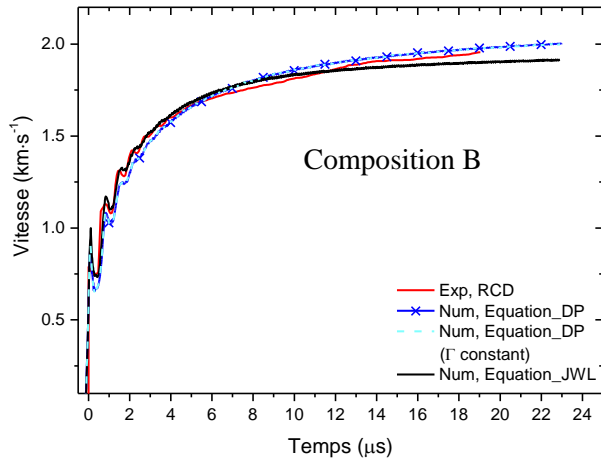


Figure 4.5-11 Vitesse de relèvement du cuivre (Comp B)

Table 4.5-4 Comparaison entre vitesses de relèvement expérimentales et numérique pour la Composition B

	Ecart Calcul/Exp. (Equation_JWL)	Ecart Calcul/Exp. (Equation_DP)
RCD	1,7 %	1,6 %

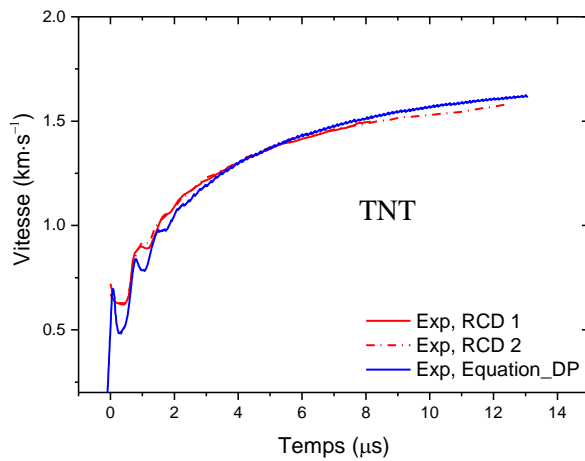


Figure 4.5-12 Vitesse de relèvement du cuivre (TNT)

Table 4.5-5 Comparaison entre vitesses de relèvement expérimentales et numérique pour le TNT

	Ecart Calcul/Exp. (Equatio,_DP)
RCD 2	2,4 %

4.6 Synthèse

Ce chapitre a donc permis d'introduire deux équations d'état avec un jeu de paramètres unique pour les produits de détonation des explosifs CHON. La première approche propose une fonction continue $P(u)$ respectant le critère de convexité contrairement à la courbe établie par Cooper. L'évolution du coefficient polytropique résultant de cette expression est également plus physique que celle de Cooper avec des valeurs supérieures à 1. Cependant, ce coefficient polytropique tend vers l'infini pour un volume s'approchant du volume de compression maximal. La seconde approche propose conjointement des expressions analytiquement intégrables pour les dérivées dp/dv et du/dv ; elle conduit à une expression du coefficient polytropique plus physique. L'évolution de cette grandeur le long de l'isentrope CJ est alors très voisine de celle calculée avec SIAME et ne pose plus le problème de divergence quand le volume spécifique tend vers le volume de compression maximal. Les expressions des courbes $P_s(v)$ et $u_s(v)$ possèdent trois paramètres dont deux sont fixés par les conditions limites. Dans le développement de cette équation nous avons tenté de prendre en compte un maximum de critères physiques. Etendue grâce à un formalisme Mie-Grüneisen, elle permet de reproduire les signaux expérimentaux de relèvement de cylindre des explosifs de la famille CHON avec une erreur inférieure ou égale à 5 %.

Ces deux chapitres ont été consacrés à la modélisation des grandeurs thermodynamiques P, u, γ au cours de la détente isentropique des produits de détonation. Cependant, les équations d'état implémentées dans les codes de thermochimie permettent également de caractériser la composition chimique des produits de détonation. Dans le prochain chapitre, nous allons donc nous intéresser à l'évolution de cette composition au cours de la détente et plus particulièrement à celle des particules de carbone.

Chapitre 5 Etude spectrale des particules de carbone

Ce chapitre est dédié à la caractérisation du carbone solide présent au sein des produits de détonation sous certaines conditions thermodynamiques. Pour cela, nous tenterons de reproduire le fond continu des spectres expérimentaux présentés dans le chapitre 2. Il s'agira d'identifier la présence ou non du rayonnement des particules de carbone et d'établir un modèle permettant d'accéder à leur fraction volumique. Dans l'objectif de modéliser le rayonnement du carbone, nous présenterons, tout d'abord, des modèles de résolution de l'équation du transfert radiatif (ETR) établie au chapitre 1. La méthode retenue sera ensuite justifiée et décrite. Nous distinguerons le comportement des particules de carbone issues de la détonation des explosifs solides et provenant de la déflagration d'un mélange gazeux à base d'éthylène. Enfin, nous appliquerons la méthode retenue pour tenter de reproduire le fond continu des spectres expérimentaux.

5.1 Modèles de résolution de l'équation de transfert radiatif

Puisque le transfert radiatif dans un milieu semi transparent (détailé en Annexe 2) est régi par une équation intégral-différentielle (eq. 5.1-1), difficile à résoudre par les méthodes analytiques. Le recours aux méthodes numériques, que nous présentons dans cette partie, est alors largement employé pour sa résolution.

$$\frac{1}{\beta_\lambda(x)} \frac{\partial L_\lambda(x, \vec{u})}{\partial x} + L_\lambda(x, \vec{u}) = (1 - \omega_\lambda(x)) \cdot L_\lambda^0(x, \vec{u}) + \frac{\omega_\lambda(x)}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} \Phi_\lambda(x, \vec{u}, \vec{u}') \cdot L_\lambda(x, \vec{u}') d\Omega \quad \text{eq. 5.1-1}$$

5.1.1 Méthodes multi-flux

L'ETR implique trois variables d'espace, deux variables directionnelles et une variable spectrale. Les méthodes dites de flux proposent de séparer cette dépendance spatiale et angulaire, permettant ainsi, de remplacer l'équation intégral-différentielle par un système d'équations aux dérivées partielles fonction de la variable d'espace seule. Il s'agit d'une extension de la méthode communément appelée « méthode à deux flux » développée indépendamment par Schuster (Schuster, 1905) et Schwarzschild (Schwarzschild, 1906) afin d'étudier le processus de transfert radiatif dans les constellations. Chandrasekhar (Chandrasekhar, 1960) a étendu cette méthode pour permettre son application à plusieurs dimensions et une diffusion anisotrope. Lorsque l'angle solide est divisé en plus que deux hémisphères, on parle de méthode multi-flux (Viskanta & Mengüç, 1987).

La méthode à deux flux est la plus simple des approches multi-flux pour modéliser le transfert radiatif. On suppose alors que l'énergie de transfert est mono dimensionnelle et que la luminance est

isotrope pour toutes les composantes de radiation. Nous pouvons introduire deux luminances $L_{\lambda}^{+}(x, \vec{u})$ et $L_{\lambda}^{-}(x, \vec{u})$ relatives aux deux hémisphères. De Marco et Lockwood (DeMarco & Lockwood, 1975) ont modifié cette méthode pour aboutir à une formulation à quatre puis six flux.

5.1.2 Méthode des ordonnées discrètes

Depuis quelques années, cette méthode est certainement celle qui est la plus utilisée ; elle a été développée pour le calcul du transport de neutrons dans le cas de la physique nucléaire des réacteurs (Lathrop, 1966). Le principe essentiel de cette méthode est de remplacer le terme intégral de l'ETR par une somme quadratique de luminances selon des directions privilégiées (discrétisation de la direction angulaire illustrée figure 5.1-1).

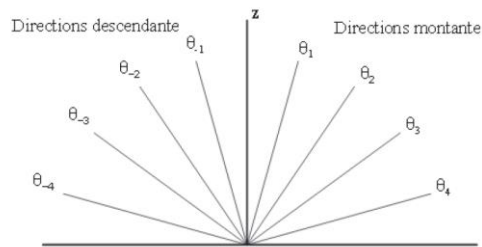


Figure 5.1-1 Discrétisation de la direction angulaire (Moreau, 2000)

L'ETR est ensuite écrite pour chacune des directions choisies pour former un système d'équations aux dérivées partielles ; ce système est résolu à la suite d'une discrétisation spatiale :

$$\frac{\sigma_{\lambda}(s)}{4\pi} \int_{4\pi} P_{\lambda}(s, \vec{u}, \vec{u}') \cdot L_{\lambda}(s, \vec{u}, t) d\Omega' = \frac{\sigma_{\lambda}(s)}{4\pi} \sum_{m'} \omega_{m'} P_{\lambda m' m}(s) \cdot L_{\lambda m'}(s)$$

où m' représente le nombre de directions distinctes u' auxquelles sont associées les poids $\omega_{m'}$ et m représente la direction angulaire de sortie. Cette méthode est très couramment utilisée pour la résolution de problèmes multidimensionnels (Fiveland, 1984; Truelove, 1987).

5.1.3 Méthodes statistiques

La méthode de Monte Carlo est l'une des méthodes statistiques les plus précises et peut être très utile dans le cas de milieux, émissifs, absorbants et diffusants. Le principe de cette méthode appliqué au rayonnement consiste à retracer le parcours de photons, de leur point d'émission à leur point d'absorption au moyen d'échantillonnages statistiques. Au sein du milieu, cette absorption est effective, soit au niveau d'une surface, soit à l'endroit où le photon sort du système considéré. Les changements de direction (diffusion, réflexion) subis par le photon au cours de son trajet sont évalués de façon aléatoire. Selon Modest (Modest, 1993), au-delà d'un certain degré de complexité pour un problème donné, le recours à une solution employant une méthode de Monte-Carlo est préférable. La précision de la solution pour une méthode statistique dépend bien sûr du nombre d'échantillonnages (qui peut être important) et de la génération correcte des nombres aléatoires. Elle a été appliquée dans le cas d'un milieu gazeux avec particules par Howell et Haji-Sheik *et al.* (Howell, 1998; Haji-Sheikh & Howell, 2006). Gupta *et al.* ont également eu recours à cette méthode statistique pour traiter le phénomène de diffusion (Gupta, *et al.*, 1983). Walters et Buckius (Walters & Buckius, 1992; 1994) ont, de leur côté, développé une méthode de Monte Carlo inverse qui considère un milieu inhomogène, absorbant, émissif avec une diffusion anisotrope. La propagation du rayonnement en utilisant cette méthode inverse a été utilisée par Lu *et al.* (Lu & Hsu, 2005) et Katika et Pilon (Katika & Pilon,

2006). Dans le cas des surfaces diffuses, par exemple, l'utilisation de la méthode de Monte Carlo peut s'avérer inefficace dans la résolution de l'ETR.

L'incertitude numérique de ces méthodes statistiques est inversement proportionnelle à la racine carrée du nombre de photons utilisés. Mais la précision des résultats dépend aussi fortement des caractéristiques géométriques et optiques du milieu. Le temps de calcul peut alors être important suivant le type de géométrie. Il n'existe pas encore de méthode d'estimation du temps de calcul mais ce dernier dépend de la capacité du programmeur à utiliser des fonctions spécifiques. Le recours à ces fonctions diminue grandement le temps de calcul mais aux dépens d'une perte de précision sur les résultats. Ainsi, en raison de leur coût en temps de calcul (Rublev & Tremback, 2001), ce type de méthode n'est guère utilisé pour modéliser des jets complets mais plutôt pour des milieux simplifiés, cylindriques (Lyons, *et al.*, 1983) ou coniques (Edwards & Babikian, 1990), notamment pour valider d'autres approches telles que le modèle multi-flux.

5.1.4 Les méthodes par zones

La méthode par zones (*cf.* figure 5.1-2) a été largement utilisée pour résoudre les problèmes avec des gaz (Lenoble, 1985). Les échanges d'énergie entre ces zones sont exprimés sous forme matricielle en termes d'aires d'échange orientées (Hottel & Sarofim, 1965). On distingue trois types d'aires d'échange : les aires d'échange direct, les aires d'échange total et les aires d'échange dirigé.

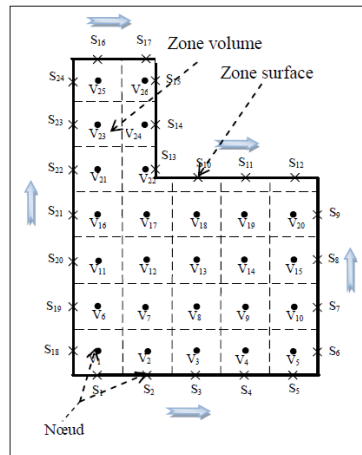


Figure 5.1-2 Zones de volume et zones de surface (Msaddak, *et al.*, 2011)

Tout d'abord développée pour traiter les milieux gazeux émissifs et absorbants, des améliorations ont été apportées par Noble (Noble, 1975) et Yuen et Takara (Yuen & Takara, 1994) pour introduire la diffusion. Msaddak (Msaddak, *et al.*, 2011) a étudié l'influence du maillage et de la concentration des suies sur les résultats obtenus grâce à une méthode de résolution par zone associée à un modèle de somme pondérée de gaz gris. Cette méthode n'est plus pertinente dans le cas d'un maillage spatial fin car elle nécessite alors des moyens de calculs puissants. Un maillage grossier peut faillir à décrire de manière adéquate le phénomène de transfert radiatif pour des géométries complexes. Il s'avère alors plus intéressant de ramener des géométries complexes à des géométries plus standard, c'est la technique de « blocked off region ». Cette approche permet d'obtenir une solution numérique exacte en termes de flux sphériques et d'irradiances.

5.2 Méthode retenue

Une méthode de résolution intermédiaire entre précision et rapidité de calcul a été choisie. L'absorption et la diffusion du rayonnement par les particules de carbone dépendent de leur forme, de leur dimension et de leur indice complexe de réfraction. En effet, comme l'explique également Rémi Boulanger dans sa thèse (Boulanger, 1999), ces paramètres sont particulièrement sensibles aux processus de formation des particules, à leur historique et à leur environnement gazeux. De ce fait, lors des calculs de résolution de l'ETR, il faut garder à l'esprit la connaissance partielle des propriétés optiques et granulométriques des particules car celle-ci peut être une source d'incertitudes importantes concernant le rayonnement émis par ce type de milieu. Ainsi, il ne semble pas justifié d'avoir recours à une méthode de résolution extrêmement précise.

Le modèle à deux-flux consiste à résoudre l'ETR dans un milieu constitué de « plans parallèles » en ne considérant que les flux hémisphériques associés à une direction de propagation du rayonnement (*cf.* figure 5.2-1). L'espace des directions est alors divisé en deux hémisphères et nous introduisons les luminances L^+ et L^- correspondant aux deux sens de propagation.

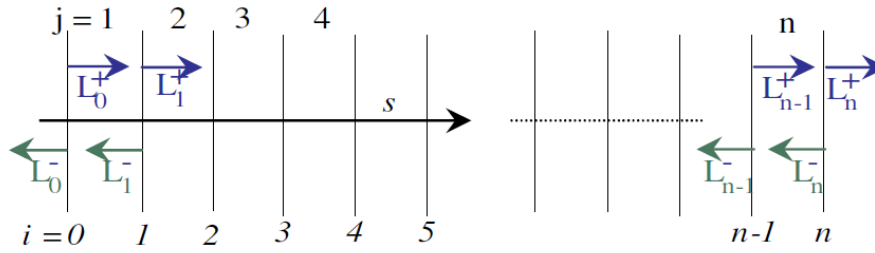


Figure 5.2-1 Discrétisation du milieu en plusieurs couches

Dans ces deux hémisphères, un bilan énergétique du rayonnement permet d'établir les relations (eq. 5.2-1) et (eq. 5.2-2).

$$L_i^+ = L_{i-1}^+ \cdot \tau_j + S_j^+ (1 - \tau_j) \quad \text{eq. 5.2-1}$$

$$-L_{i-1}^- = L_i^- \cdot \tau_j + S_j^- (1 - \tau_j) \quad \text{eq. 5.2-2}$$

avec la transmittivité $\tau_j = \exp(-\beta_j \Delta s_j)$, β_j étant le coefficient monochromatique d'extinction et S_j^+ la fonction source monochromatique. Les termes sources s'expriment :

$$S_j^+ = (1 - \omega_j) \cdot L_j^0 + \omega_j \cdot [f_j \cdot (L_i^+ + L_{i-1}^+) + b_j \cdot (L_i^- + L_{i-1}^-)] \quad \text{eq. 5.2-3}$$

$$S_j^- = (1 - \omega_j) \cdot L_j^0 + \omega_j \cdot [f_j \cdot (L_i^- + L_{i-1}^-) + b_j \cdot (L_i^+ + L_{i-1}^+)] \quad \text{eq. 5.2-4}$$

Les termes f_j et b_j désignent la partie de l'énergie diffusée respectivement en avant et en arrière par rapport à la direction d'incidence, et sont calculés à partir de la fonction de phase. Le terme $\omega_j = \frac{\sigma_j}{\beta_j}$ est l'albédo monochromatique traduisant la capacité du milieu à diffuser le rayonnement.

Nous obtenons ensuite un système de $2n$ équations linéaires pouvant se mettre sous la forme d'une matrice. Ce système est mis sous la forme suivante.

$$\begin{cases} A_j^+ \cdot L_{i-1}^+ + B_j^+ \cdot L_i^+ + C_j^+ \cdot L_{i-1}^- + C_j^+ \cdot L_i^- = D_j^+ & \text{eq. 5.2-5} \\ A_j^- \cdot L_{i-1}^+ + A_j^- \cdot L_i^+ + B_j^- \cdot L_{i-1}^- + C_j^- \cdot L_i^- = D_j^- & \text{eq. 5.2-6} \end{cases}$$

où les termes A_j, B_j, C_j, D_j s'expriment dans chacune des directions et pour chaque couche suivant les valeurs des paramètres de la diffusion :

$$\left. \begin{cases} A_j^+ = - \left[\tau_j + \frac{\omega_j \cdot f_j}{2} \cdot (1 - \tau_j) \right] \\ B_j^+ = 1 - \frac{\omega_j \cdot f_j}{2} \cdot (1 - \tau_j) \\ C_j^+ = 1 - \frac{\omega_j \cdot b_j}{2} \cdot (1 - \tau_j) \\ D_j^+ = (1 - \tau_j) \cdot (1 - \omega_j) \cdot L_j^0 \end{cases} \right\}$$

Le système à $2n$ équations s'écrit comme suit :

$$\begin{bmatrix} B_1^+ & 0 & - & - & - & - & - & 0 & C_1^+ & C_1^+ & 0 & - & - & - & - & 0 \\ A_2^+ & B_2^+ & 0 & - & - & - & - & - & 0 & C_2^+ & C_2^+ & 0 & - & - & - & 0 \\ 0 & A_3^+ & B_3^+ & 0 & - & - & - & - & - & 0 & C_3^+ & C_3^+ & 0 & - & - & 0 \\ \vdots & 0 & \dots & \dots & 0 & - & - & - & - & - & 0 & \dots & \dots & 0 & - & 0 \\ \vdots & - & 0 & \dots & \dots & 0 & - & - & - & - & 0 & \dots & \dots & 0 & - & 0 \\ \vdots & - & - & 0 & \dots & \dots & 0 & - & - & - & - & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & - & - & - & 0 & \dots & \dots & 0 & - & - & - & - & - & 0 & C_{n-1}^+ & C_{n-1}^+ \\ 0 & 0 & - & - & - & 0 & A_n^+ & B_n^+ & 0 & - & - & - & - & - & 0 & C_n^+ \\ A_1^- & 0 & - & - & - & - & - & 0 & B_1^- & C_1^- & 0 & - & - & - & - & 0 \\ A_2^- & A_2^- & 0 & - & - & - & - & - & 0 & B_2^- & C_2^- & 0 & - & - & - & 0 \\ 0 & A_3^- & A_3^- & 0 & - & - & - & - & - & 0 & B_3^- & C_3^- & 0 & - & - & 0 \\ \vdots & 0 & \dots & \dots & 0 & - & - & - & - & - & 0 & \dots & \dots & 0 & - & 0 \\ \vdots & - & 0 & \dots & \dots & 0 & - & - & - & - & 0 & \dots & \dots & 0 & - & 0 \\ \vdots & - & - & 0 & \dots & \dots & 0 & - & - & - & - & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & - & - & - & 0 & A_{n-1}^- & A_{n-1}^- & 0 & - & - & - & - & - & 0 & B_{n-1}^- & C_{n-1}^- \\ 0 & - & - & - & - & 0 & A_n^- & A_n^- & 0 & - & - & - & - & - & 0 & B_n^- \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} L_1^+ \\ L_2^+ \\ L_3^+ \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ L_n^+ \\ L_0^- \\ L_1^- \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ L_{n-1}^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1^+ \\ D_2^+ \\ D_3^+ \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ D_n^+ \\ D_1^- \\ D_2^- \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ D_{n-1}^- \end{bmatrix}$$

5.3 Analyse du rayonnement des particules de carbone à basse pression

Dans cette partie, le rayonnement des particules de graphite est caractérisé pour des pressions inférieures à 50 bar. Dans ce but, des expériences de déflagration de mélange gazeux ont été réalisées au LEME (Laboratoire Energétique Mécanique Electromagnétisme) situé à Paris.

5.3.1 Déflagration d'un mélange gazeux

La déflagration est un régime de propagation d'onde réactive subsonique. Dans le cas des flammes laminaires aussi bien que dans certains cas de flammes turbulentes, la propagation de la flamme résulte à la fois de la diffusion de la chaleur depuis les gaz frais vers les gaz brûlés et de la diffusion des espèces actives. C'est cette diffusion qui joue un rôle essentiel dans la propagation de la flamme. La déflagration est constituée d'une zone de combustion et d'ondes de pression qui se propagent en amont de celle-ci. Ces ondes de pression, qui induisent de faibles augmentations de la pression du mélange combustible, se propagent à une vitesse sonique tandis que le front de combustion se propage à une vitesse nettement subsonique. Le cas de la déflagration d'un pré-mélange dans une enceinte cylindrique fermée avec un allumage ponctuel est étudié ici. Plusieurs phases de propagation de la flamme (Henetton, 2008) sont susceptibles d'être observées au cours du temps (cf. figure 5.3-1).

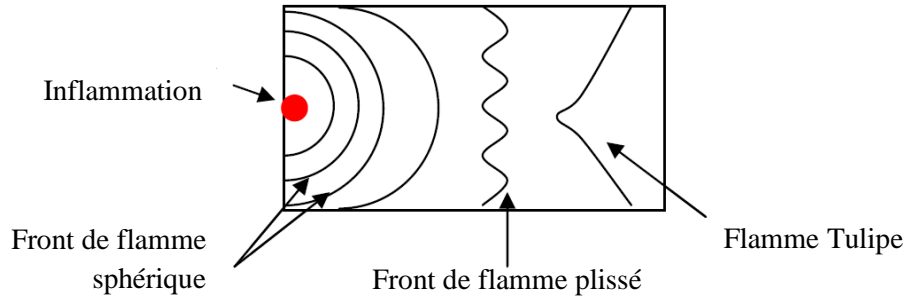


Figure 5.3-1 Type de fronts de flamme à différents instants lors d'une déflagration d'un mélange gazeux dans une enceinte fermée (Henneton, 2008)

En raison de l'amorçage ponctuel, le front de flamme est initialement fortement incurvé voire sphérique. Les instabilités générées par la flamme perturbent généralement l'écoulement, le front se plisse et devient cellulaire si bien que l'écoulement en aval du front de flamme devient turbulent. Du fait du plissement, la surface de la flamme et la vitesse de combustion augmentent et génèrent des ondes de pression. Cependant, tant que la flamme reste laminaire, on peut considérer que le gradient de pression à travers le front de flamme est négligeable et, qu'à un instant donné, la pression est homogène dans la cellule de déflagration. Un phénomène caractéristique de la propagation des flammes dans les enceintes confinées est « l'effet tulipe ». Ce phénomène a été mis en évidence et photographié par Ellis et Wheeler (Ellis & Wheeler, 1928). Il est maintenant couramment pris en compte pour décrire le changement de forme que subit une flamme lorsque la surface de son front s'incurve vers les produits de combustion.

5.3.2 La configuration expérimentale

L'installation comprend une chambre cylindrique de déflagration en inox d'un diamètre intérieur de 15 cm et d'une capacité de 106 cm³ (cf. figure 5.3-2). Cette géométrie permet d'éviter la détonation de la plupart des mélanges gazeux grâce à un rapport entre longueur et largeur optimisé. Elle est équipée de 7 hublots en saphir répartis sur la surface latérale de la chambre et à son extrémité. Le saphir autorise les mesures optiques dans les domaines de l'ultraviolet, du visible et de l'infrarouge. L'ensemble est dimensionné pour résister à des surpressions allant jusqu'à 200 bar. Le pré-mélange gazeux réactif est réalisé directement dans la cellule. Un vide partiel est tout d'abord effectué, la pression résiduelle d'air est de 4 mbar. Chaque composant du mélange est ensuite injecté au moyen d'une platine gaz. La méthode des pressions partielles est utilisée pour atteindre la pression initiale voulue dans la chambre. L'allumage du mélange est effectué par une bougie située à une extrémité de l'enceinte.

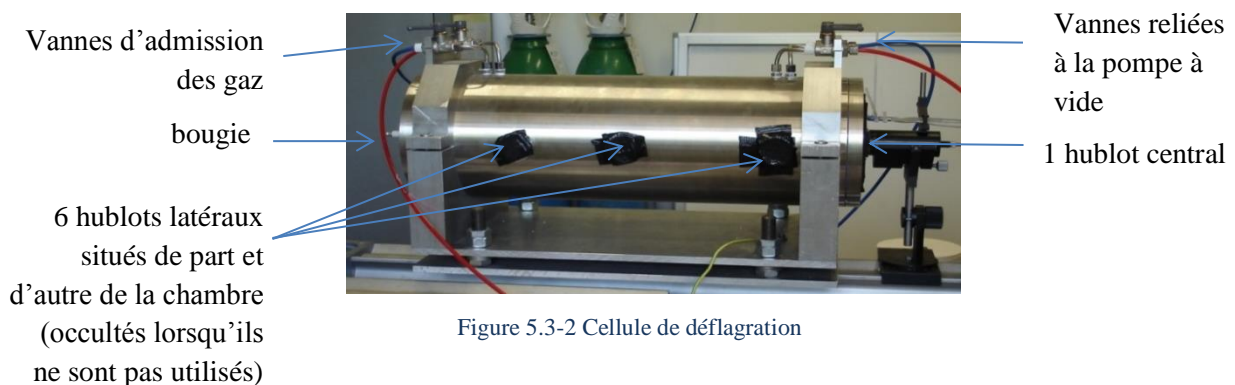


Figure 5.3-2 Cellule de déflagration

5.3.3 Les mesures

5.3.3.1 La pression

La combustion d'un mélange gazeux dans une enceinte fermée donne lieu à une augmentation très rapide de pression due à l'expansion des gaz chauds. La pression développée croît en fonction du temps jusqu'à une valeur maximale. La valeur théorique de la pression maximale est celle obtenue lors d'une combustion isochore adiabatique, et peut être calculée en fonction de la composition du mélange gazeux et des conditions initiales. Cette pression est atteinte en fin de combustion. Dans la pratique, la valeur observée de la pression maximale peut être inférieure à cette valeur théorique et dépend essentiellement de la compétition entre les pertes de chaleur aux parois et la libération de la chaleur pendant la combustion. L'évolution de la pression est mesurée grâce à un capteur piézoélectrique à quartz Kistler 6061B équipé d'un système de refroidissement hydraulique et d'un amplificateur Kistler 5011B. La gamme de pression mesurée est située entre 0 et 250 bar, le temps de montée théorique est de 11 μ s et sa fréquence de résonance est de 90 kHz. Lors de l'allumage, une faible onde de compression est créée et est observée sur le signal expérimental. Elle permet alors d'identifier le temps d'allumage du mélange et d'effectuer le recalage chronométrique.

5.3.3.2 La température

La température de flamme est mesurée grâce à la spectroscopie d'émission sur une tête de bande d'émission du dioxyde de carbone situées dans l'infrarouge (4,171 μ m). Pour une fraction molaire suffisante de dioxyde de carbone, cette bande rayonne comme le corps noir et est indépendante de la pression. Le LEME dispose d'un système d'acquisition dans l'infrarouge composé d'un spectromètre SOPRA et d'une caméra ORION. Le spectromètre est équipé d'un réseau blazé à 4,29 μ m de 300 traits \cdot mm⁻¹. La cadence de la caméra est imposée à 500 images par seconde avec un temps d'exposition de 1 ms. Elle est déclenchée en même temps que l'allumage de la bougie. Les données expérimentales issues de cette mesure ont été analysées par Isabelle Ranc, Khanh Tran et Soufiane Zelloufi du LEME.

5.3.3.3 Spectre d'émission du carbone

Les durées plus élevées du phénomène de déflagration autorisent l'emploi d'un spectromètre dont le temps d'intégration (temps de pause) est la milliseconde. Les spectres d'émission des particules de carbone sont mesurés grâce à un spectromètre OceanOptics HR2000 opérant dans le domaine du visible (400 – 800 nm). Le flux est collecté par une tête optique UV-VIS-NIR collimatée sur 20 mm et par une fibre optique en silice de 0,6 mm de diamètre à cœur. La mesure de spectre dans le visible a été effectuée pour deux points de visée (cf. figure 5.3-3) :

- en fond de chambre sur l'axe de l'enceinte ;
- sur le hublot central de la surface latérale.

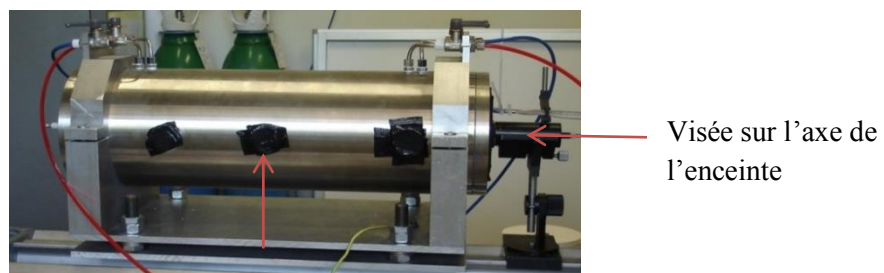


Figure 5.3-3 Points de visée de la spectrométrie d'émission

Le déclenchement du spectromètre HR2000 avec un train d'impulsion s'avère non répétable pour une fréquence supérieure à 12,5 Hz. Le déclenchement manuel (sans trigger) permet une acquisition de spectre à une cadence de 50 Hz mais engendre des difficultés pour le recalage chronologique puisque le temps de déclenchement de l'appareil n'est pas maîtrisé. Cependant, puisque l'arrivée de la déflagration en fin de chambre correspond au spectre où le flux est maximal, le temps correspondant est identifié grâce au signal de pression. Le recalage chronométrique des spectres est alors effectué avec une erreur de 5 ms.

5.3.4 Le mélange réactif

Le mélange réactif doit vérifier plusieurs conditions :

- produire des suies ;
- contenir du dioxyde de carbone en proportion suffisante pour permettre la mesure par spectrométrie infrarouge ;
- ne pas transiter vers un régime de détonation (dilution dans l'argon ou l'azote).

Nous nous sommes donc orientés vers un mélange à base d'éthylène, d'oxygène, d'azote et de dioxyde de carbone : $2 \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 + 1,5 \text{N}_2 + 1,5 \text{CO}_2$. Le calcul d'une explosion à volume constant de ce mélange indique une forte production de particules solides de graphite (cf. table 5.3-2). Compte tenu de la richesse du mélange égale à 2, la sensibilité plus élevée de l'éthylène par rapport à celle d'autres gaz comme le méthane doit faciliter l'allumage de la déflagration du mélange. En effet, lorsque l'on considère un mélange constitué de carburant, de comburant et éventuellement de diluant, l'expérience montre que la propagation de la flamme n'est possible que pour un certain domaine de richesse défini par les limites d'inflammabilité inférieure et supérieure (Van Tiggelen, 1968). Elles correspondent aux pourcentages extrêmes en carburant pour lesquels le système est inflammable. La table 5.3-1 montre que l'acétylène possède le domaine de richesse, pour lequel la propagation de flamme est possible, le plus étendu. Cependant, son emploi n'est pas autorisé au LEME du fait de sa sensibilité très élevée qui augmente le risque de détonation du mélange.

Table 5.3-1 Limite approximative d'inflammabilité de différents composés organique dans l'air à pression atmosphérique et à 25 °C (Van Tiggelen, 1968)

Carburant	Richesse (Limite inférieure)	Richesse (Limite supérieure)
Méthane	0,50	1,7
Propane	0,53	2,5
Ethylène	0,46	6,7
Acétylène	0,30	9,6
Hydrogène	0,1	6,9

Ces limites sont toujours affectées d'une certaine imprécision liée à la source d'allumage puisque l'initiation de la flamme requiert une quantité minimale d'énergie qui devient de plus en plus élevée au voisinage des limites. L'expérimentateur constate alors l'impossibilité d'allumer le mélange avec la configuration expérimentale utilisée plutôt que l'impossibilité de propager la flamme. L'énergie minimale d'allumage varie selon la nature du carburant, la pression et la température. La figure 5.3-4 montre que cette énergie est minimale pour un mélange stœchiométrique et augmente avec la richesse.

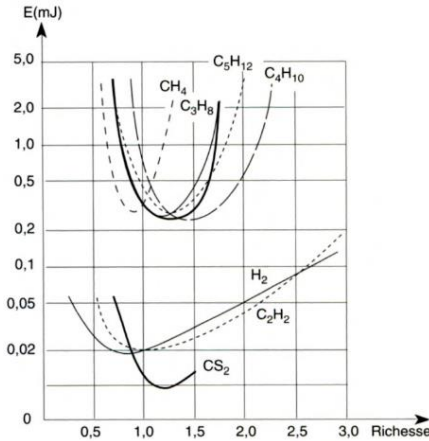


Figure 5.3-4 Influence de la richesse et de la nature du carburant sur l'énergie minimale d'allumage (Van Tiggelen, 1968)

La richesse du mélange à base d'éthylène sera comprise entre 2 et 3, l'énergie minimale à apporter devra être supérieure 0,05 mJ pour l'allumage. Du fait du mélange riche, le dioxyde de carbone n'est pas produit. Etant nécessaire à la mesure par spectrométrie infrarouge, il a été ajouté au mélange initial. L'azote permet, quant à lui, de stabiliser le mélange.

Table 5.3-2 Fractions molaires des espèces principales calculées par SIAME lors d'une explosion à volume constant du mélange $2 C_2H_4 + O_2 + 1,5 N_2 + 1,5 CO_2$

$2 C_2H_4 + O_2 + 1,5 N_2 + 1,5 CO_2$	
$P_0 = 2 \text{ bar}$	
P_f (bar)	12,2
T_f (K)	1170
$X_f_C\text{graphite}$ (s)	0,15
X_f_CO (g)	0,31
$X_f_H_2$ (g)	0,29
$X_f_N_2$ (g)	0,14
$X_f_H_2O$ (g)	0,05
$X_f_CO_2$ (g)	0,03

Malgré le choix de l'éthylène pour sa sensibilité plus élevée à l'étincelle que celle du méthane, des difficultés ont été rencontrées lors de l'allumage des mélanges. Les mélanges portés à une pression initiale inférieure à 2 bar n'ont pas pu être allumés. Plusieurs hypothèses ont été émises.

- L'encrassement de la bougie suite à la génération importante de suies ne permet pas de fournir une énergie suffisante dès le deuxième essai.
- L'implantation de la bougie est telle qu'elle favorise la création d'une zone de carburant ou de comburant juste au niveau de cette dernière inhibant alors l'allumage.
- La richesse du mélange est telle qu'elle nécessite une énergie supérieure à celle délivrée par la bougie pour des pressions initiales inférieures à 2 bar.

Afin de favoriser l'allumage des mélanges, plusieurs solutions ont été retenues :

- rajouter de l'hydrogène pour faciliter l'allumage de par son inflammabilité très élevée. Il nécessite donc moins d'apport d'énergie pour déflagrer ;
- chauffer la cellule ;
- nettoyer voire remplacer la bougie après chaque essai ;
- comprimer le mélange à une pression initiale minimale de 2 bar.

Suite aux difficultés d'allumage rencontrées, le mélange initialement prévu a donc été modifié. Quatre essais ont été réalisés avec un mélange C₂H₄/O₂/H₂/CO₂ aux pressions initiales de 2 et 3 bar. En considérant l'éthylène et l'hydrogène comme des carburants, le mélange a une richesse de 3,5. Chaque expérience est dupliquée pour permettre une mesure de spectre IR et visible au même point de visée (frontale et latérale). Les pressions partielles calculées pour atteindre la pression initiale de 2 ou 3 bar sont indiquées dans la table 5.3-3. L'ensemble des essais réalisés et les conditions initiales qui leur sont associées sont répertoriés dans la table 5.3-4. Figurent également les fractions molaires réelles des espèces. La combustion à volume constant de ce mélange calculée par SIAME fournit une composition finale identique pour les deux pressions initiales (*cf.* table 5.3-5). Le carbone solide est alors absent du mélange final malgré l'observation de suies sur la paroi de la chambre lors des expériences.

Table 5.3-3 Pressions partielles et fraction molaire de chaque constituant du mélange

	CO ₂	C ₂ H ₄	O ₂	H ₂
X_i théorique	0,125	0,2167	0,2416	0,4167
$P_0 = 2 \text{ bar}$				
P_i (mbar)	250	433	483	834
$P_0 = 3 \text{ bar}$				
P_i (mbar)	375	650	725	1250

Table 5.3-4 Conditions initiales des 4 essais

	CO ₂	C ₂ H ₄	O ₂	H ₂	Mesure
X_i théorique	0,125	0,2167	0,2416	0,4167	
$P_0 = 3,004 \text{ bar}, T_0 = 50-55^\circ\text{C}$					
P_i réel (mbar)	374	650	727	1249	Spectrométrie IR (frontal)
X_i réel	0,125	0,2167	0,2423	0,4163	+ Spectrométrie VIS (latéral)
$P_0 = 3,002 \text{ bar}, T_0 = 55-60^\circ\text{C}$					
P_i réel (mbar)	374	651	726	1247	Spectrométrie VIS (frontal)
X_i réel	0,125	0,217	0,242	0,4157	
$P_0 = 1,996 \text{ bar}, T_0 = 50-55^\circ\text{C}$					
P_i réel (mbar)	251	432	484	825	Spectrométrie IR (frontal)
X_i réel	0,126	0,217	0,243	0,4142	+ Spectrométrie VIS (latéral)
$P_0 = 1,995 \text{ bar}, T_0 = 50-55^\circ\text{C}$					
P_i réel (mbar)	250	432	484	825	Spectrométrie VIS (frontal)
X_i reel	0,1256	0,2170	0,2431	0,4144	

Table 5.3-5 Composition finale calculée par SIAME

	0,22 C ₂ H ₄ + 0,24 O ₂ + 0,42 H ₂ + 0,13 CO ₂	
	$P_0 = 2 \text{ bar}, T_0=330 \text{ K}$	$P_0 = 3 \text{ bar}, T_0=330 \text{ K}$
P_f (bar)	19,0	28,5
T_f (K)	2223	2225
$X_{f_Cgraphite}$ (s)	0,000	0,000
X_{f_CO} (g)	0,381	0,381
$X_{f_H_2}$ (g)	0,495	0,495
$X_{f_H_2O}$ (g)	0,108	0,108
$X_{f_CO_2}$ (g)	0,016	0,016

5.3.5 Résultats expérimentaux

5.3.5.1 Mesure de pression et de température

La fraction molaire de CO₂ de la composition finale calculée par SIAME est de 0,016 (cf. table 5.3-5). Pour cette valeur, les luminances émises par le CO₂ dans les conditions thermodynamiques de l'état final sont illustrées figure 5.3-5 et figure 5.3-6 respectivement pour le mélange initialement à 2 et 3 bar. Les luminances ont été calculées grâce aux données spectroscopiques des espèces gazeuses de la base de données HITRAN (Gordon, *et al.*, 2017) implémentée dans SIAME. Cette base permet de prévoir les transmissions et émissions des raies vibrationnelles et rotationnelles de 47 espèces. Les raies électroniques présentes dans l'ultraviolet et le visible n'y figurent pas.

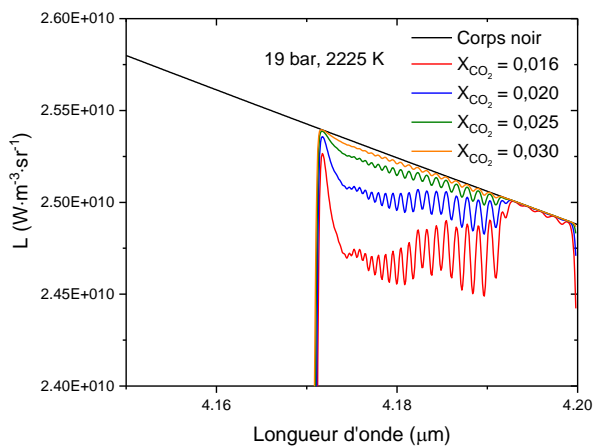


Figure 5.3-5 Spectre du mélange à la température et pression finales calculées par SIAME ($P_0 = 2 \text{ bar}$)

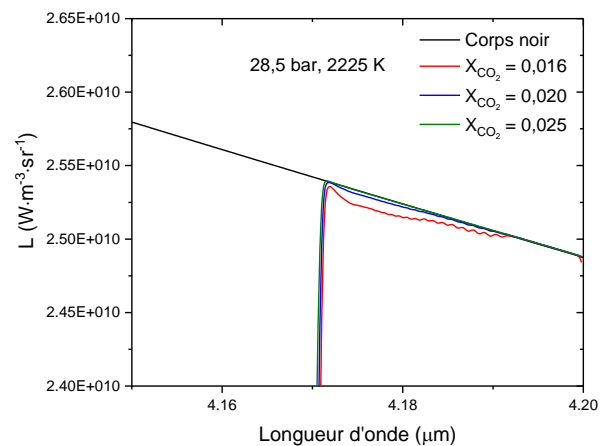


Figure 5.3-6 Spectre du mélange à la température et pression finales calculées par SIAME ($P_0 = 2 \text{ bar}$)

Dans les deux états finaux, la quantité de CO₂ est légèrement insuffisante pour obtenir le comportement du corps noir attendu afin de déterminer la température du mélange sur la tête de bande d'émission du CO₂. A 19 bar et 2225 K, la fraction molaire minimale requise de CO₂ est de 0,03 contre 0,02 à 28,5 bar et 2225 K. Puisque les deux pressions initiales du mélange conduisent à la même température finale, cette dernière est déterminée à partir de la mesure réalisée dans le cas de la pression initiale de 3 bar. En effet, la valeur de la fraction molaire de CO₂ est alors plus proche de la valeur minimale requise pour un rayonnement de type corps noir. Le profil de luminance mesuré lors de l'essai est comparé à ceux calculés avec SIAME pour différentes températures sur la figure 5.3-7. A 4,17 μm, le profil de luminance expérimental correspond à une température de 2080 K. Le maxima de

luminance mesuré à 4,185 μm correspond à une température de 2200 K. La température finale ainsi déduite serait comprise entre 2080 K et 2200 K.

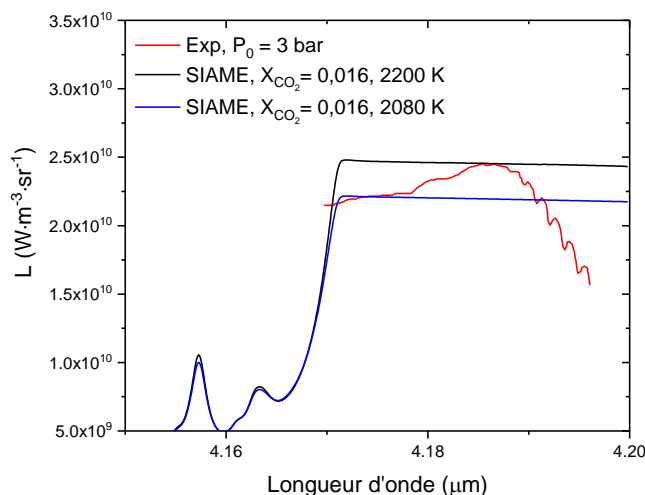


Figure 5.3-7 Comparaison des spectres calculés avec le spectre mesuré ($P_0 = 3 \text{ bar}$)

L'évolution de la pression des essais réalisés aux pressions initiales de 2 et 3 bar est tracée figure 5.3-8 et figure 5.3-9 respectivement.

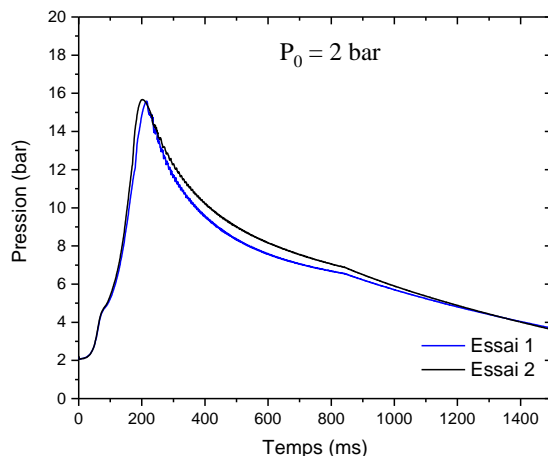


Figure 5.3-8 Essais à 2 bar

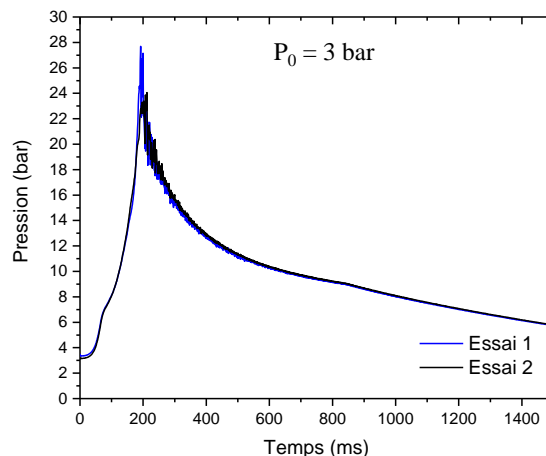


Figure 5.3-9 Essais à 3 bar

Les pressions maximales P_f sont de 15,7 bar et 24,1 bar. Ces dernières sont atteintes lorsque la déflagration arrive en fin de cellule à $t = 201 \text{ ms}$ et $t = 190 \text{ ms}$ pour les cas 2 et 3 bar respectivement. Les vitesses moyennes de flamme correspondantes sont alors $3,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $3,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Le profil de de pression sur l'axe de la chambre de déflagration est uniforme à 0,5 % près pour la pression. Une comparaison avec une simulation à volume constant réalisée avec le code SIAME est effectuée dans la table 5.3-6.

Table 5.3-6 Comparaison Calcul/Expérience

	Explosion à V constant $T_i = 310 - 330 \text{ K}$ (SIAME, BKWG)	Essai 1	Ecart relatif SIAME/Exp	Essai 2	Ecart relatif SIAME/Exp
		2 bar			
P_f (bar)	19,9 – 19,0	$15,6 \pm 0,1$	22 %	$15,7 \pm 0,1$	21 %
T_f (K)	2193 – 2223	2080 – 2200	10 %	/	

		3 bar			
P_f (bar)	29,9 – 28,5	24,1 ± 0,1	22 %	27,7 ± 0,1	5 %
T_f (K)	2194 – 2225	2080 – 2200	10 %	/	

Des écarts relatifs significatifs supérieurs à 15 % entre la simulation et l'expérience sont constatés. Serait-ce lié aux pertes thermiques ? Notons également que la composition finale du mélange calculée avec SIAME ne contient pas de carbone solide (cf. table 5.3-5). Or, à la fin de chaque expérience, des suies sont présentes sur les parois de la chambre. La présence de particules solides laisse penser qu'une partie du carbone s'est cristallisée sur la paroi entraînant une énergie dégagée par les réactions chimiques moindre que celle calculée avec SIAME. L'influence de cette hypothèse sur la pression et la température finales du mélange est évaluée en fixant un pourcentage de carbone inerte au cours du calcul de combustion à volume constant (cf. table 5.3-7).

Table 5.3-7 Influence du pourcentage de carbone inerte sur les pressions et températures finales

% carbone inerte	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
P_f (bar)	19,52	18,98	18,43	17,88	17,3
T_f (K)	2132	2073	2014	1954	1890

Ainsi, si 5 % du carbone contenu dans l'éthylène est considérée inerte, la pression calculée est alors de 17,3 bar et la température finale est de 1890 K. Les écarts relatifs entre les résultats de l'expérience et ceux du calcul SIAME d'un mélange initialement à 2 bar sont alors de 8 % et 5,8 % pour la pression et la température respectivement.

Un autre phénomène pouvant entraîner une baisse de température et de pression est la perte de chaleur par rayonnement. La durée de la déflagration étant de 200 ms, les pertes par rayonnement peuvent ne pas être négligeables. L'émissivité des produits de combustion est prise entre 0,1 à 0,4. Une émissivité supérieure à 0,1 implique que le mélange contient des suies. Puisque du carbone cristallise au niveau de la paroi, nous considérons le cas critique où cette dernière est assimilée à un corps noir et absorberait la totalité du flux émis par les produits. L'énergie perdue par rayonnement pendant la propagation de la déflagration dans la chambre est ensuite calculée par intégration sur la surface d'échange du cylindre.

$$e = \int_0^{0,2} S \varepsilon \sigma T_{produit}^4 dt$$

où S est la surface d'échange entre les produits et la paroi, ε est l'émissivité des produits, σ la constante de Stefan et $T_{produit}$ est la température des produits de combustion prise égale à 2200 K. La vitesse de la déflagration est supposée constante à 3 m·s⁻¹, la surface d'échange est une fonction linéaire du temps. La pression et la température finales du mélange obtenues en prenant en compte l'énergie émise par rayonnement et absorbée par la paroi sont répertoriées dans la table 5.3-8.

Table 5.3-8 Influence du transfert thermique sur la pression et la température finales du mélange des produits

Emissivité	0,1	0,2	0,3	0,4
P_f (bar)	19,1	18,0	17,0	15,9
T_f (K)	2086	1968	1850	1737

La température et la pression finales dépendent sûrement à la fois des pertes thermiques et de la formation de carbone solide à la paroi mais ne permettent pas de reproduire la pression et la température mesurés expérimentalement. Nous constatons que la variation de la pression finale et celle de la température finale n'influent pas sur la composition finale du mélange avec une variation du nombre de moles de 0,04 % entre les compositions finales à 20 bar et 2190 K et à 17 bar et 1867 K. Le nombre de moles du mélange final est donc constant et égale à $1,17 \times 10^{-2}$ dans le cas du calcul. Les grandeurs mesurées permettent de calculer le nombre de mole de gaz des produits du mélange grâce à la loi des gaz parfaits. Le nombre de mole de gaz ainsi calculé est de $1,02 \times 10^{-2}$. Cette différence de nombre de mole implique une remise en cause des mesures de pression ou de température ou de la composition du mélange calculée avec SIAME. Cette différence de nombre de mole peut s'expliquer par une composition des espèces gazeuses non exacte et/ou la présence de condensés comme du carbone solide ou encore de l'eau liquide. La mesure des spectres d'émission réalisée aux différents points de visée pourront discriminer ces différentes hypothèses.

5.3.5.2 Spectres d'émission dans le visible

Dans cette partie, nous cherchons à modéliser les spectres d'émission obtenus lors de la déflagration du mélange.

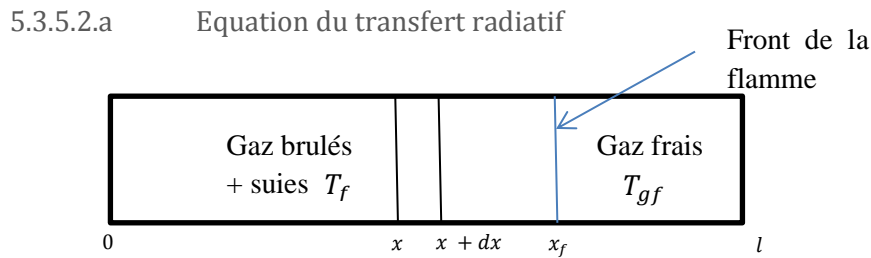


Figure 5.3-10 Déflagration se propageant dans l'enceinte en 1D

L'équation du transfert radiatif pour une couche d'épaisseur dx (cf. figure 5.3-10) dans les produits de réaction s'écrit :

$$dL(x)_\lambda = \left(-K_\lambda L_\lambda(x) + K_\lambda I_\lambda^0(T) \right) dx \quad \text{eq. 5.3-1}$$

avec K_λ le coefficient d'absorption monochromatique, I_λ l'irradiance monochromatique et I_λ^0 la fonction de Planck. Le premier terme traduit l'absorption de la couche dx et le second l'émission des produits de réaction entre x et $x + dx$. En intégrant l'équation (eq. 5.3-1) suivant x , on obtient :

$$I_\lambda(x) = I_\lambda(x_0)e^{-K_\lambda x} + I_\lambda^0(T_f) (1 - e^{-K_\lambda x}) . \quad \text{eq. 5.3-2}$$

Le premier terme correspond au rayonnement émis en x de l'interface ($x = 0$) absorbé par les produits de combustion de la couche comprise entre 0 et x . Le second terme de l'équation (eq. 5.3-2) traduit l'émission et l'absorption des produits de réaction.

L'irradiance mesurée au travers de la fenêtre en saphir est égale à la luminance émise en x_f corrigée de l'absorption et de l'émission de la couche de gaz frais entre la flamme et la fenêtre :

$$I_{mes}(l) = I_\lambda(x_f)e^{-K_{\lambda, gf}(l-x_f)} + I_\lambda^0(T_{gf}) \left(1 - e^{-K_{\lambda, gf}(l-x_f)} \right) . \quad \text{eq. 5.3-3}$$

Le fond de la cellule (paroi en acier) a une température de 340 K, le premier terme du second membre de l'équation (eq. 5.3-2) est donc négligeable. Les gaz frais sont transparents dans le domaine du visible, le second terme de l'équation (eq. 5.3-3) est donc nul.

L'expression de l'irradiance au point de mesure ($x = l$) devient :

$$I_\lambda(l) = I_\lambda^0(T_f) (1 - e^{-K_\lambda x f}) \quad \text{eq. 5.3-4}$$

Le coefficient d'absorption monochromatique sera modélisé dans un premier temps avec la théorie de Mie. Les suies sont donc considérées comme des particules sphériques. Cette hypothèse permet de simplifier les calculs mais les suies peuvent être sous la forme d'agglomérats cylindriques. Lee et Tien ont évalué l'influence de la forme des agglomérats de suies sur la valeur de l'indice optique (Lee & Tien, 1983). Si pour des longueurs d'onde supérieures à 1 μm (cf. figure 5.3-11), la forme cylindrique doit être prise en compte, dans le domaine spectral du visible, ils montrent que l'écart sur le coefficient d'absorption entre une particule sphérique et une particule cylindrique peut être négligé.

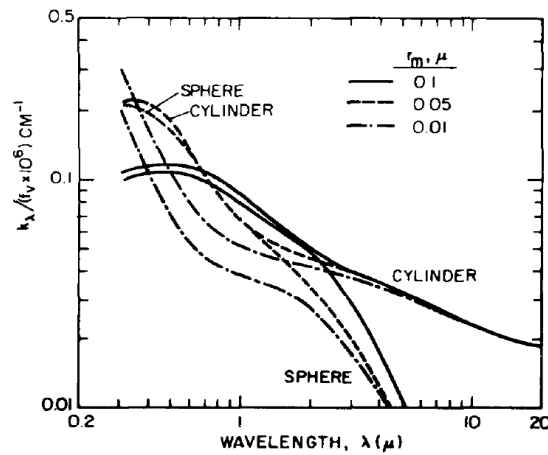


Figure 5.3-11 Coefficient d'absorption de particules sphériques et cylindrique (Lee & Tien, 1983)

Le diamètre moyen des suies formées lors de la combustion de mélange riche d'éthylène est compris entre 20 et 80 nm (Zhao, *et al.*, 2003; Steinmetz, *et al.*, 2016; Joo, *et al.*, 2018). Pour un diamètre de 40 nm, le critère $\pi d_p / \lambda < 0,3$ n'est plus vérifié pour appliquer l'approximation de Rayleigh. L'influence du diamètre de particule sur l'émissivité pour plusieurs fractions volumiques de carbone variant de $1,0 \times 10^{-8}$ à $1,0 \times 10^{-6}$ est illustré figure 5.3-12, figure 5.3-13 et figure 5.3-14. Une couche de 0,6 m, représentant la longueur de la chambre, est considérée à la température mesurée par spectrométrie infrarouge de 2000 K.

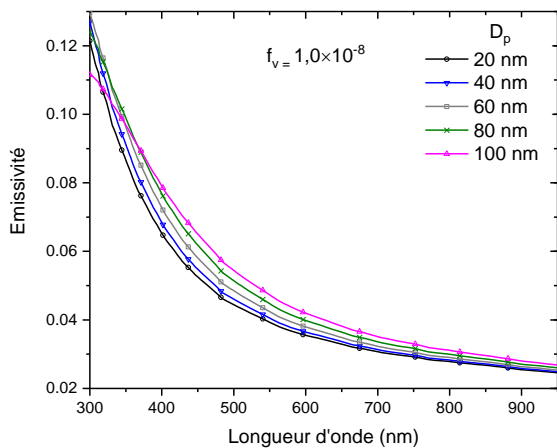


Figure 5.3-12 Evolution de l'émissivité en fonction du diamètre de particule D_p pour une fraction volumique de solide de $1,0 \times 10^{-8}$

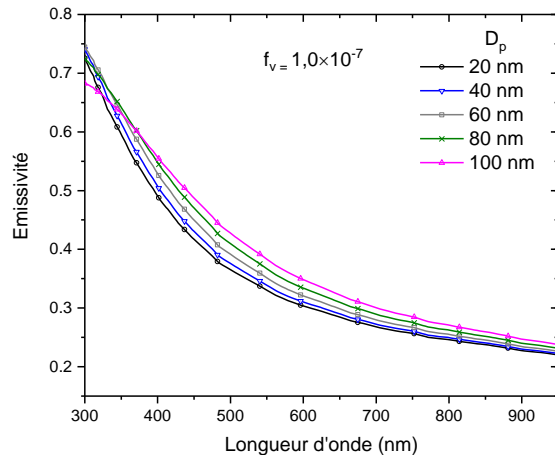


Figure 5.3-13 Evolution de l'émissivité en fonction du diamètre de particule D_p pour une fraction volumique de solide de $1,0 \times 10^{-7}$

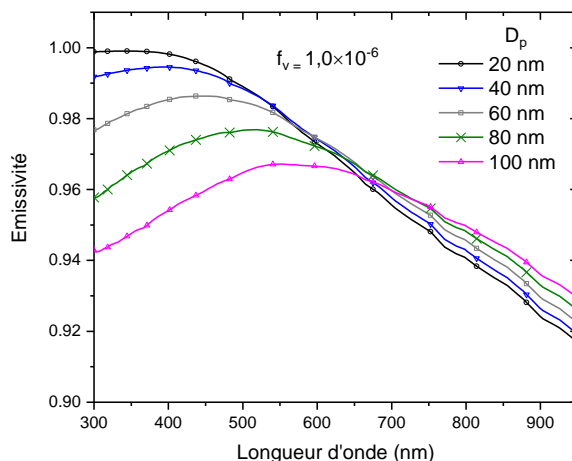


Figure 5.3-14 Evolution de l'émissivité en fonction du diamètre de particule D_p pour une fraction volumique de solide de $1,0 \times 10^{-6}$

L'écart maximal entre les émissivités est de 0,06 entre les particules dont le diamètre est compris entre 20 et 100 nm. Il semblerait que l'approximation de Rayleigh soit valable pour ces tailles de particules de carbone. Cette hypothèse sera vérifiée dans la prochaine partie.

5.3.5.2.b Analyse des spectres

Un spectre d'émission a été enregistré toutes les 20 ms, de l'allumage du mélange à son extinction. Les spectres bruts pour lesquels l'irradiance est exprimée en « counts » (cf. figure 5.3-15) ont été corrigés de la réponse optique du système. Les spectres ainsi corrigés sont illustrés figure 5.3-16.

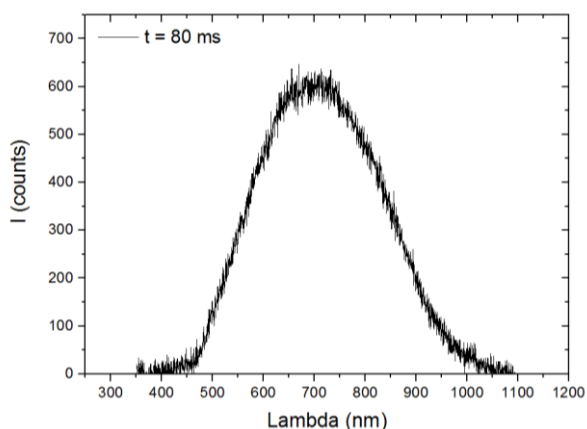


Figure 5.3-15 Spectre brut

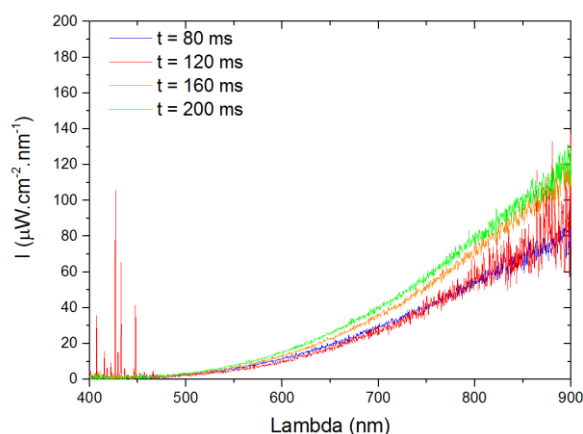


Figure 5.3-16 Spectres corrigés de la réponse optique du système

Dans le domaine spectral correspondant à celui du visible, les gaz de combustion sont considérés transparents et seules les suies émettent, absorbent et diffusent de façon continue le flux sur l'ensemble du spectre. Ce rayonnement, pour cette gamme de longueur d'onde, permet la caractérisation des suies grâce à la spectrométrie d'émission. Pour des particules primaires telles que $d_p/\lambda < 0,3$, nous nous situons dans l'approximation de Rayleigh et la diffraction est alors négligeable.

Dans l'approximation de Rayleigh, nous avons vu que le coefficient d'absorption des suies peut s'écrire :

$$\kappa = \frac{36\pi nk}{(n^2 - k^2 + 2) + 4n^2k^2} \cdot \frac{f_v}{\lambda} \quad \text{eq. 5.3-5}$$

avec n et k les parties réelle et imaginaire de l'indice complexe des suies noté m et f_v la fraction volumique des suies.

Comme vu dans le paragraphe précédent (5.3.5.2.a), les courbes sont alors approximées par la fonction (eq. 5.3-6).

$$I = I_0(\lambda, T) \cdot (1 - \exp(-\kappa \cdot x)) \quad \text{eq. 5.3-6}$$

où $I_0(\lambda, T)$ est la fonction de Planck :

$$I_0(\lambda, T) = \frac{2\pi hc_0}{\lambda^5} \exp\left(\frac{hc_0}{\lambda kT}\right) \quad \text{eq. 5.3-7}$$

Le problème direct est résolu puisque la fraction volumique et la température des suies, à un instant t , sont ajustées pour reproduire le signal expérimental. Cette modélisation requiert également la connaissance de l'indice de réfraction complexe des suies. Les spectres sont modélisés avec plusieurs indices optiques de façon à évaluer leur influence sur les températures obtenues. Sont considérés, les indices mesurés par Dalzell *et al.*, Chang *et al.*, Lee *et al.* et Chippett *et al.* sur des suies produites par la combustion de mélanges riches d'acétylène/air (Chang & Charalampopoulos, 1990; Dalzell & Sarofim, 1969; Chippett & Gray, 1978; Lee & Tien, 1980). L'indice optique calculé avec le modèle de Lorentz Drude et les paramètres du graphite (Djurisi & Li, 1999) n'est pas utilisé ici car les propriétés optiques des suies, dans le cas d'une déflagration ou d'une combustion, ne peuvent pas être assimilées à celles de la seule phase graphite du carbone (Lee & Tien, 1980). Les indices optiques moyens mesurés, dans le domaine du visible, par Chippett *et al.* ($m = (1,9 \pm 0,1) - (0,35 \pm 0,05)i$) et Lee *et al.* ($m = (1,9 \pm 0,1) - (0,55 \pm 0,1)i$) diffèrent de ceux mesurés par Dalzell *et al.* ($m = 1,6 - 0,6 i$) et Chang *et al.* Ces différences peuvent s'expliquer par l'application de méthodes de mesure différentes. Ces mesures sont effectuées à 298 K, une température éloignée des températures de flamme ou de déflagration. Cependant, Lee et Tien et Stagg *et al.* ont montré que la dépendance de l'indice optique des suies à la température est négligeable (Lee & Tien, 1983; Stagg & Charalampopoulos, 1993).

La profondeur de visée de la mesure x de l'équation (eq. 5.3-6) établie dans la partie 5.3.5.2.a doit également être déterminée. Cette dernière évolue en fonction du temps avec la propagation de la déflagration dans la chambre. Rappelons que, pour une pression initiale du mélange de 2 bar, la déflagration arrive en fin de chambre à 200 ± 5 ms ce qui correspond à une vitesse moyenne de propagation de $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour un indice optique donné, la figure 5.3-17 montre que l'approximation du spectre expérimental obtenu en appliquant la théorie de Mie ou celle de Rayleigh fourni les mêmes ordres de grandeur de températures et fractions volumiques. L'approximation de Rayleigh est donc bien justifiée pour reproduire les spectres expérimentaux.

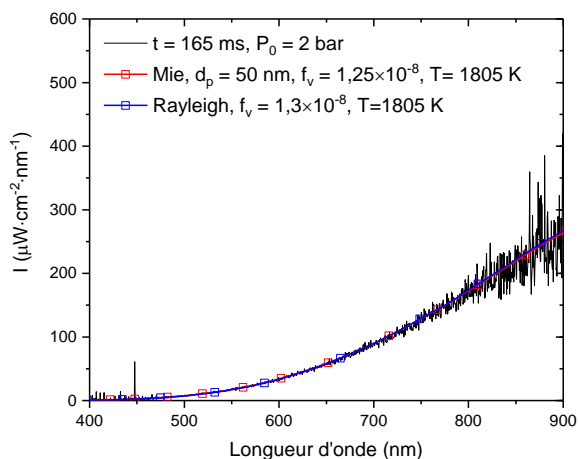


Figure 5.3-17 Comparaison des températures et fractions volumiques calculées à partir de l'approximation de Rayleigh ou de la théorie de Mie

Les profils de luminance pour le cas 2 bar avec la visée en fin de cellule sont tracés ci-dessous (cf. figure 5.3-18 à figure 5.3-23).

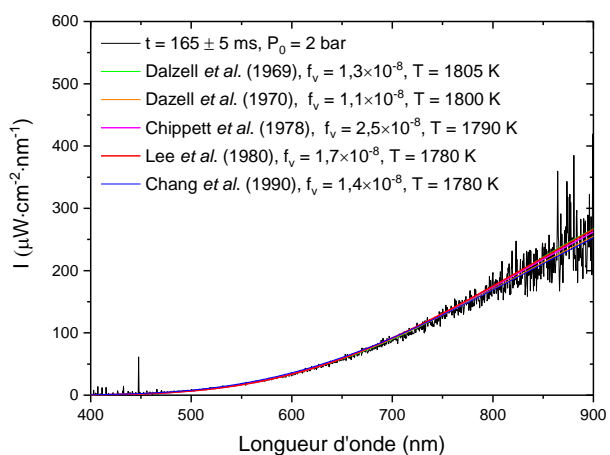


Figure 5.3-18. Profil de luminance à $t = 165$ ms

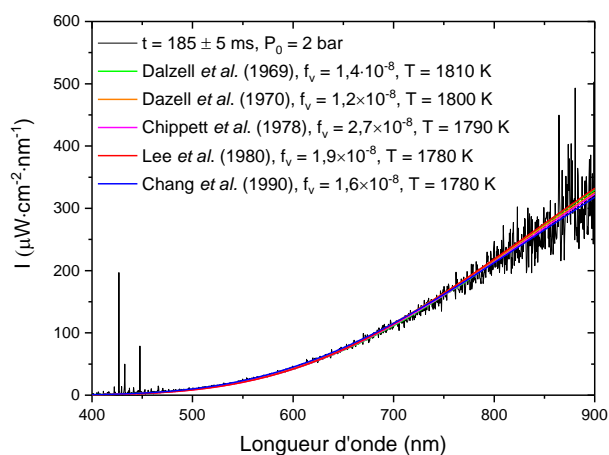


Figure 5.3-19 Profil de luminance à $t = 185$ ms

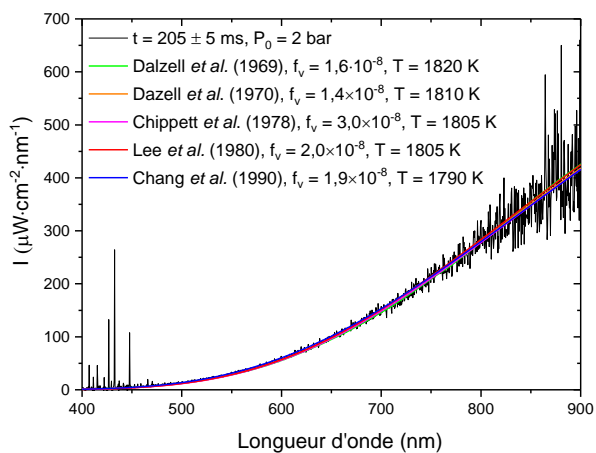


Figure 5.3-20 Profil de luminance à $t = 205$ ms

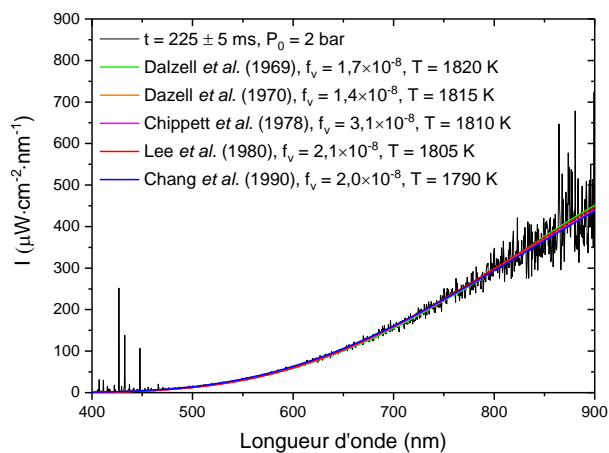


Figure 5.3-21 Profil de luminance à $t = 225$ ms

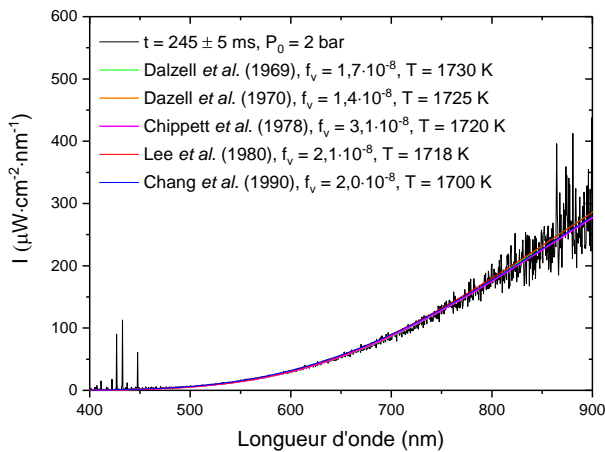


Figure 5.3-22 Profil de luminance à $t = 245$ ms

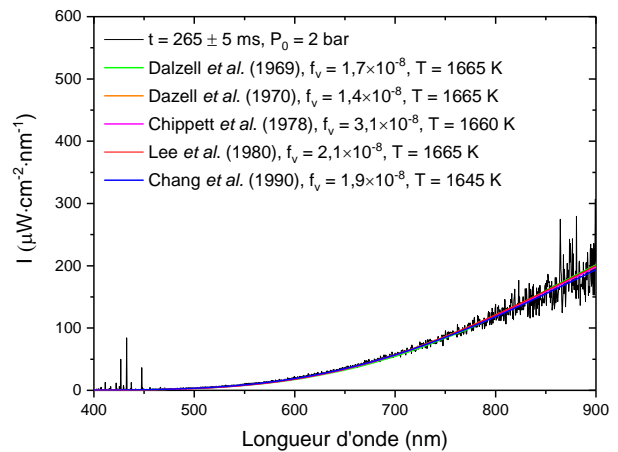


Figure 5.3-23 Profil de luminance à $t = 265$ ms

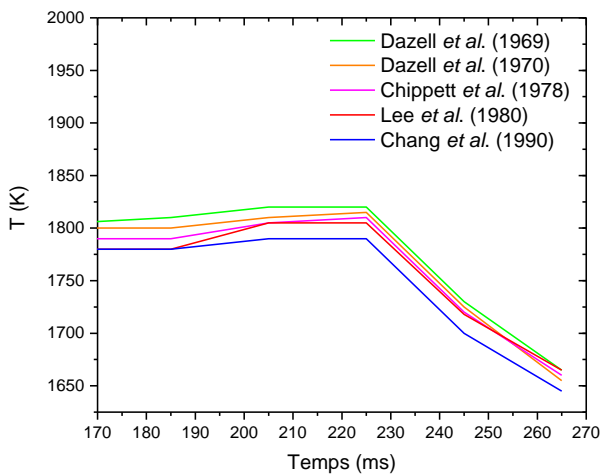


Figure 5.3-24 Evolution temporelle de la température des particules de suies pendant et après la déflagration du mélange

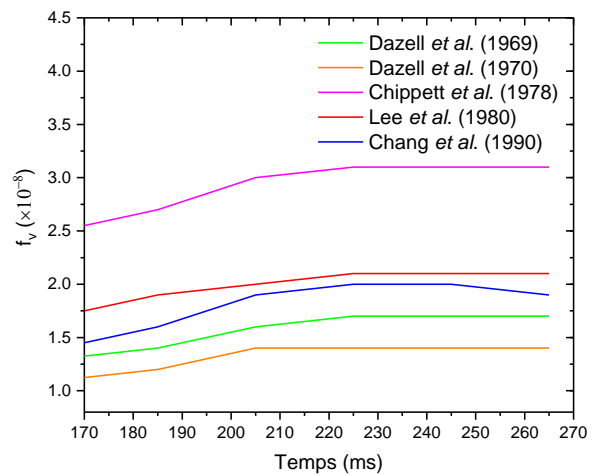


Figure 5.3-25 Evolution temporelle de la fraction volumique de suies

La figure 5.3-24 indique que la température mesurée est constante jusqu'à 225 ms avec une valeur comprise entre 1780 K et 1860 K suivant l'indice de réfraction utilisé. La fraction volumique correspondante est de l'ordre de 10^{-8} . Une telle fraction volumique a très peu d'influence sur le nombre de moles de gaz du mélange. Cependant, en considérant maintenant une température moyenne de 1810 K au lieu de 2000 K, le nombre de moles de gaz du mélange est de $1,15 \cdot 10^{-2}$ mole qui est une valeur plus proche de celle calculée avec SIAME ($1,17 \cdot 10^{-2}$ mole). Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la quantité de CO_2 présente au sein du mélange n'est pas suffisante pour garantir la mesure par spectrométrie infrarouge. La différence de température et de pression est sûrement finalement liée aux effets conjugués des phénomènes de pertes thermiques et de carbone n'intervenant pas dans la déflagration. Le spectre d'émission mesuré latéralement, 5 ms après le passage de la déflagration au milieu de la chambre, indique la présence de davantage de carbone à une température plus froide de 1714 K contre 1780 K (*cf.* figure 5.3-26). Du carbone aurait donc bien cristallisé au niveau de la paroi froide. Le refroidissement de l'écoulement par conduction induit par la paroi froide fera l'objet du prochain paragraphe.

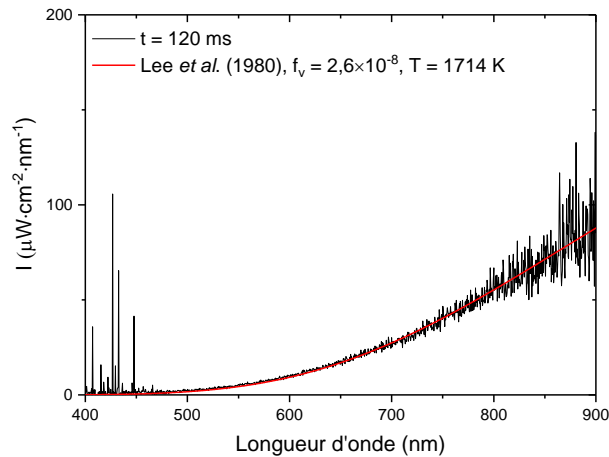


Figure 5.3-26 Mesure du spectre d'émission des particules de carbone à t=120 ms.

5.3.6 Refroidissement induit par la paroi froide

Les calculs d'explosion à volume constant menés avec le code SIAME ont indiqué l'absence de formation de particules solides de carbone. L'expérience a démontré la présence de suies après la déflagration. Il est possible qu'une partie des suies se soit donc formée au niveau de la paroi. Le refroidissement induit dans l'écoulement par des parois froides à 340 K est étudié dans cette partie. En effet, l'échauffement des parois en acier et des hublots en saphir au cours de la déflagration est négligeable (< 2 K). Nous supposons que le milieu des produits est porté à 2000 K après le passage de la flamme et que les hublots ne chauffent pas pendant la durée de la déflagration. Un premier calcul de thermique permet de déterminer le refroidissement dans la région proche de la paroi. Les transferts conductifs sont étudiés dans le sens radial (cas 1) et axial (cas 2) de la chambre qui peut être considérée comme une canalisation. Dans les deux cas, deux milieux sont considérés, le hublot en saphir d'une part et une épaisseur de produits de combustion d'autre part. Chaque milieu est discrétisé en plusieurs mailles. Nous noterons n_s le nombre de nœuds dans les hublots en saphir (fixé à 300) et n_p le nombre de nœuds dans les produits de combustion (égale à 2900). Une discrétisation fine du milieu nous autorise l'emploi du concept des résistances thermiques. En effet, la discrétisation de l'équation de bilan thermique engendre un regroupement de termes assimilables à des résistances thermiques. Ce problème instationnaire peut également être ramené à une configuration 1D avec une température imposée dans le hublot en saphir (détaillée en Annexe 8).

5.3.6.1 Cas 1 : transfert de chaleur par conduction dans le sens radial (visée latérale du spectromètre)

La discrétisation spatiale du milieu gaz brûlés et du hublot en saphir est illustrée figure 5.3-27.

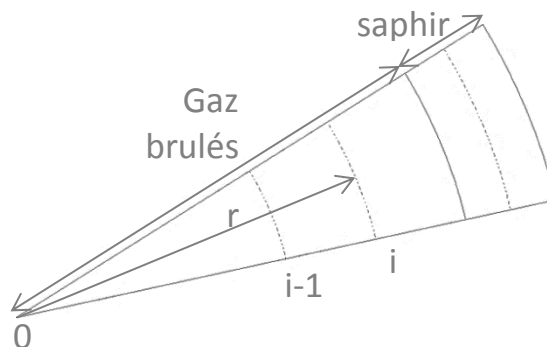


Figure 5.3-27 Discrétisation spatiale des milieux gaz brûlés et saphir

Le bilan thermique pour un nœud courant i dans le saphir ou les produits est le suivant :

$$C_i \frac{dT_{s_i}}{dt} = 1/R_{condrad}(T_{i-1} - T_i) + 1/R_{condrad}(T_{i+1} - T_i)$$

avec,

$$R_{condrad} = \frac{\ln\left(\frac{r+\Delta x}{r}\right)}{2\pi\lambda_c L} + \frac{\ln\left(\frac{r}{r-\Delta x}\right)}{2\pi\lambda_c L},$$

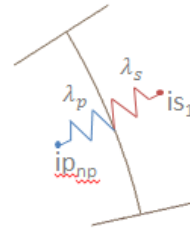
où L est la longueur de la chambre, Δx le pas de discrétisation, r le rayon du cercle au nœud considéré i et λ_c la conductivité thermique du saphir ou des produits.

$C_i = \rho \cdot C \cdot \pi \cdot (r_{i+1}^2 - r_i^2)L$ est la capacité, où C est la capacité calorifique à pression constante du saphir ou des produits, ρ est la masse volumique du saphir ou des produits.

La résistance au centre du tube en $r = 0$ est prise égale à : $R_{condrad} = \frac{\ln\left(\frac{1}{0.6}\right)}{2\pi\lambda L}$.

A l'interface entre le saphir et les produits, le bilan thermique devient :

$$C \frac{dT}{dt} = G_{condc} (T_{p_{np}} - T_{s_1})$$



où $T_{p_{np}}$ est la température des produits au nœud np , T_{s_1} est la température du saphir au nœud 1 et

$\frac{1}{G_{condc}} = R_{p_{np}} + R_{contact} + R_{s_{ns}} = \frac{\ln\left(\frac{r_i}{r_i - \frac{\Delta x_p}{2}}\right)}{2\pi\lambda_{cp}L} + 0 + \frac{\ln\left(\frac{r_i + \frac{\Delta x_s}{2}}{r_i}\right)}{2\pi\lambda_{cs}L}$. La résistance thermique $R_{contact}$ est ici considérée nulle car le contact entre les gaz et la paroi est parfait. r_i est le rayon intérieur de la chambre, Δx_s le pas de discrétisation spatiale dans le saphir et Δx_p le pas de discrétisation spatiale dans les produits.

5.3.6.2 Cas 2 : transfert de chaleur par conduction dans le sens axial (visée frontale du spectromètre)

Les mêmes bilans thermiques sont utilisés mais avec des expressions différentes des conductances.

- Conductance d'un nœud courant dans les produits $G_{condaxp} = \frac{\lambda_{cp} * S_p}{\Delta x_p}$ avec $S_p = \frac{\pi D^2}{4}$ où D est le diamètre intérieur de la chambre ;
- Conductance d'un nœud courant dans le hublot en saphir $G_{condaxs} = \frac{\lambda_{cs} * S_s}{\Delta x_s}$ avec $S_s = \frac{\pi D^2}{4}$;
- Conductance à l'interface $G_{condc} = \frac{1}{\frac{1}{2G_{condaxs}} + \frac{1}{2G_{condaxp}}}$.

5.3.6.3 Résultats des calculs thermiques

Les évolutions temporelles de la température en fonction de la distance à la paroi obtenues à partir des bilans thermiques précédents sont illustrées figure 5.3-28 pour la modélisation radiale et figure 5.3-29 pour la modélisation axiale. Ces modélisations correspondent respectivement à la visée axiale et à la visée frontale de la mesure par spectrométrie. Les distances à la paroi considérées varient de 0,1 à 7 mm.

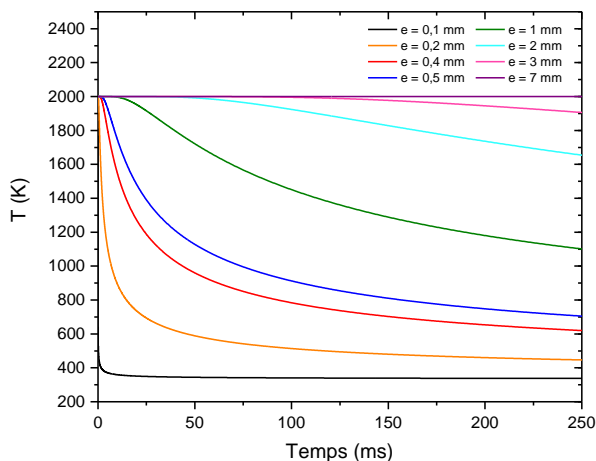


Figure 5.3-28 Modélisation radiale

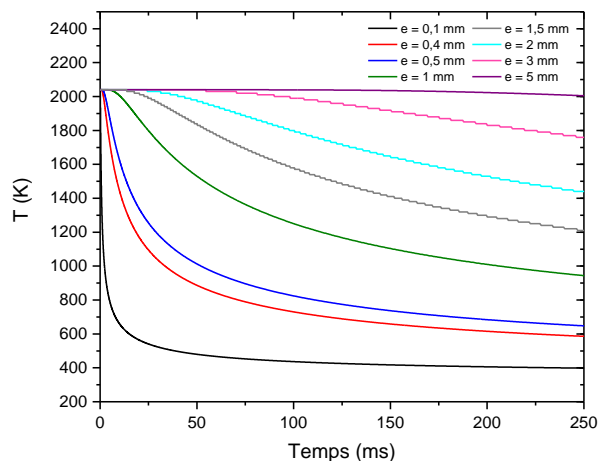


Figure 5.3-29 Modélisation axiale

En 200 ms, la paroi à 340 K provoque un fort refroidissement de l'écoulement à une profondeur de 1 mm. Cependant, les calculs de refroidissement isochore (jusqu'à l'ambiante) des produits de combustion effectués avec SIAME indiquent que pour des températures supérieures à 1000 K, il n'y a pas de formation de carbone graphite. Ainsi, il se pourrait que la température mesurée corresponde à celle des particules de carbone qui seraient chauffées par l'écoulement. Ces particules peuvent alors être sous la forme d'agglomérats micrométriques. Le cas échéant les spectres d'émission des produits de détonation dans le visible doivent être analysés en appliquant la théorie de Mie et non plus Rayleigh.

5.3.7 Conclusion des expériences de déflagration

Les expériences de déflagration d'un mélange ont permis l'étude du carbone pour des pressions faibles de 15 et 25 bar. Cependant, l'analyse des spectres d'émission tend à montrer que les suies observées se sont formées par refroidissement au niveau de la paroi et non suite à la déflagration du mélange à base d'éthylène. Notons également que l'ajout de dioxyde de carbone et d'hydrogène pour permettre la mesure de spectrométrie infrarouge et faciliter l'allumage du mélange a inhibé la production de suies au sein des produits de réaction.

5.4 Analyse du rayonnement des particules de carbone à haute pression

Cette partie est consacrée à la modélisation du fond continu observé sur les spectres des produits de détonation de la Composition B et de l'octoviton. Nous tenterons de résoudre le problème direct pour lequel nous essayerons de retrouver le profil d'irradiance des spectres en faisant varier les deux paramètres fraction volumique et température. Le profil de température considéré sera celui calculé lors des simulations hydrodynamiques des essais. L'objectif est également de déterminer si le fond continu résulte du rayonnement de particules de carbone solide qui seraient présentes au sein des produits. Dans un premier temps, l'évolution de la composition chimique des produits lors de leur détente isentropique est calculée avec le code SIAME en utilisant les calibrations BKWG et BKWC. L'exploitation de ces dernières conduit à l'estimation de la fraction volumique de carbone solide en fonction des conditions thermodynamiques. Les chapitres 2 et 3 ont montré que les spectres d'émission résultent de l'intégration du rayonnement des produits sur une profondeur où les conditions thermodynamiques ne sont pas homogènes. Les simulations thermochimiques permettront également de calculer la composition chimique des produits associée aux profils de températures et de pressions issus des calculs hydrodynamiques de la partie 3.4. Enfin, les fractions volumiques déterminées grâce à la modélisation du fond continu par la méthode à deux flux seront comparées à celles calculées avec SIAME.

5.4.1 Composition chimique des produits de détonation calculée par SIAME

5.4.1.1 Evolution de la composition chimique le long de l'isentrope

Les évolutions des fractions molaires des espèces majoritaires des produits de la Composition B et de l'octoviton en fonction du volume spécifique au cours de leur détente isentropique sont respectivement tracées figure 5.4-1 et figure 5.4-2.

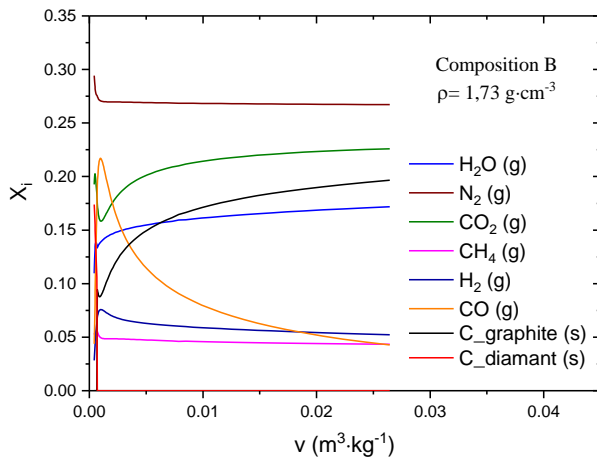


Figure 5.4-1 Evolution des fractions molaires des espèces majoritaires des produits de détonation de la Composition B le long de l'isentrope CJ

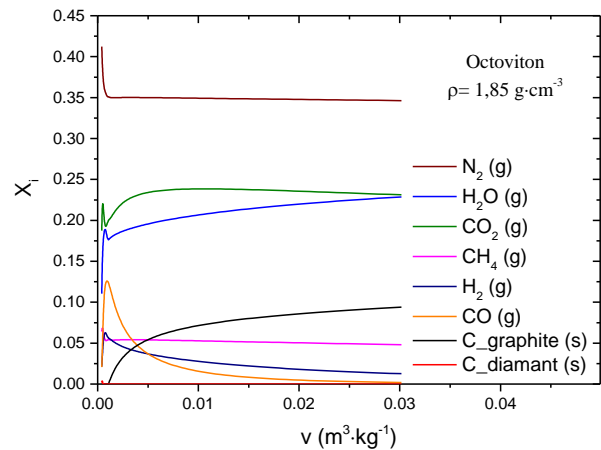


Figure 5.4-2 Evolution des fractions molaires des espèces majoritaires des produits de détonation de l'octoviton de densité 1,86 le long de l'isentrope CJ

Les calculs thermochimiques indiquent que le carbone graphite ne se forme, lors de la détente isentropique, que pour des pressions inférieures à 70 kbar pour la Composition B et 25 kbar pour l'octoviton. Au-delà de cette pression, le carbone est présent sous forme diamant. Pour un volume de $0,01 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (soit une pression de quelques kilobars), le carbone graphite est présent en grande proportion avec une fraction molaire de 0,17 pour la Composition B contre 0,07 pour l'octoviton de

densité 1,86. Les fractions volumiques du solide calculées par SIAME avec la calibration BKWG sont tracées figure 5.4-3 et figure 5.4-4 respectivement pour la Composition B et l'octoviton.

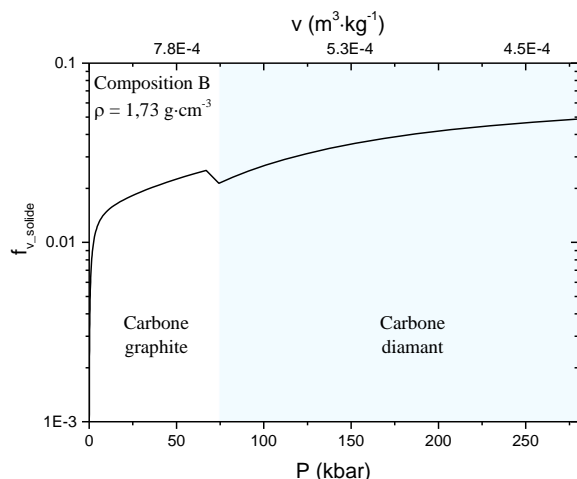


Figure 5.4-3 Evolution de la fraction volumique solide le long de l'isentrope CJ pour la Composition B

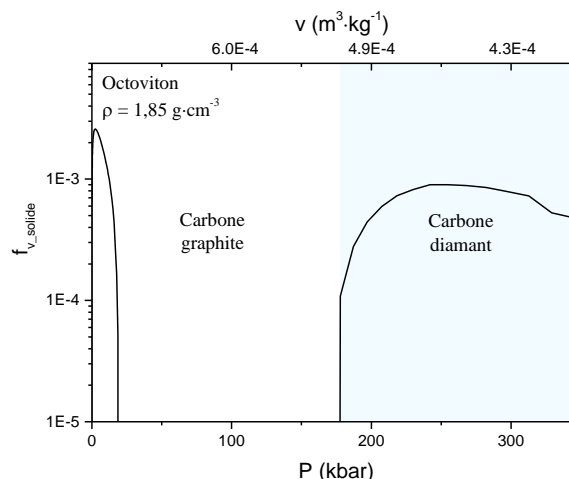


Figure 5.4-4 Evolution de la fraction volumique solide le long de l'isentrope CJ pour l'octoviton

L'évolution de la fraction volumique solide dans le cas de l'octoviton est surprenante car elle sous-entend la disparition de la phase diamant en-deçà de la pression de 125 kbar. En utilisant la calibration BKWC, contenant moins d'espèces fluorées que la calibration BKWG, nous retrouvons la même évolution et les mêmes ordres de grandeur de fraction volumique solide que dans le cas de la Composition B (cf. figure 5.4-5).

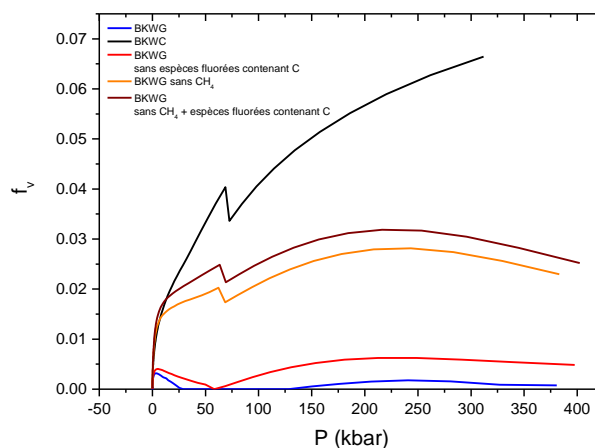


Figure 5.4-5 Influence de la sélection des produits et de la calibration sur le calcul de la fraction volumique du solide pour l'octoviton le long de l'isentrope CJ

Les deux calibrations indiquent un changement de phase du carbone pour des conditions thermodynamiques proches. En revanche, l'influence des équations d'état est bien visible au regard des valeurs de la fraction volumique. La calibration BKWC fournit des valeurs supérieures au double de celles calculées avec BKWG.

5.4.1.2 Composition chimique calculée à partir des profils (v,T) issus des calculs hydrodynamiques

Dans l'objectif de modéliser le fond continu observé dans les configurations explosif/He ($P_0 = 2$ bar), l'évolution des fractions molaires de carbone solide, en fonction du profil de température simulé avec Ouranos, est calculée avec les calibrations BKWG et BKWC de SIAME. Les spectres ont été réalisés respectivement 0,5 μ s et 1,0 μ s après l'émergence de l'onde de choc dans l'hélium pour la Composition B et l'octoviton. Les évolutions de température et de volume spécifique dans les produits de détonation correspondant à ces temps sont tracées figure 5.4-6 et figure 5.4-7, respectivement pour la Composition B et l'octoviton. La fraction molaire et la fraction volumique de carbone solide associées à chaque couple (v,T) sont calculées avec les calibrations BKWC et BKWG de SIAME. Ces deux grandeurs sont illustrées de la figure 5.4-8 à la figure 5.4-11. Rappelons que la calibration BKWG, contrairement à BKWC, permet de distinguer la phase graphite et la phase diamant du carbone solide. D'après ces simulations, la phase diamant et la phase graphite peuvent être présentes dans le mélange des produits de détonation de la Composition B. Les calculs effectués avec la calibration BKWG prévoient la présence de carbone diamant dans l'intervalle de température [3800 K - 3450 K] et du graphite entre 1500 K et 1380 K. La disparition du carbone solide entre ces deux intervalles de températures est notamment associée à une augmentation de la quantité de dioxyde de carbone. La fraction volumique de solide varie de 0,03 à 3800 K à $1,1 \times 10^{-4}$ à 3450 K. En revanche, la fraction volumique de carbone solide du mélange des produits de l'octoviton, calculée avec BKWG, est nulle. Les simulations avec BKWC prévoient davantage de carbone entre 3800 K et 2520 K que BKWG avec des fractions volumiques qui varient de 0,1 à $1,0 \times 10^{-5}$ pour la Composition B. Du carbone solide serait également présent au sein des produits de détonation de l'octoviton pour des températures supérieures à 2940 K avec des fractions volumiques comprises entre 0,05 et $8,51 \times 10^{-4}$ (cf. figure 5.4-11).

Suite à l'analyse du chapitre 3, la chimie est supposée figée en dessous de 1800 K et le carbone solide se formant en-deçà de cette température ne sera alors pas pris en compte.

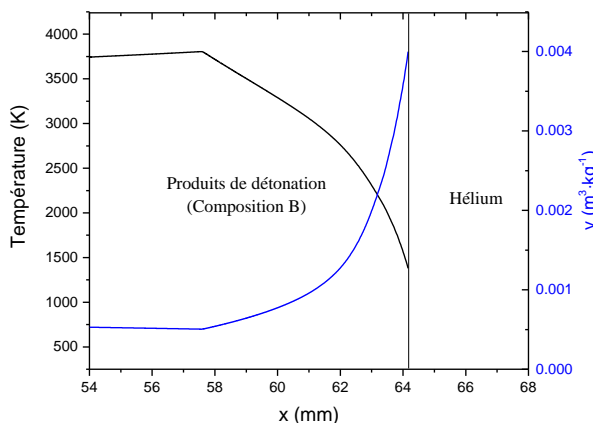


Figure 5.4-6 Evolutions de la température et de la masse volumique dans les produits de détonation de la Composition B, 0,5 μ s après l'émergence du choc dans l'hélium

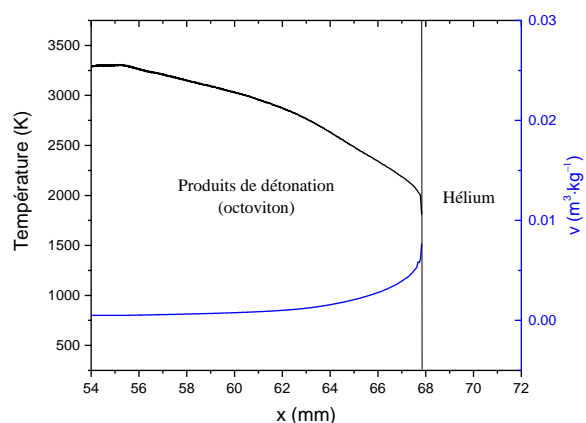


Figure 5.4-7 Evolutions de la température et de la masse volumique dans les produits de détonation de l'octoviton, 1,0 μ s après l'émergence du choc dans l'hélium

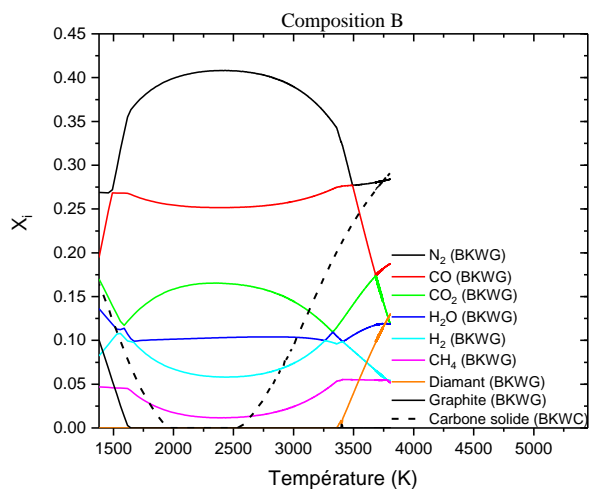


Figure 5.4-8 Evolutions de la fraction molaire des phases du carbone du mélange des produits de la Composition B calculées avec les calibrations BKWC et BKWG de SIAME

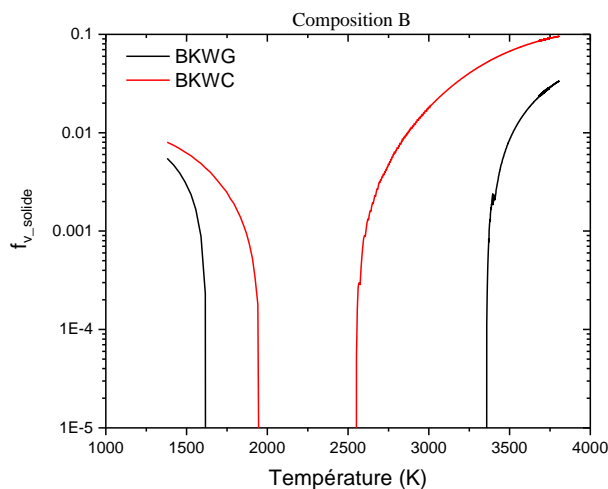


Figure 5.4-9 Evolutions de la fraction volumique de carbone solide du mélange des produits de la Composition B calculées avec les calibrations BKWC et BKWG de SIAME

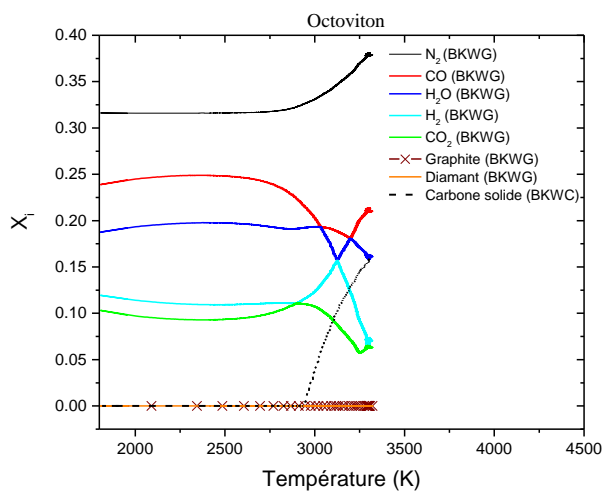


Figure 5.4-10 Evolutions de la fraction molaire des phases du carbone du mélange des produits de l'octoviton calculées avec les calibrations BKWC et BKWG de SIAME

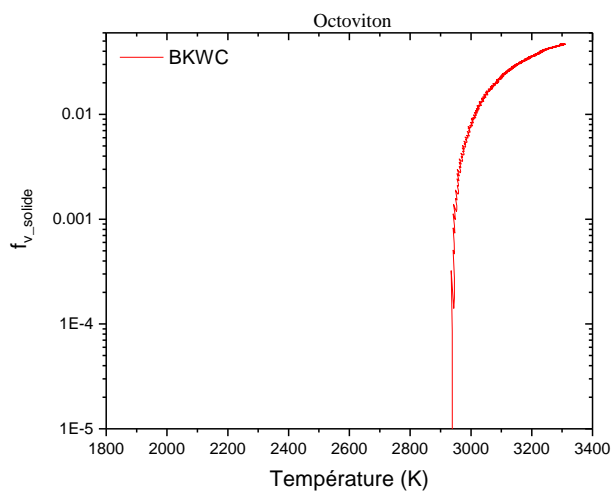


Figure 5.4-11 Evolutions de la fraction volumique de carbone solide du mélange des produits de l'octoviton calculées avec les calibrations BKWC et BKWG de SIAME

Les couples (P-T) de l'isentrope des produits de détonation sont reportés sur le diagramme de phase du carbone établi par Fried et Howard (Fried & Howard, 2000) et implémenté dans SIAME sur la figure 5.4-12 et la figure 5.4-13 respectivement pour la Composition B et l'octoviton. Figurent également les diagrammes de phase où la taille des agglomérats est prise en compte (Viecelli & Ree, 2000).

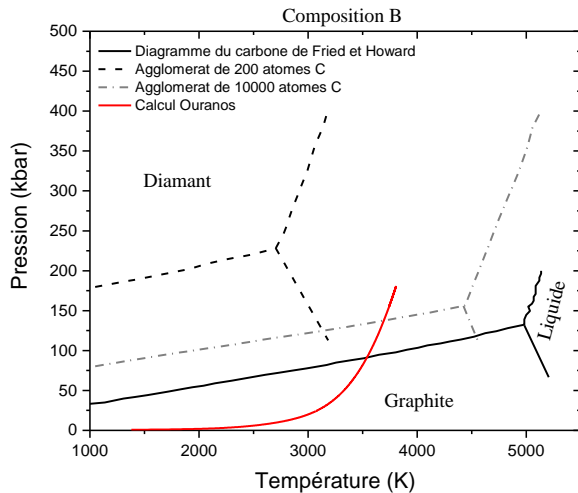


Figure 5.4-12 $P(T)$ des produits de détonation de la Composition B dans le diagramme de phase du carbone et des nanoparticules de carbone

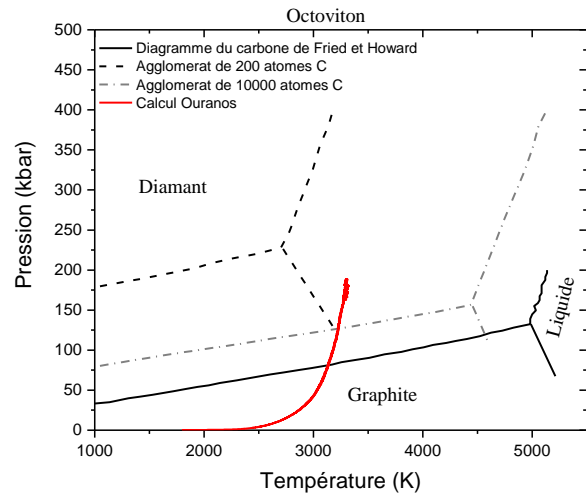


Figure 5.4-13 $P(T)$ des produits de détonation de l'octoviton dans le diagramme de phase du carbone et des nanoparticules de carbone

Le diamètre nanométrique des particules de carbone qui se forment lors de la détonation d'explosifs correspond à des agglomérats de 1000 (~ 1 nm) à plus de 10 000 atomes (~ 4 nm). En considérant le diagramme de Fried et Howard (Fried & Howard, 2000), si du carbone solide est présent parmi les produits de la Composition B pour des températures entre 3500 et 4000 K, il serait sous la phase diamant. En revanche, d'après le diagramme des agglomérats de 10 000 atomes, le carbone solide présent dans les produits de la Composition B serait sous la phase diamant pour des couples (P,T) dont la pression varie de 140 à 180 kbar et une température comprise entre 3700 et 3800 K. Le carbone est sous forme graphite pour des températures plus faibles. Pour l'octoviton, le carbone solide serait du diamant de (188 kbar – 3300 K) à (125 kbar – 3220 K).

Ayant un doute sur la phase de carbone présente au sein des produits de détonation, les deux cas seront considérés lors de la modélisation du fond continu observé sur les spectres. Nous tenterons de discriminer si le rayonnement provient des particules de diamant ou de celles en graphite.

5.4.2 Caractérisation optique du diamant et du graphite

Nous nous intéressons dans cette partie au fond continu constaté entre 650 et 750 nm sur les spectres d'émission réalisés dans l'hélium comprimé à 2 bar. Nous faisons ici l'hypothèse que l'origine de ce fond continu est liée au rayonnement des particules de carbone solide. De façon analogue à l'analyse spectrale menée lors de la déflagration, la modélisation de ce continuum permet d'obtenir la température et la fraction volumique des particules de carbone présentes dans les produits de détonation. Le carbone qui se forme lors de la détonation de la Composition B se présente sous la forme de particules dont le diamètre est initialement de 5 nm (Ten, *et al.*, 2014; Reeves, *et al.*, 2017). Le paramètre de taille de ces particules, x , rapport entre la taille des particules et la longueur d'onde est compris entre 0,02 et 0,04 dans le domaine du visible. Le régime de diffusion moléculaire est donc celui de la diffusion dépendante. Cependant, nous considérerons un problème, décrit par la diffusion

de Rayleigh, où les particules n'interagissent pas entre elles. Dans le cadre de cette approximation, l'épaisseur de la couche de produits de détonation qui rayonne est à déterminer. Les mesures de spectres d'émission des produits de détonation du nitrométhane ont montré que c'est une couche d'épaisseur constante à l'arrière de l'onde de détonation qui émet, cette épaisseur est fixée à 8 mm dans la thèse de V. Bouyer (Bouyer, 2002) et nous avons repris cette valeur.

5.4.2.1 Propriétés optiques des nanodiamants

Les particules de diamant formées par détonation d'un explosif ont un diamètre de l'ordre du nanomètre. L'indice optique choisi ici est celui des nanodiamants (cf. figure 5.4-14) identifiés dans des poussières issues de chondrite carbonées (Mutschke, *et al.*, 2004).

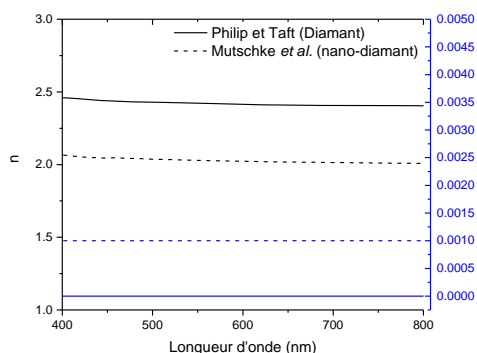


Figure 5.4-14 Indice optique du diamant (Philip & Taft, 1964) et des nanodiamants (Mutschke, *et al.*, 2004)

Ces diamants météoritiques ont une taille avoisinant les 2 nm ce qui équivaut à un agglomérat de 1000 à 2000 atomes de carbone. Ces particules sont donc susceptibles de s'être formées pour des conditions de pression et température similaires aux nanodiamants issus des détonations des explosifs solides. Dans l'objectif de confirmer l'approximation de Rayleigh, la théorie de Mie explicitée dans le chapitre 1 est appliquée pour évaluer l'influence du diamètre des particules et de la fraction volumique sur l'émissivité d'une couche de 8 mm contenant du diamant.

5.4.2.1.a Influence du diamètre des particules de nanodiamant sur l'émissivité

La théorie de Mie est appliquée pour des particules sphériques dont le diamètre est compris entre 5 et 100 nm dans une couche de 8 mm d'épaisseur. Les émissivités correspondant à ces différents diamètres sont illustrées figure 5.4-15 pour une fraction volumique de $1,0 \times 10^{-3}$ et de $1,0 \times 10^{-4}$.

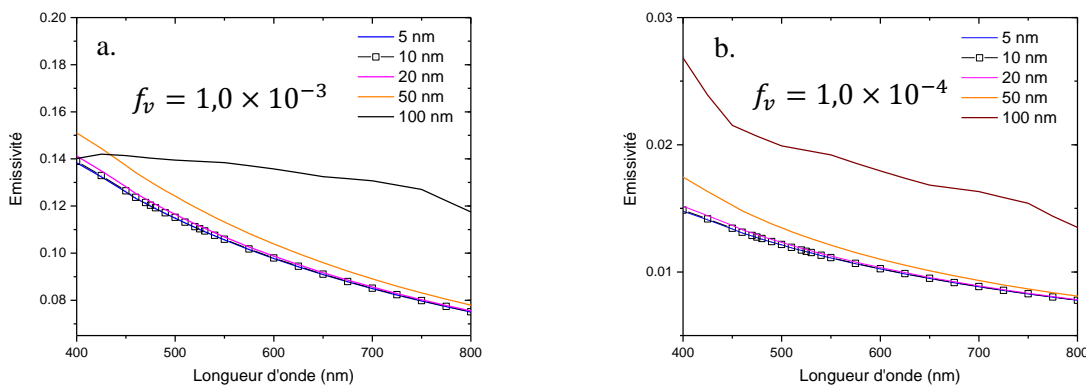


Figure 5.4-15 Emissivité des particules de diamant en fonction du diamètre des particules et de la fraction volumique a) $f_v = 1 \times 10^{-3}$, b) $f_v = 1 \times 10^{-4}$

L'émissivité est donc indépendante du diamètre des particules jusqu'à 20 nm. Cependant, elle est multipliée par un facteur 6 ou 8 entre les fractions volumiques $1,0 \times 10^{-4}$ et $1,0 \times 10^{-3}$. Les tailles de particules de carbone mesurées par micro-synchrotron pour un mélange RDX/TNT n'excèdent pas 7 nm (Ten, *et al.*, 2012) ; le diamètre des particules produites par la détonation de l'octoviton est supposé similaire. Ainsi, il n'y aura pas d'influence du diamètre des particules de graphite sur l'émissivité ce qui justifie l'approximation de Rayleigh.

5.4.2.1.b Influence de la fraction volumique sur le calcul du coefficient d'absorption des nanodiamants

La fraction volumique de carbone graphite varie de $1,0 \times 10^{-5}$ à 0,2 au cours de la détente isentropique des produits de la Composition B. Dans le cadre de l'approximation de Rayleigh, rappelons que le coefficient d'absorption, k_λ , se met sous la forme :

$$k_\lambda = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} \frac{6\pi f_v}{\lambda}$$

L'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la fraction volumique de nanodiamant est illustrée figure 5.4-16. Pour un milieu homogène avec une température constante à l'arrière de l'onde de choc dans un milieu transparent dans le domaine visible, nous avons vu dans la partie 5.3.5.2.a que l'expression de l'irradiance peut se mettre sous la forme suivante :

$$I_\lambda(l) = I_\lambda^0(T_f) (1 - e^{-K_\lambda \Delta x})$$

où I_λ^0 est la fonction de Planck et Δx est la profondeur de visée.

Si nous considérons une épaisseur de produits de détonation de 8 mm à 3700 K, les évolutions de l'irradiance émise en fonction de la fraction volumique de carbone diamant sont représentées figure 5.4-17.

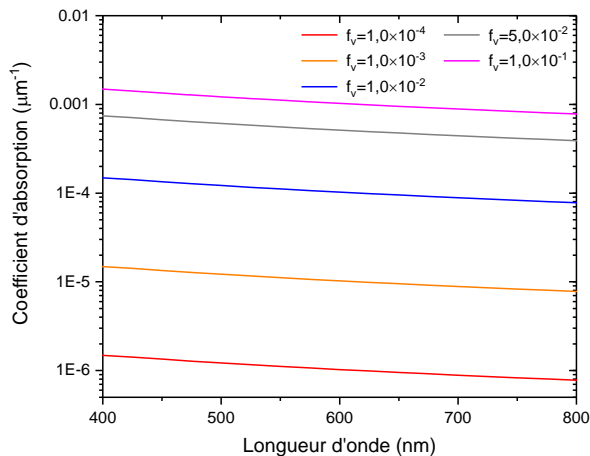


Figure 5.4-16 Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la fraction volumique de diamant

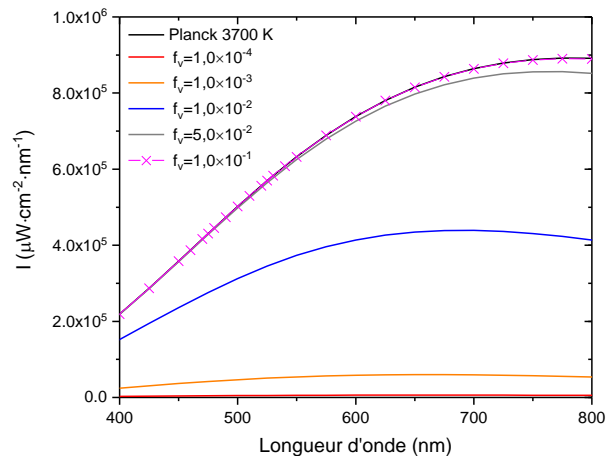


Figure 5.4-17 Evolution de l'irradiance émise par une couche de produits à 3700 K en fonction de la fraction volumique de carbone diamant

Ainsi, à partir d'une fraction volumique de l'ordre de 10^{-1} , le profil d'irradiance obtenu est celui du corps noir. Nous serons en mesure de déterminer un ordre de grandeur de fraction volumique seulement si cette dernière est inférieure à 1×10^{-1} .

5.4.2.2 Propriétés optiques du graphite

5.4.2.2.a Choix de l'indice optique du graphite

Dans le cas de la diffusion de Rayleigh, la diffusion des particules de carbone s'apparente à de l'absorption et le coefficient d'extinction monochromatique est donc égal au coefficient d'absorption monochromatique. Le coefficient ne dépend que de la fraction volumique et de l'indice optique. Cependant, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.6.3.1.a, nous sommes confrontés à une dispersion des valeurs citées dans la littérature pour l'indice optique des suies illustrée figure 5.4-18 (Lee & Tien, 1980; Dalzell & Sarofim, 1969; Chang & Charalampopoulos, 1990). Cette dispersion peut être liée à une variation de la nature des suies ou de la méthode de mesure qui diffère selon les auteurs.

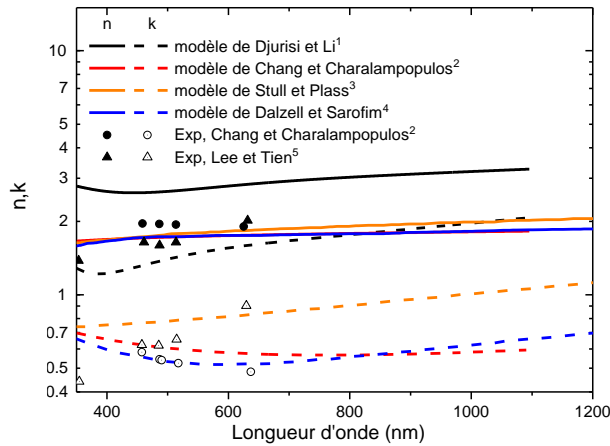


Figure 5.4-18 Indices optiques des suies (1. (Djurisi & Li, 1999) 2. (Chang & Charalampopoulos, 1990) 3. (Stull & Plass, 1960) 4. (Dalzell & Sarofim, 1969) 5. (Lee & Tien, 1980))

Les particules de carbone formées par la détonation d'explosifs solides sont ici considérées comme des particules de graphite pur. Par conséquent, nous préférons utiliser les relations de Lorenz Drude (eq. 5.4-1 et eq. 5.4-2) avec les paramètres du graphite (Djurisi & Li, 1999) pour le calcul de l'indice optique.

$$n^2 - k^2 = 1 + \frac{F_c \gamma}{g_c^2 + \omega^2} + \sum_j \frac{F_j (\omega_j^2 - \omega^2) \gamma}{(\omega_j^2 - \omega^2) + \omega^2 g_j^2} \quad \text{eq. 5.4-1}$$

$$2nk = \frac{F_c g_c \gamma}{\omega (g_c^2 + \omega^2)} + \sum_j \frac{F_j g_j \omega \gamma}{(\omega_j^2 - \omega^2) + \omega^2 g_j^2} \quad \text{eq. 5.4-2}$$

où n et k sont les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe. Les paramètres $F_c, F_j, \gamma, \omega, g_c, g_j$ du modèle sont donnés par Djurisi (1999).

5.4.2.2.a Influence du diamètre des particules sur l'émissivité

Puisque le diamètre des particules de graphite est considéré nanométrique, l'influence de la taille des particules sur l'émissivité est étudiée dans cette partie. La théorie de Mie est appliquée pour des particules sphériques dont le diamètre est compris entre 5 et 100 nm dans une couche de 8 mm d'épaisseur. Les émissivités correspondant à ces différents diamètres sont illustrées figure 5.4-19 pour deux fractions volumiques.

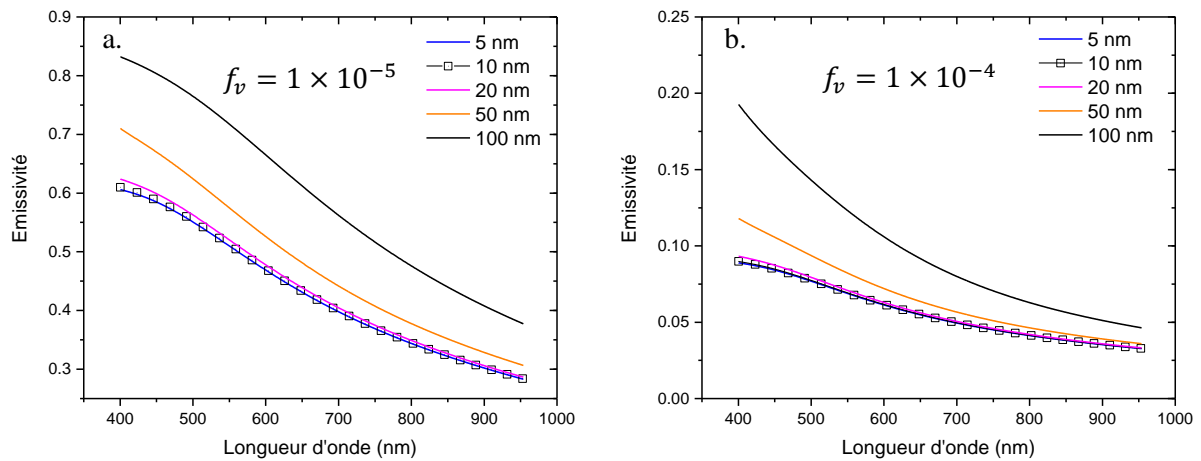


Figure 5.4-19 Emissivité des particules de graphite en fonction du diamètre des particules et de la fraction volumique a) $f_v = 1 \times 10^{-5}$, b) $f_v = 1 \times 10^{-6}$

Comme pour les particules de diamant, l'émissivité est indépendante du diamètre des particules jusqu'à 20 nm. Ainsi, les particules ayant un diamètre moyen inférieur à 10 nm (Ten, *et al.*, 2012), il n'y aura pas d'influence du diamètre sur l'émissivité. Cependant, cette dernière est fortement dépendante de la fraction volumique car multipliée par un facteur 6 ou 8 entre les fractions volumiques $1,0 \times 10^{-6}$ et $1,0 \times 10^{-5}$. L'approximation de Rayleigh est également justifiée dans le cas des particules de graphite.

5.4.2.2.b Influence de la fraction volumique sur le calcul du coefficient d'absorption

L'évolution du coefficient d'absorption des produits en fonction de la fraction volumique de carbone solide est tracée figure 5.4-20. Si nous considérons une épaisseur de produits de détonation de 8 mm à 2500 K et 3500 K, les évolutions de l'irradiance émise en fonction de la fraction volumique de carbone sont représentées figure 5.4-21 et figure 5.4-22.

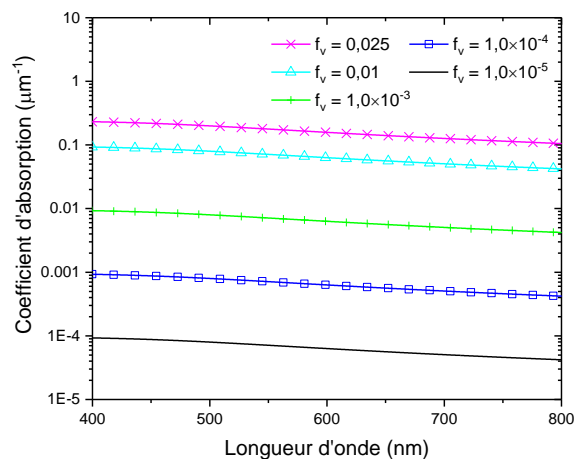


Figure 5.4-20 Evolution du coefficient d'absorption en fonction de la fraction volumique de carbone solide

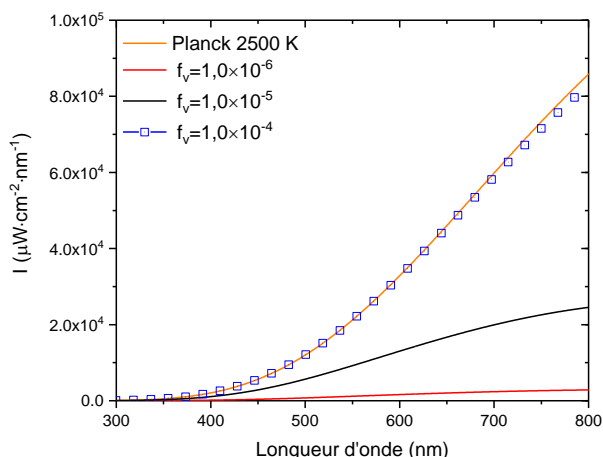


Figure 5.4-21 Evolution de l'irradiance en fonction de la fraction volumique de carbone solide émise d'une couche de produits à 2500 K

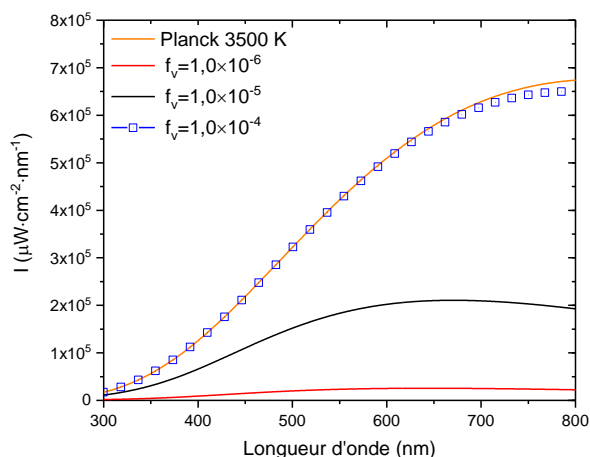


Figure 5.4-22 Evolution de l'irradiance en fonction de la fraction volumique de carbone solide émise d'une couche de produits à 3500 K

A partir d'une fraction volumique de l'ordre de 10^{-4} , le profil d'irradiance obtenu est celui du corps noir. Nous pouvons donc déterminer une fraction volumique de carbone à partir des spectres seulement si cette dernière est inférieure à $1,0 \times 10^{-4}$. D'après le paragraphe 5.4.1.2, cette dernière n'est inférieure à $1,0 \times 10^{-4}$ que pour des températures comprises entre 3560 K et 3500 K pour les calculs BKWG. Avec la calibration BKWC, cet intervalle est [2500 K – 2550 K].

5.4.3 Modélisation du fond continu émis par le carbone solide

5.4.3.1 Modèles à plusieurs couches

Le milieu des produits de détonation n'étant pas homogène en température, le rayonnement de celui-ci est modélisé en divisant le milieu en plusieurs couches homogènes (cf. figure 5.3-25). Le fond continu du spectre est la somme des contributions en rayonnement de ces différentes tranches. L'équation du transfert radiatif pour un milieu semi transparent ne possède pas de solution analytique exacte. L'ensemble des termes et fonctions utilisés dans cette partie est détaillé dans le paragraphe 5.2. La méthode à deux flux décrite dans la thèse de R. Boulanger (Boulanger, 1999) est utilisée ici pour fournir une solution approchée de l'équation du transfert radiatif. Rappelons que le problème thermique peut se résumer au système suivant :

$$A_j^+ \cdot L_{i-1}^+ + B_j^+ \cdot L_i^+ + C_j^+ \cdot L_{i-1}^- + C_j^+ \cdot L_i^- = D_j^+$$

$$A_j^- \cdot L_{i-1}^+ + A_j^- \cdot L_i^+ + B_j^- \cdot L_{i-1}^- + C_j^- \cdot L_i^- = D_j^-$$

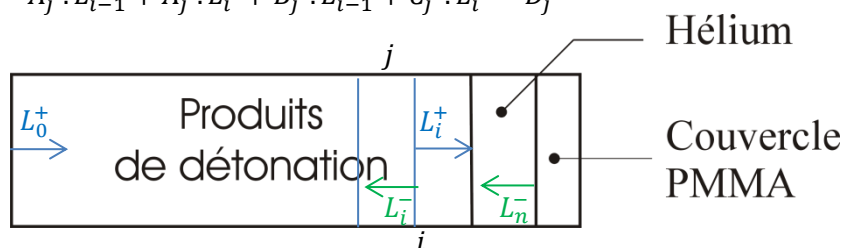


Figure 5.4-23 Discretisation spatiale du milieu des produits de détonation

Pour résoudre ce système, le flux est considéré nul aux extrémités. Les termes L_0^+ et L_n^- sont affectés d'une valeur nulle car l'épaisseur de produits considérée masque le rayonnement des produits situés en amont et le flux réfléchi par le couvercle en PMMA est considéré négligeable devant celui émis par les produits et par l'hélium.

Nous sommes en présence d'un milieu contenant à la fois du gaz et des particules, le caractère négligeable de l'absorption des produits de détonation gazeux est évalué dans le prochain paragraphe. Les espèces gazeuses de la composition chimique des produits de détonation de la Composition B calculée avec le code SIAME à l'état de Chapman-Jouguet sont considérées. Pour cette composition chimique, un calcul de spectre d'émission des raies de vibration et de rotation est effectué avec SIAME pour plusieurs épaisseurs optiques et pressions.

5.4.3.1.a Influence de la longueur du chemin optique

La luminance du mélange des produits de détonation est calculée avec le code SIAME (cf. figure 5.4-24) pour un chemin optique variant de 0,001 à 0,1 m. Les bandes d'émission observées sur la figure 5.4-24 sont celles de l'eau.

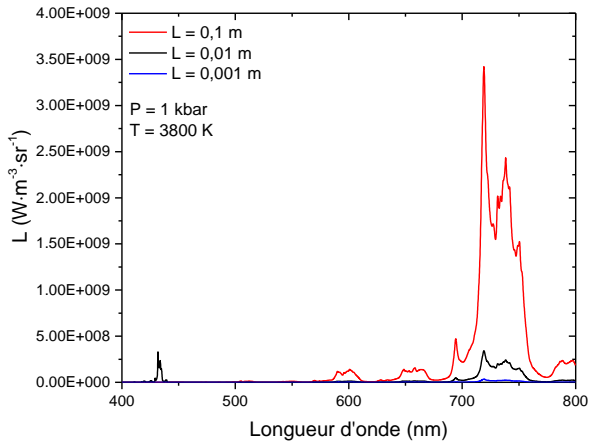


Figure 5.4-24 Influence du chemin optique sur le profil de luminance

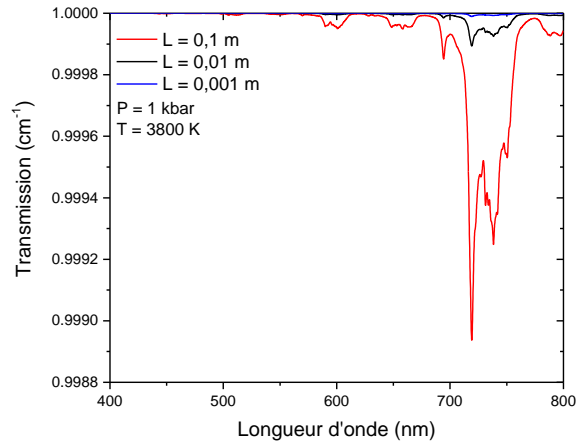


Figure 5.4-25 Transmission d'une couche de gaz de différentes épaisseurs

L'augmentation de la longueur du chemin optique implique une augmentation de l'énergie radiative. Typiquement, dans les produits de détonation, il est de 8 à 10 mm ce qui correspond à des valeurs très faibles de luminance dans le domaine du visible ($L < 5 \times 10^8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1}$). Par comparaison, pour une fraction volumique de graphite de 10^{-6} à 3800 K et 0,1 kbar, la luminance émise est supérieure à $1,0 \times 10^{12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1}$. La contribution du rayonnement des produits gazeux dans le domaine du visible est donc négligeable devant celui des particules de carbone.

5.4.3.1.b Influence de la pression

Les effets de la pression à épaisseur optique constante sont étudiés ici. Le chemin optique choisi est de 10 mm.

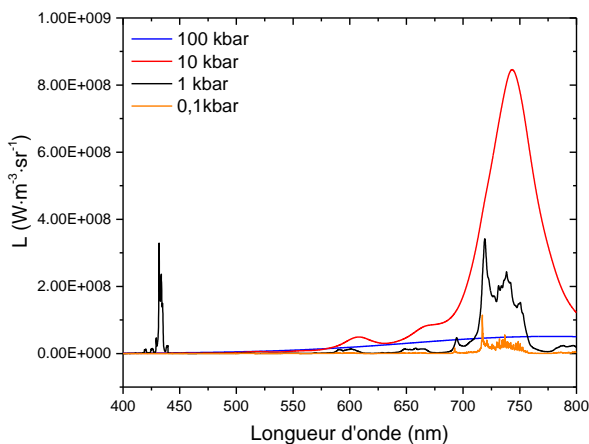


Figure 5.4-26. Influence de la pression sur le profil de luminance

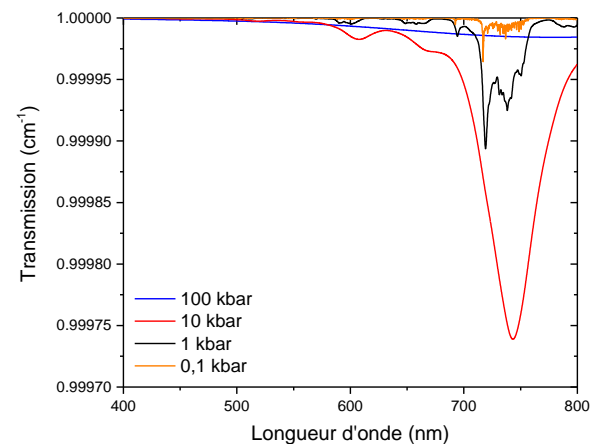


Figure 5.4-27 Transmission d'une colonne de gaz (sans particules) d'épaisseur 0,01 m en fonction de la pression

L'augmentation de la pression jusqu'à 10 kbar induit une augmentation assez importante de l'énergie radiative (cf. figure 5.4-26) mais la luminance reste inférieure à $10^9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1}$. Les espèces gazeuses peuvent être considérées comme transparentes puisque la transmission avoisine 1 (cf. figure 5.4-27).

5.4.4 Comparaison avec les spectres expérimentaux

Dans cette partie, le fond continu observé sur les spectres expérimentaux des produits de détonation de la Composition B et de l'octoviton avec de l'hélium initialement à 2 bar est supposé être dû au rayonnement des particules de carbone. Nous distinguerons les cas où ces particules sont sous la phase diamant ou graphite. Les spectres sont reproduits en ajustant les paramètres fraction volumique et température. Le profil de température considéré est celui calculé lors des simulations Ouranos du paragraphe 5.4.1.2. Ce dernier est discrétisé en plusieurs épaisseurs pour prendre en compte la variation de température au sein des produits de détonation. Afin d'étudier l'influence du nombre de couches, le profil de température est divisé avec un nombre de couches compris entre 1 et 8. Le deuxième paramètre qui est la fraction volumique de carbone est ajusté pour que la courbe résultant du modèle corresponde au signal expérimental. Les résultats issus du modèle à une couche de 8 mm avec des conditions homogènes (T, P, f_v) seront comparés avec le modèle à plusieurs tranches.

5.4.4.1 Composition B

5.4.4.1.a Rayonnement diamant

Le milieu des produits de détonation peut être discrétisé à partir du profil de température issu de la simulation numérique 1D lagrange. Rappelons que, dans cette configuration, les écarts relatifs moyens sur les vitesses de choc expérimentale et numérique sont de 6,0 %. Ces écarts sont encore acceptables et justifient l'utilisation de la température calculée par le code hydrodynamique pour reproduire les spectres. La composition chimique calculée avec SIAME et la calibration BKWG contient une fraction volumique de carbone solide comprise entre 0,03 et $1,10 \times 10^{-4}$ pour des températures supérieures à 3450 K. En-deçà de cette température, le diagramme de phase du carbone de la figure 5.4-12 montre que la phase diamant ne peut plus être présente. La discrétisation du milieu est donc effectuée à partir du point à cette température sur une profondeur de 8 mm. Pour ces ordres de grandeurs de fraction volumique, la transmission d'une tranche de 8 mm contenant des nanodiamants n'est pas nulle. L'influence de la discrétisation du milieu est étudiée en divisant ce dernier en 4 couches de 2 mm d'épaisseur (cf. figure 5.4-28) et en 8 couches de 1 mm d'épaisseur. Les températures moyennes associées à chaque épaisseur sont répertoriées dans la table 5.4-1. La fraction volumique de diamant associée à chaque couche est alors ajustée de façon à reproduire le fond continu expérimental constitué de 160 points de mesure. Les approximations du spectre expérimental par un modèle à une couche à 3800 K et les modèles à plusieurs couches sont illustrées figure 5.4-29.

Table 5.4-1 Températures moyennes des différentes épaisseurs du profil de température issu des simulations Ouranos

Couche	1	2	3	4	5	6	7	8
Température (K)	3712	3730	3744	3760	3777	3794	3718	3494
Couche	1	2	3	4				
Température (K)	3720	3750	3790	3600				

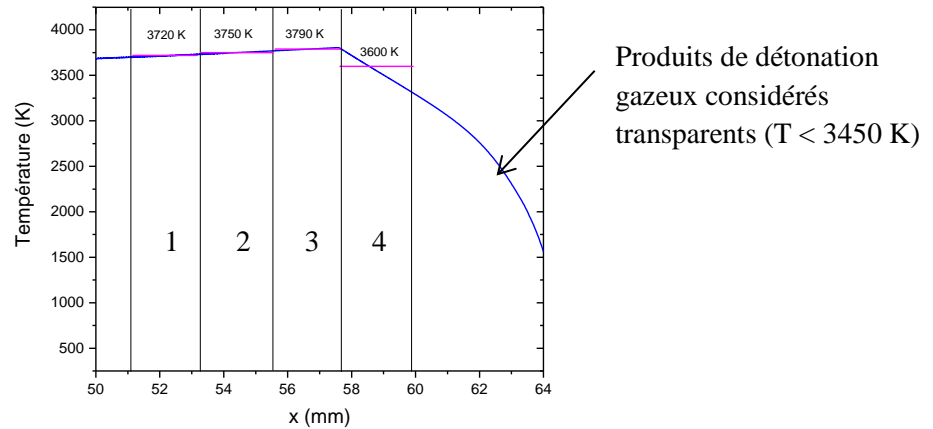


Figure 5.4-28 Discretisation du profil de température ($T > 3500$ K) en quatre couches de 2 mm d'épaisseur

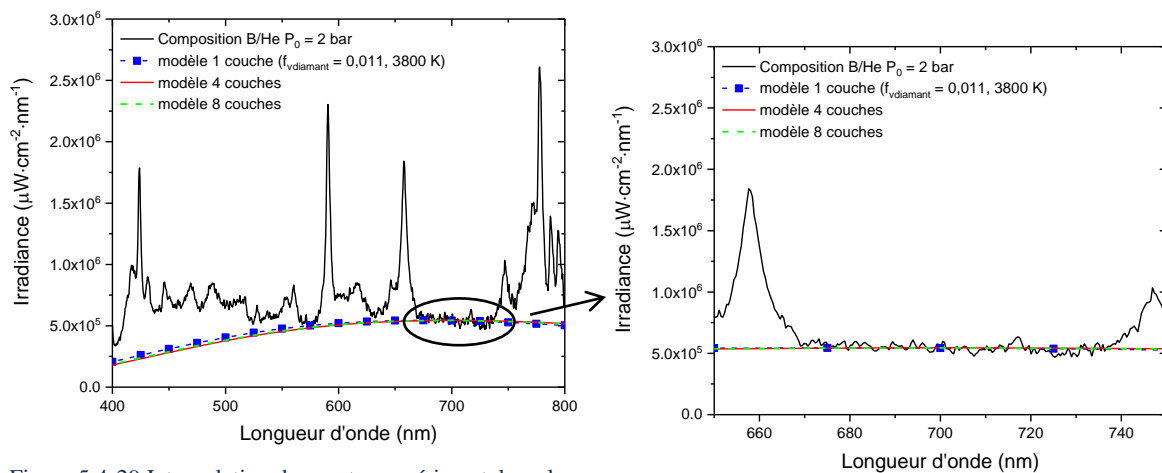


Figure 5.4-29 Interpolation du spectre expérimental par les deux modèles

L'approximation du spectre par le modèle à 4 couches conduit à une fraction volumique de nanodiamant égale à 0,014 pour les trois premières épaisseurs puis de 0,012 pour la dernière zone à 3600 K. Discretiser le milieu avec davantage de tranches fournit les mêmes ordres de grandeurs (*cf.* table 5.4-4). Le modèle ne considérant qu'une épaisseur de 8 mm à 3800 K permet d'aboutir à une fraction volumique de carbone solide de 0,011. Il est alors difficile de départager les trois modèles et nous pouvons conclure que c'est le rayonnement des couches aux températures les plus élevées ($T > 3600$ K) qui pilotent l'allure de la courbe.

Table 5.4-2 Fractions volumiques issues du modèle 8 couches

Couche	1	2	3	4	5	6	7	8
f_v	0,013	0,014	0,014	0,014	0,014	0,015	0,013	0,007

Les fractions volumiques calculées avec SIAME (BKWG) sont de 0,03 pour 3800 K et de 0,017 pour 3600 K, les écarts relatifs entre les valeurs de SIAME et celles des modèles sont de 50 %. Les écarts semblent importants mais les fractions volumiques sont du même ordre de grandeur.

5.4.4.1.b Rayonnement graphite

Rappelons que pour les conditions thermodynamiques régnant au sein des produits de détonation, la composition chimique calculée par SIAME contient une fraction volumique du carbone solide supérieure à 10^{-4} pour des températures supérieures à 3450 K. D'après BKWC, du carbone solide est présent jusqu'à 2500 K. Pour cette température, le diagramme de phase de la figure 5.4-12 indique que, le long de l'isentrope, la phase du carbone présente est celle du graphite. Dans ce cas, le profil de température est discrétisé à partir du point à la température de 2500 K. Pour des fractions volumiques de graphite de l'ordre de 10^{-4} , la transmission d'une couche est nulle. Discrétiser le profil de température en un nombre important de tranches semble alors superflu mais ne sachant pas si les fractions volumiques de graphite expérimentale et numérique correspondent, le profil est divisé en 8 épaisseurs de 1 mm ou 2 couches de 4 mm (cf. figure 5.4-30 et figure 5.4-31). Les températures moyennes associées à chaque épaisseur sont répertoriées dans la table 5.4-3. L'approximation du spectre expérimental par un modèle à une couche à 3800 K et les modèles à deux ou huit tranches est illustrée figure 5.4-32.

Table 5.4-3 Températures moyennes des différentes épaisseurs

Couche	1	2	3	4	5	6	7	8
Température (K)	3777	3780	3780	3610	3405	3175	2928	2575
Couche	1	2						
Température (K)	3743	3100						

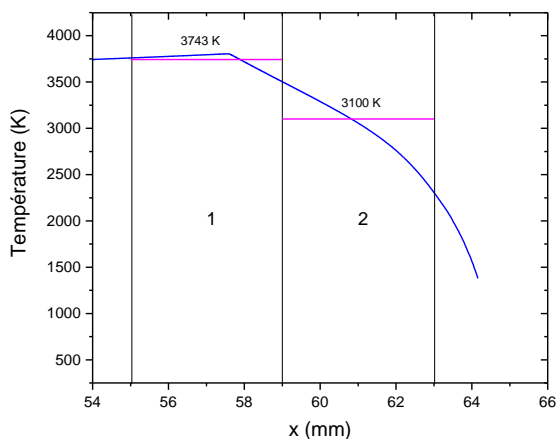


Figure 5.4-30 Discretisation du profil de température en deux couches

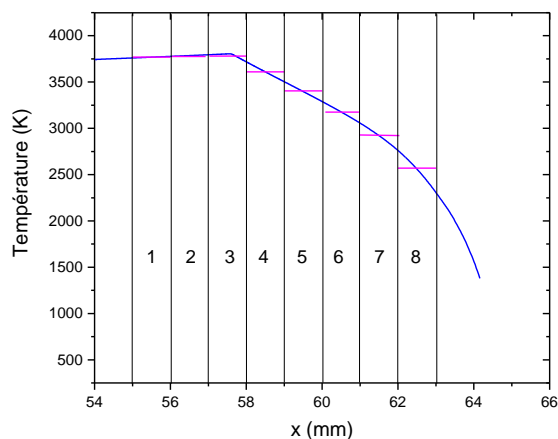


Figure 5.4-31 Discretisation du profil de température en huit couches

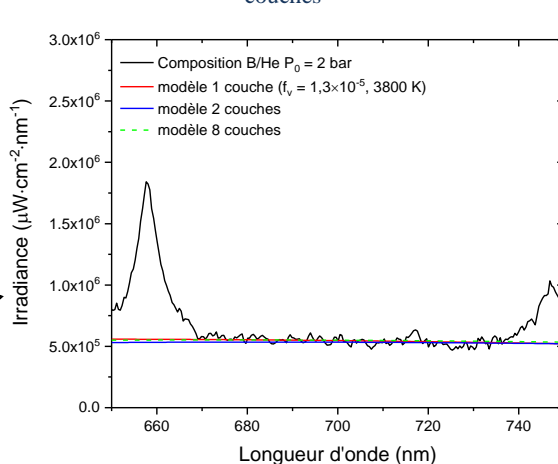
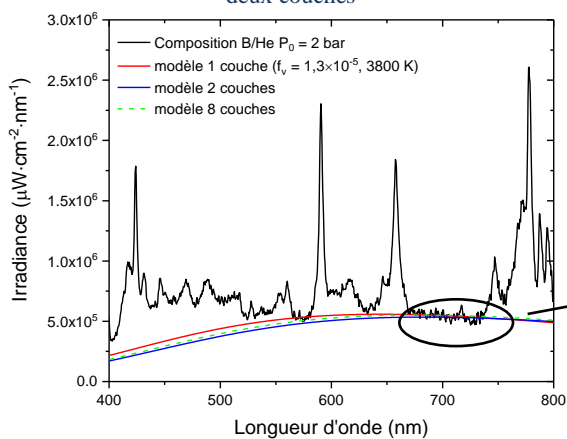


Figure 5.4-32 Interpolation du spectre expérimental par les deux modèles

Le modèle à deux couches conduit à une fraction volumique de graphite égale à $5,5 \times 10^{-5}$ et $3,0 \times 10^{-6}$ respectivement pour la couche à 3743 K et 3100 K. Là encore, discrétiser le milieu avec davantage de tranches fournit les mêmes ordres de grandeurs (cf. table 5.4-4). Une discrétisation en deux voire une couche suffit.

Table 5.4-4 Fractions volumiques issues du modèle 8 couches

Couche	1	2	3	4	5	6
f_v	$5,2 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
Couche	7	8				
f_v	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$				

Ces modèles ne reproduisent pas les valeurs calculées avec SIAME (BKWC) qui prévoit une fraction volumique de l'ordre de 10^{-2} pour ces deux températures. Si l'origine du fond continu est due au rayonnement des particules de graphite, les ordres de grandeurs de la fraction volumique expérimentale et numérique ne correspondent pas.

5.4.4.2 Octoviton

La calibration BKWG, de SIAME, ne prévoit pas de carbone solide dans les produits de détonation de l'octoviton pour les conditions thermodynamiques calculées lors des simulations hydrodynamiques. La fraction volumique de carbone solide calculée avec la calibration BWC, non nulle pour des températures supérieures à 2950 K, est considérée dans cette partie. Notez que nous faisons l'hypothèse d'une origine du fond continu liée au rayonnement des particules de carbone mais que le profil courbé du fond continu obtenu ici pourrait également être dû au raccordement des ailes des raies à 658 nm et 747 nm (cf. figure 5.4-33).

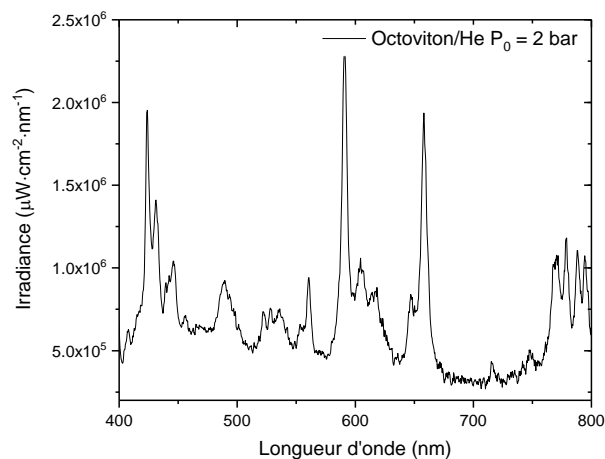


Figure 5.4-33 Spectre d'émission enregistré lors de la détente des produits de l'octoviton dans de l'hélium initialement à 2 bar

Rappelons que les écarts relatifs moyens entre les vitesses de choc expérimentale et numérique sont de 13,1 %. Les conditions thermodynamiques calculées au sein des produits peuvent alors être très différentes de celles de l'expérience et le profil de température numérique peut être remis en cause. Ce dernier est tout de même utilisé et discrétisé à partir du point à 2950 K en 4 couches de 2 mm (cf. figure 5.4-34) et 2 couches de 4 mm (cf. figure 5.4-35).

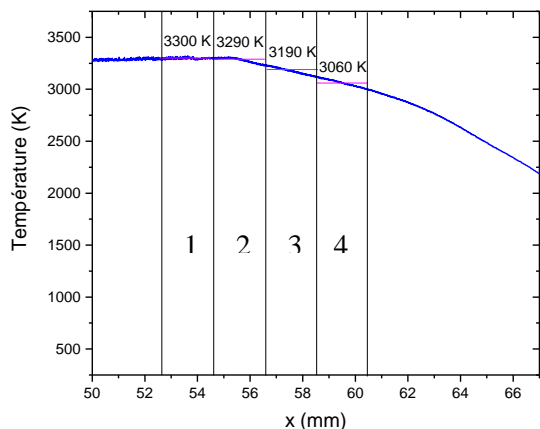


Figure 5.4-34 Discretisation du profil de température en quatre couches

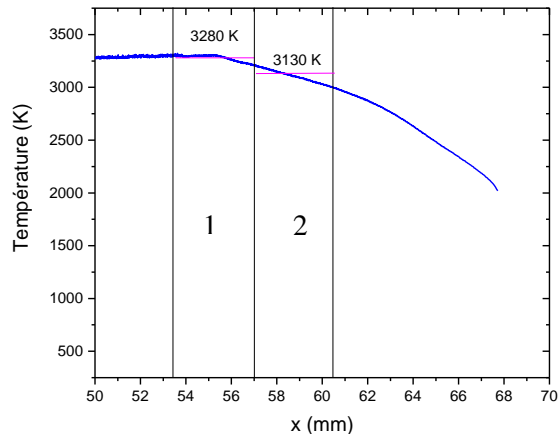


Figure 5.4-35 Discretisation du profil de température en deux couches

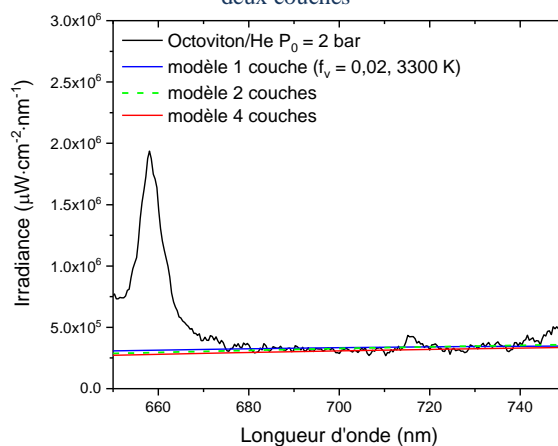
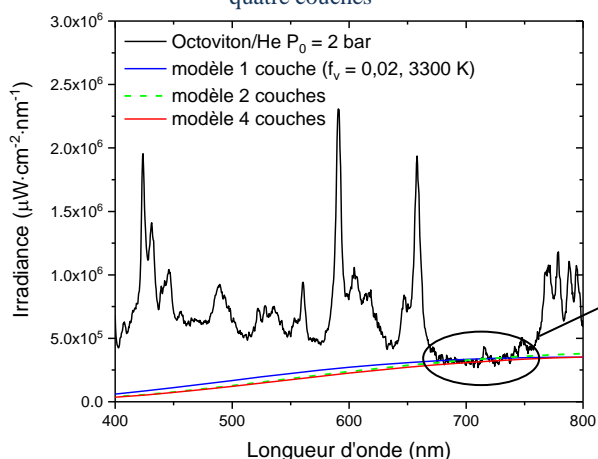


Figure 5.4-36 Approximation du spectre expérimental par les deux modèles

Cette approximation conduit à une fraction volumique de diamant égale à 0,02 pour une épaisseur de 8 mm à 3300 K. Le modèle à 2 couches conduit à une fraction volumique de 0,05. La discrétisation en quatre zones conduit à des valeurs de 0,04 pour les 3 premières épaisseurs et 0,03 pour la dernière couche à 3060 K soit un tiers des fractions volumiques de carbone solide calculées par SIAME et la calibration BKWC. Ainsi, si le fond continu observé est lié au rayonnement de particules de diamant, les ordres de grandeurs de la fraction volumique de carbone solide calculée avec le code correspondent à ceux déterminés expérimentalement.

Nous considérons maintenant le rayonnement de particules de graphite réparties dans une couche de 8 mm. Nous considérons les mêmes discrétisations du profil de température que précédemment. L'approximation du spectre expérimental par le modèle à une couche à 3300 K est, là encore, comparée aux modèles à plusieurs couches figure 5.4-37.

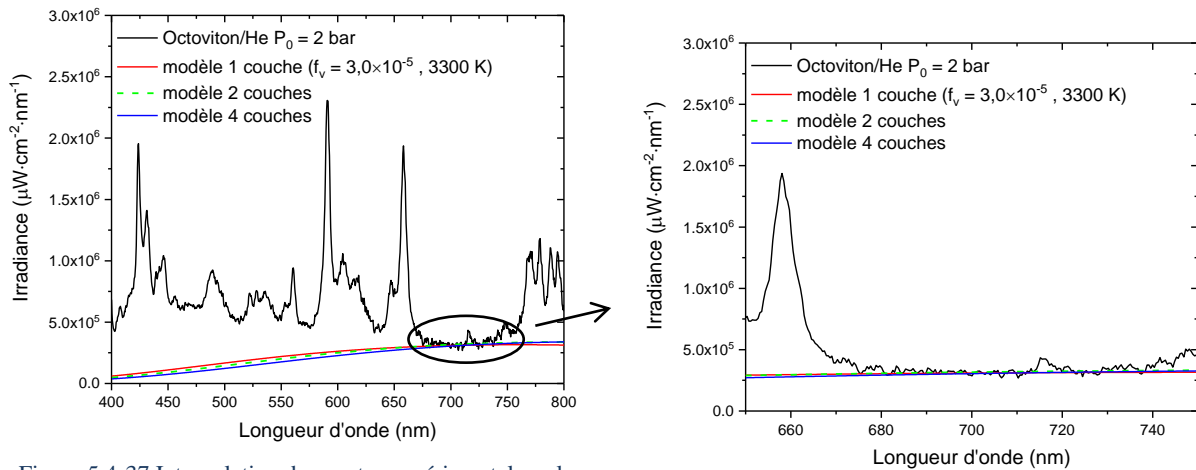


Figure 5.4-37 Interpolation du spectre expérimental par les deux modèles

Quel que soit le nombre de couches considéré, le spectre est approché par les courbes pour une fraction volumique de graphite de l'ordre de 5×10^{-5} . Ainsi, si le fond continu observé est lié au rayonnement des particules de carbone graphite, les valeurs de fraction volumique déterminées expérimentalement ne correspondent pas à celles calculées (de l'ordre de 10^{-1}) avec SIAME et la calibration BKWC.

5.5 Synthèse

Les raies de l'hélium compliquent l'exploitation du fond continu, ces modèles ne permettent pas de discriminer avec certitude si le rayonnement provient de particules de carbone diamant ou graphite. Dans le cas des produits de détonation de la Composition B, les fractions volumiques obtenues tendent à privilégier un rayonnement provenant de particules de diamant et confirmerait donc le calcul SIAME sur la nature de la phase de carbone présente. La calibration BKWC semble surestimer les fractions volumiques de carbone avec des valeurs trois fois plus grandes que celles obtenues avec la calibration BKWG. Dans le cas de l'octoviton, la validité de l'équation d'état utilisée pour cette configuration peut être remise en cause. Le profil de température calculé peut par conséquent être éloigné de celui de l'expérience. D'autant du profil de températures pour l'octoviton (faute de modèle adapté pour ces pressions), il faudrait résoudre le problème inverse pour lequel on tente de déterminer les paramètres du modèle (fraction volumique et température) à partir de la mesure expérimentale (irradiance). La résolution du problème inverse se ramène à la minimisation d'une fonctionnelle coût qui calcule l'écart quadratique entre les données observées et les données calculées. Cette technique avait été appliquée par V. Bouyer sur un phénomène de transition choc vers détonation pour lequel le profil de température était connu (Bouyer, 2002). Ce problème revient à un problème d'optimisation. Nous n'avons pas eu le temps de définir la fonctionnelle à minimiser qui dépend du type de problème et de choisir la technique de résolution adéquate. La paramétrisation adaptée des quantités physiques est également un élément clé de ce type de modélisation et doit faire l'objet d'une analyse de sensibilité.

Conclusions et perspectives

L'objectif de ces travaux était de contribuer à la validation des équations d'état des produits de détonation utilisées dans le code de thermochimie SIAME et de l'équation d'état JWL implémentée dans le code hydrodynamique Ouranos. Les simulations thermochimiques utilisent l'équation BKW pour les produits gazeux et des équations Murnaghan ou Cowan pour les phases condensées. Le calcul des paramètres de la nouvelle calibration BKWG de SIAME est effectué plus rigoureusement que pour les autres calibrations BKWC ou BKWS. En effet, les paramètres des espèces gazeuses et condensés ont été calibrés séparément. Les covolumes des espèces gazeuses sont calculés à partir des caractéristiques de détonation d'explosifs ne produisant pas de particules solides dans l'état de détonation. La description du carbone solide est régie par quatre équations d'état qui permettent de distinguer les différentes phases du carbone. Cette spécificité de la calibration BKWG n'a pas d'influence dans le calcul des isentropes de détente des produits de détonation de la Composition B et de l'octoviton puisque l'emploi de la calibration BKWG ou BKWC conduit à des courbes *quasi* identiques. Cependant, les compositions chimiques des produits associées aux points thermodynamiques diffèrent suivant la calibration utilisée, notamment en termes de quantité de carbone solide prévue. La calibration BKWC prévoit, pour des conditions thermodynamiques identiques, plus de carbone solide que BKWG. Compte tenu des échelles de temps de l'ordre de la microseconde et des pressions et températures en jeu, il n'y a pas de données expérimentales sur la composition chimique des produits au cours de leur détente dans la littérature pour vérifier l'exactitude des calculs thermochimiques.

Afin de caractériser cette composition chimique et les effets de souffle, nous avons étudié la détente isentropique des produits des deux explosifs de la centaine de kilobars à quelques bars. Des essais appliquant la méthode d'adaptation d'impédance ont donc été menés pour acquérir simultanément de nouveaux points thermodynamiques et des informations sur la présence de carbone solide au sein des produits. Des cibles en PMMA ont tout d'abord été employées pour valider la méthode d'analyse du signal radio-interférométrique. Des cibles en hélium ont ensuite été utilisées pour détendre les produits de détonation en dessous de 10 kbar. L'emploi de l'hélium est justifié par le fait que son ionisation sous choc ne masque pas le rayonnement des produits de détonation situés en aval. Nous avons également appliqué la spectrométrie d'émission dans le domaine spectral du visible pour tenter d'observer le rayonnement des particules de carbone solide.

D'un point de vue expérimental, nous avons tenté d'apporter une analyse la plus complète possible des mesures obtenues. La radio-interférométrie a permis d'obtenir de nouveaux points thermodynamiques pour des pressions inférieures à 10 kbar.

Dans le cas des cibles denses, cette métrologie donne accès à l'évolution temporelle du déplacement de l'onde de choc dans la cible mais également à celle de la vitesse matérielle par application de la méthode des caractéristiques. Lorsque deux fréquences sont observées sur les interférogrammes, d'autres travaux récents dédiés à l'étude de la radio-interférométrie permettent aujourd'hui par une méthode indirecte d'accéder aux deux vitesses et de reproduire le signal expérimental.

Dans le cas des cibles gazeuses, la nature de la discontinuité sur laquelle est réfléchi le signal incident diffère suivant la pression initiale du gaz. Les évolutions temporelles de la trajectoire du choc sont mesurées dans des cibles en hélium initialement à des pressions inférieures à 2 bar. Les simulations hydrodynamiques semblent ensuite montrer que pour des pressions supérieures d'hélium,

la trajectoire de l'interface entre les produits de détonation et l'hélium est enregistrée. Il reste encore à déterminer l'influence de l'ionisation du gaz sur la réflexion du signal incident radio-interférométrique.

Pour chaque configuration, les interferogrammes permettent d'accéder aux valeurs moyennes de la célérité du choc et de la vitesse matérielle et permettent ensuite de calculer la pression moyenne grâce aux relations de saut. Nous avons mis en évidence que les équations implémentées dans SIAME et l'équation JWL utilisée dans les codes de simulation hydrodynamique sont adaptées pour reproduire les effets de poussée jusqu'à des pressions de l'ordre de 500 bar. Les écarts relatifs sont alors inférieurs à 10 % avec les données expérimentales. En effet, la calibration des paramètres de la JWL effectuée à l'aide de SIAME permet d'étendre le domaine de validité de ce type d'équation d'état par rapport au cas où les paramètres sont déterminés uniquement à partir des expériences de relèvement du cylindre. En-deça de 500 bar, des écarts relatifs supérieurs à 20 % avec les points expérimentaux sont constatés.

La radio-interférométrie a également été utilisée pour mesurer les célérités de détonation idéales CJ des octovitons de densité 1,49, 1,17 et 1,0. Ces résultats ont ensuite été confrontés à des calculs thermochimiques. Ils ont montré que l'utilisation de la calibration BKWG permet d'obtenir des résultats plus précis que les calibrations BKWC et BKWG sur une large gamme de porosité. Cependant, la simulation hydrodynamique de ces essais avec Ouranos n'a pas pu être réalisée car, à ce jour, il n'y a pas de modèle de cinétique chimique implémenté dans le code pour ces densités.

Regroupés dans un diagramme en coordonnées réduites (P/P_{CJ} , u/u_{CJ}), les points thermodynamiques obtenus le long de la détente isentropique des produits de détonation des explosifs CHON semblent être situés sur une courbe unique. Cette constatation de Cooper, l'avait conduit à établir deux expressions avec plusieurs paramètres ajustables valables respectivement pour deux gammes de pression distinctes. Cependant ces équations ne respectent pas le critère de convexité de l'énergie et aboutissent à des valeurs de coefficient polytropique inférieures à un. Nous avons alors établi une équation analytique ne possédant qu'un paramètre ajustable.

La première approche consistait à interpoler directement les courbes dans le plan (P-u) mais les équations obtenues n'aboutissent pas à une évolution physique du coefficient polytropique lorsque le volume spécifique tend vers le volume de compression maximale.

La seconde approche propose conjointement des expressions analytiquement intégrables pour les dérivées dp/dv et du/dv ; elle conduit à une expression du coefficient polytropique plus physique. L'évolution de cette grandeur le long de l'isentrope CJ est alors très voisine de celle calculée avec SIAME et ne pose plus le problème de divergence quand le volume spécifique tend vers le volume de compression maximal. Ces expressions, à un seul paramètre ajustable, permettent de reproduire les célérités de détonation et les vitesses de relèvement du cylindre avec une erreur inférieure à 5 % pour l'ensemble des explosifs CHON testés.

La transmission du front de détonation dans les cibles en hélium est accompagnée de la réflexion d'une détente de plusieurs kilobars dans les produits de détonation. L'hypothèse de l'équilibre thermochimique utilisée dans les codes de calcul thermochimique le long de l'isentrope a été étudiée via des simulations thermocinétiques réalisées avec la version gaz réel de CHEMKIN 2.0. Elles ont montré que les temps caractéristiques de la cinétique sont supérieurs à la microseconde pour des températures supérieures à 2500 K. Par conséquent, la possibilité d'utiliser l'équilibre thermochimique dépend de la nature des matériaux et de la vitesse à laquelle se détendent les produits de détonation. Pour nos configurations, dans le cas des cibles en PMMA, l'équilibre

thermochimique est vérifié en tout point de la détente. En revanche, dans le cas des cibles en hélium, la chimie semble devoir être figée pour des températures inférieures à 2000 K.

La spectrométrie d'émission mise en œuvre dans ces travaux a permis l'enregistrement de spectres très résolus spectralement au cours de la détente des produits. Ces derniers ont mis en évidence la présence de raies liées à l'ionisation des espèces gazeuses. L'observation de ces raies est possible grâce à une résolution spectrale inférieure à 2 nm. Cependant, la présence de ces raies complique l'exploitation du fond continu observé sur les spectres enregistrés lors de la détente des produits de détonation dans de l'hélium initialement à 2 bar.

Un modèle d'absorption a été étudié pour tenter de déterminer l'origine de ce fond continu. Le mélange de produits de détonation a été assimilé à un milieu semi-transparent. Une méthode de résolution à deux flux qui prend en compte la diffusion et le caractère non homogène en température du milieu a été implémentée pour résoudre l'équation du transfert radiatif. Les principales difficultés résident dans la méconnaissance du profil de température dans les produits puisque les pressions mises en jeu sont à la limite du domaine de validité de l'équation JWL. L'évolution de l'indice optique des particules de carbone solide pour des pressions comprises entre 1 et 100 kbar est également mal connue. Nous avons vu que les simulations thermochimiques prévoient la présence de diamant au sein des produits de détonation. Cependant, l'évolution du diagramme de phase des nanoparticules de carbone avec leur taille indique que la phase graphite peut également être présente pour les conditions thermodynamiques de nos expériences.

Nous avons alors distingué le rayonnement des deux phases du carbone dans le cadre de la modélisation. L'hypothèse d'un rayonnement lié au nanodiamants fourni des fractions volumiques du même ordre de grandeur que celles calculées avec SIAME. En revanche, dans l'hypothèse d'un rayonnement de nanoparticules de graphite pur, les fractions volumiques déterminées expérimentalement ne correspondent pas à celles calculées. Notons que les particules de carbone solides pourraient être constituées d'un cœur diamantaire et d'une surface graphitique. La prise en compte de cette configuration augmente le nombre de paramètres du modèle thermophysique des particules. Une estimation des incertitudes de ce modèle reste à faire.

Afin de simplifier l'exploitation des spectres, une visée latérale de la détente des produits de détonation permettrait, à condition que la détonation soit plane, de s'affranchir de la non homogénéité de la pression et de la température en fonction de la profondeur de visée. Des expériences complémentaires menées sur du nitrométhane permettraient de caractériser plus en détail le rayonnement du carbone présent dans les produits en fonction de l'état thermodynamique. Cet explosif présente l'avantage d'être transparent et ne nécessite donc pas le recours à un matériau inerte transparent pour visualiser dans le visible la détente des produits de détonation.

Enfin, concernant les essais de déflagration en phase gazeuse, la spectrométrie d'émission s'est révélée efficace pour identifier présence des suies et pour mesurer leur température. Pour ces essais, il semblerait que les suies se forment principalement au niveau de la paroi froide. De plus, les mesures de pression et de température des produits gazeux par spectrométrie infrarouge ont montré des écarts importants avec le calcul à volume constant réalisé avec le code SIAME qui ne prévoit pas de carbone solide. Ces écarts peuvent être expliqués par les pertes thermiques et la cristallisation du carbone solide au niveau de la paroi.

Ces travaux de thèse ont donc permis, grâce à l'acquisition de points thermodynamiques à des pressions inférieures à 10 kbar, de valider les équations d'état JWL et BKW des produits de détonation de la Composition B et de l'octoviton de densité 1,86 jusqu'à 500 bar. Les premiers spectres d'émission des produits de détonation au cours de leur détente dans de l'hélium ont été enregistrés.

Concernant la quantité de carbone présente dans les produits, les expériences n'invalident pas les prévisions des calculs SIAME. Aujourd'hui, le code permet de calculer, pour une colonne de produits de combustion avec des conditions thermodynamiques homogènes, l'émission des raies vibrationnelles et rotationnelles de certaines espèces gazeuses et du rayonnement des particules de graphite. La prise en compte de l'ionisation des gaz (raies électroniques), de la dissociation et des interactions entre les molécules dans la modélisation des spectres autoriserait l'exploitation de l'ensemble du spectre expérimental et non du seul fond continu.

Annexes

Annexe 1 Calcul théorique des covolumes

Le covolume d'une espèce est défini comme le volume occupé par la molécule en rotation autour de son centre de masse multiplié par un facteur. Fickett a introduit le facteur 10,46 pour reproduire le covolume du CO résultant de la calibration de l'ensemble des paramètres de l'équation d'état BKW à partir des célérités de détonation du RDX et du TNT et des différentes polaires de choc des espèces majoritaires des produits. Dans l'ouvrage de Mader (Mader, 1998), le modèle de rotation des molécules est utilisé pour estimer les covolumes. L'hypothèse de la rotation des molécules est supposée vraie, même pour les fortes densités car elles sont accompagnées de haute température favorisant la rotation.

L'expression du covolume k_i d'une espèce est alors :

$$k_i = 10,46 \frac{4}{3} \pi r^3$$

avec r le rayon du volume occupé par la molécule défini par :

$$r = r_{\text{liaison covalente}} + 2r_{\text{Van Der Waal}}$$

Les rayons des liaisons covalentes, $r_{\text{liaison covalente}}$, sont donnés par Herzberg (Herzberg, 1950) et les rayons de Van der Waal, $r_{\text{Van Der Waal}}$, sont fournis par Pauling (Pauling, 1960).

Table a1-1. Rayons des liaisons covalentes

N – F	1,37	C – F	1,317
C – N	1,17	C – Cl	1,988
Al – Cl	2,10	N – H	1,014
C ≡ O	1,1281	C = O	1,163
H – H	0,716	H – F	0,917
O – O	1,2074	H – Cl	1,275
N – N	1,094	C – C	1,54
H – F	0,917	C – H	1,093

Table a1-2 Rayons de Van der Waal

H	1,20	F	1,35
C	1,60	Cl	1,80
N	1,50	Al	2,00
O	1,40		

Annexe 2 Equation du transfert radiatif d'un milieu semi-transparent

Nous allons établir l'équation du transfert radiatif (ETR) pour le cas d'un milieu semi-transparent avec prise en compte de la diffusion. L'ensemble des étapes de la construction de cette équation sont détaillées dans l'ouvrage de *Howell et al.* (Howell, et al., 2011). L'interaction d'un rayon incident avec un milieu semi-transparent donne naissance aux phénomènes de réflexion, réfraction et diffraction qui sont directement dépendant des propriétés optiques des particules (taille, nombre etc.). Pour décrire ces transformations, isolons un élément de volume dV du milieu semi-transparent et établissons un bilan de puissance radiative à la traversée du volume. Nous allons considérer, d'une part, les variations, entre l'entrée d'abscisse x et la sortie d'abscisse $x + dx$, du flux traversant la section $d\Sigma$ de l'élément dV dans l'angle solide $d\Omega$. D'autre part, nous considérerons d'autres rayonnements, incidents au même endroit mais provenant de directions différentes u' de celles nous intéressant. Cette contribution de la diffusion au renforcement du rayonnement dans la direction u est qualifiée de gain liée à la diffusion. Il reste à introduire le phénomène d'émission au bilan de flux.

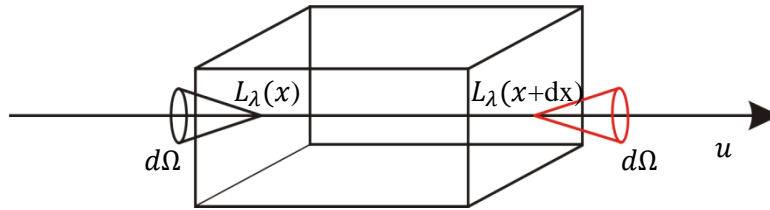


Figure a2-1. Bilan de puissance radiative à travers un élément de volume dV

Le terme $L_\lambda(x, \vec{u}, t)$ représente la luminance monochromatique à la longueur d'onde λ et à l'abscisse x suivant la direction u . $L_\lambda(x + dx, \vec{u}, t)$ représente la luminance monochromatique à la longueur d'onde λ et à l'abscisse $x + dx$.

Nous avons l'équation bilan (eq. a2-1):

$$\frac{DL_\lambda(x, \vec{u}, t)}{Dx} = \text{variation d'énergie} \quad \text{eq. a2-1}$$

En développant la dérivée totale et en notant que la divergence du vecteur \vec{u} est nulle, nous obtenons la formulation eq. a2-2:

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial L_\lambda(x, \vec{u}, t)}{\partial t} = - \frac{\partial L_\lambda(x, \vec{u}, t)}{\partial s} + \text{variation d'énergie} \quad \text{eq. a2-2}$$

Si l'on considère un milieu semi-transparent absorbant et diffusant, le terme $w_\lambda(s, \vec{u}, t)$ se décompose de la façon suivante :

variation d'énergie

= gain lié à l'émission – pertes liées à l'absorption + gain due à la diffusion
– pertes liées à la diffusion

- gain lié à l'émission = $\kappa_\lambda(x) \cdot L_\lambda^0(T(x))$
- pertes liées à l'absorption = $\kappa_\lambda(x) \cdot L_\lambda(x, \vec{u}, t)$
- gain dû à la diffusion : énergie radiative recueillie dans la direction u , dans l'angle solide $d\Omega$, due à la diffusion du rayonnement incident par la matière contenue dans le volume dV .

$$\text{gain dû à la diffusion} = \frac{\sigma_\lambda(x)}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} \Phi_\lambda(x, \vec{u}, \vec{u}') \cdot L_\lambda(x, \vec{u}, t) d\Omega'$$

où $\sigma_\lambda(x)$ est appelé coefficient local de diffusion monochromatique volumique (par analogie avec le coefficient d'absorption monochromatique volumique). La sommation sur 4π indique la collecte de tout le rayonnement en provenance de toutes les autres directions suivant \vec{u} . $\Phi_\lambda(x, \vec{u}, \vec{u}')$ est la fonction de phase. Elle permet d'estimer la probabilité pour qu'un faisceau incident dans l'angle solide $d\Omega'$ centré sur la direction \vec{u}' soit diffusé dans l'angle solide $d\Omega$ suivant la direction \vec{u} .

- pertes liées à la diffusion: diffusion du rayonnement dans toutes les directions autres que \vec{x} , par la matière contenue dans le volume dV . pertes liées à la diffusion: $\sigma_\lambda(x) \cdot L_\lambda(x, \vec{u}, t)$

Dans la pratique, le terme tenant compte de la variation de la luminance en fonction du temps est négligé devant les autres termes. L'ETR à l'état stationnaire, sous la formulation (eq. a2-3), est alors plus souvent utilisée :

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial L_\lambda(x, \vec{u}, t)}{\partial t} + \frac{\partial L_\lambda(x, \vec{u}, t)}{\partial x} =$$

eq. a2-3

$$\kappa_\lambda(x) \cdot L_\lambda^0(T(x)) - (\kappa_\lambda(x) + \sigma_\lambda(x)) \cdot L_\lambda(x, \vec{u}, t) + \frac{\sigma_\lambda(x)}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} \Phi_\lambda(x, \vec{u}, \vec{u}') \cdot L_\lambda(x, \vec{u}, t) d\Omega'$$

L'insertion dans le bilan du terme de renforcement par diffusion confère un caractère intégral à l'équation, qui est de ce fait qualifiée d'intégré-différentielle. En posant $\omega_\lambda(x) = \frac{\sigma_\lambda(x)}{\beta_\lambda(x)}$ l'albédo monochromatique traduisant la capacité du milieu à diffuser le rayonnement, l'équation (eq. a2-3) s'écrit alors :

$$\frac{1}{\beta_\lambda(x)} \frac{\partial L_\lambda(x, \vec{u})}{\partial s} + L_\lambda(x, \vec{u})$$

$$= (1 - \omega_\lambda(x)) \cdot L_\lambda^0(x, \vec{u}) + \frac{\omega_\lambda(x)}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} \Phi_\lambda(x, \vec{u}, \vec{u}') \cdot L_\lambda(x, \vec{u}) d\Omega$$

eq. a2-4

avec,

$\beta_\lambda(x)$, le coefficient monochromatique d'extinction $\beta_\lambda(x) = \kappa_\lambda(x) + \sigma_\lambda(x)$

L'ETR complète est donc de forme intégré-différentielle ; elle est directionnelle, spatiale et spectrale. Elle est, par conséquent, complexe à résoudre dans le cas le plus général. C'est pourquoi, certaines résolutions ne peuvent se faire sans négliger quelques-uns des processus optiques ou encore en considérant les propriétés des milieux semi-transparents homogènes sous certaines conditions.

Annexe 3 Transposition du plan $x - y$ dans le plan $y - t$

Un cercle de rayon 120 mm est considéré dans le plan $x - y$ (cf. figure a3-1). Afin de transposer ce cercle dans le diagramme $y - t$, l'instant pour lequel le point de coordonnée (x, y) atteint l'interface en (x', y') doit être déterminé. Pour cela, une vitesse de détonation constante D est supposée en fin d'échantillon (Annexe 4).

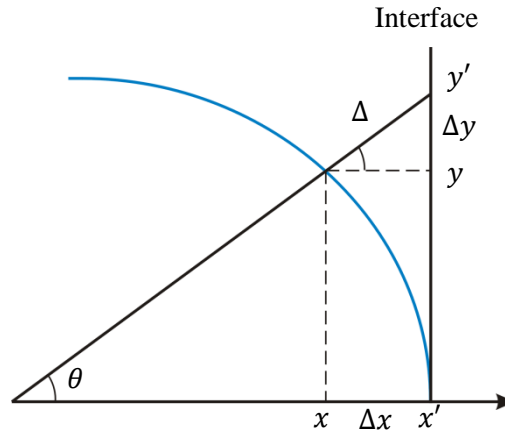


Figure a3-1. Cercle dans le plan $x - y$

Nous avons, $x' = r = 120$ mm.

Pour un y d'un point donné sur le cercle,

$$x = \sqrt{r^2 - y^2}$$

et,

$$\Delta x = r - x.$$

L'angle $\theta = \sin^{-1} \frac{y}{r}$, permet de déterminer Δy par :

$$\Delta y = \Delta x \tan \theta$$

Ainsi,

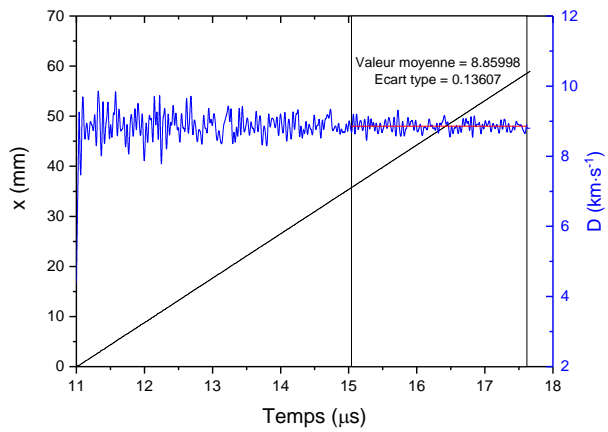
$$\Delta = \sqrt{\Delta y^2 + \Delta x^2}.$$

Enfin, le point de coordonnée (x, y) atteint l'interface en (x', y') au temps t calculé par :

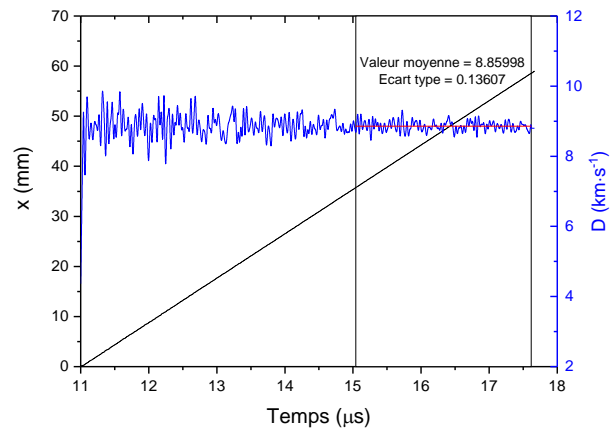
$$t = \frac{\Delta}{D}.$$

Annexe 4 Célérité de l'onde de détonations dans la Composition B et les octovitons

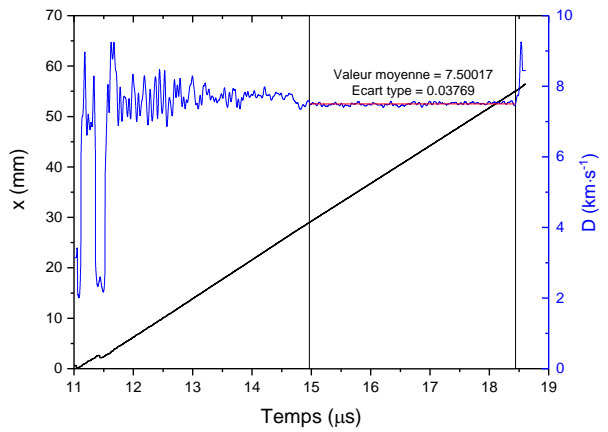
- Composition B



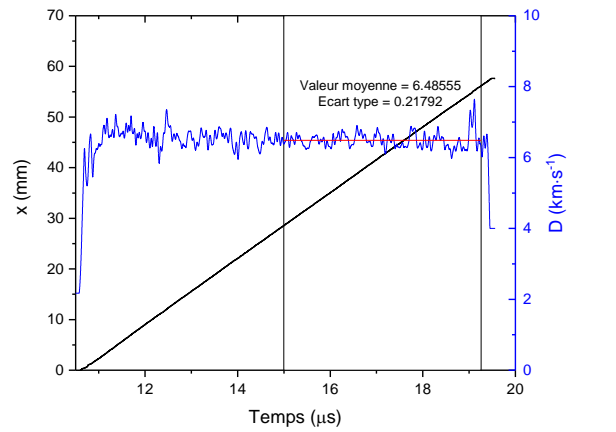
- Octoviton densité 1,86



- Octoviton densité 1,47

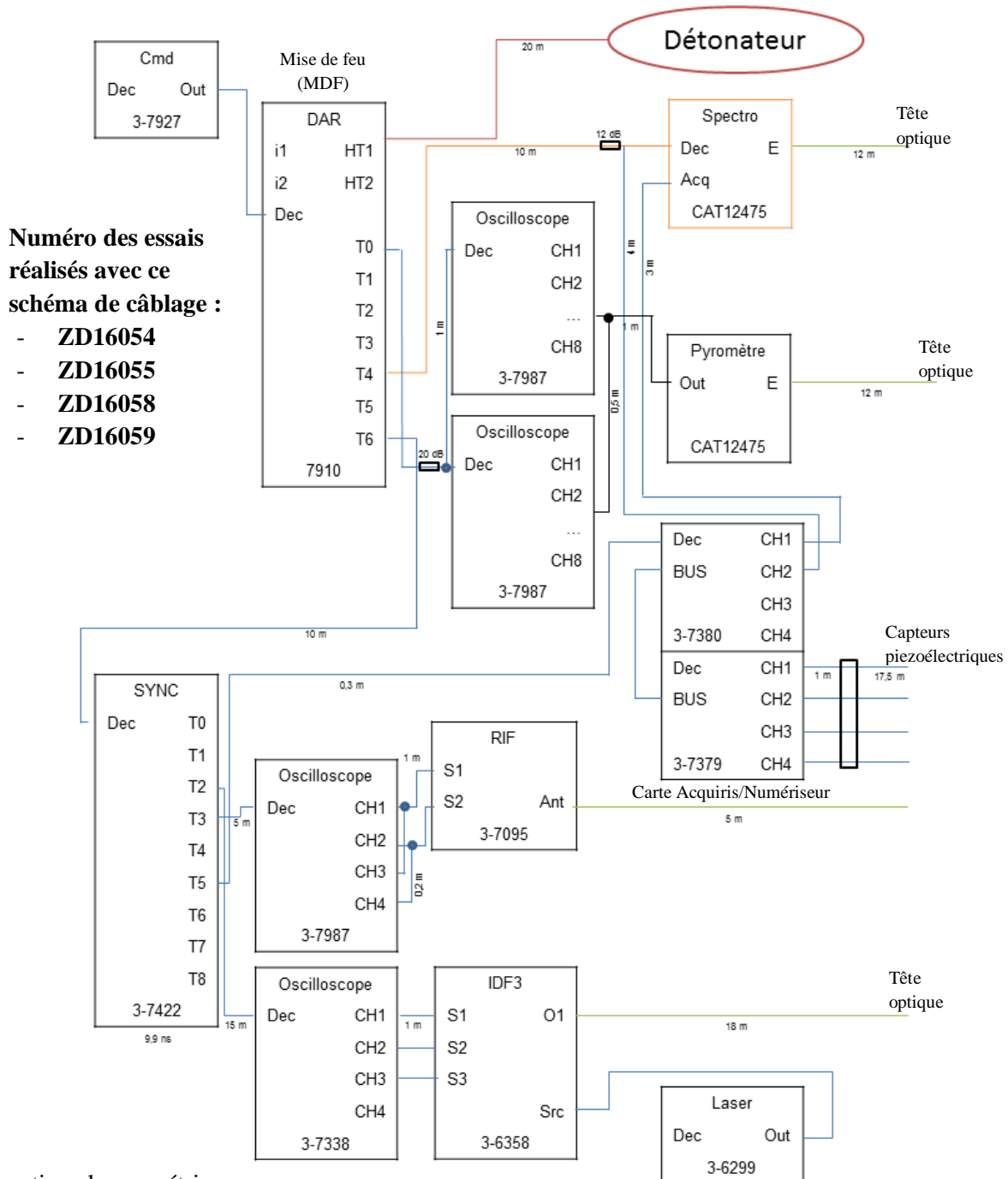


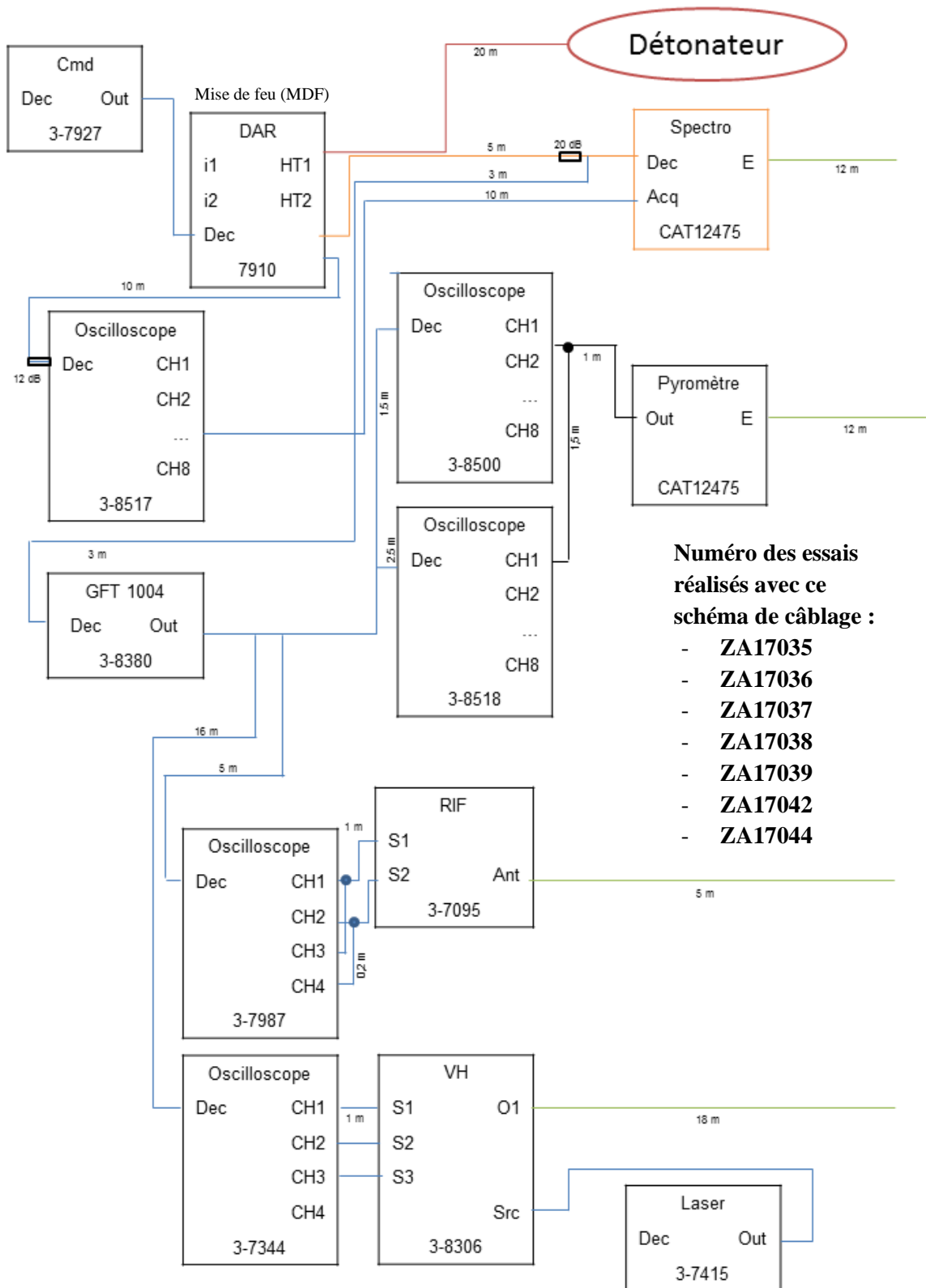
- Octoviton densité 1,19



Annexe 5 Schémas de câblage des essais

Les configurations de câblage des appareils de mesure utilisés pendant les essais sont illustrées dans cette annexe. Elles permettent le recalage chronométrique.





Correction chronométrique :

ZA17035-36-39-42-44	ZA17037 (MDF raccourcie : 3 m)	ZA17038 (MDF raccourcie : 6 m)
- RIF : + 2 ns	- RIF : - 14 ns	- RIF : - 29 ns
- Pyromètre : - 72 ns	- Pyromètre : - 86 ns	- Pyromètre : - 101 ns
- Spectromètre : - 105 ns	- Spectromètre : - 127 ns	- Spectromètre : - 142 ns

Annexe 6 Etalonnage des dispositifs optiques opérant dans le domaine spectral du visible

Etalonnage du spectromètre ISOPLAN 160

Deux étalonnages sont à effectuer, l'un est spectral pour déterminer l'erreur sur la position des raies d'émission et l'autre est un étalonnage en intensité.

L'étalonnage spectral est effectué à l'aide d'une lampe étalon discontinue mercure-néon/argon dont les raies sont identifiées sur la figure a6-1.

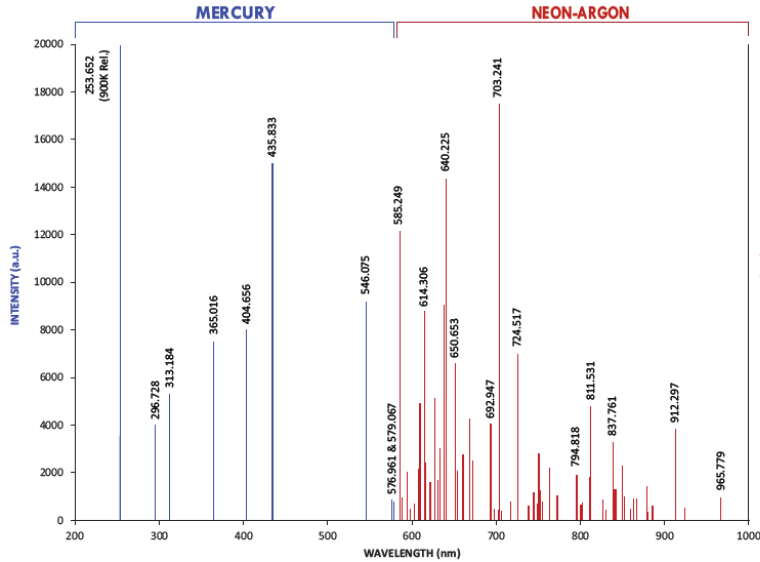


Figure a6-1. Spectre théorique de la lampe Mercure/Néon-Argon

La région d'intérêt étant celle du visible, les raies Néon-Argon sont plus adaptées. Une comparaison entre la position théorique et la position mesurée (cf. figure a6-2) des raies permet de déterminer l'erreur spectrale engendrée par le système optique qui est de 0,08 nm maximum.

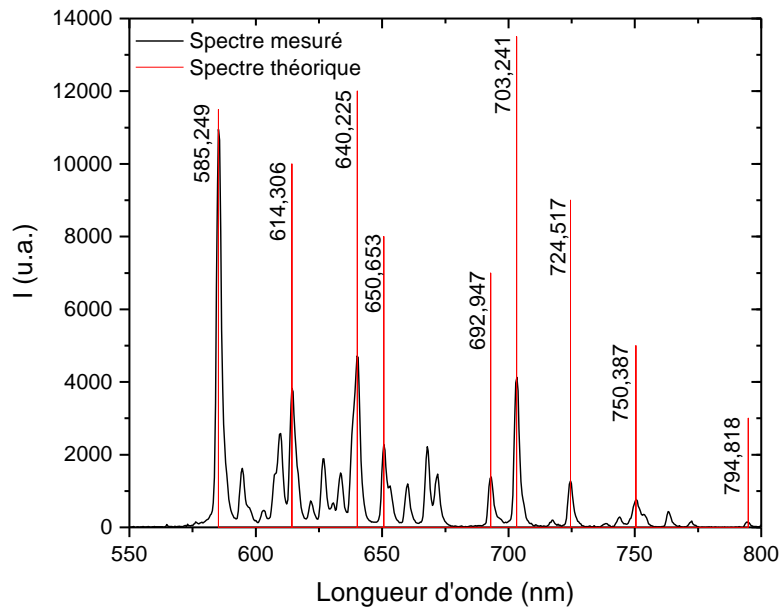


Figure a6-2. Spectre expérimental de la lampe néon/argon

L'étalonnage en intensité est réalisé avec la lampe continue étalon HL-3-CAL d'Ocean Optics situé à 4 cm de la tête optique.

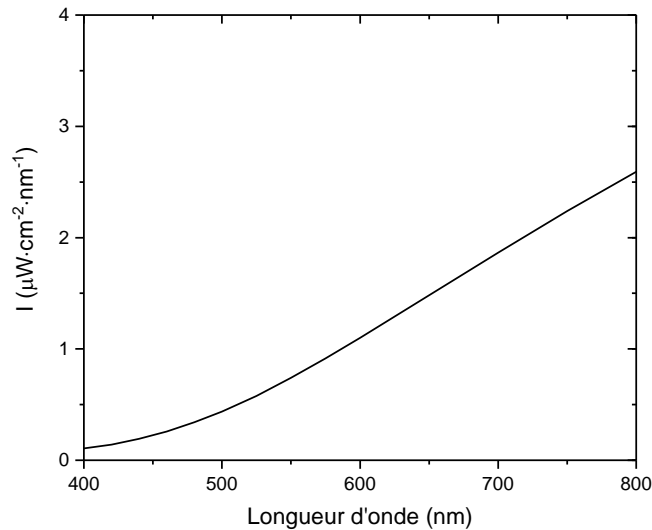


Figure a6-3 Spectre théorique de la lampe HL-3-CAL

Les réglages du dispositif optique utilisés lors l'étalonnage doivent être les mêmes que ceux de l'expérience (cf. table. a6-1). Cependant, la lampe ne peut pas produire un flux d'intensité similaire à celle du rayonnement des produits de détonation. C'est pourquoi le temps d'intégration lors de l'acquisition du spectre de la lampe est nettement supérieur à celui de l'expérience. Afin de lisser la courbe de correction, une moyenne du signal sur 500 spectres de la lampe étalon est effectuée.

Table a6-1 Paramètres de réglage du dispositif optique

	Etalonnage	Expérience
Réglages Spectromètre		
Ouverture de la fente	50 μm	50 μm
Distance tête optique-source	4 cm	4 cm
Raie de centrage	600 nm	600 nm
Réglages Caméra PIMAX		
Temps d'intégration	5 ms	200 ns
Gain	1	1
Accumulation de spectres	500	1
Mode	Frame transfer	Frame transfer
Type d'acquisition	Full frame	Full frame

Le résultat brut de l'expérience est une image (cf. figure a6-4). Nous sommes ensuite les lignes de pixels de façon à obtenir un spectre (cf. figure a6-5). Le spectre de la lampe continue doit donc être obtenu à partir du même nombre de lignes que celui du spectre expérimental.

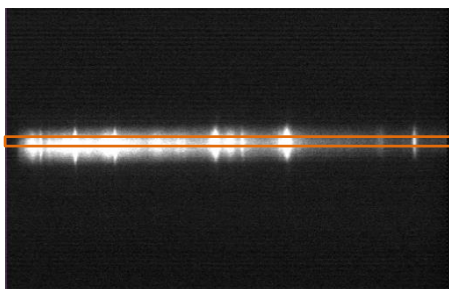


Figure a6-4 Image brute des produits de détonation

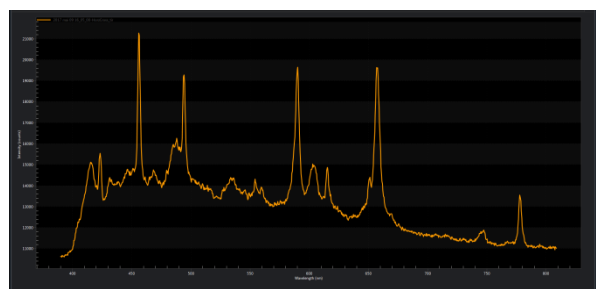


Figure a6-5 Spectre brut des produits de détonation

Les figures suivantes illustrent le défaut induit par la réponse optique du système.

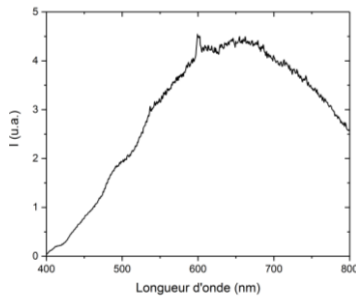


Figure a6-6. Courbe brute

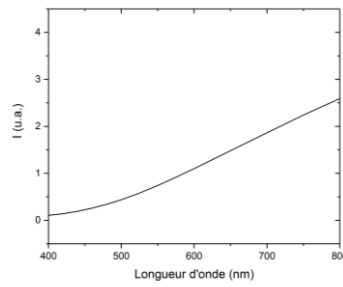


Figure a6-7. Courbe théorique de la lampe

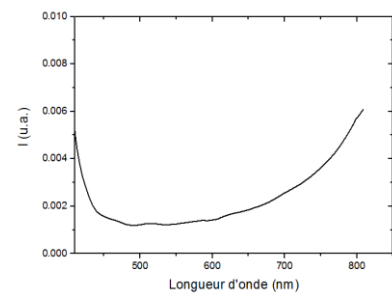


Figure a6-8. Fonction de correction

Étalonnage du pyromètre à 6 voies

Avant chaque mesure il convient de déterminer les longueurs d'onde effectives de chaque voie de la chaîne de mesure constituée du pyromètre, de la fibre optique et de la tête optique. Des mesures ont été effectuées sur une source corps noir (Mikron) portée à différentes températures. Cette source n'étant pas étalon, chaque température de consigne du corps noir est tout d'abord mesurée avec un pyromètre étalon Ribaut avant d'être mesurée avec le pyromètre. Nous avons alors :

$$L_m(\lambda_i) = L^0(\lambda_i, T) \quad \text{eq. a6-1}$$

Où $L_m(\lambda_i)$ est la luminance monochromatique de la source mesurée par le pyromètre à la longueur d'onde λ_i et $L^0(\lambda_i, T)$ est la luminance monochromatique du corps noir à la température T

L'approximation de Wien est appliquée et peut s'écrire sous la forme

$$\frac{1}{T_i} = a_i + b_i \ln(V_i - V_{i0}) \quad \text{eq. a6-2}$$

Où T_i est la température de luminance de la source à la longueur d'onde λ_i , V_i est la tension délivrée par la voie i du pyromètre et V_{i0} est la tension d'obscurité mesurée sur la voie i .

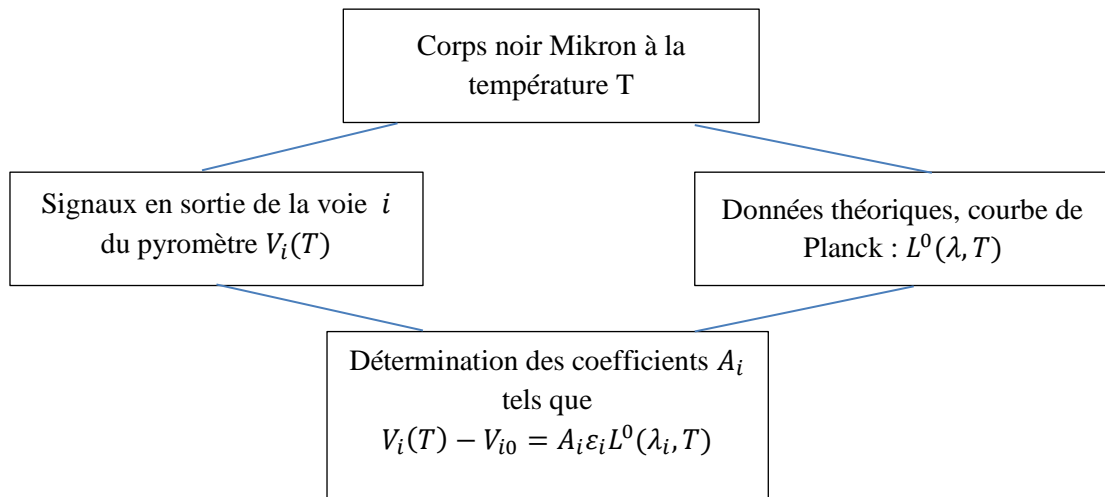
Les courbes obtenues pour chaque voie dans le plan $(\ln(V - V_{i0}), 1/T)$ sont des droites dont la pente permet de déterminer la longueur d'onde effective de chaque voie grâce à la formule

$$\lambda_i = -C_2 \cdot b_i \quad \text{eq. a6-3}$$

L'étalonnage permet d'explicitier la relation entre les valeurs de température de luminance de la source visée et celle des signaux électriques délivrés par le pyromètre. Selon le constructeur du pyromètre, les fonctions de transfert des différentes voies se réduisent, aux tensions d'obscurité près, à des coefficients de proportionnalité A_i entre les signaux électriques délivrés V_i et les luminances monochromatiques émises par la source de visée.

$$V_i(T) - V_{i0} = A_i L_i(T, \epsilon) \quad \text{eq. a6-4}$$

Lors des essais la mesure de pyrométrie est effectuée au travers d'une fenêtre en PMMA. Afin de s'affranchir de l'influence de ce matériau, la fenêtre est intercalée entre la tête optique et la source lors de l'étalonnage. L'étalonnage nécessite donc une mesure sur une source dont la température et les propriétés émissives sont connues.



Les coefficients A_i permettront, lors des expériences, de déduire les luminances ou irradiances correspondant aux signaux de tension enregistrés. La fonction de Planck permet ensuite d'accéder aux températures de luminance.

Annexe 7 Dimensionnement de la fine plaque d'aluminium

Des simulations 1D ont été réalisées avec le code hydrodynamique Ouranos du CEA afin de déterminer l'épaisseur de la fine plaque d'aluminium censée masquer le rayonnement des produits de détonation.

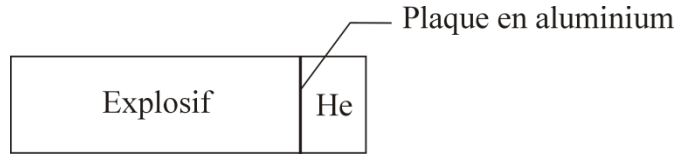


Figure a7-1 Configuration des simulations 1D

L'épaisseur de cette plaque doit être suffisante pour que la fusion de l'aluminium ait lieu après l'acquisition du spectre mais elle ne doit pas être trop importante pour s'affranchir de l'écaillage. De plus, le choc ne doit pas être trop atténué par la présence de cette fine plaque métallique pour que l'hélium s'ionise. La température de fusion de l'aluminium a été étudiée par Boehler et Ross à partir de mesures en cellule à enclume de diamant jusqu'à des pressions de 0,8 Mbar (Boehler & Ross, 1997). L'évolution de la température en fonction de la pression est obtenue grâce à l'interpolation de l'équation de Simon sur leurs données expérimentales.

$$T_f = T_{f0} \left(\frac{P}{60.49} + 1 \right)^{0,531} \quad \text{eq. a7-1}$$

où T_f est la température de fusion de l'aluminium, T_{f0} est la température de fusion à une atmosphère (933,4 K) et P la pression en kbar.

Lors de l'acquisition du spectre, 400 ns après l'émergence du choc dans l'hélium à 2 bar, la pression en aval du choc est de 270 bar. Cette pression est approchée avec une plaque de 0,1 mm d'épaisseur avec 220 bar 400 ns après l'émergence du choc dans l'hélium. Sont disponibles des plaques de 0,120 mm d'épaisseur. Pour ces dimensions, l'évolution de la température en fonction de la pression dans l'aluminium au cours de la microseconde qui suit l'émergence du choc dans l'aluminium est illustrée figure a7-2.

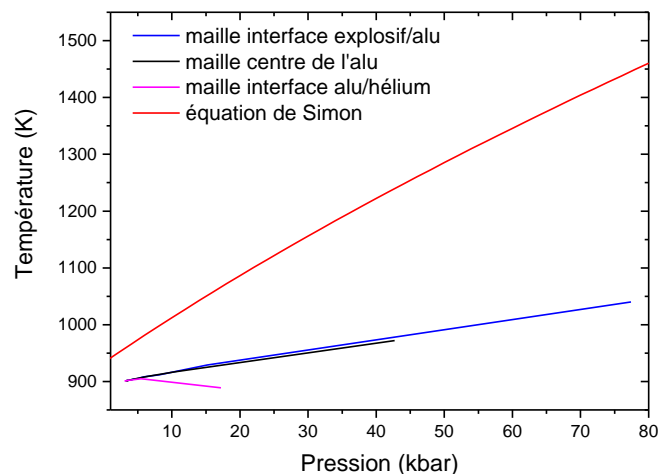


Figure a7-2 Evolution de la pression et de la température dans le clinquant en aluminium

La température dans l'aluminium n'atteint pas la température de fusion, la plaque masquera le rayonnement des produits de détonation jusqu'à l'acquisition du spectre.

Annexe 8 Solution analytique du cas 1D avec température imposée

Les gaz brûlés sont considérés à une température initiale de 2000 K. Puisqu'en 200 ms (durée de l'expérience décrite dans le chapitre 5.3), le hublot en saphir ne s'échauffe que de 1 ou 2 K, la température de ce dernier est considérée constante à 300 K. La géométrie de ce problème stationnaire est donc un mur semi-infini avec une condition de température imposée à 300 K à une extrémité.

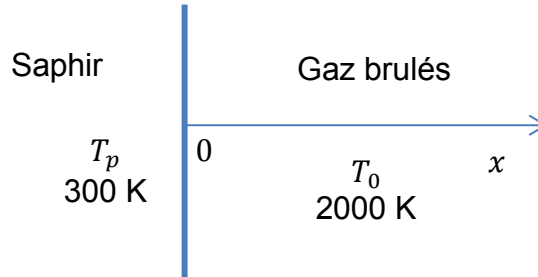


Figure a8-21 Configuration 1D avec température de la paroi imposée

La solution analytique est alors :

$$T(x, t) = T_p + (T_0 - T_p) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{at}}\right), \quad a = \frac{\rho C}{\lambda}$$

avec, ρ la masse volumique des produits, C la capacité thermique des produits et λ la conductivité thermique des produits de combustion.

Les températures des produits de détonation obtenues à différentes distances du hublot (x) au bout de 200 ms sont comparées, dans la table a8-1, avec les températures calculées avec le concept des résistances thermique (cf. 5.3.6).

Table a8-21 Comparaison de la température des produits situés à différentes distances de la paroi au bout de 200 ms

$T(x, 200\text{ ms})$		
x	Solution analytique	Modèle résistance thermique
0,1 mm	370 K	406 K
0,5 mm	640 K	682 K
1 mm	980 K	1007 K

Notons que nous avons une différence de 40 K entre les deux modélisations, utiliser le concept des résistances thermiques dans ce cas instationnaire semble raisonnable.

Annexe 9 Publications

Conférences

- New Models and Hydrocodes (St Malo, France, 2016) : “New diagnostics setup on detonation products expansion experiments for validation of thermochemical and hydrocodes for Comp B and a HMX pressed HE”, S. Poeuf, G. Baudin, M. Genetier, A. Lefrançois, L. Jacquet, A. Chinnayya
- APS SCCM (St Louis, Etats-Unis, 2017): “Fast emission spectroscopy for monitoring condensed carbon in detonation products of oxygen-deficient high explosives”, S. Poeuf, G. Baudin, M. Genetier, A. Lefrançois, L. Jacquet, A. Chinnayya
- Aerobalistic Range Association conference (Monterey, Etats-Unis, 2017) : Prix scientifique étudiant, “Internal ballistic with simultaneous shock wave trajectory and visible emission spectra of detonation products measurements”, S. Poeuf, G. Baudin, M. Genetier, A. Lefrançois, L. Jacquet, A. Chinnayya (article disponible pour les membres de l’ARA)
- 3^{ème} journées de la chimie du CEA (Dijon, 2018) : “Spectrométrie d’émission appliquée à la mesure de la composition chimique des produits de détonation”, S. Poeuf, M. Genetier, A. Lefrançois, A. Osmont, G. Baudin, A. Chinnayya

Articles et actes de conférence

- “Fast emission spectroscopy for monitoring condensed carbon in detonation products of oxygen-deficient high explosives”, S. Poeuf, G. Baudin, M. Genetier, A. Lefrançois, L. Jacquet, A. Chinnayya, AIP Conference Proceedings 1979, 100031 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5044903>
- “Investigation of JWL equation of state for detonation products at low pressure with radio interferometry”, S. Poeuf, M. Genetier, A. Lefrançois, A. Osmont, G. Baudin et A. Chinnayya, Propellants Explosives Pyrotechnics, article accepté (publication prévue en novembre 2018)

Bibliographie

Aleshaev, A. N. *et al.*, 2001. Application of Synchrotron Radiation for Studying Detonation and Shock-Wave Processes. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 37(5), pp. 585-593.

Allan, J. W. S. & Lambourn, B. D., 1965. An Equation of State of Detonation Products at Pressures Below 30 Kilobars. *4th International Symposium on Detonation*, pp. 52-66.

Bagge-Hansen, M. *et al.*, 2015. *Measurements of Carbon Condensation Using Small-angle Xray Scattering during Detonation of the High Explosive Hexanitrostilbene*, Livermore: LLNL.

Bailly, D., 1997. Temperature Measurement in flames through CO₂ and CO emission : New Highly Excited Level of CO₂. *Journal of molecular spectroscopy*, pp. 10-17.

Barber, J. *et al.*, 2010. Millimeter Wave Measurements of Explosives and Simulants. *Proceedings of SPIE*, Volume 7670, pp. 1-7.

Basset, M. J., 1939. Fusion of graphite under pressure of argon of 1 to 11500 bar: determination of the triple point and the establishment of a provisional diagram for the solid, liquid and gaseous states of carbon. *Journal de Physique et Le Radium*, 10(5), p. 217.

Baudin, G., 2007. *Modèle de transition choc-détonation pour la Comp-B et simulation numérique d'impacts de plaques*, Gramat: CEG (note interne).

Baudin, G., 2013. *Physique des explosifs : de l'amorçage aux effets des explosifs condensés*. Paris Ouest Nanterre: Université Paris Ouest Nanterre la Defense.

Bdzil, J., 1981. Steady-state two-dimensional detonation. *Journal of Fluid Mechanics*, Volume 108, pp. 195-226.

Bdzil, J. & Stewart, D., 1989. Modelling two-dimensional detonation with detonation shock dynamics. *Physics of Fluids*, Volume A1, pp. 1261-1267.

Becker, R., 1921. Eine Zustandsgleichung für Strichstoff bei Grossen Dichten. *Zeitschrift für Physik*, Volume 4, p. 393.

Bel'skii, V. M., Mikhailov, A. L., Rodionov, A. V. & Sedov, A. A., 2011. Microwave diagnostics of shock wave and detonation process. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 47(6), pp. 639-650.

Berthelot, D., 1898. Sur le mélange des gaz. *Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences*, Volume 126, pp. 1703-1855.

Boehler, R. & Ross, M., 1997. Melting curve of aluminium in a diamond cell to 0.8 Mbar: implication for iron. *Earth and Planetary Science Letters*, Volume 153, pp. 223-227.

Bohren, C. F. & Huffman, D. R., 1983. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Mörlenbach: Wiley-VCH.

Boltzmann, L., 1900. Note on the formula for pressure of gases. *Lorentz Jubilee*.

- Boulanger, R., 1999. *La prise de feu et la génération d'incendie en milieu pyrotechnique. Propagation dans un environnement à risques*, Poitiers: Thèse, Université de Poitiers.
- Bouyer, V., 2002. *Etude de la transition choc-détonation du nitrométhane par spectrométrie d'émission*. Nanterre: Thèse, Université Paris X.
- Bundy, F. P., 1964. Phase diagrams of silicon and germanium up to 200 kbar, 1000 C. *Journal of Chemical Physics*, 41(12), pp. 3809-3813.
- Bundy, F. P., Bovenkerk, H. P., Strong, H. M. & Wentorf, R. H., 1961. *Journal of Chemical Physics*, Volume 35, p. 383.
- Carion, N. & Servas, J. M., 1992. Detonation et transfert d'énergie. *Chocs*, Issue 5, pp. 65-76.
- Carney, J. R., Miller, J. S., Gump, J. C. & Pangilinan, G. I., 2006. Time-resolved optical measurements of the post-detonation combustion of aluminized explosives. *Review of Scientific Instruments*, 77(063103), pp. 1-6.
- Catanach, R., 1999. *Cylinder Test Specification*, Los Alamos: LANL LA-13643-HS.
- Caumont-Prim, C., 2013. *Détermination de la distribution de taille des nanoparticules de suies par analyse du spectre d'extinction et de diffusion angulaire de la lumière*, Thèse de doctorat. Rouen: CNRS Coria.
- Cawsey, G. F., Farrands, J. L. & Thomas, S., 1958. Observations of detonation in solid explosives by microwave interferometry. *Proceedings of the Royal Society A*, pp. 499-521.
- Chandrasekhar, S., 1960. *Radiative Transfer*. New York: Dover Publications Inc..
- Chang, H. & Charalampopoulos, T. T., 1990. Determination of the wavelength dependence of refractive indices of flame soot. *Proceedings of the Royal Society A*, Volume 430, pp. 577-591.
- Charlet, F., Turkel, M.-L., Danel, J.-F. & Kazandjian, L., 1998. Evaluation of various theoretical equations of state used in calculation of detonation properties. *Journal of Applied Physics*, 84(8), pp. 4227-4238.
- Chase, M. V., 1998. NIST-JANAF thermochemical tables, fourth edition. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*.
- Chelin, P., 2002. *Etude des propriétés radiatives de la vapeur d'eau à haute température et haute pression par diagnostic de la combustion H₂/O₂/N₂*. Paris: Université Paris X.
- Chen, P., Huang, F. & Yun, S., 2003. Characterization of the condensed carbon in detonation soot. *Carbon*, Volume 41, pp. 2093-2099.
- Chéret, R., 1988. *la détonation des explosifs condensés tome 1*. Paris: MASSON.
- Chippett, S. & Gray, W. A., 1978. The size and optical properties of soot particles. *Combustion and Flames*, Volume 31, pp. 149-159.
- Chuzeville, V., 2016. *Amorçage en détonation des explosifs hétérogènes de type coulé-fondu : établissement de corrélations entre microstructure et réactivité*, Thèse. Paris: Université Paris-Saclay.

- Cochran, S. & Chan, J., 1979. *Shock Initiation and Detonation Models in one and two dimensions*, Livermore: Technical Report LLNL UCID-18024.
- Colombo, L. & Fasolino, A., 2010. *Computer-Based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties, Carbon Materials: Chemistry and Physics*. Springer Science + Business Media B.V éd. London: Springer.
- Cooper, P. W., 1989. Shock behaviour of explosives about the CJ point. *9th International Symposium on Detonation*, pp. 379-387.
- Cowan, R. D. & Fickett, W., 1956. Calculation of the Detonation Products of Solids Explosives with the Kistiakowsky-Wilson Equation of state. *Journal of Chemical Physics*, 24(5), p. 932.
- Cowperthwaite, M. & Zwisler, W. H., 1973. *TIGER Computer Program Documentation*, Menlo Park: SRI Publication Z106.
- Cowperthwaite, M. & Zwisler, W. H., 1976. The JCZ equations of state for detonation products and their incorporation into the tiger code. *6th International Symposium on Detonation*, pp. 162-172.
- Dalzell, W. H. & Sarofim, A. F., 1969. Optical constants of soot and their application to heat-flux calculations. *ASME Journal of Heat Transfer*, 91(1), pp. 100-104.
- Danilenko, V. V., 2005. Nanocarbon phase diagram and conditions for detonation nanodiamond formation. Dans: *Synthesis, Properties and Application of Ultrananocrystalline Diamond*. Russie: Springer, pp. 181-198.
- Davis, W. C., 1993. Equation of State for Detonation Products. *10th International Symposium on Detonation*, pp. 369-376.
- Davis, W. C. & Ramsay, J. B., 1981. Detonation pressures of PBX-9404, Composition B, PBX-9502, and Nitromethane. *7th International Symposium on Detonation*, pp. 531-539.
- de Resseguier, T., 2015. *Cours ENSMA : Ondes de choc en milieux condensé*. Poitiers: ENSMA.
- Deal, W. E., 1957. Measurement of Chapman-Jouguet pressure for explosives. *Journal of Chemical Physics*, 27(3), pp. 796-800.
- Defourneaux, M., 1973. *Transferts d'énergie dans la propulsion par explosif*. Paris: Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées.
- DeMarco, A. G. & Lockwood, F. C., 1975. A new flux model for the calculation of radiation in furnaces. *La Rivista dei Combustibile*, Volume 29, pp. 184-204.
- Desbiens, N. & Dubois, V., 2010. New developments of the CARTE thermochemical code: II – Evaluation of the accuracy of the KLRR perturbation theory and treatment of mixtures. *EPJ Web of Conferences*, Volume 10, pp. 1-6.
- Desbiens, N., Dubois, V., Matignon, C. & Sorin, R., 2001. Improvements of CARTE Thermochemical Code Dedicated to the Computation of Properties of Explosives. *Journal of Physical Chemistry b*, Volume 115, pp. 127-136.
- Djurisi, A. B. & Li, E. H., 1999. Optical properties of graphite. *Journal of Applied Physics*, 85(10), pp. 7404-7410.

- Dobins, R. A. & Megaridis, C. M., 1991. Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates. *Journal of Applied Optics*, 30(33), pp. 4747-4754.
- Dobratz, B. M. & Crawford, P. C., 1985. *LLNL Explosives Handbook*, Livermore (California): LLNL.
- Donohue, J., 1974. *The structure of the elements*. New York: Wiley Interscience.
- Dubois, V. & Pineau, N., 2016. New developpements of the CARTE thermochemical code: a two-phase equation of state for nanocarbons. *Journal of Applied Physics*, Volume 119.
- Durand, M. & Laharrague, P., 1970. System of velocity measurement of a projectile using a Fabry-Perot interferometer. *Proceedings of 9th int. Congress on H.S. Photographic Society of Motion Picture and Television Engineers*, p. 104.
- Edwards, D. K. & Babikian, D. S., 1990. Radiation from a nongray scattering emitting and absorbing solid rocket motor plume. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 4(4), pp. 446-453.
- Elek, P. M., 2015. Determination of detonation products equation of state from cylinder test: analytical model and numerical analysis. *Thermal Science*, 19(1), pp. 35-48.
- Elliott, M. A., 2000. Optical emission spectroscopic studies of microwave enhance diamond CVD using CH₄/CO₂ plasmas. *Elsevier Science*.
- Ellis, O. C. & Wheeler, R. V., 1928. Explosions in Closed Cylinders. Part III. The Manner of movement of flame. *Journal of Chemical Society*, Volume CCCCXXVI, pp. 3215-3218.
- Eyring, H., Powell, R. E., Duffy, G. H. & Parlin, R. B., 1949. The stability of detonation. *Chemical Reviews*, 45(1), pp. 69-181.
- Felske, J. D., Charalampopoulos, T. T. & Hura, H. S., 1984. Determination of refractive indices of soot particles from the reflectivities of compressed soot particles. *Combustion Science and Technology*, Volume 265-284, p. 37.
- Finger, M. *et al.*, 1976. The Effect of Elemental Composition on the Detonation Behavior of Explosives. *6th International Symposium on Detonation*, p. 710.
- Fiveland, W. A., 1984. Discrete-Ordinates Solutions of the Radiative Transport Equation for Rectangular Enclosure. *Journal of Heat Transfer*, 106(4), pp. 699-706.
- Foster, P. J. & Howarth, C. R., 1968. Optical constants of carbons and coals in the infrared. *Carbon*, 6(5), pp. 719-724.
- Fousson, E., 2000. *Formation de diamants par voies dynamiques et leur caractérisation*. Mulhouse: Université de haute alsace.
- Fried, L. E. & Howard, W. M., 1998. An accurate equation of state for the exponential-6 fluid applied to dense supercritical nitrogen. *Journal of Chemical Physics*, 109(17), pp. 7338-7348.
- Fried, L. E. & Howard, W. M., 2000. Explicit Gibbs free energy equation of state applied to the carbon phase diagram. *Physical Review B*, 61(13), pp. 8734-873.
- Fried, L. E., Howard, W. M. & Souers, P. C., 1998. *Cheetah 2.0 User's Manual*, Livermore, CA, USA: LLNL.

- Fried, L. E., Howard, W. M. & Souers, P. C., 2002. EXP6: a new equation of state library for high pressure thermochemistry. *12th International Symposium on detonation*, p. 567.
- Fried, L. E. & Souers, P. C., 1996. BKWC: An Empirical BKW Parametrization Based on Cylinder Test Data. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 21(4), pp. 215-223.
- Gallimore, S. D., 2001. *A study of plasma ignition enhancement for aeroramp in supersonic combustion application*. Blacksburg: Virginia Polytechnic Institute.
- Generalic, E., 2017. *Chemistry Dictionary & Glossary*. [En ligne] Available at: <https://glossary.periodni.com> [Accès le 01 mars 2018].
- Genetier, M. & Baudin, G., 2016. *SIAME Version 1, Notice Physique 2016*, Gramat: CEA Gramat 149.
- Gibbs, T. R. & Popolato, A., 1981. *LASL Explosive Property Data*. Berkeley: University of California.
- Godunov, S. K., 1959. A Finite Difference Method for the Numerical Solution of Discontinuous Solutions of the Equation of Fluid Dynamics. *Mat. Sb.*, Volume 47.
- Goranson, R. W., 1945. *A method for determining equations of state and reaction zones in detonation of high explosives and its application to Composition B, baratol and TNT*, Los Alamos: LANL LA-487.
- Gordon, I. E., Rothman, L. S. & Hillet, C. H., 2017. The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Volume 203, pp. 3-69.
- Greiner, N. R., Phillips, D. S., Johnson, J. D. & Volk, F., 1998. Diamonds in detonation soot. *Nature*, Volume 333, pp. 440-442.
- Gruzdkov, Y. A. & Gupta, Y. M., 1998. Emission and fluorescence spectroscopy to examine shock-induced decomposition in nitromethane. *Journal of Physical Chemistry*, 102(43), pp. 8325-8332.
- Gubin, S. A., Odinstov, V. V. & Pepekina, V. I., 1987. Thermodynamic Calculation of Ideal and Nonideal Detonation. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 23(4), pp. 446-454.
- Gupta, R. P., Wall, T. F. & Truelove, J. S., 1983. Radiative Scatter by Fly Ash in Pulverized-Coal-Fired Furnaces: Application of the Monte Carlo Method to Anisotropic Scatter. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 26(11), pp. 1649-1660.
- Gustafson, 1986. An evaluation of the thermodynamic properties and the P,T phase diagram of carbon. *Carbon*, 24(2), pp. 169-176.
- Gustavsen, R. L., Sheffield, S. A. & Alcon, R. R., 1999. progress in measuring detonation wave profiles in PBX9501. *11th International Symposium on Detonation*, pp. 821-827.
- Haji-Sheikh, A. & Howell, J. R., 2006. *Handbook of Numerical Heat Transfer*. New York: Wiley interscience.
- Heiman, R. B., Evsynkov, S. E. & Kavan, L., 1999. *Carbyne and Carbynoid Structures*. Kluwer: Springer.

- Henneton, N., 2008. *Propagation d'une flamme de pré-mélange gazeux d'une enceinte vers un tube : Etude des mécanismes de transmission et de coincement au changement de section*. Poitiers: Université de Poitiers.
- Herzberg, G., 1950. *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. spectra of Diatomic Molecules*. New York: d. Van Nostrand Co..
- Hobbs, M. L. & Baer, M. R., 1992. Nonideal Thermoequilibrium Calculations using a Large Product Species Data Base. *Shock Wave*, 2(3), pp. 177-187.
- Hobbs, M. L. & Baer, M. R., 1993. Calibrating the BKW-EOS with a Large Product Species Data Base and Measured C-J Properties. *10th International Symposium on Detonation*, pp. 409-418.
- Hobbs, M. L., Brundage, A. L. & Yarrington, C. D., 2014. *JCZS2i: An Improved JCZ Database for EOS Calculatoins at High Temperature and Pressure*, Sandia : Sandia National Laboratories (SAND2014-15321C).
- Hottel, H. C. & Sarofim, A. F., 1965. The Effect of Gas Flow Patterns on radiative Transfer in Cylindrical Furnaces. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 8(8), pp. 1153-1169.
- Howarth, C. R., Foster, P. J. & Thring, M. W., 1966. The effect of temperature on the extinction of radiation by soot particles. *3rd International Heat Transfer Conference*, Volume 5, pp. 122-128.
- Howell, J. R., 1998. The Monte Carlo Method in Radiative Heat Transfer. *Journal of Heat Transfer*, 120(3), pp. 547-560.
- Howell, J. R., Siegel, R. & Pinar Mengüç, M., 2011. *Thermal Radiation Heat Transfer*. 5th éd. USA: CRC Press.
- Hugoniot, H., 1887-1889. *Journal de l'Ecole Polytechnique*.
- Jacobs, S. J., 1968. On the equation of state for detonation products at high density. *12th International Symposium on Combustion*, pp. 501-511.
- Jones, H., 1947. A theory of the dependence of the rate of detonation of solid explosives on the diameter of the charge. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Volume 189, pp. 415-426.
- Jones, H. & Miller, A. R., 1947. The detonation of solid explosives : the equilibrium conditions in the detonation wave-front and the adiabatic expansion of the products of detonation. *Proceedings of the Royal Society*, Volume A95, p. 480.
- Joo, P. H. *et al.*, 2018. Soot primary particle size dependance on combustion pressure in laminar ethylene diffusion flames. *Fuel*, Volume 220, pp. 464-470.
- Jourdren, H., Sibeaud, J.-M. & Adamczewski, M., 1995. Logiciel Ouranos : présentation générale et utilisation en détonique. *Revue Scientifique et Technique de Défense*.
- Kang, H. S., Lee, C. S., Ree, T. & Ree, F. H., 1985. A perturbation theory of classical equilibrium fluid. *Journal of Chemical Physics*, 82(1), pp. 414-423.
- Katika, K. M. & Pilon, L., 2006. Modified Method of Characteristics for Transient radiative Transfer. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 98(2), pp. 220-237.

- Kirchhoff, G. & Bunsen, R., 1860. Chemische analyse durch spectralbeobachtungen. *Ann d. Physik und Chemie*, pp. 161-189.
- Kirchhoff, G. & Bunsen, R., 1861. Chemische analyse durch spectralbeobachtungen. *Ann d. Physik und Chemie*, pp. 337-381.
- Koch, J. D. *et al.*, 2010. Time-resolved measurements of near infrared emission spectra from explosions: Pure pentaerythritol tetranitrate and its mixtures containing silver and aluminum particles. *Journal of Applied Physics*, 108(036101), pp. 1-3.
- Kopp, M. M., 2012. *Rate determination of the CO₂* chemiluminescence reaction CO+O+M=CO₂*+M*. Master thesis éd. Texas: Texas A&M University.
- Kozyrev, N. V., 2015. Reparametrization of the BKW equation of State for CHNO Explosives with Release no Condensed Carbon upon Detonation. *Central Europeand Journal of Energetics Materials*, 12(4), pp. 651-669.
- Kury, J. W., Dorrough, G. D. & Sharples, R. E., 1960. Energy Release from Chemical Systems. *3rd International Symposium on Detonation*, pp. 738-760.
- Kuznetsov, V. L. *et al.*, 1994. Effect of explosion condition on the structure of detonation soots: ultradispersive diamond an onion carbon. *Carbon*, 32(5), pp. 873-882.
- Lamb, J. W., 1996. Miscellaneous data on materials for millimetre and submillimetre optics. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 17(12), pp. 1997-2034.
- Lan, I. F. & Hung, S. C., 1993. An Improved Simple Method of Deducing JWL Parameters from Cylinder Expansion Test. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Volume 18.
- Lathrop, K. D., 1966. Use of Discrete-Ordinates Methods for Solution of photon Transport Problems. *Nuclear Science and Engineering*, 24(4), pp. 381-388.
- Leal Crouzet, B., 1998. *Application de la pyrométrie optique à la mesure de la température des produits de réaction d'explosifs condensés en régime d'amorçage et de détonation*. Poitiers: Université de Poitiers.
- Léal, B., Baudin, G., Goutelle, J. C. & Presle, H.-N., 1998. An optical pyrometer for time resolved temperature measurements in detonation wave. *11th International Symposium on Detonation*.
- Lee, E. L., Hornig, H. C. & Kury, W., 1968. *Adiabatic expansion of high explosives detonation products*, Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory.
- Lee, E. L. & Tarver, C. M., 1980. Phenomenological model of shock initiation in heterogeneous explosives. *Physics of Fluids*, 23(12), pp. 2362-2372.
- Lee, S. C. & Tien, C. L., 1980. Optical constants of soot in hydrocarbon flames. *18th International Symposium on Combustion*, pp. 1159-1166.
- Lee, S. C. & Tien, C. L., 1983. Effect of soot shape on soot radiation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 29(5), pp. 259-265.
- Leipunsky, O. I., 1939. About artificial diamonds. *Chem. Uspekhi*, 8(10).

- Lenoble, J., 1985. *Radiative Transfer in Scattering and Absorbing Atmosphere : Standard Computational procedures*. Hampton: A . Deepak Publishing.
- Lewis , W. K., Rumchik, C. G. & Smith, M. J., 2013. Emission spectroscopy of the interior of optically dense post-detonation fireballs. *Journal of Applied Physics*, 113(024903), pp. 1-4.
- Lewis, W. K., Rumchik, C. G., Broughton, P. B. & Lindsay, C. M., 2012. Time-resolved spectroscopic studies of aluminized explosives: Chemical dynamics and apparent temperatures. *Journal of Applied Physics*, 111(14903), pp. 1-6.
- Lorenz, H. A., 1881. Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in des kinetischen Theorie des Gase. *Annalen des Physik*, 248(1), pp. 127-136.
- Lorenz, K. T., 2014. A simple and rapid evaluation of explosive performance_the disc acceleration experiment. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Volume 93, pp. 95-108.
- Lorenz, L., 1890. Lysbevægelse i og uden for en af plane Lysbølger belyst Kugle. Det kongelig danske Videnskabernes Selskabs Skrifter. *Det kongelig danske Videnskabernes Selskabs SkrifterRække, Naturvidenskabelig og Mathematisk*, VI(1), pp. 2-62.
- Lu, X. & Hsu, P.-F., 2005. Reverse Monte Carlo simulations of light pulse propagation in nonhomogeneous media. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Volume 93, pp. 349-367.
- Lyon, S. P. & Johnson, J. D., 1992. *SESAME : The Los Alamos National Laboratory Equation of State*, Los Alamos: LANL Report LA-UR-92-3407.
- Lyons, R. B., Wormhoudt, J. & Gruninger, J., 1983. Scattering of radiation by particles in low-altitude plumes. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 20(2), pp. 189-192.
- Mader, C., 1998. *Numerical Modeling of Explosives*. New York: CRC Press.
- Mader, C. L., 1963. *Detonation Properties of Condensed Explosives Computed Using the Becker-Kistiakowsky-Wilson Equation of State*, Los Alamos: Los Alamos Scientific Laboratory.
- Mader, C. L. & Forest, C. A., 1976. *Two-Dimensional Homogeneous and Heterogeneous Detonation Wave Propagation*, Los Alamos: LANL LA-6259.
- Mazanov, V. A., 2004. Macrokinetics of the Retention of Condensed Carbon and Detonation Diamond in a Hermetic Explosion Chamber. *Physics of the Solid State*, 46(4), pp. 629-635.
- Menikoff, R., 2012. *Complete Mie-Grüneisen Equation of State*, Los Alamos: LANL LA-UR-12-22592.
- Mercier, P. *et al.*, 2008. Heterodyne velocimetry and detonics experiments. *Proceeding of SPIE 7126, 28th International Congress on High-Speed Imaging and Photonics*.
- Mercier, P., Elias, P. & Durand, M., 1993. Laser et détonique. *Choc Les mesures en Détonique*, septembre, p. 25.
- Mie, G., 1908. Beiträge zur Optik trüber Medier Speziell kolloideiler Metallosungen. *Annalen der Physik*, 330(3), pp. 377-445.

- Milikan, R. C., 1961. Optical Properties of Soot. *Journal of the Optical Society of America*, 51(6), pp. 698-699.
- Modest, M. F., 1993. *Radiative Heat Transfer, 1st Edition*. New York: McGraw-Hill.
- Modest, M. F., 2003. Radiative Properties of Particulate Media. Dans: *Radiative Heat Transfer*. New York: Academic Press, p. 400.
- Moore, E., 1949. *Atomic energy levels*. Washington D.C.: U.S. Government Printing Office.
- Moreau, E., 2000. *Restitution de paramètres atmosphériques par radiométrie hyperfréquence spatiale. Utilisation de méthodes neuronales*. Paris: Thèse, Université Paris Diderot .
- Msaddak, A., Méchi, R., Farhat, H. & Said, R., 2011. Analyse du transfert radiatif dans un milieu semi-transparent par la méthode des zones au sein d'une enceinte ayant la forme en « L ». *Congrès Français de Thermique*.
- Murnaghan, F. D., 1937. Finite Deformations of an elastic solid. *American Journal of Mathematics*, Volume 59, pp. 235-260.
- Mutschke, H. *et al.*, 2004. Optical data of meteoritic nano-diamond from far-ultraviolet to far-infrared wavelengths. *Astronomy and Astrophysics*, Volume 423, pp. 983-993.
- Nelson, S. O., 2005. *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*, 54(5).
- Nernst, 1911. Der Energieinhalt fester Stoffe. *Ann. d. Phys.*, 341(12), pp. 395-439.
- Newton, I., 1671. Une lettre de M. Isaac Newton, professeur de mathématique à l'université de Cambridge, contenant sa nouvelle théorie sur la lumière et les couleurs. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, Volume 80, p. 3075.
- Noble, J. J., 1975. The zone method: Explicit matrix relations for total exchange areas. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 18(2), pp. 261-269.
- Ogorodnikov, V. A. *et al.*, 2012. On the effect of conductivity of a shock-compressed gas on interferometric recording of parameters of motion of a liner. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 114(1), pp. 161-166.
- Partouche, D. & Banco, E., 2000. Pyrométrie ultra-rapide appliquée aux expériences de détonique. *Chocs*, Issue 23, pp. 73-81.
- Pauling, L., 1960. *Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press.
- Pegoraro, V. & Parker, S. G., 2009. An analytical solution to single scattering in homogeneous participating media. *Eurographics*, 28(2), pp. 329-335.
- Pepekin, V. I., 1997. *Metal oxydation in and behind detonation waves*, Moscou: National Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Science.
- Person, P. A. & Sjolín, T., 1993. Light emission during initiation of liquid explosives. *19th International Symposium on Shock waves*, Volume 3.

- Philip, H. R. & Taft, E. A., 1964. Kamers-kronig analysis of reflectance data for diamond. *Physical Review*, Issue 136.
- Polyanskiy, M., 2008. *Refractive index database*. [En ligne] Available at: <http://refractiveindex.info/> [Accès le 2016].
- Rankine, W. J., 1870. Volume 160, pp. 277-288.
- Ree, F. H., Winter, N. W., Glosli, N. W. & Vieceili, J. A., 1999. Kinetics and thermodynamic behavior of carbon clusters under high pressure and high temperature. *Physica B*, Volume 265, pp. 223-229.
- Reeves, R. V. *et al.*, 2017. An experimental characterization of condensed phase soot from overdriven detonation of Composition B. *20th American Physical Society Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter*.
- Richley, J. & Ferguson, J., 2017. Results from a high speed pyrometer measuring detonating explosive. *APS conference*.
- Rohlfing, E. A., 1998. Optical emission studies of atomic, molecular, and particulate carbon produced from a laser vaporization cluster source. *Journal of Physical Chemistry*, 89(10).
- Ross, M., 1979. A high-density fluid-perturbation theory based on an inverse 12th-power hard sphere reference system. *Journal of Chemical Physics*, 71(4), pp. 1567-1571.
- Roth, U. & Wallach, Z., 1915. *Electrochem*, Volume 21, p. 1.
- Rougier, B. *et al.*, 2018. Reflection of Electromagnetic Waves From Moving Interfaces for Analysing Shock Phenomenon in Solids. *Radio Science*, pp. 1-7.
- Rougier, B., Lefrançois, A., Aubert, H. & Lassalle, O., 2017. Microwave study of shock propagation in PMMA. *68th ARA Meeting*, pp. 1-7.
- Rougier, B. *et al.*, 2018. Static and dynamic permittivity measurements of high explosives on the W band to investigate shock and detonation phenomena. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*.
- Rublev, A. & Tremback, V., 2001. 3D Monte-Carlo models and radiative transfer online tools. *ResearchGate*.
- Schuster, A., 1905. Radiation through a Foggy Atmosphere. *Astrophysical Journal*, 21(1), pp. 1-22.
- Schwarzschild, K., 1906. On the equilibrium of the Sun's atmosphere. *Nouvelles de la Société royales des sciences de Göttingen*, Volume 195, pp. 41-53.
- Scilly, N. F., 1995. Measurement of the explosive performance of high explosive. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 8(5).
- Shaw, M. S., 2000. A theoretical equation of state for detonation products with chemical equilibrium composition of the surface of small carbon clusters. *Proceeding of the AIP Conference*, Volume 505, pp. 235-238.
- Shaw, M. S. & Johnson, J. D., 1987. Carbon clustering in detonations. *Journal of Applied Physics*, 62(5), pp. 2080-2085.

- Sherwood, A. E. & Prausnitz, J. M., 1964 (b). Intermolecular potential functions and the second and third virial coefficients. *Journal of Chemical Physics*, 41(429), pp. 429-436.
- Sherwood, A. E. & Prausnitz, J. M., 1964. Third Virial Coefficient for the Kihara, Exp-6 and Square-Well Potential. *Journal of Chemical Physics*, 41(413), pp. 413-428.
- Smith, G. P. *et al.*, 2017. *GRI-MECH 3.0*. [En ligne].
- Smith, P. R. *et al.*, 2017. Measurements of the dielectric properties of explosives and inert materials at millimeter wave frequencies (V-band and above) using free space reflection methods. *Proceedings of SPIE*, Volume 10189, pp. 1-8.
- Sollier, A., Bouyer, V., Hebert, V. & Doucet, P., 2016. A novel method for the measurement of the Von Neumann spike in detonating high explosives. *Journal of Applied Physics*, Volume 119.
- Souers, P. C., 1998. *A library of Prompt Detonation Reaction Zone Data*, Lawrence Livermore: LLNL UCRL-ID-130055.
- Stagg, B. J. & Charalampopoulos, T. T., 1993. refractive Indices of pyrolytic Graphite, amorphous carbon and flame soot in the temperature range 25° to 600 °. *Combustion and Flame*, Volume 94, pp. 381-396.
- Steinberg, D. J., 1985. Comparison of experimental data on detonation velocity and Chapman-Jouguet pressure vs initial HE density with predictions from Ree's model equation of state. *8th International Symposium on Detonation*, pp. 513-516.
- Steinberg, D. J., 1996. *Equation of State and Strength Properties of Selected Material*, Lawrence Livermore: LLNL UCRL-MA-106439.
- Steinmetz, S. A., Fang, T. & Robertz, W. L., 2016. Soot perticle size measurments in ethylene diffusion flames at elevated pressure. *Combustion and flame*, Volume 169, pp. 85-93.
- Stiel, L. I. & Baker, E. L., 1999. Optimized JCZ3 Procedures for Detonation Properties at. *Shock Compression of Condensed Matter*.
- Strand, O. T. *et al.*, 2004. *Velocimetry using Heterodyne Techniques*, Lawrence Livermore: LLNL UCRL-CONF-206034.
- Stull, V. R. & Plass, G. N., 1960. Emissivity of dispersed carbon particles. *Journal of the Optical Society of America*, 50(2), pp. 121-129.
- Suceska, M., 1991. Calculation of the Detonation Propeties of C-H-N-O Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 16(4), pp. 197-202.
- Suceska, M., 2001. EXPLO5 – Computer Program for calculations of Detonation Parameters. *32nd International Annual Conference of the Institute for Chemical Technology*, pp. 110.1-13.
- Tarver, C., 1982. Chemical Energy Release in Self-Sustaining Detonation Waves in Condensed Explosives. *Combustion and Flames*, Volume 46, pp. 157-176.
- Tarver, C., Hallquist, J. O. & Erikson, L. M., 1985. Modeling short pulse duration shock initiation of solid explosives. *8th International Symposium on Detonation*, pp. 951-961.

- Tarver, C. M., Urtiew, P. A., Chidester, S. K. & Green, L. G., 1993. Shock Compression and Initiation of LX-10. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Volume 18, pp. 117-127.
- Ten, K. A., Prueel, E. R. & Titov, V. M., 2012. SAXS Measurement and Dynamics of condensed Carbon Growth at Detonation of Condensed High Explosives. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, Volume 20, pp. 587-593.
- Ten, K. A. *et al.*, 2014. Carbon condensation in detonation of high explosives. pp. 369-374.
- Thiel, M. V. & Ree, F. H., 1989. Theoretical Description of the Graphite, Diamond and Liquid Phases of Carbon. *International Journal of Thermophysics*, 10(1), pp. 227-236.
- Thiel, M. V. & Ree, F. H., 1992. Thermodynamic properties and phase diagram of the graphite-diamond-liquid carbon system. *International Journal of High Pressure Research*, 10(4), pp. 607-627.
- Thouvenin, J., 1997. *Détonique*. Paris: Eyrolles CEA.
- Titov, V. M., Anisichkin, V. F. & Mal'kov, I. Y., 1989. Synthesis of Ultradispersed Diamond in Detonation Waves. *Combust., Explos. Shock Waves*, 25(3), pp. 372-379.
- Titov, V. M., Tolochko, B. P., Lukyanchikov, K. A. & Prueel, E. R., 2007. Where and when are nanodiamonds formed under explosion?. *Diamonds & Related Materials*, Volume 16, pp. 2009-2013.
- Togaya, M., 1997. Pressure Dependences of the Melting Temperature of Graphite and the Electrical Resistivity of Liquid Carbon. *Physical Review Letters*, 79(13), pp. 2474-2477.
- Togaya, M., Sugiyama, S. & Mizuhara, E., 1994. Melting line of graphite. *Proceedings of the AIP Conference*, Volume 309, pp. 255-258.
- Tringe, J. W. *et al.*, 2014. Dielectric characterization and microwave interferometry in HMX-based explosives. *Journal of Physics*, Volume 500, pp. 1-5.
- Truelove, J. S., 1987. Discrete-Ordinates Solutions of the Radiation transport Equation. *Journal of Heat Transfer*, 109(4), pp. 1048-1051.
- Van Tiggelen, A., 1968. *Oxydations et combustions*. Paris: TECHNIP.
- Vaullerain, M. & Espagnacq, A., 1998. Re-parametrization of the BKW Equation of State for the Triazoles and Comparison of the Detonation Properties of HMX, TNMA and NTO by Means of Ab-Initio and Semiempirical Calculations. *Propellants Explosives, Pyrotechnics*, 16(4), pp. 73-76.
- Vereshchagin, A. L., 2002. Phase diagram of ultrafine carbon. *Combustion, Explosion Shock Waves*, 38(3), pp. 358-359.
- Victorov, S. B. & Gubin, S. A., 2006. A new accurate equation of state for fluid detonation products based on an improved version of the KLRR perturbation theory. *13th International Symposium on Detonation*.
- Victorov, S. B., Gubin, S. A., Maklashova, I. V. & Bogdanova, Y. A., 2007. An Accurate Equation of State Model for Chemically Reactive C-N-O Systems. *21st ICDERS*, pp. 1-4.
- Viecelli, J. A. & Ree, F. H., 2000. Carbon particle phase transformation kinetics in detonation waves. *Journal of Applied Physics*, 88(2), pp. 683-690.

- Vieille, P. & Berthelot, M., 1883. L'onde explosive. *Ann de chimie et de Physique*, p. 289.
- Viskanta, R. & Menguç, M. P., 1987. Radiation Heat Transfer in Combustion Systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 13, pp. 97-160.
- Walters, D. V. & Buckius, R. O., 1992. Rigorous development for radiation heat transfer in nonhomogeneous absorbing, emitting and scattering media. *International Journal of Heat Mass Transfer*, 35(12), pp. 3323-3333.
- Walters, D. V. & Buckius, R. O., 1994. Monte Carlo methods for radiative heat transfer in scattering media. *Annual Review of Heat Transfer*, Volume 5, pp. 131-176.
- Waren, B. E., 1934. *Journal of Chemical Physics*, Volume 2, p. 551.
- Watt, S. D., Sharpe, G. J., Falle, S. A. & Braithwaite, M., 2012. A streamline approach to two-dimensional steady non-ideal detonation: the straight streamline approximation. *Journal of Engineering Mathematics*, 75(1), pp. 1-14.
- Winter, N. W. & Ree, F. H., 1998. Stability of the graphite and diamond phase of finite carbon clusters. *11th International Symposium on Detonation*.
- Woodward, P. & Colella, P., 1984. The numerical simulation of two-dimensional fluid flow with strong shocks. *Journal of Computational Physics*, Volume 54, pp. 115-173.
- Wood, W. W., Kirkwood & Kirkwood, J. G., 1954. "Diameter effect in condensed explosives. the relation between velocity and radius of curvature of the detonation wave. *Journal of Chemical Physics*, Volume 22, p. 1920.
- Yang, C. C. & Li, S., 2008. Size-dependent temperature–pressure phase diagram of carbon. *Journal Physical Chemistry*, Volume 112, pp. 1423-1426.
- Yuen, W. W. & Takara, E. E., 1994. Development of a general zonal method for the analysis of radiative heat transfer in absorbing and anisotropically scattering media. *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, 25(1), pp. 75-96.
- Zerah, G. & Hansen, j.-P., 1986. Self consistent integral equations for fluid pair distribution functions: Another attempt. *Journal of Chemical Physics*, 84(4), pp. 2336-2343.
- Zhao, B. *et al.*, 2003. Analysis of soot nanoparticles in a laminar premixed ethylene flame by scanning mobility particle sizer. *Aerosol Science & Technology*, Volume 37, pp. 611-620.
- Zhernokletov, M. V., Zubarev, V. N. & Telegrin, G. S., 1969. Expansion isentropes of the explosion products of condensed explosives. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, Issue 4, pp. 127-132.

Equations d'état des produits de détonation des explosifs solides

Résumé. Le calcul des caractéristiques de détonation d'un explosif solide requiert l'utilisation d'équations d'état pour modéliser le comportement des produits de détonation. Cependant, les pressions et les températures auxquelles sont soumis ces produits rendent difficile la mise au point d'une équation d'état valide de la centaine de kilobars à la centaine de bar si l'on souhaite couvrir l'ensemble des effets d'une détonation. Les nombreuses recherches effectuées dans ce domaine ont abouti à l'élaboration d'un grand nombre d'équations d'état à caractère plus ou moins théorique ou empirique. Malheureusement aucune d'elle ne s'est révélée être entièrement satisfaisante. Dans ces travaux nous nous intéressons au domaine de validité à basse pression de l'équation d'état JWL implémentée dans les codes d'hydrodynamique et de l'équation BKW utilisée dans les codes de thermochimie pour les produits des matériaux énergétiques sous oxygénés. La première équation d'état considère le mélange des produits à une échelle macroscopique tandis que la seconde assure une description plus fine du mélange en considérant les différentes phases présentes. En effet, les produits de détonation comprennent en plus des molécules simples des particules solides de carbone. A cette fin, une étude numérique et expérimentale a été menée pour deux compositions explosives : la Composition B (RDX/TNT) et l'octoviton (HMX/Viton). Des expérimentations d'adaptation d'impédance entre des matériaux énergétiques et des matériaux inertes ont été réalisées afin de détendre les produits de détonation de la centaine de kilobars à quelques bars. Ce dispositif est instrumenté avec des métrologies innovantes dans le domaine de la détonique. La spectrométrie d'émission ultra rapide est utilisée pour effectuer l'analyse spectrale des produits de détonation au cours de leur détente dans le domaine spectral du visible. Deux signatures thermiques sont identifiées sur les spectres obtenus : l'une liée au rayonnement des gaz ionisés, l'autre liée au rayonnement des particules solides de carbone. L'interférométrie haute fréquence permet un enregistrement continu de la propagation du choc dans les différents milieux (explosif, matériau inerte). Ces expériences font l'objet de simulations numériques avec le code d'hydrodynamique Ouranos et le code de thermochimie SIAME du CEA. Les résultats expérimentaux et numériques concordent jusqu'à des pressions de l'ordre du kilobar. Ces deux mesures permettent d'avancer dans la validation de l'équation d'état des produits de détonation implémentée dans les codes numériques.

Equations of state of detonation products of solid explosives

Abstract. The calculation of detonation characteristics of condensed explosives requires the use of equations of state to model the behavior of the detonation products. However, the extreme pressures and temperatures of these products complicate the development of an equation of state, which is valid from hundreds of kilobars to hundreds of bars range. Numerous investigations in this field have resulted in the development of a large number of theoretical or empirical equations of state. Unfortunately, none of them have been entirely satisfactory. This work addressed the low-pressure range validity of the JWL equation of state and the BKW equation, respectively, used in hydrodynamic codes and the thermochemical codes for the products of energetic materials. The first equation of state considers the mixture of products on a macroscopic scale whereas the second one provides a more detailed description by considering the various phases of the products. The detonation products are composed of simple molecules and solid carbon particles. To this end, a numerical and experimental investigation was undertaken involving two explosive compositions: Composition B (RDX/TNT) and octoviton (HMX/Viton). Impedance matching of energetic materials with inert materials tests were performed to expand the detonation products from a hundred kilobars to a few bars. The setup was instrumented with innovative diagnostics not commonly used in detonation research: ultra-fast emission spectroscopy and high frequency interferometry. The former was used for carrying out the spectral analysis in the visible spectrum range of detonation products during their expansion. Two thermal signatures were identified in the experimental spectra: one associated with radiation from ionised gases, the other with radiation from solid particles of carbon. The latter was used to continuously record shock-wave propagation in the different media (explosive and inert materials). These experiments were simulated using the Ouranos hydrodynamic code and the SIAME thermochemical code from CEA. The experimental and numerical results were in agreement up to pressures of the order of 1 kbar. These measurements offer a set of validation points for the equations of state of detonation products implemented in numerical codes.