

Table des matières

I.	Etude bibliographique	7
I.1	Pour commencer	7
I.2	Modélisation de la détonation.....	9
I.2.1	Voie de modélisation Chapman-Jouguet (CJ).....	9
I.2.1.1	Modèle CJ initial	9
I.2.1.2	Modèle Jouguet relaxé (JR).....	10
I.2.2	Voie de modélisation Zeldovitch, Von Neumann, Döring (ZND).....	11
I.2.2.1	Modèle ZND initial	11
I.2.2.2	Premiers modèles de détonation courbe	12
I.2.2.3	Modèle Detonation Shock Dynamics (DSD)	14
I.2.2.4	Approche russe Non-Equilibrium Molecular Dynamic Method (NEMD) 15	
I.2.2.5	Modèle Non-Equilibrium ZND (NE-ZND).....	16
I.2.3	L'Approche multiphasique.....	18
I.2.4	Synthèse	19
I.3	Modélisation de l'amorçage par choc, la transition choc-détonation.....	19
I.3.1	Critères	20
I.3.2	Cinétiques.....	21
I.3.2.1	Les modèles de première génération	23
I.3.2.1.1	Les essais Pop-Plot et la courbe unique d'amorçage.....	23
I.3.2.1.2	Modèle Forest-Fire	26
I.3.2.2	Modèles de deuxième génération	29
I.3.2.2.1	Lignée des modèles Ignition and Growth.....	29
I.3.2.2.2	Modèle CREST	33
I.3.2.2.3	Modèle « Empirical Hot Spot Model » et ses dérivés.....	35

I.3.2.2.4	Modèle KRAKATOA et ses développements.....	39
I.3.2.2.5	Modèle WSD de B. Wescott, D. Stewart et W. Davis [Wescott, 2005] 41	
I.3.2.2.6	Modèle Scale Unified Reactive Front (SURF).....	42
I.3.2.2.7	Modèle WSD(T).....	43
I.3.2.3	Modèles de troisième génération.....	44
I.3.2.4	Les Multiprocessus de détonation et les mécanismes homogènes	48
I.3.3	Synthèse	49
I.4	Modélisation thermodynamique des explosifs	50
I.4.1	Lois de mélange	50
I.4.1.1	Formalismes historiques dérivés de Hubbard et Johnson.....	50
I.4.1.2	Approche utilisant la thermodynamique étendue	51
I.4.1.3	Approche multiphasique.....	51
I.4.2	Les Equations d'état.....	52
I.4.2.1	Généralités.....	52
I.4.2.2	Modèle de Mie-Gruneisen.....	54
I.4.3	Synthèse	56
II.	Caractérisation des explosifs étudiés	57
II.1	Introduction	57
II.1.1	Explosifs purs	58
II.1.1.1	TNT.....	58
II.1.1.2	RDX	58
II.1.1.3	L'ONTA.....	60
II.1.1.4	Le HMX	60
II.1.2	Compositions d'étude coulées-fondues	61
II.2	Mesures de la capacité calorifique à pression constante	61

II.3	Comportement des explosifs en compression	63
II.3.1	Généralités, comportement sous choc	63
II.3.2	La compression isotherme	65
II.3.3	La compression isentropique	67
II.3.4	Données disponibles sur les explosifs purs.....	68
II.3.4.1	TNT	68
II.3.4.2	RDX	70
II.3.4.3	ONTA.....	71
II.3.4.4	HMX	72
II.3.4.5	Détermination de la compressibilité isotherme.....	74
II.4	Coefficient de dilatation volumique	74
II.5	Modélisation de la capacité calorifique à volume constant.....	79
II.5.1	Généralités	80
II.5.2	Les calculs avec Gaussian.....	81
II.5.2.1	Les méthodes <i>ab initio</i> : généralités sur la chimie quantique	81
II.5.2.2	Théorie des fonctionnelles de densité électronique (DFT)	82
II.5.3	Calcul complet de la capacité calorifique	83
II.5.4	Comparaison avec les données disponibles et influence du choix des fréquences de vibration	85
II.5.5	Validation par comparaison avec les données expérimentales.....	87
II.6	Détermination des autres coefficients thermodynamiques à l'état ambiant.....	90
II.7	Vers une équation d'état complète pour les explosifs purs	92
II.7.1	Equation d'état de Menikoff, formulation générale.....	93
II.7.2	Application aux explosifs purs	95
II.7.3	Construction de polaires de choc « universelles » et validation.....	100
II.7.3.1	Définition des polaires de choc universelles	100

II.7.3.2	Validation.....	101
II.7.3.3	Cas particulier du TNT.....	102
II.7.3.4	Synthèse	104
II.8	Vitesse de déflagration en fonction de la pression	105
II.9	Microstructure des compositions d'étude.....	110
II.9.1	Mesures de granulométrie.....	110
II.9.1.1	Hexolites	110
II.9.1.2	Ontalites	112
II.9.2	Observations microtomographiques	113
II.9.2.1	Hexolites	114
II.9.2.2	Ontalites	115
II.9.2.3	Reconstruction 3D.....	116
II.10	Synthèse sur les caractérisations.....	117
III.	Partie expérimentale : impacts plans et tests de cartouches cylindriques.....	119
III.1	Introduction.....	119
III.2	Choix des métrologies pour l'étude de la TCD	121
III.2.1	Visualisation du phénomène.....	121
III.2.1.1	Caméra à balayage de fente mécano-optique	121
III.2.1.2	Radiographie.....	123
III.2.2	Chronométrie.....	124
III.2.2.1	Chronométrie discrète.....	124
III.2.2.1.1	Fibres Optiques à Capuchons (FOAC).....	125
III.2.2.1.2	Aiguilles à micro-contact ou aiguilles à chapeau	125
III.2.2.1.3	Aiguilles piézoélectriques.....	126
III.2.2.1.4	« Trackers » de choc	126

III.2.2.2	Chronométrie continue	128
III.2.2.2.1	Mesure par fibre optique à réseau de Bragg	128
III.2.2.2.2	Mesure par radio-interférométrie.....	129
III.2.3	Mesures de surface libre	132
III.2.4	Mesures à cœur.....	134
III.2.4.1	Mesure de pression	134
III.2.4.1.1	Jauges piézoélectriques.....	134
III.2.4.1.2	Jauges piézorésistives	134
III.2.4.2	Mesure de vitesse matérielle.....	136
III.2.5	Synthèse.....	138
III.3	Essais d'impact plan soutenu : les essais pop-plot.....	138
III.3.1	Configurations expérimentales	138
III.3.1.1	Configuration initiale.....	138
III.3.1.2	Configuration améliorée	141
III.3.1.3	Intégration de la jauge 50 Ω	143
III.3.1.4	Synthèse sur les configurations expérimentales	143
III.3.2	Résultats expérimentaux.....	144
III.3.2.1	Mesures de pression d'interface	144
III.3.2.1.1	Coefficients de piézorésistivité.....	144
III.3.2.1.2	Acquisitions	146
III.3.2.2	Shock polar matching	149
III.3.2.3	Chronométrie, détermination du diagramme de marche	150
III.3.2.4	Détermination de la profondeur de transition à la détonation par la méthode de la fonction d'accélération	150
III.3.2.5	Synthèse sur les résultats expérimentaux.....	153
III.3.3	Exploitation et discussions	153

III.3.3.1	Validation des polaires de choc de mélange	153
III.3.3.2	Sur la vitesse de détonation établie	155
III.3.3.3	Sur les courbes pop-plots	158
III.3.3.3.1	Hexolites	159
III.3.3.3.2	Ontalites	163
III.3.3.3.3	Synthèse	166
III.3.3.4	Courbe unique d'amorçage	166
III.4	Utilisation de métrologies continues	169
III.4.1	Radio-interférométrie à 94 GHz	169
III.4.1.1	Généralités	169
III.4.1.2	Permittivité diélectrique des explosifs	170
III.4.1.2.1	Données disponibles et méthodes de mesure	170
III.4.1.2.2	Détermination dynamique de la permittivité diélectrique, configuration expérimentale	173
III.4.1.2.3	Résultats expérimentaux concernant la mesure dynamique de la permittivité diélectrique	175
III.4.1.3	Utilisation du RIF sur les essais Pop-plot	179
III.4.1.3.1	Hexolites	180
III.4.1.3.2	Ontalites	183
III.4.2	Le BraggFast	186
III.4.2.1	Etalonnage et intégration	186
III.4.2.2	Résultats en détonation établie	188
III.4.2.3	Résultats en TCD	190
III.5	Essais d'impact plan non soutenu	192
III.5.1	Premières tentatives	192
III.5.1.1	Configuration expérimentale	192

III.5.1.2	Résultats.....	194
III.5.2	Secondes tentatives.....	197
III.5.2.1	Configuration expérimentale	197
III.5.2.2	Résultats.....	198
III.6	Synthèse sur les expérimentations	201
IV.	Modélisation de la transition choc-détonation.....	203
IV.1	Introduction.....	203
IV.2	Démarche globale	204
IV.2.1	Mise en équation	204
IV.2.1.1	Equations du mouvement	204
IV.2.1.2	Relations de saut.....	206
IV.2.2	Calcul de la vitesse de réaction au choc.....	206
IV.2.2.1	Etude des effets dynamiques d'un front de détonation courbe : le problème de Cauchy-Riemann.....	206
IV.2.2.2	Retour sur la courbe unique d'amorçage.....	210
IV.2.2.3	Calcul de la vitesse de réaction.....	212
IV.2.3	Equation d'état pour l'explosif inerte.....	212
IV.2.4	Equation d'état des produits de détonation	216
IV.2.5	Comparaison du modèle diphasique aux autres modèles de mélange	217
IV.3	Approche globale.....	218
IV.3.1	Vitesse de réaction	218
IV.3.2	Résultats	221
IV.3.3	Discussions.....	224
IV.3.4	Seconde approche de modélisation	227
IV.4	Utilisation complète du diagramme de marche	229
IV.5	Approche thermocinétique.....	232

IV.5.1	Généralités.....	232
IV.5.2	Thermocinétique des explosifs.....	234
IV.5.2.1	Nitramines	235
IV.5.2.2	TNT	239
IV.5.2.3	ONTA	241
IV.5.3	Validation.....	243
IV.5.4	Calcul sous choc.....	248
IV.6	Perspectives d'évolution de la modélisation.....	253
IV.6.1	Nécessité d'une description multiphasique.....	253
IV.6.2	Changements de phase sous choc.....	255
IV.6.3	Ajout d'une seconde étape de réaction.....	256
IV.6.4	Amélioration de la loi de mélange	257
IV.7	Synthèse	257

Liste des figures

Figure 1 : Processus de fabrication et échantillons de différents types d'explosifs solides.....	2
Figure 2 : Microstructure de deux explosifs coulés-fondus ; mélanges ONTA-TNT 65/35 (à gauche [Smith, 2012]) et RDX-DNAN 60/40 (à droite [Davis, 2006]).....	3
Figure 3 : Microstructure d'un explosif comprimé au TATB (à gauche) et d'un explosif composite RDX-PA-PBHT-Aluminium (à droite) [Baudin, 2013]	3
Figure 4 : Schéma d'organisation de la thèse	4
Figure 5 : Compression par une onde de discontinuité d'un tube de matière de masse M	10
Figure 6 : Modélisations du front de détonation à la fin des années 1940.....	12
Figure 7 : Représentation schématique du front de détonation selon Dremin	15
Figure 8 : Représentation schématique du front de détonation selon Tarver.....	16
Figure 9 : Représentation schématique de l'onde de détonation pour les explosifs condensés avec le modèle NE-ZND [Tarver, 2007]	18
Figure 10 : Courbe critique de TCD sous choc impulsif pour une composition à base d'octogène [Belmas, 2009]	20
Figure 11 : Impact d'un projectile en acier sur le TATB en poudre [James, 1996].....	21
Figure 12 : Diagramme de marche d'un explosif liquide homogène (à gauche [Leal-Crouzet, 2000]) et d'un explosif comprimé hétérogène (à droite [Sollier, 2010])	22
Figure 13 : Essais Pop-plot à l'aide d'une caméra à fente (à gauche [Gibbs, 1980]) ou à l'aide d'aiguilles de chronométrie (à droite [Baudin, 2014]).....	24
Figure 14 : Pop-plot pour différents explosifs solides [Ramsay, 1965].....	24
Figure 15 : Courbe unique d'amorçage d'un explosif de type PBX à base d'octogène, définition du changement de repère (à gauche) et mise en évidence en superposant les résultats de cinq tirs pour différents niveaux de sollicitation (à droite) [Lindstrom, 1966].....	25
Figure 16 : Diagrammes de marche du tétryl pour différentes masses volumiques initiales. Chaque courbe est décalée au niveau des abscisses pour permettre une meilleure lisibilité [Lindstrom, 1970].....	25
Figure 17 : Comparaison entre la vitesse de réaction originale et la forme de type Arrhenius [Chitanvis, 2006].....	28
Figure 18 : Comparaisons expériences/calculs du premier modèle Lee-Tarver pour un choc soutenu sur du TNT comprimé (à gauche) et un choc impulsif sur du TNT coulé-fondu (à droite) [Lee, 1980].....	30

Figure 19 : Comparaisons expérience/calcul du troisième modèle Lee-Tarver pour un choc impulsif et un double choc sur du PBX 9404 [Tarver, 1985].....	31
Figure 20 : (en haut) : modification des versions 1983 (1) et 1985 (2) de la cinétique Lee-Tarver par l'introduction de fonctions périodiques et obtenir les formes (3) et (4), (en bas) : comparaison du terme d'initiation de l'ancienne et de la nouvelle approche [Murphy, 2010].....	32
Figure 21 : Relevé du délai entre l'arrivée du choc et le maximum de vitesse matérielle (à gauche) et mise en évidence de la dépendance de ce paramètre à l'intensité du choc uniquement sur le PBC 9501, présentant un comportement identique à l'EDC37 (à droite) [James, 2006]....	33
Figure 22 : Comparaisons expériences/calculs dans le cas d'un choc soutenu (à gauche), d'un double choc (au centre) et d'un choc impulsif (à droite) sur l'EDC37 [Handley, 2006]	34
Figure 23 : Prédiction de l'influence de la porosité sur le Pop-plot d'un explosif à base de TATB à l'aide du modèle CREST (à gauche) et d'un modèle basé sur la pression (à droite) [Handley, 2009].....	34
Figure 24 : Mise en évidence de l'incapacité du modèle CREST à retranscrire les Pop-plots de la pentrite en poudre pour des masses volumiques initiales allant de 1,0 à 1,6 g/cm ³ [Reaugh, 2013]	35
Figure 25 : Représentation schématique des étapes de création, d'initiation et de croissance des points chauds lors de la TCD [Johnson, 1985].....	37
Figure 26 : Comparaisons expériences/calculs d'un impact plan sur le PBX 9404 avec une température de points chauds unique (à gauche) et avec le modèle <i>empirical hot spot</i> (à droite) [Johnson, 1985]	37
Figure 27 : Comparaisons expérience/calcul des modèles JTF hétérogène et hybride sur le PBX 9502 en zone de transition (à gauche) et en détonation établie (à droite) [Tang, 1993]	38
Figure 28 : Représentation schématique de l'amorçage autour de points chauds.....	40
Figure 29 : Transformation de phase par croissance autour de germes apparus aléatoirement dans la phase mère	40
Figure 30 : Calibrage de la cinétique du PBX 9502 à partir du Pop-plot (à gauche) et de la relation célérité courbure (à droite) [Wescott, 2005]	42
Figure 31 : Mise en évidence du défaut du modèle SURF sur le PBX 9502 [Menikoff, 2012] ...	42
Figure 32 : Calibrage du modèle SURF+ (à gauche) et comparaison expérience/calcul sur le PBX 9502 (à droite) [Menikoff, 2012]	43
Figure 33 : Calibrage du modèle WSD initial (en bleu) et du modèle WSD(T) (en rouge) [Desbiens, 2014].....	43
Figure 34 : Liste des grandeurs physiques et des paramètres intervenant dans le modèle de [Kang, 1992].....	45

Figure 35 : Essai d'impact sur une pastille d'explosif servant à identifier la viscosité du matériau [Belmas, 1993]	46
Figure 36 : Représentation schématique de la TCD dans un explosif comprimé [Massoni, 1999]	47
Figure 37 : Comparaisons expérience/calcul en considérant une taille de porosité unique de 0,4 μm (en haut à gauche), de 0,5 μm (en haut à droite) et des porosités de 0,2 et 0,5 μm (en bas) [Massoni, 1999].....	47
Figure 38 : Capacité calorifique à volume constant calculé pour le HMX et mise en évidence (en gris) de la zone où il existe des données expérimentales pour valider les modèles [Menikoff, 2009].....	57
Figure 39 : Formule développée du TNT	58
Figure 40 : Formule développée du RDX	59
Figure 41 : Diagramme de phase du RDX [Oswald, 2010]	59
Figure 42 : Formule développée de l'ONTA	60
Figure 43 : Formule développée du HMX	60
Figure 44 : Capacité calorifique à pression constante des hexolites 1 et 2, résultats expérimentaux et comparaison avec les données de la littérature	62
Figure 45 : Capacité calorifique à pression constante de l'ontalite 1.....	63
Figure 46 : Configurations expérimentales pour l'étude sous choc des matériaux ; à l'aide d'une jauge de pression (à gauche) et de mesure de chronométrie et de vélocimétrie (à droite) [Fredenburg, 2013]	64
Figure 47 : Représentation schématique du dispositif expérimental de la TDI (à gauche [Zaug, 2014]) et monocristaux de HMX sur un quadrillage de 1 cm (à droite [Hooks, 2003])	65
Figure 48 : Représentation schématique d'une cellule à enclumes de diamant.....	66
Figure 49 : Compression isotherme du TATB, comparaison des données obtenues par diffraction X et par la méthode optique développée par Zaug <i>et al.</i> [Zaug, 2015].....	67
Figure 50 : Représentation schématique du chemin emprunté par le courant (à gauche [Hall, 2000]) et photographie de la machine Z pendant un tir (à droite [Vandersall, 2007]). Le diamètre de la machine est d'environ 30 mètres	68
Figure 51 : Données de compression disponibles pour le TNT	69
Figure 52 : Données de compressions isothermes pour le TNT entre 0 et 12 GPa.....	69
Figure 53 : Données de compression disponibles pour le RDX	71

Figure 54 : Données de compression disponibles pour l'ONTA	72
Figure 55 : Données de compression disponibles pour le HMX.....	73
Figure 56 : Données de compressions isothermes pour le HMX entre 0 et 12 GPa	73
Figure 57 : Coefficient de dilatation volumique du TNT.....	75
Figure 58 : Coefficient de dilatation volumique du RDX.....	76
Figure 59 : Variation du volume de la maille élémentaire du cristal de RDX en fonction de la température.....	76
Figure 60 : Coefficient de dilatation volumique de l'ONTA	77
Figure 61 : Coefficient de dilatation volumique du HMX	78
Figure 62 : Variation du volume de la maille élémentaire du HMX en fonction de la température	78
Figure 63 : Variation de volume du HMX en fonction de la température obtenue par analyse thermomécanique (TMA) [Herrmann, 1992].....	79
Figure 64 : Capacité calorifique molaire du SeF_6 et contributions des différents degrés de liberté : (A) vibrations internes, (B) librations, (C) translations, (D) écart $c_p - c_v$ [Ohta, 1996]	81
Figure 65 : c_v calculé pour le RDX	84
Figure 66 : c_v calculé pour le RDX, zoom sur les basses températures	85
Figure 67 : c_v calculé pour le HMX, comparaison avec les données de la littérature	86
Figure 68 : c_v calculé pour le TATB, comparaison avec les données de la littérature.....	86
Figure 69 : Influence des fréquences de vibration sur le calcul du c_v du RDX.....	87
Figure 70 : c_p du TNT, comparaisons du calcul avec les données expérimentales.....	88
Figure 71 : c_p du RDX, comparaisons du calcul avec les données expérimentales	89
Figure 72 : c_p de l'ONTA, comparaisons du calcul avec les données expérimentales	89
Figure 73 : c_p du HMX, comparaisons du calcul avec les données expérimentales	90
Figure 74 : Vitesse du son dans le TNT	92
Figure 75 : Equation d'état du TNT, comparaison avec les données de la littérature	97
Figure 76 : Equation d'état du RDX, comparaison avec les données de la littérature.....	98

Figure 77 : Equation d'état de l'ONTA, comparaison avec les données de la littérature	98
Figure 78 : Equation d'état du HMX, comparaison avec les données de la littérature	99
Figure 79 : Détermination d'une polaire de choc universelle de l'ONTA.....	100
Figure 80 : Polaire de choc du PBXN-111	101
Figure 81 : Polaires de choc de deux octolites	103
Figure 82 : Polaires de choc des compositions B, données de la littérature	104
Figure 83 : Evolution de la vitesse de déflagration du nitrométhane en fonction de la pression	106
Figure 84 : Evolution de la vitesse de déflagration du TATB (à gauche) et du PETN (à droite) en fonction de la pression.....	107
Figure 85 : Evolution de la vitesse de déflagration du HMX en fonction de la pression (à gauche) et comparaison avec celle du LX-04 (à droite)	108
Figure 86 : Evolution de la vitesse de déflagration du RDX et de la Composition B en fonction de la pression.....	108
Figure 87 : Evolution de la vitesse de déflagration de quatre phases polymorphiques du CL-20 en fonction de la pression.....	109
Figure 88 : Mesure de granulométrie du RDX 1 par tamisage	111
Figure 89 : Mesure de granulométrie laser des RDX 1 et 2.....	112
Figure 90 : Mesure de granulométrie des ONTA 1 et 2 par tamisage	112
Figure 91 : Mesure de granulométrie laser de l'ONTA 2	113
Figure 92 : Observation microtomographique de l'hexolite 1, vue globale (à gauche) et zoom sur la partie centrale (à droite)	114
Figure 93 : Observation microtomographique de l'hexolite 2, vue globale (à gauche) et zoom sur la partie centrale (à droite)	115
Figure 94 : Observation microtomographique de l'ontalite 1, vue globale (à gauche) et zoom sur la partie centrale (à droite)	116
Figure 95 : Observation microtomographique de l'ontalite 2, vue globale (à gauche) et zoom sur la partie centrale (à droite)	116
Figure 96 : Principe de fonctionnement d'une caméra à balayage de fente à miroir tournant	122
Figure 97 : Visualisation du phénomène de TCD lors d'un test du coin [Gibbs, 1980].....	122

Figure 98 : Radiographie X, montage expérimental et exemple de cliché [Molitoris, 2006].....	123
Figure 99 : Protonographie, clichés à différents instants et champ de masse volumique derrière le front de détonation [Burtsev, 2012]	123
Figure 100 : Profil de masse volumique obtenu par radiographie X synchrotron sur un mélange RDT/TNT (a), du TNT (b) et du RDX (c) [Ten, 2007]	124
Figure 101 : Photographie (a) et schéma (b) d'une FOAC [CEA DAM, 2010].....	125
Figure 102 : Représentation schématique d'une aiguille à chapeau	126
Figure 103 : Représentation schématique d'une aiguille piézoélectrique	126
Figure 104 : Mesure de vitesse de choc par tracker	127
Figure 105 : Principe de fonctionnement d'un tracker	127
Figure 106 : Principe de fonctionnement de la fibre optique à réseau de Bragg	128
Figure 107 : Principe de fonctionnement du RIF	129
Figure 108 : Mesure de vitesse de détonation par RIF [Rae, 2011].....	131
Figure 109 : Explication de l'inflexion observée sur les diagrammes de marche [Rae, 2011] ...	131
Figure 110 : Mesure de vitesse de détonation : configuration expérimentale (à gauche) et exemple de résultat sur du TATB (à droite) [Bel'skii, 2011]	131
Figure 111 : Jauges manganin 50 Ω peigne (a) et double hélice (b) [Duan, 2011].....	135
Figure 112 : Jauges manganin basse impédance en H (a) et en M (b) [Duan, 2011].....	135
Figure 113 : Jauge manganin multi-éléments (à gauche [Teipel, 2005]) et exemple de disposition dans un test du coin (à droite [Urtiew, 2008]).....	136
Figure 114 : Jauge multibrins, exemple de géométrie (à gauche), insertion de la jauge dans l'échantillon (au centre) et configuration globale d'un essai d'impact plan (à droite) [Sheffield, 1999].....	137
Figure 115 : Résultats obtenus à l'aide d'une jauge multibrins [Gustavsen, 2001]	137
Figure 116 : Usinage de la base d'un coin d'explosif.....	139
Figure 117 : Représentation schématique de la première configuration expérimentale (à gauche) et visualisation du montage à la bouche du lanceur (à droite)	139
Figure 118 : Définition géométrique du tilt et de l'azimut du projectile au moment de l'impact	140

Figure 119 : Positionnement des aiguilles à court-circuit pour les mesures de tilt et de vitesse projectile, vue de la face arrière de l'enceinte à vide (à gauche) et vue de la coupe AA (à droite)	140
Figure 120 : Détermination du tilt du projectile lorsque la vitesse projectile est mesurée par ailleurs (à gauche, [Deforge, 1993]) et dans le cas contraire, exemple du tir CA14094 (à droite)	141
Figure 121 : Nouvelle implantation pour la mesure du tilt et de la vitesse projectile.....	142
Figure 122 : Coin d'explosif après usinage.....	142
Figure 123 : Représentation schématique de la configuration améliorée (à gauche) et exemple d'implantation dans la casemate (à droite).....	143
Figure 124 : Intégration des métrologies dans la configuration améliorée 50 Ω	143
Figure 125 : Courbes de calibrage pour les jauges manganin basse impédance.....	146
Figure 126 : Courbes de calibrage pour les jauges manganin haute impédance.....	146
Figure 127 : Signal de pression mesuré sur un tir hexolite, exemple du tir CA 14101	147
Figure 128 : Signal de pression mesuré sur un tir ontalite, exemple du tir CA 14105	147
Figure 129 : Représentation schématique de l'implantation d'une jauge 50 Ω [Peix, 2015]	148
Figure 130 : Mise en évidence du problème lié à la désadaptation d'impédance.....	149
Figure 131 : <i>Shock polar matching</i> pour l'hexolite 1 (à gauche) et exemple pour l'ontalite 1 (à droite)	149
Figure 132 : Représentation schématique des paramètres nécessaires à la correction du tilt (à gauche) et exemple de correction pour le tir CA14102 (à droite).....	150
Figure 133 : Exemple de relations accélération-vitesse obtenues à partir de l'équation (73) pour deux explosifs comprimés, le PBX 9501 (à gauche) et le PBX9502 (à droite) [Hill, 2002]	152
Figure 134 : Tir CA15022, diagramme de marche déterminé à partir de l'équation (72) et résidus	152
Figure 135 : Données de polaires de choc pour différentes hexolites représentées dans le plan $P-u$	154
Figure 136 : Données de polaires de choc pour différentes ontalites représentées dans le plan $P-u$	154
Figure 137 : Vitesse de détonation de différentes hexolites 60/40 en fonction de leur masse volumique.....	155
Figure 138 : Observation microscopique de l'hexolite 1	156

Figure 139 : Observation microscopique de l'hexolite 2	157
Figure 140 : Vitesse de détonation de différentes ontalites en fonction de leur masse volumique	158
Figure 141 : Données des pop-plots pour les hexolites et comparaisons avec les données de la littérature	160
Figure 142 : Pop-plots de trois formulations monomodales RDX liant 70/30 (F : fins, C : grosses, VC : très grosses) : mise en évidence de l'inversion de sensibilité [Moulard, 1989]	161
Figure 143 : Morphologie du RDX standard (à gauche) et du RS-RDX (à droite) [Suzuki, 2007]	162
Figure 144 : Données des pop-plots pour les ontalites et comparaisons avec les données de la littérature	164
Figure 145 : Mise en évidence de la variation non linéaire du Pop-plot pour différents explosifs comprimés au HMX, données issues de [Vandersall, 2010].....	166
Figure 146 : Mise en évidence de la courbe unique d'amorçage pour l'hexolite 1	167
Figure 147 : Mise en évidence de la courbe unique d'amorçage pour l'hexolite 2	167
Figure 148 : Mise en évidence de la courbe unique d'amorçage pour l'ontalite 1	168
Figure 149 : Mise en évidence de la courbe unique d'amorçage pour l'ontalite 2	168
Figure 150 : Principe de fonctionnement du RIF [Bel'skii, 2011].....	169
Figure 151 : Présentation du RIF (à gauche) et intégration de l'antenne en téflon sur un double coin (à droite)	169
Figure 152 : Signal RIF pour le tir CA15022 sur l'hexolite 1	170
Figure 153 : Signal RIF pour le tir CA15023 sur l'ontalite 1	170
Figure 154 : Evolution de la permittivité diélectrique relative du TNT à 34 GHz en fonction de sa masse volumique	171
Figure 155 : Evolution de la permittivité diélectrique relative du TNT en fonction de la fréquence pour une masse volumique de $1,6 \text{ g/cm}^3$	171
Figure 156 : Représentation schématique du tir de cartouche nue dans la configuration initiale. Vue de côté (à gauche) et vue de la face inférieure (à droite).....	174
Figure 157 : Vue de l'édifice dans la casemate, vue globale (à gauche) et de la face inférieure (à droite)	174
Figure 158 : Vue de l'édifice de mesure dynamique de la permittivité diélectrique dans la seconde configuration	175

Figure 159 : Mesure de la courbure en bout de cartouche pour l'hexolite 1.....	175
Figure 160 : Mesure de la courbure en bout de cartouche pour les ontalites 1 et 2.....	176
Figure 161 : Mesure de la vitesse de détonation dans la cartouche d'hexolite 1	176
Figure 162 : Mesure de la vitesse de détonation dans les cartouches d'ontalite 1 (à gauche) et d'ontalite 2 (à droite).....	177
Figure 163 : Diagramme de marche de l'onde de détonation dans la cartouche d'hexolite 1	178
Figure 164 : Diagrammes de marche de l'onde de détonation dans les cartouches d'ontalite 1 (à gauche) et d'ontalite 2 (à droite)	178
Figure 165 : Variation de la vitesse de détonation de l'hexolite en fonction du rayon de la charge	179
Figure 166 : Evolution de la vitesse de l'onde de choc pour le tir CA 15110	182
Figure 167 : Compilation des résultats RIF sur les hexolites 1 et 2.....	182
Figure 168 : Vitesse de choc au cours de la TCD pour les trois tirs sur hexolite 2	183
Figure 169 : Compilation des résultats RIF sur les ontalites 1 et 2.....	184
Figure 170 : Vitesse de choc au cours de la TCD pour les deux tirs sur ontalite 2, basée sur les profondeurs de transition déterminées avec le RIF	185
Figure 171 : Intégration des données issues du RIF sur les Pop-plots des ontalites	186
Figure 172 : Intégration de la fibre dans le bloc PMMA (à gauche) et mise en place sur la polisseuse (à droite).....	186
Figure 173 : Spectres successifs enregistrés lors de l'étalonnage par polissage (à gauche) et relation de calibration obtenue (à droite)	187
Figure 174 : Exemple de mesure LUNA pour un réseau de Bragg de 20 mm (à gauche) et relation de calibrage obtenue à partir de 5 mesures (à droite).....	187
Figure 175 : Signal enregistré par la BraggFast sur la cartouche d'ontalite 1	188
Figure 176 : Diagramme de marche dans la cartouche d'ontalite 2, comparaison des différentes métrologies	189
Figure 177 : Vitesse de détonation de l'ontalite 2, comparaison des différentes métrologies	189
Figure 178 : Comparaison entre les mesures par aiguilles piézoélectriques, RIF et BraggFast pour le tir CA 15022.....	190

Figure 179 : Représentation schématique de l'intégration de la fibre optique à réseau de Bragg à l'intérieur du massif d'explosif	191
Figure 180 : Diagrammes de marches des tirs CA 15023 et CA 15092	192
Figure 181 : Représentation schématique de la configuration initiale de l'impact plan non soutenu	193
Figure 182 : Représentation schématique du phénomène d'atténuation du choc (à gauche) et exemple de calcul de dimensionnement avec GODLAG (à droite).....	193
Figure 183 : Signal de pression d'interface pour le tir CA14098	194
Figure 184 : Diagramme de marche du tir non soutenu CA14098	195
Figure 185 : Diagramme de marche du tir non soutenu CA15028	196
Figure 186 : Scénario du tir CA15028. 1) Projectile initial, 2) Ecrasement de la mousse lié à l'accélération 3) Impact des bords du projectile et transmission d'une faible perturbation, 4) Contact de l'impacteur en acier.....	196
Figure 187 : Diagramme de marche du tir non soutenu CA15028, zoom sur le phénomène de TCD.....	197
Figure 188 : Impact plan non soutenu, deuxième configuration.....	198
Figure 189 : Signaux de pression pour les tirs non soutenus sur hexolites 1 et 2	199
Figure 190 : Diagrammes de marches des tirs CA 16029 (à gauche) et CA 16031 (à droite)....	199
Figure 191 : Diagrammes de marches des tirs CA 16029 (à gauche) et CA 16031 (à droite), ajout des résultats du RIF	200
Figure 192 : Evolution de la vitesse de l'onde de choc lors d'un impact non soutenu pour les hexolites	200
Figure 193 : Représentation schématique de l'approche de modélisation retenue	204
Figure 194 : Relation accélération-vitesse du choc pour le TNT lors de la TCD	211
Figure 195 : Evolution du gradient de pression au choc en fonction de l'accélération pour le TNT	212
Figure 196 : Température sous choc calculée pour différents explosifs purs ; influence du choix de l'équation d'état.....	216
Figure 197 : Calcul de la vitesse de réaction au choc pour la Composition B.....	218
Figure 198 : Modèle GEM, évolution pour un taux de nucléation faible (en haut, équivalent JMAK) et un taux de nucléation fort (en bas) [Maillet, 2013].....	219

Figure 199 : Représentation schématique de la cible et du spectromètre de l'étude de [Basset, 2016].....	221
Figure 200 : Fonctions topologiques pour différentes approches de modélisation.....	222
Figure 201 : Vitesse de réaction au choc pour les compositions d'étude	223
Figure 202 : Vitesse de déflagration calculée dans les hexolites et comparaison avec des données expérimentales.....	223
Figure 203 : Vitesse de déflagration calculée dans les ontalites et comparaison avec les données expérimentales du TATB	224
Figure 204 : Vitesse de déflagration calculée pour le HMX dans un explosif composite et comparaison avec des données expérimentales et d'autres méthodes de calcul	225
Figure 205 : Observations microscopiques d'un explosif composite à base d'octogène. Etat initial (à gauche) et après un impact à 2,5 kbar (à droite)	226
Figure 206 : Champ de température dans un cristal de HMX, mise en évidence de la formation de points chauds le long des bandes de cisaillement [Austin, 2015]	226
Figure 207 : Dimension de la taille des grains obtenus par fragmentation dynamique en fonction de la pression en considérant des grains cubiques	227
Figure 208 : Calcul de la conductivité thermique pour un explosif composite à base de HMX dans le cadre de l'hypothèse de Rosseland [Baudin, 2015]	229
Figure 209 : Détermination de nouvelles profondeurs de transition à la détonation à partir d'un seul diagramme de marche.....	230
Figure 210 : Nouveaux points de pop-plot calculés pour les hexolites.....	231
Figure 211 : Vitesse de réaction au choc de l'hexolite 1, calculée avec différentes relations de pop-plot	231
Figure 212 : Schéma de décomposition thermique de la Composition B [Kim, 2016]	236
Figure 213 : Mise en évidence des cassures de pente sur les polaires de choc de diverses molécules aromatiques (à gauche) et structure du dimère de TNT formé lors de chocs brefs (à droite) [Engelke, 2001]	241
Figure 214 : Initiation du cinquième chemin réactionnel pour l'ONTA [Sindistskii, 2007]	243
Figure 215 : Evolution de la température lors de l'échauffement brusque du RDX en phase gazeuse pour différentes températures initiales	244
Figure 216 : Délai d'induction du RDX lors d'un essai d'échauffement brusque.....	245
Figure 217 : Délai d'induction du TNT lors d'un essai d'échauffement brusque.....	246

Figure 218 : Modélisation de l'échauffement brusque du TNT pour une température de 450°C	246
Figure 219 : Délai d'induction de différentes hexolites lors d'un essai de chauffage brusque...	247
Figure 220 : Délai d'induction de l'ONTA lors d'un essai de chauffage brusque.....	248
Figure 221 : Variation du délai d'induction de l'hexolite 60/40 en fonction de la pression de choc	248
Figure 222 : Température de point chaud calculée à partir d'un mécanisme détaillé pour obtenir un délai d'induction de 15 ns sur l'hexolite 60/40	250
Figure 223 : Vitesse de réaction au choc de l'hexolite1 déterminée par deux méthodes différentes	251
Figure 224 : Calibration du modèle SURF+ pour le PBX 9501 [Menikoff, 2012].....	251
Figure 225 : Vitesse de réaction au choc du HMX déterminée par deux méthodes différentes et comparaison avec celle de l'hexolite 60/40	252
Figure 226 : Représentation schématique de la croissance des fronts de déflagration à partir d'une interface grain – liant	253
Figure 227 : Diagramme de phase du TNT jusqu'à 25 GPa et 800 K [Dattelbaum, 2014-b].....	255
Figure 228 : Mécanisme de transfert de chaleur entre les produits de détonation et l'explosif solide	257

Liste des tableaux

Tableau 1 : Compositions explosives abordées dans ce mémoire	5
Tableau 2 : Propriétés de détonation de différents explosifs. Les données sont issues de [Gibbs, 1980] pour les solides, de [Baudin, 2013] pour l'ONTA et les liquides et de [Hirschfelder, 1967] pour les gaz.....	8
Tableau 3 : Synthèse sur les variables, les potentiels et les coefficients thermodynamiques [Baudin, 2013-c].....	53
Tableau 4 : Diverse formes proposées dans la littérature pour la pression sur la courbe de référence [Baudin, 2013-c].....	55
Tableau 5 : Définition des différentes qualités de TNT	58
Tableau 6 : Résumé des propriétés des explosifs étudiés.....	61
Tableau 7 : Equations d'état régulièrement utilisées pour traiter les compressions isothermes des explosifs solides	74
Tableau 8 : Modules de compressibilité isotherme des explosifs purs	74
Tableau 9 : Définition des constantes utilisées pour la modélisation du c_v des explosifs purs.....	80
Tableau 10 : Récapitulatif des propriétés des explosifs purs à l'état ambiant	91
Tableau 11 : Vitesse du son dans le TNT.....	92
Tableau 12 : Coefficients de l'équation d'état de Menikoff pour les explosifs purs	99
Tableau 13 : Paramètres des polaires de choc universelles pour les explosifs purs.....	101
Tableau 14 : Ecart entre les polaires de choc de mélange et les résultats expérimentaux pour 19 explosifs composites	102
Tableau 15 : Paramètre de la polaire de choc du TNT coulé en présence de cire.....	104
Tableau 16 : Paramètres des explosifs coulés-fondus	105
Tableau 17 : Amorçage par choc, ordres de grandeurs pour différents explosifs solides.....	120
Tableau 18 : Configurations des impacts plans soutenus réalisés.....	144
Tableau 19 : Récapitulatif des études d'étalonnage des jauges manganin.....	145
Tableau 20 : Résumé des états d'Hugoniot non réagis et des profondeurs/temps de transition à la détonation déterminés à partir d'impacts plans.....	153
Tableau 21 : Vitesse de détonation plane établie mesurée et calculée pour chaque hexolite	156

Tableau 22 : Vitesse de détonation plane établie mesurée et calculée pour chaque ontalite	157
Tableau 23 : Récapitulatif des données du Pop-plot pour les hexolites.....	159
Tableau 24 : Récapitulatif des données du Pop-plot pour les ontalites.....	159
Tableau 25 : Récapitulatif des coefficients du pop-plot pour les hexolites et les ontalites.....	166
Tableau 26 : Détermination de la permittivité diélectrique relative de l'hexolite 1 et des ontalites	177
Tableau 27 : Vitesses de détonation établies mesurées à l'aide du RIF pour l'hexolite 2	181
Tableau 28 : Détermination de nouvelles profondeurs de transition pour l'ontalite 2 à l'aide du RIF.....	184
Tableau 29 : Matrice d'implantation des fibres optiques à réseau de Bragg pour les essais d'impact plan soutenu et non soutenu	191
Tableau 30 : Configurations de la première campagne d'impact plan non soutenu	193
Tableau 31 : Configurations de la seconde campagne d'impacts plans non soutenus.....	198
Tableau 32 : Paramètres de l'équation d'état Cochran-Chan pour les compositions d'étude.....	215
Tableau 33 : Paramètres de l'équation d'état Cochran-Chan pour les explosifs purs.....	216
Tableau 34 : Paramètres de l'équation d'état JWL pour les produits de détonation des compositions d'étude.....	217
Tableau 35 : Diamètres effectifs retenus pour l'approche de modélisation globale	220
Tableau 36 : Chemins réactionnels possibles pour la décomposition du RDX en phase gazeuse	237
Tableau 37 : Chemins réactionnels possibles pour la décomposition du TNT en phase gazeuse	240
Tableau 38 : Chemins réactionnels possibles pour la décomposition de l'ONTA en phase gazeuse selon [Yim, 2001].....	242

Introduction

Dans le courant de la deuxième moitié du XIX^{ème} siècle, l'armée française utilise toujours la poudre noire, à la fois comme chargement principal et propulsif, pour ses munitions d'artillerie. Si de nouveaux explosifs comme le fulmicoton et la nitromannite, développés dans le courant du XIX^{ème} siècle, sont utilisés pour les grenades ou les pétards de destruction, ils ne sont généralement pas assez stables pour résister à l'accélération initiale à laquelle est soumise une munition d'artillerie. C'est pourquoi, dès 1880, l'armée cherche à développer un nouveau type d'explosif pouvant détoner sous l'influence d'une « amorce fulminante », mais « n'explosant pas » sous l'effet d'une balle, ni sous la contrainte du départ du coup de canon. Déjà à l'époque, le triptyque performance/amorçabilité/sensibilité était pris en considération. Cinq ans plus tard, E. Turpin, chimiste français qui a déjà œuvré au développement des explosifs industriels, propose l'emploi de l'acide picrique, ou trinitrophénol. Ce composé découvert par A. Laurent en 1842 est déjà largement utilisé dans l'industrie du textile pour teindre la laine. Turpin dépose deux brevets, l'un en France (brevet n°167512 du 07/02/1885), l'autre en Angleterre (brevet n°15089 du 08/12/1885) portant sur « l'invention du chargement rationnel, méthodique et pratique des projectiles creux par des composés nitrés de la série aromatique, notamment l'acide picrique, sans addition d'agents oxydants, par voie de fusion ». Ainsi naissent la Mélinite, nom donné à l'acide picrique fondu pour usage militaire, et le chargement de type coulé-fondu [Amiable, 1984].

Par la suite, le TNT (2,4,6-trinitrotoluène) a remplacé la mélinite et les explosifs de type coulé-fondu ont été largement utilisés dans les munitions conventionnelles tout au long du XX^{ème} siècle. Ils tiennent également une part de plus en plus importante dans le développement des compositions insensibles, notamment depuis le début des années 1990, par exemple avec les premières munitions labellisées MURAT (MUnitions à Risques ATténués). Durant cette période, trois axes de recherches principaux pour les explosifs coulés-fondus ont été suivis :

- le développement de nouvelles molécules énergétiques fusibles,
- l'amélioration des méthodes de synthèse de ces molécules, afin d'en améliorer la pureté tout en réduisant les coûts de fabrication,
- l'optimisation des méthodes de formulation permettant de la mettre en œuvre.

Aujourd'hui, même si de nouvelles molécules comme le 2,4-dinitroanisole (DNAN), le 1,3,3-trinitroazétidine (TNAZ), le dinitropyrazole (DNP), le N-méthyl-trinitropyrazole ou l'ammonium dinitramide (ADN) sont étudiées et peuvent être utilisées dans la formulation d'explosifs coulés-fondus [Ravi, 2011], le TNT est toujours un bon candidat comme explosif fusible pour ces applications, notamment grâce à ses bonnes propriétés détoniques et sa sensibilité au choc relativement faible mais également pour sa faible toxicité environnementale [Ampleman, 2012]. Dans le processus de fabrication des explosifs coulés-fondus, des charges explosives comme le RDX (1,3,5-trinitro-hexahydro-1,3,5-triazine ou hexogène), l'ONTA (3-oxynitrotriazole) ou le HMX (cyclotétraméthylène tétramine ou octogène) sont ajoutées pour obtenir le meilleur compromis performance-sécurité et donner respectivement des hexolites, des ontalites ou des octolites.

L'amorçage par choc est une propriété essentielle dans les études des compositions explosives. La compréhension de ces phénomènes d'initiation permet de garantir l'amorçage et la vulnérabilité des munitions. Les modèles utilisés aujourd'hui pour décrire le phénomène de Transition Choc-Détonation (TCD) sont pour une grande part empiriques et possèdent un domaine d'applicabilité restreint. Pour étendre leur domaine d'application et, si possible, les

Introduction

rendre prédictifs, il est nécessaire de comprendre finement les mécanismes microscopiques responsables de l'amorçage et de les modéliser.

En plus des explosifs coulés-fondus, il existe deux autres grandes familles d'explosifs solides à usage militaire : les explosifs composites et les explosifs comprimés. Les premiers sont dérivés de la technologie des propergols, et largement utilisés comme explosifs de chargement dans les munitions. Ils sont constitués de diverses charges explosives (RDX, HMX, ONTA, FOX7...) et d'une matrice qui peut être inerte, comme le PBHT (polybutadiène hydroxytéléchélique) ou le silicone, mais aussi énergétique. La proportion de liant varie généralement entre 10 et 20% et des charges oxydantes comme le PA (perchlorate d'ammonium) ou réductrices comme l'aluminium peuvent également être ajoutées, afin notamment de renforcer les effets de souffle. Les étapes de fabrication sont la malaxée, la coulée et la cuisson. Les explosifs comprimés sont généralement utilisés dans les cas où une performance importante est recherchée, car ils autorisent un fort taux de chargement, jusqu'à 97 %. Ils sont constitués de charges explosives associées à un liant assurant la cohésion de l'ensemble lors du processus de compression qui peut être uni-axiale ou tri-axiale. Là aussi, des charges réductrices d'aluminium peuvent également être ajoutées, comme dans la composition XP-3264 développée par Nexter Munitions [Coulouarn, 2010]. Des illustrations des processus de fabrication et des compositions obtenues sont données sur la Figure 1.



Opération de coulée d'un explosif à base de TNT fondu (photo Nexter Munitions)



Coulée d'un explosif composite avant cuisson (photo CEA Gramat)



Presse uni-axiale pour la fabrication d'explosifs comprimés (photo CEA Gramat)



Dans l'ordre de gauche à droite : hémisphère de TNT coulé-fondu, d'un explosif composite à base de RDX, coque d'un comprimé TNT/Al et son relais à base de HMX

Figure 1: Processus de fabrication et échantillons de différents types d'explosifs solides

Ces différences entre les composants et les méthodes de fabrication induisent également des différences notables au niveau de la microstructure. Les explosifs coulés-fondus peuvent par exemple présenter des défauts d'adhésion liant-charge, selon le niveau de solubilité des charges explosives dans la matrice fusible, comme on peut le voir sur la Figure 2. Lorsque les grains d'ONTA sont inclus dans une matrice TNT, ils conservent globalement leur géométrie initiale. Au contraire lorsque le DNAN est utilisé à la place du TNT, les grains de RDX ont tendance à se fracturer plutôt que de se séparer de la matrice lors du refroidissement de cette dernière.

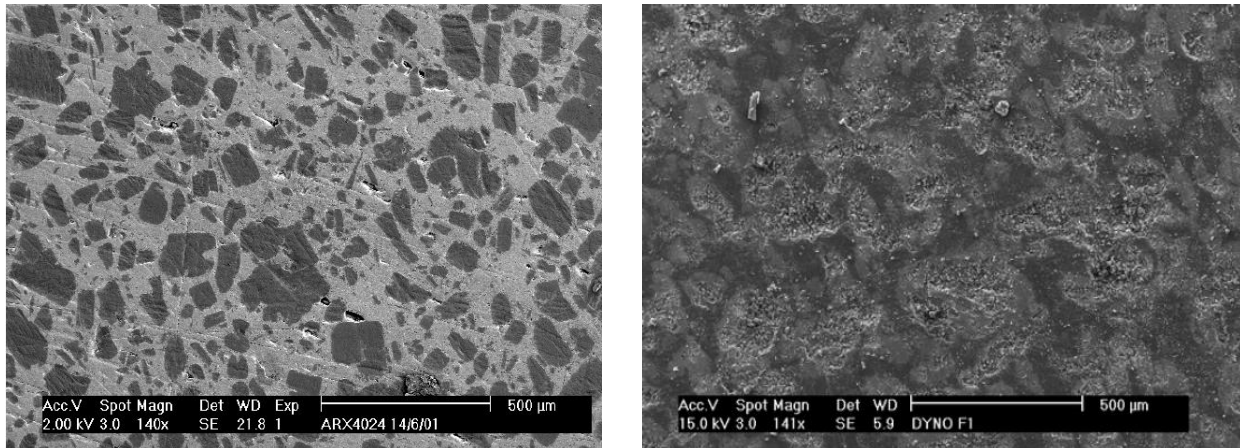


Figure 2 : Microstructure de deux explosifs coulés-fondus ; mélanges ONTA-TNT 65/35 (à gauche [Smith, 2012]) et RDX-DNAN 60/40 (à droite [Davis, 2006])

En ce qui concerne les explosifs comprimés, on peut remarquer sur la Figure 3 qu'il reste une porosité résiduelle importante, notamment liée au processus de fabrication, et qui peut dépendre par exemple de la nature des charges explosives. Ces pores sont largement considérés dans la littérature comme des sites préférentiels d'amorçage des réactions chimiques sous choc, comme nous le verrons par la suite. *A contrario*, dans un explosif composite, on note beaucoup moins de porosité résiduelle, comme c'est le cas dans les explosifs coulés-fondus. Mais alors, quel mécanisme pilote l'amorçage de ces compositions à faible porosité résiduelle ?

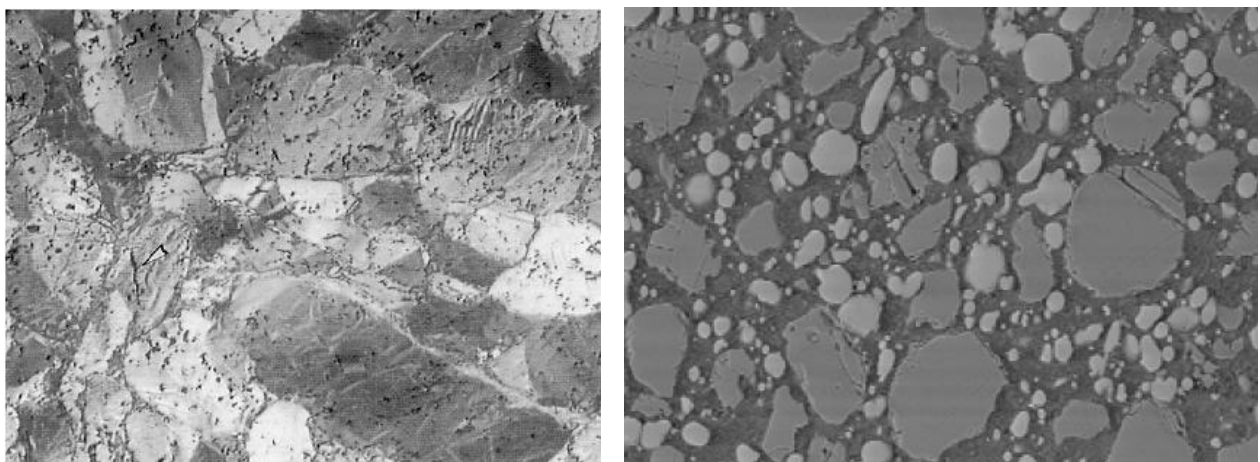


Figure 3 : Microstructure d'un explosif comprimé au TATB (à gauche) et d'un explosif composite RDX-PA-PBHT-Aluminium (à droite) [Baudin, 2013]

Comme nous le verrons dans l'étude bibliographique qui constitue le premier chapitre de ce mémoire, les efforts de modélisation de la TCD se sont essentiellement concentrés sur les explosifs comprimés au cours des cinquante dernières années, et il existe très peu d'études destinées à comprendre les mécanismes d'amorçage dans les explosifs hétérogènes de type coulé-fondu. L'objectif de la thèse est donc d'étudier la TCD de deux familles d'explosifs

Introduction

coulés-fondus, l'hexolite ou Composition B (RDX-TNT, 60 % - 40% en masse) et l'ontalite (ONTA-TNT, 60 % - 40% en masse), fabriquées et fournies par Nexter Munitions, dans le but d'établir une relation entre leur microstructure et leur réactivité. Nous étudierons notamment l'influence de la répartition granulométrique des charges de RDX et d'ONTA, ainsi que leur morphologie.

Cette thèse est le fruit d'une coopération entre le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives), Nexter Munitions, l'ENSTA ParisTech (Ecole Nationale Supérieure des Techniques Avancées) et la DGA (Direction Générale de l'Armement). Cette dernière a participé au financement et au suivi technique des travaux, au travers d'une fiche programme de la DT (Direction Technique), mais aussi par l'intermédiaire de la MRIS (Mission pour la Recherche et l'Innovation Scientifique), qui a identifié ce sujet comme étant d'intérêt pour la Défense Nationale. Les différents acteurs de cette coopération sont donnés sur le diagramme de la Figure 4.

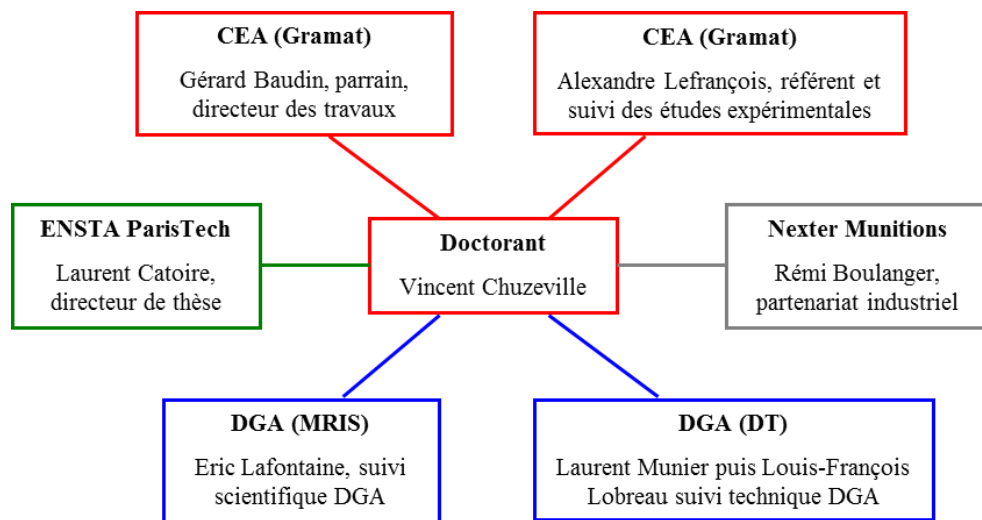


Figure 4 : Schéma d'organisation de la thèse

Cette thèse s'est orientée autour de trois axes principaux, qui feront chacun l'objet d'un chapitre de ce mémoire. Le premier traitera de la caractérisation de la microstructure et des propriétés physico-chimiques des explosifs étudiés. Nous y verrons que, bien que les différents composants soient connus et utilisés dans l'industrie depuis plusieurs décennies, leur caractérisation demeure largement incomplète. Nous nous efforcerons donc de compiler les données disponibles de la façon la plus exhaustive possible et présenterons les nouvelles caractérisations effectuées dans le cadre de nos travaux. Le deuxième chapitre portera sur l'étude expérimentale de la TCD. Nous y détaillerons les choix de métrologies retenus permettant d'étudier ce phénomène aussi bref qu'extrême en termes de niveaux de pression et de température rencontrés. Les résultats expérimentaux obtenus permettront d'alimenter le modèle de TCD qui sera présenté dans le troisième chapitre.

Afin d'aider le lecteur, le Tableau 1 présente les compositions des différents explosifs qui seront abordés dans ce mémoire.

Tableau 1 : Compositions explosives abordées dans ce mémoire

Nom	Type	Composition (en répartition massique)
Composition B (ou hexolite)	Coulé-fondu	RDX/TNT/Cire (proportions variables autour de 59,5/39,5/1)
Cyclotol	Coulé-fondu	RDX/TNT (proportions variables, généralement entre 50/50 et 70/30)
Ontalite (ou TNTO)	Coulé-fondu	ONTA/TNT/Cire (proportions variables, généralement entre 50/50 et 70/30)
Octol	Coulé-fondu	HMX/TNT (proportions variables, généralement entre 50/50 et 70/30)
GD-1	Coulé-fondu	ONTA/TNT (65/35), présence de cire non précisée
ARX-4024	Coulé-fondu	ONTA/TNT (65/35), présence de cire non précisée
ARX-4002	Coulé-fondu	ONTA/TNT (50/50), présence de cire non précisée
X-0489	Coulé-fondu	ONTA/TNT (50/50), présence de cire non précisée
IMX-101	Coulé-fondu	DNAN/NQ/ONTA, proportions et présence de cire non précisées
IMX-104	Coulé-fondu	DNAN/RDX/NTO, proportions et présence de cire non précisée
B2238	Composite	RDX/liant PBHT (85/15)
PBXN-109	Composite	RDX/Al/PBHT (64/20/16)
B2214	Composite	HMX/NTO/PBHT (12/72/16)
PBXN-111 (ou PBXW-115)	Composite	RDX/Al/AP/PBHT (20/25/43/12)
V401	Comprimé	HMX/Viton (96/4)
PBX 9404	Comprimé	HMX/Nitrocellulose/Chloroethylphosphate (94/3/3)
PBX 9501	Comprimé	HMX/Estane/BDNPA-BDNPF (95/2,5/2,5)
PBX 9502	Comprimé	TATB/Kel-F 800 (95/5)
PBXN-9	Comprimé	HMX/liant (93/7)
LX-04	Comprimé	HMX/Viton (85/15)
LX-07	Comprimé	HMX/Viton (90/10)
LX-10	Comprimé	HMX/Viton (95/5)
LX-14	Comprimé	HMX/Estane (95/5)
LX-17	Comprimé	TATB/Kel-F (92,5/7,5)
EDC-32	Comprimé	HMX/Viton (85/15)
EDC-37	Comprimé	HMX/Nitrocellulose/K10 (91/1/8)

Introduction

I. Etude bibliographique

« Désormais, je sais que vous êtes bel et bien une personne réelle, et non un groupe de scientifiques comme Bourbaki ». [Sahni, 2011]

Stephen Hawking, en parlant de Yakov Borisovich Zelodovich (1914-1987) après l'avoir rencontré. Zeldovich était un physicien soviétique qui apporta des avancées très significatives dans des domaines si variés que la chimie, la physique nucléaire, l'astrophysique ou la cosmologie. Il participa au projet atomique soviétique et proposa une théorie de la détonation à laquelle son nom est aujourd'hui associé.

I.1 Pour commencer

Ce premier paragraphe a pour but de définir certains termes qui seront utilisés dans toute la suite de ce mémoire. Ces définitions sont pour la plupart empruntées aux ouvrages suivants : [Thevenin, 1981] et [Baudin, 2013].

L'explosion est un terme souvent utilisé de façon générique pour définir différents phénomènes et il est difficile d'en donner une définition précise et rigoureuse. Il est néanmoins nécessaire de s'atteler à cet exercice, ne serait-ce que pour pouvoir ensuite introduire les notions de combustion, de déflagration et de détonation. Nous retiendrons la définition proposée par [Thevenin, 1981] : l'explosion est un phénomène au cours duquel se dégage, en un temps extrêmement court, une énergie importante. Il en résulte souvent l'expansion d'un grand volume de gaz, généralement portés à haute température. On peut distinguer plusieurs types d'explosion :

- l'explosion mécanique, qui consiste en la rupture brutale d'une enveloppe ou d'une membrane libérant une certaine quantité de gaz jusqu'alors maintenu sous forte pression. On peut donner comme exemple l'explosion accidentelle d'un stockage de gaz naturel ou l'ouverture du disque de rupture de la chambre haute pression d'un lanceur à gaz léger,
- l'explosion chimique, dans laquelle la libération des gaz chauds est produite par une réaction chimique de décomposition très rapide d'un explosif solide, liquide ou gazeux,
- l'explosion nucléaire, dans laquelle il ne s'agit plus d'une décomposition au niveau moléculaire comme dans le cas de l'explosion chimique, mais d'une fission ou d'une fusion des noyaux atomiques eux-mêmes.

Nous ne considérerons dans la suite de ce mémoire que l'explosion chimique associée aux explosifs solides. Selon la matière considérée, les conditions ambiantes ou le niveau de sollicitation extérieure, une explosion chimique peut avoir lieu selon trois régimes différents [Baudin, 2013] :

- une combustion de la substance, où la propagation de la réaction de combustion est limitée par la conductivité thermique, la diffusion moléculaire et les changements d'états (solide-liquide-gaz), le matériau brûlant avec une flamme se propageant à une vitesse de l'ordre du centimètre par seconde. C'est par exemple le phénomène observé lors d'un incendie. Les explosifs peuvent se décomposer par combustion, comme c'est d'ailleurs le cas lors des opérations de destruction par brûlage,

Etude bibliographique

- une déflagration où la combustion s'accélère du fait de la libération d'une grande quantité de gaz au cours de la réaction et de l'augmentation de pression. Elle est constituée d'une compression suivie d'un front de combustion se propageant par conductivité thermique, diffusion moléculaire et changement d'états. La déflagration est subsonique et se propage à une vitesse de l'ordre de la dizaine à la centaine de mètres par seconde et c'est par exemple le mode de décomposition nominal des poudres propulsives utilisées dans l'artillerie ou dans les lanceurs à poudre de laboratoire,
- une détonation, qui est constituée d'un front de choc initiant une réaction chimique qui reste « attachée » à ce dernier. La vitesse de propagation de l'onde de choc est de l'ordre de quelques kilomètres par seconde ; elle s'accompagne généralement d'effets de brisance, balistiques et de souffle. C'est une onde supersonique contrairement à la déflagration.

Il est important de noter qu'il existe des phénomènes de transition entre ces régimes de décomposition chimique. Une combustion peut en effet transiter vers la déflagration, puis la détonation. Les détoniciens définissent ces trois régimes. Les combustionnistes ne définissent généralement que deux régimes : la déflagration et la détonation, la déflagration englobant la combustion.

Dans ce mémoire, nous nous intéresserons *quasi*-exclusivement au phénomène de détonation, même si la déflagration sera également abordée, car présente à la petite échelle. Pour achever cette courte introduction, il est important de donner quelques ordres de grandeurs caractéristiques de la détonation. Ceux-ci, regroupés dans le Tableau 2, montrent à quel point ces phénomènes sont rapides et violents, particulièrement dans les états condensés, ce qui explique l'extrême difficulté à les appréhender d'un point de vue modélisation et à les mesurer d'un point de vue expérimental. On peut noter que les masses volumiques initiales des explosifs condensés sont 1 000 fois supérieures à celles des mélanges gazeux, et les pressions de détonation 10 000 fois plus importantes dans les solides et les liquides que dans les gaz. Les approches de modélisation ne peuvent donc être que différentes.

Tableau 2 : Propriétés de détonation de différents explosifs. Les données sont issues de [Gibbs, 1980] pour les solides, de [Baudin, 2013] pour l'ONTA et les liquides et de [Hirschfelder, 1967] pour les gaz

Sigle	Nom	Etat	Masse volumique maximale ρ_{max} (kg/m ³)	Vitesse de détonation (m/s) et ρ_0 (kg/m ³)*	Pression de détonation (GPa) et ρ_0 (kg/m ³)*
HMX	Octogène	Solide	1905	9110 (à 1890)	39,5 (à 1900)
RDX	Hexogène	Solide	1806	8639 (à 1767)	33,8 (à 1767)
TATB	Triaminotrinitrobenzene	Solide	1937	7660 (à 1847)	25,9 (à 1847)
ONTA	Oxynitrotriazole	Solide	1906	8223 (à 1850)	28,4 (à 1850)
PETN	Pentrite	Solide	1778	7975 (à 1670)	31 (à 1670)
TNT	Trinitrotoluene	Solide	1654	6942 (à 1637)	18,9 (à 1637)
NG	Nitroglycérine	Liquide	1590	7600	24
NM	Nitrométhane	Liquide	1130	6280	12

Mélange	Etat	Conditions initiales	Vitesse de détonation (m/s)	Pression de détonation (bar)
(2H ₂ + O ₂)	Gaz		2819	18,1
(2H ₂ + O ₂) + 5O ₂	Gaz	1 bar 291 K	1700	14,1

* Les mesures de vitesse et de pression de détonation ne sont pas toujours réalisées à la densité théorique maximale, c'est pourquoi on indique dans le tableau les masses volumiques ρ_0 correspondantes aux essais.

La suite de ce chapitre consacré à l'étude bibliographique sera scindée en trois parties :

- la modélisation de l'onde de détonation,
- la modélisation de l'amorçage par choc, c'est-à-dire le phénomène de TCD,
- la modélisation thermodynamique des explosifs, équations d'état et lois de mélange.

I.2 Modélisation de la détonation

Ce paragraphe présente les différentes approches de modélisation de l'onde de détonation depuis sa première théorisation jusqu'aux modèles les plus récents.

Les substances explosives sont connues depuis plusieurs siècles. On peut notamment citer la découverte des fulminates d'or, d'argent ou de mercure au XVII^{ème} siècle, celle de la nitrocellulose en 1833 par H. Braconnot, de la nitroglycérine en 1846 par A. Sobrero ou du coton poudre en 1847 par Schonbein. Plus tard au cours de ce même XIX^{ème} siècle sont apparues des molécules explosives toujours largement utilisées aujourd'hui comme le TNT découvert par J. Wilbrand en 1863, la pentrite, découverte par B. Tollens et P. Wigand en 1891, ou le RDX synthétisé pour la première fois en 1899. Ces rappels historiques sont issus de [Baudin, 2009].

Les premières études expérimentales sur les substances explosives ont été réalisées à la fin du XIX^{ème} siècle par F.A. Abel, puis par L.P. Roux et E. Sarrau pour les explosifs condensés (coton-poudre, nitroglycérine, dynamite...), ainsi que par M. Berthelot, M. Le Chatelier, E. Mallard et P. Vieille pour les mélanges explosifs gazeux. C'est à cette époque qu'apparaissent pour la première fois les termes "d'onde explosive" et la discrimination "explosion du premier ordre" - "explosion du second ordre", respectivement détonation et déflagration.

Il a fallu attendre la toute fin de ce siècle pour qu'émergent les premiers modèles. Par la suite, tout au long du XX^{ème} siècle puis en ce début de XXI^{ème} siècle, trois voies de modélisation principales sont apparues : l'approche CJ, l'approche ZND et l'approche multiphasique. Ce chapitre présente ces différents modèles, ainsi que leurs développements, dans l'ordre chronologique de leur apparition.

I.2.1 Voie de modélisation Chapman-Jouguet (CJ)

I.2.1.1 Modèle CJ initial

Dans cette approche proposée indépendamment par D.L. Chapman [Chapman, 1899] et E. Jouguet [Jouguet, 1904], l'onde de détonation est décrite comme une discontinuité plane et totalement réactive se propageant à la vitesse constante D dans un milieu initialement au repos. Cette discontinuité est autonome et ne dépend que de l'état thermodynamique amont et de l'énergie libérée au passage du front.

La mise en équations se base sur les relations de saut, dites de Rankine-Hugoniot [Rankine, 1870], [Hugoniot, 1889], compilées dans la forme que l'on connaît aujourd'hui par J. Hadamard [Hadamard, 1903] décrivant la conservation de la masse et de la quantité de mouvement à travers une discontinuité. L'hypothèse supplémentaire de l'équilibre thermodynamique du milieu aval permet également de définir l'énergie interne comme une

fonction d'état et d'en tirer une équation de conservation de l'énergie totale. Ces relations de saut s'écrivent en géométrie unidimensionnelle sous la forme présentée sur la Figure 5.

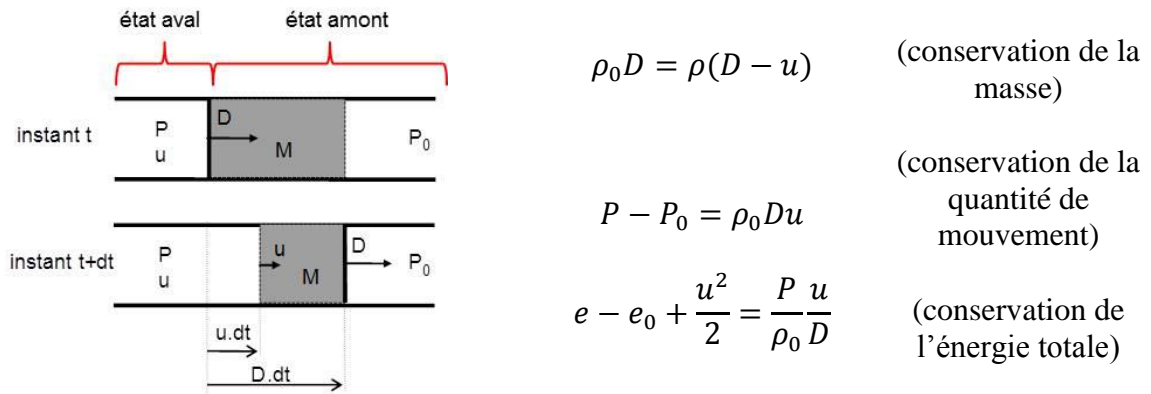


Figure 5 : Compression par une onde de discontinuité d'un tube de matière de masse M

Ces relations, initialement établies pour une onde de choc inerte, permettent de définir l'état CJ lorsque l'on considère une onde réactive, en reliant le volume massique v (l'inverse de la masse volumique ρ), la pression P et la vitesse matérielle u des états amont et aval à la détonation en fonction de la vitesse de détonation D_n et du coefficient polytropique γ . La vitesse de détonation est quant à elle reliée à la quantité d'énergie libérée par la réaction Q . En supposant que la pression atteinte en aval de l'onde de détonation est très supérieure à la pression initiale ($P \gg P_0$), cas uniquement vérifié pour les explosifs condensés, on obtient les relations classiques définissant l'état CJ, données par le système d'équations (1), où c est la célérité du son dans les produits de détonation et γ leur coefficient polytropique défini par la formule (2) comme étant la pente de l'évolution isentropique de la pression en fonction du volume spécifique v dans un repère logarithmique.

$$\frac{v_{CJ}}{v_0} = \frac{\gamma}{\gamma + 1} \quad P_{CJ} = \frac{\rho_0 D_n^2}{\gamma + 1} \quad u_{CJ} = \frac{D_n}{\gamma + 1} \quad \frac{c_{CJ}}{D_n} = \frac{\gamma}{\gamma + 1} \quad (1)$$

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \log P}{\partial \log v} \right)_s \quad (2)$$

E. Jouguet note que pour que l'onde se propage à vitesse constante, donc sans altération de la discontinuité, celle-ci doit être sonique par rapport au milieu aval, hypothèse faite pour établir ces relations. On peut noter également que cette approche ne présuppose aucune forme pour l'équation d'état des gaz de détonation et que celle-ci peut être quelconque.

Ce modèle, toujours utilisé aujourd'hui dans les codes de calcul thermo-chimique et dans les codes de calcul d'hydrodynamique rapide, a l'avantage d'être simple à mettre en équation. Cependant, il présente l'inconvénient majeur de n'autoriser qu'une seule vitesse de détonation pour un explosif, quelle que soit la configuration utilisée. Or, dès les années 1920 les expérimentations montrent que la célérité de détonation d'une cartouche cylindrique d'explosif solide dépend de son diamètre [Jones, 1928].

I.2.1.2 Modèle Jouguet relaxé (JR)

En 1989, L. Brun [Brun, 1989] propose un nouveau modèle sur les bases du modèle CJ. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- la détonation est sonique par rapport au milieu aval (hypothèse de Jouguet),
- le choc est partiellement réactif et les réactions se poursuivent en aval,
- un seul degré d'avancement positif suffit à définir la composition chimique juste en aval de la détonation,
- les phénomènes de transport sont négligeables à l'aval (hypothèse reprise de l'approche CJ initiale),
- les gradients des grandeurs physiques sont finis du côté sonique.

L'écriture de l'équation maîtresse de l'évolution du choc et les hypothèses ci-dessus permettent d'aboutir à une relation « accélération-célérité-courbure » définie par la formule (3).

$$\frac{dD_n}{dt} = 2A^2(D_n)[K(D_n) - C] \quad (3)$$

où D_n représente la vitesse de détonation normale, A et K sont des fonctions caractéristiques dépendant de la description thermodynamique et C est la courbure du front. A cette équation fondamentale s'ajoutent autant de conditions d'interfaces qu'il y a de milieux adjacents distincts. Avec cette écriture, $K(D_n)$ représente la relation célérité-courbure et $A(D_n)$ est la célérité des ondes sur le front. Ce modèle, selon les objectifs de L. Brun, permet de retranscrire les phénomènes de courbure et la détonation sphérique divergente. Cependant, cette mise en équation ne prévoit pas l'existence de détonation convergente pourtant observée expérimentalement.

I.2.2 Voie de modélisation Zeldovitch, Von Neumann, Döring (ZND)

I.2.2.1 Modèle ZND initial

Dès 1900, P. Vieille [Vieille, 1900] émet l'hypothèse que, par opposition à l'approche dans laquelle le choc est considéré comme totalement réactif, le phénomène de détonation pourrait être constitué d'une onde de choc inerte qui élèverait la pression et la température du milieu, initiant ainsi les réactions chimiques. En 1906, E. Jouguet [Jouguet, 1906] reprend cette idée mais la mise en équation qu'il en fait le mène à des incohérences avec les résultats expérimentaux de l'époque, ce qui le pousse à poursuivre dans la voie CJ.

Cette voie de modélisation est remise en lumière par quatre scientifiques de façon indépendante : A. Grib [Grib, 1940], J.B. Zeldovitch [Zeldovich, 1940], J. Von Neumann [Von Neumann, 1942] et W. Döring [Döring, 1943]. Dans sa version initiale, le modèle décrit la propagation plane et stationnaire d'un choc inerte suivie de l'écoulement réactif d'un fluide parfait. Il est constitué des relations de Rankine-Hugoniot pour représenter le choc inerte appelé "pic de Von Neumann" et des équations d'Euler complétées par une équation de production massique des produits de réaction pour représenter la zone de réaction. Le développement de cette approche conduit à une onde de détonation présentant les caractéristiques suivantes :

- l'écoulement est subsonique dans la zone de réaction,
- toute l'énergie chimique est libérée dans la zone de réaction,
- l'écoulement est sonique sur la surface représentant la fin des réactions,
- l'onde de détonation se propage à célérité constante, égale à la vitesse de translation de la zone de réaction plane stationnaire.

Quelques années plus tard, G. Taylor [Taylor, 1950] propose une représentation de l'écoulement en aval de la zone de réaction par une détente isentropique des produits de détonation. Cette approche est toujours nommée aujourd'hui "détente de Taylor".

Le pic de Von Neumann a initialement été observé pour les détonations de mélanges gazeux. Par la suite, certaines observations expérimentales, par exemple des mesures de vitesses de déplacement en face arrière [Sheffield, 1984], ont confirmé cette vision pour les explosifs solides. La réelle mesure de ce pic dans les explosifs condensés est cependant limitée par la résolution temporelle des équipements de mesure actuels (voir paragraphe III.2.3). Selon cette approche, l'état atteint à la fin de la zone de réaction est le même que l'état de détonation du modèle CJ, ce qui permet notamment d'utiliser les codes thermochimiques calculant cet état pour alimenter une approche ZND.

A partir de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle, l'approche ZND a été développée par de nombreux auteurs afin de passer outre le principal inconvénient du modèle ZND initial : il ne décrit que la propagation de l'onde plane stationnaire.

I.2.2.2 Premiers modèles de détonation courbe

Le premier développement du modèle ZND tentant de retranscrire la courbure du front de détonation observée expérimentalement apparaît en 1949 [Eyring, 1949]. Dans ce modèle, H. Eyring suppose que le front de la détonation établie est courbe et cherche à obtenir une relation reliant directement la vitesse du front de détonation courbe, qui est inférieure à celle du front plan prévue par le modèle ZND, à l'épaisseur de la zone de réaction et au diamètre de la cartouche. L'approche et les hypothèses de base sont les mêmes que celles réalisées quelques années plus tôt par H. Jones [Jones, 1947], mais la forme du front est différente. Dans son modèle "nozzle", Jones considère le front plan et une déviation des lignes de courant provoquant une légère expansion radiale de la matière dans la zone de réaction, alors qu'Eyring considère le front courbe (Figure 6). L'hypothèse essentielle commune aux deux modèles est qu'il n'y a pas de perte radiale de quantité de mouvement ou d'énergie dans la zone de réaction. La seule perturbation des équations de l'hydrodynamique provient donc de l'équation de conservation de la masse.

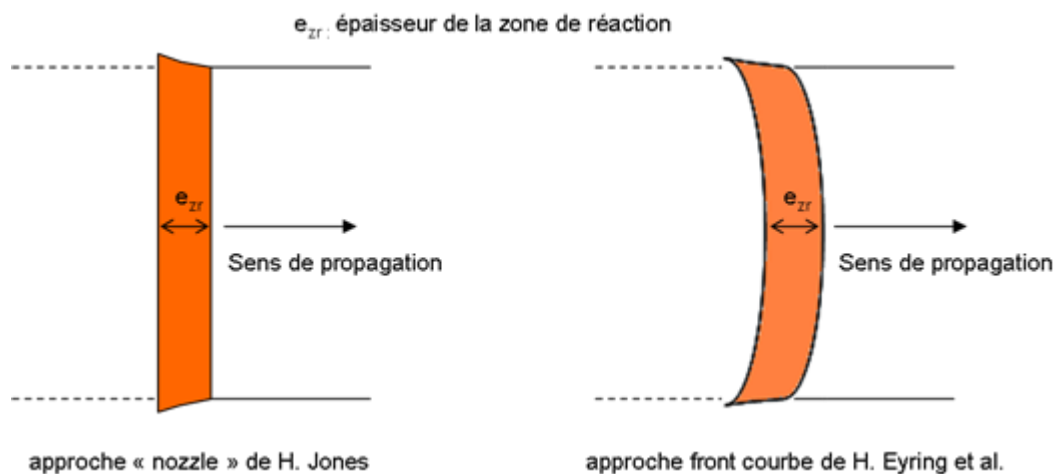


Figure 6 : Modélisations du front de détonation à la fin des années 1940

Eyring aboutit à trois relations reliant la vitesse de détonation établie au diamètre de la cartouche et à l'épaisseur de la zone de réaction dans les configurations suivantes : sans confinement, confinement faible et confinement infini.

Quelques années plus tard, W. Wood et J.G. Kirkwood reprennent l'approche de Jones [Wood, 1954] en tentant de relier la vitesse de détonation établie au rayon de courbure sur l'axe de la cartouche plutôt qu'à son diamètre. Dans ce modèle, les auteurs reprennent la représentation ZND du front de détonation et écrivent les équations de conservation dans un repère lié au pic ZND en les spécialisant sur l'axe d'une cartouche cylindrique. Ils font les hypothèses suivantes :

- le rayon de courbure est très grand devant l'épaisseur de la zone de réaction,
- la dimension latérale de la charge est grande devant l'épaisseur de la zone de réaction.

Les auteurs aboutissent à une relation reliant la vitesse de combustion R (dérivée temporelle de l'avancement λ), la thermicité σ , dont la définition est donnée dans la relation (4), la vitesse de détonation établie D et le rayon de courbure R_c , dans le cas où le nombre de Mach $M=(D-u)/c$ est égal à 1. Cette relation n'est valable que sur l'axe de la cartouche cylindrique. Ils obtiennent une condition CJ généralisée donnée par la formule (4).

$$\sigma R = \frac{2(D-u)}{R_c} \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{1}{\rho c^2} \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right)_{e,v} \quad (4)$$

Ce modèle a également été repris par S.K. Chan [Chan, 1981], afin de déterminer des vitesses de réaction à partir de la relation célérité-courbure. Dans son modèle, Chan reprend les hypothèses de Wood et Kirkwood et imagine une représentation conique du tube de courant. Il impose à la vitesse de réaction une forme donnée par l'équation (5), où E est l'énergie d'activation et Z est une constante. s représente l'état sous choc au pic de Von Neumann.

$$\frac{d\lambda}{dt} = (1-\lambda) Z P_s^2 e^{\frac{-E}{RT_s}} \quad (5)$$

Les vitesses de réaction ainsi calculées sont en très bon accord avec celles déterminées par le modèle Forest-Fire (voir I.3.2.1.2).

On peut enfin noter que parallèlement à ces approches théoriques, des relations célérité-diamètre de cartouche ou célérité-courbure ont été établies expérimentalement. C'est notamment le cas de A. Campbell [Campbell, 1976] qui reprochait notamment aux modèles de Jones ou Eyring de ne pas être applicables aux explosifs très hétérogènes ou à l'approche de Wood et Kirkwood de faire intervenir des paramètres difficilement mesurables expérimentalement. Ces travaux s'appuient sur un grand nombre d'expériences, parfois dans des configurations très proches du diamètre critique. L'auteur obtient une relation empirique entre la vitesse de détonation, le diamètre de la charge, et la vitesse de détonation plane (équivalente à celle qui serait mesurée en cartouche de diamètre infini). De nombreux autres explosifs ont ensuite été étudiés selon la même approche, notamment par T.R. Gibbs et A. Popolato [Gibbs, 1980]

I.2.2.3 Modèle Detonation Shock Dynamics (DSD)

En 1981, J. Bdzil poursuit les travaux menés par Jones, Eyring ainsi que Wood et Kirkwood [Bdzil, 1981]. Il généralise le modèle de Wood et Kirkwood à une détonation courbe instationnaire en faisant l'hypothèse que l'écoulement dans la zone de réaction est localement stationnaire dans un repère lié à l'onde de détonation. Bdzil écrit les équations d'Euler dans ce repère et fait les mêmes hypothèses que Wood et Kirkwood en ce qui concerne la courbure du front de détonation, en supposant de plus que la déviation des lignes de courant dans la zone de réaction est faible. Il choisit une écriture pour la vitesse de réaction R différente de Wood et Kirkwood, mais pratique pour le développement des calculs.

Bdzil spécifie l'équation de W. Hayes [Hayes, 1957] exprimant le saut de vorticité provoqué par le passage d'une onde de choc en la couplant avec une équation d'état polytropique pour l'explosif non réagi et les produits de détonation. En développant cette approche, il obtient une relation reliant la vitesse de détonation et la courbure du front sur l'axe de la cartouche, puis entre la vitesse de détonation et le diamètre de la cartouche cylindrique. Les comparaisons avec des résultats expérimentaux sont bonnes.

Quelques années plus tard, la coopération avec D. Stewart donne naissance au modèle DSD [Bdzil, 1989]. Le constat suivant est apparu aux auteurs : dans la plupart des cas d'étude, la dynamique de la zone de réaction est découplée des phénomènes de détente des produits de détonation et est seulement contrôlée par l'écoulement immédiatement derrière le choc (zone subsonique). Ainsi, les ondes se propageant dans cette zone, que ce soient des ondes de compression ou des ondes de détente, sont des ondes transverses se propageant depuis la frontière extérieure de l'explosif.

La théorie DSD s'appuie sur trois composantes :

- les conditions cinématiques de la surface du front de détonation,
- les conditions devant être satisfaites à la frontière de l'explosif (confinement ou absence de confinement),
- la dynamique de l'écoulement derrière le choc.

Le modèle ainsi obtenu permet de calculer la relation célérité-courbure d'une onde de détonation courbe, convergente ou divergente, en décrivant l'écoulement dans la zone subsonique à partir d'une loi d'état et d'une cinétique décrivant la vitesse de la réaction globale :

Explosif \rightarrow Produits de détonation

Inversement, cette approche permet de remonter à une vitesse de réaction à partir de relevés expérimentaux sur la vitesse de détonation et la courbure du front.

En 1996, J. Yao et D.S. Stewart [Yao, 1996] étendent la théorie DSD au cas où la vitesse de détonation est significativement différente de celle prévue par le modèle CJ. Ils réintroduisent dans le modèle la dépendance en temps, tout en considérant que les variations des grandeurs en fonction du temps demeurent faibles. Ils obtiennent ainsi une relation liant l'accélération de l'onde de détonation, sa vitesse et sa courbure, dans le cas d'une détonation instationnaire et faiblement courb  e pour un explosif condensé à faible énergie d'activation.

I.2.2.4 Approche russe Non-Equilibrium Molecular Dynamic Method (NEMD)

Dès le milieu des années 1970, A.N. Dremin [Dremin, 1976] émet l'hypothèse que les mécanismes de décomposition d'un explosif condensé puissent être différents suivant le niveau de sollicitation, lors de l'amorçage par choc. En se basant sur des observations réalisées sur du TNT liquide ou coulé-fondu ainsi que sur de l'hexogène et du TNT granulaire non comprimé, Dremin explique qu'en dessous d'un certain seuil de pression, le mécanisme semble suivre un processus d'initiation par points chauds (voir paragraphe I.3.2.2), alors qu'au-dessus de ce seuil serait plutôt observé un processus homogène « d'explosion thermique ».

Au début des années 1980, A.N. Dremin [Dremin, 1981] cherche à faire évoluer l'approche ZND du front de détonation en montrant qu'il existe une décomposition partielle de l'explosif dans la zone de la discontinuité menant au pic de Von Neumann. En se basant sur des travaux précédemment réalisés par son équipe utilisant la méthode NEMD, il propose une structure de l'onde de détonation, entre la discontinuité et la zone de réactions chimiques, en associant un temps caractéristique à chaque zone, comme on peut le voir sur la Figure 7.

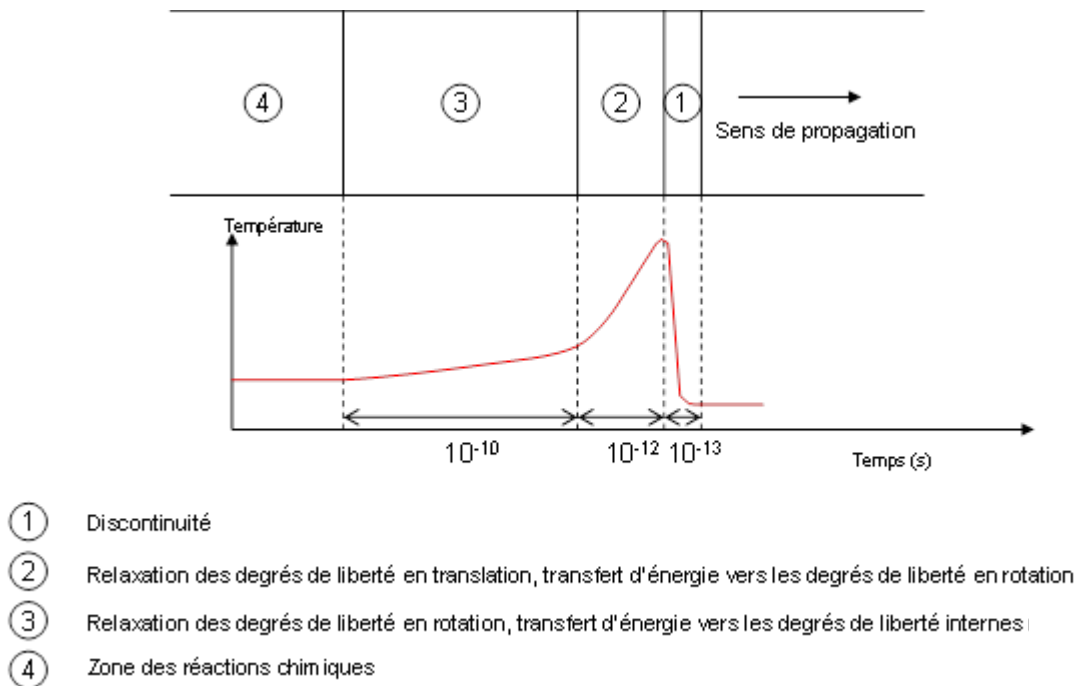


Figure 7 : Représentation schématique du front de détonation selon Dremin

Chaque molécule d'explosif formée de N atomes possède $3N-6$ degrés de liberté en vibration, 3 en translation et 3 en rotation. Les degrés de translation sont excités en premier au passage de l'onde de choc puis, après un temps de relaxation, l'énergie passe dans les degrés de liberté internes (vibration des liaisons entre les atomes).

Des calculs purement théoriques réalisés sur des molécules polyatomiques montrent que la température atteinte à l'issue de la discontinuité peut être jusqu'à dix fois plus élevée que la température « à l'équilibre » dans la zone de réaction. Ainsi, même si les temps caractéristiques sont très courts, des mécanismes de décomposition pourraient être envisagés à l'intérieur même de l'onde de détonation [Dremin, 1989] :

- rupture des liaisons hyper excitées, développé dans [Dremin, 1981],
- excitation des électrons,
- ionisation.

Dremin développe la décomposition liée à l'excitation des électrons en indiquant que les produits de décomposition de l'hexogène soumis à un choc sont différents de ceux produits lors d'une agression thermique, mais qu'ils sont identiques à ceux observés lors d'une photolyse, processus au cours duquel les ruptures des liaisons sont liées à l'excitation des électrons [Owens, 1980]. Les réactions d'initiation sont différentes entre l'agression thermique, où le phénomène est piloté par la thermochimie, et la photolyse, où l'aspect thermocinétique est prépondérant.

I.2.2.5 Modèle Non-Equilibrium ZND (NE-ZND)

En 1982, C.M. Tarver publie le modèle NE-ZND [Tarver, 1982]. Dans une approche semblable à celle de Dremin, il décompose l'espace entre la discontinuité et le point CJ en quatre zones distinctes comme on peut le voir sur la Figure 8.

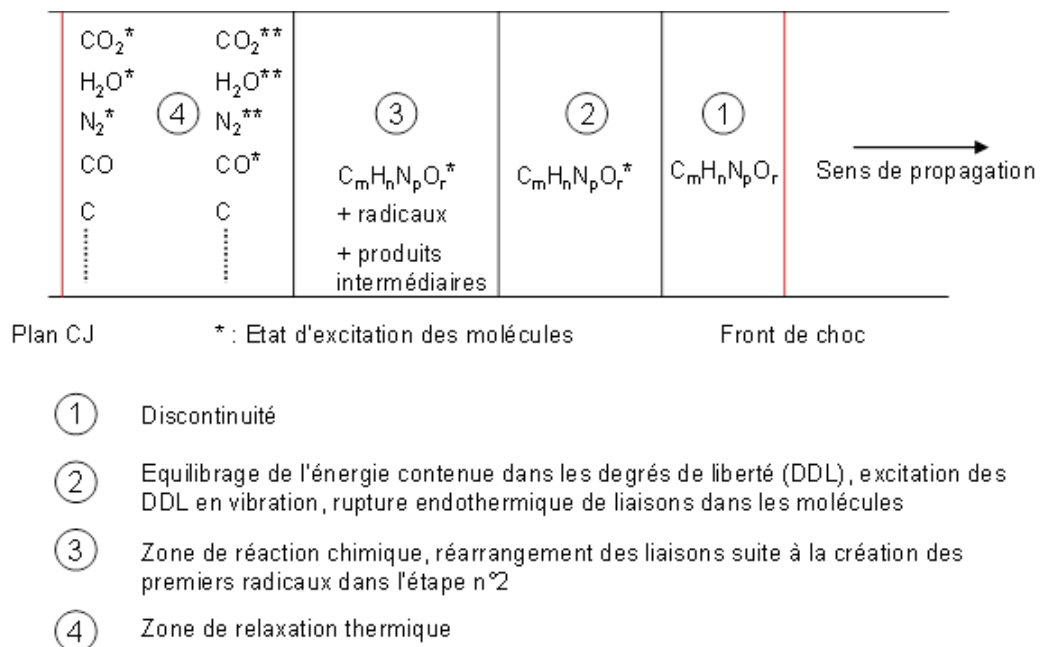


Figure 8 : Représentation schématique du front de détonation selon Tarver

Tarver établit un modèle 1D où les zones de relaxation 2 et 4 sont modélisées à l'aide des travaux d'Eyring [Eyring, 1978]. Cette première étude demeure principalement qualitative.

Au début des années 1990, A. Tokmakoff *et al.* [Tokmakoff, 1993] reprennent ce découpage en quatre zones et s'attardent sur la zone n°2. A l'issue de la discontinuité, l'énergie transmise par le passage de l'onde de choc est concentrée essentiellement dans ce que les auteurs appellent les « modes phonons », c'est-à-dire dans les degrés de liberté (DDL) du réseau cristallin (rotation et translation). Le modèle *Multi Phonon Up-Pumping* (MPUP) décrit la transition de cette énergie vers les DDL internes à la molécule, ce qui provoque un échauffement et la rupture de certaines liaisons.

Il s'agit d'une approche très similaire à celle de Tarver dans son modèle NE-ZND. Tokmakoff propose des temps caractéristiques pour les différents phénomènes en scindant le mécanisme MPUP en deux étapes :

- la transition de l'énergie depuis les DDL du réseau cristallin vers les DDL internes, appelée relaxation phonon-vibron, se fait d'abord vers les modes basse fréquence de la molécule, appelés *doorway modes*,
- l'énergie est ensuite redistribuée vers les autres DDL internes de la molécule. Il s'agit de « l'intramolecular vibrational redistribution ».

Il en déduit les temps caractéristiques suivants pour les différentes étapes de la zone de réaction :

- temps de montée du choc fini, transmission de l'énergie aux modes phonon (1 ps) ;
- zone *up-pumping*, relaxation phonon-vibron (100 ps) ;
- zone d'initiation, rupture des liaisons (1 ns) ;
- zone de réaction, chaîne de réactions chimiques (entre 10 ns et 1 μ s).

A l'issue de la zone *up-pumping*, les premières réactions sont des ruptures de liaisons simples, par exemple celle de la liaison N-N dans l'hexogène ou l'octogène qui libère des radicaux NO₂. Ces radicaux sont la base de la chaîne de réaction chimique.

A la même période, Tarver [Tarver, 1993] reprend cette approche duale *doorway mode* - redistribution interne en étudiant l'octogène. Il détermine ainsi un temps caractéristique pour la zone *up-pumping* plus court (4 ps) que celui déterminé par Tokmakoff pour le naphthalène (entre 30 et 100 ps). Cela s'explique par le fait que l'octogène, de par sa structure, possède de plus nombreux modes basse fréquence, ce qui accélère la relaxation phonon-vibron.

En 1997, Tarver développe les deux autres zones du modèle NE-ZND (zones n°3 et 4) [Tarver, 1997]. En se basant sur divers travaux d'autres auteurs, il consolide son modèle qui lui permet de représenter le temps de mise en place de la réaction chimique, la quantité d'énergie libérée ainsi que le mécanisme par lequel cette énergie entretient l'onde de choc. Il aboutit à la représentation de l'onde de détonation présentée Figure 9, qui est toujours celle du modèle NE-ZND à l'heure actuelle.

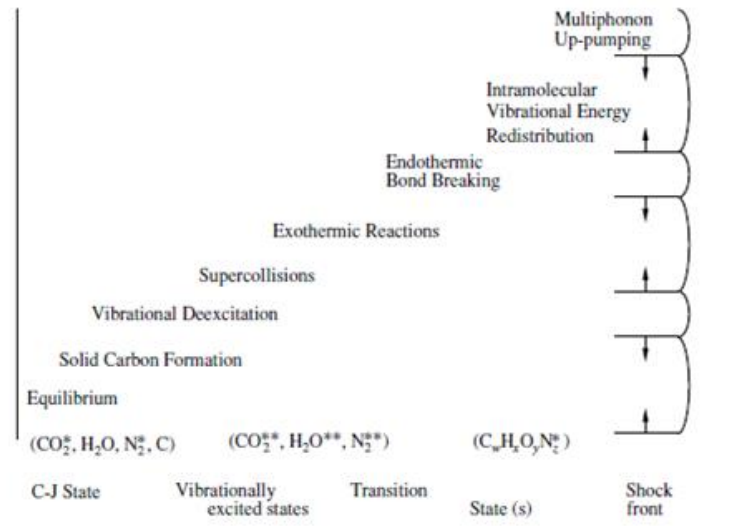


Figure 9 : Représentation schématique de l'onde de détonation pour les explosifs condensés avec le modèle NE-ZND [Tarver, 2007]

I.2.3 L'approche multiphasique

Tous les modèles présentés ci-dessus ont initialement été établis sur une hypothèse fondamentale. Dans un volume de contrôle élémentaire, les produits de détonation et la partie de l'explosif qui n'a pas encore réagi sont en équilibre mécanique et thermique. Cette hypothèse est adaptée aux explosifs dits "idéaux", c'est-à-dire ceux qui s'écartent peu du modèle CJ dans un régime de détonation plane stationnaire.

Certains explosifs, présentant des ajouts de particules d'aluminium, de nitrate d'ammonium, de perchlorate d'ammonium, de tungstène ou du plomb (*Dime Inert Metal Explosives*), possèdent des comportements pouvant être non idéaux [Baudin, 2009].

Dans le début des années 1990, de nombreux modèles ont été établis pour tenter de retranscrire le comportement de ces explosifs non idéaux. Deux approches étaient alors proposées [Baudin, 2009] :

- les particules d'aluminium brûlent dans la zone de réaction et il se forme ainsi un mélange produits de détonation / particules d'aluminium oxydées. Celles-ci sont en déséquilibre thermique et vont se relaxer dans la zone de détente,
- l'explosif, ainsi que le perchlorate d'ammonium le cas échéant, se décomposent dans la zone de réaction stationnaire. Lorsque la température atteinte est suffisante, les échanges thermiques par convection et rayonnement provoquent l'inflammation des particules d'aluminium qui brûlent dans la zone de détente.

Cette dernière approche, notamment proposée par G. Baudin et D. Bergues [Baudin, 1993], est celle qui est communément retenue aujourd'hui, également pour les explosifs à usage civil [Lefrançois, 2002-b].

L'approche multiphasique a été développée pour tenter de retranscrire ces phénomènes de déséquilibre mécanique et thermique, initialement dans le cadre de la Transition-Déflagration-Détonation (TDD). Cette approche ne sera pas détaillée ici, nous nous contenterons de rappeler

les principales étapes de ces vingt dernières années [Baudin, 2009] et nous y reviendrons plus en détail dans le paragraphe I.4 :

- en 1986, M. Baer et J.W. Nunziato [Baer, 1986] proposent un modèle où les deux phases (explosif solide et produits de réaction gazeux) sont en déséquilibre mécanique et thermique. Ce modèle servira de base aux modèles ultérieurs, mais ne sera pratiquement jamais utilisé en l'état, notamment en raison de son grand nombre de paramètres à identifier (viscosité de compaction, vitesse et pression aux interfaces, etc.),
- en 2000, A. Kapila *et al.* [Kapila, 2001] font évoluer les termes d'échange aux interfaces du modèle de Baer et Nunziato et en déduisent par réduction asymptotique un modèle en équilibre mécanique uniquement, en considérant la relaxation des pressions et des vitesses matérielles instantanées,
- en 2009, F. Petitpas *et al.* [Petitpas, 2009] aboutissent à un modèle similaire avec une modélisation différente de l'influence du transfert de masse sur la répartition volumique des phases. Les modèles proposés aujourd'hui par le CEA Gramat, en association avec l'IUSTI de Marseille, pour les explosifs à usage conventionnel reposent sur cette dernière approche.

I.2.4 Synthèse

De tous les formalismes de modélisation de l'onde de détonation présentés dans ce chapitre, le formalisme ZND est le mieux adapté pour décrire le phénomène de transition choc-détonation dans un code d'hydrodynamique rapide. Il permet en effet de représenter de manière assez simple les phénomènes instationnaires, au contraire d'autres approches comme la théorie DSD par exemple. De plus, cette représentation de la détonation comme une onde de choc inerte entraînant la décomposition de l'explosif dans la zone de réaction convient parfaitement pour intégrer un modèle de cinétique de décomposition représentatif de la TCD, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Les approches NEMD et NE-ZND sont intéressantes mais n'ont, à notre connaissance, jamais été intégrées dans des codes d'hydrodynamique rapide. De plus, elles possèdent beaucoup de paramètres difficilement accessibles, c'est pourquoi elles n'ont pas été retenues.

I.3 Modélisation de l'amorçage par choc, la transition choc-détonation

Diverses sollicitations peuvent entraîner la détonation d'un explosif (impact, frottement, échauffement, décharge électrostatique, etc.). L'étude de l'amorçage par choc ou la Transition Choc-Détonation (TCD) est particulièrement importante, car il intervient à la fois lors d'un amorçage nominal (détonateur, slapper), mais également dans de nombreux cas d'amorçages accidentels (impact de balle, éclat, ...). Depuis le début de la seconde moitié du XX^{ème} siècle, deux approches principales se sont développées en parallèle : les critères et les cinétiques. Si les critères permettent de fixer des seuils d'amorçage ou de non-amorçage pour diverses configurations d'impact, les cinétiques se sont perfectionnées au cours des années pour permettre d'intégrer la description microstructurale des mécanismes d'amorçage. L'objectif de ce paragraphe n'est pas de décrire la représentation « mathématique » des différentes approches, mais plutôt de donner un point de vue, le plus complet possible, sur les modèles existants, en expliquant ce qui a mené à leur création, les avancées qu'ils ont permises, ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients. Le lecteur pourra également se reporter aux synthèses très

complètes réalisées par G. Baudin et R. Belmas [Baudin, 2011], [Baudin, 2013], [Baudin, 2013-b], [Belmas, 2003], [Belmas, 2009].

I.3.1 Critères

Les premières expériences d'impact sur des échantillons explosifs ont fait apparaître des seuils de TCD. Les données d'entrée de ces résultats expérimentaux (pression d'impact, durée de maintien) ont permis de définir des critères d'amorçage basés sur des abaques. L'un des premiers, et qui est resté l'un des plus célèbres, est celui proposé par F. Walker et R. Wasley [Walker, 1969] qui s'exprime sous la forme $P^2\tau = \text{constante}$. Il permet de tracer une courbe critique de TCD, définissant un domaine où la transition vers la détonation a lieu, et un autre où elle est inexistante (Figure 10).

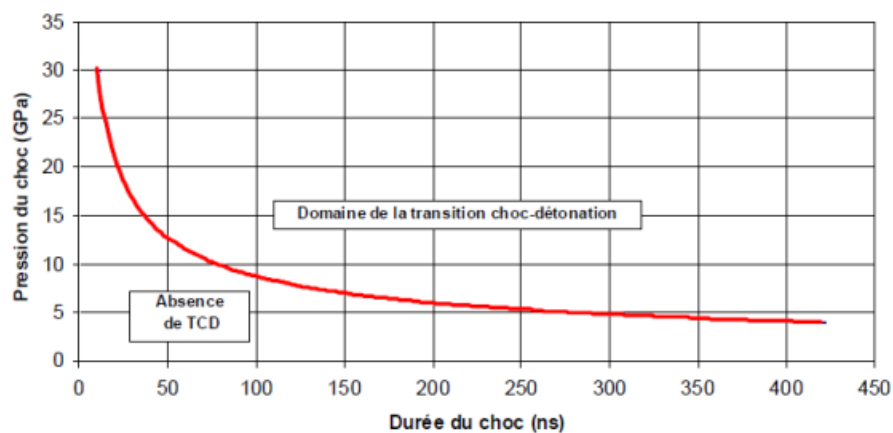


Figure 10 : Courbe critique de TCD sous choc impulsif pour une composition à base d'octogène [Belmas, 2009]

Il est important de noter que cette approche simple restitue les observations expérimentales avec une bonne précision dans de nombreux cas. Le critère de Walker et Wasley a d'ailleurs été régulièrement amélioré dans les années 1980 et 1990 afin par exemple d'intégrer la dépendance du seuil d'amorçage à certains paramètres microstructuraux, comme par exemple la granulométrie de la charge d'hexogène dans la Composition B [Walker, 1985].

Ce même critère a également été étendu aux cas d'impacts bidimensionnels, comme les impacts de barreaux dont la longueur est grande devant le diamètre, afin d'établir un seuil d'amorçage faisant intervenir la vitesse du projectile et son diamètre. Le temps de maintien de la sollicitation du critère de Walker et Wasley pouvant être relié à la géométrie de l'impacteur en 2D, H.R. James propose un nouveau critère [James, 1988]. Ce dernier ajoutera par la suite un terme supplémentaire, afin de pouvoir retranscrire les résultats observés sur les explosifs peu sensibles, par exemple le TATB en poudre, comme on peut le voir sur la Figure 11.

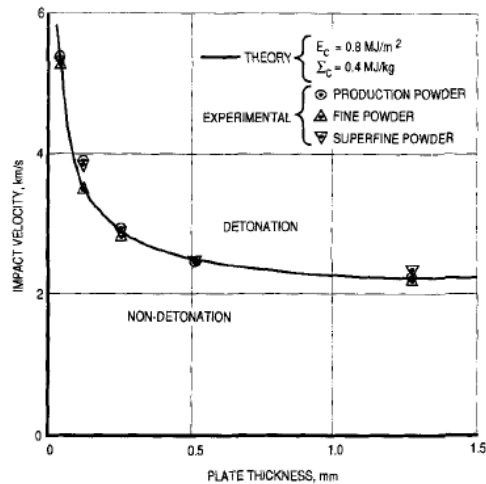


Figure 11 : Impact d'un projectile en acier sur le TATB en poudre [James, 1996]

Le critère de James sera à son tour décliné afin par exemple de prendre en compte le confinement de l'explosif, la forme du projectile ou l'angle d'incidence de celui-ci au moment de l'impact [Belmas, 2009].

Dans son approche, James émet l'hypothèse que, lors d'un impact 2D, la partie divergente du choc ne contribue pas à l'initiation et que seule la partie 1D est à considérer. Dans une vision opposée, L. Green propose un modèle prenant en compte la décroissance de la pression avec la divergence du choc [Green, 1981]. Ce modèle, nécessitant en données d'entrée les polaires de choc du barreau et de l'explosif ainsi que des paramètres tirés de la cinétique Forest-Fire (voir paragraphe I.3.2.1.2), donne des résultats très proches des résultats expérimentaux sur la Composition B-3 ou le PBX9404 par exemple. Il est cependant limité aux impacts de barreaux à bout plat. Quelques années plus tard, E.N. Ferm et J.B. Ramsay proposent une extension du modèle de Green avec des projectiles à bout arrondi [Ferm, 1989].

Même si ces critères sont relativement anciens, ils sont encore couramment utilisés aujourd'hui, par exemple pour proposer des classements de sensibilité à l'impact entre différentes compositions explosives [Gustavsen, 2013]. De nombreux autres critères d'amorçage ont été développés, dont une partie est rappelée dans [Solov'ev, 2000]. La majorité de ces critères sont introduits dans un code opérationnel de sécurisation des munitions nommé TEMPER [Lapébie, 2007], [Lapébie, 2010].

I.3.2 Cinétiques

Parallèlement aux critères d'initiation, les approches cinétiques se sont développées depuis la fin des années 1950, à partir de l'essor des codes de calcul hydrodynamique. Les premiers auteurs à proposer une modélisation du phénomène d'amorçage par choc sont H.W. Hubbard et M.H. Johnson [Hubbard, 1959]. Ces auteurs posent les bases de ce qui sera l'approche de modélisation de la TCD dans les années suivantes et qui perdure encore aujourd'hui :

- écriture des équations d'Euler réactives, en ajoutant une équation de conservation liée à l'avancement des réactions chimiques, où R représente la cinétique chimique et λ la fraction massique d'explosif réagi, aux équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie totale. Le système d'équations ainsi obtenu est rapporté ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{u}) &= 0 && \text{(conservation de la masse)} \\
 \frac{\partial(\rho \vec{u})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{u} \otimes \vec{u}) &= -\overrightarrow{\operatorname{grad} P} && \text{(conservation de la quantité de mouvement)} \\
 \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \left[e + \frac{u^2}{2} \right] \right) + \operatorname{div} \left(\rho \left[e + \frac{u^2}{2} \right] \vec{u} \right) &= -\operatorname{div}(P \vec{u}) && \text{(conservation de l'énergie totale)} \\
 \frac{\partial \rho \lambda}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \lambda \vec{u}) &= \rho R(P, \rho, \lambda) && \text{(évolution de la composition)}
 \end{aligned} \tag{6}$$

- fermeture du système par une équation d'état du mélange « explosif solide non réagi/produits de réaction gazeux »,
- choix d'une forme de cinétique chimique pour la fonction $R(P, \rho, \lambda)$.

Dans leur formulation, Hubbard et Johnson utilisent une équation d'état incomplète donnée par la relation (7), et la cinétique est une loi d'Arrhenius qui s'écrit sous la forme (8).

$$p(V - b) = (\gamma - 1)E \tag{7}$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = Z(1 - \lambda)^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{8}$$

Les premières comparaisons expérience/calcul réalisées à partir de ce modèle mettent en évidence le caractère inductif de la loi d'Arrhenius. Ce comportement représente assez bien la TCD dans les explosifs homogènes mais pas celle des explosifs hétérogènes. Ce sont Campbell *et al.* qui les premiers mettent en évidence cette différence de comportement [Campbell, 1976]. Pour simplifier, dans les explosifs homogènes, le comportement est inductif. Lors d'un impact sur un tel explosif, une onde de choc inerte est transmise dans le matériau. Le choc est donc détaché du début des réactions chimiques puis, à l'issue de l'explosion thermique située à proximité de la surface d'impact, se forme une onde de superdétonation, qui se propage dans le matériau comprimé. Cette dernière se déplace à une célérité supérieure à celle du choc initial, et le rattrape pour former une détonation établie autonome. Dans les explosifs hétérogènes, les réactions chimiques ont lieu juste derrière le choc transmis, dans un espace appelé zone de réaction. Ainsi la vitesse de la discontinuité croît de façon continue pour aboutir à la détonation établie. Cette dualité dans le phénomène de TCD est illustrée Figure 12 par les diagrammes de marche.

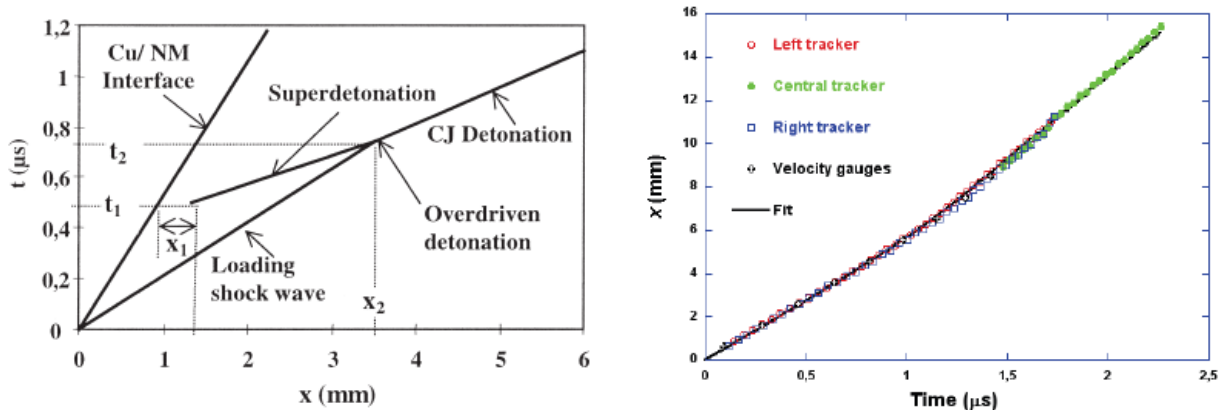


Figure 12 : Diagramme de marche d'un explosif liquide homogène (à gauche [Leal-Crouzet, 2000]) et d'un explosif comprimé hétérogène (à droite [Sollier, 2010])

Dès 1964, H. Bernier améliore considérablement l'approche d'Hubbard et Johnson [Bernier, 1964]. Il ne considère plus une équation d'état unique pour le mélange solide/gaz mais une pour chaque phase, auxquelles il associe une loi de mélange. En considérant que les phénomènes de transfert de chaleur sont lents et que le solide ne peut donc pas s'échauffer par conduction, il émet l'hypothèse que les deux phases sont en équilibre mécanique (même vitesse et même pression) et que l'évolution de la phase solide est isentropique. De plus, se basant sur les idées de G. Kistiakowsky [Kistiakowsky, 1948], et afin de s'affranchir du caractère inductif de la cinétique d'Arrhenius, il propose une loi d'évolution dépendant de la pression, choix qui sera conservé pour la *quasi* totalité des modèles de TCD établis par la suite. Cette approche est établie selon les équations d'Euler (pas de viscosité, pas de diffusion moléculaire, pas de transfert thermique). En réalité, il serait plus juste d'utiliser les équations de la mécanique des milieux continus, où le tenseur des contraintes se décompose en une partie sphérique (pression) et une partie déviatorique. Les explosifs solides s'initient à des pressions très élevées, généralement supérieures à 10 kbar. A ces pressions, le déviateur est inférieur d'au moins deux ordres de grandeur à la pression. Ce constat permet donc de le négliger, ce qui conduit aux équations d'Euler.

A partir de ces travaux novateurs et fondamentaux, on peut, en reprenant l'approche de R. Belmas [Belmas, 2009], classer les modèles de cinétique établis ensuite en trois générations.

I.3.2.1 Les modèles de première génération

I.3.2.1.1 Les essais Pop-Plot et la courbe unique d'amorçage

Les modèles dits de première génération sont basés sur une approche macroscopique de la TCD. Ces modèles sont en général calibrés de manière à retranscrire la profondeur de transition à la détonation des explosifs étudiés. Les premiers à mesurer ce paramètre pour de très nombreuses compositions sont J.B. Ramsay et A. Popolato [Ramsay, 1965]. La configuration expérimentale consiste à transmettre une onde de choc dans l'échantillon d'explosif à étudier, initialement à l'aide d'un générateur d'onde plane (GOP), par la suite à l'aide d'un projectile plan mis en vitesse par un canon à gaz ou à poudre. L'explosif est usiné en forme de coin afin de mesurer à sa périphérie, la progression de l'onde de choc dans l'explosif, sans influence des détente latérales, et d'établir un diagramme de marche (Figure 12), le plus souvent à l'aide d'une caméra à fente ou d'aiguilles de chronométrie, comme on peut le voir sur la Figure 13. Les premières expérimentations étaient réalisées sur des échantillons présentant un seul plan incliné, mais la réalisation d'un double coin est plus souhaitable car elle permet notamment d'évaluer l'influence du défaut de planéité de l'impact. Lors de telles expérimentations, l'onde se propageant dans le massif d'explosif est plane, les dimensions du coin étant calculées pour s'affranchir de l'effet des détente latérales. Ce type d'expérimentations est couramment appelé « essai pop-plot » du nom d'un de ses auteurs. D'autres métrologies peuvent également être utilisées (se rapporter au paragraphe III.2).

Etude bibliographique

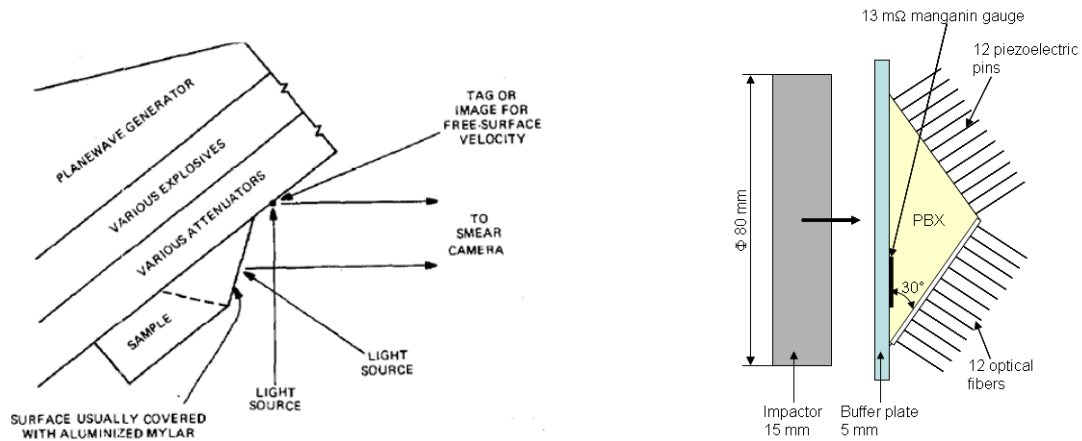


Figure 13 : Essais Pop-plot à l'aide d'une caméra à fente (à gauche [Gibbs, 1980]) ou à l'aide d'aiguilles de chronométrie (à droite [Baudin, 2014])

Le diagramme de marche permet de déterminer la profondeur d'amorçage x^* , profondeur du massif d'explosif à laquelle l'onde de choc transmise transite vers une onde de détonation établie. Les auteurs ont montré que pour les explosifs solides, ce paramètre x^* pouvait être relié à la pression de sollicitation P_s par la relation $\log(x^*) = a + b \cdot \log(P_s)$. En effectuant plusieurs essais à différents niveaux de sollicitations P_s , on obtient la courbe pop-plot de l'explosif étudié, dont on peut voir un exemple sur la Figure 14.

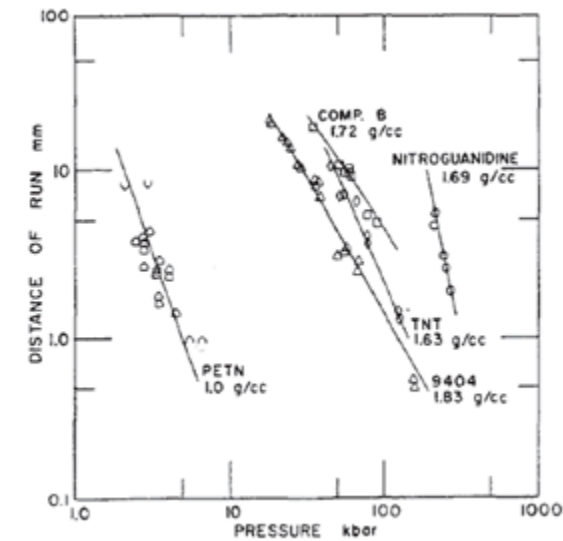


Figure 14 : Pop-plot pour différents explosifs solides [Ramsay, 1965]

L'autre découverte essentielle de cette période est l'existence de la courbe unique d'amorçage, en anglais « Single Curve Initiation » (SCI). En 1966, I.E. Lindstrom réalise onze essais d'amorçage par choc plan sur un explosif à liant plastique (en anglais « Plastic Bonded Explosive » ou PBX) comprimé à base d'hexogène à l'aide d'un générateur d'onde plane [Lindstrom, 1966]. A l'aide d'une caméra à fente, il enregistre le diagramme de marche de l'onde de choc de manière continue et fait l'observation suivante : si on déplace l'origine de chaque diagramme de marche au niveau de la profondeur d'amorçage définie ci-dessus, les portions avant la transition, correspondant au temps et à la distance qu'il reste à parcourir avant d'aboutir à la détonation établie, se superposent de façon *quasi* parfaite, comme on peut le voir sur la Figure 15.

Modélisation de l'amorçage par choc, la transition choc-détonation

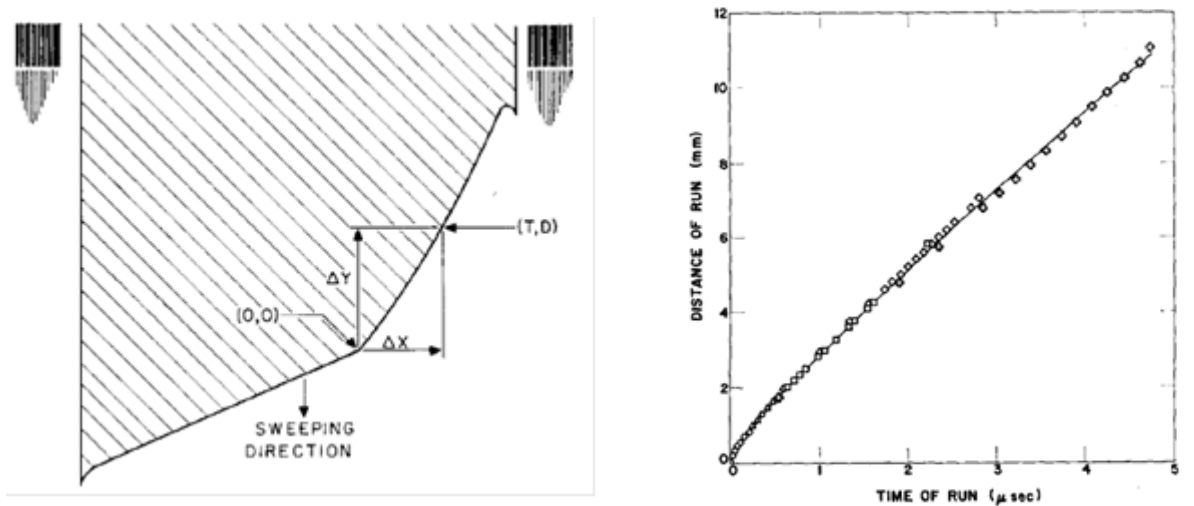


Figure 15 : Courbe unique d'amorçage d'un explosif de type PBX à base d'octogène, définition du changement de repère (à gauche) et mise en évidence en superposant les résultats de cinq tirs pour différents niveaux de sollicitation (à droite) [Lindstrom, 1966]

Quatre années plus tard, le même auteur [Lindstrom, 1970] effectue la même démarche sur du tétryl comprimé de différentes masses volumiques, sans toutefois parvenir à confirmer ou à infirmer de façon certaine l'existence d'une courbe unique d'amorçage pour certaines masses volumiques initiales, comme on peut le voir sur la Figure 16. Ces études confirment cependant clairement qu'une seule courbe unique d'amorçage ne peut pas être considérée pour toutes les masses volumiques initiales. Par la suite, le modèle Forest-Fire, présenté dans le paragraphe suivant, a été établi en se basant sur l'hypothèse de l'existence d'une courbe unique d'amorçage. On trouve cependant très peu de publications où l'existence de la courbe unique d'amorçage est clairement vérifiée.

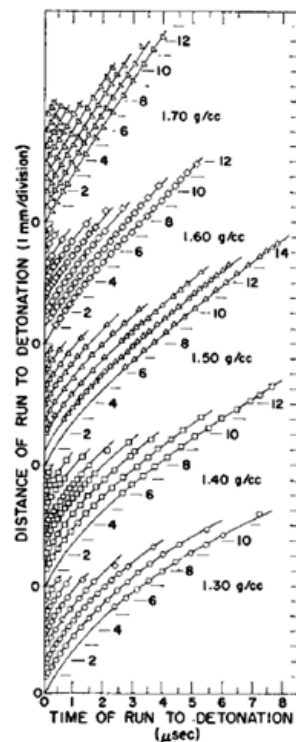


Figure 16 : Diagrammes de marche du tétryl pour différentes masses volumiques initiales. Chaque courbe est décalée au niveau des abscisses pour permettre une meilleure lisibilité [Lindstrom, 1970]

I.3.2.1.2 Modèle Forest-Fire

Si les premiers modèles ont été proposés dès la fin des années 1970, la cinétique qui présente l'avancée la plus notable et qui est restée la plus célèbre est celle proposée par C.L. Mader et C.A. Forest en 1976 [Mader, 1976]. En se basant sur l'approche de H. Bernier, les auteurs proposent une expression de la cinétique et une description thermodynamique de la zone de réaction brièvement détaillées ci-après.

La combinaison des équations de conservation permet d'obtenir une relation unique dite « équation maîtresse » qui, une fois spécialisée au niveau du front de choc, donne l'équation d'évolution du choc. Introduisant la vitesse de l'onde de discontinuité D_n et la vitesse du son c , elle se met sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^S P}{dt}\right)_S \left[(1-y) + \rho_0 D_n \left(\frac{du_n}{dP}\right)_H \right] + \frac{\rho_0}{\rho_S} y D_n (\vec{n} \overrightarrow{\text{grad}} P)_S \\ = \rho_S c_S^2 (1-y) \left[\sigma \frac{d\lambda}{dt} - u_n \text{div} \vec{n} \right]_S \end{aligned} \quad (9)$$

avec :

- $y = 1 - \left(\frac{D_n - u_n}{c_S}\right)^2$,
- $\text{div} \vec{n} = 2C$ où C est la courbure,
- $\sigma = \frac{1}{\rho c^2} \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda}\right)_{v,e}$ la thermicité.

L'exposant S en haut de la dérivée signifie qu'il s'agit de la dérivée de la pression « en suivant le choc ». Elle s'apparente à la dérivée particulaire où c'est la particule matérielle qui est suivie. On peut d'ailleurs relier ces deux dérivées par la relation (10).

$$\frac{d^S P}{dt} = \frac{\partial P}{\partial t} + D_n \vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} P = \frac{dP}{dt} + (D_n - u_n) \vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} P \quad (10)$$

Les auteurs font alors les hypothèses suivantes :

- existence d'une courbe unique d'amorçage,
- choc partiellement réactif,
- produits de réaction et explosif non réagi en équilibre mécanique et thermique dans la zone de réaction,
- vitesse de réaction dans l'état aval du choc dépendant de la pression *via* la relation $\frac{d\lambda}{dt} = (1-\lambda)f(P)$,
- effets négligeables du gradient de pression au choc.

Dans le cas d'un amorçage par choc plan, afin de s'affranchir du terme de courbure, les auteurs établissent une relation directe entre la vitesse de réaction et les paramètres du pop-plot définis au paragraphe I.3.2.1.1 :

$$\frac{1}{1-\lambda} \frac{d\lambda}{dt} = f(P_S) = \frac{(1-\gamma) \left(\frac{du}{dP} \right)_H D P_S^{1-b}}{\left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right)_{v,e} b e^a} \quad (11)$$

La vitesse de réaction ainsi calculée est représentée par une expression polynomiale.

Deux ans plus tard, C.A. Forest étend cette approche établie pour la TCD des explosifs hétérogènes au phénomène de transition déflagration-détonation d'un lit de poudre [Forest, 1978]. Ce modèle robuste, sans paramètre flottant, et établi à partir de données d'impacts plans soutenus, permettra même à J. Starkenberg de retranscrire de façon quantitative les différences de comportement observées expérimentalement lors d'impacts bidimensionnels de barreaux de différentes sections (circulaire, carrée, etc.) [Starkenberg, 1984].

Dans la version originale du modèle Forest-Fire, la méthode repose sur l'hypothèse d'un choc partiellement réactif et la notion de polaire de choc réactive joignant le pôle (P_0, v_0) à l'état de détonation (P_{CJ}, v_{CJ}) décrit par le modèle de Chapman-Jouguet (voir I.2.1.1). L'intérêt de cette hypothèse est d'assurer un passage continu depuis l'amorçage par choc jusqu'à une propagation de la détonation décrite par le modèle CJ. Les inconvénients de cette approche sont de deux types : la célérité de détonation est indépendante de la courbure de l'onde de détonation et les gradients sont infinis au front de détonation. Pour remédier à ces inconvénients, E.A. Lundstrom [Lundstrom, 1988] et G. Baudin [Baudin, 1991] relaxent cette hypothèse en considérant un choc inerte initiant les réactions de combustion en son aval. Cela permet d'assurer un passage continu depuis l'amorçage par choc jusqu'à une propagation de la détonation décrite dans l'approche ZND (voir I.2.2.1). Cette approche permet de restituer les effets de détente latérales dans la zone de réaction et, par voie de conséquence, la variation de la célérité de détonation avec sa courbure. Dans les deux approches CJ et ZND, les états de détonation plane sont identiques, ce qui permet de les calculer en utilisant un code thermo-chimique basé sur le modèle CJ. La méthode pour accéder à la vitesse de réaction sous choc reste identique, à l'exception de la pression de choc calculée cette fois avec la polaire de choc inerte de l'explosif.

Très ancien, le modèle Forest-Fire a continuellement connu diverses modifications depuis sa création. En 1993, J. Starkenberg note que ce modèle, dans sa formulation initiale, ne permet pas de retranscrire les profondeurs d'amorçage expérimentales dans le cas de chocs impulsifs [Starkenberg, 1993]. Il propose alors une loi de mélange où il remplace l'équilibre thermique par une évolution isentropique de la phase non réagie, hypothèse déjà proposée par Bernier [Bernier, 1964]). Dans sa formulation, il conserve le principe d'un choc réactif afin de s'affranchir du calcul complet de la zone de réaction. A la même époque, en utilisant une équation de type Mie Gruneisen pour la phase solide et une JWL pour la phase gazeuse (voir I.4.2), D. Liang montre que le choix d'une Hugoniot réactive ou inerte n'a que peu d'influence sur les vitesses de réaction calculées [Liang, 1993].

Plus récemment, S. Chitanvis remarque que les vitesses de réaction calculées par la méthode d'inversion du modèle Forest-Fire au-delà de 100 à 150 kbar selon les explosifs sont des extrapolations très incertaines [Chitanvis, 2006]. En effet, le modèle est basé sur la courbe de Pop-plot reliant la profondeur d'amorçage à la pression de sollicitation par choc plan soutenu. Au-delà de certaines pressions, il n'existe plus de résultats expérimentaux disponibles, l'explosif transitant immédiatement vers la détonation avec un fort gradient de pression. Or l'auteur note que c'est la vitesse de réaction à haute pression, typiquement au niveau du pic ZND, qui pilote essentiellement la relation célérité-courbure. Il propose alors une nouvelle expression pour la cinétique sous la forme d'une loi de type Arrhenius, dépendant de la pression plutôt que de la

vitesse, afin de s'affranchir de la divergence de la vitesse de réaction à haute pression dans la forme initiale du Forest-Fire, comme on peut le voir sur la Figure 17. Les résultats obtenus ne sont cependant pas satisfaisants, ne reproduisant pas les diamètres critiques mesurés sur le PBX9501.

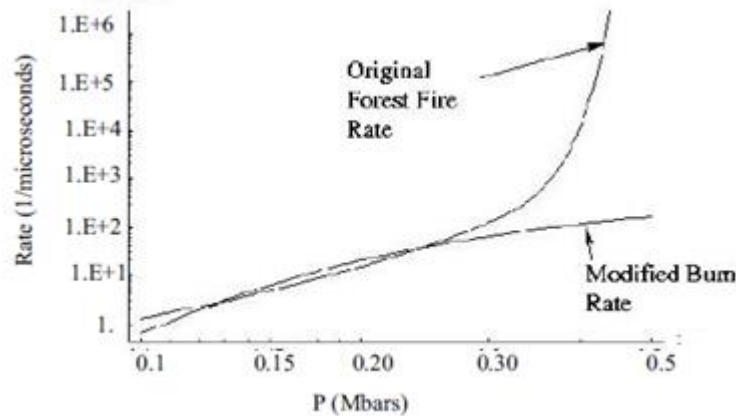


Figure 17 : Comparaison entre la vitesse de réaction originale et la forme de type Arrhenius [Chitanvis, 2006]

Enfin en 2007, R. Menikoff effectue un travail de synthèse important sur l'approche Forest-Fire [Menikoff, 2007]. Il y rappelle les points essentiels du modèle et l'améliore en proposant deux méthodes pour ne plus négliger l'influence des gradients de pression au niveau du choc :

- les gradients de pression peuvent être mesurés directement par des mesures à cœur, par exemple à l'aide de jauges manganin, et réintégrés dans l'expression de la vitesse de réaction. Le terme lié au gradient de pression peut aussi être remplacé par un terme faisant intervenir les gradients de vitesse matérielle, eux aussi directement mesurables ;
- une méthode itérative peut également être utilisée. Un premier calcul sans prendre en compte les gradients de pression est réalisé, les gradients au choc sont relevés puis réintégrés dans le calcul d'une nouvelle vitesse de réaction jusqu'à convergence. Cette méthode a été expérimentée par G. Baudin *et al.* [Baudin, 2014] dans un modèle établi pour un explosif composite (voir I.3.2.2.4).

Menikoff rappelle que la prise en compte de ces gradients de pression au choc pourrait être prépondérante, notamment dans le cas d'explosifs peu sensibles. Il conclut enfin en rappelant les limites de l'approche Forest-Fire, comme l'hypothèse de répartition homogène des points chauds qui l'empêche de retranscrire correctement les phénomènes de désensibilisation par double choc, ou la création de zone d'extinction lors du contournement d'un coin indéformable. C'est dans cet objectif qu'ont été établis les modèles de deuxième génération.

Il est cependant important de noter que ce phénomène de désensibilisation par double choc n'est pas systématiquement observé, notamment pour des explosifs autres que des comprimés [Baudin, 2014].

I.3.2.2 Modèles de deuxième génération

Dès 1952, F. Bowden et A. Yoffe proposent l'existence de points chauds, sites préférentiels d'amorçage lors du phénomène de TCD [Bowden, 1952]. Ces points chauds sont liés aux hétérogénéités microstructurales de l'explosif (porosité ou défauts des grains dans les explosifs solides, inclusion de billes ou de bulles de gaz dans des explosifs liquides) et les mécanismes responsables de l'apparition de ces derniers ne sont pas clairement identifiés.

Les modèles de deuxième génération intègrent explicitement la notion de points chauds et de propagation de déflagration à l'échelle granulaire. Cependant, dans la plupart des cas, cette prise en compte se fait par des relations mathématiques empiriques incluant des paramètres à ajuster pour décrire les différentes observations expérimentales. De très nombreux modèles ont été proposés depuis le début des années 1980, nous présenterons ici les principaux.

I.3.2.2.1 Lignée des modèles Ignition and Growth

En 1979, S. Cochran et J. Chan proposent un premier modèle du type Initiation-Croissance, en anglais « Ignition and Growth » (I&G), basé sur le concept de points chauds et de combustion autour des grains d'explosif [Cochran, 1979]. Dans la lignée de l'approche présentée ci-dessus, les auteurs modélisent la zone de réaction à l'aide :

- d'une équation d'état pour la phase solide non réagie et d'une autre pour la phase gazeuse des produits de réaction. On peut noter que l'équation d'état utilisée pour la phase solide est mise sous la forme de la somme de deux potentiels, l'un attractif, l'autre répulsif, et qui restera par la suite « l'équation d'état Cochran-Chan » ;
- d'une loi de mélange entre ces deux phases. Dans ce cas, le mélange est basé sur l'additivité des pressions et des énergies internes à volume constant, et sur l'équilibre thermique entre les phases ;
- d'une loi cinétique.

L'avancée majeure est l'écriture de la cinétique à l'aide de deux termes et non plus un seul, le premier pilotant le phénomène d'initiation des points chauds, le second la croissance des réactions à partir de ces derniers. Se basant sur l'approche Forest-Fire, les auteurs proposent une loi dépendante de la pression à une certaine puissance, décrite par l'équation (12),

$$\frac{d\lambda}{dt} = (\lambda_c - \lambda)\omega_1 P^n + \lambda(1 - \lambda)\omega_2 P^m \quad (12)$$

où λ_c , ω_1 , ω_2 , m et n sont des paramètres ajustés pour reproduire les résultats expérimentaux d'essais pop-plot et de mesures de pression à cœur. Si ce modèle représente la base de l'approche I&G, il ne permet pas de retranscrire certaines mesures à cœur. Il sera amélioré dès l'année suivante.

En 1980, E.L Lee et C.M. Tarver proposent une première version de ce qui sera par la suite appelé de manière générique le modèle « Lee-Tarver » [Lee, 1980]. Se basant sur les travaux de Cochran et Chan, ils proposent un modèle où les phases solide et gazeuse sont toutes deux régies par des équations d'état de type JWL, décrite au paragraphe IV.2.4, et où les deux phases sont en équilibre mécanique et thermique. La cinétique, donnée par l'équation (13), possède des paramètres supplémentaires par rapport à celle de Cochran et Chan.

$$\frac{d\lambda}{dt} = I(1 - \lambda)^x \left(\frac{v_0}{v_s} - 1\right)^r + G(1 - \lambda)^x \lambda^y P^z \quad (13)$$

Ce modèle comporte six paramètres ajustables dont certains peuvent être évalués selon le mécanisme de points chauds considérés. Ce modèle reproduit de façon acceptable les profondeurs d'amorçage et les profils de pression à cœur pour des initiations par choc soutenu mais également par choc impulsif sur des explosifs de type PBX, du TNT comprimé ou coulé-fondu, comme on peut le voir sur la Figure 18.

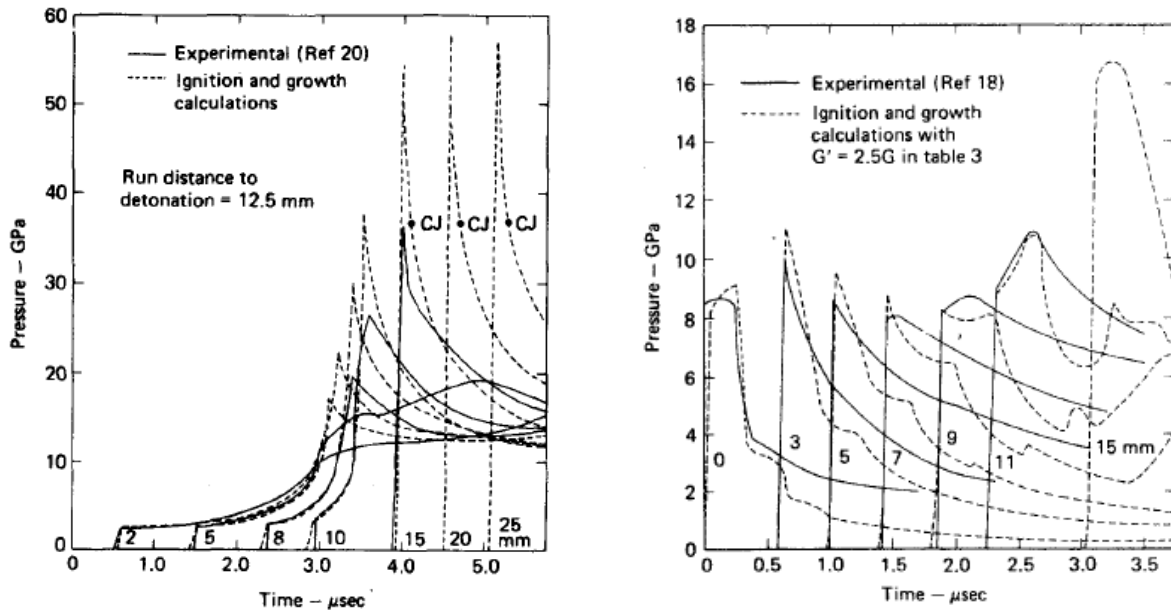


Figure 18 : Comparaisons expériences/calculs du premier modèle Lee-Tarver pour un choc soutenu sur du TNT comprimé (à gauche) et un choc impulsif sur du TNT coulé-fondu (à droite) [Lee, 1980]

Trois ans plus tard, Tarver propose une extension du modèle initial [Tarver, 1983]. Analysant des résultats expérimentaux de mesures à cœur (pression et vitesse matérielle) et de vitesse de projection de plaque à partir d'un explosif constitué de TATB et d'octogène, il propose une nouvelle représentation de la cinétique. Les analyses lagrangiennes sur un tel explosif ayant montré qu'il existait deux temps caractéristiques distincts lors du phénomène de TCD, Tarver décrit le terme de croissance du mélange à partir de la somme des termes de croissance des deux explosifs constitutifs. La cinétique s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \underbrace{I(1 - \lambda)^b \left(\frac{v_0}{v_s} - 1\right)^x}_{\text{terme d'initiation}} + \underbrace{G_1(1 - \lambda)^c \lambda^d P^y}_{\text{terme de croissance du premier constituant du mélange}} + \underbrace{G_2(1 - \lambda)^e \lambda^g P^z}_{\text{terme de croissance du second constituant du mélange}} \quad (14)$$

Les paramètres des termes de croissance sont ceux déterminés pour chaque constituant du mélange. Ce modèle permet de retranscrire les profondeurs d'amorçage et les mesures lagrangiennes avec une bonne précision. Cependant l'approche de mélange ne sera pas conservée dans la version suivante du modèle Lee-Tarver qui lui préférera l'introduction d'une étape supplémentaire dans le mécanisme de TCD.

En effet en 1985, Tarver *et al.* proposent une nouvelle version de l'approche I&G. L'objectif est de retranscrire avec une meilleure précision les résultats de sollicitations par choc non soutenu [Tarver, 1985]. En se basant sur des analyses lagrangiennes, les auteurs expliquent qu'il est indispensable de considérer une cinétique en trois étapes :

- initiation des points chauds. Le terme d'initiation est modifié par rapport aux deux versions précédentes afin d'introduire une plus grande dépendance de ce terme à la pression ;
- début de la croissance relativement lent. Tarver se base alors sur les travaux de J. Wackerle publiés deux ans auparavant pour proposer un mécanisme de déflagration autour des grains [Wackerle, 1983]. Il explique que ce terme est valable tant que les points chauds sont isolés les uns des autres ;
- achèvement des réactions (terme completion en anglais). Il s'agit d'une transition très rapide vers la détonation lorsque la fraction d'explosif réagi atteint environ 1/2, ce qui correspond au moment où les points chauds ont coalescé. Ce terme peut être modélisé par une loi de type Arrhenius ou par une loi dépendant de la pression.

La cinétique ainsi obtenue s'exprime sous la forme de l'équation (15), à partir de douze paramètres ajustables associés à trois fractions de seuil permettant d'activer l'un ou l'autre des mécanismes présentés ci-dessus.

$$\frac{d\lambda}{dt} = I(1 - \lambda)^b \left(\frac{v_0}{v} - 1 - a \right)^x + G_1(1 - \lambda)^c \lambda^d P^y + G_2(1 - \lambda)^e \lambda^g P^z \quad (15)$$

Les auteurs obtiennent de très bonnes correspondances expériences-calculs sur de nombreuses configurations d'impact sur le PBX9404, comme on peut le voir sur la Figure 19.

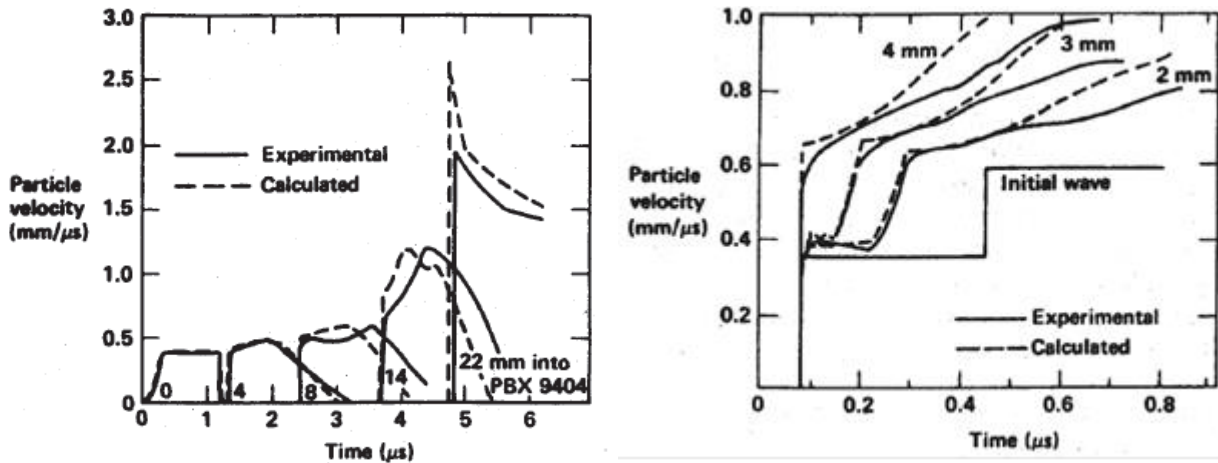


Figure 19 : Comparisons expérience/calcul du troisième modèle Lee-Tarver pour un choc impulsif et un double choc sur du PBX 9404 [Tarver, 1985]

Cette version du modèle Lee-Tarver a été implantée dans la plupart des codes commerciaux d'hydrodynamique rapide, et sa large utilisation a permis d'établir une base de données de paramètres étoffée. Cependant, la multiplication des paramètres d'ajustement a valu à cette approche de nombreuses critiques [Starkenber, 2002], d'autant plus qu'un jeu de paramètres établi à partir d'une série d'expérimentations (essais d'impacts plans par exemple), ne permet pas toujours de retranscrire d'autres phénomènes pour le même explosif (détonation établie...). En 2005 par exemple, Tarver établit un jeu de paramètres associé à des essais de type

« Hockey Puck » permettant de visualiser des zones d’extinctions lors du contournement d’un angle sur des explosifs à base de TATB [Tarver, 2005]. Ce jeu de paramètres donne de bons résultats mais n’est pas testé dans d’autres configurations. De la même manière, S. Chidester et C. Tarver ont présenté un nouveau jeu de paramètres pour le PBX 9502 l’an dernier [Chidester, 2015]. Partant de celui calibré pour retranscrire des impacts plans soutenus sur cet explosif au TATB à -55°C, ils exploitent les mesures de pression à cœur réalisées à -196°C pour établir de nouveaux paramètres à cette température.

De la continuité des travaux précédents, G. de Oliveira *et al.* compliquent encore le modèle afin de traiter explicitement le phénomène de désensibilisation au passage d’un choc faible. Ils reprennent les résultats expérimentaux de [Tarver, 2005] et introduisent un terme de désensibilisation supplémentaire dans la cinétique faisant apparaître quatre paramètres ajustables supplémentaires. Comme attendu, l’introduction de paramètres supplémentaires retranscrit les zones d’extinction de manière plus satisfaisante que dans la version de Tarver [De Oliveira, 2006].

Enfin plus récemment, afin de s’affranchir des discontinuités de pentes dans le calcul de la vitesse de réaction ou du couplage de certains paramètres dans les versions Lee-Tarver de 1983 et 1985, M.J. Murphy propose de remplacer les paramètres d’activation λ_i par des fonctions périodiques comme on peut le voir sur la Figure 20.

$$dF / dt = Freq \cdot (1-F)^{Frer} \cdot (\rho / \rho_0 - 1 - Ccrit)^{Eetal} + Grow \cdot (1-F)^{Es} \cdot F^{Ar} \cdot p^{em} \quad (1)$$

$$dF / dt = Freq \cdot (1-F)^{Frer} \cdot (\rho / \rho_0 - 1 - Ccrit)^{Eetal} + Grow_1 \cdot (1-F)^{Es1} \cdot F^{Ar1} \cdot p^{em} + Grow_2 \cdot (1-F)^{Es2} \cdot F^{Ar2} \cdot p^{em} \quad (2)$$

$$dF / dt = Freq \cdot 0.5 \cdot (1 + \cos(\pi F / figmx)) (\rho / \rho_0 - 1 - Ccrit)^{Eetal} + Grow_2 \cdot \sin(\pi F^{Es}) \cdot p^{em} \quad (3)$$

$$dF / dt = Freq \cdot 0.5 \cdot (1 + \cos(\pi F / figmx)) (\rho / \rho_0 - 1 - Ccrit)^{Eetal} + Grow_1 \cdot \sin(\pi F^{Es1}) \cdot p^{em} + Grow_2 \cdot \sin(\pi F^{Es}) \cdot p^{em} \quad (4)$$

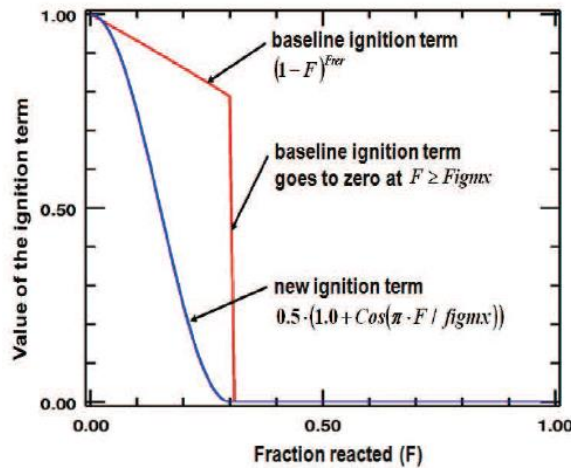


Figure 20 : (en haut) : modification des versions 1983 (1) et 1985 (2) de la cinétique Lee-Tarver par l’introduction de fonctions périodiques et obtenir les formes (3) et (4), (en bas) : comparaison du terme d’initiation de l’ancienne et de la nouvelle approche [Murphy, 2010]

En ce qui concerne les explosifs qui seront étudiés dans le cadre de la thèse, on peut noter que des jeux de paramètres ont été établis pour la Composition B (mélange hexogène/TNT pour un ratio de 60/40 ou 63/37) [Murphy, 1993], [Urtiew, 2008]. Très récemment, K. Vandersall *et al.* ont établi une nouvelle calibration du modèle Lee-Tarver pour deux Compositions B sous denses (1200 kg/m³ et 1500 kg/m³) [Vandersall, 2015]. Ils prennent comme point de départ les résultats de P.A. Urtiew et modifient à la fois les équations d’état de l’explosif non réagi, des produits de détonation, mais aussi la cinétique. Le terme de croissance rapide piloté par G_2 est conservé et seul le terme de croissance lente G_1 est recalibré. Ils obtiennent ainsi des résultats

satisfaisants en introduisant cependant un nouveau jeu complet de paramètres pour la Composition B.

Afin d'éviter l'écueil des différents jeux de paramètres pour les différentes configurations, les Britanniques de l'*Atomic Weapon Establishment* (AWE) ont développé un modèle totalement différent avec l'objectif d'établir un jeu de paramètres unique par composition explosive.

I.3.2.2.2 Modèle CREST

En 2006, C.A. Handley [Handley, 2006] propose une approche totalement innovante. Ce modèle s'appuie sur une base de données très fournie de mesures lagrangiennes dans un explosif à base d'octogène, l'EDC37. On peut notamment citer les observations de H.R. James [James, 2006]. En étudiant les mesures à cœur, James montre que pour chaque jauge, le temps entre l'arrivée du choc et le maximum de vitesse matérielle enregistré ne dépend que de l'intensité du choc et pas des conditions initiales (simple choc, double choc, ...), comme on peut le voir sur la Figure 21.

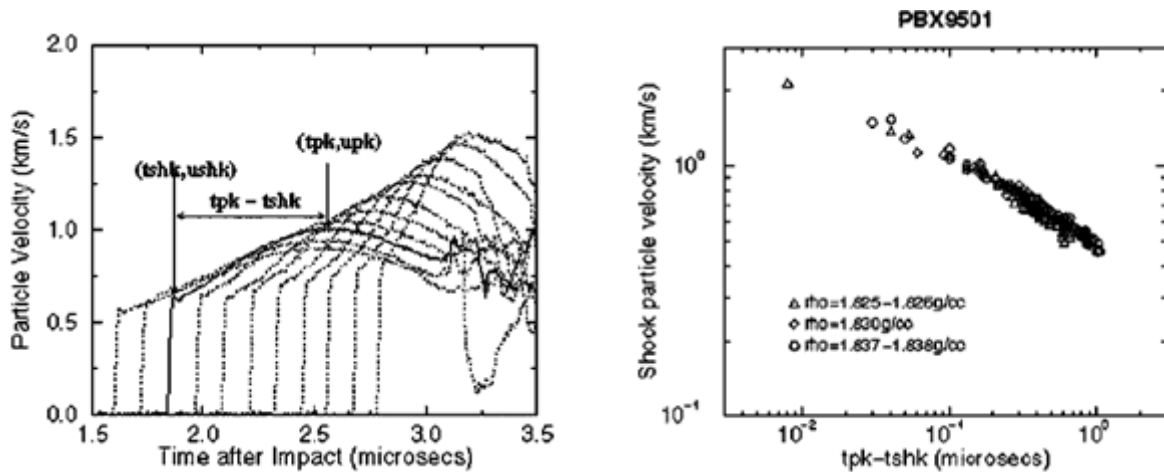


Figure 21 : Relevé du délai entre l'arrivée du choc et le maximum de vitesse matérielle (à gauche) et mise en évidence de la dépendance de ce paramètre à l'intensité du choc uniquement sur le PBC 9501, présentant un comportement identique à l'EDC37 (à droite) [James, 2006]

Ainsi, contrairement à la plupart des modèles cinétiques où la grandeur pilotant la vitesse de réaction est la pression, les auteurs proposent un modèle où cette vitesse est fonction de l'entropie des réactifs dans une représentation thermodynamique en équilibre de pression mais pas de température. La vitesse de réaction s'écrit alors comme la somme d'un terme « lent » et d'un terme « rapide » sous la forme de l'équation (16).

$$\frac{d\lambda}{dt} = m_1 \frac{d\lambda_1}{dt} + m_2 \frac{d\lambda_2}{dt} \quad (16)$$

Les auteurs intègrent les observations expérimentales présentées ci-dessus dans la forme des termes λ_1 et λ_2 . Le détail des calculs ne sera pas présenté ici, une synthèse peut être trouvée dans [Baudin, 2011]. Ce modèle possède neuf paramètres ajustables permettant de retranscrire les résultats expérimentaux de chocs soutenus, de chocs impulsionsnels et de doubles chocs sur l'EDC37 avec un unique jeu de paramètres et sans avoir à intégrer un terme de désensibilisation comme dans [De Oliveira, 2006]. Un exemple de résultats est présenté Figure 22, où l'on peut voir les résultats expérimentaux en noir et le calcul du modèle CREST en bleu ciel.

Etude bibliographique

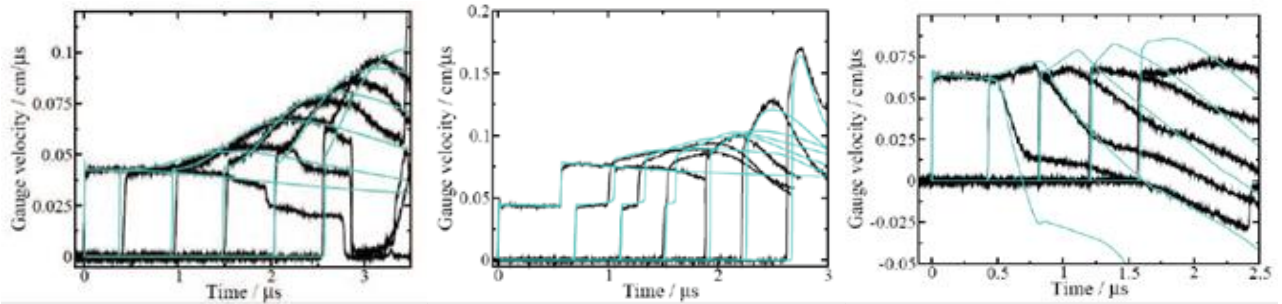


Figure 22 : Comparaisons expériences/calculs dans le cas d'un choc soutenu (à gauche), d'un double choc (au centre) et d'un choc impulsif (à droite) sur l'EDC37 [Handley, 2006]

Trois ans plus tard, les mêmes auteurs agrémentent la cinétique du modèle CREST d'un terme supplémentaire [Handley, 2009]. La vitesse de réaction s'écrit alors :

$$\frac{d\lambda}{dt} = m_1 \frac{d\lambda_1}{dt} + m_2 \frac{d\lambda_2}{dt} + m_3 \frac{d\lambda_3}{dt} \quad (17)$$

Ce nouveau modèle possède quinze paramètres ajustables. Point important, il permet de retranscrire l'influence de la porosité initiale de l'explosif sur les pop-plots, chose qu'une cinétique basée sur la température ou la pression ne permet pas en général comme on peut le voir sur la Figure 23.

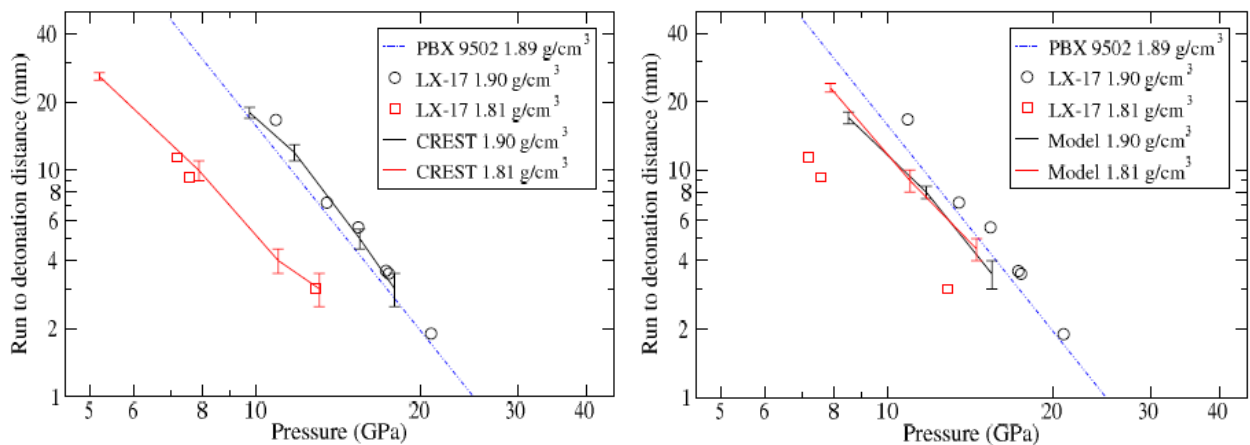


Figure 23 : Prédiction de l'influence de la porosité sur le Pop-plot d'un explosif à base de TATB à l'aide du modèle CREST (à gauche) et d'un modèle basé sur la pression (à droite) [Handley, 2009]

Dans une approche équivalente, N.J. Whitworth présente la capacité du modèle CREST étendu à retranscrire l'influence de la température initiale sur les pop-plots d'un explosif à base de TATB [Whitworth, 2009]. On peut cependant noter que, même s'il permet de retranscrire un grand nombre de cas expérimentaux, le modèle CREST est parfois mis en défaut, comme dans le cas d'amorçage de poudre de pentrite pour différentes masses volumiques initiales, comme on peut le voir sur la Figure 24.

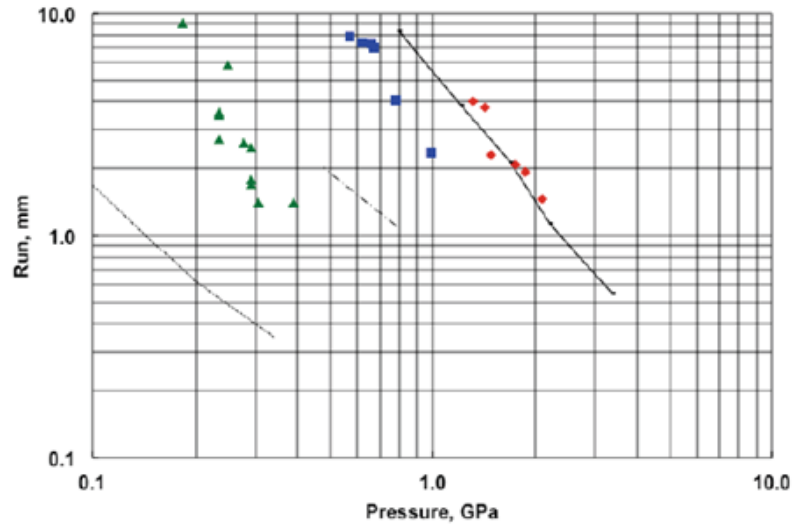


Figure 24 : Mise en évidence de l'incapacité du modèle CREST à retranscrire les Pop-plots de la pentrite en poudre pour des masses volumiques initiales allant de 1,0 à 1,6 g/cm³ [Reaugh, 2013]

L'un des inconvénients du modèle CREST est son grand nombre de paramètres ajustables. Les opérations de calibrage peuvent être très longues et fastidieuses. Pour pallier ce problème, l'AWE a récemment développé toute une chaîne d'optimisation automatisée. Cette technique est basée sur un algorithme de type « Particle Swarm Optimisation », ou optimisation par essaim particulaire en français, développé dans les années 1990 à partir d'observations de vols groupés d'oiseaux et de bancs de poissons. Cette chaîne d'optimisation consiste à lancer automatiquement des calculs avec un code d'hydrodynamique rapide, à récupérer, sur les champs de vitesse matérielle à cœur, les temps d'arrivée du choc et du maximum de vitesse matérielle, et d'utiliser ces données pour optimiser les paramètres de CREST [Handley, 2015].

I.3.2.2.3 Modèle « Empirical Hot Spot Model » et ses dérivés

Si le modèle Lee-Tarver prend explicitement en compte l'existence des points chauds proposée par Bowden et Yoffe en introduisant deux mécanismes successifs dans le phénomène de TCD, il reste globalement homogène. Le premier modèle reposant sur un échauffement inhomogène et localisé des hétérogénéités est le modèle *empirical hot spot* ou JTF, du nom de ses auteurs J.N. Johnson, P.K. Tang et C.A. Forest [Johnson, 1985]. Une nouvelle fois, la description mathématique détaillée de ce modèle est disponible dans [Baudin, 2011], nous nous focaliserons ici sur les principes innovants de cette approche.

L'originalité de ce modèle est de ne plus considérer une température unique, ou une température par phase, dans la zone de réaction mais de différencier la température moyenne de l'explosif et la température au niveau des points chauds. Dans une première version du modèle, les auteurs considèrent une température de points chauds unique. La cinétique globale de la réaction s'écrit alors comme la somme de l'avancement autour des points chauds λ_{HS} (HS pour *Hot Spots*) et de celui dans le reste de l'explosif λ_B (B pour *Bulk*), pondérée par μ , la fraction massique d'explosif décomposée autour des points chauds. Cette cinétique globale est donnée par la relation (18).

$$\frac{d\lambda}{dt} = \mu \frac{d\lambda_{HS}}{dt} + (1 - \mu) \frac{d\lambda_B}{dt} \quad (18)$$

Etude bibliographique

L'initiation des points chauds est alors décrite par un amorçage thermique à l'aide d'une loi d'Arrhenius en supposant la pression constante et qu'il n'y a pas de transferts de chaleur radiatif ou conductif entre les phases, *via* un sous modèle de thermocinétique, en une seule étape, à la petite échelle. L'explosif étudié étant constitué d'octogène et d'un liant énergétique, les auteurs cherchent à déterminer lequel des temps d'induction caractéristiques, de la charge explosive ou du liant, pilote la phase d'initiation. En comparant les propriétés d'amorçage de deux explosifs, l'un à liant inerte, l'autre à liant énergétique, ils émettent l'hypothèse que l'initiation est pilotée par la charge explosive.

La vitesse de réaction du reste de l'explosif est entraînée par celle des points chauds par la relation (19), dans laquelle intervient G , une fonction de croissance pilotée par la pression courante P et la pression de choc P_S .

$$\frac{d\lambda_B}{dt} = \lambda_{HS}(1 - \lambda_B)G(P, P_S) \quad (19)$$

Ce terme est représenté par un mécanisme de déflagration laminaire lorsque la pression de choc est faible et par le modèle Forest-Fire lorsqu'elle est élevée. Il s'écrit sous la forme (20).

$$G(P, P_S) = G_0 P \left(1 + \frac{\dot{F}(P_S)}{G_0 P_S} \right) \quad (20)$$

Les auteurs proposent une représentation différente du Forest-Fire initial (polynôme de degré 14) sous la forme de l'équation (21).

$$\dot{F}(P_S) = A \left(\frac{P_S}{P_0} \right)^n \left[1 + B \left(\frac{P_S}{P_0} \right)^{7-n} \right] \quad (21)$$

En plus des données de la cinétique d'Arrhenius et de celles du Pop-plot, ce modèle comprend deux paramètres ajustables : G_0 , le coefficient de proportionnalité entre la vitesse de combustion laminaire et la cinétique à haute pression, et θ_0 , une température de point chaud sous choc de référence. Il ne permet cependant pas de retranscrire les résultats expérimentaux avec une précision satisfaisante. Les auteurs proposent alors une écriture permettant de représenter la vitesse de réaction pour une population de points chauds avec une répartition de température *quasi* gaussienne. Ils introduisent également une nouvelle étape dans le phénomène de TCD qui peut alors être scindé en trois étapes, comme on peut le voir sur la Figure 25 :

- formation des points chauds à partir des hétérogénéités,
- initiation des points chauds,
- croissance des réactions.

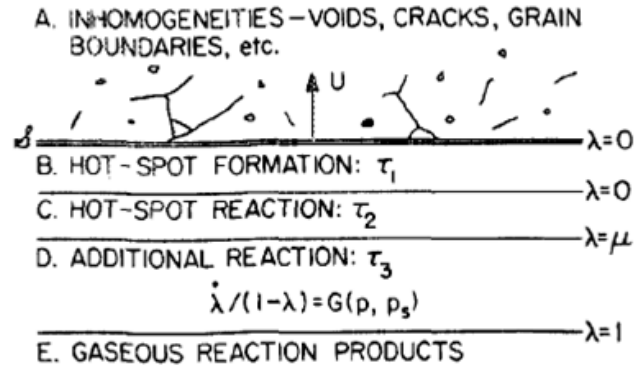


Figure 25 : Représentation schématique des étapes de création, d'initiation et de croissance des points chauds lors de la TCD [Johnson, 1985]

Cette version du modèle, que nous ne détaillerons pas ici, possède seulement quatre paramètres ajustables et permet de retranscrire les résultats expérimentaux d'une manière bien plus satisfaisante qu'en considérant une température de points chauds unique, comme on peut le voir sur la Figure 26.

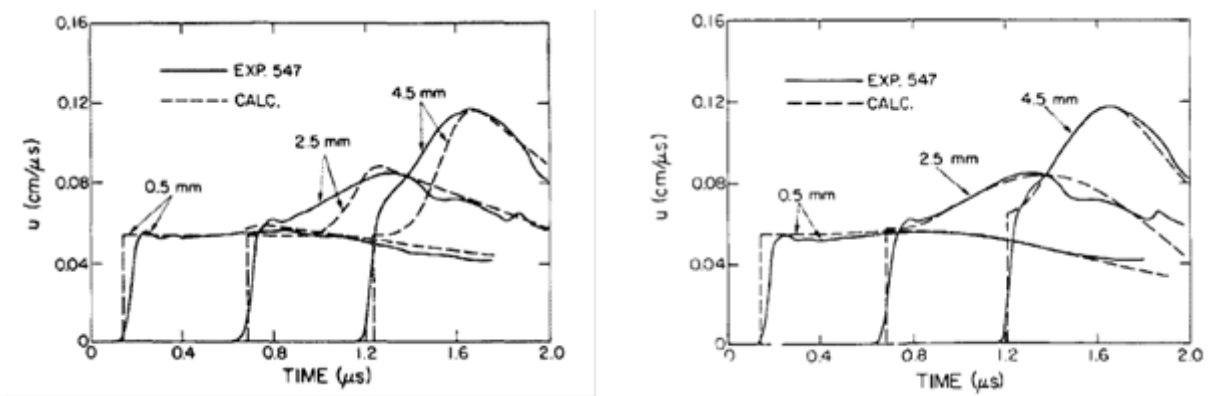


Figure 26 : Comparaisons expériences/calculs d'un impact plan sur le PBX 9404 avec une température de points chauds unique (à gauche) et avec le modèle *empirical hot spot* (à droite) [Johnson, 1985]

Quelques années plus tard, l'un des auteurs du modèle initial, P. Tang, présente une approche analogue au modèle JTF initial en ajoutant des étapes supplémentaires à la modélisation, chacune associée à un temps caractéristique [Tang, 1988]. Le découpage temporel du phénomène de TCD se présente alors de la manière suivante :

- formation des points chauds à partir des hétérogénéités,
- initiation des points chauds,
- échauffement de la phase non réagie au voisinage des points chauds et création d'un état moyen intermédiaire,
- décomposition de l'explosif en produits intermédiaires,
- transformation des produits intermédiaires en produits finaux par une réaction rapide, terme de croissance,
- transformation des produits intermédiaires en produits finaux par une réaction qui peut être lente, par exemple la formation des agrégats de carbone solide.

Les temps caractéristiques de chacune de ces étapes n'étant pas précisément connus, il faut ensuite faire des hypothèses supplémentaires ou ajuster ces paramètres à partir de résultats

expérimentaux, mais cette approche dite « construite par bloc » permet de s'adapter à une grande variété de cas.

Deux exemples de cette versatilité peuvent être donnés. En 1993, P. Tang propose une approche hybride du modèle JTF [Tang, 1993]. Sur des idées identiques à celles proposées par A.N. Dremin [Dremin, 2008], il suppose que les mécanismes hétérogènes (points chauds) et homogènes (explosion thermique) sont tous deux à l'œuvre dans le phénomène de TCD dans les explosifs hétérogènes. Pour ces explosifs comprimés avec des granulométries très fines et/ou un taux de compression très important, les mécanismes homogènes peuvent même être prépondérants. Tang ajoute donc une « brique » supplémentaire dans le modèle, représentant le mécanisme homogène à l'aide d'une loi d'Arrhenius. L'ajout de cette brique supplémentaire n'est cette fois-ci pas décorrélée des autres étapes, mais entre en compétition avec le mécanisme hétérogène. Ce modèle hybride lui permet d'obtenir de meilleurs résultats en cours de transition tout en ne modifiant pas la validité du calcul en phase de détonation établie, comme on peut le voir sur la Figure 27.

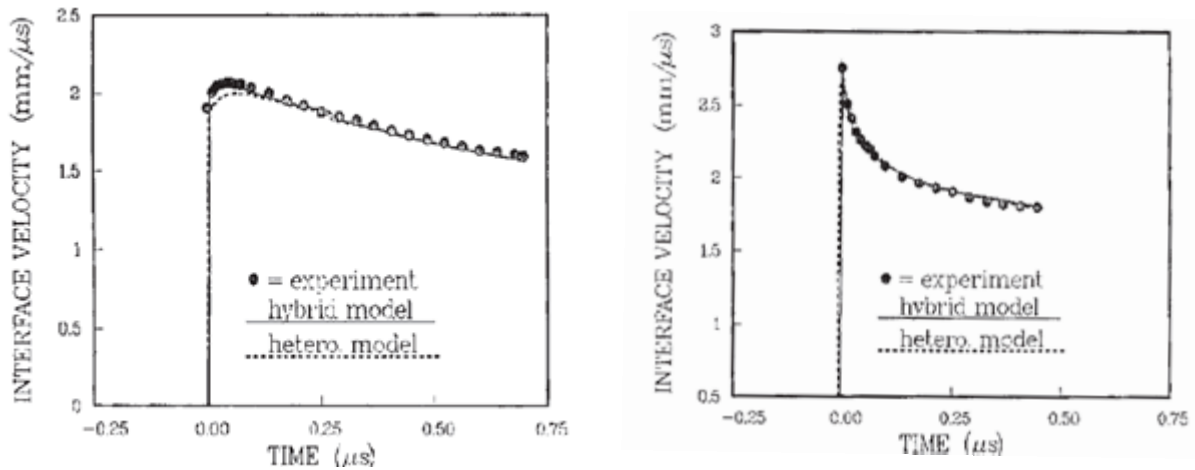


Figure 27 : Comparaisons expérience/calcul des modèles JTF hétérogène et hybride sur le PBX 9502 en zone de transition (à gauche) et en détonation établie (à droite) [Tang, 1993]

Second exemple, en 1998, M. Dervaux *et al.* modifient légèrement l'écriture du modèle JTF afin d'établir non seulement les paramètres de la cinétique par ajustement sur les résultats expérimentaux, mais également les paramètres de l'équation d'état de la phase solide [Dervaux, 1998].

Au début des années 1990, des analyses lagrangiennes sont réalisées sur des enregistrements de pression dans des explosifs composites au Centre d'Etudes de Gramat, alors centre de la DGA. Il s'agit d'une méthode inverse qui, à partir des enregistrements de la pression à plusieurs positions lagrangiennes dans l'explosif, reconstruit la surface $P(x,t)$ de la TCD, et intègre les équations du mouvement pour accéder à la vitesse de réaction pour une représentation thermodynamique donnée. Ces analyses montrent que :

- le terme de croissance proposé dans le modèle JTF est inadapté aux phénomènes observés sur les mesures à cœur dans le TATB ;
- la description thermodynamique isobare-isotherme de la zone de réaction n'est pas satisfaisante.

En 1994, J.C. Goutelle et G. Baudin proposent une refonte plus profonde du modèle JTF [Goutelle, 1994]. Les auteurs introduisent une solution alternative pour modéliser la

thermodynamique du système réactif, à partir d'une énergie libre d'Helmholtz dépendant, en plus du volume massique et de la température, d'un paramètre λ décrivant la transformation de l'explosif solide en produits gazeux définie par $\psi(v, T, \lambda) = (1-\lambda)\psi_1(v, T) + \lambda\psi_2(v, T)$. Le paramètre λ intervenant dans les équations d'Euler réactives définies par le système (6) en début de chapitre n'est donc plus la fraction massique d'explosif non réagi comme dans la plupart des modèles de TCD mais un paramètre de répartition de l'énergie libre. Le système réactif est ainsi complètement décrit d'un point de vue thermodynamique par cette fonction $\psi(v, T, \lambda)$ associée à la donnée des équations d'état pour l'explosif non réagi et ses produits de détonation.

En ce qui concerne les fonctions définissant la température des points chauds et la cinétique de croissance, elles ne peuvent être déterminées de façon unique et prédictive à cause des différences microstructurales entre les explosifs (comprimés, composites ou coulés-fondus) et la grande variété des mécanismes de formation de points chauds. L'identification de ces fonctions se fait donc par analyse lagrangienne d'enregistrements de pression à cœur. Les formes de ces fonctions obtenues pour différentes familles d'explosifs sont données dans [Baudin, 2011]. La versatilité de cette approche a également permis à Baudin d'étendre cette modélisation à des matériaux énergétiques contenant de l'aluminium [Bergues, 1993].

On peut également citer quatre modèles de deuxième génération publiés plus récemment.

I.3.2.2.4 Modèle KRAKATOA et ses développements

Ce modèle sera brièvement présenté ici et détaillé par la suite dans le chapitre IV. Cette approche, développée initialement dans les années 1980 pour des explosifs comprimés [Damamme, 1981], [Damamme, 1987] et reprise en 2014 par Baudin *et al.* [Baudin, 2014] pour des explosifs composites, est à la frontière des modèles de première et de deuxième génération. Il est d'ailleurs assez proche, dans sa construction, des modèles SURF et SURF+ de Menikoff présentés au paragraphe I.3.2.2.6. En effet, s'il ne fait pas apparaître clairement un terme d'initiation et un terme de croissance dans la formulation de la cinétique, ce modèle prend explicitement en compte l'existence et l'influence des points chauds. En se basant sur les travaux réalisés dans le cadre de la cinétique de cristallisation [Kolmogorov, 1937], [Johnson, 1939], [Avrami, 1940], approche couramment appelée JMAK, du nom des différents auteurs, G. Damamme indique qu'en supposant que les réactions initiées par l'onde de choc débutent autour de points chauds, comme on peut le schématiser à l'aide de la Figure 28, la vitesse de réaction peut s'écrire sous la forme factorisée, donnée par l'équation (22) :

$$R(\lambda, P, \rho) = \frac{d\lambda}{dt} = N(P_{choc})^{\frac{1}{3}} h(\alpha) D_f(P, T_f) \quad (22)$$

où N est le nombre de sites d'initiation par unité de volume générés par le passage de l'onde de choc, $h(\alpha)$ une fonction de la fraction volumique décrivant la topologie de croissance des fronts de réaction, et D_f la vitesse de la déflagration locale, qui se développe à partir de ces points chauds.

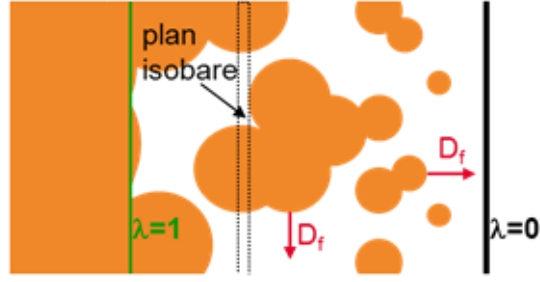


Figure 28 : Représentation schématique de l'amorçage autour de points chauds

Le modèle étant initialement adapté aux explosifs comprimés, s'initiant au niveau des porosités résiduelles, Damamme considère des points chauds distribués uniformément et sans corrélation. La fonction de la fraction volumique s'écrit alors :

$$h(\alpha) = (36\pi)^{\frac{1}{3}}(1 - \alpha)[- \log(1 - \alpha)]^{\frac{2}{3}}. \quad (23)$$

Cette relation est obtenue à partir de la formulation générique de l'approche JMAK dans laquelle la fraction volumique α d'une phase 2, obtenue à partir d'une phase mère 1 via N sites de nucléations, processus schématisé sur la Figure 29, s'écrit sous la forme (24), dans laquelle K et m sont des constantes représentatives de la topologie.

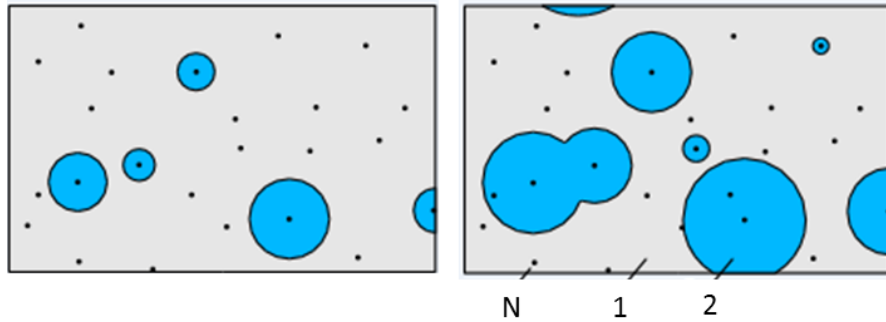


Figure 29 : Transformation de phase par croissance autour de germes apparus aléatoirement dans la phase mère

$$\frac{d\alpha}{dt} = nK^{\frac{1}{m}}(1 - \alpha) \left[\ln \frac{1}{1 - \alpha} \right]^{\frac{m-1}{m}} \quad (24)$$

Dans le cas général, la vitesse de déflagration dépend de la pression, de la température de flamme T_f et d'une température d'activation T_{act} , et peut s'écrire sous la forme (25).

$$D_f(P, T_f) = \text{constante} \cdot P^n \sqrt{T_f} e^{\frac{-T_{act}}{T_f}} \quad (25)$$

En première approche, en considérant que la température de flamme dépend peu de la température, on peut simplifier cette relation sous la forme (26), où A et n sont des constantes.

$$D_f(P) = AP^n \quad (26)$$

Initialement, le modèle KRAKATOA se basait sur les travaux de B. Khasainov sur les implosions de porosités pour évaluer la fonction $N(P_{choc})$ [Khasainov, 1981], ce qui le plaçait plutôt dans les modèles de troisième génération qui seront présentés au paragraphe I.3.2.3.

Néanmoins, en 2014, Baudin *et al.* reprennent cette approche en l'adaptant au cas d'un explosif composite. Considérant une initiation à la surface de grains non sphériques, la vitesse de réaction peut s'exprimer à partir de λ , la fraction massique d'explosif réagi, sous la forme (27)

$$\frac{d\lambda}{dt} = (1 - \lambda)^l D_f(P). \quad (27)$$

Sans connaissance précise de la forme des grains, il est courant de choisir $l=1$. La vitesse de croissance D_f est alors déterminée par inversion selon l'approche du modèle Forest-Fire, une fois vérifiée l'existence de la courbe unique d'amorçage. Le modèle obtenu retranscrit de manière satisfaisante les profondeurs d'amorçage et des mesures de pression à cœur avec les résultats de profondeur de transition à la détonation des essais pop-plot comme données d'entrée [Baudin, 2014].

I.3.2.2.5 Modèle WSD de B. Wescott, D. Stewart et W. Davis [Wescott, 2005]

En 2005, ces trois auteurs proposent un modèle de TCD qui n'est pas calibré sur des mesures lagrangiennes *in situ*, pression ou vitesse matérielle, mais à partir des résultats des essais pop-plot et de la relation célérité courbure, comme on peut le voir sur la Figure 30. La principale nouveauté de ce modèle est l'utilisation d'équations d'état originales, à la place des classiques JWL utilisées dans le modèle Lee-Tarver, pour décrire la phase non réagi et les produits de détonation sur une large gamme de pression. La description thermodynamique est basée sur les hypothèses d'équilibre mécanique et thermique.

La cinétique chimique est basée sur la troisième forme du modèle Lee-Tarver [Tarver, 1985] avec trois termes : initiation, croissance lente, achèvement rapide vers la détonation. Le terme de croissance est séparé en deux parties distinctes, ce qui permet de retranscrire à la fois les états transitoires et la détonation établie avec un unique jeu de paramètres. A la manière de M. Murphy [Murphy, 2010], les auteurs remplacent les fonctions de Heavyside qui activaient l'un ou l'autre des termes de la cinétique de manière discontinue par des fonctions de lissage.

Ce modèle possède six paramètres ajustables et donne de très bonnes correspondances expériences-calculs sur le PBX9502, le PBXN9, la pentrite et le nitrométhane.

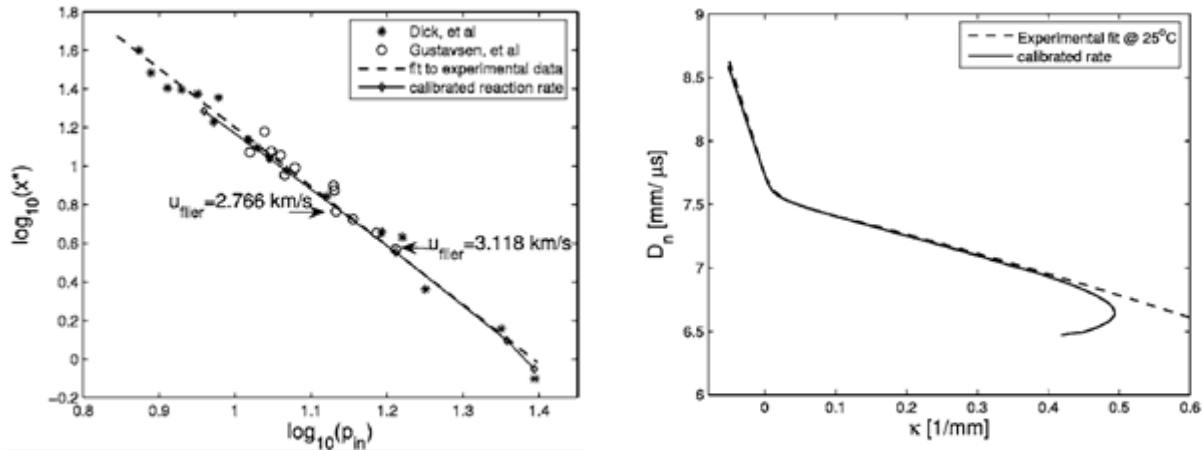


Figure 30 : Calibrage de la cinétique du PBX 9502 à partir du Pop-plot (à gauche) et de la relation célérité courbure (à droite) [Wescott, 2005]

I.3.2.2.6 Modèle Scale Unified Reactive Front (SURF)

Le modèle SURF, proposé en 2010 par R. Menikoff et M.S. Shaw [Menikoff, 2010], inclut une spécification directe de la variable d'avancement chimique en fonction du temps. La fraction d'explosif consommé par la réaction dépend de trois fonctions :

- la distribution des points chauds,
- la manière dont ils évoluent autour d'un site d'initiation,
- la façon dont les sites interagissent avec leur environnement.

Les auteurs fixent des formes empiriques pour ces trois fonctions, en se basant sur l'approche JMAK, et aboutissent à un modèle comportant quatre paramètres ajustables, déterminés pour reproduire les mesures de vitesse matérielle à cœur.

Deux ans plus tard, les mêmes auteurs notent que leur modèle n'est pas capable de retranscrire la relation célérité-courbure d'un explosif à base de TATB comme on peut le voir sur la Figure 31.

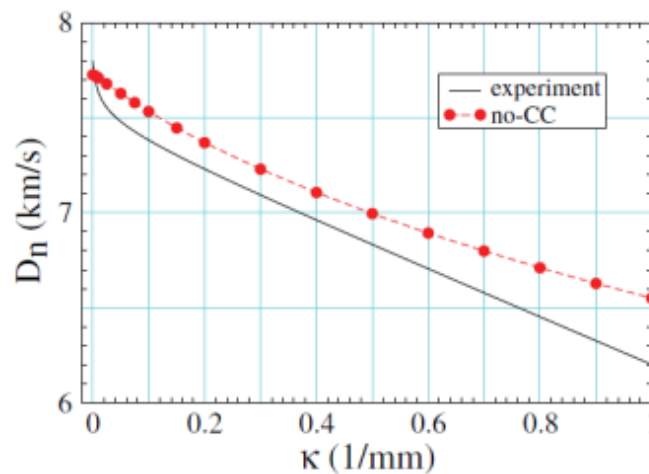


Figure 31 : Mise en évidence du défaut du modèle SURF sur le PBX 9502 [Menikoff, 2012]

Ils émettent l'hypothèse que cela est lié aux deux vitesses de réaction distinctes (une lente et une rapide), observées sur le TATB. La vitesse la plus lente est liée à l'agrégation du carbone

produit par le TATB, dont la balance en oxygène est fortement négative. Ils ajoutent une étape supplémentaire dans leur mécanisme, correspondant à la formation d'agrégats de carbone. Le modèle ainsi obtenu est appelé SURF+.

A la manière du modèle WSD, les paramètres ne sont plus calibrés à partir de mesures à cœur mais à partir des résultats du pop-plot et de la relation célérité-courbure. La comparaison expérience-calcul sur le cas présenté Figure 31 est bien meilleure que pour le modèle SURF initial comme on peut le voir sur la Figure 32. Depuis son développement, ce modèle a été largement utilisé au Los Alamos National Laboratory et a donné des résultats très satisfaisants sur des expérimentations très diverses : simple choc, double choc, choc impulsionnel, impact de barreau avec ou sans transition vers la détonation [Menikoff, 2013].

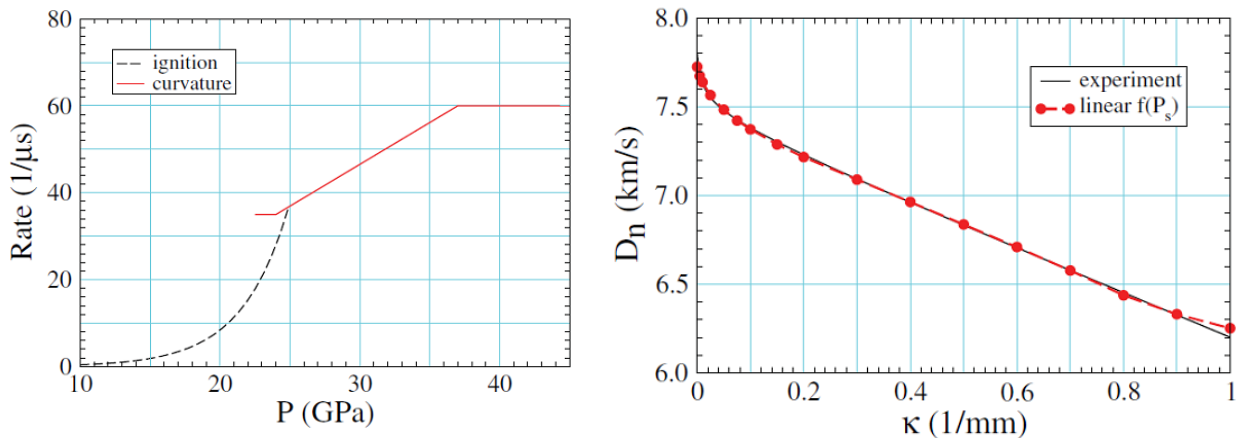


Figure 32 : Calibrage du modèle SURF+ (à gauche) et comparaison expérience/calcul sur le PBX 9502 (à droite) [Menikoff, 2012]

I.3.2.2.7 Modèle WSD(T)

Très récemment, N. Desbiens *et al.* ont proposé un modèle identique au modèle WSD dans lequel la dépendance de la loi cinétique n'est plus en pression mais en température [Desbiens, 2014]. Calibré de la même manière que le modèle original, comme on peut le voir sur la Figure 33, il possède au total onze paramètres ajustables, soit cinq de plus que le modèle WSD où certains termes sont fixes et ne servent pas à l'optimisation.

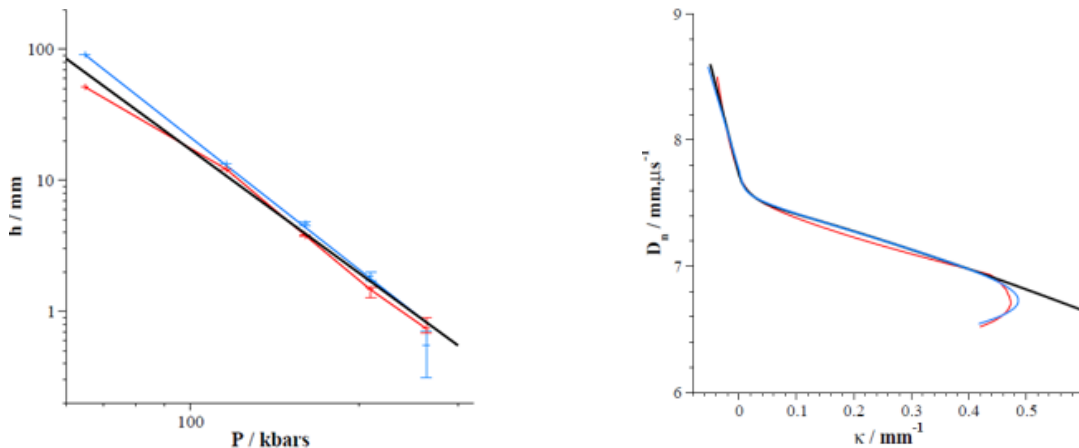


Figure 33 : Calibrage du modèle WSD initial (en bleu) et du modèle WSD(T) (en rouge) [Desbiens, 2014]

Les premiers résultats de cette approche ont montré que le modèle WSD(T) donnait de meilleurs résultats que le modèle initial en ce qui concerne la variation de sensibilité au choc avec la porosité initiale ainsi que la retranscription des mesures à cœur lors d'un double choc.

Ce modèle a été amélioré récemment par la modification des deux termes de croissance, qui sont désormais plus représentatifs de la croissance des points chauds. L'hypothèse de fermeture $v_s=v_g=v$ permet de remplacer la fraction volumique α de l'approche JMAK par la fraction massique λ . La cinétique complète est donnée par le système d'équations (28) et possède douze paramètres ajustables. Il a été utilisé notamment pour reproduire une série d'expérimentations Jack Rabbit, qui associe sur une même configuration expérimentale les problématiques de contournement et de désensibilisation par choc avec une bonne précision [Desbiens, 2015].

$$\begin{aligned}
 r &= r_1 S_1(\lambda) + \{r_{IG} W(T_{shock}) + r_{DG} [1 - W(T_{shock})]\} S_G(\lambda) + r_B [1 - S_G(\lambda)] \\
 W(T_{shock}) &= \frac{1}{2} \left[1 - \tanh \left\{ W_1 \left(\frac{T_{shock}}{T_c} - 1 \right) \right\} \right] \\
 r_I &= k_I \left(\frac{T_{shock} - T_{all}}{T_{all}} \right)^{n_I} (1 - \lambda)^{\frac{2}{3}} H(T_{shock} - T_{all}) \\
 r_{IG} &= k_{IG} \left(\frac{T_{shock} - T_{all}}{T_{all}} \right)^{n_{IG}} (1 - \lambda) [-\ln(1 - \lambda)]^{\frac{2}{3}} \\
 r_{DG} &= k_{DG} \left(\frac{T - T_{all}}{T_{adim}} \right)^{n_{DG}} \lambda^{\frac{2}{3}} (1 - \lambda)^{\frac{2}{3}} \\
 r_B &= k_B \left(\frac{T - T_{all}}{T_{adim}} \right)^{n_B} (1 - \lambda)^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned} \tag{28}$$

Comme nous l'avons vu, les modèles de deuxième génération ont permis de retranscrire de manière précise dans les simulations numériques la plupart des phénomènes observés expérimentalement : choc soutenu, choc impulsionnel, double choc, contournement de coin, influence de la porosité ou de la température, etc. Cependant, l'introduction dans ces modèles de nombreux paramètres d'ajustement fait qu'ils sont performants à l'intérieur du domaine dans lequel ils ont été calés, mais que leur extrapolation au-delà est hasardeuse, voire impossible. Ces modèles ne peuvent donc pas être considérés comme prédictifs. C'est pour éviter cet écueil que les modèles de troisième génération ont été développés.

I.3.2.3 Modèles de troisième génération

Ces modèles sont basés sur une modélisation explicite des mécanismes de formation des points chauds et de croissance autour de ces derniers. Ces modèles sont censés offrir la possibilité de prendre en compte des paramètres microstructuraux (répartition granulométrique, taille et nombre de porosités, défauts inclus...), des paramètres initiaux comme la température, et de déterminer les conséquences macroscopiques lors du phénomène de TCD. Développés principalement à partir du début des années 1990, ils ont été établis pour les explosifs comprimés et n'ont jamais été adaptés aux explosifs composites ou coulés-fondus. Des modèles ont été développés dans les différents laboratoires de détonique à travers le monde sur des bases relativement similaires [Belmas, 2009].

La plupart des modèles de troisième génération se basent sur les travaux très novateurs de B. Khasainov *et al.* concernant l'implosion de porosités [Khasainov, 1981]. Dans leurs travaux,

les auteurs considèrent un explosif dont les sites potentiels de formation de points chauds sont les porosités. Ils émettent alors diverses hypothèses leur permettant de réduire le mécanisme d'initiation à un écoulement sphérique d'un matériau incompressible autour de la porosité. Sur le principe des modèles de deuxième génération, le mécanisme de TCD est alors décomposé en plusieurs étapes :

- implosion viscoplastique de la porosité au passage du choc et élévation de température au niveau de celle-ci,
- initiation à la surface de la porosité,
- phénomène de croissance modélisé par une combustion granulaire (*surface burning*) qui augmente la pression dans la phase gazeuse de la porosité,
- cette augmentation de pression et l'expansion de la porosité génèrent une seconde onde de compression qui renforce le premier choc pour aboutir à la détonation établie.

Le principal reproche qui peut être fait à cette approche est la difficulté, voire l'impossibilité, de déterminer certains paramètres, pourtant physiques, intervenant dans le modèle, comme la viscosité de l'explosif par exemple. Ces paramètres se transforment alors en variables d'ajustement et on retombe dans les travers des modèles de deuxième génération. Ainsi, plus le modèle est complet et décrit la physique de façon fine, plus la détermination de tous les paramètres est difficile. On peut par exemple faire ce constat sur le modèle proposé par J. Kang *et al.* [Kang, 1992] qui est l'un des plus complets, prenant en compte la taille et le nombre des porosités, le comportement mécanique de l'explosif, une représentation semi-détaillée des mécanismes chimiques, etc. Le nombre de paramètres intervenant dans le modèle croît alors en conséquence, comme on peut le voir sur la Figure 34.

NOMENCLATURE

A_g	Pre-exponential constant for gas-phase reaction
A_c	Frequency factor for condensed-phase surface reaction
a	Sphere internal radius
\dot{a}	Condensed/gas interface velocity
\ddot{a}	Condensed/gas interface acceleration
b	Sphere external radius
c_1	Constant in Eq. 31
c	Specific heat
D	Mass diffusivity
E	Activation energy
e	Specific internal energy
G	Mass-flux fraction of unreacted vapor
h	Specific enthalpy
k	Thermal conductivity
\dot{m}_c	Interface mass flux
n	Pressure exponent of gas-phase reaction
p	Pressure
Q	Temperature gradient at $r = a$, $\partial T_c / \partial r$
q_c	Specific heat release in condensed-phase reaction
\dot{q}_{rad}	Radiation heat transfer
R	Gas constant
R_u	Universal gas constant
r	Radius

T	Temperature
t	Time
u	Velocity
Y	Mass fraction
\bar{Y}	Plastic yield strength

Greek Symbols

α	Thermal diffusivity
β	Isobaric expansion coefficient
δ	Thermal layer thickness
ϵ_r	Radiative emissivity
η	Co-volume
μ	Viscosity
ρ	Density
σ	Principal stress, or coefficient of surface tension
σ_r	Stefan-Boltzmann constant
τ	Deviatoric stress
ϕ	Porosity
Φ	Energy dissipation
$\dot{\omega}$	Mass production rate
g	Gas phase
i	Interface
k	Species k
m	Melting point
o	Initial/reference state
r	Radial direction
s	Shock wave
v	Viscous stress
y	Yield stress
θ	Tangential direction

Subscripts

b	Sphere external radius
c	Condensed phase

Figure 34 : Liste des grandeurs physiques et des paramètres intervenant dans le modèle de [Kang, 1992]

Etude bibliographique

En France, on peut citer les modèles AMORC et AMOREA, respectivement développés à la Direction des Applications Militaires du CEA et au Centre d'Etudes de Gramat (CEG) de la DGA.

Le modèle AMORC est l'association d'un modèle d'initiation de points chauds par implosion de porosité et d'un modèle de combustion à la surface des grains [Belmas, 1993]. Le phénomène d'initiation est décrit en prenant en compte le comportement viscoplastique de l'explosif et le transfert de chaleur par conduction entre les phases. Le phénomène de croissance est lui décrit par une loi cinétique factorisée à la manière de [Damamme, 1987] présentée au paragraphe I.3.2.2.4, où le terme de vitesse de flamme est déterminé par ailleurs en enceinte fermée (*strand burner*). La distribution de la taille des porosités est décrite de façon statistique et le modèle de points chauds prend en compte un seuil d'allumage, qui est une taille limite de porosité en dessous de laquelle l'allumage du point chaud n'a pas lieu.

La viscosité de l'explosif, paramètre essentiel dans la description viscoplastique du matériau, est déterminée, elle aussi par ailleurs, à l'aide d'un essai d'impact plan présenté Figure 35. Une mesure de pression permet d'identifier la viscosité par comparaison expériences-calculs. Ce paramètre physique devient donc une variable d'ajustement du modèle. Aujourd'hui, ce modèle est toujours en évolution. L'approche générale a été conservée, mais la vitesse de croissance, initialement déterminée en enceinte fermée, a été remplacée par une forme similaire à l'équation (26), dont les paramètres sont déterminés pour reproduire des signaux de pression et de vitesse matérielle à cœur [Bouton, 2015].

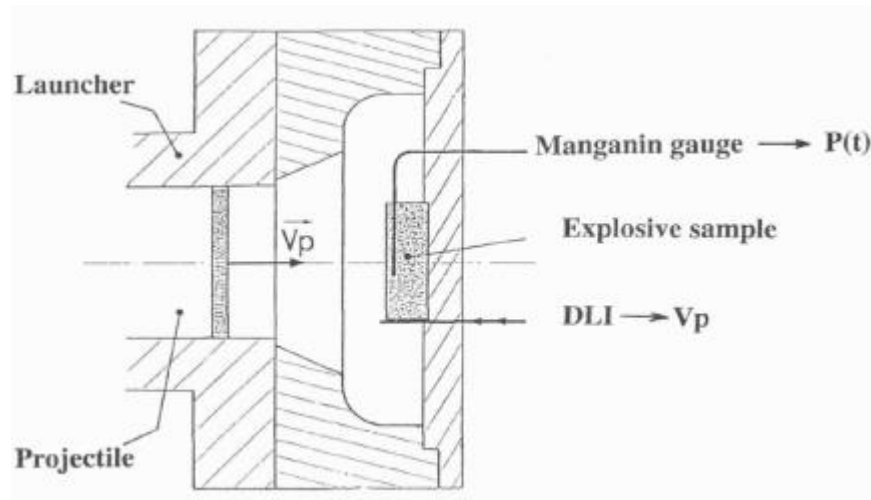


Figure 35 : Essai d'impact sur une pastille d'explosif servant à identifier la viscosité du matériau [Belmas, 1993]

Quelques années plus tard, sous l'impulsion du CEG, J. Massoni *et al.* développent la cinétique AMOREA [Massoni, 1999]. Ce modèle bénéficie d'une physique très riche et se décompose en plusieurs étapes présentées sur la Figure 36 :

- l'implosion des porosités entraînant l'initiation ;
- la croissance autour de ces porosités ;
- la combustion des grains à partir d'une certaine croissance.

Modélisation de l'amorçage par choc, la transition choc-détonation

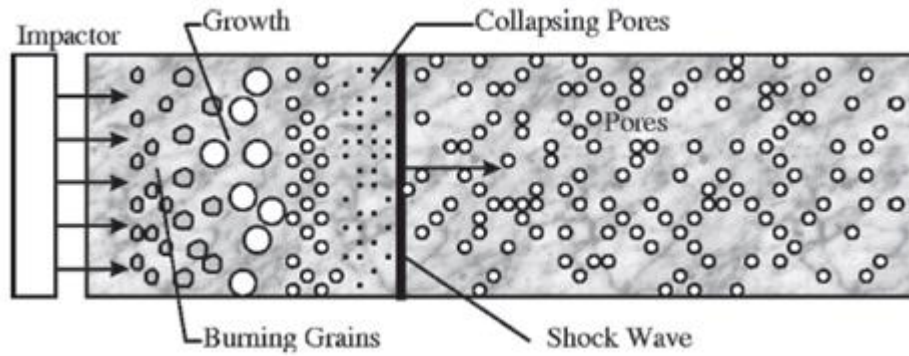


Figure 36 : Représentation schématique de la TCD dans un explosif comprimé [Massoni, 1999]

Le modèle permet de considérer plusieurs tailles de porosité dans un échantillon, paramètre essentiel à la bonne retranscription des résultats expérimentaux, comme on peut le voir sur la Figure 37.

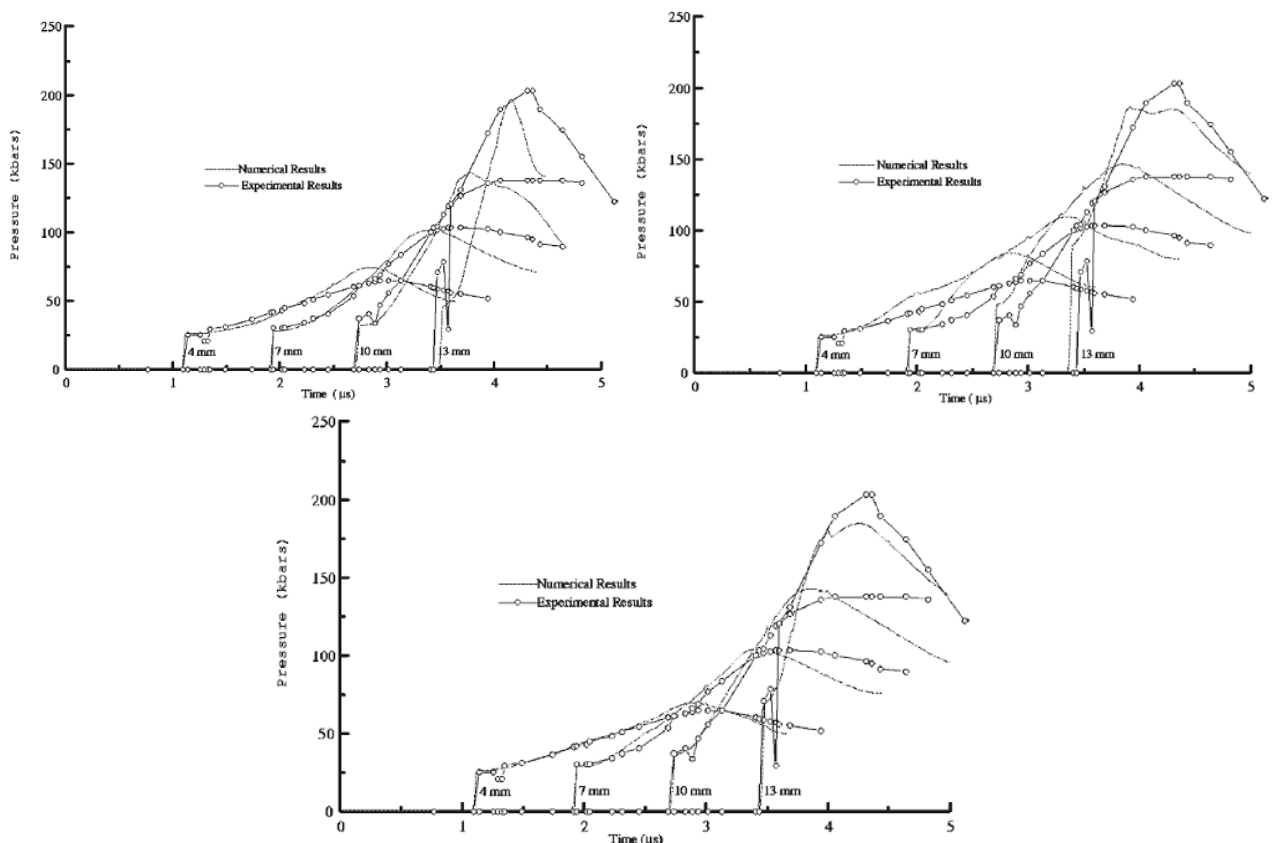


Figure 37 : Comparisons expérience/calcul en considérant une taille de porosité unique de 0,4 μm (en haut à gauche), de 0,5 μm (en haut à droite) et des porosités de 0,2 et 0,5 μm (en bas) [Massoni, 1999]

Si le modèle AMORC a pu être intégré dans un code multidimensionnel, AMOREA, de par sa complexité, est demeuré unidimensionnel. Il a cependant été utilisé afin d'établir des paramètres d'entrée pour le modèle CHARME développé par G. Demol *et al.* [Demol, 1997], qui a quant à lui, pu être implanté dans le code multidimensionnel OURANOS. AMOREA est cependant toujours en évolution, *via* l'approche diphasique de Baer et Nunziato, où les échanges inter phases sont modélisés par un passage à la limite continue du modèle *Discrete Equations Method* (DEM) [Saurel, 2014]. L'échauffement à la micro-échelle est pris en compte via l'ajout d'une énergie déposée localement par compaction. Cet échauffement est associé à l'implosion de

porosités. Les échanges de chaleur entre les phases et les forces de traînée sont pris en compte, pour aboutir, à l'heure actuelle, à un modèle réactif qui comprend sept paramètres qui doivent être ajustés sur des résultats expérimentaux [Furfaro, 2016]. Cette approche a permis de retranscrire de façon satisfaisante le comportement d'un explosif comprimé à liant actif à base de HMX. Néanmoins, le principal inconvénient de ce modèle est que, bien que piloté par la température, il est associé à une équation d'état Stiffened gas/Nobel-Abel pour la phase non réagie, caractérisée par une capacité calorifique constante, ce qui a peu de chance de permettre le calcul d'une température « physique » sous choc. De plus, cette approche n'est adaptée qu'à des explosifs poreux et à l'initiation par implosion de porosités.

On peut enfin citer l'approche originale de Dienes et *al.* [Dienes, 2006], basée sur le modèle SCRAM (*Statistical CRAck Mechanics*). Contrairement à la plupart des autres études qui se focalisent sur l'implosion de porosité, ces auteurs considèrent que l'initiation par choc est pilotée par la fissuration des grains d'explosifs. Ils développent un modèle très complet, qui inclut une représentation thermomécanique des grains d'explosifs, une description de l'apparition, de la croissance et de la coalescence des fissures au sein des grains et les réactions chimiques, pilotées par l'échauffement lié à la friction au niveau des fissures. Cette approche est très intéressante et pourrait certainement être appliquée à des explosifs coulés-fondus ou composites, car elle prend en compte une microstructure représentative de ce type de composition. Malheureusement, comme tous les modèles de troisième génération, elle nécessite un très grand nombre de paramètres qui, bien que physiques, sont très difficilement mesurables.

Les modèles de troisième génération ont donc permis de modéliser les différents phénomènes des TCD de manière fine et d'intégrer l'influence des paramètres microstructuraux. On peut cependant noter trois points importants :

- la modélisation dans ses approches, aussi fine soit-elle, ne prend pas en compte un certain nombre de phénomènes comme l'interaction entre les porosités. Des études ont cependant montré qu'elle pouvait jouer un rôle important dans le mécanisme d'initiation [Kapahi, 2013] ;
- comme le rappelle R. Belmas [Belmas, 2009], l'utilisation de ces modèles nécessite des données qui sont parfois inaccessibles (distribution exacte des tailles de pores, propriétés mécaniques des grains d'explosifs, etc.) et qui ont fini par se transformer en paramètres d'ajustement ;
- des représentations aussi différentes que l'implosion de porosité ou l'initiation par frottement au niveau des fissures permettent toutes deux de retranscrire de façon satisfaisante les mesures à cœur réalisées sur des explosifs identiques, notamment des comprimés à base de HMX. Dès lors, on peut se demander si c'est bien la représentation physique fine qui permet cette justesse, ou uniquement le grand nombre de paramètres de calage.

Ainsi, on peut noter une légère baisse d'intérêt de la communauté scientifique pour ces approches et un repli vers les modèles de deuxième voire de première génération.

I.3.2.4 Les multiprocessus de détonation et les mécanismes homogènes

Il est important de noter qu'à l'exception notable du modèle JTF hybride proposé par Tang [Tang, 1993], la totalité des approches présentées dans ce chapitre se base sur un mécanisme d'amorçage par points chauds. Or dès les années 1980, A.N. Dremin, en se basant sur des observations expérimentales, émet l'hypothèse qu'il existe un seuil de choc P^* en

dessous duquel la TCD est pilotée par un mécanisme hétérogène par points chauds et qu'au-dessus de ce seuil, les mécanismes sont semblables à ce que l'on peut observer dans les explosifs homogènes [Dremin, 1989], [Dremin, 2008]. Dès lors, il peut sembler légitime de continuer de considérer les mécanismes homogènes, comme celui décrit initialement par Hubbard et Johnson [Hubbard, 1959].

En 2006, Menikoff propose un modèle homogène pour l'explosif PBX9501 [Menikoff, 2006]. Ce modèle, uniquement basé sur une loi d'Arrhenius, permet de retranscrire une détonation établie ainsi que le phénomène de désensibilisation lors d'un double choc.

Aussi, s'il apparaît essentiel de tenter d'établir une relation entre les propriétés d'amorçage des explosifs et les paramètres microstructuraux de ces derniers, il faut également garder à l'esprit que les mécanismes d'initiation peuvent être duaux et que, au-delà d'une certaine pression de choc, le mécanisme homogène devient prépondérant devant l'initiation par points chauds.

I.3.3 Synthèse

Ce paragraphe a permis de donner une vue la plus exhaustive possible des modèles d'amorçage par choc disponibles dans la littérature. Seules les approches aisément intégrables dans un code d'hydrodynamique rapide ont été présentées. D'autres méthodes, comme la dynamique moléculaire ou la simulation numérique à l'échelle mésoscopique, sont également développées pour étudier la TCD. Cependant la montée en échelle pour atteindre le comportement macroscopique d'un massif d'explosif reste encore un défi à l'heure actuelle.

Les modèles de troisième génération sont ceux qui permettent d'intégrer le plus de sens physique à la modélisation de la TCD. Cependant, le nombre très important de paramètres à implémenter et la très grande difficulté d'accéder à ces derniers demeure rédhibitoire et ne permet pas d'appliquer ce type d'approche pour les explosifs conventionnels. Les modèles de deuxième génération développés récemment, en particulier les modèles KRAKATOA, WSD(T) et SURF+ semblent présenter un compromis intéressant entre la physique représentée et l'accessibilité des paramètres de ces modèles. Cependant, ces approches conservent une grande part d'empirisme et nécessitent un grand nombre d'expérimentations pour être calibrées. La détermination de la relation célérité-courbure par exemple nécessite généralement un nombre important d'expérimentations. Elle peut toutefois être obtenue à l'aide de l'expérience de la logosphère [Aveillé, 1985], comme cela a été réalisé en 2005 par Baudin *et al.* sur des explosifs composites non idéaux à base d'ONTA ou de perchlorate d'ammonium [Baudin, 2005]. Cette expérience reste malheureusement onéreuse et lourde à mettre en œuvre.

C'est pourquoi l'approche qui nous semble la plus pertinente dans le but d'établir une relation avec un minimum de paramètres ajustables et de données expérimentales est celle proposée par G. Damamme présentée au paragraphe I.3.2.2.4. Très semblable au modèle SURF proposé par R. Menikoff plus de vingt ans plus tard (voir I.3.2.2.6), cette approche permettra, une fois vérifiée l'existence d'une courbe unique d'amorçage, de déterminer les paramètres de la cinétique à partir des seules données issues des expérimentations de pop-plot. Ces paramètres seront obtenus à partir d'essais d'impacts plans. Ce paragraphe a cependant montré que l'unique représentation de la phase de croissance dans la cinétique n'était généralement pas suffisante pour obtenir des résultats probants et qu'il est essentiel de traiter également la phase d'achèvement rapide des réactions, associée au mécanisme homogène de l'approche de Dremin (voir I.3.2.4). Afin de s'affranchir du besoin d'expérimentations supplémentaires, nous tenterons de traiter ces mécanismes par la voie thermocinétique, comme nous le verrons au chapitre IV.

Afin de pouvoir établir un modèle de TCD complet, il reste deux briques élémentaires à déterminer. La loi de mélange, régissant les interactions entre la phase solide non réagie et les produits de détonation gazeux dans la zone de réaction, et les équations d'état permettant de décrire ces deux phases. Nous regrouperons ces points dans le paragraphe suivant.

I.4 Modélisation thermodynamique des explosifs

Ce paragraphe n'est pas destiné à donner en détail la représentation mathématique des différentes lois de mélange ou équations d'état, mais de donner une vue globale des voies de modélisation qui peuvent être empruntées.

I.4.1 Lois de mélange

Il est important de garder une chose à l'esprit : la mise en équation de l'amorçage par choc repose sur les équations de la mécanique classique. Elle est conçue de façon à traduire le comportement mécanique de l'explosif dans son état non réagi, la décomposition de l'explosif solide en produits de réaction, puis l'écoulement des produits finaux de détonation. On peut citer trois approches principales permettant de mettre en équation la TCD, chacune d'entre elles aboutissant à l'écriture des équations d'Euler, sous certaines conditions particulières.

I.4.1.1 Formalismes historiques dérivés de Hubbard et Johnson

Comme cela a été mentionné dans le paragraphe I.3.2, Hubbard et Johnson ont été les premiers à utiliser le formalisme que l'on peut appeler pour simplifier les équations d'Euler réactives, données par le système d'équations (6). L'écriture des équations de conservation sous cette forme sous-entend que l'on néglige la viscosité, la diffusion moléculaire et les transferts thermiques. Afin de pouvoir résoudre le système, une hypothèse supplémentaire dite « de fermeture » est nécessaire. On peut citer trois approches :

- l'équilibre pression-température (P-T). Cette loi de mélange est couramment utilisée, notamment dans les différentes versions du modèle Ignition and Growth proposées par Lee et Tarver [Lee, 1980], [Tarver, 1983] et [Tarver, 1985]. Cette hypothèse est assez éloignée de la réalité physique au début du phénomène et tend à être de plus en plus vérifiée au fur et à mesure que la quantité de gaz de réaction augmente ;
- l'évolution isentropique de la phase solide. Proposée initialement par Bernier [Bernier, 1964], cette approche suppose qu'il n'y a pas d'échange de chaleur entre les produits de détonation gazeux et l'explosif non réagi. Au contraire de l'équilibre P-T, cette approche peut être justifiée au début du phénomène, mais devient de moins en moins vraie au fur et à mesure que la quantité de gaz chauds augmente, entraînant un transfert d'énergie vers la phase solide par rayonnement. Elle a été notamment reprise par Starkenberg dans son évolution du Forest-Fire [Starkenberg, 1993] ;
- en 2002, D.S. Stewart propose une approche intermédiaire aux deux précédentes [Stewart, 2002]. Il réalise les mêmes calculs de TCD à la fois en équilibre P-T et en évolution isentropique de la phase solide et s'intéresse à l'évolution du rapport v_s/v_g . Il remarque alors que ce rapport est pratiquement indépendant de l'avancement de la réaction et est légèrement inférieur à 1. Il propose donc une nouvelle relation de fermeture sous la forme $v_s/v_g = \text{constante}$. L'approche WSD(T) utilise par exemple un rapport égal à 1.

La difficulté pour ces approches de retranscrire de nombreux résultats expérimentaux avec un unique jeu de données a amené à utiliser des approches de modélisation différentes de l'approche mécaniste.

I.4.1.2 Approche utilisant la thermodynamique étendue

Une autre approche, dont les bases ont été posées par S.K. Godunov et E.I. Romensky [Godunov, 1995], [Romensky, 1998], repose sur une approche thermodynamique étendue. Dans cette approche, le potentiel thermodynamique dépend de toutes les variables indépendantes du champ de l'écoulement, notamment la vitesse matérielle. Par exemple, l'énergie interne dépend de la déformation volumique, de l'entropie, des paramètres d'avancement de la décomposition pour un matériau énergétique, et des vitesses matérielles de chacune des phases. Le respect de l'invariance galiléenne (par changement de repère à vitesse constante) impose que le potentiel ne puisse dépendre que des écarts de vitesse, par exemple la différence de vitesses à deux phases, ou la différence des vitesses par rapport à la vitesse barycentrique à plusieurs phases. C'est ainsi que Godunov et Romensky ont proposé des modèles pour l'hélium supercritique, ou les écoulements multifluides, multivitesse. Cette démarche permet de construire des systèmes d'équations strictement hyperboliques de la mécanique en équilibre de pression, hors équilibre thermique et de vitesse, ce qui n'est pas possible avec une réduction asymptotique d'un système d'équations établi selon l'approche de Baer et Nunziato comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. L'utilisation de cette approche présume de la possibilité de construire un potentiel représentatif des phénomènes physiques. Sa validation se fait par comparaison avec l'expérience. Le modèle JTF refondu par Goutelle et Baudin et présenté au paragraphe I.3.2.2.3 se base sur cette approche ; le potentiel thermodynamique y dépend d'une déformation volumique globale, d'une seule température et de plusieurs paramètres d'avancement de la décomposition. Cette approche avait le défaut de ne pas représenter des fractions massiques ou volumiques, ce qui rendait difficile de faire le lien entre une physique thermocinétique et les variables d'avancement de la décomposition. L'approche multiphasique peut être intéressante pour pallier ce problème.

I.4.1.3 Approche multiphasique

A partir de 1986, M. Baer et J. Nunziato [Baer, 1986] développent cette approche amorcée par D.A. Drew et résumée dans [Drew, 1999], en appliquant les équations d'Euler à chacune des phases, en les identifiant à l'aide d'une fonction indicatrice et en effectuant des opérations de moyenne volumique. Les auteurs obtiennent ainsi un système de sept équations en déséquilibre de pression, de température et de quantité de mouvement. On aboutit ainsi à un modèle faisant intervenir des termes d'interaction entre phases, qu'il faut modéliser, et des termes de fluctuation, qui sont négligés en détonique.

Devant la complexité du système obtenu, A. Kapila *et al.* [Kapila, 2001] proposent un développement asymptotique en équilibre mécanique avec des échanges de chaleur entre les phases. En négligeant les fluctuations des grandeurs par rapport à la valeur moyenne, cette approche permet d'utiliser le système d'équations (6). En notant $v=1/\rho$ le volume massique, e l'énergie interne, s l'entropie, c la célérité du son, h l'enthalpie spécifique, Y les fractions massiques des différentes phases, et en utilisant un indice s pour la phase solide non réagie et g pour les produits de réaction gazeux, on note les points principaux de ce modèle :

- la phase solide et la phase gazeuse sont en équilibre mécanique (pression et vitesse matérielle). Cette écriture conduit à une relation supplémentaire (29) qui

décrit comment se répartissent les accroissements volumiques du réactif solide et des produits de réaction en fonction de la réactivité de l'explosif et des échanges de chaleur

$$Y_g \left[\left(\frac{c_g}{v_g} \right)^2 \dot{v}_g - \left(\frac{c_s}{v_s} \right)^2 \dot{v}_s \right] = -\dot{Y}_g \left(\frac{\partial P}{\partial e_g} \right)_{v_g} (h_g - h_s) - \left[Y_g \left(\frac{\partial P}{\partial e_s} \right)_{v_s} + (1 - Y_g) \left(\frac{\partial P}{\partial e_g} \right)_{v_g} \right] \dot{q}_s ; \quad (29)$$

- l'additivité des masses et des volumes est considérée, ce qui implique également l'additivité des énergies internes et des entropies, définies par le système

$$\begin{aligned} v &= (1 - \lambda)v_s + \lambda v_g \\ e &= (1 - \lambda)e_s(v_s, T_s) + \lambda e_g(v_g, T_g) \\ s &= (1 - \lambda)s_s(v_s, T_s) + \lambda s_g(v_g, T_g); \end{aligned} \quad (30)$$

- en toute rigueur, cette approche n'est valide que dans le cas d'une séparation d'échelle entre la microstructure et l'échelle macroscopique. Dans le cas des explosifs, cette séparation d'échelle n'est pas respectée lors de l'amorçage, où la taille des grains est seulement inférieure d'un ordre de grandeur à la distance d'amorçage. Pourtant, les modèles développés selon cette démarche semblent reproduire les données expérimentales.

En 2009, Petitpas *et al.* [Petitpas, 2009] reprennent le modèle de Kapila en modélisant les transferts de masse et les transferts thermiques. L'écriture de l'équation de la fraction volumique (29) impose qu'en cas d'absence de transfert thermique, la répartition des variations de volume entre les phases s'effectue par la propagation d'ondes acoustiques lors de la réaction. Cela correspond à une réaction se faisant localement avec une faible déplétion de pression, donc une déflagration locale considérée isenthalpique, auquel cas $h_g - h_s = 0$. La relation (29) s'écrit alors :

$$\left(\frac{c_g}{v_g} \right)^2 \dot{v}_g - \left(\frac{c_s}{v_s} \right)^2 \dot{v}_s = 0. \quad (31)$$

I.4.2 Les Equations d'état

Ce paragraphe présente de manière très générale ce qu'est une équation d'état et celles qui sont couramment utilisées en détonique, notamment pour modéliser le phénomène de TCD. Un développement détaillé peut être trouvé dans [Baudin, 2013].

I.4.2.1 Généralités

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.3.2, la description thermodynamique du phénomène de TCD nécessite d'attribuer une équation d'état à la phase solide de l'explosif non réagi et une autre à la phase gazeuse des produits de réaction. Ces équations d'état sont reliées entre elles par une loi de mélange (voir I.4.1) dans la zone de réaction.

Modélisation thermodynamique des explosifs

A tout corps pur de masse M , occupant un volume V et possédant une énergie totale E , est associée l'entropie $S(M,V,E)$, décrivant l'état de désordre du corps considéré à l'échelle microscopique. Toutes ces grandeurs étant additives et S étant une fonction homogène de degré 1 de l'ensemble de ces variables, il est possible de raisonner en grandeurs spécifiques (ou massiques) : $v=V/M$, $e=E/M$ et $s=S/M$. Rechercher l'état d'équilibre thermodynamique d'un système revient à maximiser son entropie. Cette fonction d'entropie est liée aux trois principes de la thermodynamique :

- conservation de l'énergie,
- croissance de l'entropie d'un système isolé,
- limite finie de l'entropie d'un système lorsque sa température tend vers 0 K (principe de Nerst-Planck).

En pratique, il est courant d'utiliser l'un des potentiels thermodynamiques suivants plutôt que l'entropie : l'énergie interne $e(v,s)$, l'enthalpie $h(P,s)$, l'énergie libre $\psi(v,T)$ ou l'enthalpie libre $g(P,T)$. Les dérivées premières de ces potentiels fournissent des expressions des grandeurs thermodynamiques P , T , v , s . Les dérivées secondes permettent de définir les coefficients thermodynamiques et l'invariance de l'ordre de dérivation dans ces dernières conduit à des relations entre les grandeurs thermodynamiques. On peut notamment citer l'équation de l'énergie obtenue à partir du potentiel qu'est l'énergie interne. Enfin, l'invariance de l'ordre de dérivation des dérivées troisièmes fournit des relations de compatibilité dans les coefficients thermodynamiques. Ces différents points sont illustrés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Synthèse sur les variables, les potentiels et les coefficients thermodynamiques [Baudin, 2013-c]

dérivées	potentiel			
	$e(v,s)$	$h(P,s)$	$\psi(v,T)$	$g(P,T)$
1 ^{er} principe	$de = -Pdv + Tds$	$dh = vdP + Tds$	$d\psi = -Pdv - sdT$	$dg = vdP - sdT$
1 ^{ères}	$\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_s = -P, \left(\frac{\partial e}{\partial s}\right)_v = T$	$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s = v, \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P = T$	$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_T = -P, \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v = -s$	$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v, \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s$
2 ^{èmes}	$\left(\frac{\partial^2 e}{\partial v^2}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = \frac{K_v}{v} = \frac{c^2}{v^2}$ $\left(\frac{\partial^2 e}{\partial s^2}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{C_v}$ $-\left(\frac{\partial^2 e}{\partial s \partial v}\right) = \frac{\Gamma}{v} T$ $= \left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s$	$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial P^2}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_s = -\frac{v}{K}$ $\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P = \frac{T}{C_p}$ $\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s \partial P}\right) = \alpha v \frac{T}{C_p}$ $= \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s$	$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{K_T}{v}$ $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial T^2}\right)_v = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = -\frac{C_v}{T}$ $-\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial T \partial v}\right) = \beta P$ $= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$	$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{v}{K_T}$ $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_p}{T}$ $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P}\right) = \alpha v$ $= \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T$
3 ^{èmes}	$\frac{v}{C_v^2} \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial s}\right)_v$ $\frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial c^2}{\partial s}\right)_v = T \frac{\Gamma^2}{v^2} - T \left(\frac{\partial(\Gamma/v)}{\partial v}\right)_v$		$\frac{1}{\Gamma} \left(\frac{\partial \log C_v}{\partial \log v}\right)_T = \left(\frac{\partial \log \Gamma}{\partial \log T}\right)_v + \left(\frac{\partial \log C_v}{\partial \log T}\right)_v$ $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial K_T}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial(\Gamma C_v / v)}{\partial v}\right)_T$	
« équation de l'énergie » : $T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P = \left(\frac{\partial v}{\partial v}\right)_T$				

Deux considérations supplémentaires sont également à prendre en compte :

- l'existence d'un maximum d'entropie d'un système oblige la surface d'état $s(v,e)$ à être concave. Cela revient à dire que la surface d'état $e(v,s)$ doit être convexe. En découlent deux relations supplémentaires sur les coefficients thermodynamiques : $\Gamma^2 < c^2 / (C_v T)$ et $c^2 > 0$ ou $C_v > 0$;

- afin que seule la propagation d'ondes de choc de compression soit possible dans le milieu considéré, le critère de Bethe et Weyl est à vérifier. Il s'exprime sous la forme :

$$\left(\frac{\partial^3 e}{\partial v^3}\right)_s < 0 \Rightarrow \frac{\partial \left(\frac{c}{v}\right)^2}{\partial v} < 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 e}{\partial s \partial v}\right) < 0 \Rightarrow \Gamma > 0$$

I.4.2.2 Modèle de Mie-Gruneisen

Une hypothèse couramment faite en détonique considère que le coefficient de Gruneisen Γ défini dans le Tableau 3 ne dépend que du volume massique, soit $\Gamma = \Gamma(v)$. Cette hypothèse trouve sa justification dans un modèle établi par Debye en considérant les vibrations *quasi* harmoniques d'un réseau cubique d'atomes constituant la matière. Ses vibrations sont représentées par un ensemble d'oscillateurs harmoniques de fréquences bornées dans chacune des directions et ne dépendant que du volume massique.

Une des relations de compatibilité thermodynamique, établie à partir du potentiel $e(v,s)$, entraîne que la capacité calorifique à volume constant ne dépend alors que de l'entropie : $c_v = c_v(s)$. L'intégration de la relation de définition du coefficient de Gruneisen sous ces hypothèses conduit à la forme dite de Mie-Gruneisen donnée par la relation (32). Un développement très complet du formalisme de Mie-Gruneisen et des différentes relations thermodynamiques qui en découlent peut être trouvé dans [Menikoff, 2013-c].

$$P = P^*(v) + \frac{\Gamma(v)}{v} [e - e^*(v)] \quad (32)$$

$P^*(v)$, $e^*(v)$ sont des fonctions de référence. On note que cette équation d'état est invariante par changement des courbes de références ; on peut utiliser aussi bien une courbe de compression par choc, qu'une courbe de compression isentropique, ou qu'une isotherme 0 K qui est aussi une courbe d'évolution isentropique d'après le 3^{ème} principe. Le choix d'une isotherme autre que 0 K nécessite de la compléter en respectant les relations thermodynamiques établies précédemment. Pour obtenir une modélisation complète, il faut se donner les fonctions suivantes :

- une courbe de référence,
- une expression de la fonction $\Gamma(v)$,
- une expression de la fonction $c_v(s)$.

En ce qui concerne les équations d'états des explosifs non réagis, on trouve régulièrement les formalismes suivants dans la littérature :

- courbe de référence proposée par Cochran et Chan [Cochran, 1979], Γ constant, c_v constant. Cette équation d'état est notamment largement utilisée au CEA Gramat dans le modèle composite de Baudin *et al.* [Baudin, 2014] ;
- courbe de référence proposée par E.L. Lee *et al.* [Lee, 1968], suite aux travaux menés par H. Jones et M.L. Wilkins, d'où son appellation JWL. Elle est associée à un Γ constant et un c_v constant. C'est cette équation d'état qui est utilisée dans le modèle Lee-Tarver, très répandu pour traiter la TCD ;

- courbe de référence proposée par Davis [Davis, 2000]. Le Γ est une fonction affine de la déformation volumique et le c_v une fonction affine de l'entropie. Cette équation d'état est utilisée dans les modèles WSD et WSD(T).

Pour les produits de détonation, c'est dans l'immense majorité des cas le formalisme JWL qui est adopté. Le Tableau 4 regroupe d'autres formes que l'on peut trouver dans la littérature.

Tableau 4 : Diverses formes proposées dans la littérature pour la pression sur la courbe de référence [Baudin, 2013-c]

Courbe de référence	Formulation	Auteurs
Isotherme 0 K	$\frac{K_0}{K'_0} \left(\left(\frac{v_{0K}}{v} \right)^{K_0} - 1 \right)$ hypothèse $K_T(P, T=0) = K_0 + K'_0 P$	Murnaghan
Isotherme 0 K	$\frac{K_0}{\Gamma+1} \left(\left(\frac{v_{0K}}{v} \right)^{\Gamma+1} - 1 \right)$ Murnaghan avec $K'_0 = \gamma = \Gamma+1$	« Stiffened -gas »
Isotherme 0 K	$\frac{3K_0}{2} \left(\left(\frac{v_{0K}}{v} \right)^{7/3} - \left(\frac{v_{0K}}{v} \right)^{5/3} \right) \left[1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left(\left(\frac{v_{0K}}{v} \right)^{2/3} - 1 \right) \right]$ issue du développement $\psi = a\varepsilon^2 - b\varepsilon^3 + c\varepsilon^4 - \dots$, $\varepsilon = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{v_{0K}}{v} \right)^{2/3} - 1 \right]$ avec $c=0$	Birch & Murnaghan
Isotherme 0 K	$\frac{3K_0}{2} \left(\left(\frac{v_{0K}}{v} \right)^{7/3} - \left(\frac{v_{0K}}{v} \right)^{5/3} \right)$ issue du développement $\psi = a\varepsilon^2 - b\varepsilon^3 + c\varepsilon^4 - \dots$ avec $c=0$ et $K'_0 = 4$	Birch & Murnaghan
Isotherme 0 K	$A \left(\frac{v}{v_K} \right)^n - B \left(\frac{v}{v_{0K}} \right)^m$ somme de 2 potentiels attractif, répulsif	Cochran & Chan
Isotherme 0 K	$\frac{K_0}{n-m} \left(\left(\frac{v}{v_{0K}} \right)^n - \left(\frac{v}{v_{0K}} \right)^m \right)$ somme de 2 potentiels attractif, répulsif	Born - Mie
Isotherme 0 K	$\frac{3K_0}{n-m} \left(\frac{v}{v_{0K}} \right)^{-2/3} \left(1 - \left(\frac{v}{v_{0K}} \right)^{1/3} \right) \exp \left[\frac{3}{2} (K'_0 - 1) \left(1 - \left(\frac{v}{v_{0K}} \right)^{1/3} \right) \right]$	Vinet
Isentrope 298 K	$P_0 \frac{\rho_0 C_0^2}{4s} \left[\exp \left(4s \left(1 - \frac{v}{v_0} \right) \right) - 1 \right]$ issue de l'approximation d'une courbe unique de compression par choc - détente	Davis (C_v affine de s)
Isentrope CJ	$A \exp \left(-R_1 \frac{v}{v_0} \right) + B \exp \left(-R_2 \frac{v}{v_0} \right) + C \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\alpha+1}$	Johnson, Wilkins, Lee

I.4.3 Synthèse

En ce qui concerne les lois de mélange, diverses approches ont été proposées dans la littérature au cours des 50 dernières années. Si aucune d'entre elles ne paraît pleinement satisfaisante, elles possèdent toutes un domaine dans lequel il semble légitime de les appliquer. Il n'existe à notre connaissance pratiquement aucune étude traitant de l'influence du modèle de mélange sur la modélisation de la TCD, hormis ceux de Johnson qui a comparé l'approche isobare – isotherme et l'évolution isentropique de la phase solide dans son modèle JTF [Johnson, 1985]. Il est donc difficile, *a priori*, de se faire une idée de la meilleure voie à emprunter. Nous tenterons donc d'évaluer l'influence de cette loi de mélange dans la suite de ce mémoire.

Concernant les équations d'états, le manque de données disponibles pour les explosifs solides, et parfois les incohérences entre celles-ci, comme nous le verrons au chapitre suivant, posent un problème important sur la modélisation de cette brique élémentaire de la TCD. Les équations d'états les plus sophistiquées ne sont très souvent pas implémentées dans les codes de calculs d'hydrodynamique rapide. Le couplage de ce type de code avec un code thermochimique semble une piste intéressante à emprunter, mais là encore, les équations d'état disponibles pour les phases solides dans un code comme Cheetah v.2. [Fried, 1998] sont anciennes et les bases de données souvent désespérément vides. Le chapitre suivant tentera d'apporter une réponse à ces problèmes.

II. Caractérisation des explosifs étudiés

« Rien ne peut être plus précieux pour le savant que de se sentir dépassé dans les chemins même qu'il a commencé à tracer ».

Jacques Salomon Hadamard (1865-1963), mathématicien principalement connu pour ses travaux sur la théorie des nombres, il « agrège » les relations de sauts sous la forme que l'on connaît aujourd'hui.

II.1 Introduction

La caractérisation des explosifs d'étude, tant d'un point de vue thermomécanique qu'au niveau de la microstructure, est un point de départ indispensable à l'établissement d'une modélisation pertinente de la TCD. Cependant, les données disponibles pour les explosifs sont souvent parcellaires, principalement pour deux raisons :

- la mise en œuvre des explosifs implique des contraintes importantes. Chaque expérimentation réalisée doit être établie selon une réglementation de sécurité pyrotechnique stricte. Or, il est parfois difficile de justifier la sollicitation d'un échantillon, par ultrason lors de la mesure de vitesse du son, ou thermiquement lors de la mesure de la diffusivité thermique par exemple ;
- dans certains cas, on cherche à déterminer les propriétés des matériaux en fonction de la température ou de la pression, comme c'est le cas pour la capacité calorifique par exemple. Or, pour les explosifs, ces données ne sont accessibles que sur une très faible plage de température, car le matériau se décompose ensuite sous l'effet de la sollicitation thermique. Par exemple, les données de capacité calorifique à pression constante sont uniquement disponibles jusqu'à environ 500 K, comme cela a été illustré par R. Menikoff, et rapporté sur la Figure 38.

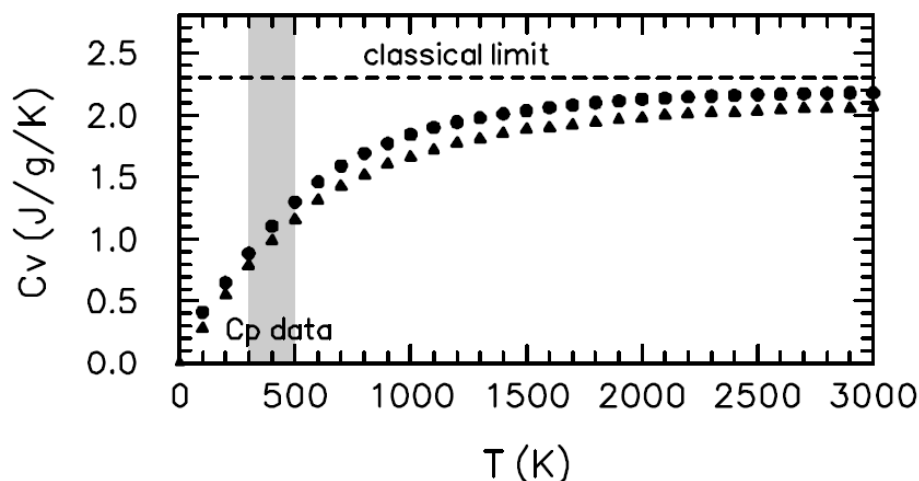


Figure 38 : Capacité calorifique à volume constant calculé pour le HMX et mise en évidence (en gris) de la zone où il existe des données expérimentales pour valider les modèles [Menikoff, 2009]

Dans ce chapitre, nous tenterons donc de compiler les données disponibles pour nos explosifs d'étude de la façon la plus exhaustive possible et d'établir, pour chacun, un jeu de paramètres bien défini qui sera utilisé par la suite pour la modélisation de la TCD. Nous nous

sommes donc focalisés sur l'étude du TNT, du RDX et de l'ONTA qui constituent nos compositions d'étude, mais également sur le HMX, pour lequel beaucoup de données sont disponibles dans la littérature, à des fins de validation des approches.

II.1.1 Explosifs purs

II.1.1.1 TNT

Le TNT, ou 2,4,6-trinitrotoluène, est un composé aromatique de formule brute $C_7H_5N_3O_6$ dont la formule développée est donnée sur la Figure 39. Découvert en 1863 par J. Wilbrand, il a été largement utilisé dans le conflit russo-japonais dès 1905 avant de devenir l'ingrédient de base de la plupart des explosifs utilisés dans les deux guerres mondiales du vingtième siècle. Il est obtenu par nitration successive du toluène par un mélange acide sulfurique/acide nitrique en milieu très anhydre et se présente sous la forme de cristaux jaunes pâles.

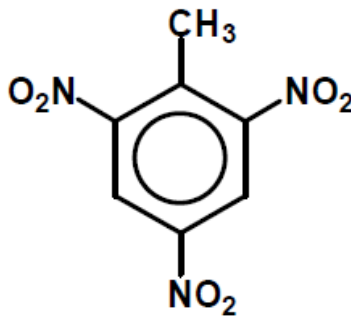


Figure 39 : Formule développée du TNT

Selon les traitements chimiques subis après la tri-nitration, le TNT obtenu est un produit plus ou moins pur caractérisé par son point de fusion, comme on peut le voir dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Définition des différentes qualités de TNT

Qualité du TNT	Point de fusion (°C)
Type O	$\geq 79,5$
Type T	$\geq 80,1$
Type D	$\geq 80,4$

Deux phases cristallines du TNT ont été observées expérimentalement, une phase monoclinique et une phase orthorhombique. La phase la plus stable à l'état ambiant est la phase monoclinique, la transition vers la phase orthorhombique apparaissant aux alentours de 20 GPa lors d'une compression isotherme [Bowden, 2014]. Le TNT est encore beaucoup utilisé aujourd'hui de par sa faible sensibilité aux agressions mécaniques, sa simplicité de mise en œuvre, et son faible coût. Il est en effet généralement fondu aux alentours de 82°C avant d'être coulé sous vide directement dans le corps des munitions, seul ou en mélange avec d'autres charges explosives ou de l'aluminium par exemple. Des charges de TNT peuvent également être réalisées à partir de TNT granulaire par compression.

II.1.1.2 RDX

Le RDX, ou 1,3,5-trinitro-hexahydro-1,3,5-triazine est aussi appelé hexogène en France. L'appellation RDX a été historiquement adoptée par les britanniques lors de son développement dans les années 1920 et signifie « Research Département eXplosive ». Il s'agit d'une nitramine

Introduction

dont la formule brute est $C_3H_6N_6O_6$ et dont la formule développée est donnée sur la Figure 40. Découvert en 1899, il peut être fabriqué à partir de deux processus industriels différents : le procédé Woolwich est la nitration directe de l'hexaméthylène tétramine, ou hexamine, par l'acide nitrique. Ce procédé, notamment utilisé en France par la société Eurenco, permet d'obtenir un RDX d'une bonne pureté. Dans le second procédé, dit Bachmann, le milieu de synthèse associé à l'hexamine est constitué d'acide nitrique, de nitrate d'ammonium, d'acide acétique et d'anhydride acétique. Développé comme un procédé permettant de forts rendements, cette méthode conduit cependant à un RDX pouvant contenir jusqu'à 10 % de HMX.

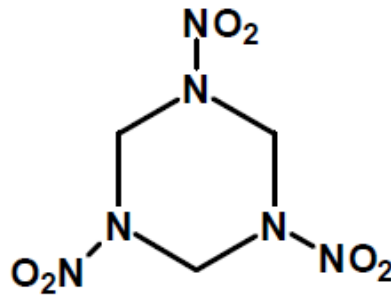


Figure 40 : Formule développée du RDX

Il existe deux sous-appellations de RDX. Le RDX B est le RDX brut obtenu directement à l'issue de la synthèse après élimination des traces d'acide. Le RDX CH est obtenu à partir du RDX B après recristallisation dans la cyclohexanone. Les deux se présentent sous la forme de cristaux blancs. La phase stable à l'état ambiant est une phase orthorhombique dite α . Une seconde phase orthorhombique γ est observée à partir d'environ 3,8 GPa lors de compressions isothermes. Le diagramme de phase complet comprend deux phases supplémentaires très instables, comme on peut le voir sur la Figure 41.

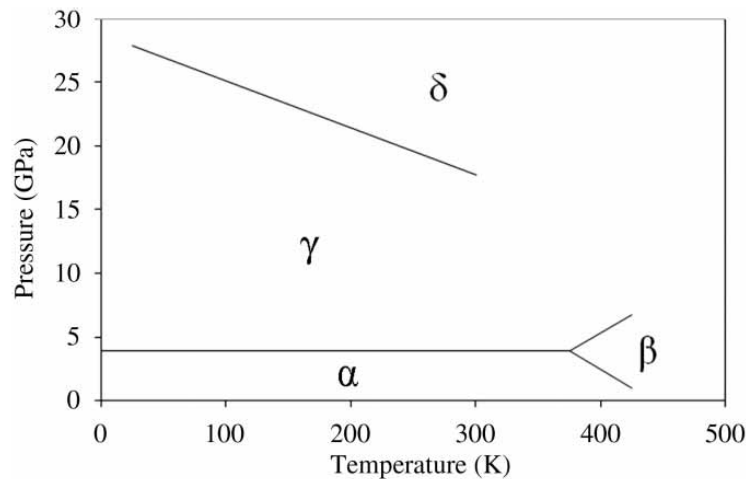


Figure 41 : Diagramme de phase du RDX [Oswald, 2010]

Le RDX est un explosif performant sur le plan de la vitesse et de la pression de détonation tout en étant chimiquement stable. Il est très largement utilisé dans les compositions utilisées pour les munitions, à la fois dans les coulés-fondus et les composites.

II.1.1.3 L'ONTA

L'ONTA, ou 3-oxynitrotriazole a pour formule brute $C_2H_2N_4O_3$ et sa formule développée est donnée sur la Figure 42. Il a été synthétisé pour la première fois en 1906 avant d'être redécouvert 60 ans plus tard à la SNPE (Société Nationale des Poudres et Explosifs) en France et au Los Alamos National Laboratory aux Etats-Unis. La synthèse de l'ONTA présente l'avantage d'être relativement simple (deux étapes seulement) et de pouvoir être réalisée à partir d'éléments de départ peu chers.

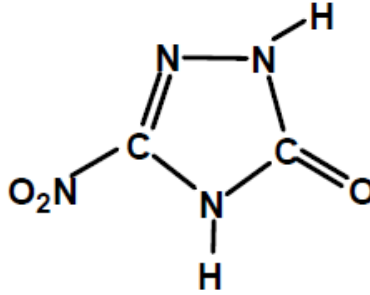


Figure 42 : Formule développée de l'ONTA

L'ONTA se présente sous la forme de cristaux blancs, dont il existe deux formes polymorphiques stables, une phase α triclinique et une phase β monoclinique. La phase α est la plus stable. Il possède des performances similaires au RDX tout en étant beaucoup moins sensible. Il est pour cette raison largement utilisé dans les munitions insensibles comme les compositions coulées-fondues des familles XP et XF de Nexter Munitions, les explosifs composites développés par la SNPE, aujourd'hui devenue EURENCO, comme la B2214, ou les familles IMX et AFX développées par l'US Army ou l'Air Force aux Etats-Unis.

II.1.1.4 Le HMX

Le HMX, ou cyclotétraméthylène tétramine, est aussi appelé octogène en France. L'appellation HMX signifie « High Melting eXplosive » mais on trouve aussi la référence « Her Majesty's eXplosive ». Il s'agit d'une nitramine, dont la formule brute est $C_4H_8N_8O_8$, et dont la formule développée est donnée sur la Figure 43. Découvert en 1941 par Bachmann en modifiant le procédé initialement mis en place pour la synthèse du RDX, il est obtenu par la nitration directe de l'hexaméthylène tétramine en solution dans l'acide acétique, associé au nitrate d'ammonium en solution dans l'acide nitrique, que l'on ajoute à une base d'anhydride acétique et de formaldéhyde.

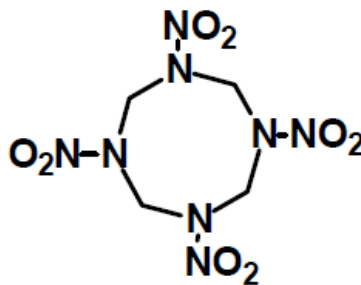


Figure 43 : Formule développée du HMX

Le HMX se présente sous la forme de cristaux blancs et il existe quatre phases polymorphiques métastables à l'état ambiant (α , β , γ , δ). La phase orthorhombique β , obtenue après recristallisation dans la cyclohexanone, est la plus stable. Les phases α et γ peuvent exister à l'état ambiant selon les conditions de cristallisation notamment, mais toutes transitent vers la phase δ au-delà de 160°C. Le HMX possède des propriétés chimiques très proches de celles du RDX, mais il est plus performant. Il est utilisé dans tous les types d'explosifs militaires : coulées-fondus, composites, comprimés.

II.1.2 Compositions d'étude coulées-fondues

Deux familles d'explosifs coulées-fondus, formulés à partir des composants purs présentés dans le paragraphe précédent, ont été sélectionnées pour ces travaux de thèse : l'hexolite et l'ontalite. Deux compositions de chaque famille ont été retenues et fabriquées par Nexter Munitions. Leurs caractéristiques principales sont données dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Résumé des propriétés des explosifs étudiés

Propriété	Hexolite 1	Hexolite 2	Ontalite 1	Ontalite 2
Formulation (pourcentage massique)	59,5 % RDX 39,5 % TNT 1 % cire	59,5 % RDX 39,5 % TNT 1 % cire	59,5 % ONTA 39,5 % TNT 1 % cire	59,5 % ONTA 39,5 % TNT 1 % cire
Matrice	TNT Type D	TNT Type D	TNT Type D	TNT Type D
Charge explosive	RS-RDX Class III	Mélange RDX CH (315/800 μm) et RDX B (0/800 μm)	ONTA* (200-400 μm)	ONTA* (200-400 μm)
Masse volumique initiale** (kg/m ³)	1698-1700	1730-1732	1762	1762

* Les deux ONTA proviennent de fournisseurs différents et semblent présenter des propriétés différentes (voir II.9).

** Les mesures de masse volumique ont été réalisées au CEA Gramat.

Nous avons choisi les appellations hexolite et ontalite pour plus de clarté dans la suite de ce mémoire, mais il est important d'être conscient des différentes appellations que l'on peut trouver dans la littérature pour ce type de composition. On trouve en effet beaucoup d'appellations différentes pour les mélanges RDX/TNT, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- le terme anglais cyclotol X/Y désigne un mélange RDX/TNT constitué de X % de RDX et Y % de TNT,
- le terme Composition B désigne un cyclotol auquel a été ajouté 1 % de cire afin de le flegmatiser. Les hexolites que nous traiterons par la suite correspondent donc à des Compositions B des handbooks américains.

II.2 Mesures de la capacité calorifique à pression constante

Des mesures de capacité calorifique à pression constante (c_p) ont été réalisées sur les explosifs d'étude à partir d'expérimentations de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Le modèle utilisé, un SETARAM SENSYS EVO, est équipé d'un capteur de Calvet, dont le bloc calorimétrique est composé de 120 thermocouples. Les mesures sont réalisées en creuset ouvert sous un balayage d'hélium.

La Figure 44 présente les mesures de c_p en fonction de la température pour l'hexolite 1, l'hexolite 2, ainsi qu'une comparaison avec les données disponibles dans la littérature et avec les résultats d'un calcul thermochimique. On peut noter un bon accord qualitatif entre les mesures réalisées et les données de la littérature. Une comparaison quantitative précise serait hasardeuse, les conditions opératoires et les propriétés des hexolites étudiées (masse volumique initiale, composition exacte...) n'étant généralement pas précisées dans les publications. Les légers écarts observés entre l'hexolite 1 et l'hexolite 2, jusqu'à environ 5 %, sont certainement liés à l'écart de masse volumique initiale entre ces deux compositions. Sur l'évolution du c_p en fonction de la température, on note un changement de pente aux alentours de 80°C, température de fusion du TNT contenu dans la composition. Ensuite, aux alentours de 140°C, la brusque chute du c_p indique un début de décomposition du RDX. Il est important de noter que cette valeur de température de début de décomposition n'est pas comparable avec celle définie habituellement lors d'un chauffage progressif continu, généralement de l'ordre de 1°C/min. En effet dans le cadre de la mesure de c_p , le chauffage est étagé (paliers d'environ 12 minutes tous les 5°C, pente de 2°C/min entre les paliers), ce qui modifie ce point de début de décomposition. Nous avons comparé ces résultats expérimentaux avec ceux issus d'un calcul réalisé à l'aide du code thermochimique SIAME (SIMulation Aéro-thermochimique de la Mécanique des Explosifs) [Genetier, 2015], développé par le CEA Gramat, utilisant à l'heure actuelle les bases de données du code américain Cheetah v.2. On note un écart notable entre ce calcul et les résultats expérimentaux, pouvant aller jusqu'à 10 %, sur lequel nous reviendrons par la suite.

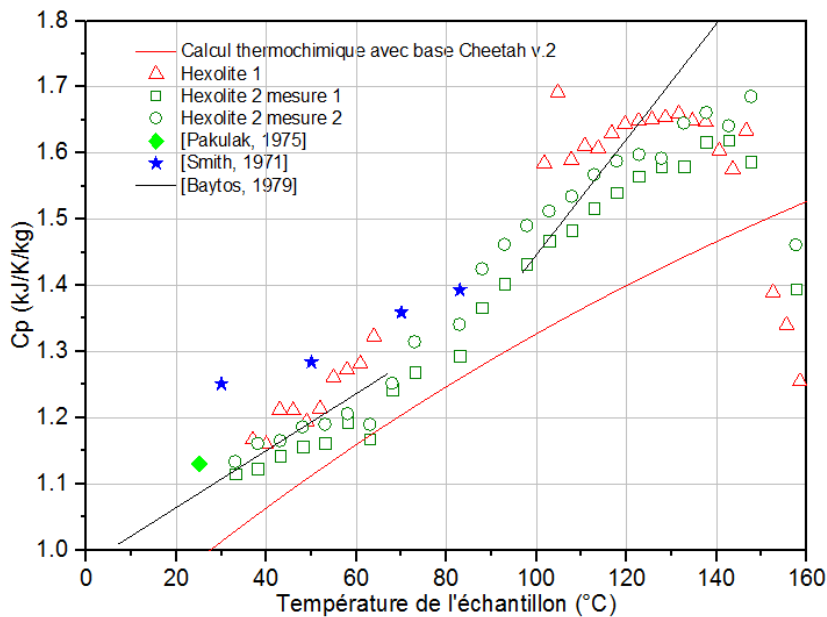


Figure 44 : Capacité calorifique à pression constante des hexolites 1 et 2, résultats expérimentaux et comparaison avec les données de la littérature

La Figure 45 présente uniquement les mesures de c_p en fonction de la température pour l'ontalite 1, aucune donnée n'étant disponible dans la littérature pour cette composition. On note une reproductibilité satisfaisante entre les deux résultats avec un écart maximum de l'ordre de 3 %. Comme pour l'hexolite 1, on observe un changement de pente aux alentours de 80°C lié à la fusion du TNT puis une brusque chute du c_p vers 120°C, liée à un début de décomposition. Nous avons également réalisé une comparaison expérience-calcul à partir des données disponibles dans la base Cheetah v.2 et noté des écarts importants, de l'ordre de 20 %, entre le c_p mesuré et celui calculé. Le c_p de l'ontalite 2 n'a pas pu être mesuré pour des raisons d'indisponibilité du laboratoire de caractérisation.

Comportement des explosifs en compression

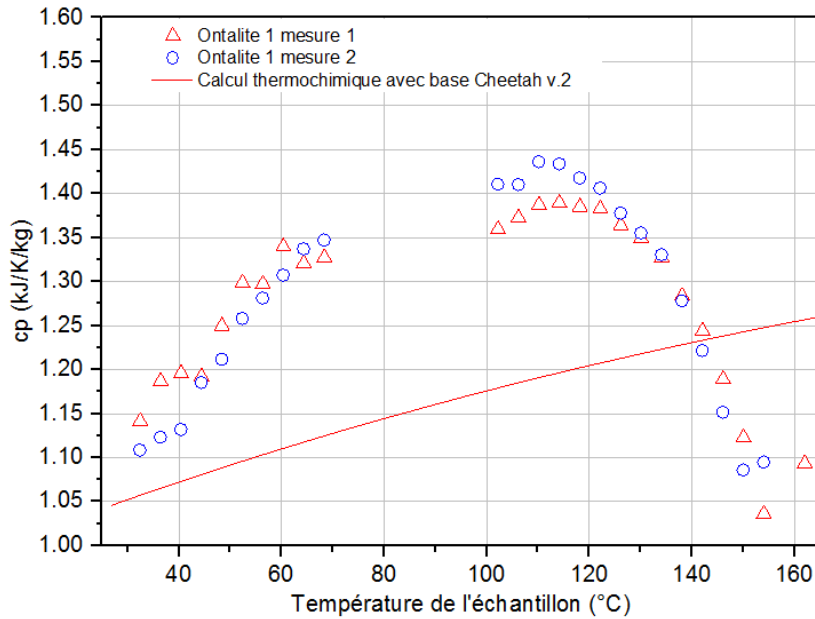


Figure 45 : Capacité calorifique à pression constante de l'ontalite 1

Après vérification, la base de données issue du code Cheetah v.2 n'est que partiellement renseignée. En effet, les valeurs implémentées pour le c_p du RDX et celui du TNT sont identiques, alors que celui de l'ONTA possède une valeur constante. Ces observations nous ont fait prendre conscience de l'importance de caractériser au mieux les constituants purs des explosifs d'études et d'éviter l'écueil de compter exclusivement sur les données d'un code comme Cheetah v.2, pourtant largement considéré comme une référence.

II.3 Comportement des explosifs en compression

II.3.1 Généralités, comportement sous choc

Afin d'étudier le comportement sous choc des matériaux, qu'ils soient explosifs ou non, il est nécessaire de réaliser des expérimentations permettant de mesurer des grandeurs caractéristiques du matériau (vitesse du choc, pression, vitesse matérielle...), lorsque celui-ci est soumis à une sollicitation dynamique. La Figure 46 présente deux des configurations possibles pour réaliser ce type de mesure. Dans la première, une jauge de pression est intégrée au cœur de l'échantillon. Connaissant la vitesse d'impact du projectile et les équations d'état des matériaux utilisés pour l'impacteur et la plaque transfert, on peut remonter à la valeur de la vitesse matérielle dans l'écoulement derrière le choc ; c'est la méthode dite de « Shock Polar Matching » qui sera détaillée dans le paragraphe III.3.2.2. Dans la seconde configuration expérimentale, on enregistre à la fois le temps de transit de l'onde de choc dans l'échantillon à l'aide de sondes de chronométrie et la vitesse matérielle au débouché du choc dans une fenêtre accolée à l'échantillon. Ces deux grandeurs permettent de caractériser le matériau. Quelles que soient les grandeurs mesurées, on peut, connaissant la masse volumique initiale des échantillons, identifier les autres grandeurs à partir des relations de Rankine-Hugoniot, données par le système d'équations (33), en faisant l'hypothèse supplémentaire que la vitesse de choc dépend linéairement de la vitesse matérielle. Cette hypothèse est décrite par l'équation (34) où c_0 et s sont des constantes.

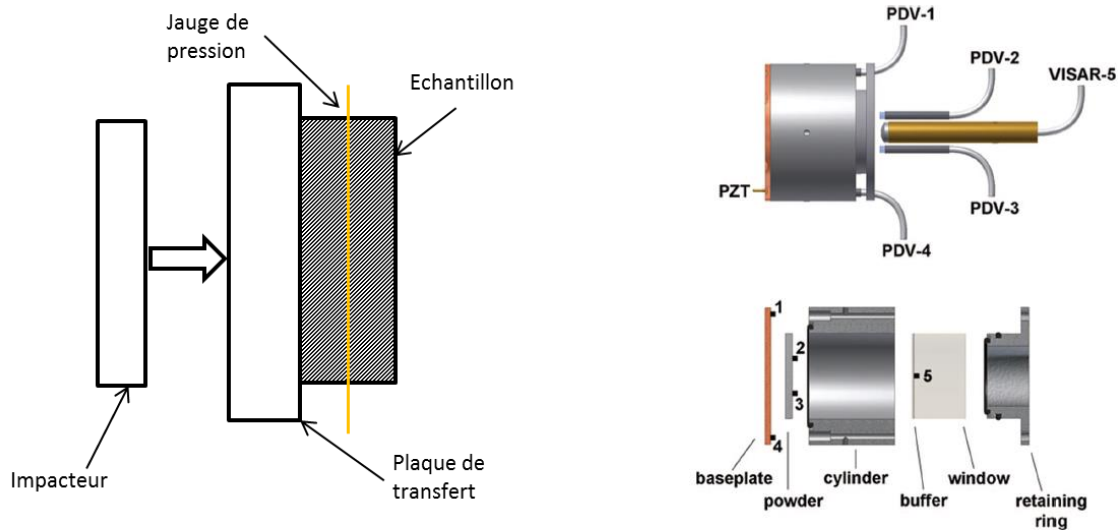


Figure 46 : Configurations expérimentales pour l'étude sous choc des matériaux ; à l'aide d'une jauge de pression (à gauche) et de mesure de chronométrie et de vélocimétrie (à droite [Fredenburg, 2013])

$$\begin{aligned} \rho_0 D &= \rho(D - u) \\ P - P_0 &= \rho_0 D u \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} e - e_0 + \frac{u^2}{2} &= \frac{P u}{\rho_0 D} \\ D &= c_0 + su \end{aligned} \quad (34)$$

Il existe plusieurs méthodes pour générer une onde de choc dans le matériau. On peut notamment citer :

- la projection d'un impacteur à l'aide d'un lanceur à poudre ou à gaz léger,
- la projection d'une plaque à l'aide d'un dispositif pyrotechnique,
- la sollicitation par explosif à l'aide d'un générateur d'onde plane (GOP),
- le choc laser.

Quelle que soit la méthode de sollicitation utilisée, ce type d'expérimentations présente des inconvénients notables pour la caractérisation des matériaux énergétiques :

- au-delà d'un certain seuil, l'onde de choc générée dans un explosif initie le phénomène de TCD. Il est alors difficile de mesurer les grandeurs caractéristiques du comportement sous choc (pas de plateau sur la mesure de pression, onde de choc qui accélère, etc.). C'est pourquoi l'étude du comportement sous choc est limitée à des niveaux de sollicitation inférieurs du seuil d'amorçage ;
- ce type d'expérimentation nécessite des équipes dédiées à la métrologie et aux moyens d'expérimentations.

Plus récemment, des techniques de mesure innovantes ont été développées. On peut notamment citer la TDI (Time Domain Interferometry). Dans ce type d'expérimentation, un choc laser bref est généré dans un échantillon. Une technique d'interférométrie laser permet d'enregistrer à la fois la vitesse de l'onde de choc générée dans le matériau, mais aussi la vitesse matérielle derrière celui-ci. Le phénomène est observé sur des temps de l'ordre de

100 picosecondes, ce qui permet de négliger la réactivité du matériau énergétique. Un schéma de principe de ce dispositif expérimental est donné sur la Figure 47. Malheureusement, cette technique est limitée à l'étude des matériaux transparents à un rayonnement laser qui pénètre au cœur de l'échantillon. Seuls certains monocristaux d'explosifs, comme le HMX et le PETN, peuvent donc être caractérisés de cette manière.

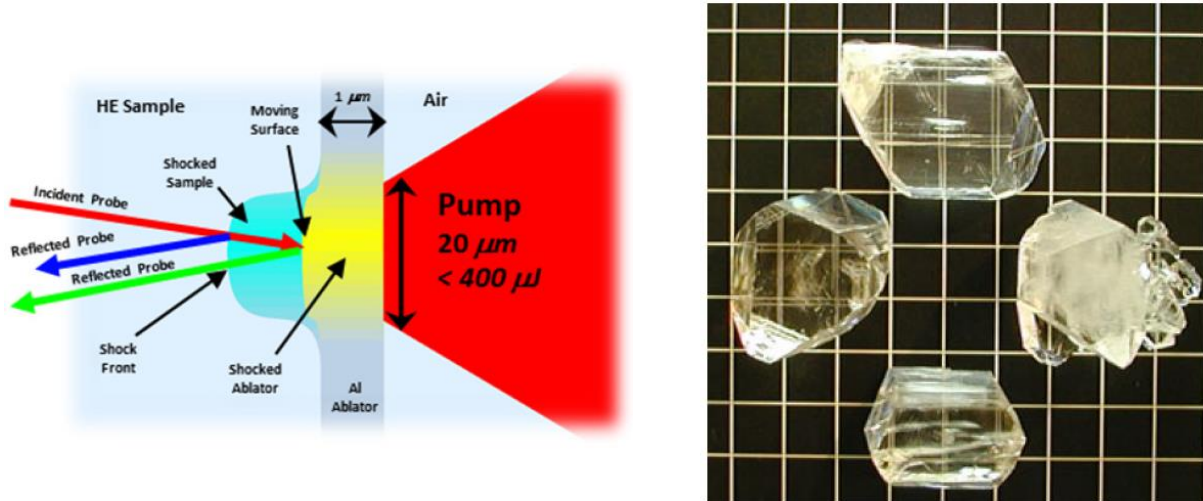


Figure 47 : Représentation schématique du dispositif expérimental de la TDI (à gauche [Zaug, 2014]) et monocristaux de HMX sur un quadrillage de 1 cm (à droite [Hooks, 2003])

Afin de pallier les difficultés évoquées ci-dessus, les explosifs sont également caractérisés sous deux autres formes de sollicitation : la compression isotherme et la compression isentropique. Ces deux techniques sont présentées brièvement dans les paragraphes suivants.

II.3.2 La compression isotherme

L'objectif des expérimentations de compression isotherme est de mesurer la variation de volume de l'échantillon en fonction de la pression qui lui est appliquée. Il s'agit d'une sollicitation *quasi* statique sans échauffement du matériau. Il existe différents types d'enclumes permettant de réaliser ces expérimentations (enclume de diamant, enclume en carbure de tungstène de type Bridgman, etc.), dont une revue très détaillée peut être trouvée dans [Peiris ; 2008]. L'échantillon à caractériser est placé entre deux enclumes et mis sous contrainte. La valeur de la pression est, dans la plupart des cas, mesurée à l'aide d'un rubis, dont la fluorescence peut être corrélée au niveau de pression.

Si diverses métrologies peuvent être intégrées sur ce type d'expérimentations, comme de la spectrométrie ou une caméra à balayage de fente par exemple, la mesure de la variation de volume est dans la majeure partie des cas réalisée par diffraction X. Cette méthode, qui permet de mesurer les paramètres de la maille cristalline de l'échantillon, conduit également à déterminer les changements de phase cristalline.

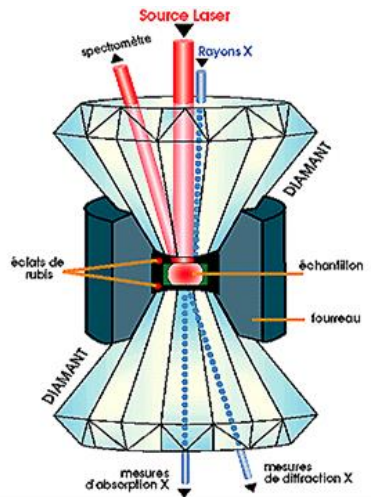


Figure 48 : Représentation schématique d'une cellule à enclumes de diamant

Il existe cependant un point dur concernant les mesures par diffraction X, en effet, cette technique est difficilement applicable dans les cas suivants :

- molécules possédant peu d'atomes, car dans ce cas l'intensité des figures de diffraction est faible,
- molécules se présentant sous la forme d'un système cristallographique possédant peu d'éléments de symétrie, le système triclinique par exemple, car dans ce cas les paramètres de maille sont difficiles à déterminer à partir des figures de diffraction.

Certains explosifs, comme l'ONTA par exemple, cumulent ces deux inconvénients. Les équipes du LLNL ont très récemment mis au point une nouvelle technique de mesure afin de contourner ces problèmes. L'échantillon est toujours sollicité à l'intérieur d'une cellule à enclumes de diamant mais la diffraction X n'est plus utilisée. A la place, la hauteur de l'échantillon est mesurée par interférométrie en lumière blanche et sa surface à l'aide d'une observation microscopique [Zaug, 2015]. Le volume macroscopique de l'échantillon ainsi obtenu a par exemple été comparé avec des mesures de diffraction X réalisées sur le TATB à des fins de validation. Les résultats obtenus par Zaug *et al.* sont présentés sur la Figure 49.

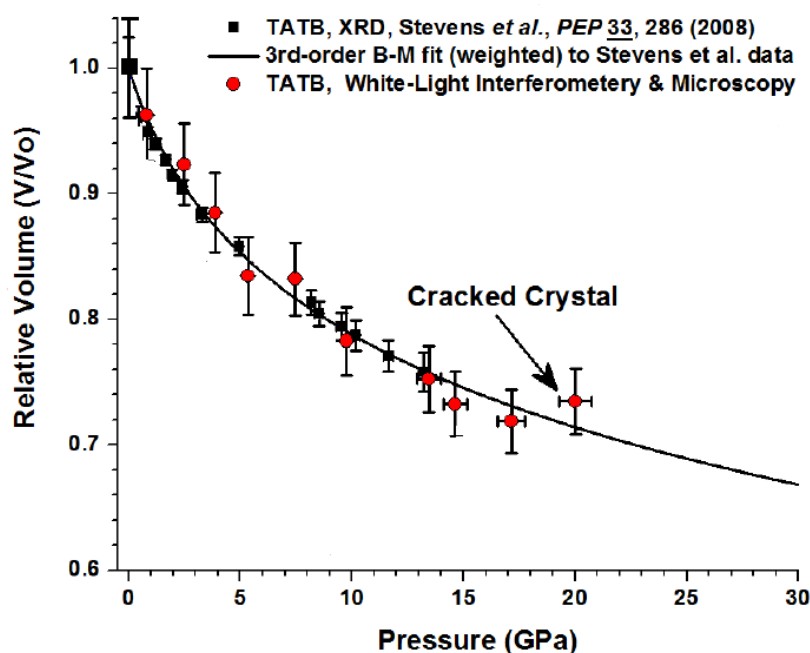


Figure 49 : Compression isotherme du TATB, comparaison des données obtenues par diffraction X et par la méthode optique développée par Zaug *et al.* [Zaug, 2015]

Un point important est à noter en ce qui concerne les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature que nous présenterons au paragraphe II.3.4 ; selon la configuration expérimentale, la sollicitation en pression peut être considérée comme :

- quasi-hydrostatique, dans le cas où un milieu dit « de transfert » est utilisé. Il s'agit généralement d'azote liquide, qui permet une mise en pression uniforme de l'échantillon ;
- non-hydrostatique, dans le cas où aucun milieu de transfert n'est utilisé. La sollicitation s'apparente alors à une compression uni-axiale.

Des études sur le TNT ont montré qu'à pression équivalente, la variation de volume était *quasi*-indépendante de la méthode de compression [Stevens, 2008], mais ce type de comparaison n'a pas été réalisé sur tous les explosifs.

II.3.3 La compression isentropique

Le troisième type de sollicitation qui peut être utilisé pour caractériser les matériaux est la compression isentropique. Durant les années 1970, diverses méthodes de compression isentropique ont été développées, notamment l'utilisation de lanceurs de laboratoire associés à des projectiles à gradient de densité. Cependant ces méthodes étaient difficiles à mettre en place et assez peu reproductibles. A la fin des années 1990, le SNL (Sandia National Laboratory) a été le pionnier dans l'utilisation de machines à HPP (Hautes Puissances Pulsées) pour la génération de rampes de sollicitation avec la machine Z [Hall, 2000]. Dans sa version originale, la machine Z était un générateur capable de stocker 11,6 MJ qui, en se déchargeant, génère un courant de 22 MA via 36 lignes de transmissions. Ce courant passant dans deux électrodes placées en vis-à-vis créait un champ magnétique intense induisant une compression isentropique dans l'échantillon placé au contact, comme on peut le voir sur la Figure 50. Les mesures réalisées lors de ce type d'expérimentations sont principalement des mesures de vitesse.

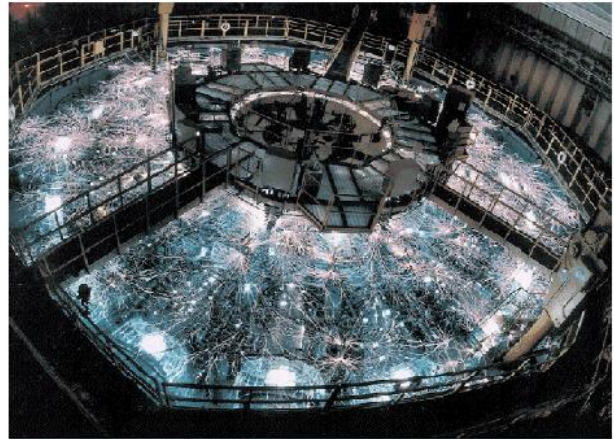
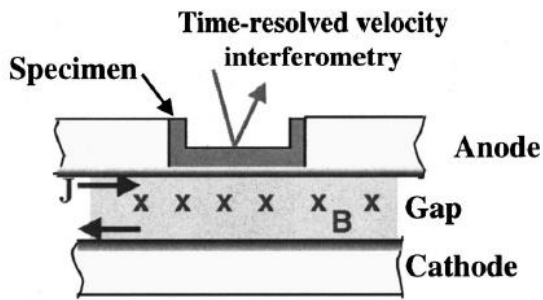


Figure 50 : Représentation schématique du chemin emprunté par le courant (à gauche [Hall, 2000]) et photographie de la machine Z pendant un tir (à droite [Vandersall, 2007]). Le diamètre de la machine est d'environ 30 mètres

En France, des installations permettant de réaliser le même type d'expérimentations ont été développées. On peut notamment citer la machine GEPI (Générateur Electrique de Pression Intense), capable de générer des rampes de compression pouvant aller jusqu'à 100 GPa [Avrillaud, 2003]. La mise en œuvre difficile des explosifs dans ce type d'installation explique le fait qu'il y ait relativement peu de données disponibles sur les matériaux énergétiques, seuls les explosifs à usages nucléaires ayant été expérimentés sur la machine Z [Vandersall, 2007]. Au CEA Gramat, le dispositif CEPAGE (Conduite d'Eléments Projetés Adaptables par Générateur Electrique) a permis de générer des sollicitations isentropiques sur explosif. Il a notamment été testé sur un explosif composite à base de RDX et l'aluminium jusqu'à 80 kbar [Lefrançois, 2012].

Il existe également d'autres méthodes permettant de soumettre des échantillons à des compressions isentropiques de quelques dizaines de GPa. On peut notamment citer la compression par l'expansion de produits de détonation. Cette méthode, notamment utilisée pour propulser de petits impacteurs métalliques sans les déformer [Vong, 2002], a été adaptée sans impacteur dans le but de créer des rampes de compression allant jusqu'à une quinzaine de GPa [Voltz, 2009]. Néanmoins, si de telles expérimentations ont été réalisées au CEA Gramat sur des explosifs, on ne trouve pratiquement aucune donnée dans la littérature associant cette méthode aux matériaux énergétiques.

II.3.4 Données disponibles sur les explosifs purs

Ce paragraphe regroupe les données de comportement sous choc et en compression isotherme disponibles pour les explosifs purs recensés au paragraphe II.1.1.

II.3.4.1 TNT

La Figure 51 présente les données de compression pour le TNT. Nous y avons spécifié les masses volumiques des échantillons pour les données de choc. Les données de compression isotherme obtenues étant les volumes de la maille cristalline élémentaire, les masses volumiques correspondantes sont toujours très proches de la masse volumique théorique maximale, soit 1654 kg/m^3 . Le principal écueil pour cet explosif est la connaissance de l'état du TNT lors des expérimentations. Toutes les données de compression isotherme ont été obtenues sur de toutes petites quantités de TNT en poudre. Les mesures de polaires de choc, elles, peuvent l'avoir été sur des échantillons comprimés ou coulés-fondus, ce qui peut engendrer des différences de

Comportement des explosifs en compression

comportement. Sur la Figure 51, les symboles vides correspondent à des échantillons comprimés, ou en poudre pour les compressions isothermes, alors que les symboles pleins sont associés aux échantillons coulés-fondus. La Figure 52 est un zoom sur la zone 0-12 GPa en ne conservant que les données des compressions isothermes pour une meilleure lisibilité.

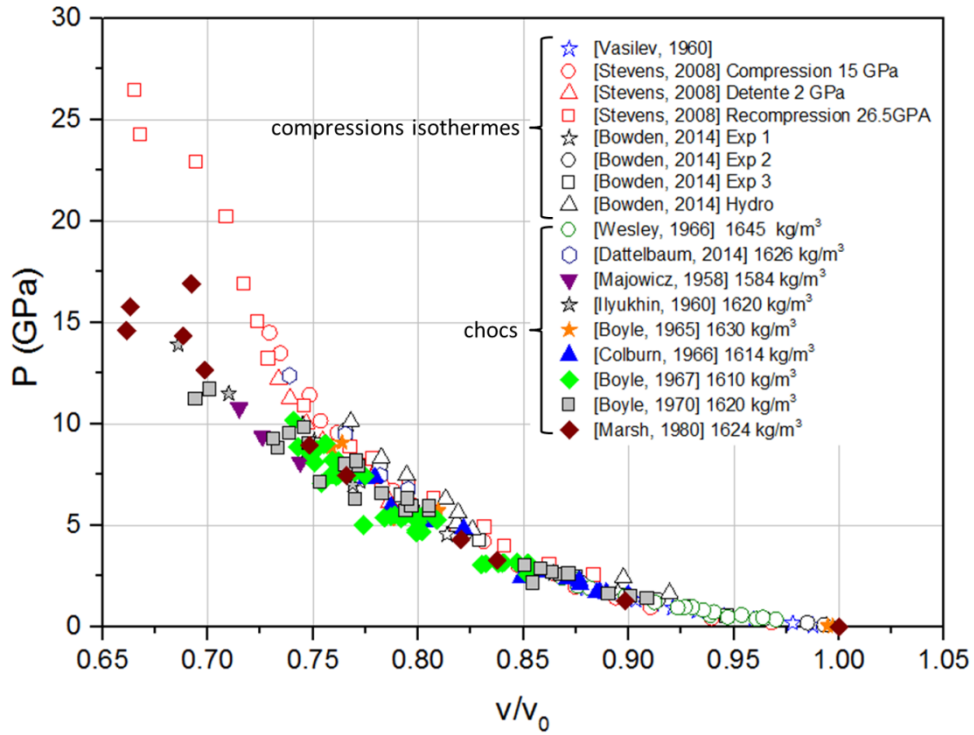


Figure 51 : Données de compression disponibles pour le TNT

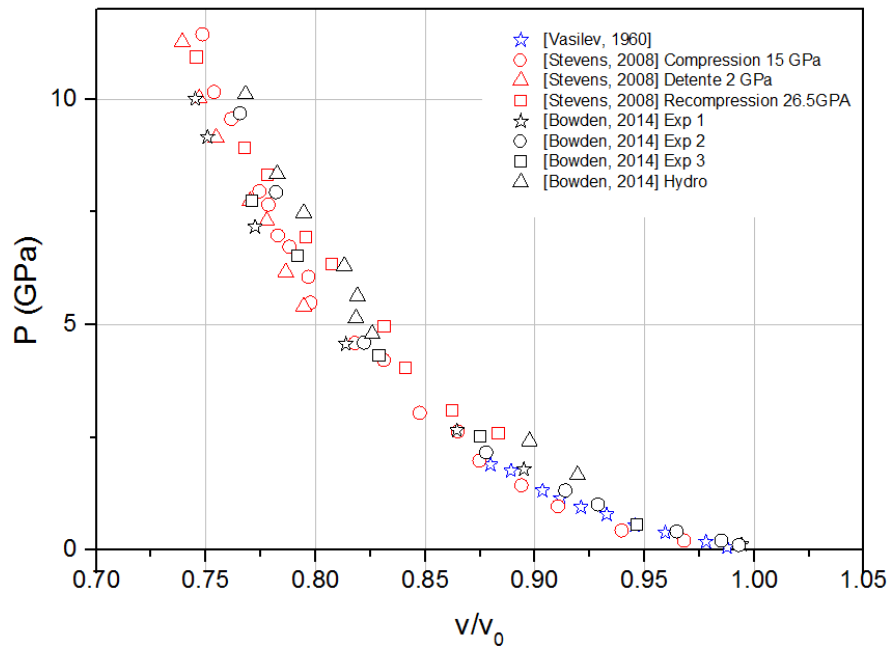


Figure 52 : Données de compressions isothermes pour le TNT entre 0 et 12 GPa

D'un point de vue général, on peut noter qu'il est difficile de relever une différence de comportement notable entre les compressions isothermes et par choc jusqu'à une pression d'environ 5 GPa.

Concernant les compressions isothermes, on peut noter une assez bonne cohérence entre les différents résultats expérimentaux jusqu'à environ 4 GPa. Au-delà, ils sont beaucoup plus dispersés et on note même une faible répétabilité entre les trois expérimentations de Bowden *et al* [Bowden, 2014]. Ces écarts, non expliqués par les auteurs des différentes études, peuvent avoir une influence importante sur la détermination d'une équation d'état par la suite.

Si on compare les données de compression par choc et les données de compression isotherme, on remarque que les points expérimentaux réalisés sous choc sur des échantillons coulés-fondus sont tous situés en dessous des points de compression isotherme dans le plan P - v , ce qui n'est pas normal. Habituellement, pour un même matériau si on considère le plan P - v , la courbe de compression isotherme se situe en dessous de celle correspondant à la compression isentropique, elle-même située en dessous de la courbe de compression par choc. Ces observations sont une preuve de la différence de comportement entre un échantillon comprimé et un échantillon coulé-fondu. En effet, les seuls points de polaires de choc à haut niveau sur un échantillon comprimé, issus de [Dattelbaum, 2014], sont bien situés au-dessus des points de compression isotherme.

Enfin, comme cela a déjà été noté, par exemple dans [Stevens, 2008], il semble, en observant les points de polaires de choc des différents coulés-fondus, que la masse volumique initiale n'ait que peu d'influence sur la relation $P(v)$. Il est assez difficile de porter des conclusions sur ces différentes observations expérimentales, mais nous tenterons néanmoins de les utiliser pour construire une équation d'état dans le paragraphe II.7.

II.3.4.2 RDX

La Figure 53 présente les données de compression pour le RDX. La masse volumique est précisée pour la polaire issue de [Dobratz, 1985] et est proche de la masse volumique théorique maximale qui est de 1806 kg/m^3 . Les conditions expérimentales de [Ilyukhin, 1960-b] ne sont pas précisées.

En ce qui concerne les compressions isothermes, on note un bon accord entre les différents jeux de données expérimentales ([Olinger, 1978], [Yoo, 1998], [Davidson, 2008] et [Oswald, 2010]). Le changement de phase cristalline est toujours observé aux alentours de 3,8 GPa. On note qu'en l'état actuel, les calculs de dynamique moléculaire, comme ceux réalisés par Munday [Munday, 2011], ne permettent pas de retranscrire précisément le comportement du RDX en compression, notamment le changement de phase qui apparaît alors à 2,1 GPa.

Si on considère les données de polaires de choc, on remarque que les deux seuls jeux de résultats expérimentaux, l'un russe, l'autre américain, sont en bon accord, mais ne donnent des informations qu'à partir de 7 GPa. Ces observations mettent en lumière un point important : le domaine de validité des données disponibles dans la littérature. En effet, la polaire de choc classiquement utilisée à bas niveau, et disponible dans les handbooks de détonique comme [Dobratz, 1985], est celle issue des données de compression isotherme de B. Olinger *et al.* : $D=2780+1,9 u$. Or dans ces livres de compilation, les domaines de validité ne sont pas toujours précisés. On remarque par exemple que, si l'on prolonge la polaire de Olinger *et al.* jusqu'à 17 GPa, on constate des écarts importants avec les autres données disponibles à ce niveau, pouvant aller jusqu'à 20 % sur les valeurs de pression élevées, comme on peut le voir sur la Figure 53.

Cela montre la difficulté, régulièrement rencontrée, de trouver pour les explosifs des paramètres adaptés à une grande plage de mesure. Nous proposerons une approche tentant de réconcilier les différents jeux de données dans le paragraphe II.7.

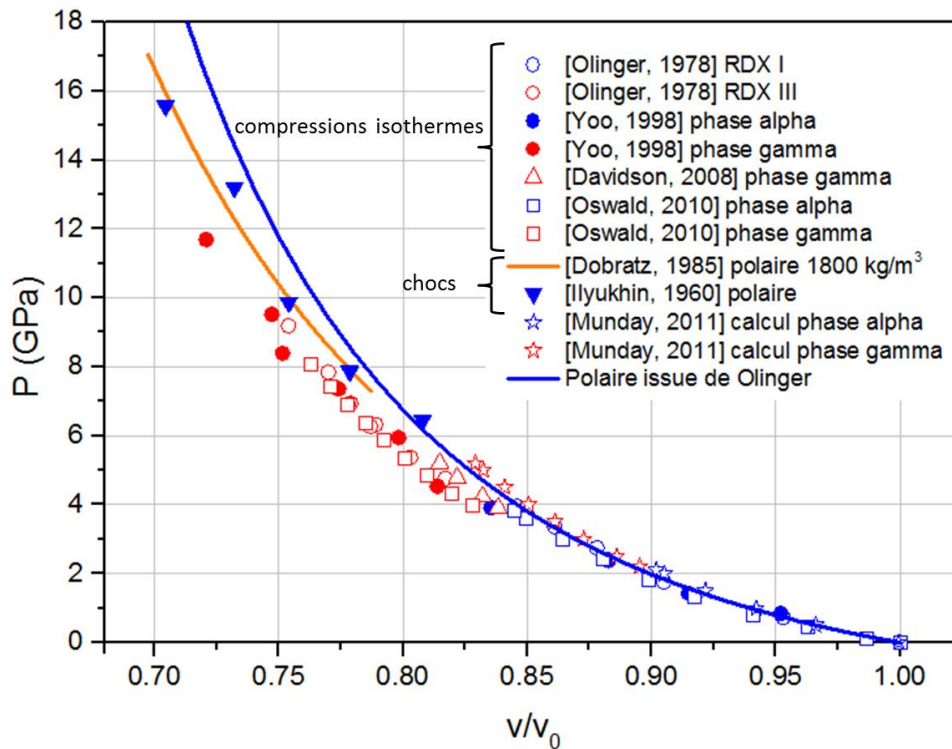


Figure 53 : Données de compression disponibles pour le RDX

II.3.4.3 ONTA

L'une des principales difficultés concernant l'ONTA et que, bien que largement utilisé industriellement depuis les années 1990, il n'existe, à notre connaissance, aucune polaire de choc publiée pour cet explosif. Heureusement, Zaug *et al.* [Zaug, 2015] ont récemment proposé les premières données de compressions isothermes, déterminées à l'aide de la méthode expérimentale décrite au paragraphe II.3.2. Nous utilisons jusqu'alors pour cet explosif, une polaire de choc déduite par une méthode de mélange inverse, obtenue à partir des données expérimentales disponibles pour la B2214-B, un explosif composite à base d'ONTA, de HMX et de liant PBHT. La Figure 54 présente cette polaire de choc de l'ONTA, ainsi que les données de compression isotherme de Zaug. On peut noter que la polaire est bien située au-dessus des données de compression isotherme dans le plan P - v , sans que l'on puisse pour autant, en l'état actuel, valider ou non plus avant cette dernière. Il est également important de noter que les données de choc de la B2214-B n'étaient disponibles que jusqu'à 10 GPa, et qu'il s'agit donc au-delà d'une extrapolation.

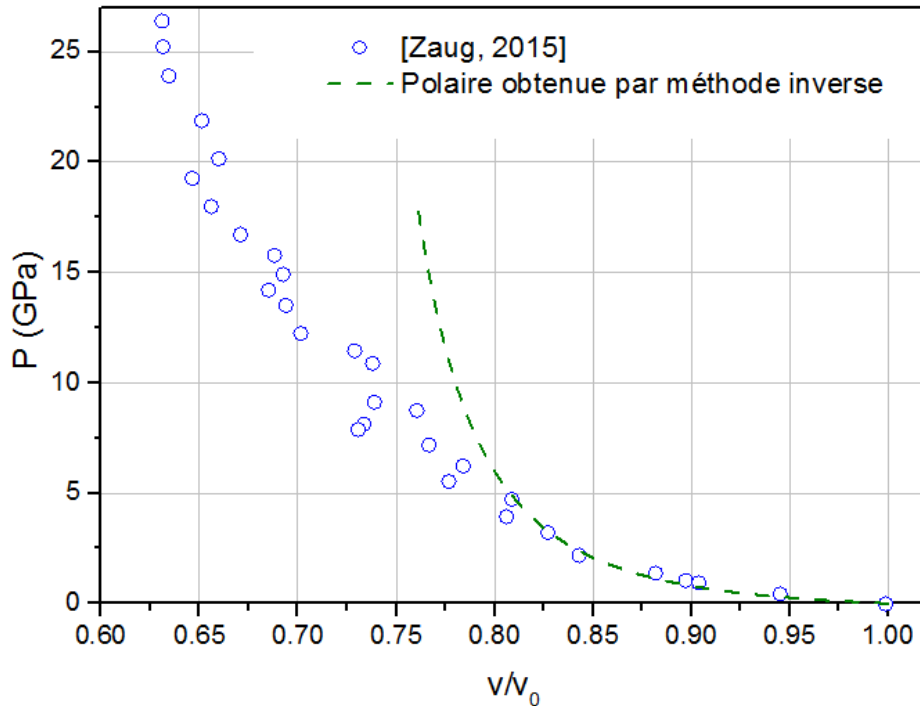


Figure 54 : Données de compression disponibles pour l'ONTA

II.3.4.4 HMX

La Figure 55 présente les données de compression disponibles pour le HMX et la Figure 56 est un zoom sur les données de compression isotherme entre 0 et 12 GPa. En ce qui concerne les compressions isothermes, on note des écarts entre les compressions hydrostatiques et les compressions non hydrostatiques pour les données issues de [Yoo, 1999]. Si on considère les données issues de [Gump, 2005], on note un début d'écart de comportement à partir de 3 GPa environ. Ces auteurs supposent que ces écarts sont dus à des réactions chimiques ayant lieu lors des sollicitations non hydrostatiques. Cependant, la cinétique de ces réactions est trop lente pour être observée sous choc, c'est pourquoi les données de polaires de choc à bas niveau sont plutôt en accord avec les données de compressions isothermes hydrostatiques.

En comparant les données des différents auteurs, on remarque des écarts de comportement entre les mesures de Yoo *et al.* et celles de Gump *et al.* Ces derniers émettent l'hypothèse que cela peut être dû à la pureté des échantillons de HMX soumis à essais. Ceux de Gump *et al.* étaient issues d'un lot de synthèse « ultra-pur » alors que le HMX utilisé par Yoo *et al.* pouvait présenter quelques impuretés, ce qui le rendait néanmoins plus représentatif du HMX que l'on peut trouver dans les munitions conventionnelles.

Concernant les polaires de choc, on note des écarts significatifs entre les données obtenues sur des échantillons comprimés et sur celles obtenues à partir de monocristaux. Cela est dû à la différence de comportement qu'il peut exister selon l'orientation du choc par rapport au réseau cristallin, comme on peut le voir en comparant les données de Zaug *et al.* selon la direction (010) ou la direction (110). L'orientation du monocristal utilisé dans [Marsh, 1980] n'est pas précisée, mais si on prolonge la polaire à bas niveau, on note un bon accord avec les données de Zaug sur un monocristal orienté (110), ce qui laisse à penser que c'était également le cas dans les données de 1980.

Comportement des explosifs en compression

Enfin, qu'il s'agisse d'une compression isotherme [Yoo, 1999], ou d'une compression par choc [Zaug, 2015], on note un changement de comportement entre 26 et 27 GPa, attribué par les différents auteurs à un changement de phase cristalline, $\beta \rightarrow \Phi$.

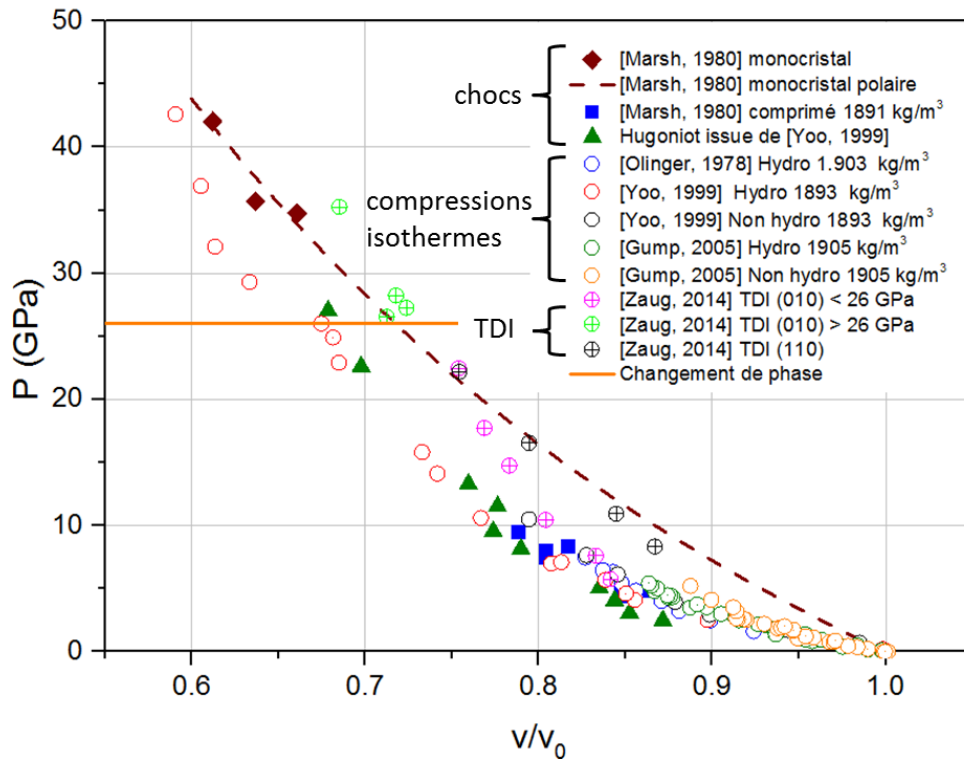


Figure 55 : Données de compression disponibles pour le HMX

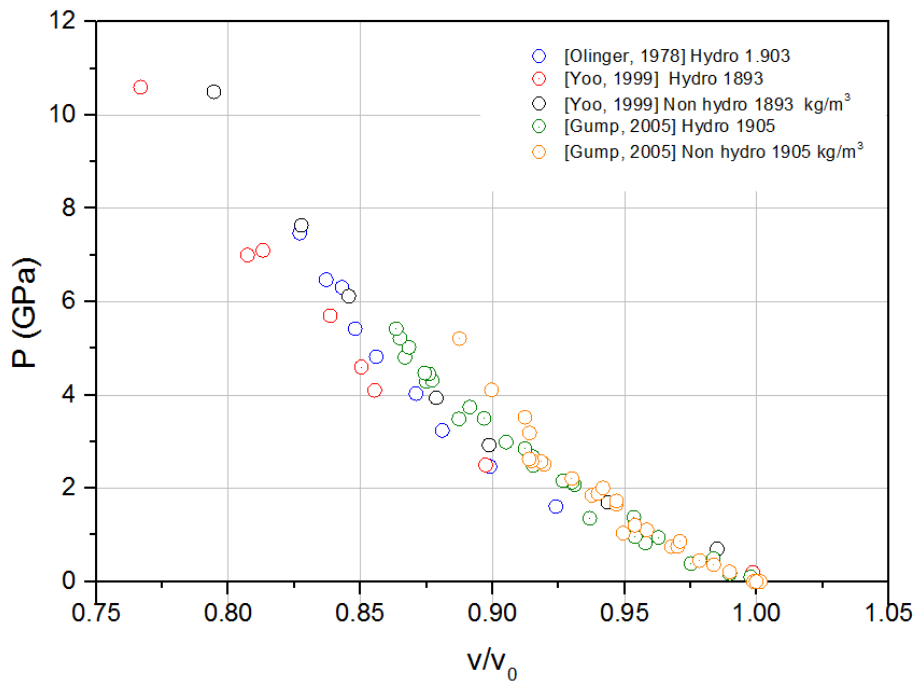


Figure 56 : Données de compressions isothermes pour le HMX entre 0 et 12 GPa

II.3.4.5 Détermination de la compressibilité isotherme

Le module de compressibilité isotherme K_T est défini par la relation (35). Il est également courant d'utiliser l'inverse de ce coefficient, χ_T appelé coefficient de compressibilité isotherme.

$$K_T = -v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \quad (35)$$

$$\chi_T = \frac{1}{K_T}$$

Ce coefficient correspond à la dérivée des courbes de compression isotherme présentées dans les paragraphes précédents. Il est généralement déterminé à partir de ce type de données en faisant passer une relation issue d'une équation d'état au milieu des points expérimentaux. Pour les explosifs, les formes généralement retenues sont explicitées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Equations d'état régulièrement utilisées pour traiter les compressions isothermes des explosifs solides

Equation d'état	Relation P(v)
Murnaghan	$P = \frac{K_0}{K_0'} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{K_0'} - 1 \right]$
Birch-Murnaghan	$P = \frac{3K_0}{2} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{7/3} - \left(\frac{v_0}{v} \right)^{5/3} \right] \left[1 + \frac{3}{4} (K_0' - 4) \left(\left(\frac{v_0}{v} \right)^{2/3} - 1 \right) \right]$
Vinet	$P = 3K_0 \left(\frac{v}{v_0} \right)^{-2/3} \left(1 - \left(\frac{v}{v_0} \right)^{1/3} \right) \exp \left[\frac{3}{2} (K_0' - 1) \left(1 - \left(\frac{v}{v_0} \right)^{1/3} \right) \right]$

Lorsque l'une de ces expressions est utilisée, le paramètre K_0 correspond au module de compressibilité isotherme associé à l'état ambiant, K_0' étant sa dérivée première par rapport à la pression. Les paramètres que nous avons retenus sont donnés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Modules de compressibilité isotherme des explosifs purs

Explosif	K_{T0} - Module de compressibilité isotherme à l'état ambiant (GPa)	Source
TNT	9,8	[Bowden, 2014]
RDX	10,0	[Oswald, 2010]
ONTA	3,9	[Zaug, 2015]
HMX	12,4	[Yoo, 1999]

II.4 Coefficient de dilatation volumique

Le coefficient de dilatation volumique est défini par la relation (36).

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (36)$$

Il peut généralement être mesuré de deux manières différentes :

- de façon « macroscopique » à l'aide d'un dilatomètre. Il existe plusieurs types de dilatomètres ; on peut citer par exemple le dilatomètre au mercure, dans lequel la

Coefficient de dilatation volumique

variation de volume d'un échantillon plongé dans un bain de mercure est déterminée en fonction de la quantité de mercure s'échappant du bain par un capillaire [GEMO, 1976], ou le dilatomètre capacitif, dans lequel l'échantillon est placé entre les deux lames d'un condensateur, la variation de volume induisant une variation de capacité du montage électrique [Heberlein, 1974] ;

- à l'aide de mesures de diffraction X. Il s'agit alors d'une mesure à l'échelle de la molécule, les figures de diffraction donnant les paramètres de la maille cristalline permettent de remonter au volume de cette dernière [Bolotina, 2015].

La Figure 57 représente les données disponibles dans la littérature pour le TNT. Hormis les résultats de Vrcelj *et al.* qui ont été obtenus par diffraction X, tous les autres l'ont été à l'aide de dilatomètres macroscopiques. A l'état ambiant (300 K), on note une bonne cohérence entre tous les résultats disponibles. La valeur légèrement supérieure issue de [Eubank, 1950] est certainement liée au fait que ces auteurs ont considéré un coefficient de dilatation volumique constant sur la plage (300-340 K), alors qu'on note un net changement de ce paramètre entre 305 et 315 K sur les données du [Catalogue des explosifs, 1987]. Nous retiendrons pour l'état ambiant la valeur de $21.10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

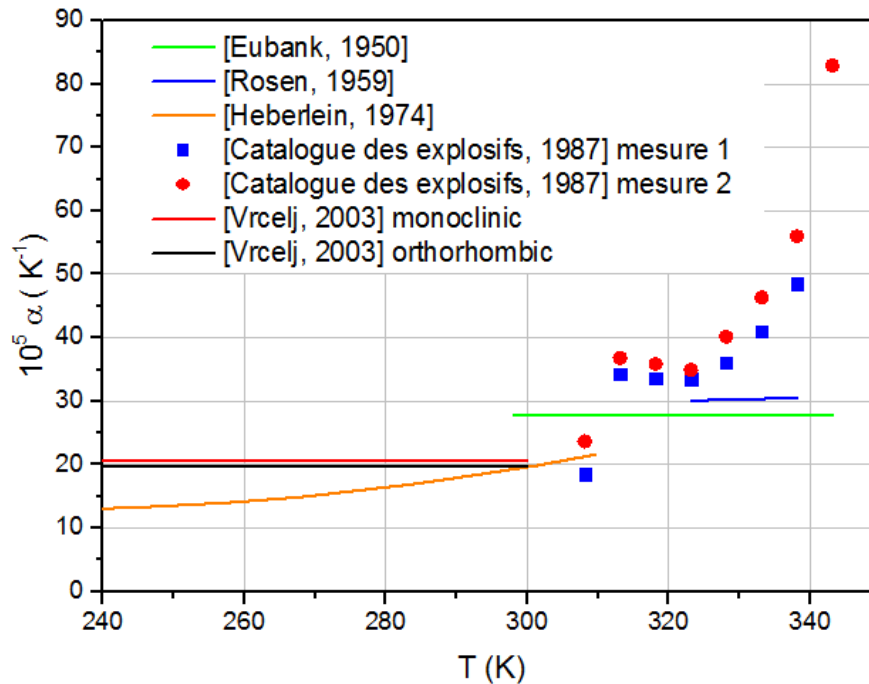


Figure 57 : Coefficient de dilatation volumique du TNT

La Figure 58 représente les données de coefficients de dilatation volumique disponibles dans la littérature pour le RDX. Les données de [Gibbs, 1980] sont issues de mesures au dilatomètre. On note un bon accord entre ces données et les valeurs obtenues par Bolotina *et al.* par diffraction X. On observe par contre un écart entre ces deux jeux de données et celles de Sun *et al.* Cet écart est principalement dû au choix de la description mathématique de la variation de volume en fonction de la température. En effet, les auteurs de [Sun, 2011] ont considéré que la variation de volume dépendait linéairement de la température, ce qui implique un coefficient de dilatation constant. Au contraire, les auteurs de [Bolotina, 2015] ont choisi une description quadratique du volume de maille en fonction de la température. Si on considère la mesure brute qui est le volume de maille, les deux jeux de données sont cohérents, comme on peut le voir sur la Figure 59. Nous avons réexploité les données de Sun *et al.* en choisissant une description

quadratique. La valeur du coefficient de dilatation ainsi obtenue est plus cohérente avec les autres jeux de données, comme on peut le voir sur la Figure 58. Nous retiendrons pour l'état ambiant la valeur de $19 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

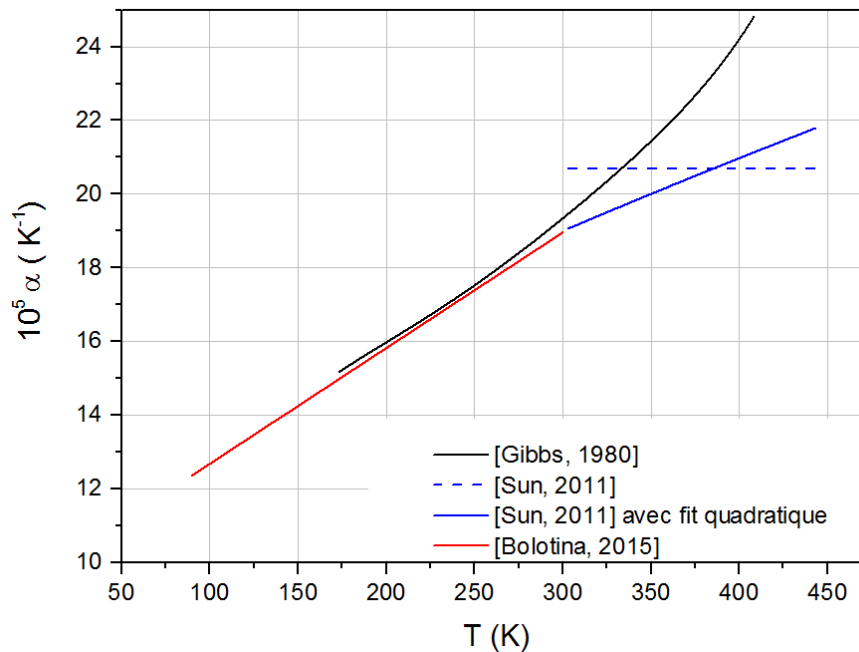


Figure 58 : Coefficient de dilatation volumique du RDX

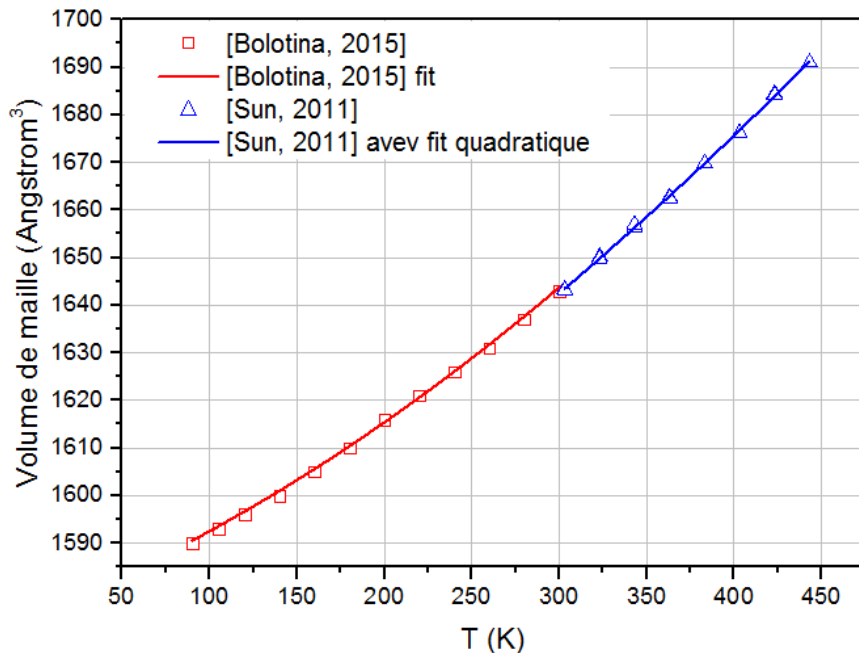


Figure 59 : Variation du volume de la maille élémentaire du cristal de RDX en fonction de la température

Les premiers résultats concernant le coefficient de dilatation volumique de l'ONTA n'ont été publiés que très récemment [Bolotina, 2015]. La Figure 60, présente ces données pour les deux phases cristallines connues pour cet explosif, obtenues par diffraction X. Pour la phase triclinique α , qui est la plus stable, nous retiendrons pour l'état ambiant la valeur de $17,9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

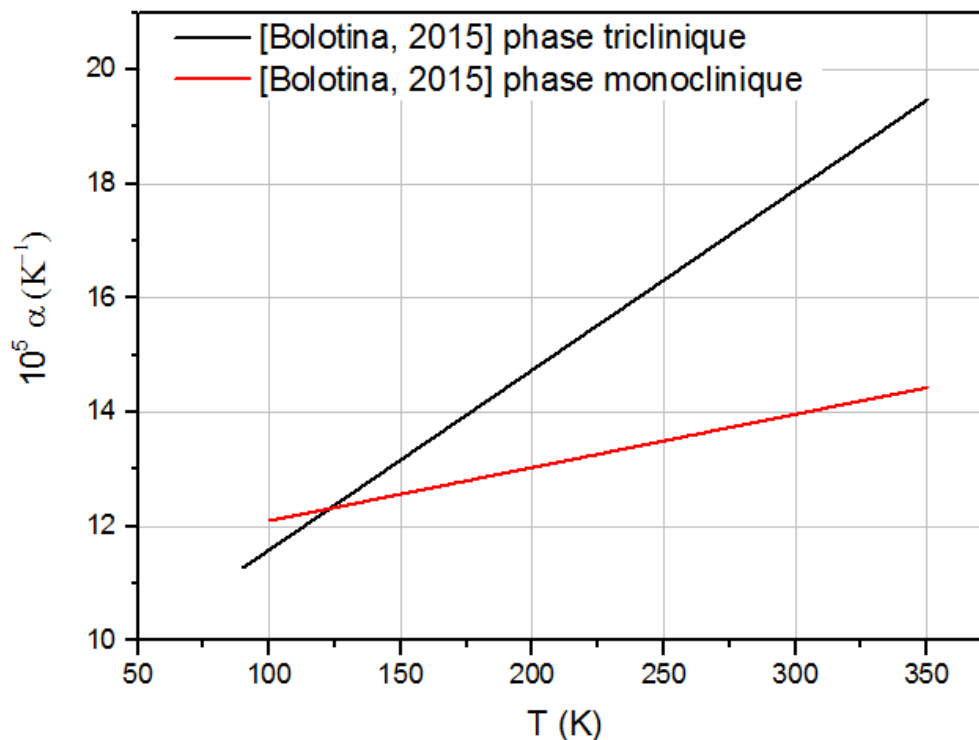


Figure 60 : Coefficient de dilatation volumique de l'ONTA

La Figure 61 présente les données de coefficient de dilatation volumique α du HMX disponibles dans la littérature, toutes ayant été obtenues par la méthode de la diffraction X. Si, en première approche, les valeurs peuvent paraître assez dispersées, il faut considérer ces résultats avec une attention particulière.

Premièrement, comme c'était le cas pour le RDX, les auteurs de [Bolotina, 2015] ont choisi de représenter la variation de volume en fonction de la température de façon quadratique, ce qui implique une variation linéaire du coefficient de dilatation volumique. Les autres auteurs donnent tous ce paramètre comme une constante sur leur plage de mesure. Dans la plupart des sources, les données de volume de la maille cristalline utilisées pour déterminer α ne sont pas précisées et il n'est donc pas possible de les réexploiter avec une représentation quadratique. Seuls Deschamps *et al.* les fournissent. Le nouveau coefficient de dilatation volumique obtenu est donné en traits pointillés sur la Figure 61. Un écart demeure entre les résultats de [Deschamps, 2011] et ceux de [Bolotina, 2015], cependant si on considère les données brutes, présentées sur la Figure 62, on remarque que les premières sont beaucoup plus dispersées que celles obtenues plus récemment par Bolotina *et al.* De plus, Deschamps *et al.* ont obtenu leurs données en considérant un refroidissement à partir de la température ambiante alors que Bolotina *et al.* ont effectué un échauffement jusqu'à cette même température ambiante. Cette différence entre les méthodes d'obtention est symbolisée par les flèches sur les deux figures suivantes.

Caractérisation des explosifs étudiés

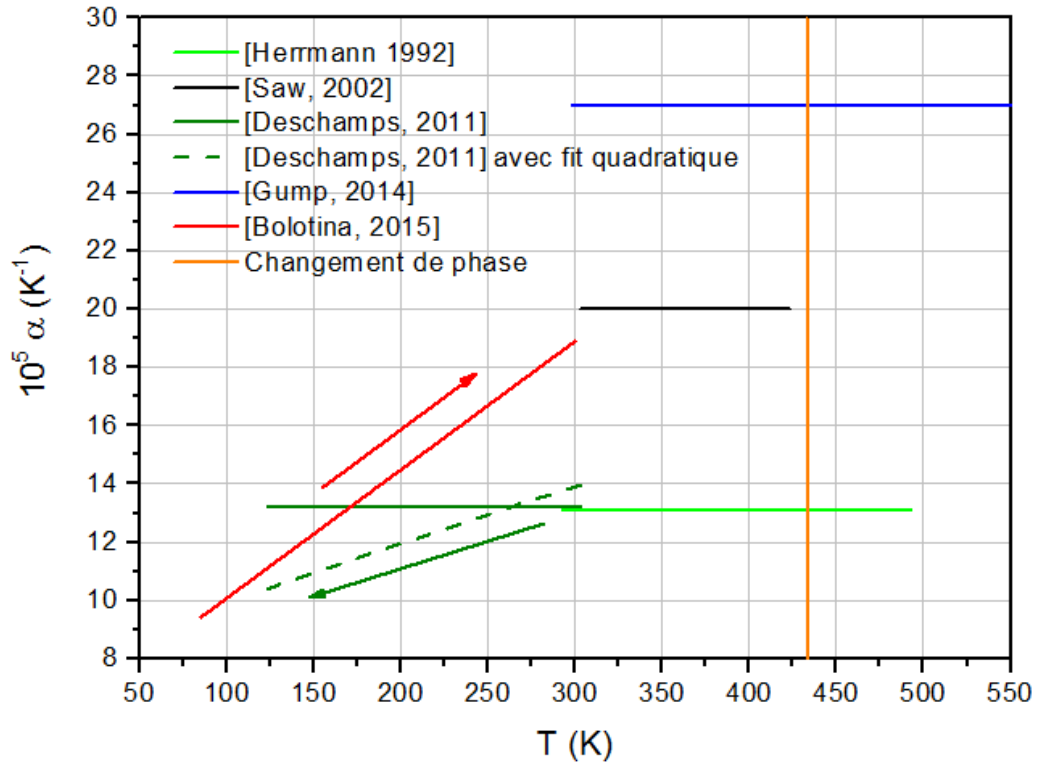


Figure 61 : Coefficient de dilatation volumique du HMX

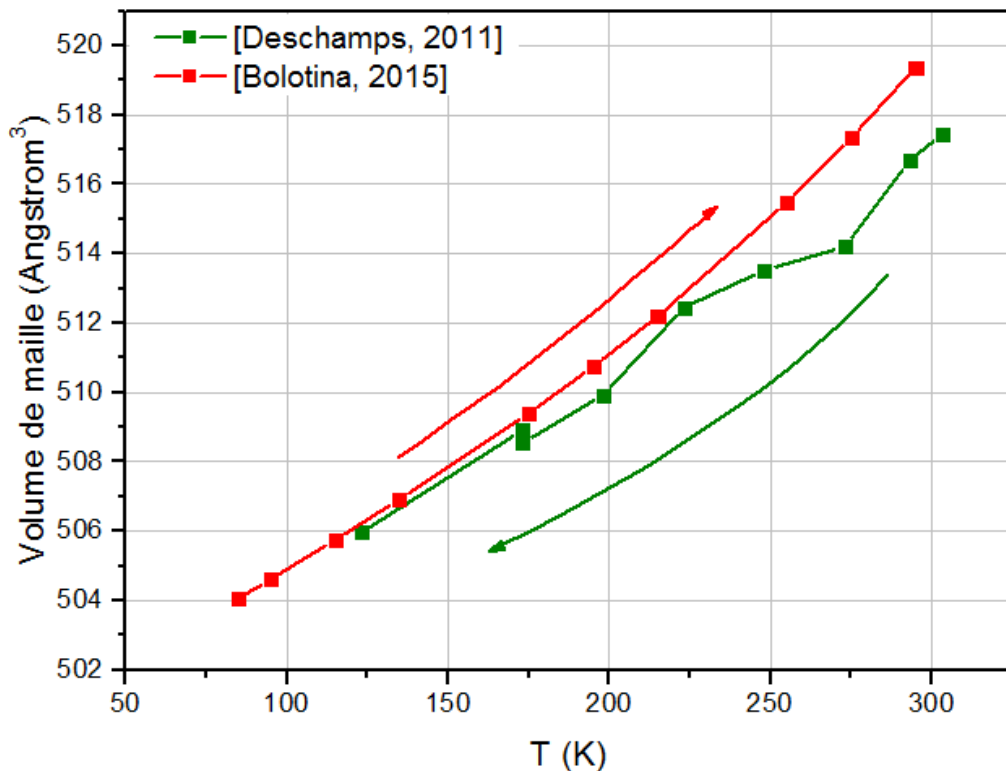


Figure 62 : Variation du volume de la maille élémentaire du HMX en fonction de la température

Si l'on considère maintenant les résultats disponibles au-dessus de la température ambiante, on note également une grande disparité de ces derniers. Cependant, il faut garder en

mémoire que le HMX présente un changement de phase $\beta \rightarrow \delta$ aux alentours de 430 K, la température exacte de transition dépendant notamment de la vitesse de chauffe appliquée à l'échantillon [Herrmann, 1992]. Cette frontière a été représentée sur la Figure 61. On y remarque qu'au-dessus de la température ambiante, seuls Saw *et al.* présentent des données à des températures strictement inférieures au changement de phase. La Figure 63 présente, sur une échelle arbitraire, la variation de volume du HMX entre 390 et 490 K. On note qu'au niveau du changement de phase, le HMX présente une nette phase de contraction, suivie de la transition vers la phase δ qui est associée à une nette augmentation de volume de la maille cristalline. On peut ainsi expliquer la valeur du coefficient de dilatation volumique de Heramann *et al.*, inférieure à celle obtenue par Saw car prenant en compte le volume dans la phase de contraction et celle supérieure de Gump *et al.* qui considèrent eux une gamme de pression où le HMX se trouve en partie en phase δ .

A la lumière de ces différentes observations, nous retiendrons la valeur de $18,9 \cdot 10^5 \text{ K}^{-1}$, issue de [Bolotina, 2015], pour le coefficient de dilatation volumique du HMX à l'état ambiant.

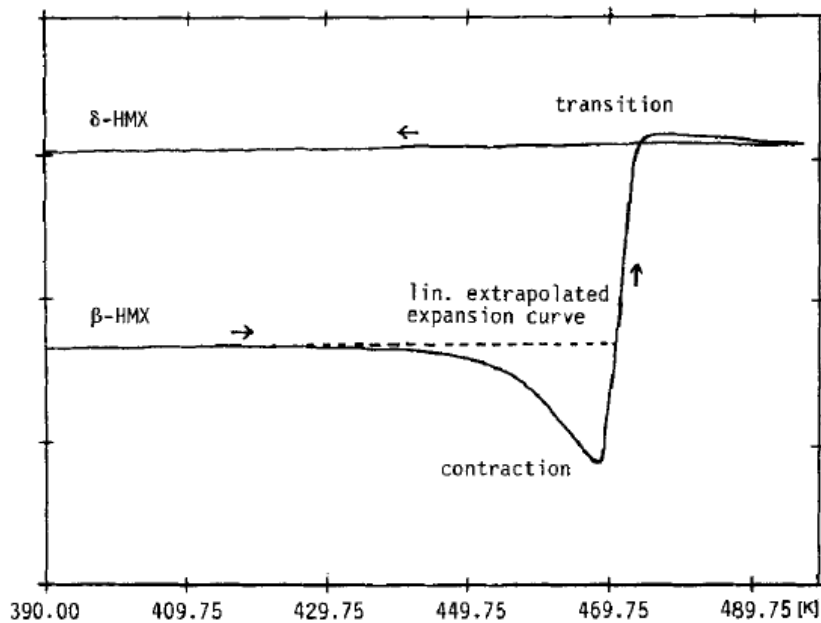


Figure 63 : Variation de volume du HMX en fonction de la température obtenue par analyse thermomécanique (TMA) [Herrmann, 1992]

II.5 Modélisation de la capacité calorifique à volume constant

Comme nous l'avons vu au paragraphe II.2, les données disponibles dans les bases de données du code de thermochimie Cheetah v.2, pourtant largement utilisé à travers le monde, ne permettent pas de retranscrire les mesures de capacité calorifique à pression constante que nous avons réalisées sur l'hexolite et sur l'ontalite. Nous avons donc choisi de proposer une modélisation de la capacité calorifique à partir de données disponibles notamment par des calculs *ab initio*. Le principal écueil provient du fait que la théorie permet de modéliser la capacité calorifique à volume constant c_v , alors que c'est généralement la capacité calorifique à pression constante c_p qui est mesurée. Cependant, l'écart entre ces deux grandeurs peut être estimé à partir des différents coefficients thermodynamiques comme nous le verrons par la suite. Les capacités calorifiques seront toujours considérées comme étant des grandeurs massiques dans les paragraphes suivants. Les différentes constantes qui y seront utilisées sont définies dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Définition des constantes utilisées pour la modélisation du c_v des explosifs purs

Nom	Symbole	Valeur
Nombre d'Avogadro	N_A	$6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6,626.10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Boltzmann	k_B	$1,3806.10^{-23} \text{ J/K}$
Constante des gaz parfaits	R	$8,314 \text{ J/mol/K}$
Célérité de la lumière dans le vide	c	3.10^8 m/s

II.5.1 Généralités

Il est classiquement admis que pour une molécule solide de masse molaire M , possédant N atomes, on peut définir la limite quand la température $T \rightarrow \infty$ de la capacité calorifique à volume constant de la façon suivante :

$$c_{v,\infty} = \frac{3NR}{M}$$

Cette grandeur peut être scindée en plusieurs contributions, chacune associée à différents modes de vibration des molécules dans le réseau cristallin :

- 3N-6 modes de vibrations des liaisons internes à chaque molécule,
- 3 modes de vibration translationnelle des molécules à l'intérieur du réseau,
- 3 modes de vibration rotationnelle, dit mode de libration, des molécules dans le réseau.

Ces modes de vibration possèdent chacun une fréquence caractéristique ν_i et il est courant de définir la contribution $c_{v,i}$ de chaque mode en fonction de la température à l'aide d'une fonction d'Einstein, définie par la relation (37).

$$c_{v,i} = \frac{N_A k_B}{M} \left(\frac{\theta_i}{T} \right)^2 \frac{e^{-\theta_i/T}}{\left(1 - e^{-\theta_i/T} \right)^2} \quad \text{avec} \quad \theta_i = \frac{h\nu_i}{k_B} \quad (37)$$

Pour des molécules simples, les fréquences de vibration interne peuvent être mesurées, par exemple par spectrométrie Raman. Il est ensuite courant d'associer une unique fréquence caractéristique aux modes de translation et une deuxième aux modes de libration. Possédant des mesures de capacité calorifique à pression constante sur une large plage de température, notamment aux alentours de 0 K, ces deux fréquences caractéristiques et $\Delta c_{correction}$, l'écart entre le c_p et le c_v , sont déterminés en ajustant la relation (38) sur les données expérimentales.

$$c_p = 3c_{v,trans} \left(\frac{\theta_{trans}}{T} \right) + 3c_{v,lib} \left(\frac{\theta_{lib}}{T} \right) + \sum_{i=1}^{3N-6} c_{v,i} \left(\frac{\theta_{vib,i}}{T} \right) + \Delta c_{correction}(T) \quad (38)$$

Un exemple d'application de cette approche est donné sur la Figure 64.

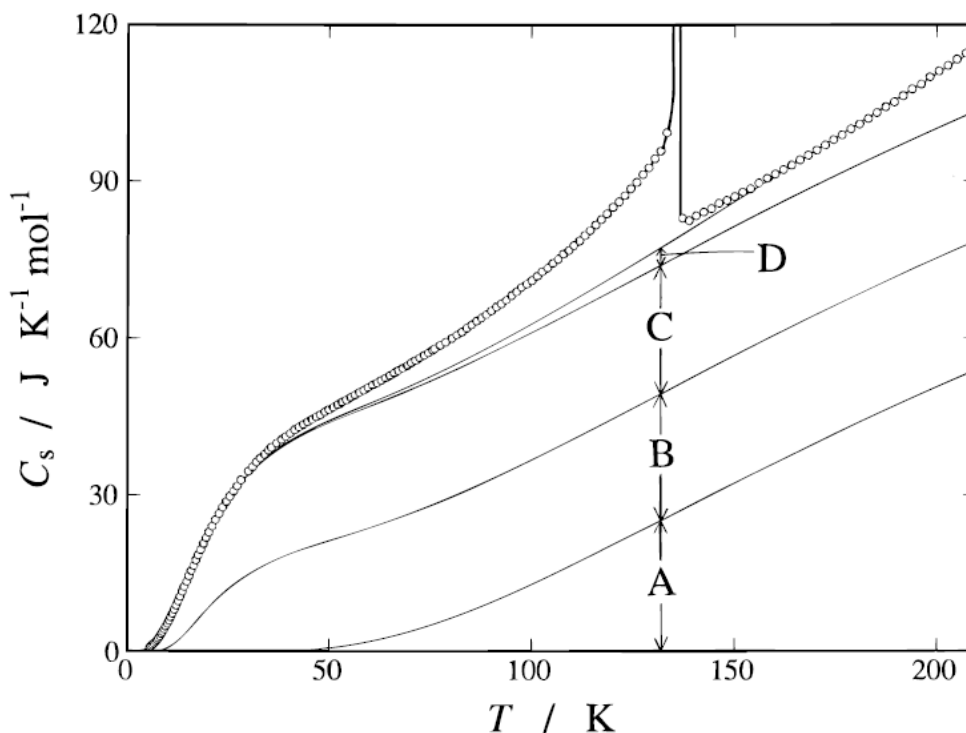


Figure 64 : Capacité calorifique molaire du SeF_6 et contributions des différents degrés de liberté : (A) vibrations internes, (B) librations, (C) translations, (D) écart $c_p - c_v$ [Ohta, 1996]

Malheureusement, comme cela a été précisé au paragraphe II.1, dans le cas des explosifs, la plage des données expérimentales disponibles est souvent très limitée. De plus, s'agissant de molécules possédant un nombre d'atomes important, il est souvent difficile d'identifier tous les modes de vibration interne expérimentalement. Si l'on considère le RDX par exemple, la molécule est constituée de 21 atomes et chaque maille cristalline contient 8 molécules. Cet explosif possède donc $3 \times 21 - 6 = 57$ modes de vibration interne, chaque mode étant séparé en 8 modes dans le cristal à cause des interactions entre les molécules. Cependant, les interactions entre les molécules étant faibles, l'effet de séparation est souvent négligeable et ne décale les fréquences de vibration que d'environ 1 cm^{-1} [Shimojo, 2010]. A ces modes de vibration interne s'ajoutent $6 \times 8 = 48$ modes associés au réseau cristallin. On comprend aisément qu'il est très compliqué d'identifier toutes ces fréquences de vibration expérimentalement. Nous proposons donc une méthode de modélisation basée sur les fréquences de vibrations qui ont été calculées par A. Osmont dans le cadre de sa thèse, *via* des calculs *ab initio* [Osmont, 2007].

II.5.2 Les calculs avec Gaussian

Ce paragraphe décrit succinctement la théorie et les méthodes de calculs utilisées pour calculer les fréquences de vibrations des molécules. Il est en partie inspiré de la thèse de A. Osmont [Osmont, 2007].

II.5.2.1 Les méthodes *ab initio* : généralités sur la chimie quantique

Les méthodes dites *ab initio* ont pour but de déterminer des grandeurs caractéristiques de systèmes moléculaires à partir des équations fondamentales. Dans le cadre qui nous intéresse ici, c'est l'équation de Schrödinger qui est considérée. Elle s'écrit sous la forme (39), où Ψ est la fonction d'onde d'une molécule d'énergie E .

$$H\psi(\vec{r}, t) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V \right] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \quad (39)$$

Pour une molécule, le potentiel V est indépendant du temps, ce qui permet de séparer les variables, et d'écrire l'équation aux valeurs propres vérifiée par la partie spatiale $\psi(\vec{r}, t)$ de la fonction d'onde de valeur propre E sous la forme du système d'équations (40), où T est le terme d'énergie cinétique.

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t) &= \psi(\vec{r})\tau(t) \\ H\psi(\vec{r}) &= E\psi(\vec{r}) \\ H &= T + V = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V \end{aligned} \quad (40)$$

L'équation que l'on obtient est une équation aux dérivées partielles qui est complexe. Il a été démontré que celle-ci n'était pas soluble analytiquement pour des molécules plus complexes que l'hydrogène ionisé H_2^+ . Il est donc nécessaire de la résoudre numériquement en faisant diverses approximations.

La première de celles-ci est celle dite de Born-Oppenheimer. Prenant en compte la très grande différence de masse entre les électrons et les noyaux au sein d'une molécule, elle consiste à considérer que les électrons s'adaptent instantanément aux modifications de champ électrique résultant du déplacement des noyaux. Cela revient à considérer les électrons se mouvant dans un champ fixe dû aux noyaux, ce qui permet de séparer l'hamiltonien en une partie nucléaire, indépendante des électrons, et une partie électronique. Cette hypothèse est commune à toutes les méthodes de résolution. Ensuite, des approximations supplémentaires sont faites, permettant d'aboutir à des résolutions plus ou moins précises, mais également plus ou moins coûteuses en temps de calcul. Une explication détaillée de ces méthodes peut être trouvée dans [Osmont, 2007]. Nous nous contenterons de présenter dans le paragraphe suivant celle qui a été utilisée par A. Osmont pour obtenir les fréquences de vibrations des molécules.

II.5.2.2 Théorie des fonctionnelles de densité électronique (DFT)

Parmi les méthodes disponibles, certaines, plus simples et moins précises que la méthode DFT (Density Functional Theory), peuvent être utilisées pour calculer des fréquences de vibrations, mais elles ne permettent pas de réaliser des calculs d'énergie précis. Comme le but principal de la thèse d'A. Osmont était les calculs d'énergies, c'est la théorie DFT qui a été utilisée.

Le théorème de Hohenberg-Kohn démontre l'existence d'une unique fonctionnelle qui détermine de manière exacte l'énergie de l'état fondamental en fonction de la densité électronique. L'objectif est de déterminer cette fonctionnelle.

On peut décomposer l'énergie E sous la forme de plusieurs termes : l'énergie cinétique E^T , la somme de l'énergie potentielle, des interactions entre noyaux et de celles entre noyaux et électrons nommée E^V , l'énergie de répulsion coulombienne entre les électrons E^J et enfin les termes de corrélation et d'échanges E^{EC} . Soit :

$$\begin{aligned} E &= E^T + E^V + E^J + E^{EC} \\ E^{EC} &= E^E + E^C. \end{aligned} \quad (41)$$

Les trois premiers termes sont des fonctionnelles de la densité électronique ρ_{elec} . La quatrième se décompose en un terme d'échange E^E lié aux interactions entre électrons de même spin et un terme de corrélation E^C , qui représente les interactions entre électrons de spins opposés. Ces deux fonctionnelles supplémentaires dépendent elles aussi de la densité électronique, mais aussi de son gradient.

Le choix d'écriture de ces fonctionnelles détermine la méthode de calcul utilisée. La méthode retenue dans [Osmont, 2007] est une fonctionnelle hybride associant la fonctionnelle d'échange de Becke, celles de corrélation de Lee, Young et Parr et des fonctionnelles de la méthode Hartree-Fock. L'association de ces différentes approches forme la fonctionnelle B3LYP, reconnue pour être l'une des plus précises.

Une méthode de calcul seule ne permet pas de résoudre un système donné. Il est également nécessaire de définir une base d'orbitales sur laquelle s'appuyer pour représenter mathématiquement les orbitales moléculaires. Plus on considère d'orbitales par atome, meilleure sera la description de la molécule, mais les temps de calcul seront également plus longs. La base retenue dans [Osmont, 2007] est la base 6-31G(d,p). Nous n'entrerons pas dans le détail des bases associées aux calculs DFT. Précisons simplement que dans l'appellation de la base retenue, 6 correspond au nombre d'orbitales de cœur, 3 au nombre d'orbitales de valence internes et 1 à celui d'orbitales de valence externes. Les termes d et p signifient que des orbitales de type d sont prises en compte pour les atomes de la deuxième période alors que des orbitales p sont ajoutées à l'atome d'hydrogène, afin de prendre en compte des effets de polarisation.

II.5.3 Calcul complet de la capacité calorifique

Après avoir établi les fréquences de vibrations internes, il reste, pour pouvoir calculer la capacité calorifique globale, à définir les contributions des modes de translation et de libration du réseau cristallin. Dans ses travaux sur le HMX [Menikoff, 2012-b] et le TATB [Menikoff, 2009-b], R. Menikoff suppose que ces modes sont associés à des fréquences basses et qu'ils sont saturés dès les basses températures et donc, *a fortiori*, à la température ambiante et au-delà. Il choisit donc de considérer leurs contributions constantes et égales à R/M .

Ce choix peut être étayé par des travaux récents, à la fois théoriques et expérimentaux. Pour le TNT par exemple, Bowden *et al.* [Bowden, 2014] ont récemment réalisé des mesures de spectrométrie Raman, dans lesquelles ils attribuent diverses fréquences situées entre 80 et 180 cm^{-1} aux modes de vibrations du réseau. De même pour le TATB, Menikoff utilise les fréquences observées par spectrométrie Raman entre 50 et 230 cm^{-1} [McGrane, 2003], mais qui ne sont associées à aucun des modes de vibration interne déterminés par le calcul [Liu, 2006], pour définir les modes associés au réseau cristallin.

Enfin récemment, Shimojo *et al.* ont déterminé par une méthode DFT tous les modes de vibration de la maille cristalline de RDX [Shimojo, 2010]. Les fréquences de vibration associées aux modes de translation sont situées entre 67 et 93 cm^{-1} alors que ceux correspondant aux modes de libration se trouvent entre 9 et 64 cm^{-1} . Ces valeurs sont proches de celles observées expérimentalement par Rey-Lafon *et al.* qui se situent entre 19 et 70 cm^{-1} [Rey-Lafon, 1973-b].

Le c_v du TATB ayant été évalué par la même méthode par Menikoff [Menikoff, 2009-b], nous l'avons également calculé à des fins de comparaison. Les fréquences de vibration interne du TNT, du RDX, de l'ONTA, du HMX et du TATB, calculées à l'aide de Gaussian, sont données en Annexe I.

Pour le RDX, nous avons choisi de représenter les contributions du réseau cristallin à l'aide de six fonctions d'Einstein données par la relation (37), associées aux fréquences mesurées expérimentalement dans [Rey-Lafon, 1973-b]. Le résultat du calcul de la capacité calorifique à volume constant est présenté sur la Figure 65.

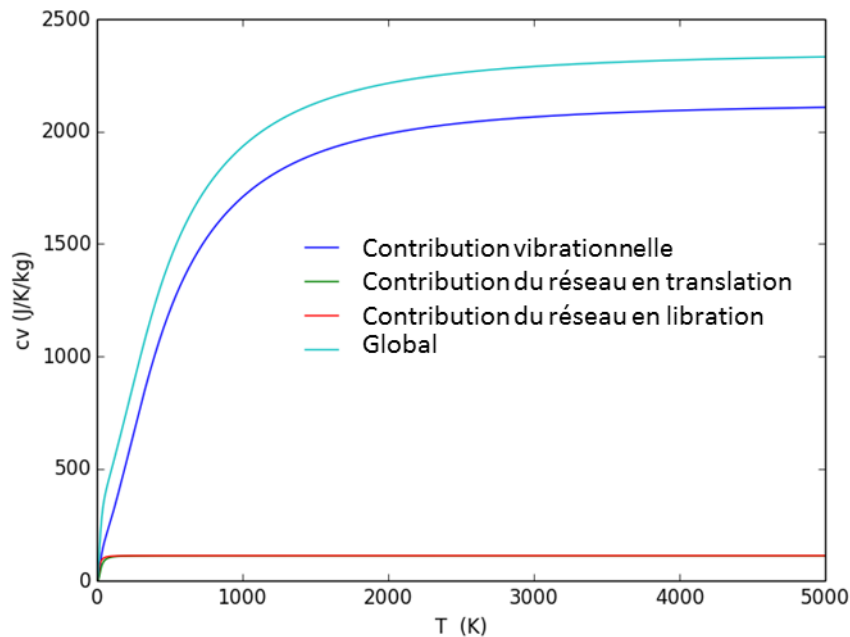
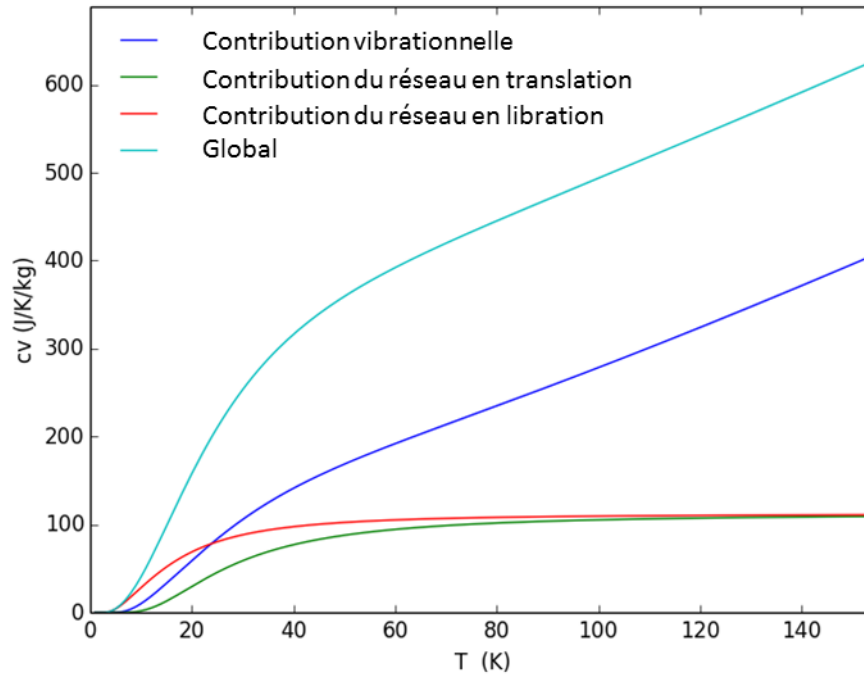


Figure 65 : c_v calculé pour le RDX

Comme cela a été mentionné précédemment, on remarque que les degrés de liberté associés au réseau cristallin sont saturés dès les basses températures, les contributions en translation et en libration étant *quasi* égales. La Figure 66 est un zoom sur cette zone de basse température. On note que dès 100 K, les modes de libration sont complètement saturés et que les modes de translation le sont à environ 95 %. Il est donc légitime de considérer que la contribution de ces degrés de liberté est constante quelle que soit la température, d'autant plus que lors des compressions par choc, la température est toujours théoriquement supérieure à la température ambiante. Cependant, étant donné que lors d'un calcul d'hydrodynamique rapide, il est possible que des températures basses soient atteintes arbitrairement dans certaines mailles, nous avons préféré une représentation donnant bien un c_v tendant vers 0 lorsque la température approche 0 K. Aussi pour les calculs de la capacité calorifique des autres explosifs, nous avons choisi arbitrairement de conserver les mêmes fréquences de vibrations du réseau cristallin que pour le RDX.

Figure 66 : c_v calculé pour le RDX, zoom sur les basses températures

Les calculs de c_v pour les différents explosifs sont donnés en Annexe II.

II.5.4 Comparaison avec les données disponibles et influence du choix des fréquences de vibration

Il existe assez peu de données disponibles concernant le calcul de la capacité calorifique en utilisant l'approche décrite dans le paragraphe précédent. Les seuls résultats concernent le HMX et le TATB.

La Figure 67 présente les différents calculs du c_v disponibles dans la littérature pour le HMX. On note des écarts importants avec celui déterminé par Goddard *et al.* en 1998 [Goddard, 1998]. La méthode employée par ces auteurs n'est pas la même que la nôtre. Ils ont effectué des calculs de dynamique moléculaire à partir d'un champ de force qu'ils ont construit à l'aide de calculs *ab initio*. Il est difficile de dire si l'une ou l'autre des approches est censée donner de meilleurs résultats, mais ceux que nous avons obtenus semblent en bon accord avec les données expérimentales, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. On peut également noter que T.D. Sewell et R. Menikoff ont utilisé les résultats de Goddard *et al.* pour établir une équation d'état complète du HMX. Ils notent une bonne correspondance entre leur modèle et les résultats expérimentaux de capacité calorifique à pression constante, particulièrement entre 0 et 100°C [Sewell, 2003]. Cependant, si on regarde de plus près le fit utilisé par ces auteurs, représenté en rouge sur la Figure 67, on note que celui-ci est plus proche de nos résultats de modélisation que des données de Goddard *et al.* sur cette plage de température.

Beaucoup plus récemment, Lin *et al.* ont calculé le c_v du HMX selon une méthode identique à celle que nous proposons, à partir de fréquences de vibration déterminées expérimentalement par spectrométrie [Lin, 2014]. On note un excellent accord entre les résultats de ces auteurs et notre modélisation.

Caractérisation des explosifs étudiés

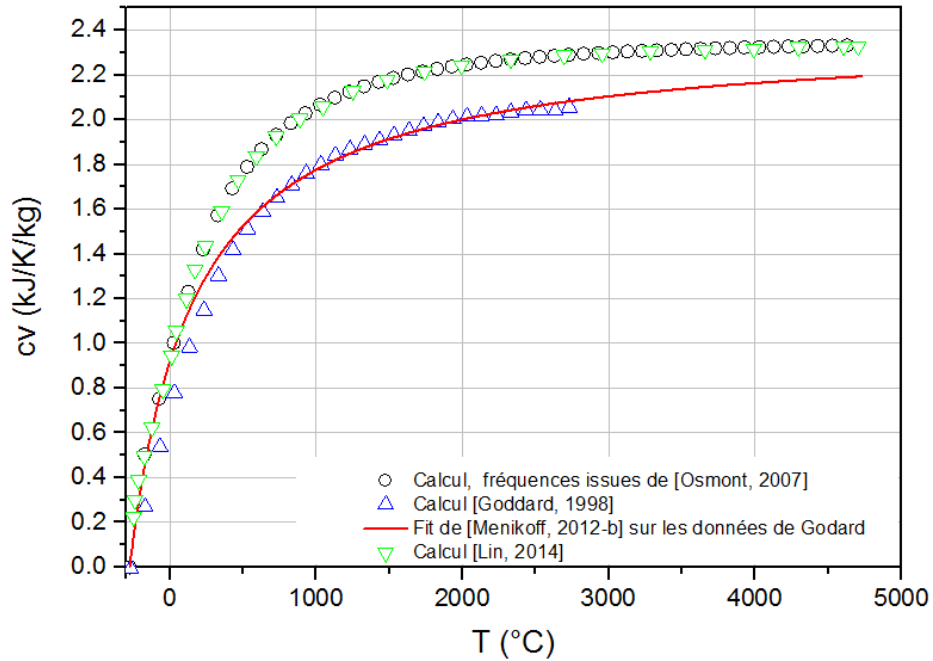


Figure 67 : c_v calculé pour le HMX, comparaison avec les données de la littérature

Plus récemment, R. Menikoff a abandonné l'utilisation des données issues de calculs de dynamique moléculaire pour modéliser la capacité calorifique à volume constant à partir des fréquences de vibrations et d'une méthode similaire à celle que nous avons utilisée ici [Menikoff, 2009-b]. A cette époque toutes les fréquences de vibrations internes n'avaient pas pu être calculées, c'est pourquoi Menikoff a complété les fréquences accessibles par le calcul par dix fréquences mesurées par spectrométrie Raman. La Figure 68 présente la modélisation de Menikoff et nos résultats pour le TATB. Les deux approches sont en excellent accord.

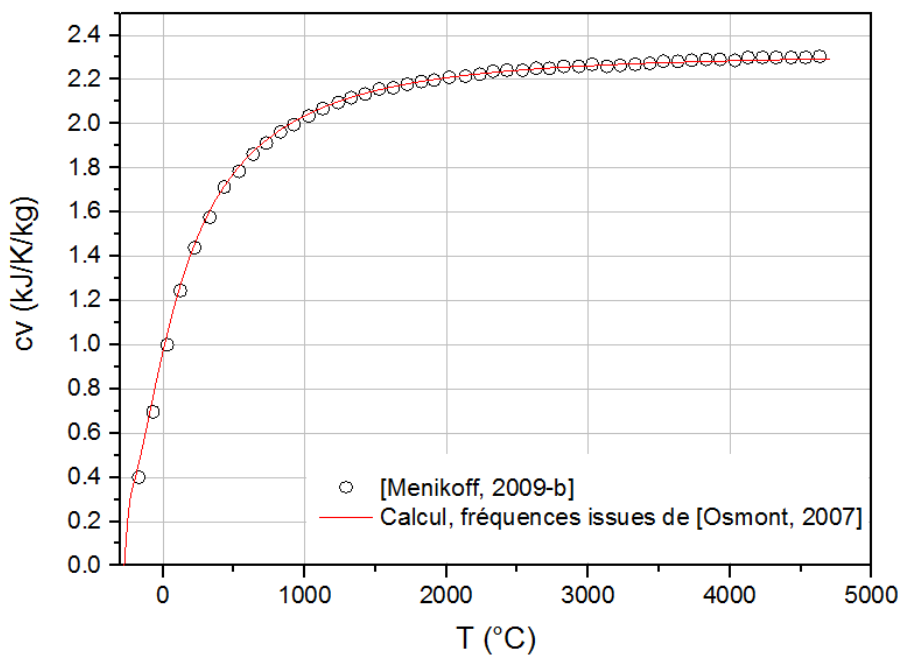


Figure 68 : c_v calculé pour le TATB, comparaison avec les données de la littérature

Enfin pour conclure, nous avons, lorsque cela était possible, évalué l'influence des hypothèses retenues pour déterminer les fréquences de vibration interne, sur le calcul de la capacité calorifique. Nous avons pour cela choisi le cas du RDX pour lequel nous disposons de deux jeux de fréquences de vibration différents :

- celles calculées dans [Osmont, 2007] et que nous avons retenues dans le cadre de cette thèse. Les fréquences de vibrations sont celles déterminées pour le RDX en phase gazeuse. Les calculs ont été réalisés par la méthode DFT B3LYP avec la base 6-31G(d,p) ;
- celles calculées dans [Shimojo, 2010]. Dans ce cas, les fréquences calculées sont celles du RDX solide dans sa phase β , soit celles d'une maille orthorhombique de huit molécules. La méthode DFT utilisée inclut une correction prenant en compte les liaisons de type Van der Waals entre les molécules dans la maille cristalline.

L'écart entre les capacités calorifiques calculées à partir de ces deux jeux de données est présenté sur la Figure 69. Si au premier abord les deux calculs semblent être en très bon accord, on note un écart relatif important à basse température. Cependant, cette valeur élevée est principalement due au fait que les valeurs de la capacité calorifique sont très faibles à ces températures. A partir de 200 K, l'écart descend à 2 % pour être toujours inférieur à 0,5 % au-dessus de 273 K. L'utilisation des fréquences de vibration déterminées en phase gazeuse, complétées par les contributions du réseau, est donc une bonne approche pour le calcul de la capacité calorifique à volume constant qui sera utilisée pour traiter des états de choc et de compression.

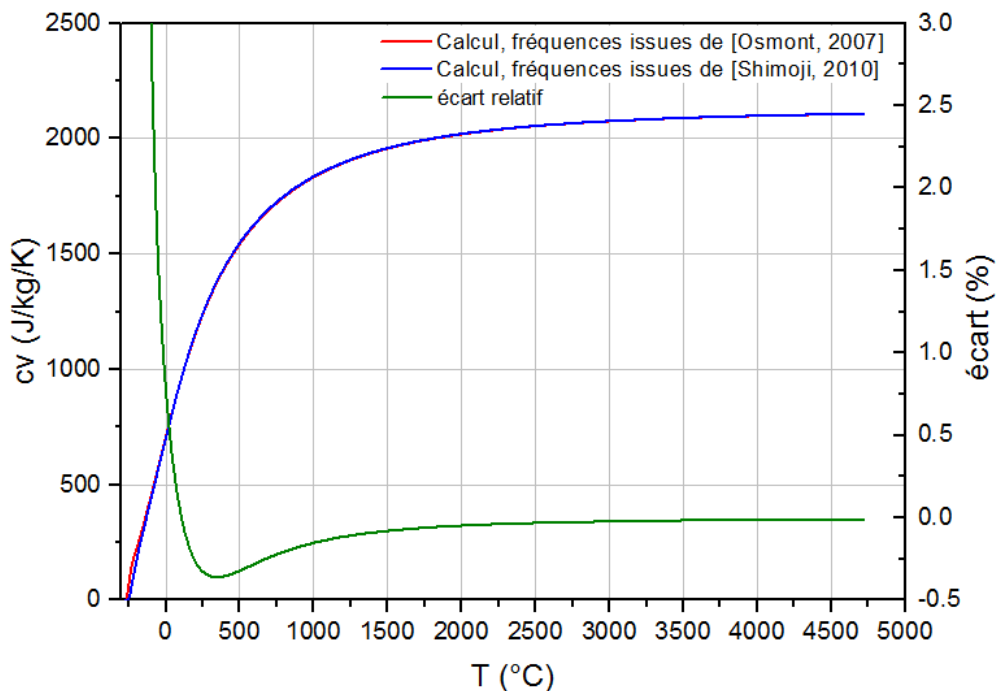


Figure 69 : Influence des fréquences de vibration sur le calcul du c_v du RDX

II.5.5 Validation par comparaison avec les données expérimentales

Comme cela a déjà été mentionné, il est difficile de valider les calculs présentés précédemment, la totalité des données expérimentales disponibles étant des valeurs de capacité

calorifique à pression constante. Cependant, nous pouvons en première approche évaluer l'écart entre le c_p et le c_v à l'aide de la formule (42) [Honig, 1999].

$$c_p - c_v = T v \alpha^2 K_T \quad (42)$$

Toutes ces grandeurs dépendent de la température. Si la connaissance de l'expression du coefficient de dilatation volumique et du volume massique en fonction de la température est acquise, il est beaucoup plus compliqué de connaître celle du module de compressibilité isotherme. Il faudrait par exemple pour cela effectuer plusieurs expérimentations de compression isotherme, comme celles présentées au paragraphe II.3.2, à des températures initiales différentes. Cela a par exemple été réalisé pour le HMX [Gump, 2005], mais uniquement pour trois températures différentes. C'est pourquoi nous nous contenterons ici d'effectuer les comparaisons aux alentours de la température ambiante, où la valeur de K_T est connue.

Les comparaisons entre le c_p déterminé à partir du calcul du c_v et de la formule (42) et les c_p expérimentaux sont données sur les figures suivantes. On note des écarts maxima de 5 % entre le calcul et les données expérimentales pour le TNT, l'ONTA et le HMX, et d'environ 2,5 % pour le RDX. Pour le TNT, le RDX et le HMX, ces écarts sont bien inférieurs aux écarts que l'on peut observer entre les différentes mesures. Pour l'ONTA, il est plus difficile de se prononcer étant donné qu'il n'existe qu'une seule donnée expérimentale dans la littérature. Ces résultats valident la méthode proposée pour calculer les capacités calorifiques des explosifs solides.

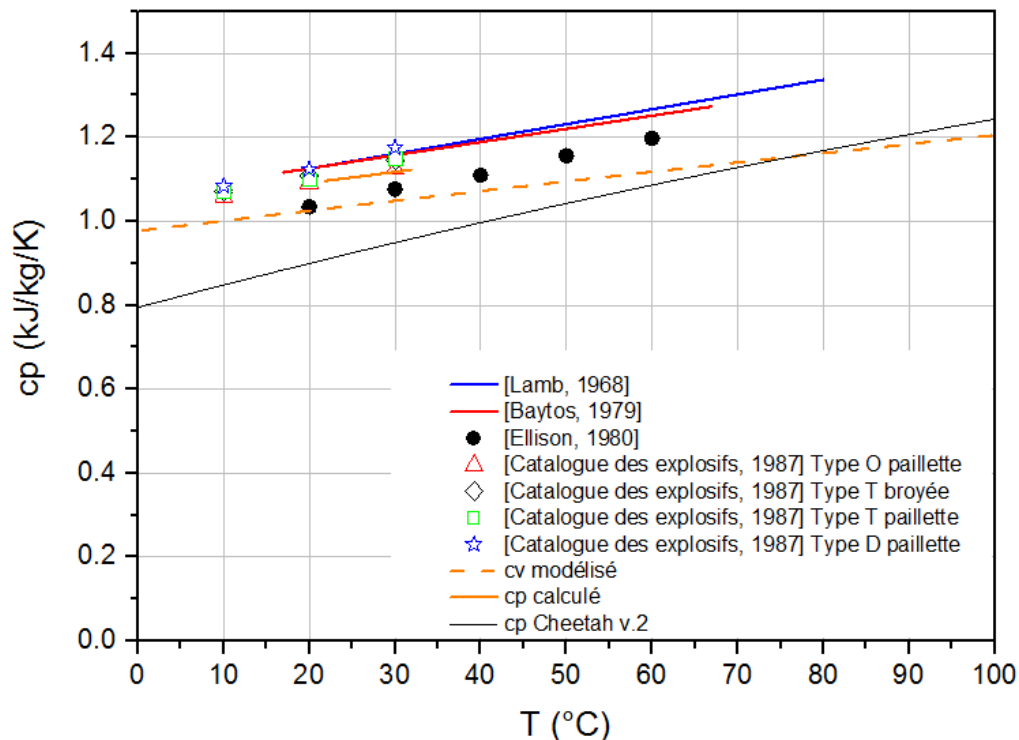


Figure 70 : c_p du TNT, comparaisons du calcul avec les données expérimentales

Modélisation de la capacité calorifique à volume constant

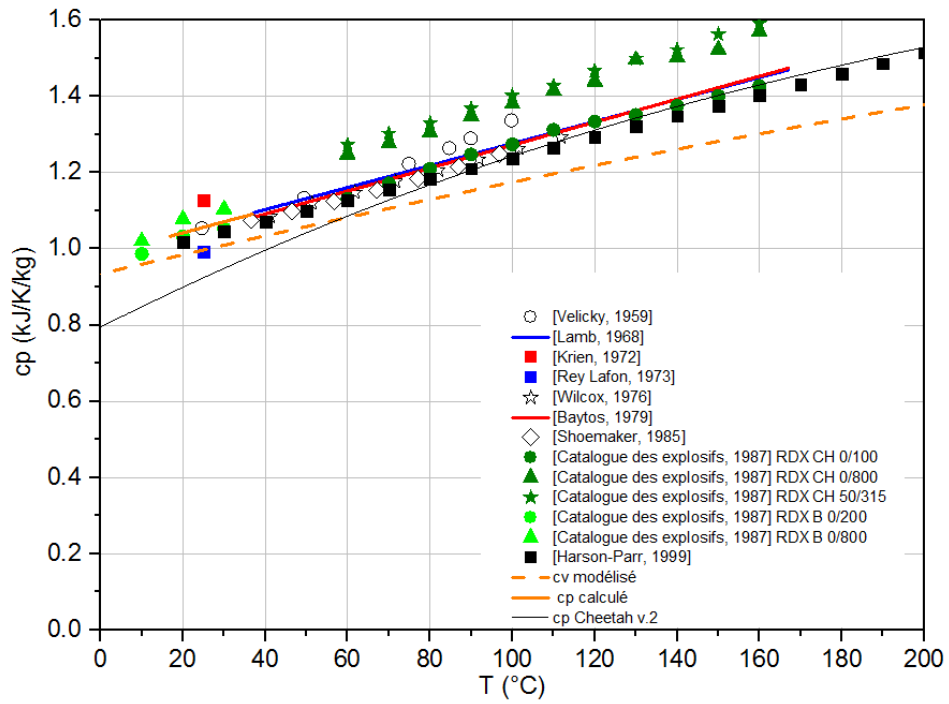


Figure 71 : c_p du RDX, comparaisons du calcul avec les données expérimentales

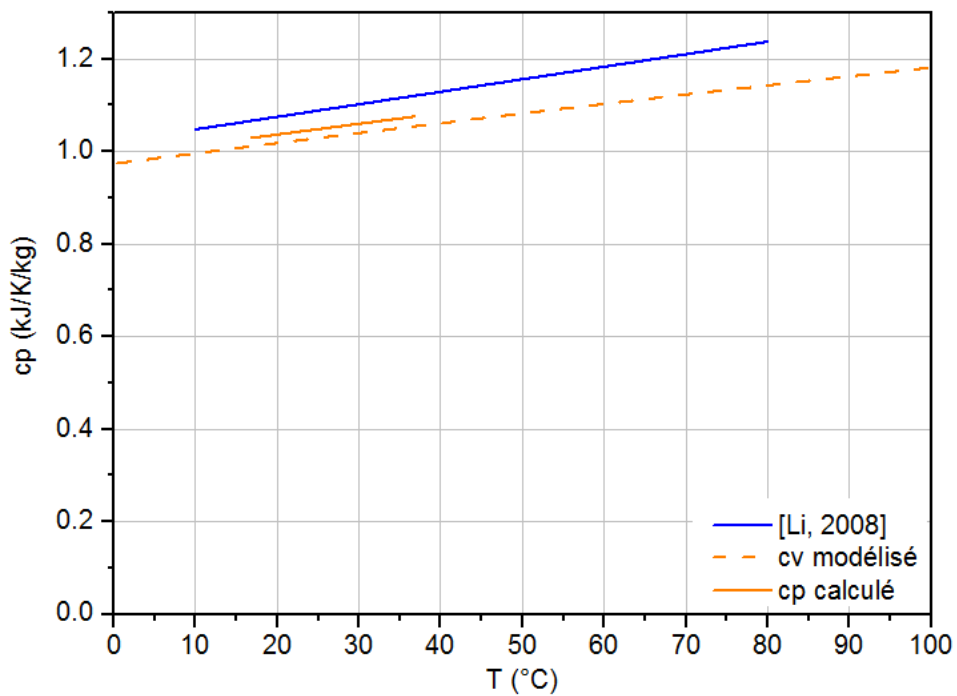
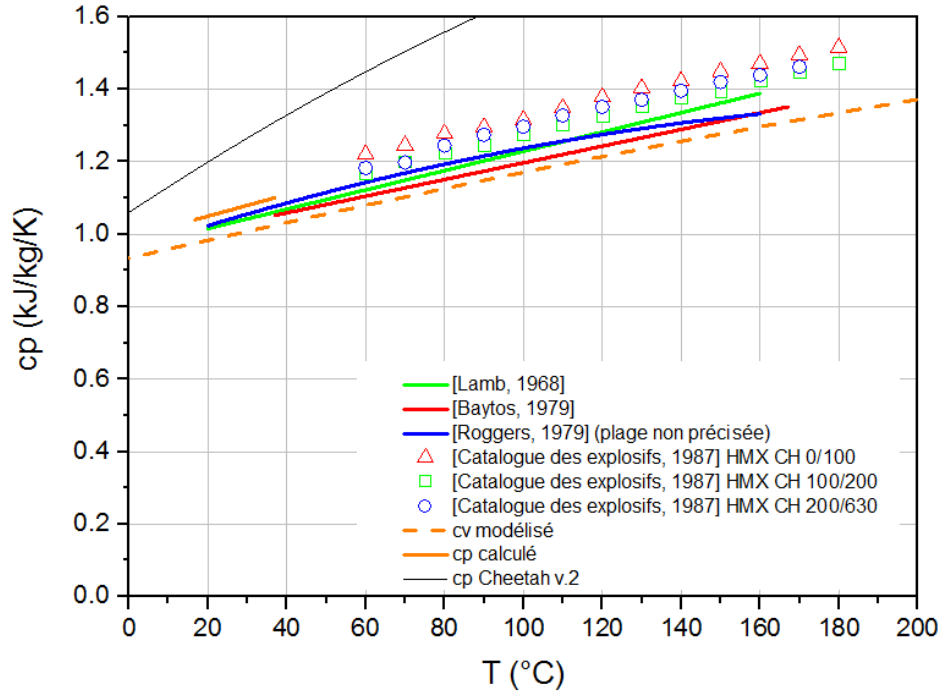


Figure 72 : c_p de l'ONTA, comparaisons du calcul avec les données expérimentales


 Figure 73 : c_p du HMX, comparaisons du calcul avec les données expérimentales

II.6 Détermination des autres coefficients thermodynamiques à l'état ambiant

A l'aide des données obtenues dans les paragraphes précédents, on peut calculer les coefficients thermodynamiques manquants : le coefficient de Gruneisen Γ , le module de compressibilité isentropique K_S et la célérité du son c_0 . Les formules (43) à (45) permettent de déterminer ces coefficients.

$$\Gamma = \frac{\alpha K_T v}{c_v} \quad (43)$$

$$K_S = K_T [1 + \alpha \Gamma T] \quad (44)$$

$$c_0 = \sqrt{K_S v} \quad (45)$$

Le Tableau 10 regroupe la totalité des grandeurs et coefficients thermodynamiques à l'état ambiant des quatre explosifs purs traités dans les paragraphes précédents.

Détermination des autres coefficients thermodynamiques à l'état ambiant

Tableau 10 : Récapitulatif des propriétés des explosifs purs à l'état ambiant

Donnée	TNT	RDX	ONTA	HMX
Formule brute	$C_7H_5N_3O_6$	$C_3H_6N_6O_6$	$C_2H_2N_4O_3$	$C_4H_8N_8O_8$
Masse volumique (kg/m ³)	1654	1806	1910	1905
Phase cristalline stable	Monoclinique	Orthorhombique	Triclinique	Monoclinique
Nombre de molécules/maille	8	8	8	2
Masse molaire M (g/mol)	227,13	222,13	130,06	296,17
Coefficient de dilatation volumique α (K ⁻¹)	$21 \cdot 10^{-5}$	$19 \cdot 10^{-5}$	$17,9 \cdot 10^{-5}$	$18,9 \cdot 10^{-5}$
Capacité calorifique à volume constant c_v (J/K/kg)	1039,76	1000,39	1031,43	963,44
Coefficient de Gruneisen Γ	1,20	1,05	0,35	1,28
Module de compressibilité isotherme K_T (GPa)	9,8	10,0	3,9	12,4
Module de compressibilité isentropique K_S (GPa)	10,5	10,6	3,97	13,3
Célérité du son c_0 (m/s)	2519,6	2422,7	1441,7	2642,3

Il n'existe, à notre connaissance, pas de mesure directe de la célérité du son dans le RDX, l'ONTA et le HMX. Cela est principalement lié à la difficulté de disposer d'échantillons sous une forme adéquate pour effectuer des mesures ultrasonores par exemple. En considérant ces explosifs sous forme granulaire, il est nécessaire d'y ajouter une part de liant plastique pour assurer la cohésion lors de la compression. La mesure de vitesse du son ne correspond donc pas au matériau pur. Il est également possible de réaliser des mesures sur des monocristaux, par exemple à l'aide de méthodes photo-acoustiques [Johnson, 2011], mais dans ce cas, les vitesses mesurées dépendent de l'orientation du cristal, de la fréquence considérée et il est difficile de comparer ces résultats à une vitesse du son « macroscopique ».

Pour le TNT au contraire, des mesures de vitesse du son sont disponibles dans la littérature, pour des échantillons de différentes masses volumiques. Obtenues par mesures ultrasonores, on dispose des vitesses longitudinale c_l et transversale c_t , à partir desquelles on remonte à la vitesse du son globale souvent nommée c_b pour « bulk velocity », à partir de la relation (46).

$$c_b = \sqrt{c_l^2 - \frac{4}{3}c_s^2} \quad (46)$$

Les données disponibles sont regroupées dans le Tableau 11. Si on trace ces dernières en fonction de la densité et qu'on y ajoute la vitesse du son pour le TNT à densité théorique maximale établie à partir des autres coefficients thermodynamiques, on note un bon accord, au moins qualitatif, sur ce paramètre, comme on peut le voir sur la Figure 74.

Tableau 11 : Vitesse du son dans le TNT

Masse volumique (kg/m ³)	c_l (m/s)	c_t (m/s)	c_b (m/s)	Source
1624	2480	1340	1940	[Marsh, 1980]
1630	2680	1350	2180	[Olinger, 1978-b]
1635	2586	1330	2080	[Ramsay, 1965]
1645	2800	1380	2300	[Wasley, 1966]

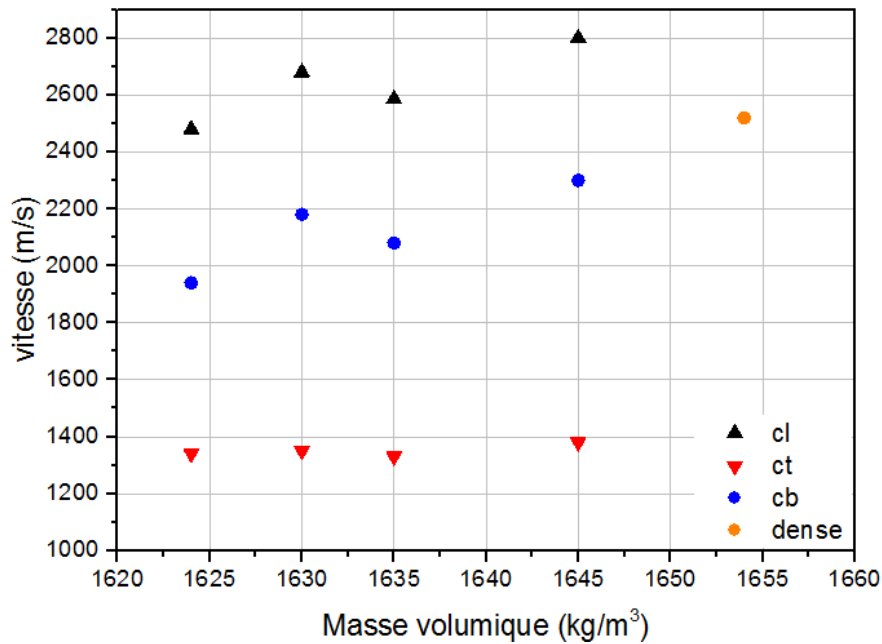


Figure 74 : Vitesse du son dans le TNT

II.7 Vers une équation d'état complète pour les explosifs purs

A l'aide des paramètres déterminés dans les paragraphes précédents, et surtout de la modélisation de la capacité calorifique à volume constant, nous avons choisi d'établir une équation d'état complète pour les quatre explosifs purs qui font l'objet de ce chapitre. Les équations d'état présentées dans le paragraphe I.4.2, et classiquement utilisées pour décrire les explosifs solides, présentent souvent le désavantage de considérer une capacité calorifique constante, ou dépendant linéairement de l'entropie. Dans le premier cas, si on choisit comme donnée la valeur du c_v à l'état ambiant, on le sous-estime largement lorsqu'on monte en température. Dans le second, le c_v n'étant pas borné, on finit par le surestimer de façon conséquente à haute température. Ces hypothèses peuvent avoir des conséquences dans un calcul d'hydrodynamique rapide, notamment si on se sert de la grandeur qu'est la température, par exemple pour :

- l'intégrer comme variable pilotant la cinétique, comme dans le modèle WSD(T),
- calculer l'équilibre entre la phase solide non réagi et les produits de réaction gazeux, comme dans le cas de l'équilibre (P-T) du modèle Lee-Tarver.

Nous avons choisi de nous appuyer sur les travaux conséquents de R. Menikoff et de ses co-auteurs sur les équations d'états des explosifs. Nous appellerons donc cette formulation « équation d'état de Menikoff » dans la suite de ce mémoire.

II.7.1 Equation d'état de Menikoff, formulation générale

Les travaux de Menikoff, principalement réalisés à partir du début des années 2000, s'appuient sur une approche plus ancienne. Dès 1974, D.B. Hayes fait le choix d'utiliser une description empirique de l'énergie libre d'Helmholtz Ψ pour bâtir une équation d'état complète. Cette grandeur étant un potentiel thermodynamique, l'équation d'état ainsi obtenue est dite thermodynamiquement consistante, car elle satisfait aux différentes relations de compatibilité évoquées au paragraphe I.4.2. Si cette approche, généralement appelée « équation d'état de Hayes », a initialement été utilisée pour une description du chlorure de potassium sous choc [Hayes, 1974], elle a été adoptée pour les explosifs deux ans plus tard, notamment pour le PBX 9404 [Hayes, 1976] et le HNS (hexanitrostilbène) [Sheffield, 1976]. Plus de 25 ans plus tard, Sewell et Menikoff reprennent cette approche en modifiant notamment la forme retenue pour l'expression de la capacité calorifique à volume constant, afin d'établir une équation d'état pour le HMX, sous la forme actuelle de l'équation d'état de Menikoff [Sewell, 2003]. Depuis, on peut noter que cette approche a été adoptée pour deux explosifs comprimés, l'un à base de HMX, le seconde à base de TATB, respectivement le PBX 9501 [Menikoff, 2012-b] et le PBX 9502 [Menikoff, 2009-b].

La première hypothèse de l'équation d'état de Menikoff est que le coefficient de Gruneisen Γ ne dépend que du volume massique v . Nous avons vu dans le paragraphe I.4.2.2 que cette hypothèse trouve sa justification dans le modèle établi par Debye en considérant des vibrations *quasi* harmoniques d'un réseau cubique d'atomes constituant la matière. Ces vibrations sont représentées par un ensemble d'oscillateurs harmoniques d'énergie $h\nu_i$. Dans l'hypothèse *quasi* harmonique, les fréquences de vibrations ne dépendent que du volume massique. Dans le modèle de Debye, ces fréquences sont bornées et amènent à définir trois températures de Debye sous la forme :

$$\theta_{D,1-3} = \frac{h\nu_{D,1-3}}{k_B} \quad (47)$$

Menikoff ne considère qu'une seule température de Debye. Le coefficient de Gruneisen représente l'anharmonicité des vibrations du réseau cristallin et est obtenu à partir de la température de Debye grâce à la relation :

$$\Gamma(v) = - \frac{d \log \theta_D(v)}{d \log v} \quad (48)$$

Dans cette approche, l'énergie libre se décompose en la somme d'une contribution froide $\Psi_0(v)$ du réseau cristallin statique et d'une contribution thermique sous la forme :

$$\psi_{th}(v, T) = \frac{RT}{M} \left[\frac{9}{8} \frac{\theta_D(v)}{T} - f \left(\frac{\theta_D(v)}{T} \right) + S \log \left(1 - e^{-\frac{\theta_D(v)}{T}} \right) \right] \quad (49)$$

avec

$$f(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy.$$

Par intégration de l'expression du coefficient de Gruneisen $\Gamma = v \left(\frac{\partial P}{\partial e} \right)_v$, l'hypothèse $\Gamma = \Gamma(v)$ conduit à la forme de Mie-Gruneisen, donnée par l'équation (32) que nous rappellerons ici :

$$P = P^*(v) + \frac{\Gamma(v)}{v} [e - e^*(v)].$$

Cette forme est invariante par changement de courbe de référence. Ainsi, le choix d'une compression isentropique permet de démontrer, en utilisant le premier principe de la thermodynamique, que le potentiel $e(v,s)$ se met sous la forme :

$$e(v,s) = e^*(v) + \phi(s)\theta_D(v) \quad (50)$$

où θ_D s'obtient par intégration de la relation (48) et se met sous la forme :

$$\theta_D(v) = \theta_{D0} e^{-\int_{v_0}^v \frac{\Gamma}{v} dv}. \quad (51)$$

Les lois d'état $P(v,s)$ et $T(v,s)$ s'en déduisent à partir des dérivées premières. Le choix d'une compression à 0 K comme courbe de référence, qui est à la fois isentropique et isotherme, permet de mettre les lois d'état $e(v,T)$ et $P(v,T)$ sous les formes :

$$e(v,T) = e_c(v) + e_{th}(v,T) \quad \text{avec} \quad e_{th}(v,T) = \int_0^T c_v \left(\frac{T}{\theta_D(v)} \right) dT \quad (52)$$

$$P(v,T) = P_c(v) + P_{th}(v,T) \quad \text{avec} \quad P_{th}(v,T) = \frac{\Gamma(v)}{v} e_{th}(v,T) \quad (53)$$

où les courbes de compression $e_c(v)$ et $P_c(v)$, dites froides, sont reliées par la relation :

$$P_c(v) = - \frac{de_c(v)}{dv}. \quad (54)$$

Il s'agit là des formes générales des lois d'état $e(v,T)$ et $P(v,T)$ dans l'hypothèse $\Gamma = \Gamma(v)$. Pour définir complètement une équation d'état, il faut se donner les fonctions $e_c(v)$, $\Gamma(v)$ et $c_v(T/\theta_D)$.

Dans son formalisme, Menikoff choisit de modéliser la courbe de compression froide par une équation de Birch-Murnaghan. Cette dernière, proposée par F. Birch [Birch, 1947] à partir des travaux de F.D. Murnaghan [Murnaghan, 1937], repose sur un développement de Taylor de l'énergie libre au troisième ordre en fonction de la déformation eulérienne d'un cristal élastique en compression hydrostatique défini par la relation :

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{v}{v_c} \right)^{-2/3} - 1 \right]. \quad (55)$$

Dans cette expression, v_c représente le volume spécifique à pression et température nulles. En notant K_c le module de compressibilité isotherme à 0 K, l'énergie libre se met sous la forme :

$$\psi = \frac{9}{2} v_c K_c \left(f^2 + \frac{2}{3} \xi f^3 + \dots \right). \quad (56)$$

La pression froide se déduit alors en intégrant l'énergie libre à température constante :

$$P_c = 3K_c(1 + 2f)^{5/2}(f + \xi f^2 + \dots). \quad (57)$$

En se basant sur de nombreuses données de compressibilité, les auteurs ont déterminé une valeur fixe de ξ sous la forme (58), où K_c' est la dérivée première du module de compressibilité isotherme à 0 K [Birch, 1978].

$$\xi = \frac{3}{2}(K_c' - 4) \quad (58)$$

Les formes de la pression et de l'énergie froides peuvent alors s'écrire sous les formes couramment utilisées aujourd'hui :

$$P_c(v) = \frac{3}{2} K_c \left(\left(\frac{v}{v_c} \right)^{-7/3} - \left(\frac{v}{v_c} \right)^{-5/3} \right) \left[1 + \frac{3}{4} (K_c' - 4) \left(\left(\frac{v}{v_c} \right)^{-2/3} - 1 \right) \right] \quad (59)$$

$$e_c(v) = e_{c0} + \frac{9}{16} v_c K_c \left(\left(\frac{v}{v_c} \right)^{2/3} - 1 \right)^2 \left[6 + K_c' \left(\left(\frac{v}{v_c} \right)^{2/3} - 1 \right) - 4 \left(\frac{v}{v_c} \right)^{2/3} \right]. \quad (60)$$

Une fois ces formes retenues pour la compression froide, Menikoff choisit de modéliser le coefficient de Gruneisen par la relation :

$$\Gamma(v) = a + b \frac{v}{v_c} \quad (61)$$

La température de Debye se déduit alors par intégration à l'aide de la relation (51) :

$$\theta(v) = \theta_c \left(\frac{v_c}{v} \right)^a e^{b(1 - \frac{v}{v_c})}. \quad (62)$$

La température θ_c est une température de référence fixée à 1 K. Enfin, Menikoff exprime la capacité calorifique à volume constant sous la forme (63), ce qui permet d'avoir un c_v nul à 0 K, et borné lorsque la température tend vers l'infini.

$$c_v \left(\frac{T}{\theta(v)} \right) = \frac{\left(\frac{T}{\theta(v)} \right)^3}{C_0 + C_1 \left(\frac{T}{\theta(v)} \right) + C_2 \left(\frac{T}{\theta(v)} \right)^2 + C_3 \left(\frac{T}{\theta(v)} \right)^3} \quad (63)$$

II.7.2 Application aux explosifs purs

Nous avons utilisé les données de compression isotherme présentées au paragraphe II.3.4 pour établir une équation d'état (EOS, *Equation Of State* en anglais) complète, selon le formalisme proposé par Menikoff, pour chaque explosif pur. Sans connaissance particulière sur la variation du coefficient de Gruneisen, nous avons considéré que le coefficient a de la formule

(61) était nul. Cette hypothèse est également retenue par Menikoff dans ces travaux sur le PBX 9501 et le PBX 9502. Nous avons ensuite procédé de manière itérative :

- à la première itération, nous considérons que $v_c=v_0$ et donc que $b=\Gamma_0$,
- un programme permet de caler l'équation d'état sur des données expérimentales, en déterminant les paramètres v_c , K_c et K_c' de la relation (59),
- une nouvelle valeur de b est déterminée et le calcul est relancé.

Quel que soit l'explosif considéré, la détermination des paramètres n'évolue plus au bout de six itérations. Nous pouvons noter également que Menikoff a rencontré quelques problèmes pour calibrer ses c_v à partir de la modélisation présentée au paragraphe II.5.3, la forme mathématique retenue (relation (63)) ne permettant pas de retranscrire parfaitement le comportement à basse température. Afin de pallier ce problème, et considérant que les données à basse température sont de toutes façons sujettes à caution étant donné que les fréquences de vibration les plus basses sont mal connues, nous avons choisi de calibrer la capacité calorifique à volume constant à partir de 150 K et non pas à partir de 0 K. Le « fit » ainsi obtenu correspond mieux au c_v modélisé, notamment aux alentours de la température ambiante. Dans ce cas, le coefficient C_0 de la relation (63) ne possède plus aucune influence sur le calibrage. Nous avons donc choisi de le prendre nul.

Concernant le choix des données expérimentales à utiliser, un point important est à noter. Comme cela est précisé dans [Peiris ; 2008], la prise en compte des incertitudes expérimentales, notamment sur la mesure du volume, est un paramètre essentiel. En effet, classiquement lors des expérimentations de compression isotherme, plus le volume à mesurer est faible, plus l'incertitude associée à cette mesure est importante. Cependant, les incertitudes expérimentales ne sont généralement pas données dans la littérature. Néanmoins, dans l'essentiel des articles disponibles, les données expérimentales sont fitées par l'une des fonctions $P(v)$ données dans le Tableau 7, en prenant en compte ces incertitudes. Nous avons donc choisi de construire nos équations d'état non pas à partir des données expérimentales brutes mais à partir des relations mathématiques issues de ces dernières. Une fois les équations d'état déterminées, nous avons calculé les états de choc accessibles à partir de ces dernières, afin de les comparer avec les données de polaires de choc expérimentales.

Pour le TNT, étant donné les écarts importants qui existent entre les différents jeux de données au-dessus de 4 GPa, nous avons choisi de déterminer l'équation d'état de Menikoff jusqu'à 4 GPa à partir des données de [Bowden, 2014] et d'extrapoler cette dernière pour des pressions supérieures. Les résultats sont présentés sur la Figure 75. Concernant les compressions isothermes, on note un bon accord entre l'équation d'état et les données expérimentales, du moins jusqu'à 10 GPa environ. Au-delà, les points expérimentaux de [Stevens, 2008] s'éloignent des résultats de l'EOS, ce qui n'est pas aberrant lorsque l'on considère les écarts entre les données disponibles. Néanmoins, on note un bon accord entre la courbe d'Hugoniot établie à partir de notre EOS et les points de polaires de [Dattelbaum, 2014] (hexagones bleus sur la figure), qui sont les seuls disponibles sur du TNT comprimé au-dessus 5 GPa.

Vers une équation d'état complète pour les explosifs purs

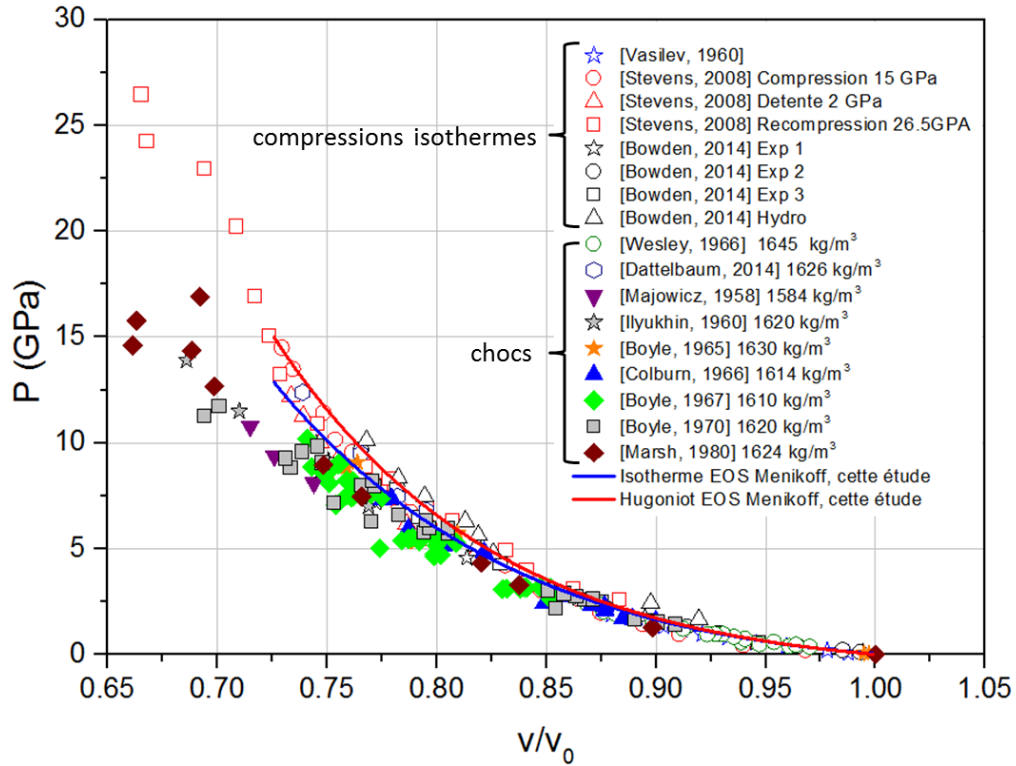


Figure 75 : Equation d'état du TNT, comparaison avec les données de la littérature

Pour le RDX, nous avons choisi d'utiliser les données expérimentales issues de [Yoo, 1998], car ce sont celles qui couvrent la plus grande gamme de pression, tout en étant cohérentes avec les autres données disponibles. Les résultats sont présentés sur la Figure 76. Etant donné que la cinétique de changement de phase cristalline du RDX sous choc est encore mal maîtrisée, et que la variation de volume associée à ce changement de phase est relativement faible, nous avons fait le choix de déterminer une équation d'état « moyenne », permettant de retranscrire le comportement des deux phases. Les états issus de l'EOS sont en bon accord avec les compressions isothermes expérimentales. Pour la compression par choc, même si on peut observer des écarts de l'ordre de 5 % entre le calcul de l'EOS et les résultats expérimentaux des polaires de choc pour les hautes pressions, la représentation des états d'Hugoniot par l'EOS est jugée satisfaisante.

Caractérisation des explosifs étudiés

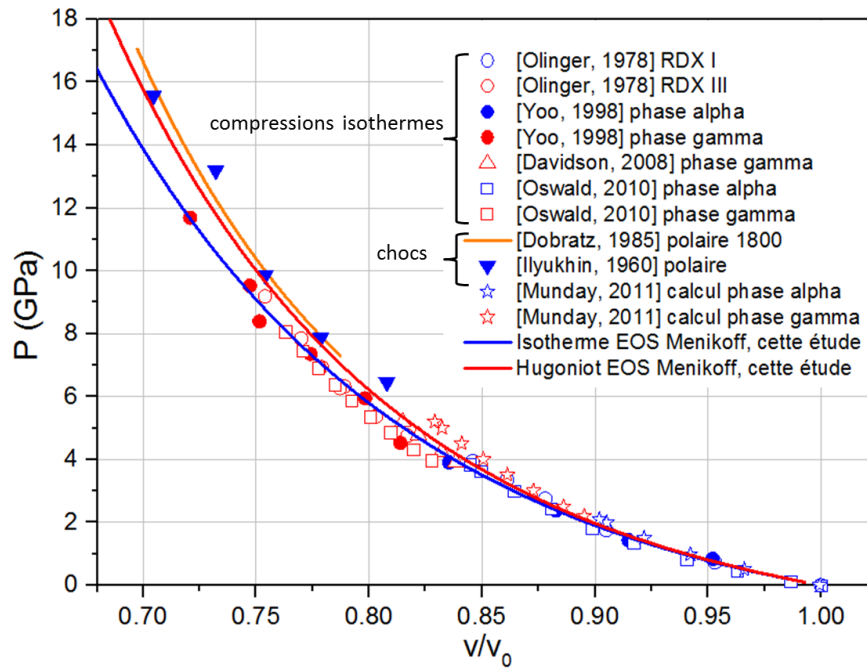


Figure 76 : Equation d'état du RDX, comparaison avec les données de la littérature

Pour l'ONTA, nous avons utilisé les seules données disponibles dans la littérature qui sont celles de [Zaug, 2015]. Les résultats sont présentés sur la Figure 77. Il n'existe aucune donnée de polaire de choc pour évaluer la pertinence de notre EOS et sa capacité à déterminer les points de l'Hugoniot. On peut cependant noter que pour l'ONTA, l'écart entre une compression isotherme et une compression par choc est assez faible (inférieur à 10 % en pression) pour des pressions de l'ordre de 20 GPa. Cet écart est plus important pour les autres explosifs (plutôt de l'ordre de 15 % à 15 GPa). Cela s'explique essentiellement par la faible valeur du coefficient de Gruneisen de l'ONTA.

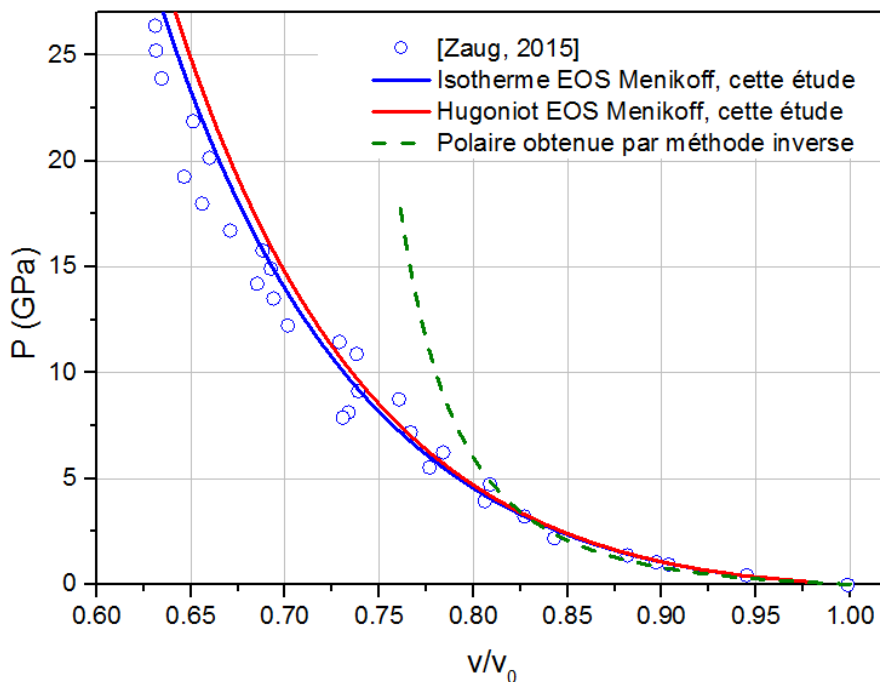


Figure 77 : Equation d'état de l'ONTA, comparaison avec les données de la littérature

Pour le HMX enfin, nous avons choisi d'utiliser les données expérimentales de [Yoo, 1999] car une nouvelle fois, ce sont celles qui couvrent la plus grande gamme de pressions. Les résultats sont présentés sur la Figure 78. En ce qui concerne la compression isotherme, on note un bon accord entre l'EOS et les données expérimentales de [Yoo, 1999] et de [Olinger, 1978]. A bas niveau, on note des écarts avec les données de [Gump, 2005], ce que cet auteur attribue à la pureté du HMX considéré, comme nous l'avons expliqué au paragraphe II.3.4.4. Concernant les états sous choc, on note un très bon accord entre les points d'Hugoniot calculés et les données de polaires de chocs issues du HMX comprimé de [Marsh, 1980] et de [Yoo, 1999]. On observe des écarts avec les données concernant le HMX monocristal de [Marsh, 1980], qui, comme nous l'avons expliqué, peuvent être liées à la possible anisotropie des résultats lorsque l'on considère des monocristaux [Yoo, 1999].

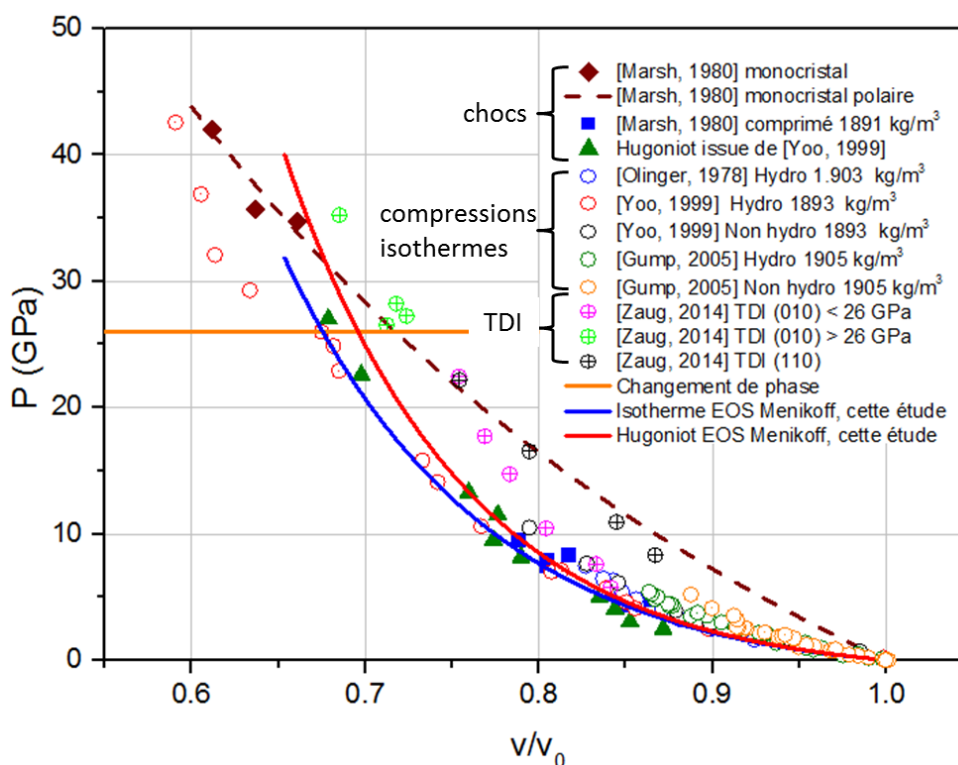


Figure 78 : Equation d'état du HMX, comparaison avec les données de la littérature

Le récapitulatif des paramètres des équations d'état pour les explosifs purs sont donnés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Coefficients de l'équation d'état de Menikoff pour les explosifs purs

Coefficient	TNT (comprimé)	RDX	ONTA	HMX
θ_c (K)	1	1	1	1
C_1 (K.kg/J)	22,83079	27,58138	18,27989	29,44534
C_2 (K.kg/J)	0,083584	0,082863	0,087674	0,089325
C_3 (K.kg/J)	0,000416	0,000407	0,000456	0,000405
v_c (m ³ /kg)	$5,88247.10^{-4}$	$5,43281.10^{-4}$	$5,12627.10^{-4}$	$5,13023.10^{-4}$
b	1,168	1,030	0,343	1,251
K_c (GPa)	12,2	14,9	5,97	15,9
K_c'	9,98	6,04	17,5	9,24

II.7.3 Construction de polaires de choc « universelles » et validation

II.7.3.1 Définition des polaires de choc universelles

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, le principal inconvénient associé aux polaires de choc est qu'elles ne couvrent généralement qu'une petite gamme de pression. C'est pourquoi lorsque l'on en effectue des extrapolations et qu'on les compare entre elles, nous obtenons des résultats qui peuvent être différents. De plus, à haut niveau, il n'est pas toujours aisé de déterminer si un éventuel début de réaction a pu influencer la mesure. Les compressions isothermes permettent de passer outre ces considérations. Nous avons donc choisi d'utiliser les courbes d'Hugoniot, déterminées dans le paragraphe II.7.2 à l'aide de l'équation d'état de Menikoff, pour établir des polaires de choc pour chaque explosif pur, en calculant les paramètres c_0 et s de la relation $D = c_0 + su$.

Pour le TNT comprimé, le RDX et le HMX, il est possible d'obtenir une unique relation couvrant toute la gamme de pression disponible. Pour l'ONTA au contraire, il n'est pas possible de définir une polaire de choc unique, comme on peut le voir sur la Figure 79. Cela vient du fait que l'ONTA est un matériau que l'on pourrait qualifier de « mou », caractérisé par un module de compressibilité isotherme et un coefficient de Gruneisen très faibles par rapport aux autres explosifs. Nous avons donc choisi de définir le comportement sous choc de l'ONTA par deux polaires de choc, l'une dite « basse » permettant de parcourir la gamme de pression 0-10 GPa, l'autre, dit « haute », pour les pressions supérieures.

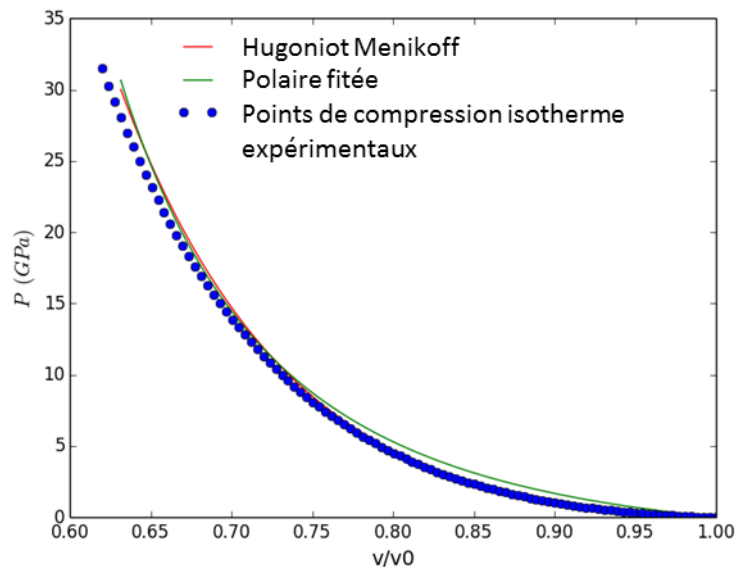


Figure 79 : Détermination d'une polaire de choc universelle de l'ONTA

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe II.3.4.1, le TNT présente une grande différence de comportement, suivant que l'on considère un échantillon qui a été obtenu par compression ou par coulée. Comme il n'existe aucune donnée de compression isotherme sur un échantillon de TNT coulé-fondu, la polaire de choc universelle que nous définissons est celle du TNT comprimé. Pour les validations des paragraphes suivants, nous avons choisi d'utiliser une polaire de choc issue de la littérature pour le TNT coulé. Il s'agit de celle de [Boyle, 1970], car c'est celle qui couvre la plus grande plage de pressions, tout en étant cohérente avec les données expérimentales issues de [Ilyukhin, 1960] et de [Marsh, 1980].

Les coefficients des polaires de choc ainsi déterminées sont données dans le Tableau 13.

Vers une équation d'état complète pour les explosifs purs

Tableau 13 : Paramètres des polaires de choc universelles pour les explosifs purs

Explosif	c_0 (m/s)	s
TNT coulé	2987	1,363
TNT comprimé	2741	1,921
RDX	2792	1,622
ONTA (basse)	2078	2,020
ONTA (haute)	2559	1,656
HMX	2830	1,983

II.7.3.2 Validation

Afin de valider les polaires de choc des explosifs purs présentées dans le paragraphe précédent, nous avons utilisé ces dernières pour établir des polaires de mélange et les comparer avec différents résultats expérimentaux disponibles. Les polaires de mélange ont été obtenues à l'aide de l'outil MUPHINS (MULTIPHase INert Shocks) qui est basé sur les relations de Rankine-Hugoniot multiphasiques pour un milieu en équilibre mécanique (pression et vitesse), mais en déséquilibre de température [Saurel, 2007]. Ces relations sont abordées plus en détail dans le paragraphe IV.2.1.2 Les comparaisons expériences-calcul ont d'abord été réalisées sur 19 compositions composites à base de RDX, de HMX, d'ONTA, de perchlorate d'ammonium (PA) et de différents liants, énergétiques ou inertes. La Figure 80 présente les données expérimentales disponibles pour le PBXN-111, un explosif à base d'HMX, de PA, d'aluminium et de liant, ainsi que les données obtenues en France sur une composition équivalente, à l'aide la méthode expérimentale décrite dans [Andriot, 1993]. On note un bon accord entre la polaire de mélange obtenue à partir de la polaire universelle du RDX et les résultats expérimentaux. Cet accord pourrait certainement être amélioré en effectuant la même démarche pour obtenir une polaire universelle du perchlorate d'ammonium.

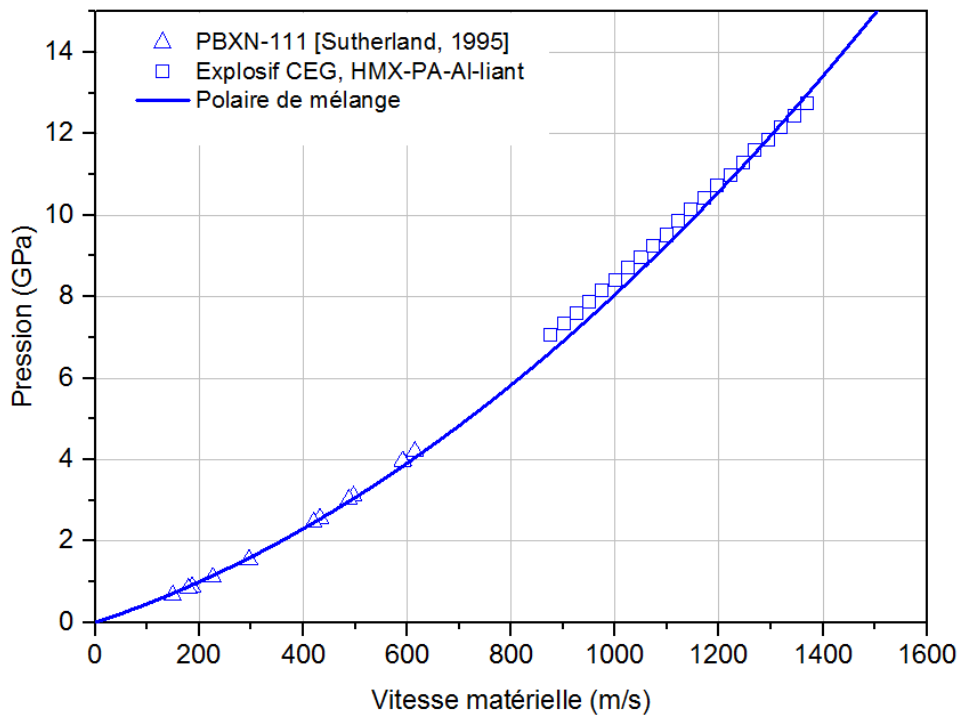


Figure 80 : Polaire de choc du PBXN-111

Caractérisation des explosifs étudiés

Le Tableau 14 présente les écarts existants entre les polaires de mélange et les résultats expérimentaux. L'écart relatif calculé pour chaque point de mesure u , est l'écart entre la valeur mesurée pour la vitesse de choc D et celle déterminée par les relations de mélange. Ces derniers sont globalement très satisfaisants et apportent une validation aux polaires de choc universelles que nous avons proposées pour le RDX, l'ONTA et le HMX, ainsi qu'à la méthode de calcul des polaires de mélange de l'outil MUPHINS.

Tableau 14 : Ecart entre les polaires de choc de mélange et les résultats expérimentaux pour 19 explosifs composites

Composition	Ecart relatif moyen (%)	Ecart type des écarts relatifs (%)	Composition	Ecart relatif moyen (%)	Ecart type des écarts relatifs (%)
	Compositions RDX-liant			Compositions HMX-liant	
R1	6,8	5,6	H1	-2,4	6,1
R2	-2,4	6,1	H2	2,1	6,6
R3	1,0	4,4	H3	-1,1	7,7
R4 ^a	-0,8	-	H4	5,0	5,7
	Compositions ONTA-liant		H5	-6,1	6,1
O1	-11,7	5,8	H6	-3,3	5,7
O2	-3,1	3,9	H7	2,6	4,0
	Composition RDX-Al-liant			Compositions HMX-ONTA-liant	
RA1	7,9	7,3	HO1	-0,1	8,7
	Composition HMX-Al-liant		HO2	-2,5	5,1
HA1	-1,6	8,4		Composition HMX-PA-Al-liant	
	Composition RDX-ONTA-Al-liant		HPA1 ^b	-0,4	3,0
ROA1	0,3	5,6	HPA1 ^a	-2,8	-

^a L'écart type de l'écart n'est pas indiqué car il a été calculé à partir de la relation $D=c_0+s.u$ et pas à partir de points expérimentaux.

^b Ecart par rapport aux données issues de [Sutherland, 1995].

II.7.3.3 Cas particulier du TNT

Le TNT est un cas particulier, de par les différences de comportement qu'il peut présenter en fonction de la façon dont il a été formulé. Bien que les explosifs à base de TNT aient été largement utilisés dans les munitions conventionnelles tout au long du XX^{ème} siècle, il existe paradoxalement assez peu de données de polaires de choc disponibles. La Figure 81 présente les résultats disponibles pour deux octolites (mélange HMX/TNT) de proportions différentes. On y remarque que la polaire de choc obtenue pour le TNT comprimé à partir de l'équation d'état de Menikoff ne permet pas de retranscrire les données expérimentales, alors que la polaire que nous avons retenue pour le TNT coulé le permet. L'écart moyen entre les données expérimentales et la polaire de mélange et de 0,2 % avec un écart-type de 6,2 %.

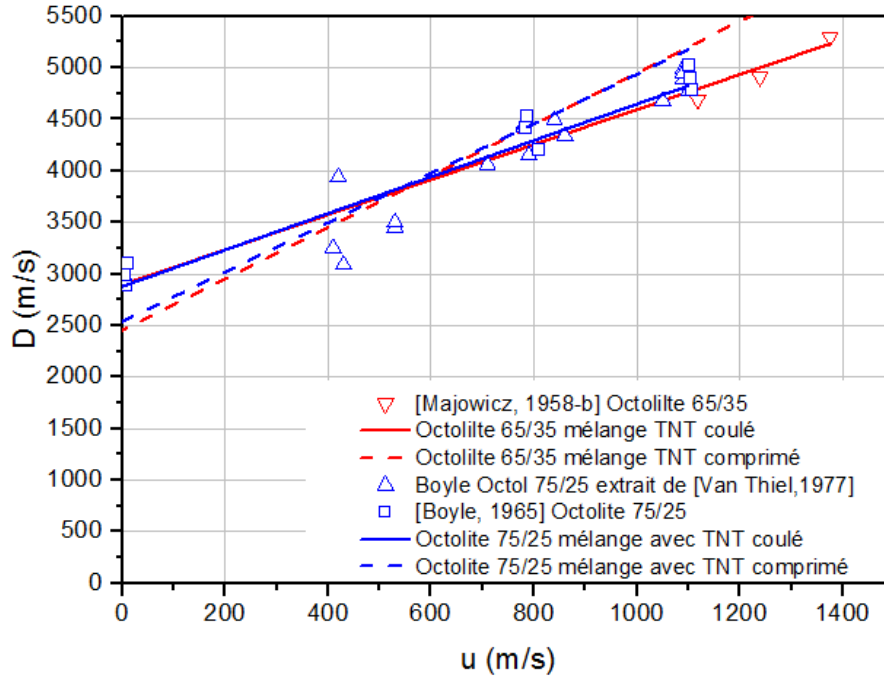


Figure 81 : Polaires de choc de deux octolites

Les autres données disponibles concernant les explosifs à base de TNT concernent la Composition B. Cependant, comme nous l'avons vu au paragraphe II.1.2, ces explosifs présentent une différence importante par rapport aux autres compositions coulées-fondues : elles comportent un faible pourcentage de cire. Il est extrêmement difficile d'évaluer l'influence que peut avoir cette cire sur le comportement sous choc de la Composition B. La Figure 82 présente les résultats de polaires de choc disponibles dans la littérature pour ces compositions, les symboles vides correspondent à des compositions coulées avec un pourcentage de cire et les symboles pleins à des compositions comprimées. Les croix sont associées à une composition ne contenant pas de cire, bien qu'elle porte l'appellation Composition B et pas cyclotol comme nous l'avons défini précédemment. S'il est difficile de comparer toutes ces données, notamment à cause de l'écart de masse volumique initiale entre les différents jeux et l'éventuelle influence de la méthode de mesure, on peut cependant noter un point important. La polaire de mélange, en vert sur la figure, construite à partir de celle du TNT coulé, définie dans le Tableau 13 permet bien de retranscrire les résultats de la Composition B sans cire de [Majowicz, 1958-b]. La polaire de mélange en traits pointillés noirs, construite à partir de la polaire du TNT comprimé de ce même tableau, permet de retrouver, au moins de manière qualitative, les résultats des Compositions B comprimées de [Lemar, 1985] et [Dattelbaum, 2014].

Au contraire, pour les autres Compositions B coulées (hormis celle de [Boyle, 1967]), qui contiennent de la cire, il semble que l'on puisse dégager une tendance que la polaire de mélange verte ne parvient pas à retranscrire. En effet, ces compositions présentent un comportement plus « raide » en présence de cire. Les écarts liés à cette différence de comportement apparaissent aux alentours de 6 GPa notamment vis-à-vis des données récentes de [Dattelbaum, 2014]. S'ils ne sont pas forcément importants aux niveaux de pression considérés ici, ils pourraient le devenir pour des pressions supérieures, notamment dans le cadre des ontalites, comme nous le verrons au chapitre suivant. Nous avons donc choisi de définir, par une méthode inverse, une nouvelle polaire de choc du TNT en présence de cire, correspondant à celle qui permet de retrouver les données expérimentales des Compositions B coulées contenant de la cire. Les paramètres de cette polaire de choc sont donnés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Paramètre de la polaire de choc du TNT coulé en présence de cire

Explosif	c_0 (m/s)	s
TNT coulé en présence de cire	1940	3,180

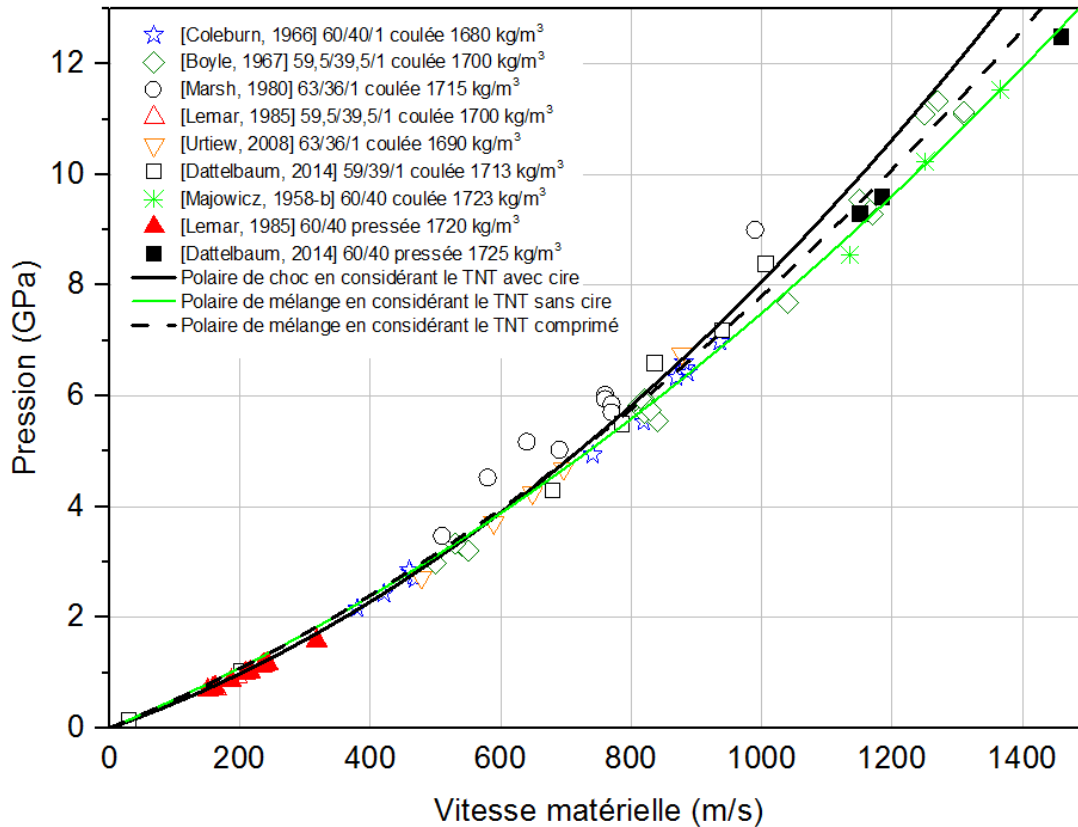


Figure 82 : Polaires de choc des compositions B, données de la littérature

II.7.3.4 Synthèse

Pour conclure sur le comportement en compression des explosifs purs RDX, ONTA et HMX, il semble que les équations d'état construites à partir des données de compressions isothermes, et les polaires de choc que nous en avons déduites, permettent de retranscrire de façon satisfaisante les données expérimentales disponibles sur les mélanges de ces différents explosifs.

Le TNT est un cas à part qui semble présenter de grandes différences de comportement suivant la façon dont il est formulé (coulé ou comprimé, présence de cire ou non). Nous avons proposé ici trois polaires de choc différentes pour couvrir les différentes configurations, mais leur validation est difficile. Il serait intéressant de disposer pour cela de données de compression isotherme sur des échantillons de TNT ayant été coulés, par exemple à l'aide de la méthode établie par Zaug [Zaug, 2015], ainsi que des résultats sous choc sur du TNT coulé contenant un faible pourcentage de cire, à l'aide d'expérimentations classiques de polaires de choc, comme celles décrites au paragraphe II.3.1.

L'ensemble des résultats présentés dans les paragraphes précédents, et la méthode de calcul de la polaire de mélange, nous permettent de définir une polaire de choc pour nos

explosifs-coulés fondus. Nous pouvons également définir le coefficient de Gruneisen et la capacité calorifique à volume constant de ces compositions, à partir des fractions massiques Y_i des constituants, à l'aide des relations (64) et (65) :

$$c_{v,mél} = \sum_i Y_i c_{v,i} \quad (64)$$

$$\frac{1}{\rho_{mél} \Gamma_{mél}} = \sum_i \frac{1}{\rho_i \Gamma_i} \quad (65)$$

Les paramètres des quatre compositions d'étude sont donnés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Paramètres des explosifs coulés-fondus

Paramètre	Hexolite 1	Hexolite 2	Ontalite 1	Ontalite 2
ρ_0 (kg/m ³)	1700	1731	1762	1762
c_0 (m/s)	2410	2410	2333	2333
s	2,30	2,30	2,21	2,21
c_{v0} (J/K/kg)	1016,23	1016,23	1034,60	1034,60
Γ_0	1,07	1,09	0,46	0,46

II.8 Vitesse de déflagration en fonction de la pression

Le paramètre de caractérisation des explosifs dont nous parlerons ici est la vitesse de déflagration sous pression. Ce paramètre est essentiel dans la modélisation de la TCD, car il intervient dans certains modèles que nous avons présentés au chapitre précédent, notamment les modèles KRAKATOA et SURF. Néanmoins, et cela peut paraître paradoxal, il existe très peu de données disponibles dans la littérature. Tous les résultats publiés dans les gammes de pressions associées au phénomène de TCD ont été obtenus en cellule à enclumes de diamant, à l'aide d'une caméra à balayage de fente, en mesurant la vitesse de déflagration d'un échantillon initié par échauffement laser. Nous traiterons succinctement dans ce paragraphe les différentes données disponibles.

Les premières mesures de vitesse de déflagration en cellule à enclumes en diamant sur un explosif condensé ont été réalisées en 1991 au LLNL sur le nitrométhane [Rice, 1991]. Sur ce composé pourtant simple, les auteurs notent des différences de comportement très marquées en fonction de la pression considérée. Entre 1 et 25 GPa, la vitesse de déflagration croît de façon *quasi* linéaire avec la pression, mais il existe quand même une sorte de « frontière » de comportement aux alentours de 5 GPa. En dessous de cette pression, les résidus de réaction sont des suies de couleur grise. Au-dessus, les résidus tirent de plus en plus vers le noir au fur et à mesure que la pression augmente. Les auteurs attribuent cette observation avec la croissance de la quantité de carbone solide en fonction de la pression. Quoi qu'il en soit, le comportement sur la plage 1-25 GPa est typique d'une réaction de combustion sous oxygénée, d'où la formation de suies. Au-dessus de 30 GPa, le comportement change, la vitesse de déflagration étant alors décroissante avec la pression. De plus, les résidus trouvés dans l'enclume après expérimentation ne sont plus noirs, mais transparents. A l'époque de la publication de ces résultats, les auteurs ne savaient pas expliquer la présence de ces résidus de réaction. Plus tard, d'autres expérimentations ont été réalisées sur le nitrométhane, notamment par Esposito et *al.* [Esposito, 2003], dans le but de valider leur méthode expérimentale, puis beaucoup plus récemment par Hébert et *al.* [Hébert, 2014] au CEA Le Ripault. L'ensemble de ces résultats, globalement cohérents entre eux, est présenté sur la Figure 83.

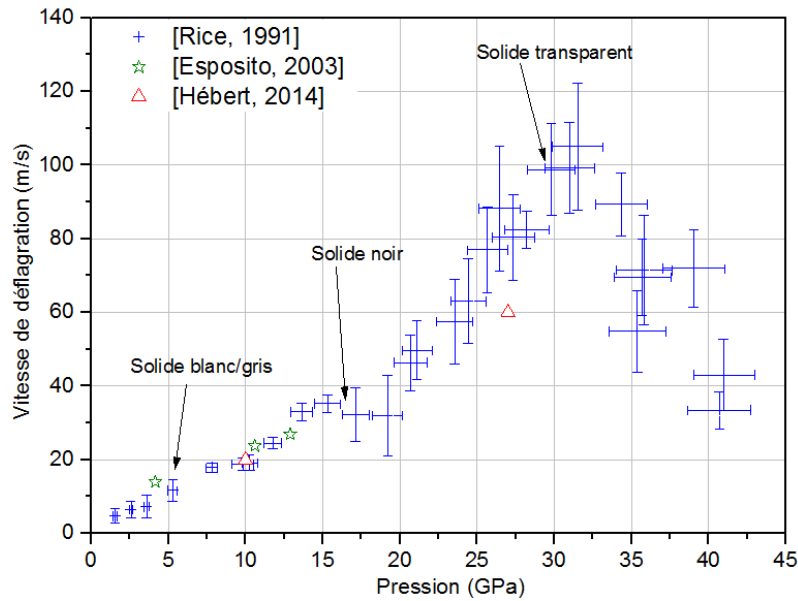


Figure 83 : Evolution de la vitesse de déflagration du nitrométhane en fonction de la pression

Les premières expérimentations sur des explosifs solides ont été réalisées deux ans plus tard par Foltz également au LLNL, à la fois sur le TATB [Foltz, 1993] et le PETN [Foltz, 1993-b]. Ces deux explosifs présentent des comportements assez similaires comme on peut le voir sur la Figure 84. En effet, la vitesse de déflagration varie linéairement avec la pression mais seulement « par morceaux ». Il existe des discontinuités, aux alentours de 17 et 30 GPa pour le TATB, et de 7 et 9 GPa pour le PETN. Foltz émet l'hypothèse que ces variations discontinues de la vitesse de déflagration pourraient être liées à des changements de phase cristalline des explosifs considérés. Ces observations mettent en lumière un point essentiel concernant les vitesses de déflagration pour l'étude de la TCD. En effet, il semble que ce paramètre soit dépendant de la phase cristalline considérée, au moins pour le TATB et le PETN. Or, si on peut imaginer qu'effectivement ces changements de phase ont le temps de s'opérer lors des expérimentations en cellule à enclumes en diamant, qu'en est-il lors de la TCD ? Nous avons vu que les cinétiques des changements de phase sont mal connues sous choc ; dès lors, si nous souhaitons intégrer ce paramètre dans la modélisation de la TCD, il sera important de s'interroger sur ce point. D'un point de vue quantitatif, on peut noter que, quelle que soit la pression considérée, la vitesse de déflagration du PETN est entre 50 et 100 fois supérieure à celle du TATB, point qui peut être corrélé à la grande sensibilité du PETN.

Récemment, les équipes du VNIIEF [Rodionov, 2009] ont réalisé des mesures de profondeur de transition à la détonation dans un explosif comprimé au TATB à l'aide d'un radio-interféromètre à 94 GHz qui sera présenté en détail dans le paragraphe III.4.1. Ils ont noté un net changement de pente dans la relation du pop-plot aux alentours de 17 GPa, phénomène qu'ils relient à la brusque chute de la vitesse de déflagration, d'environ 25 %, à ces niveaux de pression. Il s'agit là d'une preuve supplémentaire de l'influence de ce paramètre sur la TCD.

Vitesse de déflagration en fonction de la pression

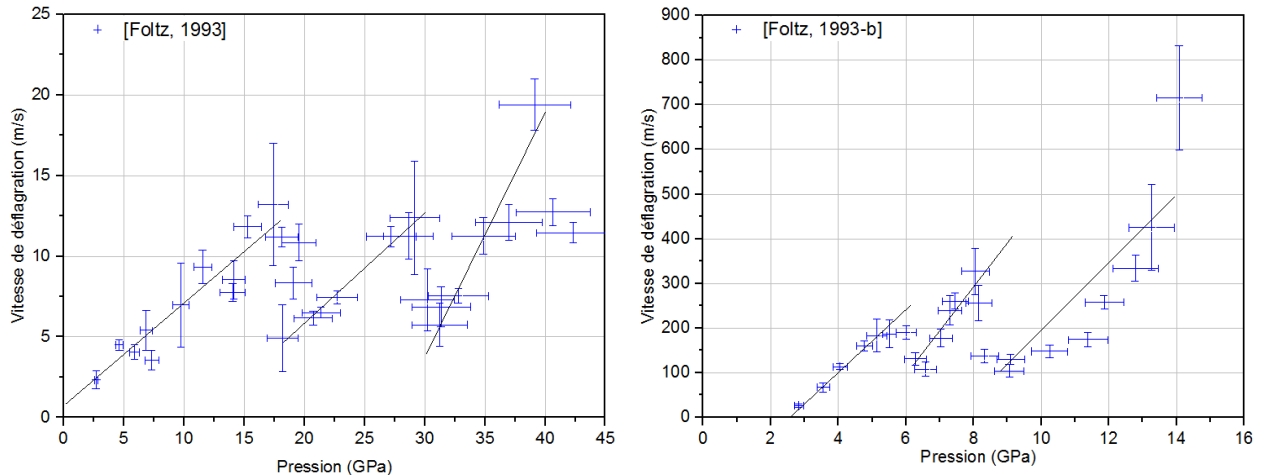
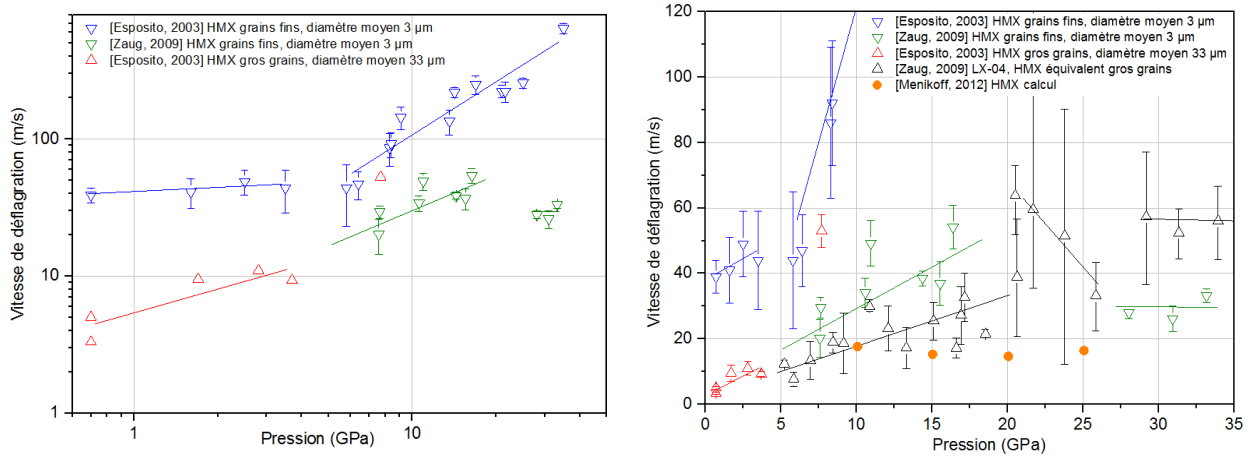


Figure 84 : Evolution de la vitesse de déflagration du TATB (à gauche) et du PETN (à droite) en fonction de la pression

Par la suite, des expérimentations ont également été réalisées sur des explosifs qui nous intéressent plus dans le cadre de notre étude, à savoir des nitramines. En 2003, Esposito *et al.* effectuent des premières mesures sur le HMX [Esposito, 2003]. Ils notent un écart de pratiquement un ordre de grandeur, suivant que les mesures sont effectuées sur des grains fins, de l'ordre de 3 μm , ou des grains plus gros d'environ 33 μm de diamètre moyen, alors qu'il serait légitime de s'attendre à ce que la vitesse de déflagration ne dépende que de la molécule considérée. Ces premiers résultats sont présentés en échelle logarithmique sur la Figure 85. Cependant, six ans plus tard, la même équipe du LLNL réalise de nouvelles mesures sur la granulométrie fine après avoir amélioré son dispositif expérimental [Zaug, 2009]. Les nouvelles mesures n'ont malheureusement pas été réalisées exactement dans la même plage de pression que les anciennes, mais elles semblent néanmoins plus cohérentes, comme on peut le voir sur la Figure 85. En effet, la vitesse de déflagration semble varier linéairement avec la pression entre 1 et 16 GPa. Comme pour le TATB et le PETN, il existe une discontinuité de comportement pour le HMX entre 16 et 26 GPa, qui pourrait être expliquée par le changement de phase observé à 26 GPa lors d'expérimentations de compression isotherme, comme nous avons pu le voir au paragraphe II.3.4.4. Lors de cette même étude, les auteurs ont également effectué des mesures de vitesse de déflagration sur le LX-04, un explosif comprimé comprenant 85 % de HMX d'une granulométrie équivalente à celle des gros grains du HMX pur. On note que sur la plage 5-17 GPa, ces dernières sont cohérentes avec celles obtenues pour le HMX pur. En effet, la vitesse de déflagration mesurée pour le LX-04 est du même ordre de grandeur, mais inférieure à celle du HMX, ce qui est logique. On retrouve également sur le LX-04 une discontinuité de comportement aux alentours de 26 GPa, ainsi qu'une autre vers 19 GPa, qui n'avait pas été mise en évidence sur le HMX pur car aucune mesure n'a été réalisée pour ce dernier entre 16 et 27 GPa. Au-delà de 27 GPa, la vitesse de déflagration mesurée pour le LX-04 est plus grande que celle du HMX pur, ce qui peut paraître étrange, et n'est pas expliqué par les auteurs. Nous avons également ajouté sur la Figure 85, les vitesses de déflagration calculées récemment par R. Menikoff [Menikoff, 2012] sur le PBX 9501, un explosif comprimé à 95 % de HMX. Si l'ordre de grandeur de ces calculs est cohérent avec les résultats expérimentaux, on note néanmoins un écart conséquent.

Caractérisation des explosifs étudiés



Enfin, Zaug *et al.* ont également réalisé des mesures sur le RDX [Zaug, 2009]. Comme on peut le voir sur la Figure 86, la vitesse de déflagration du RDX semble *quasi* constante entre 4 et 7 GPa. Ensuite, on note une discontinuité de comportement entre 7 et 9 GPa, qu'il est difficile de relier à un changement de phase cristalline, puisque le passage de la phase α à la phase γ est plutôt observé aux alentours de 4 GPa, comme nous avons pu le voir au paragraphe II.3.4.2. Au-delà, la vitesse de déflagration semble croître linéairement avec la pression. Nous avons également ajouté sur la Figure 86 les mesures qui ont été réalisées sur la Composition B broyée et tamisée. Comme pour le cas du HMX et du LX-04, les mesures de vitesse de déflagration de la Composition B semblent cohérentes avec celles du RDX, car du même ordre de grandeur. Il est difficile d'effectuer des comparaisons quantitatives car contrairement au LX-04 où le liant était inerte, le RDX est ici associé au TNT, explosif dont la vitesse de déflagration est inconnue. On peut néanmoins supposer à la lumière de ces observations que la vitesse de déflagration de la Composition B est pilotée par le RDX, et donc que celle du TNT est certainement inférieure. Cette observation est cohérente avec les observations qui peuvent être faites sur les autres explosifs. En effet, il semble que plus un explosif est sensible au choc, plus sa vitesse de déflagration est importante. Celle du TNT devrait donc se situer entre celle du TATB et celle du RDX.

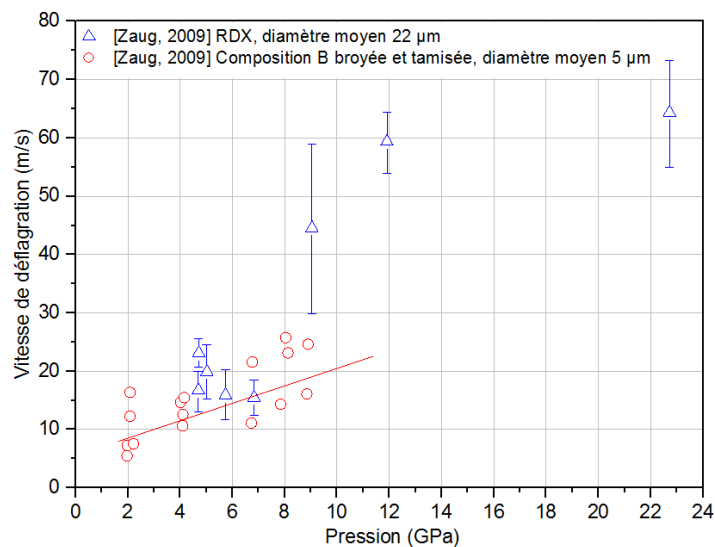


Figure 86 : Evolution de la vitesse de déflagration du RDX et de la Composition B en fonction de la pression

Concernant les explosifs étudiés dans le cadre de cette thèse, on note que, si un jeu de données est disponible pour le RDX, il n'existe aucun résultat pour le TNT et pour l'ONTA. Des démarches avaient été entamées auprès du centre CEA Le Ripault afin de réaliser des mesures pour ces explosifs. Malheureusement, ces démarches n'ont pu aboutir, à la fois pour des raisons financières et de disponibilité du moyen d'essais.

Pour conclure sur la vitesse de déflagration en fonction de la pression, on peut citer l'étude qui a été réalisée sur le CL-20 (2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane), et dont une partie des résultats expérimentaux, issus de [Foltz, 2006], sont rapportés sur la Figure 87. L'originalité de cette étude est qu'elle a été réalisée sur quatre polymorphes du CL-20 : α , γ , β et ε . Nous n'entrerons pas en détail dans l'exploitation de ces résultats, mais ces derniers sont intéressants à plus d'un titre, notamment pour mettre en lumière la grande complexité de la mesure de vitesse de déflagration en cellule à enclumes de diamant, ainsi que la difficulté de comprendre et d'exploiter les résultats obtenus. En effet, on note que les quatre polymorphes du CL-20 présentent des comportements très différents à partir de 5 GPa, écarts exacerbés au-delà de 17 GPa, aux dires de l'auteur, car ces résultats à haute pression ne sont pas publiés. On peut remarquer que les vitesses de déflagration mesurées sont du même ordre de grandeur que celle obtenues pour le PETN, ce qui n'est pas illogique, au vu des sensibilités au choc respectives de ces compositions. Enfin, il est intéressant de mettre en évidence le fait que les auteurs ont eu du mal à obtenir des résultats probants autour de 8 GPa pour les phases γ et β , car ces dernières présentaient, à cette pression, une sensibilité au rayonnement exacerbée, provoquant l'initiation de l'échantillon par le laser d'alignement. Tous ces points expliquent en partie pourquoi il existe si peu de données de vitesse de déflagration disponibles dans la littérature. Nous pourrions enfin noter l'étude similaire, réalisée sur le perchlorate d'ammonium, qui complète l'état des lieux des mesures de vitesse de déflagration à haute pression, effectuées sur les matériaux énergétiques [Foltz, 1995].

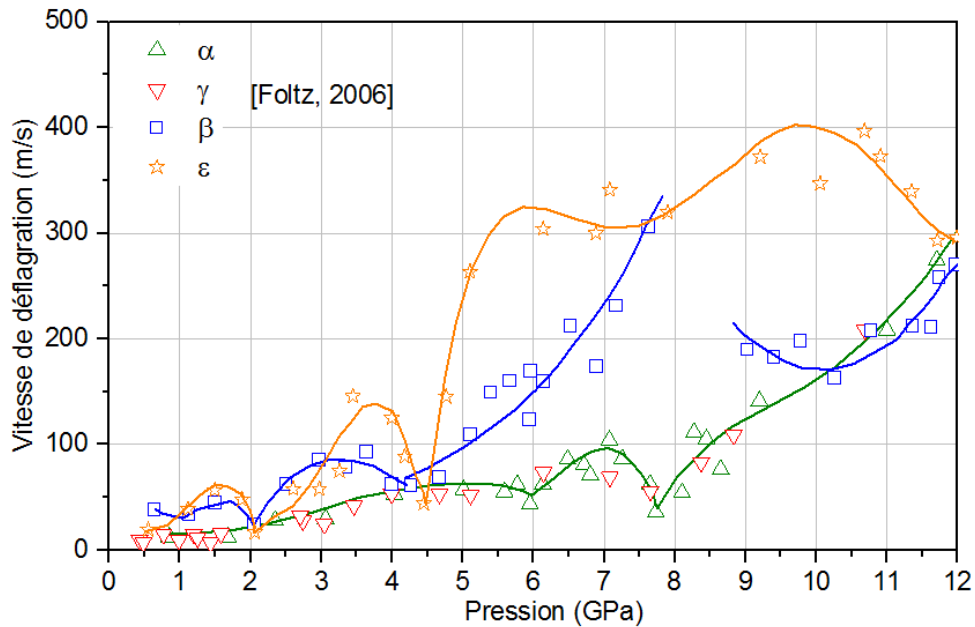


Figure 87 : Evolution de la vitesse de déflagration de quatre phases polymorphes du CL-20 en fonction de la pression

II.9 Microstructure des compositions d'étude

Le dernier point de caractérisation des compositions d'étude que nous aborderons dans ce chapitre est celui de la microstructure. Les granulométries théoriques des charges explosives testées sont données dans le Tableau 6. Nous avons néanmoins souhaité revérifier ces données à l'aide de deux méthodes expérimentales complémentaires : la mesure de granulométrie et la microtomographie.

II.9.1 Mesures de granulométrie

Les mesures de granulométrie ont pu être réalisées par Nexter Munitions selon deux méthodes. La première est le tamisage, à sec ou en voie humide. Cette méthode est réalisée selon les exigences de la norme NF T 70-333 [AFNOR, 2013]. Ces expérimentations consistent à placer différents tamis les uns sur les autres, les mailles les plus grandes étant sur le dessus, et à faire passer une prise d'essai de tamis en tamis par agitation, éventuellement en humidifiant pour les composés les plus sensibles. A la fin de l'essai, on récupère la masse de matière contenue dans chaque tamis.

La seconde méthode est la mesure par granulomètre laser. La diffraction laser mesure les distributions granulométriques des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser interagit avec un échantillon de particules dispersées. L'appareil qui a été utilisé est un granulomètre Malvern modèle MASTER SIZER 2000, les particules étant dispersées dans un fluide qui peut par exemple être de l'eau ou de l'heptane.

II.9.1.1 Hexolites

La mesure de granulométrie par tamisage a été réalisée uniquement pour l'hexolite 1, à l'aide de sept tamis différents (1600, 1000, 630, 500, 315, 200 et 125 μm). Les données sont représentées sur la Figure 88. On voit que pour le tamis de 1000 μm , le pourcentage massique de refus cumulé est de 6,8 %. Ce dernier passe à plus de 60 % pour le tamis de 630 μm . Le diamètre moyen des grains de RDX pour l'hexolite 1 est donc situé entre ces deux valeurs. On note également qu'il existe une toute petite proportion, 0,2 % en masse, de grains dont le diamètre est supérieur 1600 μm . Pour plus de précisions sur la répartition granulométrique, des mesures au granulomètre laser ont également été réalisées, en utilisant l'eau comme dispersant. Il est important de noter que l'hexolite 2 est coulée par Nexter Munitions à partir de paillettes, ou *flakes* en anglais. Cela signifie que l'hexolite 2 est mise en forme à partir de grains de RDX « tous prêts », déjà enrobés de TNT. Ainsi, pour pouvoir réaliser les mesures de granulométrie sur le RDX de l'hexolite 2, il a fallu au préalable dissoudre le TNT d'enrobage pour ne récupérer que le RDX. Trois mesures ont été réalisées sur le RDX de l'hexolite 1, dit RDX 1 et une sur le RDX 2.

Microstructure des compositions d'étude

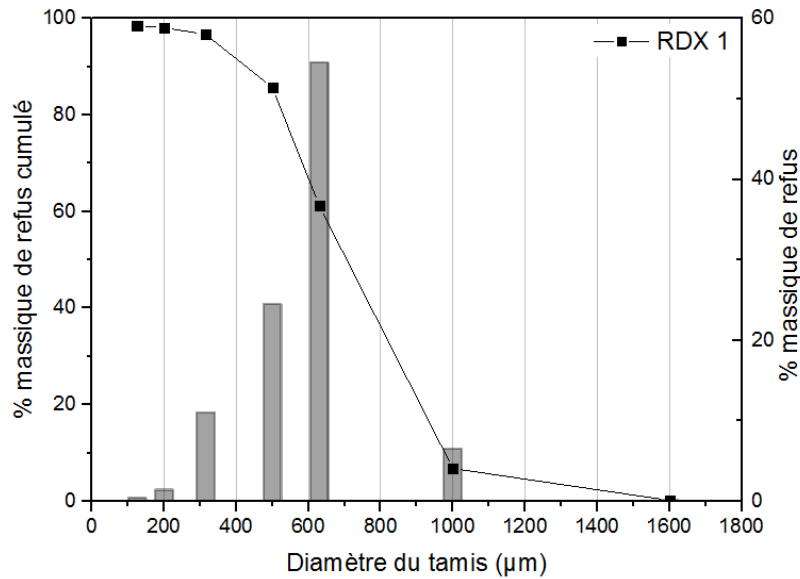


Figure 88 : Mesure de granulométrie du RDX 1 par tamisage

Les résultats de granulométrie laser des RDX sont présentés sur la Figure 89. On note que les trois mesures réalisées sur le RDX 1 sont très proches, ce qui signifie que le lot est homogène. Le diamètre de grains moyens mesuré varie entre 686 et 718 µm pour les trois mesures, ce qui est cohérent avec les observations du tamisage. La répartition granulométrique est bimodale, avec une répartition de gros grains assez resserrée, centrée autour de 750-800 µm et une granulométrie fine plus étalée, qui présente un maximum autour de 100 µm. Concernant le RDX 2, la granulométrie est également bimodale mais beaucoup plus fine que le RDX 1. Le diamètre moyen mesuré est de 180 µm, la grosse granulométrie étant centrée autour de 200 µm et la fine aux alentours de 20 µm. Ces valeurs semblent en contradictions avec la granulométrie attendue, donnée dans le Tableau 6, qui devait être un mélange entre du RDX 315-800 µm et du RDX 0-800 µm. On aurait donc pu s'attendre à une granulométrie moyenne légèrement plus élevée, celle mesurée ici étant plus proche d'un RDX 0-400 µm. On peut se demander si le processus d'enrobage modifie la granulométrie initiale. Ce n'est ici qu'une hypothèse, et l'objet de cette étude n'est pas d'expliquer cet écart. Cela met cependant en évidence l'importance de réaliser des mesures pour caractériser finement la microstructure, afin d'éviter de prendre en compte des données approximatives des lots initiaux.

Caractérisation des explosifs étudiés

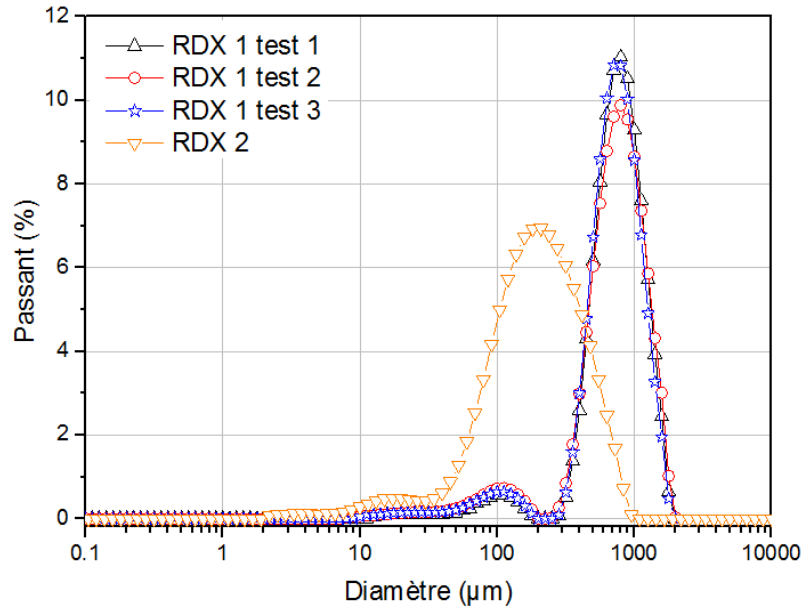


Figure 89 : Mesure de granulométrie laser des RDX 1 et 2

II.9.1.2 Ontalites

Les mesures de granulométrie par tamisage ont été réalisées pour l'ONTA 1 à l'aide de six tamis (850, 600, 425, 300, 212 et 150 µm) et de quatre tamis pour l'ONTA 2 (800, 500, 315 et 200 µm). Les résultats sont présentés sur la Figure 90.

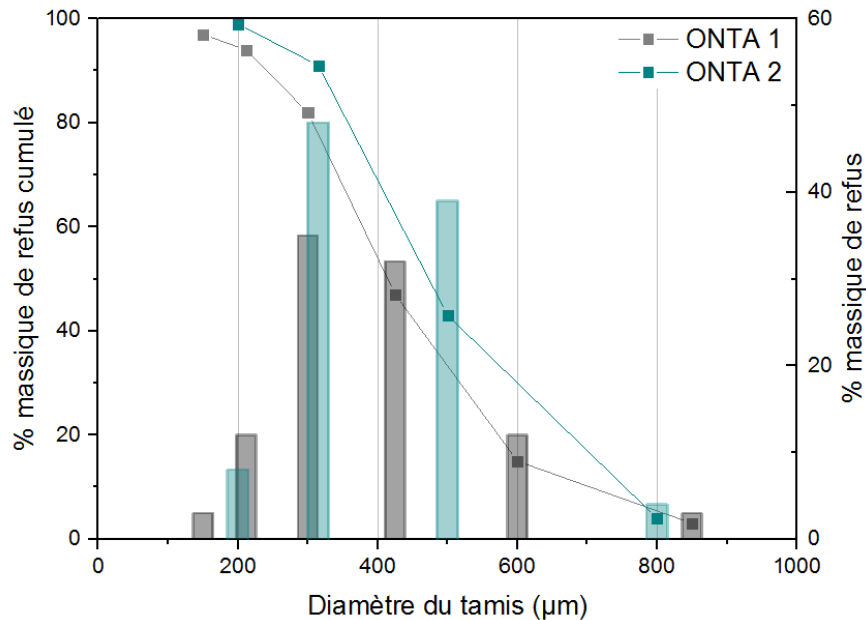


Figure 90 : Mesure de granulométrie des ONTA 1 et 2 par tamisage

Le diamètre moyen se situe entre 300 et 425 µm pour l'ONTA 1, certainement proche de 425 µm car le pourcentage massique de refus pour ce tamis est de 47 %, et entre 315 et 500 µm pour l'ONTA 2. Ces observations sont en légère contradiction avec l'appellation 200-400 µm que nous avons retenue dans le Tableau 6, mais ne sont pas inhabituelles dans ce type de lot

industriel. Les spécifications des ONTA 1 et 2 sont normalement identiques, mais il semble néanmoins que l'ONTA 2 présente une granulométrie légèrement plus grosse que l'ONTA 1.

Les mesures de granulométrie laser de l'ONTA 2, réalisées en utilisant de l'heptane comme dispersant, sont présentées sur la Figure 91. Le diamètre moyen des grains est de l'ordre de 450 μm , ce qui est cohérent avec les données de tamisage. La granulométrie est bimodale, avec une grosse granulométrie centrée autour de 480 μm et une fine autour de 70 μm .

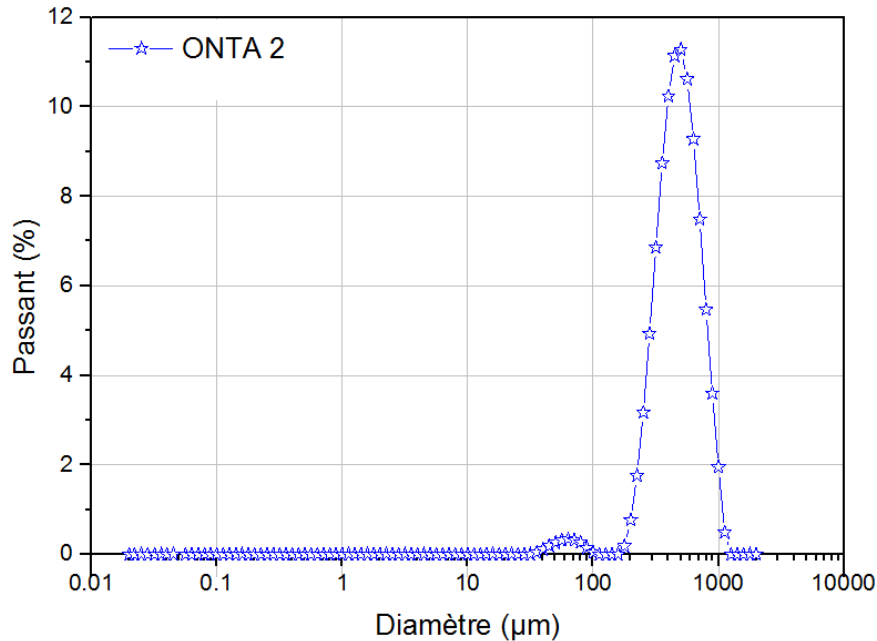


Figure 91 : Mesure de granulométrie laser de l'ONTA 2

II.9.2 Observations microtomographiques

L'objectif des observations microtomographiques est d'étudier la microstructure des explosifs d'étude. Ceci permet notamment d'évaluer l'homogénéité de la répartition granulométrique, de contrôler l'intégrité des grains (présence de défauts, de fissures...) et leur morphologie, ainsi que de détecter la présence d'éventuelles porosités inter-granulaires. Des observations ont été réalisées sur les quatre explosifs d'étude à l'aide du microtomographe à rayons X SKYSCAN modèle 1072 disponible au CEA Gramat, sur des échantillons cylindriques de 10 mm de diamètre et 10 mm de hauteur. Dans tous les cas, différents niveaux d'exposition ont été testés entre 35 et 80 kV, sans que l'on puisse noter une amélioration notable du contraste entre les différents niveaux. Tous les essais ont été réalisés avec des pas de rotation de 0,03°, soit un total d'environ 6000 images par acquisition. Les paragraphes suivants présentent des exemples de micrographies et les informations associées. Une seule vue en coupe est donnée pour chaque composition, mais la microstructure de l'ensemble de l'échantillon a été contrôlée et semble être homogène. Il est important de noter que très peu d'observations microtomographiques sur explosifs sont disponibles dans la littérature, notamment sur des explosifs de type coulé-fondu. Ces mesures, associées à la réponse de la sollicitation par choc, nous permettront d'affiner la modélisation du phénomène de TCD détaillée dans le chapitre IV.

II.9.2.1 Hexolites

Un exemple d'observation pour l'hexolite 1 est présenté Figure 92. On peut noter que les grains de RDX sont répartis de façon homogène dans la matrice TNT. Ils sont assez peu anguleux, *quasi* sphériques, ce qui est spécifique d'un RS-RDX, et on observe bien les gros grains, de l'ordre de 0,8 mm de diamètre et les grains plus fins, autour de 0,15 mm, typiques de la répartition bimodale de la granulométrie étudiée (RDX classe III). Les zones de blanc visibles autour des grains sont assez difficiles à exploiter. On peut supposer qu'il s'agit d'amas de cire ou de défauts de cohésion entre les grains et la matrice, qui induiraient de la porosité. Cependant, il pourrait aussi s'agir d'un artefact numérique apparu lors de l'acquisition. On peut également distinguer des défauts, de la porosité résiduelle toujours présente même si la composition est coulée sous vide, à l'intérieur des grains de RDX mais aussi dans la matrice de TNT. Des études ont montré que les porosités intra-granulaires pouvaient être remplies du solvant ayant servi à la recristallisation du RDX [Pesce-Rodriguez, 2014], la cyclohexanone. Mis à part ces défauts intra-granulaires, les grains semblent être intègres et ne pas présenter de fissures qui pourraient être liées au processus de fabrication. De plus, les tailles observées sur les observations microtomographiques sont cohérentes avec les mesures de granulométrie laser présentées au paragraphe précédent, ce qui semble prouver que l'on retrouve la granulométrie initiale des charges explosives dans la composition après formulation, et donc que le processus de fabrication n'influe pas sur ce paramètre.

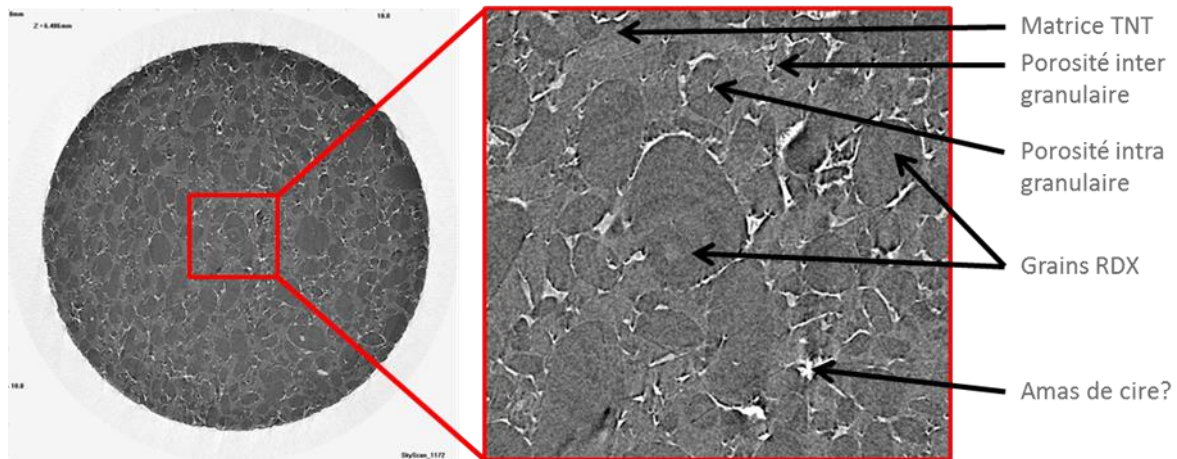


Figure 92 : Observation microtomographique de l'hexolite 1, vue globale (à gauche) et zoom sur la partie centrale (à droite)

Un exemple d'observation pour l'hexolite 2 est présenté Figure 93. On peut une nouvelle fois noter que les grains sont répartis de façon homogène dans la matrice. On note également que le diamètre moyen des grains est plus faible, les gros grains étant de l'ordre de 0,2 mm et les fins inférieurs à 0,05 mm. On observe beaucoup moins de zones blanches à la périphérie des grains. Si ces zones sont effectivement de la porosité résiduelle, ce résultat est conforme aux attentes étant donné que l'hexolite 2 est sensiblement plus dense que l'hexolite 1 (d'environ 2 %, voir Tableau 6). Enfin, il est important de noter que sur toute la hauteur de l'échantillon, nous voyons apparaître des inclusions sphériques grises. Ces zones peuvent correspondre à des agrégats de cire qui n'ont pas été dissouts dans la matrice de TNT pendant le processus de coulée. Ces zones sont cependant toutes inférieures à 0,6 mm de diamètre, taille non discernable lors des radiographies classiques réalisées lors des contrôles en cours de production chez Nexter Munitions. Enfin, les grains semblent intègres et ne pas avoir été fissurés lors de la fabrication,

ces observations étant par ailleurs cohérentes avec les mesures granulométriques, confirmant l'écart par rapport aux données initiales du lot.

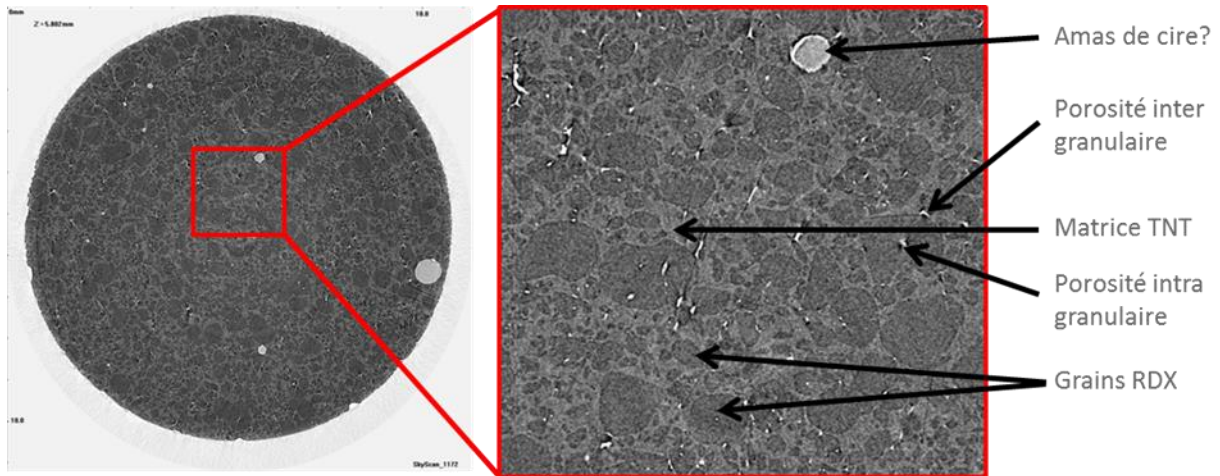


Figure 93 : Observation microtomographique de l'hexolite 2, vue globale (à gauche) et zoom sur la partie centrale (à droite)

Les observations microtomographiques des deux hexolites présentent des différences assez notables, tant sur la répartition granulométrique que sur l'aspect global (zones blanches à la périphérie des grains). L'influence de ces différences sur la sensibilité des compositions sera évaluée au cours des campagnes expérimentales à venir qui seront abordées dans le chapitre III.

II.9.2.2 Ontalites

Un exemple d'observation microtomographique pour l'ontalite 1 est présenté Figure 94. On peut noter que les grains d'ONTA sont répartis de façon homogène dans la matrice. Ils sont moins réguliers et plus anguleux que les grains de RDX et on observe quelques grains assez allongés, présentant un rapport longueur/largeur de l'ordre de 5. La répartition granulométrique est également bimodale, avec une grande quantité des grains aux alentours de 400 μm , ainsi que des grains beaucoup plus fins, légèrement inférieurs à 100 μm , ce qui est cohérent avec les mesures de granulométries laser et par tamisage. On observe également ce qui semble être des porosités intra-granulaires, mais beaucoup moins de défauts dans la matrice TNT que pour les hexolites.

Caractérisation des explosifs étudiés

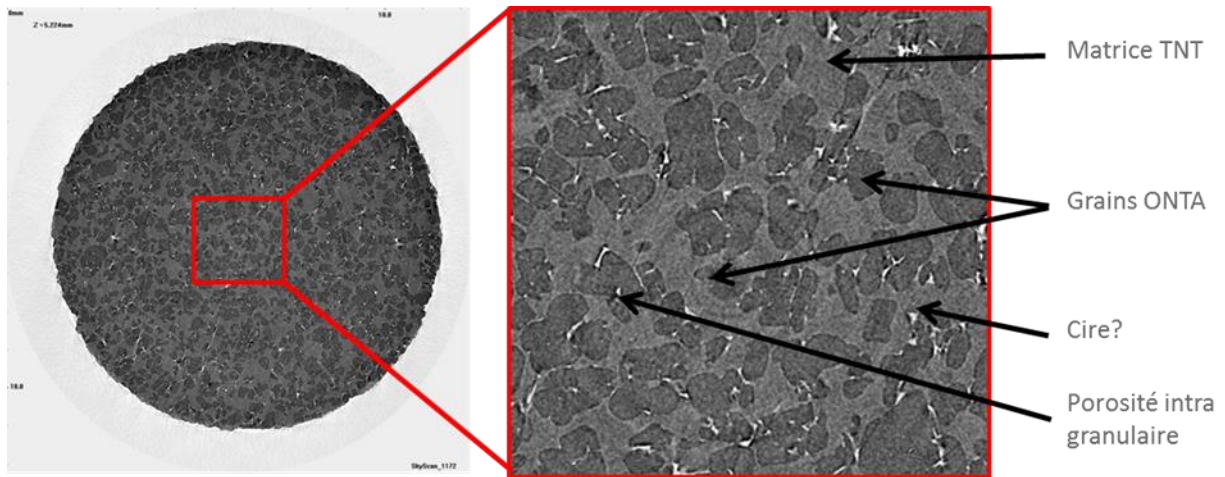


Figure 94 : Observation microtomographique de l'ontalite 1, vue globale (à gauche) et zoom sur la partie centrale (à droite)

Un exemple d'observation microtomographique pour l'ontalite 2 est présenté Figure 95.

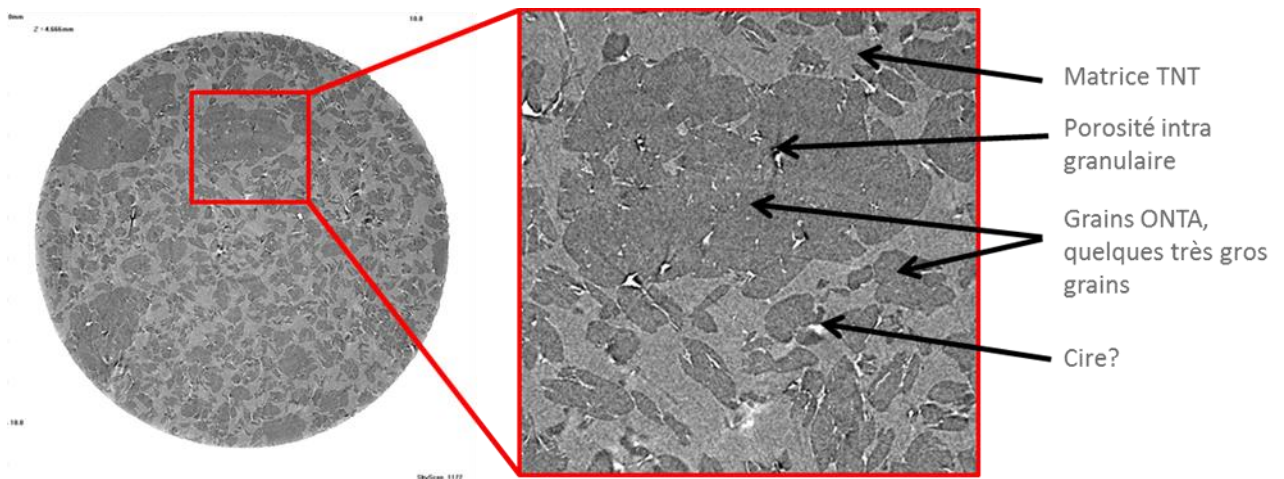


Figure 95 : Observation microtomographique de l'ontalite 2, vue globale (à gauche) et zoom sur la partie centrale (à droite)

Comme dans le cas de l'ontalite 1, on note que les grains d'ONTA sont de forme assez irrégulière et anguleuse. La répartition granulométrique est proche de celle de l'Ontalite 1. De plus, on observe par endroits dans l'échantillon quelques très gros grains, ou agglomérats de grains, de l'ordre de 2 mm, qui ne sont pas en accord avec la granulométrie attendue. Après discussions avec Nexter Munitions, il semble que ces agglomérats soient couramment observés, même à l'œil nu, lors de la réception des lots d'ONTA utilisés pour fabriquer l'ontalite 2. Cette disparité importante pourrait avoir une influence notable sur la sensibilité au choc de l'ontalite 2. Nous évaluerons cette influence dans le chapitre suivant, dédié à la partie expérimentale.

II.9.2.3 Reconstruction 3D

Dans l'état actuel des travaux, nous ne sommes pas parvenus à effectuer de reconstruction 3D satisfaisante, notamment à cause du très faible écart de densité optique entre les charges explosives et la matrice de TNT dans la gamme des rayons X. Les contrastes sont discernables à l'œil mais difficiles à exploiter numériquement pour la reconstruction. Une

nouvelle version de l'outil de segmentation et de reconstruction a été développée pour le CEA Gramat et pourrait permettre de meilleurs résultats. Les objectifs de la reconstruction 3D sont les suivants :

- mesurer les granulométries des quatre compositions et les comparer avec celles qui ont été obtenues au granulomètre laser sur les lots de charges explosives servant de base aux fabrications ;
- si des écarts sont notés entre la granulométrie avant formulation et celle obtenue par traitement des observations microtomographiques, ils pourraient être liés à une fracturation des grains lors de la formulation ;
- tenter de mesurer un écart de taux de porosité entre les différentes hexolites et ontalites et le comparer avec celui de la masse volumique mesurée à une échelle plus macroscopique.

II.10 Synthèse sur les caractérisations

La caractérisation des explosifs d'études est essentielle dans le cadre de nos travaux, à la fois pour comprendre de façons qualitative et quantitative les observations qui pourront être faites sur les résultats expérimentaux qui seront présentés au chapitre suivant, ainsi que pour obtenir le plus de données d'entrée possibles pour la modélisation qui sera proposée au dernier chapitre. Cependant, il existe assez peu de données disponibles dans la littérature pour les hexolites, et pratiquement aucune pour les ontalites. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la caractérisation des composants purs de ces explosifs. Un important travail de compilation des données disponibles, et si possible de « mise en cohérence » de ces dernières, a été réalisé. Associée à une modélisation de la capacité calorifique à volume constant, puis des équations d'état des explosifs purs, cette compilation a permis de recréer des polaires de choc universelles pour le TNT, le RDX, l'ONTA et le HMX, données que nous tenterons de valider plus avant à l'aide des résultats expérimentaux que nous présenterons par la suite.

La compilation des données de vitesse de déflagration, paramètre essentiel à la modélisation de la TCD mais malheureusement assez peu étudié, a permis de mettre en lumière des comportements encore mal expliqués mais qui seront éventuellement à prendre en compte si ce paramètre est intégré dans notre démarche de modélisation.

Enfin, les travaux réalisés sur la caractérisation de la microstructure de nos compositions d'étude, en plus d'être inédits en ce qui concerne la microtomographie d'explosifs coulés-fondus, nous apporteront là encore des données d'entrée indispensables pour la suite de ce mémoire.

III. Partie expérimentale : impacts plans et tests de cartouches cylindriques

« On peut se demander si les discontinuités que l'on rencontre dans la théorie de la propagation du mouvement sont une simple fiction analytique, ou bien si elles correspondent à une réalité physique. C'est une question à laquelle il est bien difficile de répondre dans l'état actuel de la science ». [Hugoniot, 1889]

Pierre-Henri Hugoniot (1851-1887), mathématicien, capitaine de l'artillerie de marine, il a beaucoup participé à améliorer les connaissances en balistique intérieure et a proposé la relation de saut sur l'énergie.

III.1 Introduction

Les objectifs des différentes campagnes expérimentales réalisées au cours des trois ans de thèse étaient triples :

- mettre au point une configuration expérimentale robuste, permettant d'évaluer l'influence de la microstructure des explosifs étudiés sur leur sensibilité au choc. Il est important de dimensionner des édifices expérimentaux permettant de réaliser des mesures suffisamment précises pour déceler une influence qui pourrait être ténue, tout en demeurant « raisonnables », à la fois en termes de coûts, de temps de fabrication et de mise en œuvre ;
- associer à ces configurations expérimentales des métrologies innovantes. Le CEA Gramat développe de nouveaux moyens métrologiques, notamment de chronométrie continue d'ondes de choc ou de détonation. Associer ce type d'appareil à nos expérimentations doit permettre d'observer des phénomènes avec une précision et une résolution spatiale et temporelle inédites à ce jour, tout en participant au développement et à la validation des moyens expérimentaux ;
- développer une configuration expérimentale permettant de valider les travaux de modélisation qui seront présentés au chapitre suivant. Les premières campagnes expérimentales doivent permettre d'obtenir les données suffisantes pour calibrer les modèles, les campagnes de validation à évaluer la robustesse de ces derniers.

Le cœur de la thèse étant l'étude de la transition choc-détonation, il a tout d'abord fallu faire un choix quant au moyen d'essai susceptible de soumettre les échantillons d'explosifs à une onde de choc capable de les faire transiter vers la détonation. Nous nous sommes orientés vers des expérimentations de type « pop-plot », présentées au paragraphe I.3.2.1.1. Ces essais permettent de mesurer la profondeur de transition à la détonation en fonction de la pression de sollicitation. L'objectif est de mesurer des profondeurs d'amorçage sur la plage allant de un à vingt mm, tout en assurant une sollicitation purement monodimensionnelle sur tout le processus. Pour ce faire, les échantillons d'explosifs doivent être de forme cylindrique de l'ordre de 80 mm de diamètre et 20 mm de hauteur.

Une fois ces considérations prises en compte, plusieurs solutions se sont présentées à nous afin de créer une onde de choc dans le matériau d'étude :

- les lanceurs à gaz léger,
- les lanceurs double étage,
- les lanceurs à poudre,
- les hautes puissances pulsées,

- les générateurs d'onde plane.

Le CEA Gramat dispose de plusieurs lanceurs à gaz léger, dont un qui permet la réalisation d'expérimentations sur cibles explosives, DEIMOS. Ce lanceur possède un diamètre de 98 mm, ce qui est compatible avec les dimensions d'échantillons présentés ci-dessus. Néanmoins, les vitesses d'impact atteignables par DEIMOS, de l'ordre de 1350 m/s pour un projectile de 600 g, ne permettent pas de créer des sollicitations suffisamment importantes pour observer la TCD dans une plage jusqu'à 20 mm, en particulier sur les ontalites qui sont particulièrement insensibles.

A l'opposé du lanceur à gaz léger, le CEA Gramat dispose également d'un lanceur double étage, ATHENA, qui permet d'atteindre des vitesses de projectiles de l'ordre de 4000 m/s, pour des projectiles de 150 g. Malheureusement, ce lanceur de 42 mm de diamètre n'est pas adapté pour solliciter de façon monodimensionnelle un échantillon cylindrique de 20 mm de hauteur, et la configuration d'impact plan n'a jamais été utilisée sur ce lanceur.

Le lanceur à poudre ARES permet d'atteindre une gamme intermédiaire. Ce lanceur de 98 mm de diamètre et 11 m de long permet d'étudier la TCD de la plupart des explosifs condensés. En effet, on peut donner à titre d'exemple deux configurations atteignables par ce lanceur :

- un projectile de 1,4 kg avec un impacteur en PMMA, associé à une charge de poudre de 0,8 kg, permet d'obtenir une vitesse d'impact de 1100 m/s et une pression de choc de 35 kbar environ,
- un projectile de 2,2 kg avec un impacteur en cuivre, associé à une charge de poudre de 5,4 kg, permet d'obtenir une vitesse d'impact de 2050 m/s et une pression de choc de 190 kbar environ en utilisant une plaque transfert en aluminium.

Dans chacun de ces différents cas, le diamètre important d'ARES permet de maintenir les pressions de sollicitation pendant plusieurs μ s. Le Tableau 17 donne des exemples de pressions de choc permettant d'observer une profondeur de transition à la détonation de 10 mm environ pour différents explosifs solides. On voit que le lanceur ARES permet de balayer toute cette gamme.

Tableau 17 : Amorçage par choc, ordres de grandeurs pour différents explosifs solides

Explosif	Pression permettant d'obtenir une profondeur de transition à la détonation de 10 mm (en kbar)	Référence
PBX 9501 (comprimé au HMX)	34	[Vandersall, 2010]
B2238 (composite au RDX)	47	[Baudin, 2014]
TNT	120	[Ramsay, 1965]
T2 (comprimé au TATB)	128	[Sollier, 2010]
B2214 (composite à l'ONTA)	158	[Baudin, 2014]

Les appareils à hautes puissances pulsées, comme le dispositif CEPAGE qui a été présenté au paragraphe II.3.3, permettent également de générer des ondes de choc dans des échantillons d'explosifs. Malheureusement, l'utilisation d'un tel dispositif est limitée à des échantillons de très petite taille pour les pressions visées, ce qui ne convenait pas pour notre problématique.

La dernière configuration expérimentale permettant de provoquer une onde de choc dans un matériau est l'utilisation d'un Générateur d'Onde Plane (GOP). Il s'agit d'un édifice pyrotechnique permettant de générer une onde de choc possédant une planéité maîtrisée, inférieure à la centaine de ns pour les meilleurs d'entre eux. L'ajout de matériaux atténuateurs permet de piloter la pression de sollicitation qui sera transmise à l'échantillon. Le principal inconvénient d'un tel dispositif est son coût, tant au niveau du développement que de la fabrication. En effet, la mise au point d'un GOP nécessite de nombreux essais, afin d'optimiser sa géométrie. De plus, la réalisation d'essais Pop-plot sur des échantillons de 80 mm de diamètre nécessite l'utilisation de GOP de l'ordre de 100 mm de diamètre. Le coût de fabrication de tels dispositifs devient alors rédhibitoire dans le cadre de notre étude. Enfin, les GOP ne permettent pas de créer des chocs aussi soutenus que lors d'expérimentations au lanceur.

A la lumière de ces différentes observations, nous avons choisi d'utiliser le lanceur ARES pour la réalisation de nos expérimentations. Ce choix aura une influence sur l'utilisation des métrologies, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Nous y présenterons, de la manière la plus exhaustive possible, les métrologies qui peuvent être associées à l'étude de la TCD, afin d'aboutir à une configuration expérimentale type.

III.2 Choix des métrologies pour l'étude de la TCD

L'objectif de ce paragraphe n'est pas de rentrer dans le détail du fonctionnement des métrologies, mais plutôt d'en appréhender la mise en œuvre, d'évaluer les avantages et les inconvénients de chacune et de donner quelques exemples d'utilisation tirés de la littérature. La mesure de grandeurs physiques est essentielle à l'établissement et à la validation des modèles de TCD. Les grandeurs classiquement utilisées sont la vitesse de propagation du choc ou de la détonation, la pression, la vitesse matérielle, la masse volumique et la température. Ce paragraphe est divisé en quatre parties, partant de la périphérie et nous emmenant vers le cœur de l'échantillon : la visualisation, la mesure de chronométrie, les mesures de surface libre et les mesures à cœur.

III.2.1 Visualisation du phénomène

III.2.1.1 Caméra à balayage de fente mécano-optique

Dans une caméra à balayage de fente à miroir tournant, une image de l'objet à observer est formée à travers l'objectif d'entrée dans le plan d'une fente perpendiculaire à l'axe optique (Figure 96). La rotation du miroir balaye cette image linéaire à vitesse constante suivant une direction qui lui est perpendiculaire. La grandeur étalon est la vitesse de balayage de l'image de la fente sur la surface sensible. On obtient ainsi sur le film une image à deux dimensions espace-temps : la direction de la fente correspond à la dimension d'espace et la direction perpendiculaire définie par le balayage correspond à la dimension de temps.

On peut de cette façon enregistrer les phénomènes apparaissant sur cette ligne à des instants différents, et aussi mesurer en continu l'évolution dans le temps d'un point se déplaçant sur la ligne. Ainsi, connaissant la vitesse de rotation du miroir et les conditions géométriques du montage expérimental, on peut remonter à des vitesses de défilement.

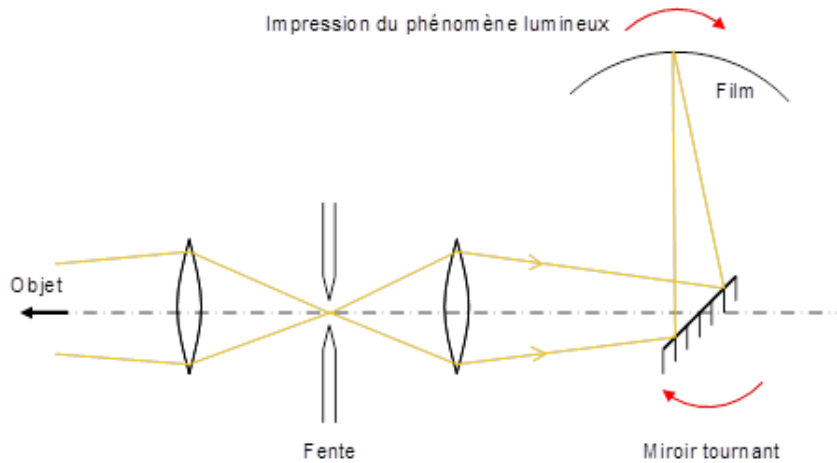


Figure 96 : Principe de fonctionnement d'une caméra à balayage de fente à miroir tournant

Bien que très anciennes, les caméras à balayage de fente sont classiquement utilisées sur des tests du coin pour déterminer la profondeur d'amorçage lors d'un phénomène de transition choc-détonation, comme on peut le voir sur la Figure 97, ou lors des essais de détonation en cartouche pour mesurer la courbure du front de détonation [Smirnov, 2012], car elles demeurent encore aujourd'hui l'une des métrologies les plus résolues spatialement.

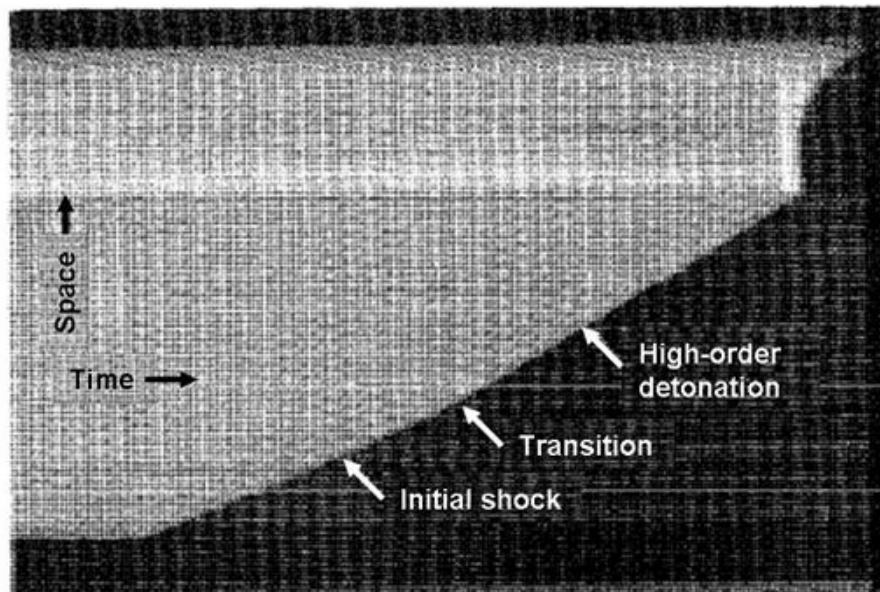


Figure 97 : Visualisation du phénomène de TCD lors d'un test du coin [Gibbs, 1980]

Le principal inconvénient de ces caméras est le temps de fonctionnement. La mise en mouvement du miroir tournant est réalisée à l'aide d'une turbine qui nécessite quelques minutes pour atteindre sa vitesse établie. Ainsi ce type de caméra doit être mis en marche avant le début du phénomène à observer et c'est elle qui pilote le déclenchement de l'essai, la mise à feu d'un détonateur par exemple. Il est donc malheureusement impossible d'intégrer une caméra mécano-optique sur une expérimentation utilisant un lanceur à poudre, car le temps entre le déclenchement de la mise à feu de la poudre et le débouché du projectile au bout du tube est long, de l'ordre de la ms, et difficilement maîtrisable. Aussi, bien que robuste et précise, nous n'avons pas retenu cette métrologie pour nos expérimentations.

III.2.1.2 Radiographie

De nombreuses métrologies de radiographie ont été développées ces dernières décennies, principalement en Russie et aux Etats-Unis. Si elles diffèrent par le type de rayonnement utilisé, le principe est toujours le même : obtenir un ou plusieurs "clichés" de l'échantillon d'explosif au cours de la détonation. On peut notamment citer les approches suivantes :

- La radiographie par rayons X, utilisée par exemple pour repérer des zones d'extinction de la détonation lors du contournement d'un coin sur différents explosifs comme le LX-17 ou la Composition B, comme on peut le voir sur la Figure 98,

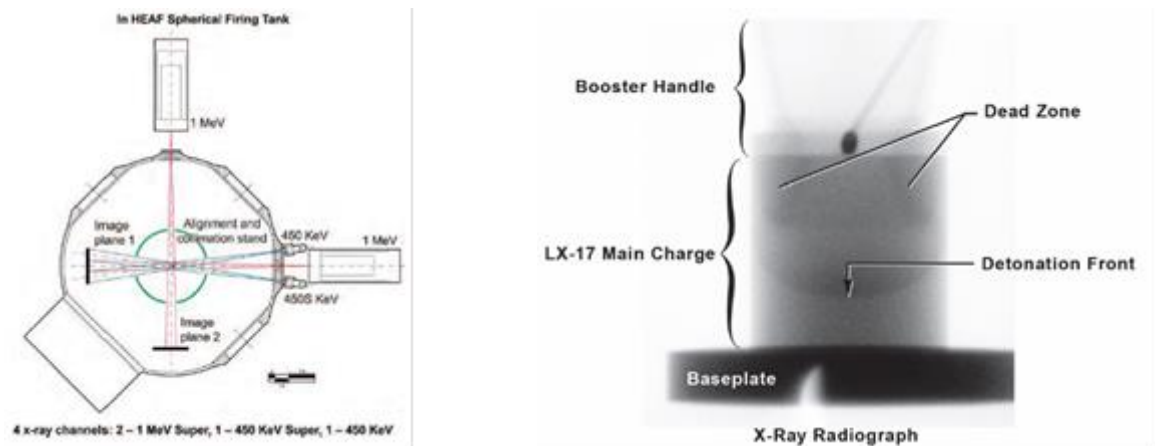


Figure 98 : Radiographie X, montage expérimental et exemple de cliché [Molitoris, 2006]

- Pour la protonographie, l'échantillon est bombardé non plus de rayons X mais par un faisceau de protons accélérés par un synchrotron. Les protons, étant des particules chargées, présentent l'avantage de pouvoir être dirigés par un champ magnétique, ce qui permet de multiplier les rayons avec une seule source. De plus, en mesurant l'absorption du matériau à l'instant du bombardement, il est possible de remonter au champ de masse volumique à cet instant, comme on peut le voir sur la Figure 99,

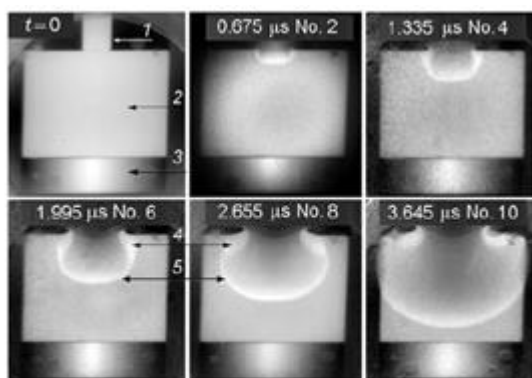


Fig. 5. Proton images (Nos. 2, 4, 6, 8, and 10) of experiment No. 2: (1) initiator; (2) TATB charge; (3) optical wedge; (4) dark zones; (5) detonation front.

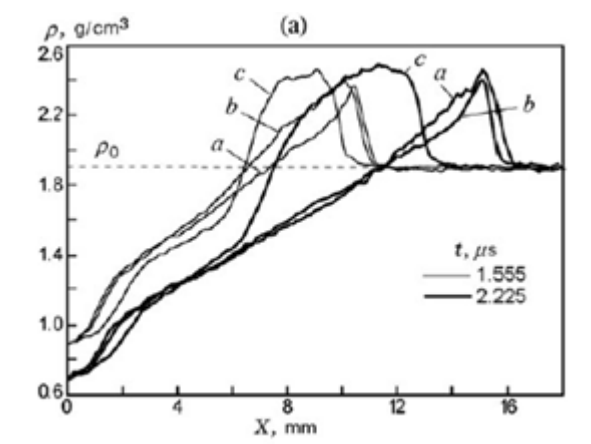


Figure 99 : Protonographie, clichés à différents instants et champ de masse volumique derrière le front de détonation [Burtsev, 2012]

- La radiographie X par rayonnement synchrotron, utilisée pour la qualité du faisceau créé et la brièveté de l'impulsion. Le rayonnement synchrotron est le rayonnement émis par des particules chargées (en général des électrons) mises en mouvement dans un synchrotron. Ce rayonnement est envoyé sur l'échantillon d'explosif soumis à essai et le signal transmis est analysé. L'avantage de cette méthode d'émission de rayons X est que le temps d'émission est très court (environ 1 ns), ce qui permet une grande précision dans la capture des phénomènes rapides. Cette méthode de radiographie permet également de remonter au profil de masse volumique au passage du front de détonation, comme on peut le voir sur la Figure 100.

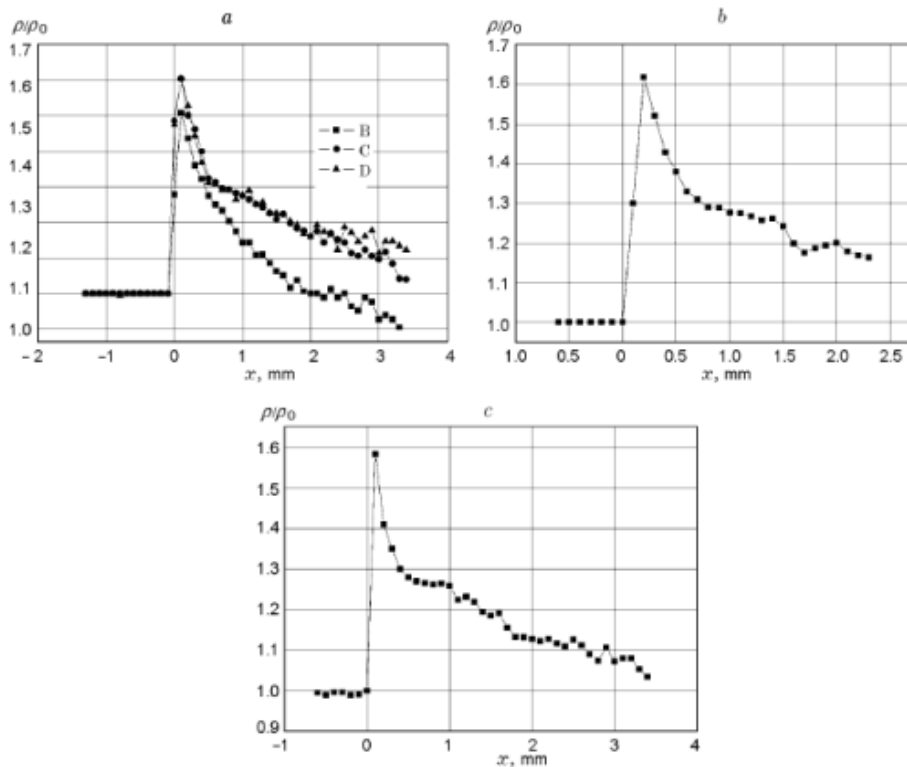


Figure 100 : Profil de masse volumique obtenu par radiographie X synchrotron sur un mélange RDT/TNT (a), du TNT (b) et du RDX (c) [Ten, 2007]

Les méthodes de radiographie nécessitent des moyens expérimentaux très lourds (synchrotron, générateur très forte puissance, etc.) et ont pour cela historiquement été réservées à l'étude des explosifs comprimés. On trouve cependant de plus en plus de résultats concernant des explosifs dits conventionnels comme le TNT ou le RDX. Néanmoins, ce type d'instrumentation n'était pas compatible avec nos expérimentations.

III.2.2 Chronométrie

III.2.2.1 Chronométrie discrète

Le principe des capteurs de chronométrie est de détecter le passage du premier phénomène (onde de choc ou de détonation), et d'envoyer un signal électrique ou optique vers un enregistreur. Ce signal, enregistré sur un numériseur, permet de déterminer l'instant d'occurrence du phénomène. Il existe plusieurs types de capteurs de chronométrie, les plus courants sont présentés ci-après.

III.2.2.1.1 Fibres Optiques à Capuchons (FOAC)

La FOAC est présentée sur la Figure 101. Sous l'effet d'une onde de choc, l'air contenu dans la chambre constituée par le capuchon en bout de fibre s'ionise. Le signal lumineux émis par ce phénomène est transmis par la fibre optique vers une photodiode puis à un numériseur qui enregistre un pic de signal, correspondant à l'instant d'arrivée du phénomène.

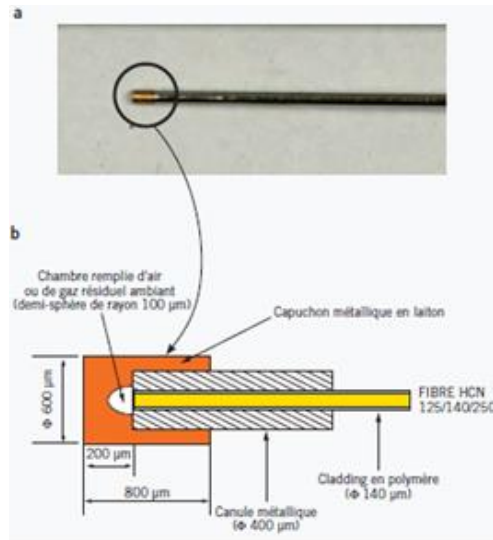


Figure 101 : Photographie (a) et schéma (b) d'une FOAC [CEA DAM, 2010]

Le temps de réponse de ces capteurs est très intéressant, de l'ordre de la nanoseconde. Cependant, leur utilisation n'est pas possible pour des vitesses de choc faibles, inférieures à 1000 m/s. A ces niveaux de contraintes, l'air contenu dans la chambre ne s'ionise pas et aucun signal n'est transmis. C'est pour cette raison que nous n'avons pas retenu cette métrologie. Ces sondes peuvent également être utilisées pour mesurer la vitesse d'impact et la planéité du projectile au cours d'un essai d'impact plan réalisé avec un lanceur [Sollier, 2010] avec les mêmes restrictions de faible vitesse. On peut noter que les FOAC peuvent également être enregistrées avec une caméra à balayage de fente à la place d'un numériseur classique.

III.2.2.1.2 Aiguilles à micro-contact ou aiguilles à chapeau

Le principe de fonctionnement des aiguilles à chapeau est présenté Figure 102. Sous l'effet d'une onde de choc ou d'un impact, le capuchon métallique de l'aiguille est mis en mouvement et vient fermer un circuit électrique. Le signal transmis est ensuite enregistré par un numériseur.

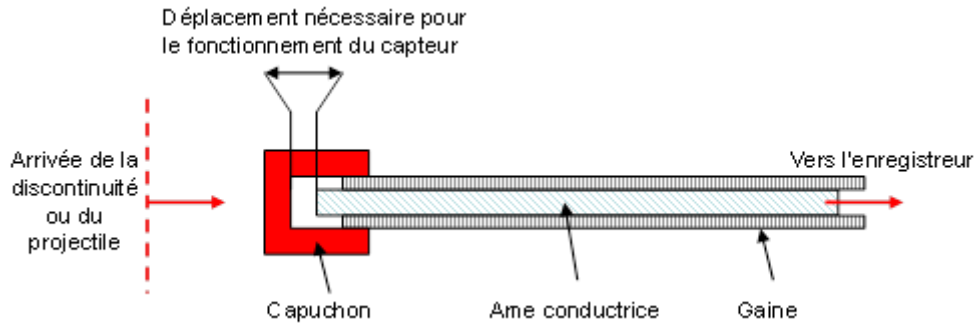


Figure 102 : Représentation schématique d'une aiguille à chapeau

Si les aiguilles à chapeau ont montré leur robustesse dans la mesure des phénomènes établis, comme une détonation, leur principal inconvénient est que le temps de fonctionnement dépend de la contrainte appliquée. Ce temps correspond au temps nécessaire pour que la mise en mouvement du capuchon métallique vienne fermer le circuit électrique. Aussi est-il déconseillé d'utiliser ce type de sonde pour observer un phénomène transitoire, par exemple une TCD, au cours de laquelle le temps de fonctionnement est plus long au début du phénomène que dans la zone de détonation établie. L'établissement du diagramme de marche peut ainsi être biaisé.

III.2.2.1.3 Aiguilles piézoélectriques

Le principe de fonctionnement des aiguilles piézoélectriques est présenté sur la Figure 103. Sous l'effet d'une onde de choc ou d'un impact, un courant électrique est créé dans un matériau piézo-électrique, typiquement du quartz, placé à la base de l'aiguille. Le signal transmis est enregistré à l'aide d'un numériseur.

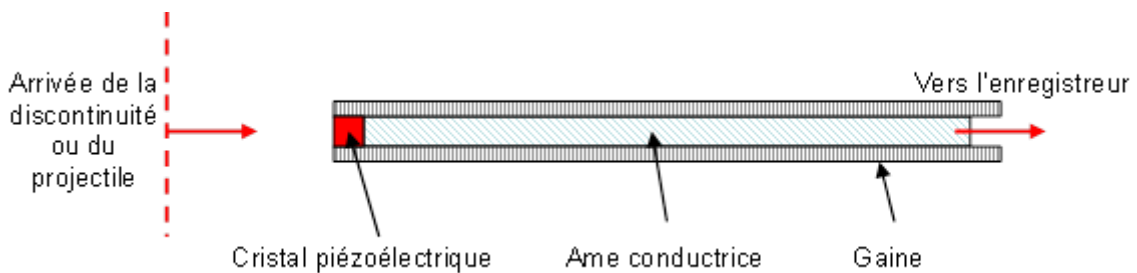


Figure 103 : Représentation schématique d'une aiguille piézoélectrique

L'avantage de ce type de capteur est son temps de fonctionnement très rapide, de l'ordre de quelques ns. Les aiguilles piézo-électriques sont très couramment utilisées pour mesurer des vitesses de détonation en cartouche [Rae, 2011], pour établir des diagrammes de marche dans des essais pop-plot [Le Gallic, 2002], ou pour évaluer la forme d'un front de détonation [Lubyatinsky, 2006]. Elles peuvent également être mises en œuvre pour mesurer la vitesse d'impact et la planéité du projectile au cours d'un essai d'impact plan [Urtiew, 2008]. Nous retiendrons cette métrologie comme référence pour nos mesures de chronométrie.

III.2.2.1.4 « Trackers » de choc

Dans le milieu des années 1990, R. Alcon et R. Mulford [Alcon, 1995] publient une première étude utilisant les trackers développés par Vorthman [Vorthman, private communication]. Il s'agit d'un circuit imprimé en forme de peigne, dont le principe de fonctionnement repose sur la

loi de Laplace. Le capteur est placé à l'intérieur d'un champ magnétique et les "dents" du peigne sont orientées de telle manière qu'elles forment, avec le champ magnétique et la direction de propagation du choc, une base ortho-normale de l'espace, comme on peut le voir sur la Figure 104.

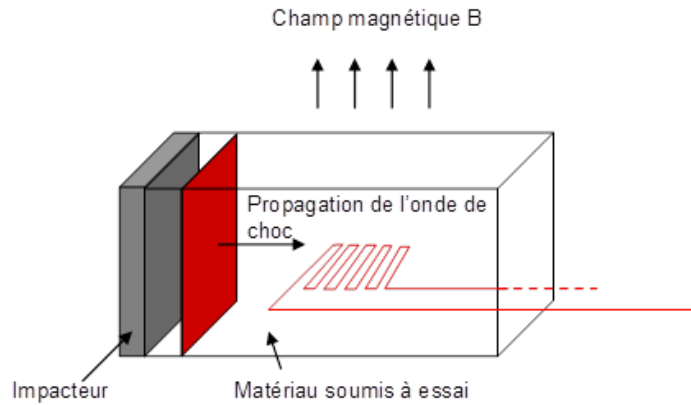


Figure 104 : Mesure de vitesse de choc par tracker

Au passage du choc, une force électromotrice est créée sous l'effet du déplacement du brin dans le champ magnétique, le courant étant orienté en sens opposé dans le brin suivant (Figure 105).

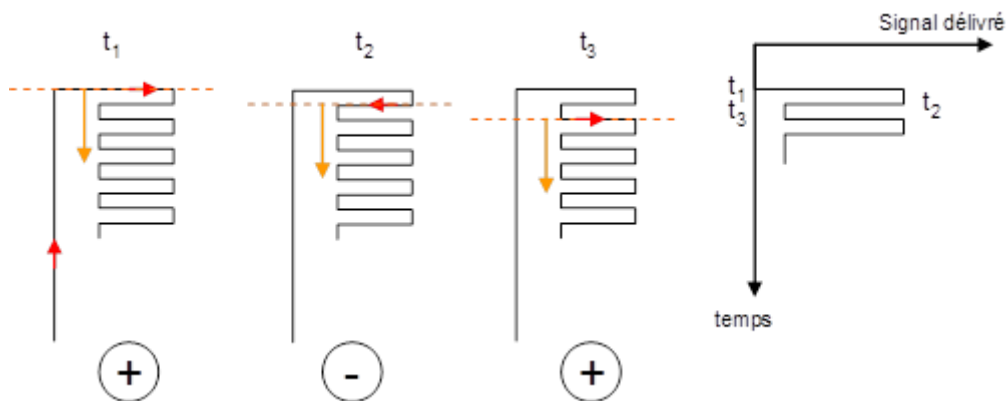


Figure 105 : Principe de fonctionnement d'un tracker

La connaissance précise de l'emplacement spatial des pattes de la jauge permet de déterminer les temps d'arrivée du choc et ainsi le diagramme de marche. Les trackers sont souvent associés à une jauge électromagnétique de mesure de vitesse matérielle, comme nous le verrons au paragraphe III.2.4.2. Ils permettent une résolution spatiale très intéressante, pouvant aller jusqu'à une trentaine de points sur 20 mm, mais présentent l'inconvénient d'être intrusifs. De plus, la mesure nécessitant la mise en place d'un champ magnétique autour de l'échantillon, les trackers interdisent l'utilisation de projectiles et de plaques de transfert métalliques. Enfin, pour la même raison, ces mesures ne sont pas réalisables sur des explosifs contenant des additifs métalliques, comme de l'aluminium. C'est pour ces raisons que nous n'avons pas retenu cette métrologie.

III.2.2.2 Chronométrie continue

III.2.2.2.1 Mesure par fibre optique à réseau de Bragg

La mesure de vitesse de détonation par fibre optique à réseau de Bragg est réalisée par une fibre optique, intégrée sur ou dans l'échantillon d'explosif, sur laquelle un réseau de Bragg a été photo-inscrit grâce aux rayons ultra-violettes au travers d'un masque adapté. Une alternance d'indice optique est associée aux pas successifs du réseau. Ces changements d'indice peuvent être périodiques ou non. Dans le cas où le pas est régulier et croissant, on dit alors que la fibre est *chirpée*. Un tel réseau de Bragg constitue un réflecteur optique spectralement sélectif. Lorsqu'on illumine ce type de fibre avec une source de lumière de type ASE (Amplified Stimulated Emission) en proche infrarouge, le signal réfléchi s'étend sur une large bande spectrale. La fibre étant positionnée dans la même direction que celle de la propagation de l'onde de détonation, le réseau de Bragg est progressivement détruit et le spectre réfléchi est donc peu à peu réduit. Si on connaît la relation entre la diminution de l'intensité du spectre réfléchi $I_{\text{photodiode}}$ et la longueur du réseau de Bragg restant $x(t)$, on peut suivre la position du front de détonation et ainsi remonter à la vitesse de détonation. Une représentation schématique du fonctionnement est donnée sur la Figure 106.

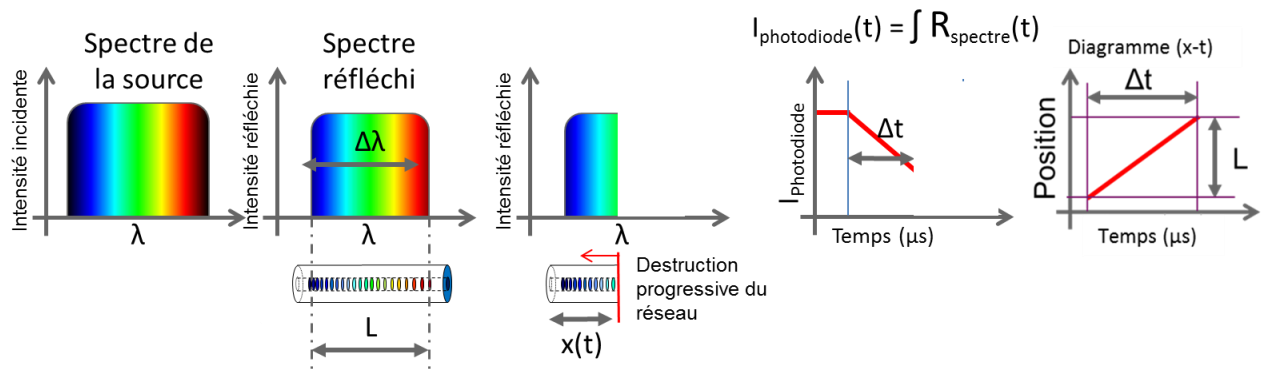


Figure 106 : Principe de fonctionnement de la fibre optique à réseau de Bragg

Il existe plusieurs manières de déterminer la relation spectre réfléchi – taille du réseau. Dans la littérature, on trouve principalement deux méthodes d'étalonnage :

- la destruction du réseau par pas successifs au moyen d'un laser femtoseconde [Benterou, 2007]. Le réseau est coupé tous les 0,5 mm, et le spectre réfléchi restant est mesuré à chaque itération. Cette méthode est destructive et l'étalonnage est réalisé sur une fibre par lot de fabrication ;
- l'étalonnage par échauffement laser défocalisé et à faible puissance [Rodriguez, 2013-a]. Le réseau de Bragg est échauffé en déplaçant le laser par pas successifs. Lors de l'échauffement, un pic apparaît sur le spectre réfléchi et lorsque l'échauffement a été balayé sur tout le réseau, on en déduit la relation recherchée. Cette méthode, non destructive, est plus représentative car réalisée sur chaque fibre avant son utilisation.

Dans le cadre de cette thèse, deux autres méthodes d'étalonnage ont été mises en œuvre. Elles seront détaillées par la suite.

Il est important de noter que, quelle que soit la méthode d'étalonnage retenue, le spectre réfléchi avant destruction est mesuré. Cette mesure est indispensable car son allure n'est pas un créneau parfait, notamment à cause de l'intensité de la source d'émission, légèrement variable en fonction de la longueur d'onde, qui doit être prise en compte dans le traitement des données [Rodriguez, 2013-a]. Cette méthode de mesure de vitesse de détonation a été éprouvée, notamment aux laboratoires américains de Los Alamos [Rodriguez, 2013-a] et du Lawrence Livermore [Benterou, 2007]. Elle permet de détecter des changements de vitesse rapides dans des cartouches constituées de différents explosifs et les résultats sont en accord avec des mesures simultanées réalisées au moyen d'aiguilles de chronométrie et d'une caméra à balayage de fente. La précision annoncée est de l'ordre de 1 %. Au CEA, ce type de métrologie est en cours de développement sous le nom de BraggFast [Magne, 2013].

On peut également noter que des travaux ont récemment été engagés pour utiliser les fibres de Bragg dans des domaines de sollicitation où la fibre n'est pas détruite mais subit une déformation dans le domaine élastique [Rodriguez, 2013]. Au CEA Gramat, le projet ANR ASTRID « ANDROMEDE » 2013-2016 est axé sur la validation du BraggFast et sur la mesure du décalage spectral associé au passage d'un front de choc dans ce type de fibre. Dans ce cas, le passage d'une onde de choc provoque une augmentation de pression qui a tendance à décaler le spectre réfléchi vers les basses longueurs d'onde, d'une dizaine de nm/GPa, qui a pu être mesurée.

III.2.2.2 Mesure par radio-interférométrie

Le fonctionnement d'un radio-interféromètre (RIF) est basé sur le fait que la majeure partie des explosifs (exceptés ceux contenant des particules métalliques) sont transparents dans les bandes radio [Bel'skii, 2007]. Cela signifie que les signaux ayant des fréquences allant de 1 à 100 GHz sont peu amortis lorsqu'ils traversent des échantillons d'explosifs. Lorsqu'une onde de choc ou une onde de détonation se propage dans un explosif, elle provoque un saut de permittivité diélectrique relative ϵ_r . Si certains auteurs proposent diverses hypothèses pour expliquer ce saut de permittivité (saut de masse volumique, ionisation et dissociations dans la zone de réaction, etc.) [Glancy, 1993], la ou les causes responsables de ce phénomène ne sont pas encore clairement établies. Une thèse est d'ailleurs en cours au CEA Gramat afin d'approfondir ce sujet.

Un signal radio-fréquence émis dans un échantillon d'explosif est donc en partie réfléchi par la discontinuité en mouvement (Figure 107). Ce signal réfléchi est décalé en fréquence et en phase par rapport au signal émis par effet Doppler. Le traitement de l'interférogramme résultant des signaux émis et réfléchi permet de déterminer le déplacement et la vitesse instantanée de la discontinuité [Bel'skii, 2007]. Le radio-interféromètre utilisé au CEA Gramat est construit sur le principe d'un interféromètre de Michelson [Baudin, 2014], [Lefrançois, 2015].

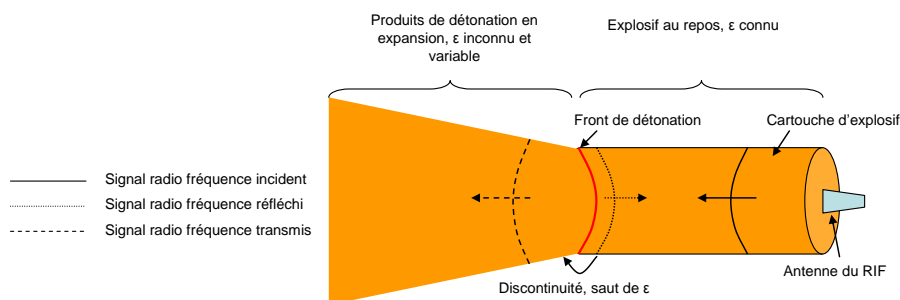


Figure 107 : Principe de fonctionnement du RIF

La première utilisation de la radio-interférométrie pour des mesures de détonique date de 1958 [Cawsey, 1958]. Il s'agit de pallier les inconvénients des deux principales métrologies disponibles à l'époque : les sondes chronométriques ne permettent que des mesures discrètes et les caméras sont inutilisables dans le cas où l'explosif est confiné. Cawsey développe donc un RIF fonctionnant dans les longueurs d'onde centimétriques (34,5 GHz) et place l'échantillon dont il souhaite mesurer la vitesse de détonation dans un guide d'onde. Les résultats obtenus pour des mesures sur le tétryl sont probants.

Par la suite, d'autres interféromètres ont été développés, notamment à Sandia dans différentes plages de longueurs d'onde : X-band à 10,6 GHz, Ka-band à 35 GHz, W-band à 91 GHz [Stanton, 1985]. Dans la plupart des cas, les échantillons d'explosifs étaient placés dans des guides d'ondes afin d'éviter qu'une partie du signal ne soit réfléchi sur les produits de détonation en expansion en aval du front de détonation et ne vienne parasiter l'interférogramme. Dans les années 1990, la radio-interférométrie s'est peu à peu développée et a été utilisée pour mesurer des vitesses de choc dans les matériaux poreux inertes [Krall, 1993], pour étudier le phénomène de transition déflagration-détonation dans des poudres double base [Glancy, 1993] ou pour observer les phénomènes d'extinction de la détonation d'explosifs non idéaux [Janesheski, 2011].

Le principal inconvénient de placer les échantillons dans des guides d'ondes est la limitation du diamètre de la charge en fonction de la longueur d'onde de la source. Une augmentation de la fréquence d'émission permet une meilleure résolution et une mesure plus précise. Cependant, pour une taille de guide d'onde donnée, on risque de faire apparaître des modes de propagation de l'onde électromagnétique d'ordres supérieurs qui sont sources d'erreurs lors des dépouillements [Stanton, 1985]. Par conséquent, le diamètre des échantillons étudiés est limité par le diamètre maximum d'un guide d'onde ne permettant qu'un mode de propagation à la fréquence d'émission du RIF (typiquement de l'ordre du cm), ce qui exclut par exemple toute étude d'explosifs possédant des diamètres critiques importants.

Pour pallier cela, il a notamment été envisagé d'envoyer le signal radio fréquence dans un guide d'onde de très faible diamètre, inférieur à 1 mm, positionné à la périphérie de l'échantillon [McCall, 1985]. Ce guide d'onde est détruit par la propagation de la détonation, sur le même principe que les fibres de Bragg, et l'interférogramme est issu de la réduction de la longueur du guide d'onde. Cette technique permettait d'étudier des diamètres importants mais était limitée au niveau des longueurs d'échantillon à cause des pertes énergétiques dans le guide d'onde.

Les avancées les plus récentes concernant la radio-interférométrie sont à mettre au crédit du VNIIEF en Russie et du Los Alamos aux Etats-Unis. Aux Etats-Unis, Rae *et al.* [Rae, 2011] ont capitalisé sur le grand nombre de mesures de permittivités diélectriques réalisées autour de 34 GHz, notamment par Cawsey [Cawsey, 1958] et ont conservé une technologie à 34 GHz. Ils ont parallèlement développé une antenne très directrice afin de pouvoir s'affranchir des guides d'onde et effectuer des mesures en champ libre. Rae *et al.* ont réalisé des mesures de vitesse de détonation lors d'un essai de transition choc-détonation dans la configuration présentée sur la Figure 108. La détonation du premier bloc de PBX9501 transmet un choc dans la couche d'aluminium d'environ 15 mm d'épaisseur, lui-même transmis dans le second bloc d'explosif. Ce choc met environ 2 mm avant de transiter vers une détonation établie.

Choix des métrologies pour l'étude de la TCD

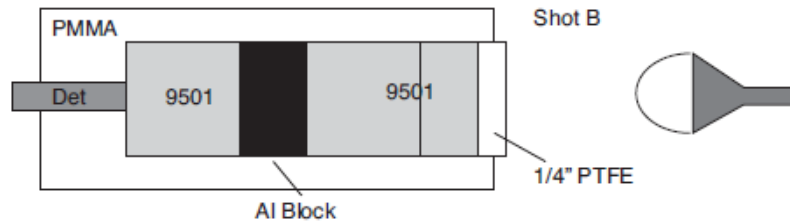


Figure 108 : Mesure de vitesse de détonation par RIF [Rae, 2011]

Il est important de noter que dans cette configuration, il semble que le saut de permittivité diélectrique induit par le choc transmis en sortie de la couche d'aluminium soit trop faible pour être "vu" par le RIF. Le seul signal retour serait causé par la mise en mouvement de la plaque d'aluminium jusqu'à l'apparition des premiers points chauds derrière le front de choc, comme on peut le voir sur la Figure 109.

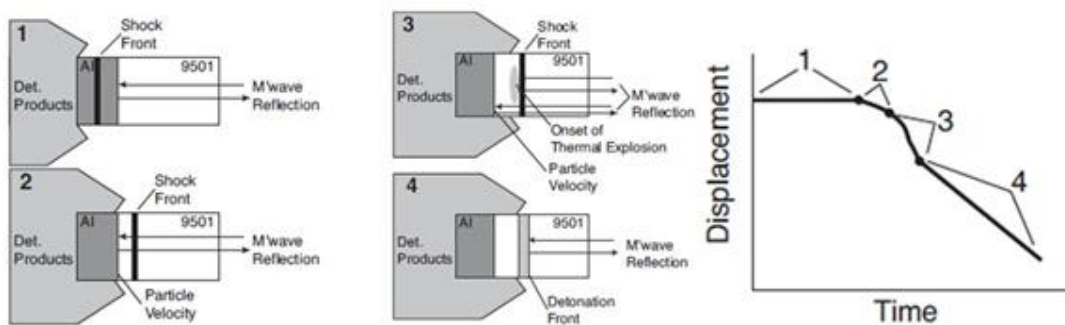


Figure 109 : Explication de l'inflexion observée sur les diagrammes de marche [Rae, 2011]

Du côté russe, le VNIIEF a développé un radio-interféromètre fonctionnant à 94 GHz. Comme cela a été mentionné précédemment, l'augmentation de la fréquence d'émission permet d'obtenir une meilleure résolution en déplacement. On reste cependant assez bas en fréquence pour que les explosifs soient radio transparents et que la mesure d'interférométrie ne soit pas perturbée par les inclusions dans l'explosif (porosités, grains, etc.) ou des défauts de surface [Bel'skii, 2011]. De nombreux essais ont été réalisés avec ce type d'interféromètre. La Figure 110 présente des mesures de vitesse de détonation sur des cartouches constituées de plusieurs cylindres.

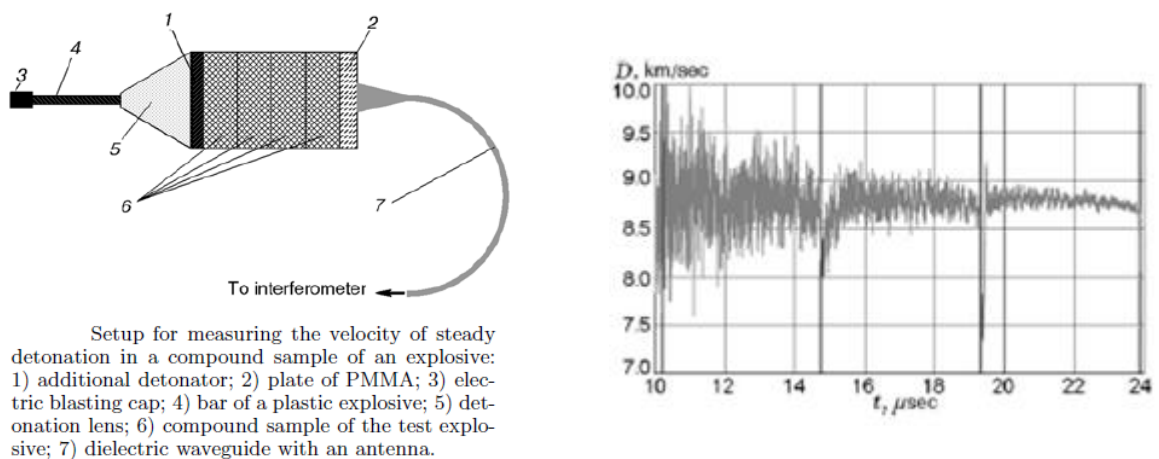


Figure 110 : Mesure de vitesse de détonation : configuration expérimentale (à gauche) et exemple de résultat sur du TATB (à droite) [Bel'skii, 2011]

Pour ces essais, l'erreur de mesure annoncée sur la vitesse de détonation établie est de 1,3 % sur la totalité du signal et inférieure à 0,2 % sur le dernier bloc.

On peut également citer d'autres applications du radio-interféromètre russe :

- des mesures de vitesse de combustion d'explosifs soumis à un échauffement [Bel'skii, 2011],
- des mesures de vitesse de choc dans des matériaux diélectriques soumis à un impact [Bel'skii, 2011],
- des mesures de profondeur d'amorçage sur des essais de TCD [Bel'skii, 2011], [Smirnov, 2013],
- des mesures de mise en vitesse d'une plaque projetée par explosif [Bel'skii, 2011].

Sur des essais d'impact de barreau, le radio-interféromètre permet également de déterminer la vitesse d'impact du projectile, dans le cas où il n'y a pas de plaque transfert entre l'impacteur et l'échantillon [Pushkov, 2011].

Le radio-interféromètre à 94 GHz est donc un moyen de mesure intéressant permettant de mesurer des vitesses d'onde de choc, de détonation ou de déplacement d'objets, sur une large gamme de vitesse allant de 0,1 mm/s à 10 km/s [Bel'skii, 2011]. La possibilité de mesurer en continu le déplacement de l'onde de discontinuité au cours du phénomène de transition choc détonation a été déterminante dans le choix de cette métrologie pour les expérimentations qui sont réalisées dans le cadre de cette thèse. La principale difficulté est la connaissance de la permittivité diélectrique relative des explosifs soumis à essais, à la fréquence d'émission du RIF. Ce point sera détaillé dans un paragraphe spécifique par la suite.

III.2.3 Mesures de surface libre

L'objectif de ce paragraphe n'est pas de donner une description détaillée des dispositifs de vélocimétrie Doppler laser, cela a déjà été fait par ailleurs [CEA DAM, 2003], mais de donner quelques exemples d'avancées qui ont pu être permises grâce à ces techniques. Le principe est le même que pour le radio-interféromètre ; une onde électromagnétique de fréquence ν_0 est envoyée sur une petite zone d'une surface mobile, animée d'une vitesse V . La lumière rétrodiffusée porte l'information de la vitesse sous la forme d'un décalage en fréquence $\Delta\nu$, appelé "effet Doppler". Il existe alors plusieurs techniques d'interférométrie :

- le signal retour est couplé avec le signal incident dans le cas de la vélocimétrie hétérodyne (VH) également appelée Photonic Doppler Velocimetry (PDV) aux Etats-Unis ou Interférométrie Doppler Fibrée (IDF) au CEA Gramat,
- le signal retour est couplé avec un signal de fréquence voisine $\nu(t)$, $\nu(t+\tau)$, $\nu(t+2\tau)$, si τ reste petit devant les constantes de temps des phénomènes à observer, dans le cas des techniques de vélocimétrie homodyne comme le VISAR (Velocimetry Interferometer System for Any Reflector) [Barker, 1999] ou l'IDL (Interférométrie Doppler Laser), fonctionnant en optique libre et plus lourdes à mettre en œuvre que les techniques de vélocimétrie fibrées..

Dans le cas d'études de détonique, c'est principalement la vitesse matérielle de surface libre, ou vitesse d'interface, d'un échantillon mis en détonation qui est mesurée. Dans ce cas, on

choisit une fenêtre transparente, par exemple en PMMA ou en LiF, dont il faut connaître l'indice de réfraction sous choc pour le dépouillement.

Le principal intérêt des méthodes de vélocimétrie est leur temps de montée très court, de l'ordre de la nanoseconde, ce qui permet d'observer des phénomènes transitoires très rapides. On peut citer par exemple les travaux de Gustavsen *et al.* en 1998, dont les objectifs étaient de mesurer l'épaisseur de la zone de réaction et la valeur du pic de Von Neumann à l'aide d'une technique VISAR. Cependant en 1998, la résolution temporelle du VISAR n'était pas assez bonne pour détecter ce pic, les valeurs mesurées restant en deçà de celles prévues par la théorie. En 2009, Gustavsen *et al.* réalisent le même type d'étude en utilisant la PDV [Gustavsen, 2009]. Ils parviennent ainsi à observer le pic ZND prévu par la théorie dans un explosif à base de TATB. La résolution temporelle, ainsi que la nature et l'épaisseur de l'interface, ne sont cependant pas toujours suffisantes pour observer ce pic dans un explosif à base d'octogène dans lequel la cinétique de décomposition est plus rapide.

Des comparaisons VISAR – VH ont également été réalisées en France sur du nitrométhane et sur un explosif à base de TATB [Bouyer, 2010]. Dans le nitrométhane, le VISAR ne permet pas de retranscrire le pic ZND alors que la VH le permet. Dans l'explosif solide, l'auteur note l'importance du choix du matériau de la fenêtre, la fenêtre en PMMA ne permettant pas de voir le pic ZND contrairement au LiF, notamment à cause de l'opacification du PMMA au-delà de 20 GPa.

Il est important de noter que si dans certains travaux la mesure de l'épaisseur de la zone de réaction, définie comme le temps entre le pic ZND et le point CJ, paraît immédiate, ce n'est en réalité pas le cas. En effet, lorsque l'onde de détonation débouche dans la fenêtre qui est placée sur la face arrière de l'échantillon d'explosif, une onde de choc, ou un faisceau de détente suivant que la fenêtre est respectivement moins ou plus impédante que l'explosif, est réfléchi dans l'explosif. Cette onde réfléchie vient donc perturber l'écoulement dans la zone de réaction et la détermination du point CJ est donc soumise à plusieurs hypothèses : vitesse du son constante et uniforme dans la zone de réaction, approximation acoustique pour la réflexion...

En remplaçant les photomultiplicateurs du système VISAR par une caméra à balayage de fente, des systèmes dits "VISAR lignes" ont également été développés, comme par exemple le système ORVIS (Optically Recording Velocity Interferometer System). Ces systèmes sont notamment utilisés sur des tests du coin où ils permettent d'obtenir simultanément le diagramme de marche et la vitesse matérielle de la surface libre pour étudier le phénomène de TCD [Cooper, 2011] ou sur des essais d'impact plan pour évaluer l'influence des hétérogénéités d'un échantillon sur les relevés de vitesse matérielle [Bolme, 2013].

On peut enfin noter qu'utiliser ces méthodes de mesure en intégrant des fibres optiques à l'intérieur des matériaux étudiés permet également de mesurer la propagation d'un choc ou d'une détonation de façon continue. Des études ont été réalisées en utilisant des méthodes homodynes [Goosman, 2004] ou hétérodynes [Hare, 2010], [Mercier, 2011]. Dans tous les cas, ces techniques nécessitent soit un laser puissant, soit une qualité importante des connexions optiques, pour détecter de faibles signaux retour.

Les systèmes de vélocimétrie présentent des caractéristiques intéressantes, notamment leur très bonne résolution spatiale. Cependant, ces métrologies sont généralement utilisées pour obtenir des données de validation, permettant par exemple de comparer une mesure de surface libre avec un calcul hydrodynamique pour évaluer la robustesse d'un modèle. Nous ne les avons donc pas retenues comme instrumentation du pop-plot. Néanmoins, nous avons choisi de

conserver les systèmes fibrés VH pour mesurer de façon précise la vitesse du projectile lors des essais d'impact plan, comme nous le verrons par la suite.

III.2.4 Mesures à cœur

Les mesures à cœur sont réalisées en insérant une ou plusieurs jauges à l'intérieur de l'échantillon. Les principales grandeurs mesurées de cette manière sont la pression et la vitesse matérielle.

III.2.4.1 Mesure de pression

Il existe deux technologies de jauge de pression dans les solides. Les jauges piézoélectriques et les jauges piézorésistives.

III.2.4.1.1 Jauges piézoélectriques

Le principe de fonctionnement de ces jauges est basé sur le comportement piézoélectrique du matériau constitutif de la partie active, en général le PVDF (Polyvinylidène fluorure). Ces matériaux génèrent des charges électriques lorsqu'ils sont soumis à une contrainte. La mesure du courant créé par ce mouvement de charges permet, connaissant la courbe d'étalonnage du capteur, de remonter à la valeur de la contrainte mécanique dans le matériau.

La jauge est constituée d'une âme de matériau piézoélectrique d'environ 25 μm d'épaisseur, insérée entre deux couches de matériau isolant, en général du téflon. Elle est placée orthogonalement à la direction du choc ou de la détonation.

Ce type de capteur a été développé notamment par F. Bauer à l'ISL (Institut franco-allemand de Saint-Louis) depuis le début des années 1980. Les premières jauges avaient des temps de réponse très longs, mais le développement des films de PVDF de 25 μm d'épaisseur a permis de réduire drastiquement le temps de réponse pour atteindre un temps de montée de l'ordre de quelques nanosecondes [Bauer, 2001]. Diverses études comparatives ont été réalisées comme des comparaisons avec les résultats obtenus par le laboratoire Sandia [Bauer, 2001] ou des comparaisons avec des mesures de vitesses matérielles obtenues par VISAR [Bauer, 2003]. Ces études montrent que les jauges PVDF donnent des résultats reproductibles jusqu'à 25 GPa. Diverses applications de ces jauges, comme par exemple le souffle aérien, ou l'étude d'un explosif sous choc, sont données dans [Bauer, 2005] ou dans [McGrogan, 2007].

III.2.4.1.2 Jauges piézorésistives

Le principe de fonctionnement de ces jauges est basé sur le comportement piézorésistif du matériau constitutif de la partie active, qui peut être par exemple du manganin ou du carbone, ou une combinaison de deux matériaux différents comme les jauges manganin-constantan. Dans les gammes de pression associées à la TCD, ce sont essentiellement les jauges au manganin qui sont utilisées. Le manganin est un alliage de cuivre, de manganèse et de nickel dont les proportions varient autour de la répartition 84 % Cu, 12 % Mn et 4 % Ni. La résistivité de ce matériau varie lorsqu'il est soumis à un champ de contrainte. L'idée d'utiliser les propriétés piézorésistives de cet alliage date de la fin des années 1970, notamment car son coefficient de piézorésistivité présente l'avantage de ne pratiquement pas varier avec la température sur des temps courts, grâce à la capacité calorifique élevée. La mesure de la tension aux bornes d'une

telle jauge permet, connaissant le facteur de piézorésistivité, de remonter à la valeur de la contrainte dans le matériau.

Il existe plusieurs géométries de jauge, fixant notamment leur impédance initiale. Les jauges haute impédance, généralement autour de 50Ω , sont constituées d'une trame de manganin en forme de peigne ou de double hélice noyée dans un support en kapton, en époxy ou en téflon, comme on peut le voir sur la Figure 111.

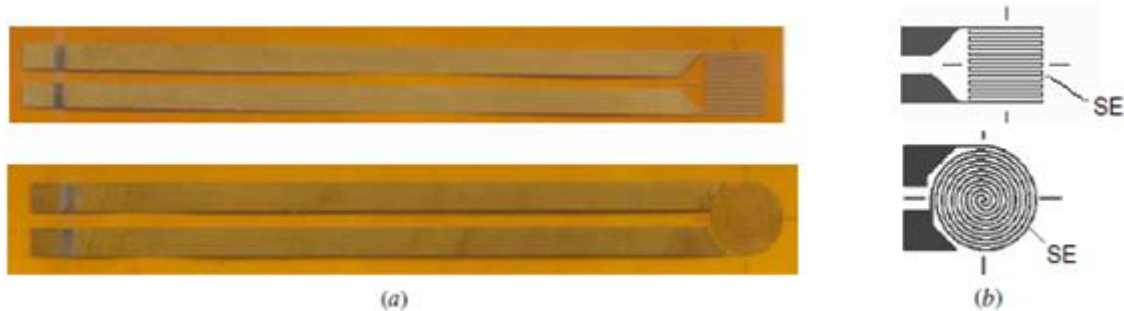


Figure 111 : Jauges manganin 50Ω peigne (a) et double hélice (b) [Duan, 2011]

L'élément sensible SE est placé orthogonalement à la direction de propagation du choc. Ces jauges sont généralement intégrées dans un montage en pont de Wheatstone, la mesure de variation de la résistance de la jauge correspondant à la mesure du déséquilibre du pont. La gamme de mesure est comprise entre 1 et 15 GPa. Au-delà, l'ionisation du support a tendance à court-circuiter la partie sensible et à empêcher la mesure.

Pour pallier ce phénomène, des jauges basse impédance ont été développées. La surface de la partie active est plus grande, ce qui permet d'obtenir des impédances initiales variant entre 10 et 200 m Ω . La jauge est intégrée en montage H ou M, dont un exemple est donné sur la Figure 112, et est encapsulée entre deux plaques de téflon.

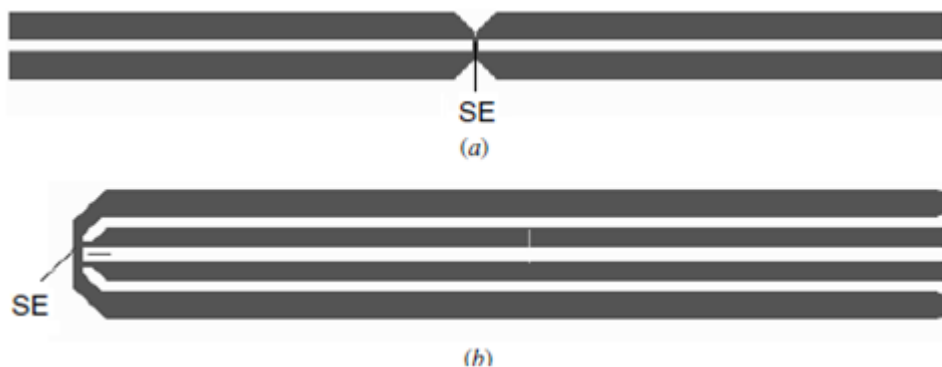


Figure 112 : Jauges manganin basse impédance en H (a) et en M (b) [Duan, 2011]

Ces jauges sont généralement intégrées dans un montage de type potentiométrique, mais des ponts de Wheatstone spécifiques ont été développés au LLNL [Vantine, 1980-b]. La gamme de mesure est comprise entre 10 et 100 GPa. Dans le domaine de la TCD, les jauges manganin, notamment les jauges basse impédance, sont utilisées depuis plus de 30 ans pour identifier les paramètres des modèles [Anderson, 1982], [Urtiew, 2008], [Vandersall, 2015].

Des jauges manganin possédant plusieurs éléments sensibles ont également été développées, notamment au Lawrence Livermore Laboratory [Teipel, 2005]. Constituées de six éléments, ces jauges sont disposées sur un plan incliné lors de tests du coin, comme on peut le voir sur la Figure 113. Ce type de montage, qui est généralement celui utilisé pour calibrer les modèles Lee-Tarver, permet d'obtenir la pression à plusieurs profondeurs, ainsi qu'une chronométrie. Cependant, il est difficile d'évaluer l'influence d'une jauge sur l'autre. Ces jauges demeurent intrusives.

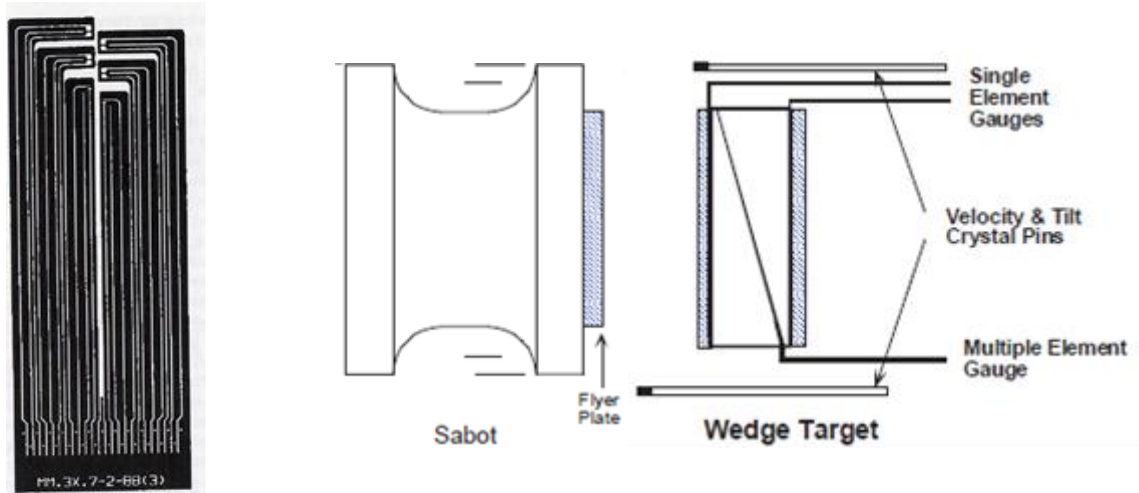


Figure 113 : Jauge manganin multi-éléments (à gauche [Teipel, 2005]) et exemple de disposition dans un test du coin (à droite [Urtiew, 2008])

Quel que soit le type de jauge utilisé, la principale difficulté de cette métrologie est la détermination du coefficient de piézorésistivité. Nous y consacrerons un paragraphe par la suite.

III.2.4.2 Mesure de vitesse matérielle

Les jauges électromagnétiques de vitesse matérielle, appelées par la suite jauges multibrins, sont les jauges de mesure à cœur les plus utilisées pour l'étude de la transition choc détonation, par exemple dans [Gustavsen, 1999]. Le principe de fonctionnement d'une jauge multibrins est le même que celui d'un tracker de choc présenté au paragraphe III.2.2.1.4. Le brin est mis en mouvement par le passage du choc. Cette jauge étant placée à l'intérieur d'un champ magnétique uniforme et constant, une force électromotrice est créée aux bornes de la jauge. La mesure de cette grandeur permet de remonter à la vitesse matérielle dans le matériau.

Ce type de jauge a principalement été développé au Los Alamos National Laboratory (LANL), dès les années 1980. Toujours couplées à un ou plusieurs trackers (Figure 114), les jauges multibrins permettent d'obtenir énormément d'informations lors d'un seul essai d'impact plan, comme on peut le voir sur la Figure 115 :

- le diagramme de marche, en utilisant les nombreuses positions des trackers et les temps d'arrivée de la discontinuité à chaque brin,
- un point de l'Hugoniot de l'explosif inerte, grâce à la vitesse du choc au début du phénomène de TCD, ainsi que la vitesse matérielle associée,
- autant de mesures continues de vitesse matérielle qu'il y a de brins dans la jauge,
- la vitesse de détonation établie,

Choix des métrologies pour l'étude de la TCD

- la profondeur d'amorçage.

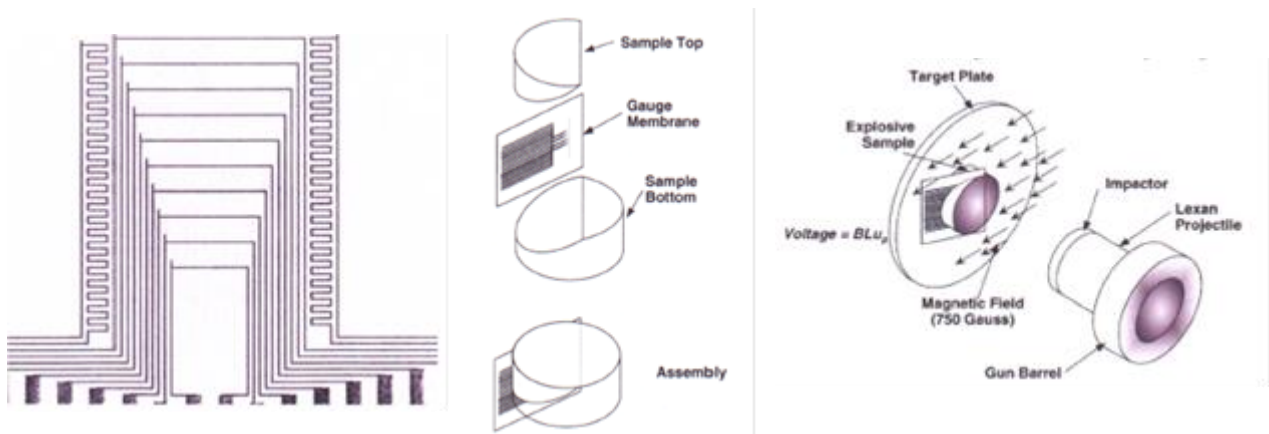


Figure 114 : Jauge multibrins, exemple de géométrie (à gauche), insertion de la jauge dans l'échantillon (au centre) et configuration globale d'un essai d'impact plan (à droite) [Sheffield, 1999]

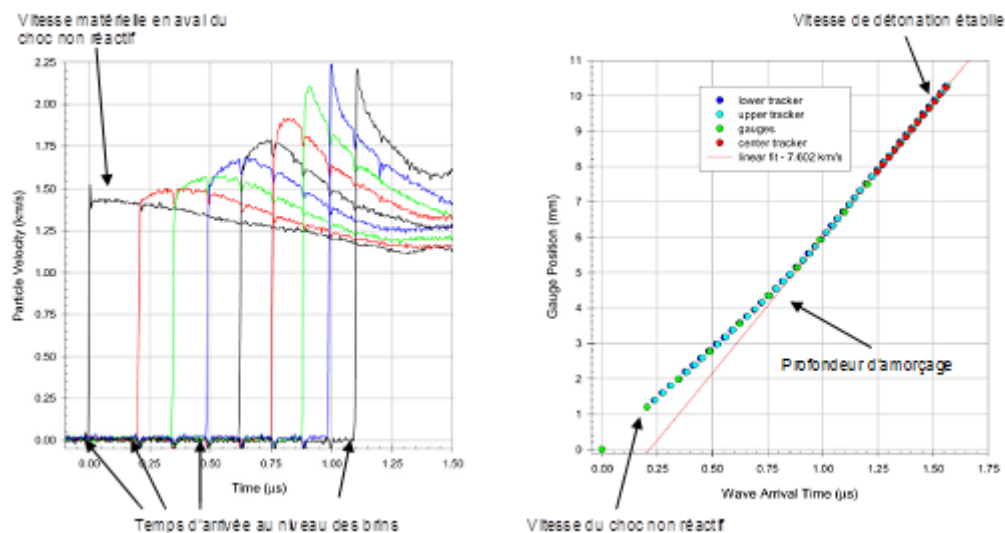


Figure 115 : Résultats obtenus à l'aide d'une jauge multibrins [Gustavsen, 2001]

Cette grande quantité d'informations disponible a permis d'étudier, au cours de la dernière décennie, l'influence de nombreux paramètres sur l'amorçage par choc des explosifs comme la porosité initiale et le vieillissement [Gustavsen, 2002], la désensibilisation par un premier choc [Sollier, 2010] ou le comportement sous l'effet d'un choc non soutenu [Burns, 2012].

A la fin des années 2000, l'exploitation des résultats des jauges multibrins a été poussée plus avant. Aussi, dans le cas d'études sur des explosifs comprimés à base d'octogène ou de TATB, la grande précision des diagrammes de marche obtenus à l'aide des jauges multibrins et des trackers a récemment permis de progresser dans la modélisation des phénomènes de contournement et d'extinction [Souers, 2009].

Cependant, l'intrusivité de ce type de jauge, et l'impossibilité de les utiliser au sein d'un explosif aluminisé, nous ont fait leur préférer les jauges manganin. De plus, on peut noter qu'une étude très complète sur l'utilisation de ces jauges, réalisée au CEG au début des années 1990 [Cau, 1993], a mis en évidence des problèmes qui pouvaient être liés à l'intégration de ce type de jauge dans un échantillon d'explosif. Les auteurs, en réalisant des expérimentations de choc simple, de double choc et de compression par rampe, ont montré que le positionnement même

des jauges multibrins, incliné par rapport à la propagation du choc, pouvait aboutir à des mesures qui ne correspondaient pas réellement à la configuration unidimensionnelle qui était recherchée.

III.2.5 Synthèse

A l'issue de ce passage en revue des métrologies, nous avons donc choisi de retenir les suivantes pour nos expérimentations d'impact plan :

- les aiguilles piézoélectriques pour la chronométrie du diagramme de marche et la mesure de la profondeur de transition à la détonation,
- les jauges manganins (haute ou basse impédance selon les cas) pour le contrôle de la pression de sollicitation,
- les aiguilles piézoélectriques ou à micro-contact pour la mesure de la vitesse et du tilt du projectile à l'impact. Nous verrons que nous nous sommes orientés par la suite vers la vélocimétrie hétérodyne pour la mesure de la vitesse projectile.

En plus de ces métrologies éprouvées, nous avons également souhaité intégrer deux métrologies continues et innovantes dans le cadre de l'étude de la TCD, le radio-interféromètre et les fibres optiques à réseau de Bragg. Le paragraphe suivant présente les différentes configurations expérimentales mises en place pour les essais d'impact plan.

III.3 Essais d'impact plan soutenu : les essais pop-plot

Ce paragraphe présente dans un premier temps les différentes configurations expérimentales qui ont été retenues pour les essais d'impact plan soutenu. Nous donnerons ensuite les résultats obtenus, puis une discussion sur ces derniers.

III.3.1 Configurations expérimentales

III.3.1.1 Configuration initiale

La première configuration expérimentale est présentée Figure 117. L'échantillon d'explosif soumis à essai est usiné en forme de double coin de 80 mm de diamètre et possédant un angle à sa base de 30°. Cet angle permet de s'assurer que les détentes latérales ne viendront pas perturber le phénomène de TCD. La pression à l'interface entre la plaque de transfert et l'explosif est mesurée à l'aide d'une jauge piézorésistive basse impédance en alliage manganin de résistance 13 m Ω , insérée dans une rainure de 0,3 mm de profondeur et 12 mm de large, que l'on peut voir sur la Figure 116.

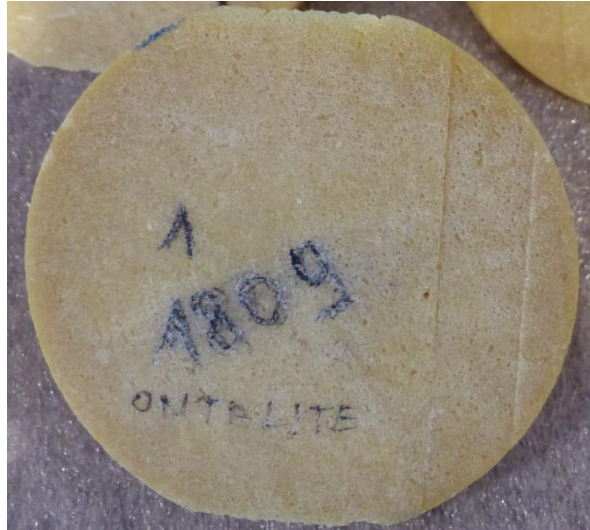


Figure 116 : Usinage de la base d'un coin d'explosif

La chronométrie de l'onde de choc transmise dans le massif d'explosif, aussi appelée diagramme de marche, est mesurée à l'aide de douze aiguilles piézoélectriques placées sur chaque côté du coin. La position des aiguilles de chronométrie est contrôlée précisément après assemblage à l'aide d'une machine à mesurer tridimensionnelle. Cette position est définie comme le point d'intersection entre l'axe du cylindre formé par l'aiguille et la surface du coin. En prenant en compte le défaut de planéité de cette surface, la position des aiguilles est ainsi connue avec une incertitude de l'ordre de 0,03 mm [Manlay, 2010].

Une panne du radio-interféromètre ne nous a pas permis d'intégrer cette métrologie sur cette configuration expérimentale. Le diagnostic du dysfonctionnement, l'identification du composant défectueux et le suivi des réparations nous ont occupés plusieurs semaines entre juin 2014 et mars 2015. A l'issue de cette période, le RIF a pu être mis en place sur une configuration améliorée.

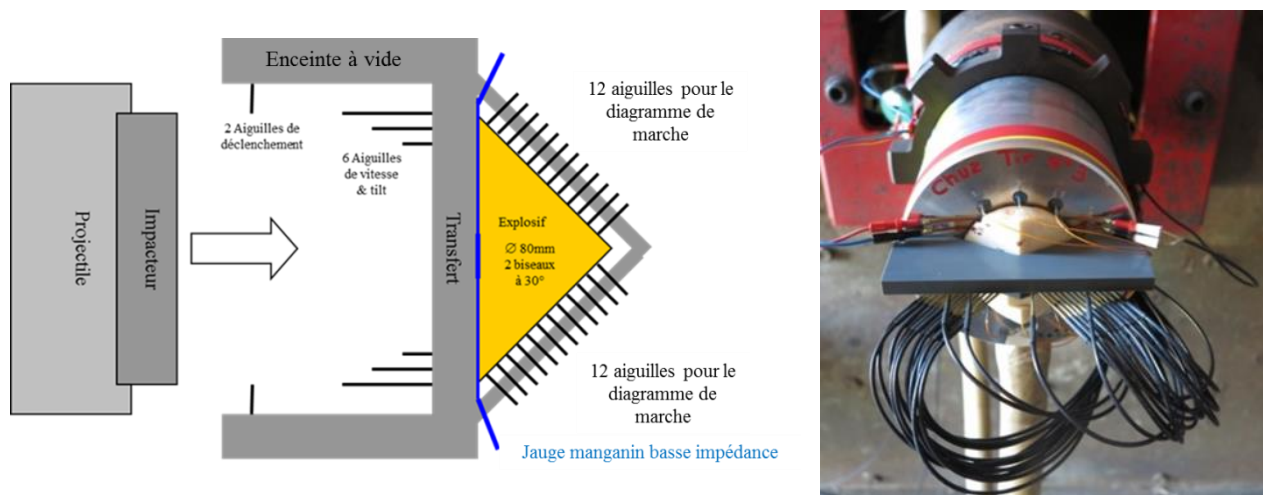


Figure 117 : Représentation schématique de la première configuration expérimentale (à gauche) et visualisation du montage à la bouche du lanceur (à droite)

La vitesse, le tilt et l'azimut du projectile, définis Figure 118, sont mesurés à l'aide de six aiguilles à court-circuit placées à l'intérieur de l'enceinte à vide à trois hauteurs différentes, comme on peut le voir sur la Figure 119.

Partie expérimentale : impacts plans et tests de cartouches cylindriques

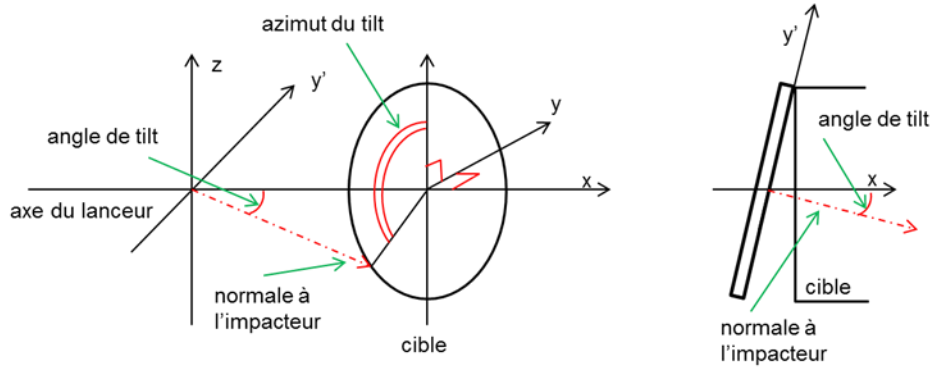


Figure 118 : Définition géométrique du tilt et de l'azimut du projectile au moment de l'impact

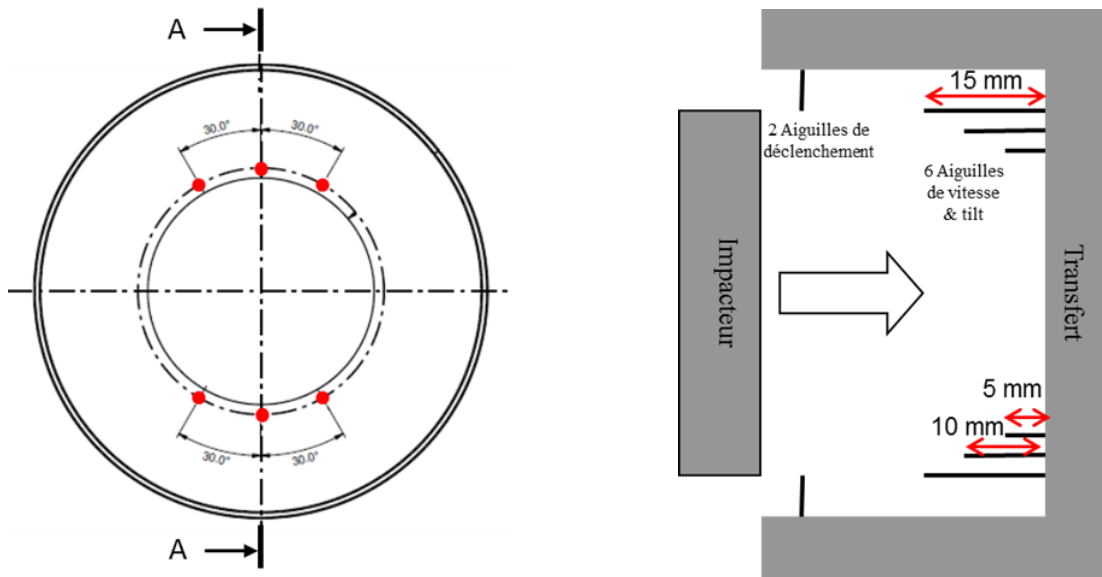


Figure 119 : Positionnement des aiguilles à court-circuit pour les mesures de tilt et de vitesse projectile, vue de la face arrière de l'enceinte à vide (à gauche) et vue de la coupe AA (à droite)

Le principal inconvénient de cette configuration est que l'on mesure de façon couplée l'angle du tilt, son orientation et la vitesse du projectile. En effet, si on mesure indépendamment la vitesse projectile, les temps de déclenchement des différentes aiguilles doivent se trouver sur une sinusoïde définie par l'équation (66). Dans cette équation, T_n est le temps de déclenchement de l'aiguille n et θ_n sa position angulaire. Les trois autres termes sont des constantes à déterminer à partir des résultats expérimentaux.

$$T_n = A_{cp} + B_{cp} \cos(\theta_n - \phi) \quad (66)$$

Une fois déterminée, la constante A_{cp} donne le temps d'arrivée moyen du projectile sur la face impactée, Φ l'azimut du tilt, la valeur du tilt étant donnée par l'équation (67), où r_{cp} est le rayon sur lequel sont placées les aiguilles et v_{proj} la vitesse du projectile.

$$tilt = \frac{v_{proj} B_{cp}}{r_{cp}} \quad (67)$$

Dans notre cas, la vitesse du projectile est également un paramètre à déterminer à partir des temps de déclenchement des aiguilles, nous donnant une fonction de deux variables à recalculer, comme on peut le voir sur la Figure 120.

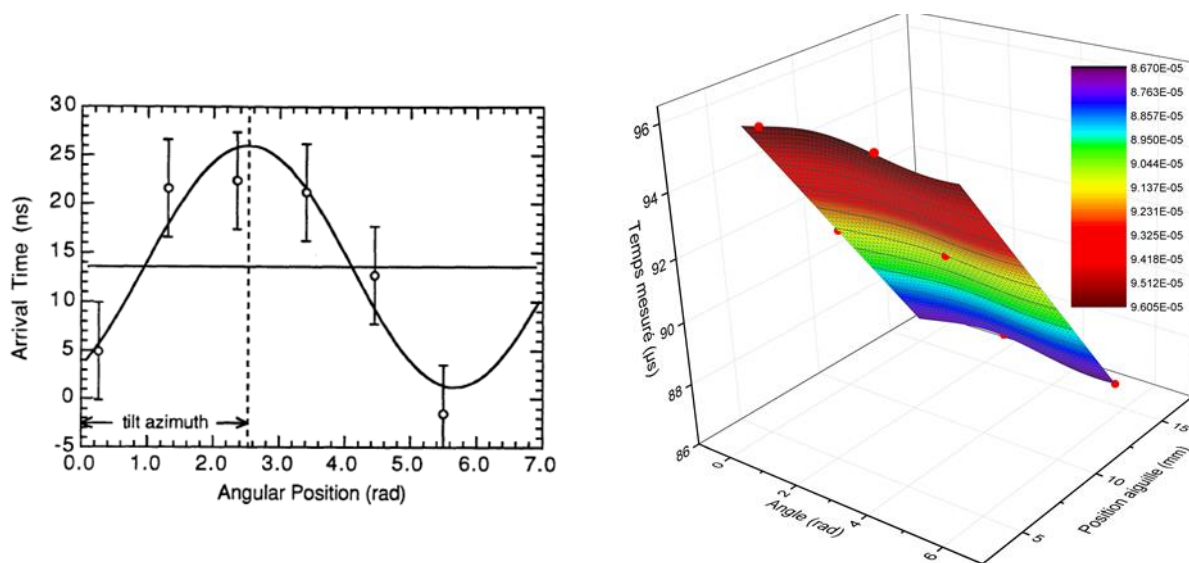


Figure 120 : Détermination du tilt du projectile lorsque la vitesse projectile est mesurée par ailleurs (à gauche, [Deforge, 1993]) et dans le cas contraire, exemple du tir CA14094 (à droite)

Malheureusement, cette configuration a posé quelques problèmes pour la détermination précise du tilt à l'impact, paramètre qui possède une influence notable sur l'établissement des diagrammes de marche, comme nous le verrons dans le paragraphe III.3.2.3. La configuration expérimentale a donc été modifiée.

III.3.1.2 Configuration améliorée

Dans cette nouvelle configuration, la vitesse du projectile est mesurée à l'aide de deux têtes optiques reliées à un Interféromètre Doppler Fibré (IDF) ou à une baie de Vélométrie Hétérodyne (VH) selon les cas, ce qui nous assure une meilleure incertitude sur la mesure, inférieure à 1 %. Le tilt et son orientation sont alors mesurés de façon indépendante de la vitesse à l'aide de quatre aiguilles piézoélectriques placées sur la surface d'impact comme on peut le voir sur la Figure 121.

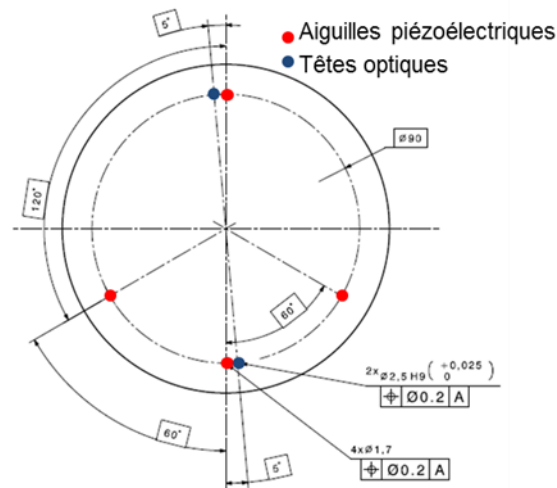


Figure 121 : Nouvelle implantation pour la mesure du tilt et de la vitesse projectile

Pour cette nouvelle configuration, nous avons également décidé de doubler le nombre d'aiguilles piézoélectriques sur l'une des faces du coin afin d'améliorer la résolution du diagramme de marche et d'intégrer deux métrologies continues, le radio-interféromètre et le BraggFast. Ces deux méthodes de mesures seront traitées en détail dans le paragraphe III.4. Le radio-interféromètre est mis en place sur un méplat de 20 mm de côté, à 17 mm de la base du coin. La fibre optique à réseau de Bragg est insérée dans un trou de 0,8 mm de diamètre, orthogonalement à la base du coin. Une photographie d'un coin d'explosif à l'issue de l'usinage est donnée sur la Figure 122. Il est important de noter que la précision nécessaire pour l'usinage, notamment la planéité des deux plans inclinés, la réalisation du méplat, du perçage, et le contrôle tridimensionnel de la géométrie une fois l'usinage achevé, nécessitent un temps de préparation important, environ une journée par coin.



Figure 122 : Coin d'explosif après usinage

La configuration améliorée est présentée Figure 123.



Figure 123 : Représentation schématique de la configuration améliorée (à gauche) et exemple d'implantation dans la casemate (à droite)

III.3.1.3 Intégration de la jauge 50 Ω

Lors des premiers essais, nous nous sommes aperçus que les signaux de pression obtenus avec les jauges 13 m Ω étaient très bruités. Afin d'améliorer cette mesure, nous avons donc choisi d'intégrer des jauges 50 Ω à la place des jauges basse impédance. Conditionnées à l'aide d'un pont de Wheatstone, et possédant un coefficient de piézorésistivité bien défini, les jauges 50 Ω sont normalement utilisables jusqu'à 150 kbar environ, et pouvaient donc être intégrées sur les tirs hexolite. Pour cela, l'usinage des coins a été légèrement modifié, la nouvelle rainure de jauge mesurant 0,1 mm de profondeur et 8 mm de large. Les jauges 50 Ω étant des jauges en M, nous avons pu en intégrer deux têtes bêches dans la rainure, selon la configuration présentée sur la Figure 124, afin d'évaluer la reproductibilité de la mesure. Notons également que, dans cette configuration comme dans les autres, toutes les métrologies sont décalées les unes par rapport aux autres, afin d'éviter les perturbations mutuelles.

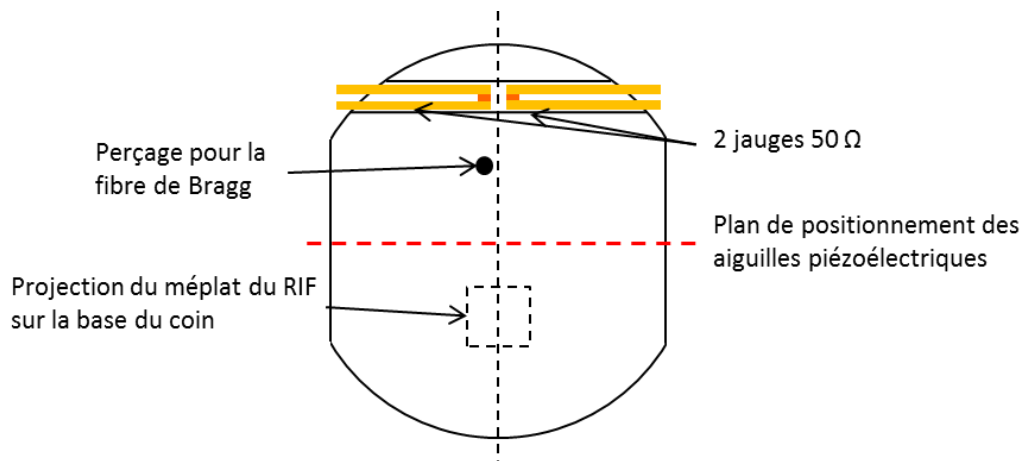


Figure 124 : Intégration des métrologies dans la configuration améliorée 50 Ω

III.3.1.4 Synthèse sur les configurations expérimentales

Les tirs sur hexolite ont été réalisés avec un impacteur en aluminium (Al) de 88 mm de diamètre et 15 mm d'épaisseur, la plaque de transfert étant également en aluminium et mesurant 5 mm d'épaisseur. Pour les tirs sur ontalite, l'impacteur est en cuivre (Cu), de 96 mm de

diamètre et 10 mm d'épaisseur alors que la plaque de transfert est en aluminium et mesure 12 mm d'épaisseur. Les vitesses de projectile attendues ont été déterminées par des calculs 1D à partir de données disponibles dans la littérature pour les hexolites [Urtiew, 2008] et des données sur la B2214, un explosif composite à l'ONTA [Baudin, 2014], pour les ontalites. Le résumé des différentes campagnes est donné dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Configurations des impacts plans soutenus réalisés

Période	Tir	Impacteur	Plaque transfert	Vitesse projectile attendue (m/s)	Explosif	Configuration	Jauge
09/2014	CA 14094	Al	Al	1100	Hexolite 1	Initiale	13 mΩ
	CA 14101	Al	Al	1500	Hexolite 1	Initiale	13 mΩ
	CA 14102	Cu	Al	1690	Ontalite 1	Initiale	13 mΩ
	CA 14105	Cu	Al	1850	Ontalite 1	Initiale	13 mΩ
03/2015	CA 15022	Al	Al	1300	Hexolite 1	Améliorée	13 mΩ
	CA 15023	Cu	Al	2050	Ontalite 1	Améliorée	13 mΩ
11-12 /2015	CA 15110	Al	Al	1100	Hexolite 2	Améliorée	50 Ω
	CA 15111	Al	Al	1500	Hexolite 2	Améliorée	50 Ω
	CA 15116	Al	Al	1300	Hexolite 2	Améliorée	50 Ω
	CA 15092	Cu	Al	1690	Ontalite 2	Améliorée	13 mΩ
	CA 15119	Cu	Al	1850	Ontalite 2	Améliorée	13 mΩ
	CA 15123	Cu	Al	2050	Ontalite 2	Améliorée	13 mΩ

III.3.2 Résultats expérimentaux

Ce paragraphe présente les résultats bruts issus de ces campagnes expérimentales, et le traitement des données associées. Une discussion sur ceux-ci sera proposée au paragraphe III.3.3.

III.3.2.1 Mesures de pression d'interface

III.3.2.1.1 Coefficients de piézorésistivité

Comme cela a été mentionné au paragraphe III.2.4.1.1, une jauge manganin est basée sur le comportement piézorésistif de cet alliage. Lorsqu'une pression lui est appliquée, sa résistance varie, en première approximation linéairement, selon la relation (68) dans laquelle k est le coefficient de piézorésistivité.

$$P - P_0 = k \frac{R - R_0}{R_0} \quad (68)$$

Il est généralement déterminé en utilisant les jauges dans des essais d'impact plan avec des matériaux aux caractéristiques sous choc parfaitement connues. La mesure de la variation de résistance aux bornes de la jauge et la connaissance théorique de la pression de choc attendue permettent de déterminer ce coefficient. Il peut notamment varier en fonction de la composition chimique précise du manganin, de la géométrie de la jauge ou des traitements thermiques auxquels elle a pu être soumise [Chapman, 2009].

On trouve relativement peu de résultats de calibrage dans la littérature. Au Lawrence Livermore par exemple, le calibrage réalisé en 1980 par Vantine *et al.* [Vantine, 1980-b] est toujours utilisé ([Urtiew, 2008], [Vandersall, 2015]). Concernant les jauges haute impédance, le calibrage de Rosenberg *et al.* [Rosenberg, 1980] est encore couramment utilisé comme dans [Mendes, 2011].

Au CEA Gramat, les jauges 50 Ω ont été calibrées finement au début des années 1980 par M. Perez [Perez, 1980] à l'aide de 28 essais et d'une cinquantaine de points sur la courbe d'étalonnage. Durant la période de la thèse, quatre stages d'apprentissage successifs ont été dédiés à l'amélioration de la mesure de pression. Des tirs de calibrage supplémentaires ont été réalisés sur les jauges 50 Ω [Favarel, 2013] et une étude approfondie des conditions expérimentales a permis de réduire grandement l'incertitude sur le coefficient de piézorésistivité [Peix, 2015]. Les jauges 13 m Ω n'ont quant à elles jamais été calibrées. Cependant, des études réalisées au CEA Gramat ont montré que le coefficient de piézorésistivité dépendait principalement de la nuance de manganin utilisée, et peu de l'impédance initiale ou de la géométrie. C'est pour cette raison que le coefficient de piézorésistivité issu de [Peix, 2015] est également utilisé pour les jauges basse impédance.

Les études de calibrage sont regroupées dans le Tableau 19 ainsi que sur les figures suivantes.

Tableau 19 : Récapitulatif des études de calibrage des jauges manganin

Type de jauge	Référence	Impédance	Nuance (Cu, Mn, Ni en %)	Plage de calibrage
Basse impédance	[De Carli, 1976]	50 m Ω	86 / 10 / 4	~ 10 à 800 kbar
	[Erikson, 1979]	62 m Ω	85,9 / 9,5 / 4 avec 0,5 Fe et 0,1 Si	~ 10 à 600 kbar
	[Vantine, 1980-b]	32 m Ω	non précisée	~ 10 à 400 kbar
	[Guillamot, 1981]	32 m Ω	84 / 12 / 4	entre 292 et 760 kbar
	[Chartagnac, 1983]	60 m Ω	86 / 12 / 2	~ 100 à 800 kbar
	[Duan, 2011]	100 -200 m Ω	non précisée	~ 10 à 530 kbar
Haute impédance	[Perez, 1980]	50 Ω	84 / 12 / 4	~ 20 à 200 kbar
	[Rosenberg, 1980]	48 Ω	84 / 12 / 4	~ 0 à 180 kbar
	[Duan, 2011]	50 Ω	non précisée	~ 10 à 120 kbar
	[Favarel, 2013]	50 Ω	84 / 12 / 4	~ 40 à 90 kbar
	[Peix, 2015]	50 Ω	84 / 12 / 4	~ 40 à 90 kbar

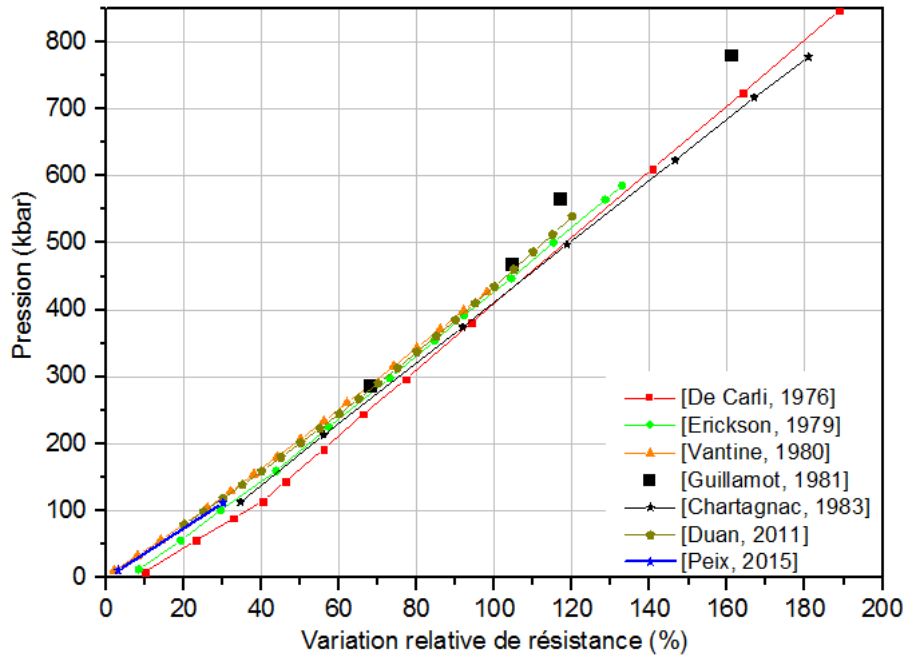


Figure 125 : Courbes de calibrage pour les jauges manganin basse impédance

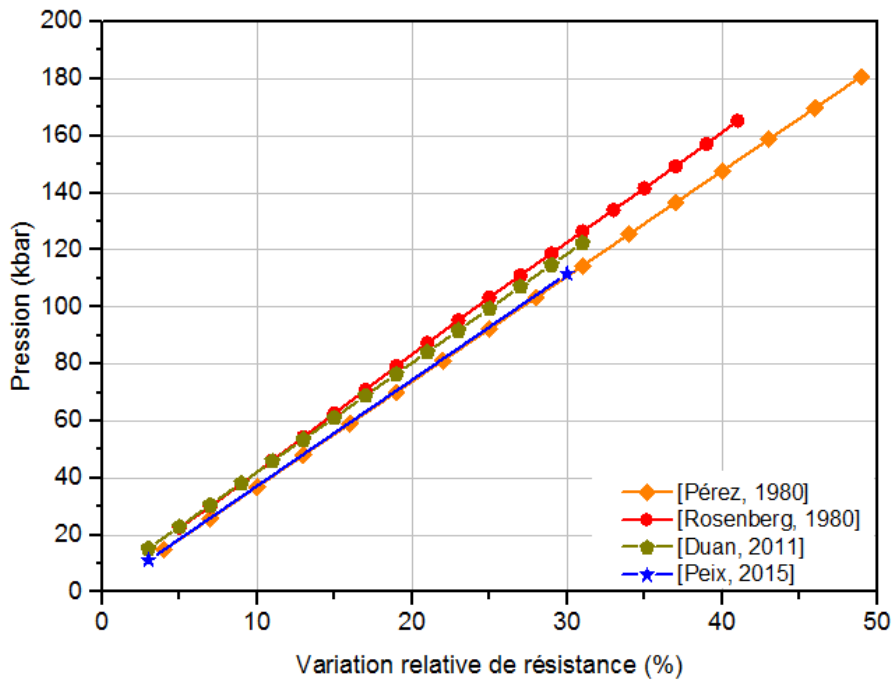


Figure 126 : Courbes de calibrage pour les jauges manganin haute impédance

III.3.2.1.2 Acquisitions

Les jauges basse impédance sont utilisées dans un montage potentiométrique. Elles sont alimentées à l'aide d'une source impulsionnelle en courant, qui délivre 20 A, pendant quelques centaines de microsecondes lors de la mesure, afin d'éviter tout échauffement de la jauge. Des mesures de courant, réalisées sur plusieurs expérimentations, ont montré que l'intensité au niveau de la branche de la jauge était constante au cours de l'essai, même au moment du choc.

Ainsi, la mesure de la tension aux bornes de la jauge permet de déterminer la variation de sa résistance par simple application de la loi d'Ohm. Les études réalisées ont permis d'établir pour chaque tir deux courbes enveloppes représentant les incertitudes positive et négative de la mesure. Elles sont déterminées à partir de la connaissance des incertitudes sur le coefficient de piézorésistivité et de celles liées aux différents appareils de mesures.

Des exemples de résultats sont donnés sur la Figure 127 pour un tir sur hexolite et sur la Figure 128 pour un tir sur ontalite. On note que les acquisitions expérimentales sont très bruitées. Cela est principalement lié au montage électrique potentiométrique. Nous avons cependant extrait une valeur de pression de plateau pour chaque tir en faisant une moyenne sur environ 300 ns. L'incertitude de mesure que nous avons retenue est la valeur moyenne de la courbe d'incertitude positive, prise sur la même plage temporelle.

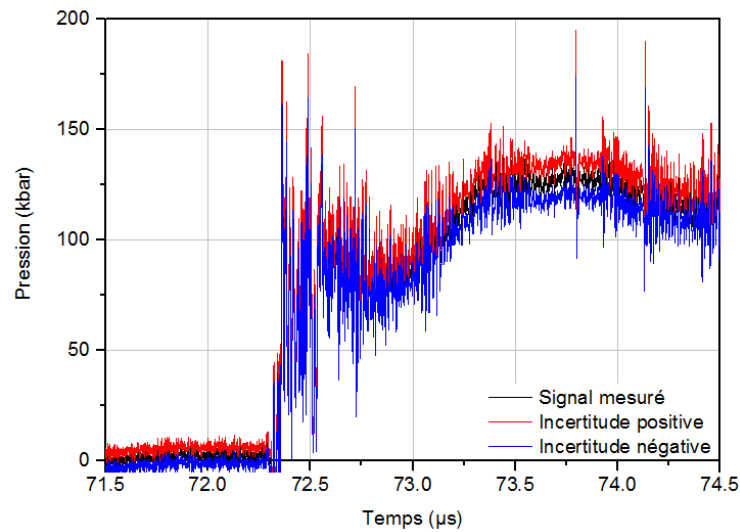


Figure 127 : Signal de pression mesuré sur un tir hexolite, exemple du tir CA 14101

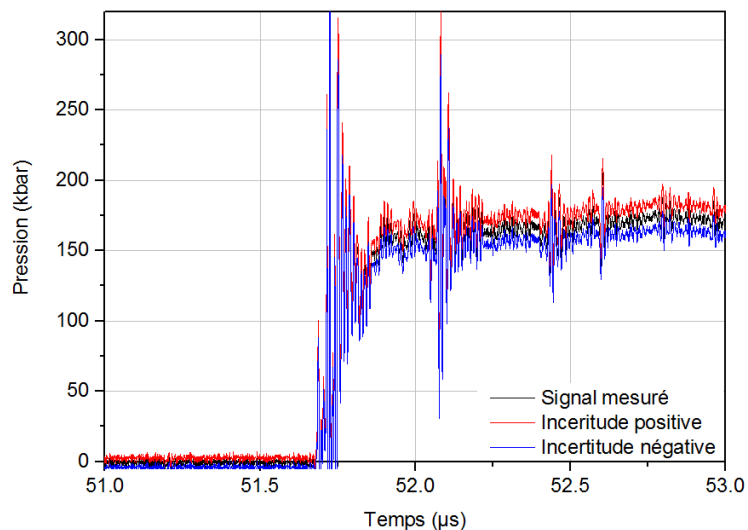


Figure 128 : Signal de pression mesuré sur un tir ontalite, exemple du tir CA 14105

Afin d'améliorer les acquisitions des signaux de pression, nous avons remplacé les jauges basse impédance par des jauges 50 Ω pour les tirs sur hexolite 2. Ces jauges sont intégrées dans

un montage en pont de Wheatstone présenté sur la Figure 129. La jauge est située sur l'une des branches du pont, une résistance variable R1 permettant d'équilibrer le pont au repos. Les résistances R2 et R3 sont fixes et de valeur égale. Lors d'un essai, où d'un étalonnage électrique, les deux tensions d'alimentation V^+ et V^- , et la tension de mesure au milieu du pont V_{mes} , sont enregistrées.

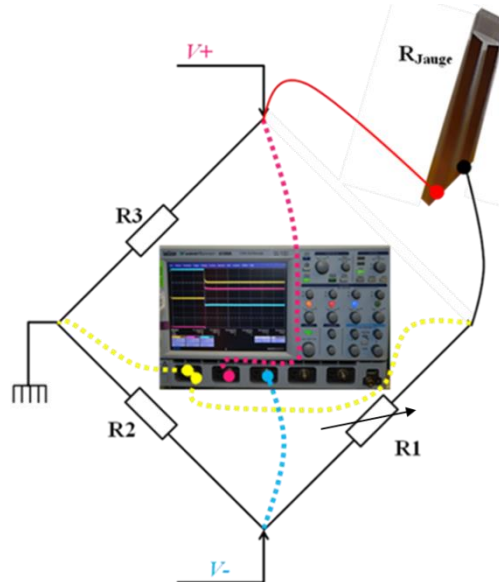


Figure 129 : Représentation schématique de l'implantation d'une jauge 50 Ω [Peix, 2015]

Contrairement aux jauges 13 m Ω , l'obtention de la variation de résistance de la jauge ne s'obtient pas directement par la loi d'Ohm. Il est nécessaire de réaliser un calibrage de chaque pont de Wheatstone avant tir. Pour cela, une résistance variable remplace la jauge. On choisit différentes valeurs pour cette résistance et on effectue un déclenchement de l'alimentation impulsionnelle en mesurant les tensions V^+ , V^- et V_{mes} . Le calibrage électrique du pont est obtenu en traçant la relation :

$$\frac{R - R_0}{R_0} = f\left(\frac{V_{mes}}{V^+ - V^-}\right). \quad (69)$$

Ainsi, la mesure des différentes tensions permet de calculer la variation de résistance de la jauge, et donc la pression. Ce type de montage, et les études menées sur la caractérisation des incertitudes ont permis d'obtenir des mesures de pression à cœur d'explosifs soumis à des chocs plans soutenus avec une incertitude de 6 à 9 % [Lefrançois, 2015].

Nous avons intégré ces jauges sur trois expérimentations, définies dans le Tableau 18. Malheureusement, aucun de ces tirs n'a donné de résultat exploitable au niveau de la mesure de pression. Ce problème, représenté sur la Figure 130, est lié à la trop grande désadaptation d'impédance entre la plaque transfert en aluminium et l'explosif. En effet, si on cherche à mesurer une pression d'interface équilibrée de l'ordre de 6 GPa, la pression dans la plaque transfert avant le débouché du choc dans l'explosif est d'environ 10 GPa. Or, la jauge « voit » cette pression au moment du débouché du choc, le temps d'équilibrage de la pression dans la jauge étant de l'ordre de 200 ns. Ainsi, même si la plage d'utilisation est respectée, ces jauges n'ont pas résisté et ont cassé environ 100 ns après le débouché du choc.

Essais d'impact plan soutenu : les essais pop-plot

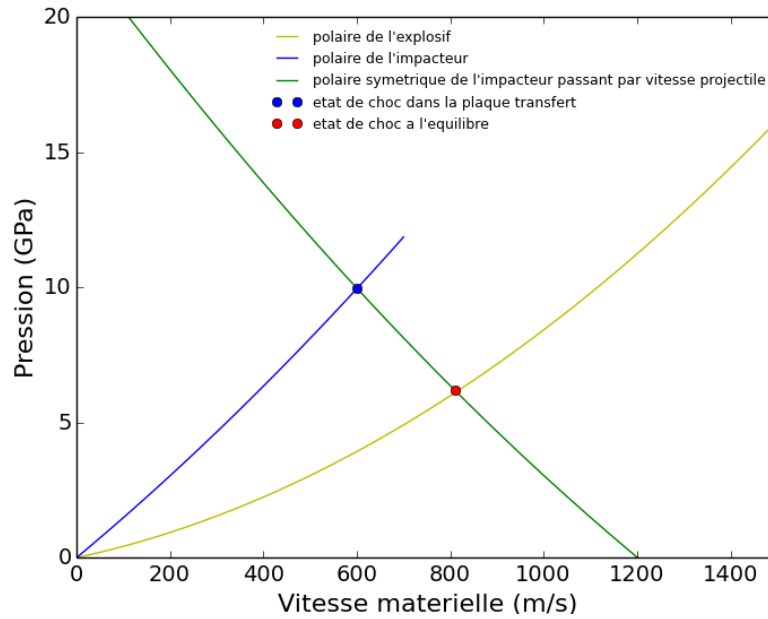


Figure 130 : Mise en évidence du problème lié à la désadaptation d'impédance

III.3.2.2 Shock polar matching

Grâce à ces mesures de pression d'interface, et en supposant que nous connaissions avec une bonne précision les polaires de choc des matériaux constituant l'impacteur et la plaque de transfert, nous pouvons calculer un état d'Hugoniot non réagi pour chaque expérimentation par la méthode classique appelée « *shock polar matching* ». Cette méthode a, par exemple, été utilisée récemment par P. Urtiew *et al.* pour déterminer une polaire de choc de la Composition B-3 [Urtiew, 2008]. En symétrisant la polaire de choc de l'impacteur et en lui imposant comme origine la vitesse du projectile, le niveau de pression mesuré nous permet de déterminer un niveau de vitesse matérielle correspondant. Dans le cas où l'impacteur et la plaque transfert sont constitués de deux matériaux différents, une étape supplémentaire est nécessaire, comme on peut le voir sur la Figure 131.

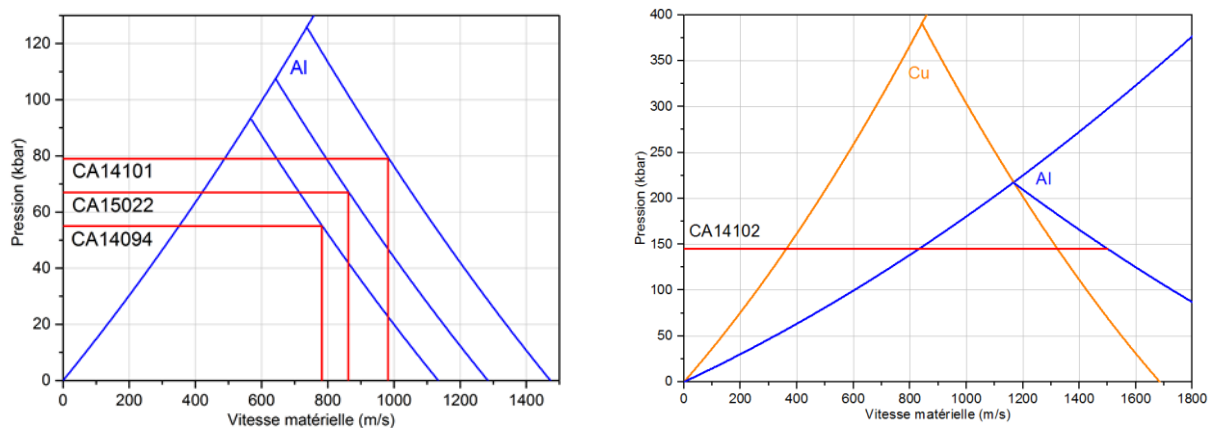


Figure 131 : *Shock polar matching* pour l'hexolite 1 (à gauche) et exemple pour l'ontalite 1 (à droite)

III.3.2.3 Chronométrie, détermination du diagramme de marche

Pour toutes les expérimentations, le signal de chaque aiguille piézoélectrique est enregistré sur un numériseur Agilent modèle Acqiris DC 271. Ces enregistrements permettent de mesurer le temps de déclenchement des aiguilles avec une précision de l'ordre de la ns.

Cependant, comme cela a déjà été mentionné dans le paragraphe III.3.1, le tilt du projectile peut avoir une influence importante sur la détermination du diagramme de marche dans le coin d'explosif. Ainsi Gustavsen *et al.* [Gustavsen, 2002] expliquent qu'un tilt à l'impact de quelques milliradians, typiquement l'ordre de grandeur que l'on peut obtenir avec le lanceur ARES, peut induire un écart de plus de 5 % sur la vitesse de choc initiale mesurée entre les deux faces du coin. Nous avons donc mis en place une méthode de correction du tilt basée sur celle proposée dans [Gustavsen, 2002]. En décrivant la position de chaque aiguille piézoélectrique par ses coordonnées cartésiennes (x,y,z) et sachant que le plan de l'impact est défini par l'équation $z=0$, le temps de déclenchement de chaque aiguille peut être corrigé grâce à l'équation (70).

$$t_{\text{corrigé}} = t - \frac{\alpha x}{V} - \frac{\beta y}{V} \quad (70)$$

Dans cette expression, V est la vitesse du projectile, α l'angle que fait le projectile avec l'axe x et β celui avec l'axe y . Une représentation schématique de la configuration ainsi qu'un exemple de correction du tilt sont donnés sur la Figure 132. Dans ce dernier, les vitesses non corrigées se situent entre 5563 et 5831 m/s, suivant le côté considéré, alors que la vitesse déterminée à partir des données corrigées est de 5705 m/s, soit un écart d'environ 5 %.

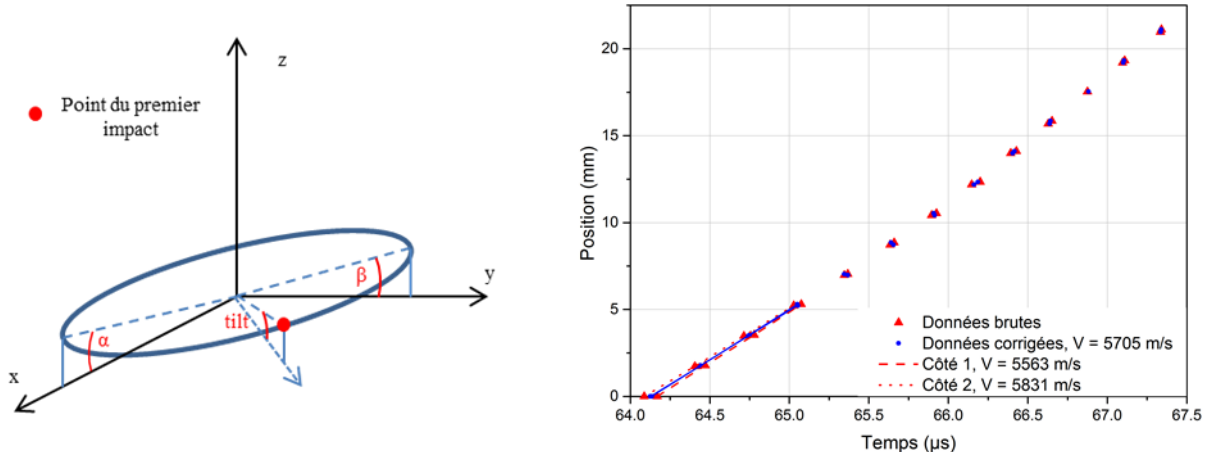


Figure 132 : Représentation schématique des paramètres nécessaires à la correction du tilt (à gauche) et exemple de correction pour le tir CA14102 (à droite)

III.3.2.4 Détermination de la profondeur de transition à la détonation par la méthode de la fonction d'accélération

Le dernier point essentiel à aborder est la détermination de la profondeur de transition à la détonation, en anglais « *run-distance to detonation* ». Nous avons cherché à établir une méthode la moins « opérateur-dépendante » possible. Par le passé, les diagrammes de marche des essais Pop-plot étaient dépouillés en traçant une droite partant du point d'impact correspondant à la célérité du choc inerte se propageant dans l'échantillon et une seconde droite sur les derniers points du diagramme, correspondant à la vitesse de détonation établie. La profondeur

d'amorçage était alors définie comme le point d'intersection de ces deux droites. Cette méthode présente deux inconvénients majeurs :

- tracer une droite de choc inerte n'a pas de sens physique puisque, comme on peut le voir sur les mesures continues du diagramme de marche présentées dans le paragraphe III.4, le choc accélère dès les premiers millimètres, au moins pour les niveaux de pression considérés dans nos expérimentations ;
- pour un diagramme de marche comprenant une douzaine de points, comme c'est le cas ici, le choix des droites à tracer peut être très dépendant de l'opérateur.

Nous avons donc choisi d'utiliser la méthode proposée par L. Hill et R. Gustavsen au début des années 2000 [Hill, 2002], dans laquelle les points du diagramme de marche sont interpolés par l'équation différentielle du second ordre (71), établie à partir des travaux de J. Yao et D. Stewart [Yao, 1996].

$$\frac{d^2x}{dt^2} = a \left[\frac{dx}{dt} \right], \frac{dx}{dt}(0) = U_0, x(0) = x_0 \quad (71)$$

Dans cette équation, x_0 est la position initiale du choc, U_0 sa vitesse initiale et a une fonction décrivant l'accélération du choc lors de la phase de transition. La fonction $a(t)$ est établie par J. Yao et D. Stewart en faisant des hypothèses fortes :

- l'équation d'état de l'explosif non réagi est une équation d'état polytropique définie par un unique paramètre γ ;
- la cinétique de la réaction est écrite sous la forme d'une loi d'Arrhenius ;
- la propagation de l'onde de choc est monodimensionnelle et plane.

A partir de ces hypothèses, L. Hill et R. Gustavsen écrivent une fonction d'accélération sous la forme de l'équation (72), où D_{CJ} est la vitesse de détonation stationnaire atteinte lors du processus de TCD, correspondant en théorie à la vitesse de Chapman-Jouguet, et où a_m et U_m sont des paramètres à déterminer.

$$a(t) = a_m \left(\frac{D_{CJ} - \frac{dx}{dt}}{D_{CJ} - U_m} \right) \exp \left(\frac{\frac{dx}{dt} - U_m}{D_{CJ} - U_m} \right) \quad (72)$$

L. Hill et R. Gustavsen ont également proposé une forme plus élaborée pour la fonction d'accélération, introduisant un paramètre supplémentaire U_c , sorte de « vitesse de coupure », en dessous de laquelle l'accélération du choc est nulle, et donc il n'y a aucune réactivité. Cette forme, donnée par l'équation (73) permet d'obtenir des relations accélération-vitesse telles que présentées sur la Figure 133.

$$a(t) = a_m \left(\frac{D_{CJ} - \frac{dx}{dt}}{D_{CJ} - U_m} \right) \left[\exp \left(\frac{\frac{dx}{dt} - U_m}{D_{CJ} - U_m} \right) - \exp \left(\frac{U_c - U_m}{D_{CJ} - U_m} \right) \right] \quad (73)$$

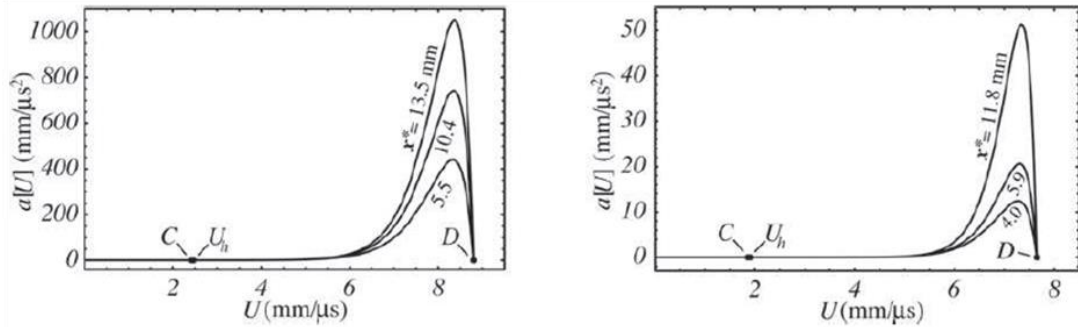


Figure 133 : Exemple de relations accélération-vitesse obtenues à partir de l'équation (73) pour deux explosifs comprimés, le PBX 9501 (à gauche) et le PBX9502 (à droite) [Hill, 2002]

Etant donnés les niveaux de pression considérés lors de nos expérimentations, le choc est réactif dès le début du phénomène, ce qui ne nous permet pas de déterminer cette vitesse de coupure. Plusieurs tests ont été réalisés afin de comparer ces deux fonctions d'accélération et il est apparu que l'utilisation de la deuxième forme n'apportait aucune plus-value. Nous avons donc choisi de conserver la première forme (72). Une routine de calcul a été mise en place à l'aide du logiciel Mathematica, permettant de déterminer les paramètres U_0 , a_m et U_m , la valeur de D_{CJ} étant mesurée à partir des dernières aiguilles de l'édifice. La Figure 134 donne un exemple de ce type de calcul. A partir de ce diagramme de marche, nous pouvons calculer, par dérivation, la vitesse du choc en tout point du coin. La profondeur de transition à la détonation x^* et le temps de transition à la détonation t^* , position et temps auxquels la vitesse du choc atteint 99 % de la vitesse de détonation établie, sont alors définis par les relations (74). Les résidus indiqués sur la Figure 134 sont la différence entre les points de mesure et la position déterminée à partir de la relation (72).

$$\frac{dx}{dt}(t^*) = 0,99 D_{CJ} \qquad x^* = x(t^*) \qquad (74)$$

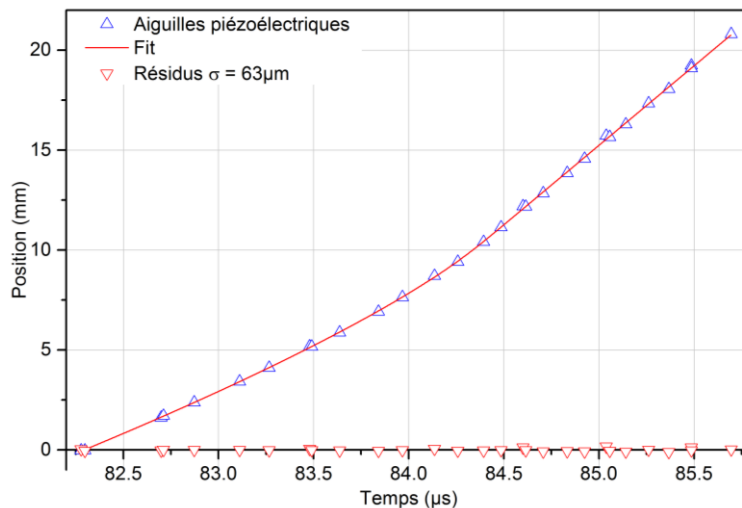


Figure 134 : Tir CA15022, diagramme de marche déterminé à partir de l'équation (72) et résidus

En plus de n'être pratiquement pas dépendante de l'opérateur, cette méthode de dépouillement présente un intérêt majeur, elle est utilisée pour dépouiller les essais Pop-plot dans la plupart des laboratoires effectuant ce type d'expérimentations : au CEA DAM Ile de France (DIF) [Sollier, 2010], au LANL aux Etats-Unis [Gustavsen, 2002], à l'AWE en Angleterre

[Burns, 2012] et au VNIEFF en Russie [Smirnov, 2013]. Utiliser une méthode de dépouillement identique favorise la comparaison entre les données expérimentales.

III.3.2.5 Synthèse sur les résultats expérimentaux

Le Tableau 20 compile tous les résultats expérimentaux des différentes campagnes d'impact plan soutenu. Le paragraphe suivant propose une exploitation de ces résultats, ainsi que des discussions sur leur interprétation.

Tableau 20 : Résumé des états d'Hugoniot non réagis et des profondeurs/temps de transition à la détonation déterminés à partir d'impacts plans

Explosif	Tir	Vitesse du projectile (m/s)	Pression d'interface (GPa)	Vitesse matérielle initiale ^d (m/s)	Vitesse de détonation stationnaire ^e (m/s)	x*(mm)	t*(μs)
Hexolite 1	CA 14094	1134 ± 8 ^a	5,5 ± 0,30	783 ± 26	8861 ± 162	14,23	3,11
	CA 14101	1473 ± 12 ^a	7,9 ± 0,39	985 ± 34	7925 ± 72	8,60	1,62
	CA 15022	1284 ± 13 ^b	6,7 ± 0,33	864 ± 32	7952 ± 167	10,96	2,16
Hexolite 2	CA 15110	1116 ± 12 ^b	-	-	8233 ± 128	8,08	1,81
	CA 15111	1493 ± 15 ^b	-	-	7988 ± 21	4,59	0,83
	CA 15116	1333 ± 14 ^b	-	-	8104 ± 73	6,81	1,33
Ontalite 1	CA 14102	1685 ± 17 ^b	14,5 ± 0,73	1503 ± 59	7572 ± 94	12,84	2,13
	CA 14105	1845 ± 18 ^b	16,5 ± 0,83	1625 ± 64	7584 ± 28	11,39	1,78
	CA 15023	2050 ± 31 ^c	19,7 ± 0,99	1756 ± 87	7530 ± 75	6,31	0,95
Ontalite 2	CA 15092	1690 ± 26 ^c	-	-	7474 ± 111	11,96	1,98
	CA 15119	1839 ± 19 ^b	16,3 ± 0,74	1627 ± 60	7577 ± 56	10,77	1,61
	CA15123	2020 ± 21 ^b	18,3 ± 0,83	1779 ± 66	7378 ± 43	6.12	0,97

^a Mesurée par les aiguilles à court-circuit, l'incertitude est l'écart-type du fit de la vitesse et du tilt

^b Mesurée par VH, l'incertitude typique de ce type de métrologie dans cette configuration est de ± 1 %

^c Non mesurée, l'incertitude donnée à ± 1,5 % est liée à la connaissance et au calibrage du lanceur

^d L'incertitude prend en compte l'incertitude sur la mesure de pression et celle sur la mesure de la vitesse du projectile

^e L'incertitude est l'écart-type de la régression linéaire sur les dernières aiguilles

III.3.3 Exploitation et discussions

III.3.3.1 Validation des polaires de choc de mélange

A l'aide des états d'Hugoniot non réagis mesurés au paragraphe précédent, nous pouvons évaluer la validité des polaires de choc de mélange établies au paragraphe II.7.3. Les trois points déterminés pour l'hexolite 1, ainsi que les incertitudes associées, ont été placés dans le plan pression-vitesse matérielle ($P-u$) et comparés avec les différentes données disponibles dans la littérature. Ces comparaisons sont présentées sur la Figure 135. On peut noter que nos points expérimentaux sont en bon accord avec les résultats obtenus pour d'autres hexolites coulées-fondues en présence de cire, notamment les résultats les plus récents de [Dattelbaum, 2014]. Comme nous l'avons noté dans le paragraphe II.7.3.3, c'est la polaire du TNT en présence de cire que nous avons reconstruite qui permet de retranscrire les résultats expérimentaux, et pas la polaire expérimentale du TNT sans cire. Ces observations valident notre approche pour l'hexolite.

Partie expérimentale : impacts plans et tests de cartouches cylindriques

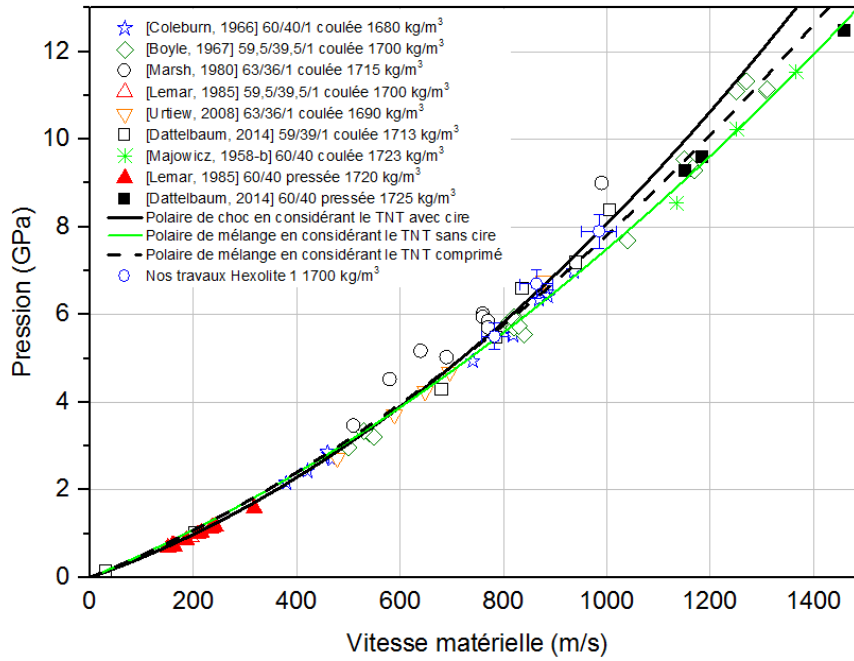


Figure 135 : Données de polaires de choc pour différentes hexolites représentées dans le plan $P-u$

Les cinq points d'Hugoniot non réagis mesurés pour les ontalites 1 et 2, ainsi que les incertitudes associées, ont été placés dans le plan pression-vitesse matérielle ($P-u$) et comparés avec l'unique jeu de données disponible dans la littérature pour une ontalite légèrement plus chargée en ONTA [Moulard, 1995]. Ces comparaisons sont présentées sur la Figure 136. Une nouvelle fois, dans les deux cas, on note que la polaire de mélange qui permet de représenter les données expérimentales avec la meilleure précision est celle construite à partir de la polaire du TNT en présence de cire. Ces observations valident également notre approche pour les ontalites, notamment la construction de la polaire de choc de l'ONTA, explosif pour lequel il n'existait aucune donnée de polaire de choc disponible dans la littérature.

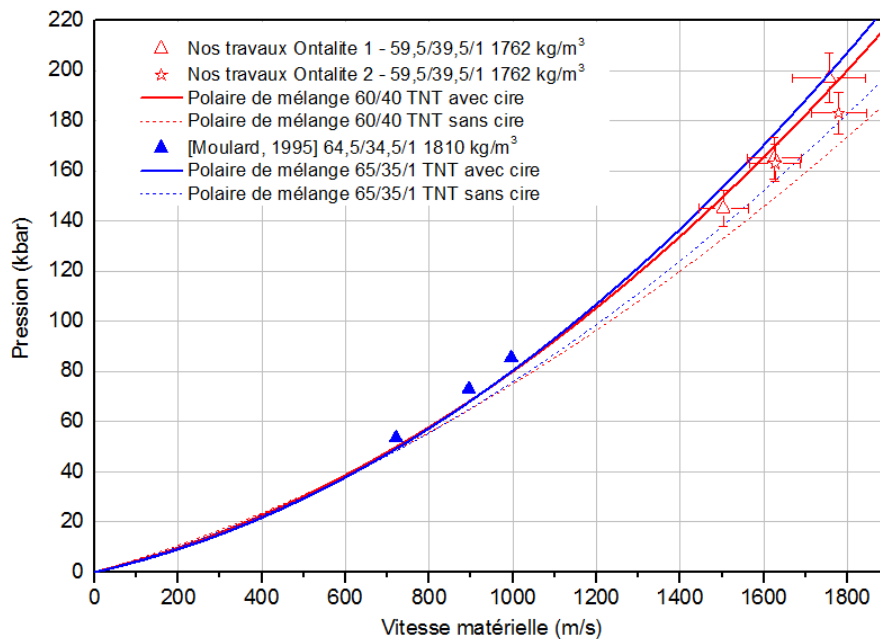


Figure 136 : Données de polaires de choc pour différentes ontalites représentées dans le plan $P-u$

III.3.3.2 Sur la vitesse de détonation établie

Les vitesses de détonation établies mesurées à partir des données des dernières aiguilles de chaque essai pop-plot ont été données dans le Tableau 20. Pour l'hexolite 1, on note que la valeur mesurée sur le tir CA14094 est très nettement supérieure aux deux autres. Pour l'hexolite 2, les valeurs de vitesse de détonation peuvent sembler dispersées. Cependant, une telle dispersion est courante lorsque l'on considère des vitesses de détonation mesurées sur de très faibles distances. En effet, il faut garder en mémoire que ces vitesses sont obtenues sur des distances de l'ordre de 5 à 10 mm, en considérant les résultats d'au maximum une dizaine d'aiguilles de chronométrie. Des mesures sur une configuration similaire, mais obtenues à l'aide de trackers de choc, donc plus résolues spatialement, aboutissent à des vitesses de détonation variant de 7556 à 8134 m/s, sur une même Composition B [Dattelbaum, 2014].

La Figure 137 présente les vitesses de détonation disponibles dans la littérature pour des hexolites 60/40 de différentes masses volumiques initiales. A partir de certaines de ces données, Anderson a proposé une relation linéaire reliant la vitesse de détonation plane en fonction de la masse volumique [Anderson, 1993]. Nous avons également représenté sur cette figure les vitesses moyennes obtenues pour nos deux hexolites, en retirant la valeur du tir CA14094 pour l'hexolite 1 qui semble aberrante. On note un très bon accord entre nos résultats et la relation d'Anderson, avec un écart *quasi* nul pour l'hexolite 1 et d'environ 1% pour l'hexolite 2.

Nous avons ajouté les calculs de vitesse de détonation issus du code de thermochimie SIAME, réalisés à l'aide de la base BKW-C du code Cheetah v.2. On note un excellent accord entre les résultats expérimentaux et le calcul thermochimique, puisqu'on aboutit à un écart de 0,4 % pour l'hexolite 1 et de 1,2 % pour l'hexolite 2.

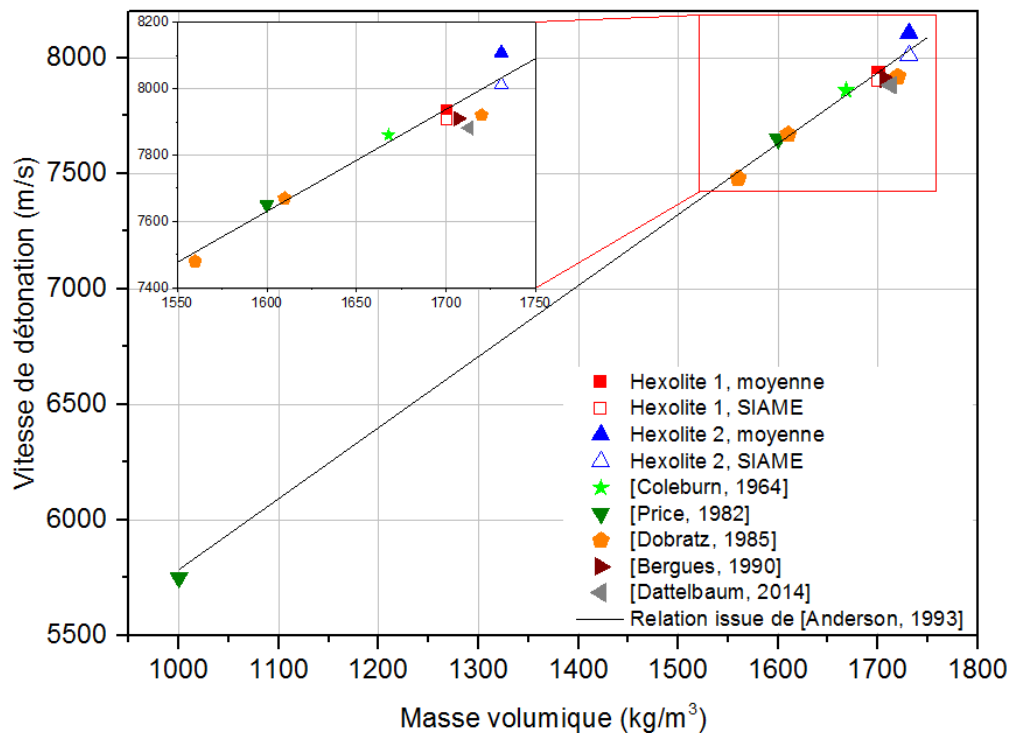


Figure 137 : Vitesse de détonation de différentes hexolites 60/40 en fonction de leur masse volumique

Les vitesses de détonation mesurées et calculées sont compilées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Vitesse de détonation plane établie mesurée et calculée pour chaque hexolite

Explosif	Hexolite 1	Hexolite 2
Vitesse de détonation moyenne mesurée (m/s)	7938 (2 tirs)	8108 (3 tirs)
Vitesse de détonation calculée (m/s) – SIAME BKW-C	7908	8011

Il reste à analyser le résultat du tir CA14094. La valeur de vitesse de détonation obtenue (8861 m/s), est très proche de celle du RDX pur à sa densité théorique maximale qui est de l'ordre de 8950 m/s [Anderson, 1993]. Dès lors, on peut se demander si l'échantillon de ce tir ne présentait pas une hétérogénéité, un amas local de grains de RDX au niveau des dernières aiguilles de chronométrie, qui aurait eu pour conséquence la mesure de la vitesse de détonation du RDX, et non celle de l'hexolite. Afin d'évaluer la possibilité de présence de tels amas, nous avons réalisé des observations microscopiques sur un échantillon d'hexolite 1 et un second d'hexolite 2 qui étaient destinés à des essais d'impact plan non soutenu qui seront présentés au paragraphe III.5. Elles ont été effectuées à l'aide d'un microscope numérique Keyence. Des exemples pour les deux hexolites sont présentés sur les figures suivantes. Etant donné que les échantillons étaient destinés ensuite à être utilisés pour des tirs, les surfaces n'ont pas été préparées par polissage chimique ou mécanique, et les visualisations sont celles des surfaces brutes issues de l'usinage. C'est pourquoi seule la lumière polarisée par la structure cristalline des grains de RDX peut être distinguée. Il est malgré tout difficile d'identifier de potentiels amas sur ces échantillons. Nous avons cependant reporté sur ces figures, à des fins de mise en perspective, la surface projetée de deux aiguilles de chronométrie successives dans la configuration expérimentale initiale. On note que pour l'hexolite 1, le diamètre d'une aiguille est pratiquement de l'ordre de grandeur des plus gros grains de RDX. Il paraît dès lors concevable qu'il puisse exister très localement des amas de grains, qui peuvent expliquer la vitesse élevée du tir CA14094.

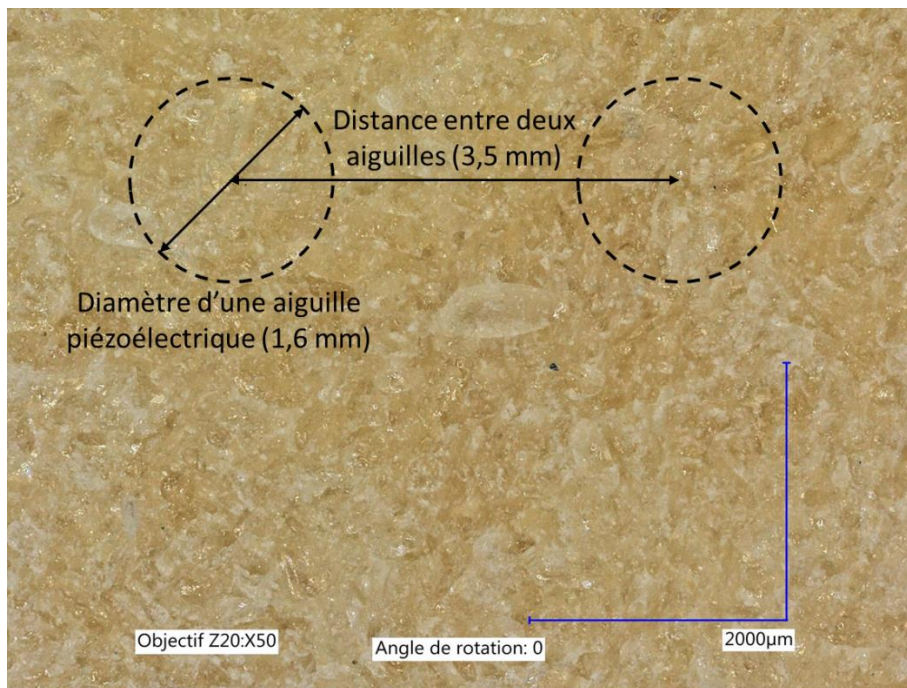


Figure 138 : Observation microscopique de l'hexolite 1

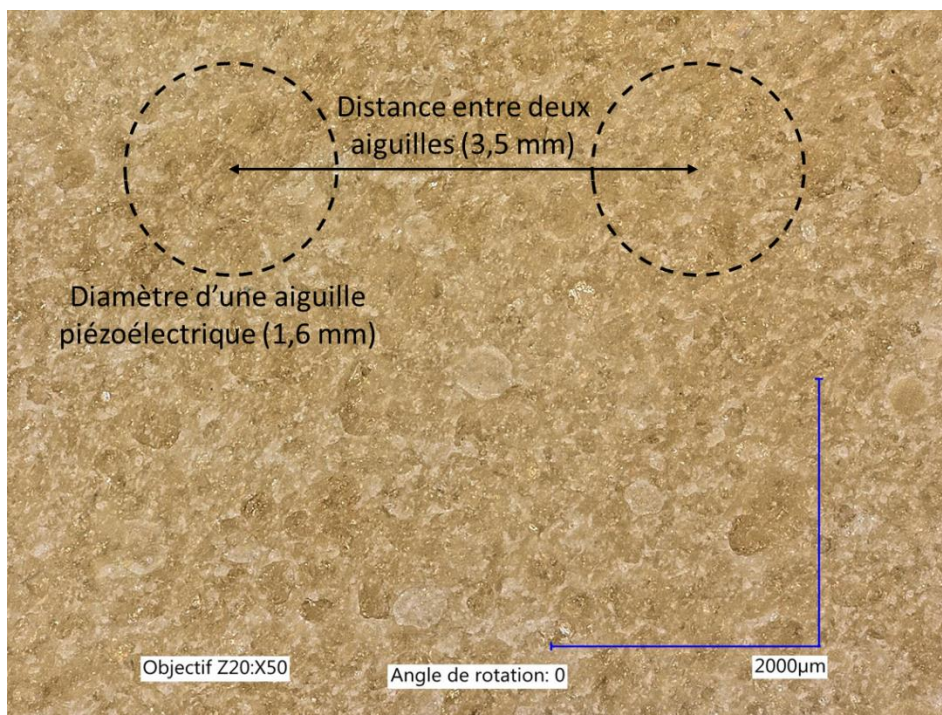


Figure 139 : Observation microscopique de l'hexolite 2

En ce qui concerne les ontalites, les vitesses de l'ontalite 1 sont très peu dispersées, alors que celles relevées pour l'ontalite 2 le sont légèrement plus. Sans en tirer des conclusions quantitatives, ce résultat est cohérent avec les observations microtomographiques présentées au paragraphe II.9.2.2. L'ontalite 2 présentait en effet une microstructure plus hétérogène que l'ontalite 1, avec une présence de très gros grains d'ONTA par endroit, qui pourrait être contrebalancée par des zones riches en TNT et expliquant une vitesse légèrement plus faible.

Il n'existe qu'une seule donnée de vitesse de détonation pour une ontalite 60/40 dans la littérature. Néanmoins, des données sont disponibles pour des ontalites 50/50 ou 65/35. Tous ces résultats sont présentés sur la Figure 140, où sont également indiqués les noms des différentes compositions, qui varient selon les pays. Selon une approche similaire à celle retenue pour les hexolites, nous avons déterminé pour chaque composition la relation linéaire reliant la vitesse de détonation à la masse volumique. On note une bonne cohérence entre les différents jeux de données, observant bien une vitesse de détonation croissante avec la proportion d'ONTA dans la composition.

Nous avons ajouté les calculs de la vitesse de détonation issus du code de thermochimie SIAME, réalisés à l'aide de la base BKW-C du code Cheetah v.2. On note un bon accord entre les résultats expérimentaux et le calcul thermochimique, puisqu'on aboutit à un écart de 1,4 % pour l'ontalite 1 et de 2,6 % pour l'ontalite 2. Les vitesses de détonation mesurées et calculées sont compilées dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Vitesse de détonation plane établie mesurée et calculée pour chaque ontalite

Explosif	Ontalite 1	Ontalite 2
Vitesse de détonation moyenne mesurée (m/s)	7562 (3 tirs)	7476 (3 tirs)
Vitesse de détonation calculée (m/s) – SIAME BKW-C	7671	7671

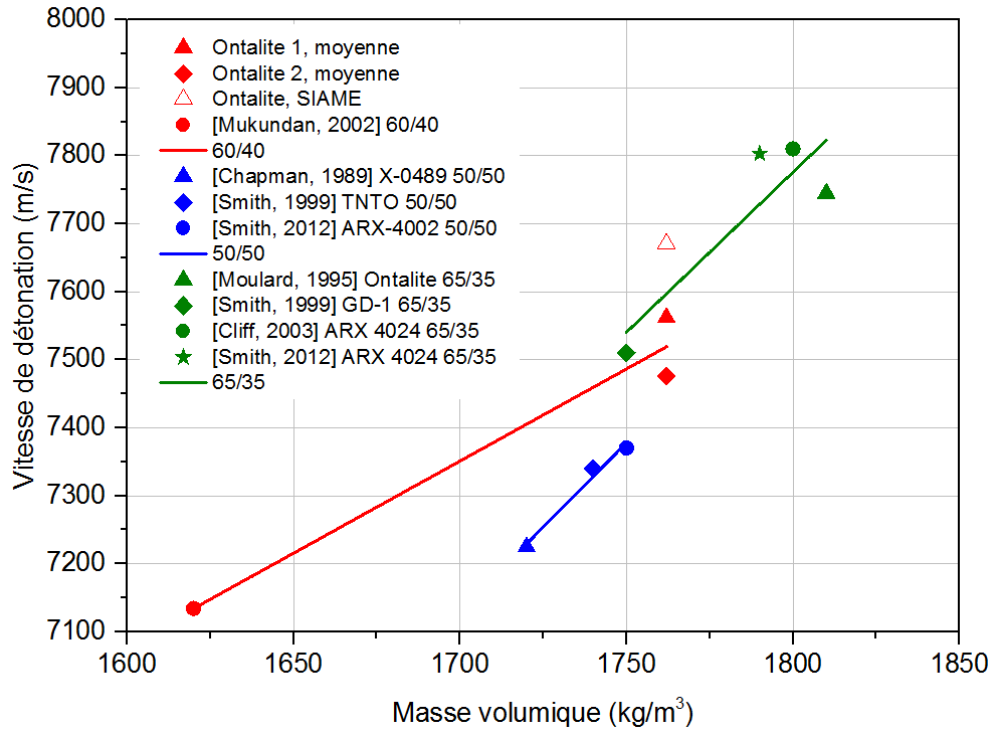


Figure 140 : Vitesse de détonation de différentes ontalites en fonction de leur masse volumique

III.3.3.3 Sur les courbes pop-plots

Les distances de transition à la détonation, obtenues grâce à la méthode présentée au paragraphe III.3.2.4, nous permettent d'établir les classiques courbes pop-plot. Ce type de relation, proposée initialement par J. Ramsay et A. Popolato [Ramsay, 1965], représente la profondeur de transition à la détonation en fonction de la pression de sollicitation dans une échelle log-log. Malheureusement, les jauges de pression n'ayant pas fonctionné pour les expérimentations sur l'hexolite 2, nous ne disposons pas de pression d'interface mesurée pour cet explosif. Néanmoins, nous avons vu au paragraphe III.3.3.1 que les mesures réalisées sur les trois autres explosifs d'étude semblaient valider les polaires de choc de mélange établies au paragraphe II.7.3. Aussi, pour garder une cohérence entre les dépouillements, nous avons choisi, pour les quatre explosifs, de considérer la pression d'impact théorique obtenue par un calcul d'hydrodynamique rapide à partir de l'équation d'état, construite à partir des polaires de choc de mélange, qui est présentée au paragraphe IV.2.3. L'incertitude associée à la pression d'impact provient de l'incertitude sur la connaissance de la vitesse du projectile, donnée d'entrée du calcul.

En ce qui concerne la profondeur de transition à la détonation, l'incertitude prépondérante provient de celle sur la vitesse de détonation établie, qui est un paramètre d'entrée de l'algorithme de détermination. Ainsi, nous avons calculé les profondeurs de transition correspondant aux bornes inférieures et supérieures de la vitesse de détonation établie pour chaque tir.

L'ensemble des dépouillements des diagrammes de marche est donné dans l'Annexe III. Les résultats de pression d'impact P_i , des profondeurs de transition à la détonation x^* et les incertitudes associées sont synthétisés dans les tableaux suivants.

Essais d'impact plan soutenu : les essais pop-plot

Tableau 23 : Récapitulatif des données du Pop-plot pour les hexolites

Hexolite 1			Hexolite 2		
P_i (GPa)	x^* (mm)		P_i (GPa)	x^* (mm)	
$5,59 \pm 0,05$	14,23	- 0,45 + 0,25	$5,54 \pm 0,08$	8,08	- 0,21 + 1,7
$7,87 \pm 0,08$	8,60	- 0,46 + 0,46	$8,10 \pm 0,11$	4,60	- 0,05 + 0,18
$6,57 \pm 0,09$	10,96	- 0,82 + 1,53	$6,98 \pm 0,10$	6,81	- 1,33 + 0,81

Tableau 24 : Récapitulatif des données du Pop-plot pour les ontalites

Ontalite 1			Ontalite 2		
P_i (GPa)	x^* (mm)		P_i (GPa)	x^* (mm)	
$14,80 \pm 0,20$	12,84	- 0,91 + 1,28	$14,86 \pm 0,31$	11,96	- 1,75 + 2,59
$16,76 \pm 0,21$	11,39	- 0,74 + 0,85	$16,69 \pm 0,24$	10,77	- 1,19 + 1,60
$19,40 \pm 0,41$	6,31	- 1,83 + 3,11	$19,00 \pm 0,28$	6,12	- 1,31 + 1,54

III.3.3.3.1 Hexolites

La Figure 141 présente les résultats pour les hexolites et les comparaisons avec les données disponibles dans la littérature. Y sont également indiquées les compositions exactes et les masses volumiques initiales.

Tout d'abord, concernant les incertitudes expérimentales, on note que dans les hypothèses retenues, les vitesses des projectiles étant connues avec une bonne précision, les incertitudes résultantes sur la pression d'impact sont faibles, de l'ordre de 1,5 %. Par contre, pour les profondeurs d'amorçage, la méthode de dépouillement peut conduire à des incertitudes élevées, notamment lorsque l'incertitude sur la vitesse de détonation établie l'est aussi. Néanmoins, les différents résultats sont cohérents, et mettent en évidence la relation linéaire qu'il existe entre la pression d'impact et la profondeur de transition, en échelle log-log, pour chaque composition. Nous pouvons comparer les résultats obtenus pour nos hexolites 60/40 coulées-fondues avec celles de la littérature [Ramsay, 1965], [Dattelbaum, 2014] et avec deux autres types d'hexolite différents : une coulée, légèrement plus chargée en RDX [Urtiew, 2008], et une comprimée [Vandersall, 2015]. Au-delà de leur sensibilité respective, on note que chaque type d'hexolite présente un comportement caractéristique, mis en lumière par la pente du pop-plot. En effet, les quatre hexolites 60/40 coulées présentent des pentes identiques, ce qui dénote un comportement similaire. *A contrario*, l'hexolite plus chargée en RDX présente une pente légèrement plus importante, ce qui signifie que la profondeur de transition décroît plus vite lorsque la pression d'impact augmente. Cette observation est logique avec la présence du RDX, qui est l'explosif le plus sensible du mélange, en plus grande quantité dans ce dernier. Enfin les deux hexolites comprimées dites « sous-dense », car ayant été formulées à environ 60 et 86 % de leur densité théorique maximale, présentent également des pentes similaires. Il semble donc que chaque composition présente un « comportement », une pente de pop-plot, différent, contrairement à ce qui avait été proposé par P. Cooper [Cooper, 1993], d'où le besoin de disposer de plusieurs points pour établir un pop-plot pour un explosif. Compte tenu de la dispersion des résultats expérimentaux parfois observée, un ensemble de trois points semble être un minimum.

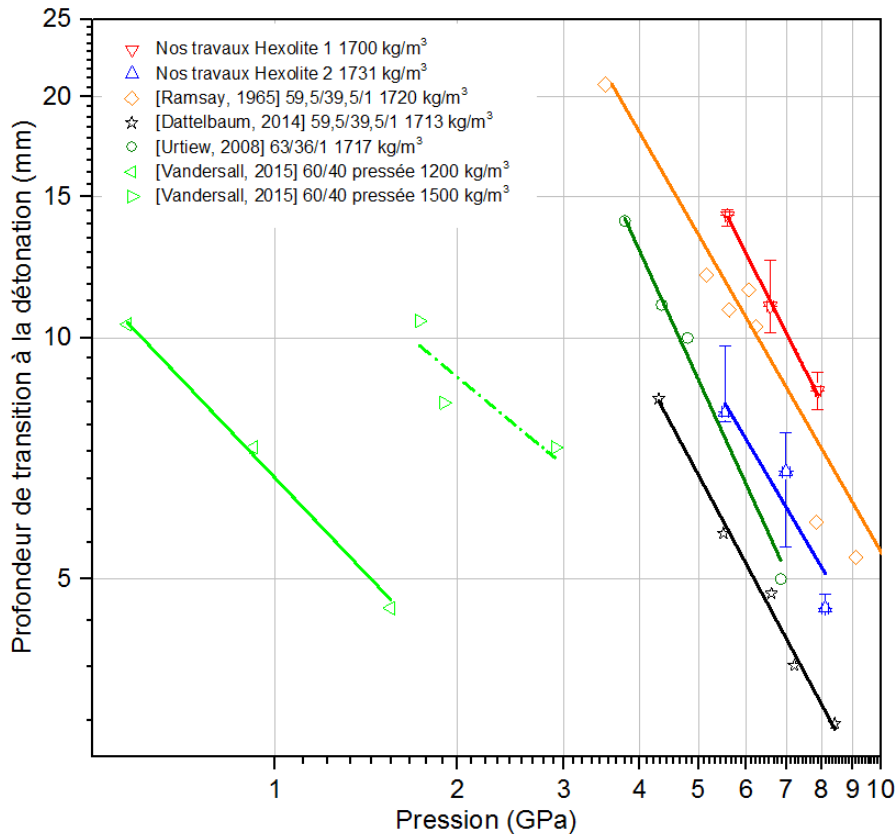


Figure 141 : Données des pop-plots pour les hexolites et comparaisons avec les données de la littérature

Si on se focalise sur les différentes hexolites 60/40 coulées, on note que, bien que formulées de la même manière, et possédant des répartitions massiques de RDX et de TNT identiques, elles présentent des écarts de sensibilités notables. La première explication que l'on peut donner est l'influence de la granulométrie. En effet, la Composition B étudiée récemment par Dattelbaum *et al.* possède une taille moyenne de grains de RDX de 100 μm alors que, comme nous l'avons vu au paragraphe II.9, la taille moyenne des grains se situe plutôt aux alentours de 700 μm pour l'hexolite 1 et de 180 μm pour l'hexolite 2. Ces observations semblent montrer que plus la granulométrie est fine, plus la composition est sensible, ce qui est en accord avec les hypothèses de modélisation que nous présenterons au chapitre suivant.

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude spécifique sur l'influence de la granulométrie vis-à-vis de la sensibilité des explosifs coulés-fondus. Néanmoins, cette baisse de sensibilité pour les granulométries les plus élevées est à mettre en relation avec ce qui avait été observé pour des explosifs composites RDX/ liant élastomère à l'ISL [Moulard, 1986]. Dans cette étude, H. Moulard a caractérisé une inversion de sensibilité aux alentours de 80 kbar, sur trois granulométries monomodales. En dessous de ce seuil, les compositions avec une granulométrie plus petite sont les moins sensibles et au-delà la tendance s'inverse. Trois ans plus tard, Moulard propose une interprétation approfondie de ces résultats [Moulard, 1989], en reliant ces observations à la vision en deux étapes de la TCD (initiation et croissance), citant notamment le modèle Lee-Tarver. Il explique qu'à bas niveau de sollicitation, c'est la phase d'initiation qui est prépondérante. Or à ces niveaux de pression, les petits grains sont moins « efficaces » pour former des points chauds, car ils dissipent leur énergie dans le liant inerte connexe. *A contrario*, des points chauds formés au niveau de gros grains sont plus efficaces, ce qui explique la plus grande sensibilité des compositions présentant une grosse granulométrie. A haut niveau de pression de choc, la phase d'initiation est dans tous les cas complète, et c'est alors la phase de

croissance qui pilote la réactivité. Or, de nombreux petits grains présentent une surface spécifique à brûler plus importante que des gros grains peu nombreux, ce qui explique l'inversion de sensibilité au-delà d'un certain seuil. Une représentation de ce phénomène est donnée sur la Figure 142.

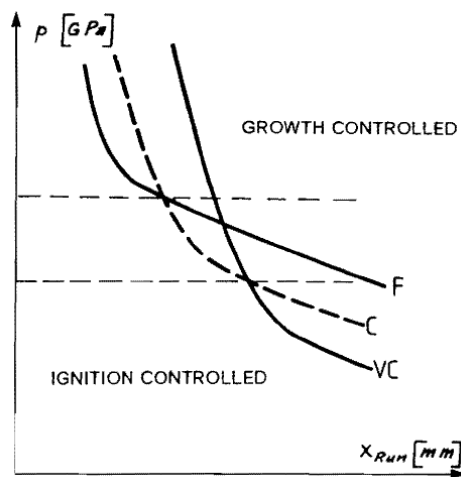


Figure 142 : Pop-plots de trois formulations monomodales RDX liant 70/30 (F : fins, C : grosses, VC : très grosses) : mise en évidence de l'inversion de sensibilité [Moulard, 1989]

Ces observations sont également cohérentes avec celles réalisées sur des compositions bimodales [Hudson, 2012]. Il a en effet été montré, toujours sur des compositions à liant élastomère contenant entre 70 et 85 % de RDX, qu'en conservant les proportions de grosses et de fines, la diminution de la taille moyenne des fines provoquait une augmentation de sensibilité. De la même manière, en conservant la taille des fines, l'augmentation de leur proportion et de la sensibilité de la composition sont également liées. Ces deux observations, réalisées entre 4 et 9 GPa, peuvent être associées à la plus grande surface à brûler des granulométries fines.

L'inversion de sensibilité ne semble pas être observée avec nos compositions coulées-fondues. On peut supposer que le seuil de pression pour lequel la sensibilité s'inverse n'est pas atteint. Néanmoins c'est peu probable, Moulard ayant observé cette inversion pour des profondeurs de transition à la détonation situées entre 5 et 15 mm, typiquement de l'ordre de celles que nous avons relevées pour nos compositions. De plus, le parallélisme *quasi* parfait des quatre hexolites différentes ne laisse pas présager d'une inversion de sensibilité. Dès lors, on peut proposer une autre explication à l'absence de ce phénomène : la présence du TNT. En effet dans le cas des coulées fondus, le liant étant actif, il est possible que les points chauds formés au niveau des petits grains soient aussi efficaces que ceux formés au niveau des gros, car ils dissipent leur énergie dans un matériau connexe qui est réactif et qui donc permet la croissance de la réaction quelle que soit l'origine des points chauds. Il serait intéressant de réaliser des expérimentations supplémentaires sur les deux hexolites pour des niveaux de pression inférieurs afin d'évaluer la véracité de cette hypothèse.

Néanmoins, il est très difficile de faire appel à une seule cause pour expliquer ces écarts de sensibilité. On peut évoquer également les points suivants.

- L'influence de présence de HMX dans le RDX

Il existe deux procédés de fabrication différents, le procédé Bachmann, notamment utilisé par Chemring, qui peut aboutir à un hexogène pouvant contenir entre 5 et 17 % d'impuretés d'octogène. Le procédé Woolwich, utilisé par Eurenco, permet d'éviter la formation d'octogène lors de la synthèse. Le RDX de la Composition B étudiée dans [Dattelbaum, 2014] contenait environ 6 % de HMX, ce qui peut également influencer sur la sensibilité. Ce paramètre est à garder en mémoire pour exploiter les résultats, même si des études ont été réalisées pour évaluer quantitativement l'influence de la présence de HMX dans le RDX sur la sensibilité au choc, sans parvenir à établir de corrélations satisfaisantes dans le cas de tests croisés [Borne, 2006], [Doherty, 2008], [Bellitto, 2010], sur des impacts plans ou des essais de type Gap test. L'hypothèse est que d'autres paramètres, comme la granulométrie ou les défauts de surface, ont une influence plus importante que la présence de HMX. Cependant, dans des configurations où une très grande quantité de HMX, de l'ordre de 8 %, était présente dans le RDX, des écarts de sensibilité de l'ordre de 25 % ont pu être observés [Hudson, 2012]. La sensibilité thermique quant à elle, notamment la température de décomposition déterminée par DSC, est influencée par le taux d'impuretés [Bellitto, 2010].

- L'influence de la morphologie des grains

Il est connu que certains processus de contrôle de la cristallisation du RDX permettent de minimiser les défauts de grains obtenus, notamment la présence de porosité intra-granulaire ou les inclusions de solvant de cristallisation, ainsi que d'améliorer l'état de surface. Un vaste programme a été lancé en 2003 pour évaluer l'apport des différents RDX à sensibilité réduite, ou RS-RDX, pour *Reduced Sensitivity RDX* : le programme RS-RDX Round Robin (R4). Les particules de RS-RDX présentent des états de surface plus propres que celles de RDX standard, comme on peut le voir sur la Figure 143.

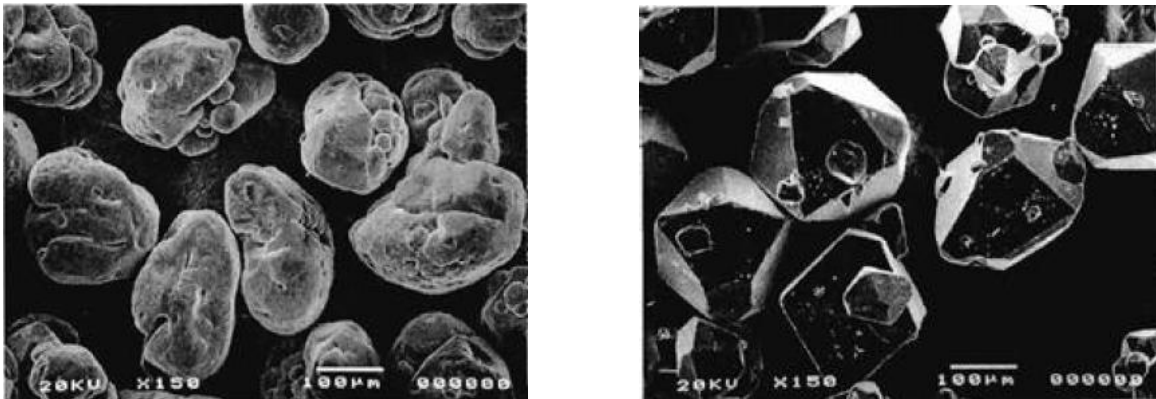


Figure 143 : Morphologie du RDX standard (à gauche) et du RS-RDX (à droite) [Suzuki, 2007]

L'objet n'est pas ici de rapporter tous les résultats issus de ce programme qui a duré plusieurs années et fait l'objet de nombreuses publications. On pourra se rapporter à la thèse de R.J. Hudson qui a effectué une revue très complète de ces essais [Hudson, 2012]. On peut néanmoins noter les points principaux concernant la sensibilité au choc, principalement évaluée par des essais de type Gap test ou des essais d'impact plan. La principale difficulté concernant l'étude de l'apport du RS-RDX est qu'il est très difficile de comparer uniquement l'influence de la forme des grains ou des défauts intra-granulaires, sur des lots de RDX à autres paramètres égaux par ailleurs (granulométrie, taux de HMX, etc.). La plupart des expérimentations du programme R4 ont été réalisées sur du PBXN-109, un explosif composite contenant du RDX, de l'aluminium et un liant plastique.

Dès 2004, Lecume *et al.* [Lecume, 2004] notent que la sensibilité au choc, issue d'expérimentations de type *Large Scale Gap Test* (LSGT), décroît fortement lorsque la présence de porosité intra-granulaire décroît également. Concernant l'état de surface des grains, la diminution de la sensibilité au choc avec son amélioration a été mise en évidence sur différentes configurations expérimentales : sur des essais LSGT [Suzuki, 2007] et sur des essais au lanceur de 20 mm à l'ISL [Borne, 2007], mais sur des répartitions granulométriques qui n'étaient pas forcément identiques. En 2011, Min-Jun *et al.* ont représenté des mesures de LSGT sur des PBXN-109 formulés avec des RDX standard et des RS-RDX de répartitions granulométriques quasiment identiques [Min-Jun, 2011]. Une fois de plus, ils notent la plus faible sensibilité des compositions au RS-RDX.

Des travaux sont en cours pour encore réduire la sensibilité du RDX, par exemple en retraitant le RS-RDX pour rendre les particules plus sphériques, ce qui améliore encore l'insensibilité des compositions formulées d'une dizaine de pourcents [Min-Jun, 2011]. On peut noter également tous les travaux sur le VI-RDX (*Very Insensitive RDX*) menés par l'ISL et Euroco qui ont permis d'améliorer encore l'insensibilité [Eck, 2015], [Corbel, 2015].

Dans le cas de nos hexolites, le RS-RDX utilisé pour l'hexolite 1 semble présenter des états de surface des grains légèrement plus « propres » que le RDX de l'hexolite 2, ce qui pourrait expliquer également en partie la plus faible sensibilité de l'hexolite 1, même si l'influence du RS-RDX a toujours été évaluée dans des compositions composites à liant plastique, et jamais pour des coulés-fondus.

- L'influence du vieillissement

En effet, la Composition B étudiée dans [Dattelbaum, 2014] a été fabriquée dans le milieu des années 1980. Après un stockage de plus de 30 ans, la sensibilité des compositions a pu évoluer. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude concernant l'influence du vieillissement des hexolites sur leur sensibilité au choc. Néanmoins, des études ont été réalisées sur des compositions composites à base de RDX. Ces dernières ont montré que le vieillissement pouvait avoir une influence pour les RDX contenant un taux important de HMX, typiquement supérieur à 5 % [Hudson, 2012].

III.3.3.3.2 Ontalites

La Figure 144 présente les résultats pour les ontalites et les comparaisons avec les données disponibles dans la littérature. Y sont également indiquées les compositions exactes et les masses volumiques initiales. Nous avons ajouté également, à titre de comparaison, les résultats de deux explosifs composites à base d'ONTA, la B2214 (ONTA-HMX-liant) et l'explosif insensible américain IMX-101 (DNAN-NQ-ONTA).

Concernant les incertitudes expérimentales, on note que dans les hypothèses retenues, une moins bonne connaissance sur la vitesse du projectile (tirs CA 15023 et CA 15092 pour lesquels les mesures n'ont pas fonctionné), entraîne une incertitude plus élevée, de l'ordre de 3 %, sur les pressions d'impact. Il est donc important de mesurer les vitesses projectile avec la meilleure précision possible. Pour les profondeurs d'amorçage, les incertitudes peuvent être élevées et ce, principalement à cause de l'insensibilité des compositions. De ce fait, il est nécessaire de solliciter les ontalites sous des pressions très importantes afin de pouvoir obtenir des profondeurs de transition à la détonation. Il en résulte des vitesses initiales de l'onde de choc de l'ordre de 5500 m/s, relativement proches de la vitesse de détonation établie qui est de l'ordre de 7500 m/s. Ainsi, les transitions sont beaucoup moins marquées, et donc plus difficiles à déterminer. On le

remarque très clairement sur les différents dépouillements présentés dans l'Annexe III, pour lesquels il est parfois difficile de déceler un changement de pente à l'œil nu. Néanmoins, les différents résultats sont cohérents et mettent en évidence l'insensibilité des ontalites.

Si on se focalise sur les ontalites, on note une nouvelle fois que nos compositions d'étude présentent un comportement similaire à celles étudiées dans [Morand, 1995] et [Moulard, 1995] au milieu des années 1990. On observe en effet des pentes du Pop-plot très similaires, même si ces observations demeurent ici assez qualitatives, les différentes ontalites ne présentant pas exactement le même taux de chargement. Si on compare les sensibilités respectives des différentes ontalites, on note que les ontalites 1 et 2 sont beaucoup moins sensibles que celles étudiées dans les années 1990, ce qui peut paraître paradoxal car ces dernières sont légèrement plus chargées en ONTA, qui est le composant le plus insensible. On peut néanmoins proposer deux explications à ce phénomène :

- l'influence de la granulométrie. En effet, l'ontalite étudiée par P. Morand présentait une granulométrie très fine, avec un diamètre de grain moyen de l'ordre de 45 μm . Les écarts observés semblent alors décrire une tendance similaire à celle relevée pour les hexolites, à savoir que des grains plus petits entraînent une sensibilité au choc plus grande ;
- l'influence de la qualité de l'ONTA utilisé dans les compositions. En effet, les deux références de comparaison datent du début des années 1990, époque correspondant aux débuts de l'industrialisation du procédé de fabrication de l'ONTA. Les techniques ont pu évoluer, pour aujourd'hui donner des ONTA avec moins de défauts et donc moins sensibles. On peut d'ailleurs noter que, dans une approche similaire à celle empruntée pour le RS-RDX, des travaux sont aujourd'hui menés, notamment par la société Eurengo, afin d'améliorer la qualité de surface des grains d'ONTA synthétisés [Eck, 2015].

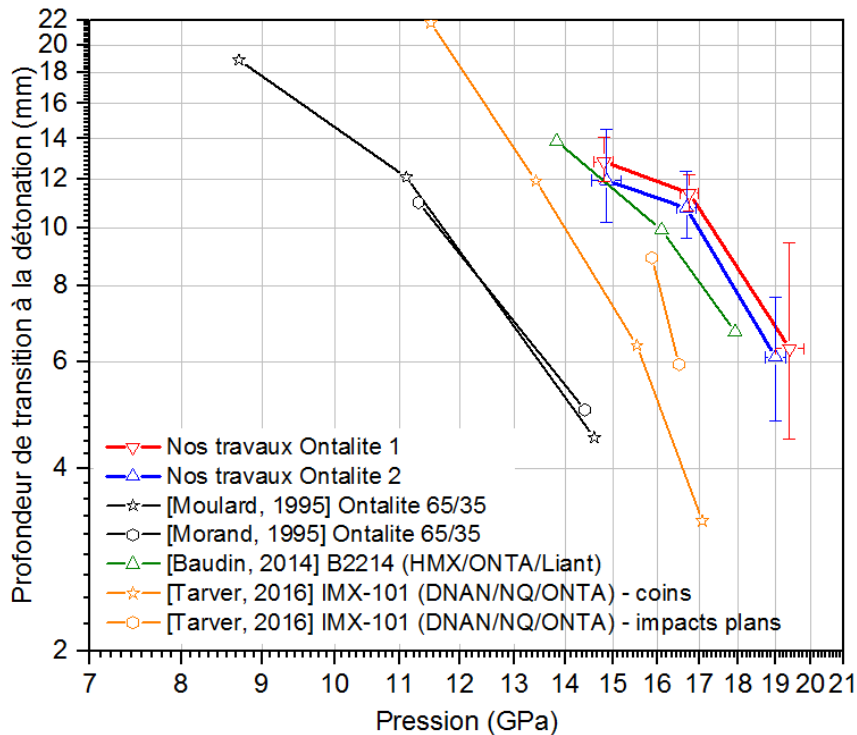


Figure 144 : Donnée des pop-plots pour les ontalites et comparaisons avec les données de la littérature

Si l'on compare cette fois-ci nos deux compositions d'étude entre elles, il est difficile, à la vue des incertitudes de mesure des profondeurs de transition, de dire avec certitude que l'une est plus sensible que l'autre. Il semble néanmoins se dégager une tendance montrant que l'ontalite 2 est légèrement plus sensible que l'ontalite 1. Cela peut sembler contradictoire si on ne considère que l'influence de la granulométrie, car l'ONTA 2 présentait une granulométrie légèrement plus grosse que l'ONTA 1. Cependant, comme pour le cas des hexolites, il est hasardeux de se focaliser sur ce seul paramètre. En effet, si on se reporte aux observations microtomographiques présentées dans le paragraphe II.9.2.2, on note les deux points suivants :

- les grains d'ONTA 2 sont beaucoup plus anguleux et irréguliers que les grains d'ONTA 1. Or, il est communément admis que de tels grains sont plus susceptibles de créer des accumulations de chocs locaux et donc de former des points chauds. C'est d'ailleurs en partie pour cela que les travaux sur l'amélioration des processus de recristallisation sont menés [Eck, 2015],
- les grains d'ONTA 2 semblent également présenter plus de porosités intra-granulaires, également susceptibles d'être le lieu de formation de points chauds, ou des sites préférentiels d'amorçage de fissures, qui peuvent jouer un rôle important, comme nous le verrons au chapitre suivant.

Ces deux paramètres pourraient expliquer la sensibilité légèrement plus grande de l'ontalite 2.

Un dernier point important à noter est le changement de pente observé dans les relations des différents pop-plots présentés sur la Figure 144. En effet, si les relations pression/profondeur de transitions semblaient clairement linéaires, en échelle log-log, pour les hexolites, il semble que ce ne soit pas le cas ici, les différentes ontalites présentant un changement de pente assez marqué, entre 10 et 12 mm de profondeur de transition. Plus surprenant, on observe ce phénomène également sur les autres compositions à base d'ONTA, à savoir la B2214 et l'IMX-101. Il est cependant difficile de dire si ce phénomène est caractéristique de la présence d'ONTA ou s'il ne s'agit que d'un effet des incertitudes expérimentales. Il serait intéressant d'approfondir cette question, notamment en réalisant de nouveaux tirs pour des pressions d'impact plus faibles, par exemple autour de 12 GPa. On peut d'ailleurs noter que la relation linéaire du Pop-plot n'a pas à proprement parler de sens physique et est couramment utilisée car elle a été observée sur de très nombreuses compositions. Néanmoins, des « cassures » dans les pentes du pop-plot ont déjà été observées, par exemple pour les explosifs comprimés à base de HMX, comme on peut le voir sur la Figure 145.

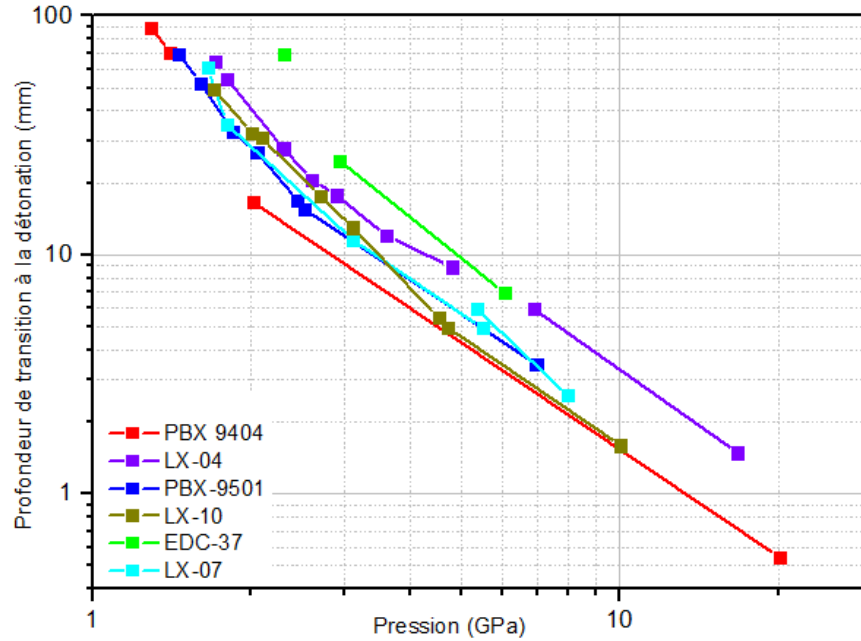


Figure 145 : Mise en évidence de la variation non linéaire du Pop-plot pour différents explosifs comprimés au HMX, données issues de [Vandersall, 2010]

III.3.3.3 Synthèse

Ces résultats nous ont permis de définir une relation du pop-plot, dans la forme classique donnée par la relation (75), où P est exprimé en GPa et x^* en mm. Les données des coefficients sont regroupées dans le Tableau 25.

$$\log(P) = a - b \cdot \log(x^*) \quad (75)$$

Tableau 25 : Récapitulatif des coefficients du pop-plot pour les hexolites et les ontalites

Explosif	a	b
Hexolite 1	$1,54 \pm 0,04$	$0,69 \pm 0,04$
Hexolite 2	$1,30 \pm 0,16$	$0,59 \pm 0,20$
Ontalite 1	$1,55 \pm 0,10$	$0,33 \pm 0,10$
Ontalite 2	$1,53 \pm 0,10$	$0,31 \pm 0,10$

III.3.3.4 Courbe unique d'amorçage

Le principe de courbe unique d'amorçage a été présenté au paragraphe I.3.2.1.1. Les figures suivantes présentent les résultats des diagrammes de marche des hexolites et des ontalites lorsqu'on les replace dans le repère ayant pour origine le temps et la profondeur de transition à la détonation.

Essais d'impact plan soutenu : les essais pop-plot

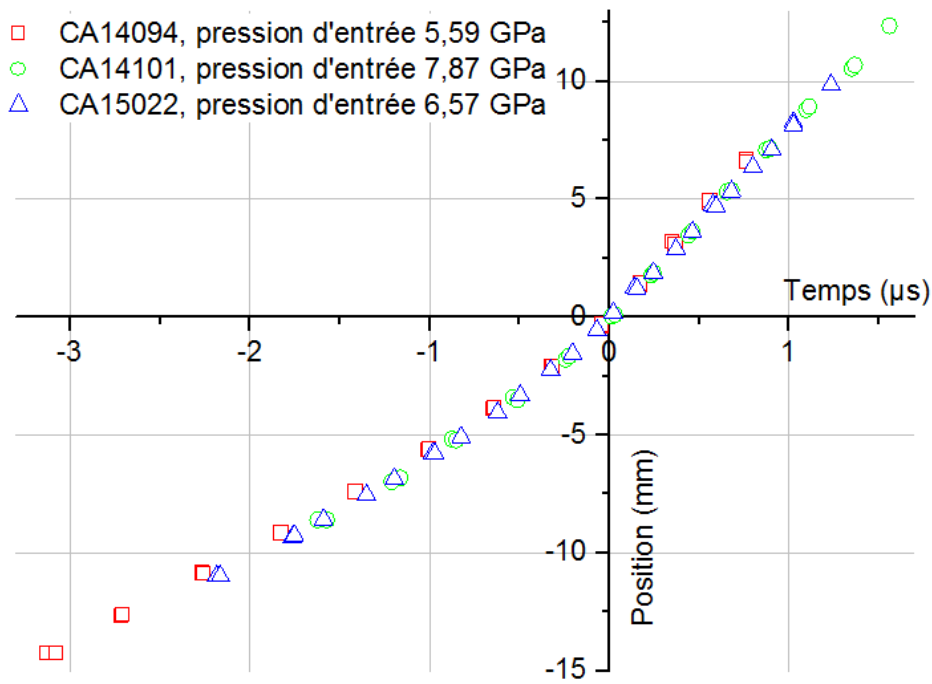


Figure 146 : Mise en évidence de la courbe unique d'amorçage pour l'hexolite 1

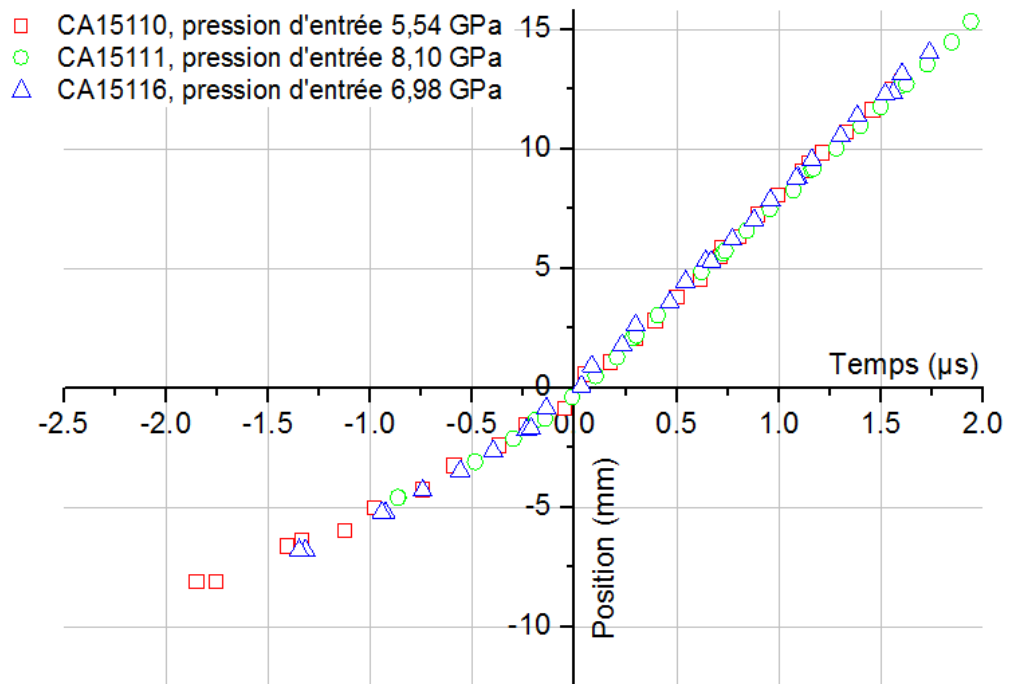


Figure 147 : Mise en évidence de la courbe unique d'amorçage pour l'hexolite 2

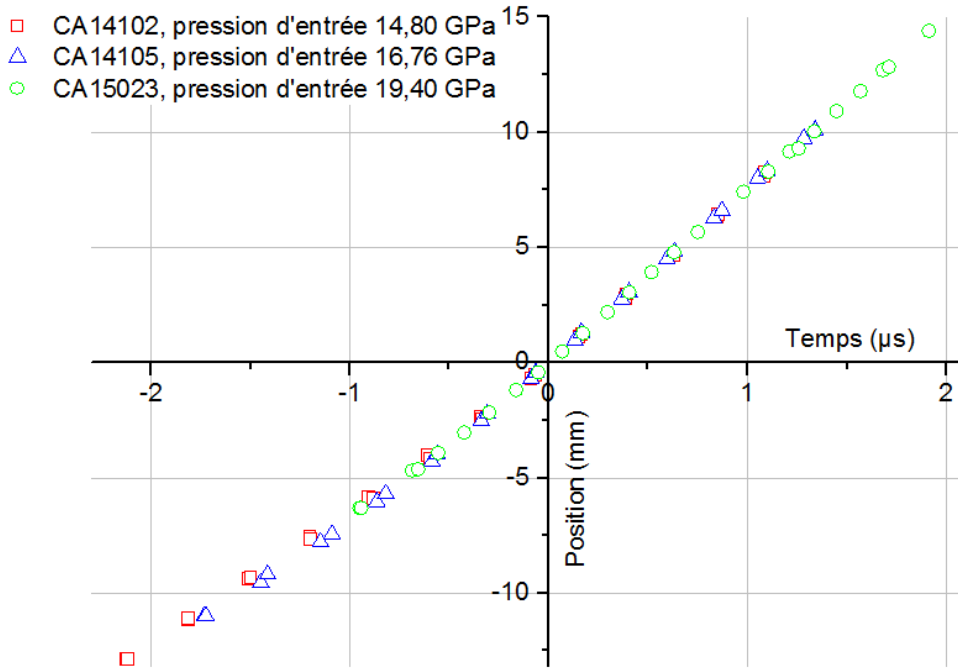


Figure 148 : Mise en évidence de la courbe unique d'amorçage pour l'ontalite 1

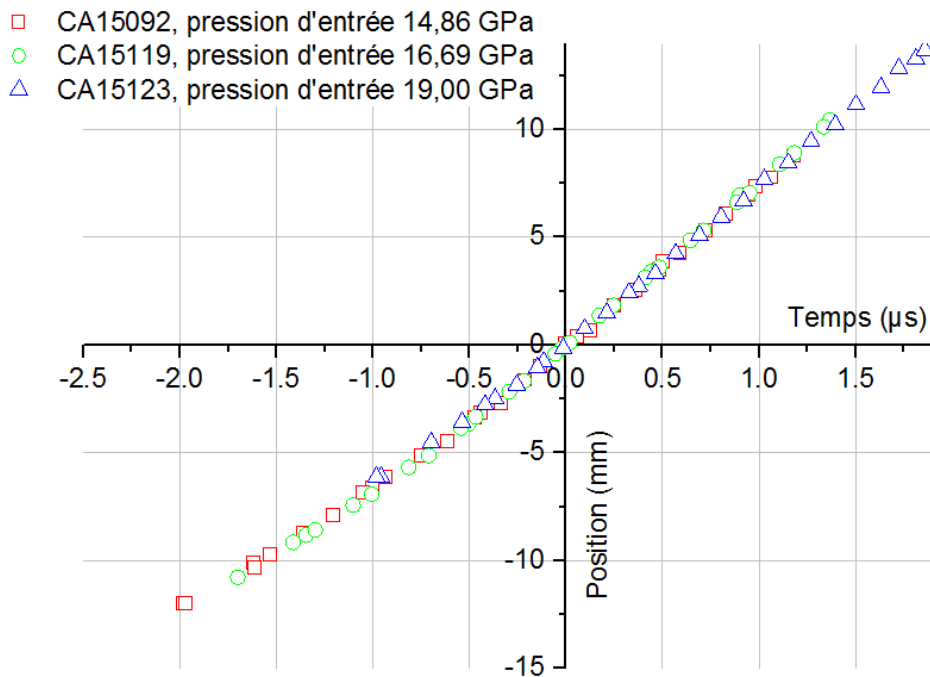


Figure 149 : Mise en évidence de la courbe unique d'amorçage pour l'ontalite 2

Comme cela avait déjà été remarqué par Lindstrom [Lindstrom, 1966], il est très difficile d'affirmer ou d'infirmer avec certitude l'existence d'une courbe unique d'amorçage. Néanmoins, au vu de nos résultats expérimentaux, l'hypothèse de l'existence de cette courbe unique pour les compositions d'étude peut être faite. Nous verrons également dans le paragraphe suivant que cette hypothèse est confirmée par le radio-interféromètre, du moins dans la zone proche de la transition.

III.4 Utilisation de métrologies continues

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe III.2, les meilleures résolutions de diagrammes de marche dans les essais pop-plot sont classiquement obtenues à l'aide de caméras mécano-optiques à balayage de fente. Cependant, ces caméras sont difficilement utilisables sur des expérimentations mettant en œuvre un lanceur. A l'opposé, les aiguilles de chronométrie sont des métrologies discrètes qui ne peuvent retranscrire la totalité des phénomènes locaux de la TCD. Dans le but d'améliorer notre connaissance sur ces aspects, nous avons choisi d'intégrer des métrologies continues innovantes sur nos expérimentations d'impact plan : la radio-interférométrie et les fibres optiques à réseau de Bragg.

III.4.1 Radio-interférométrie à 94 GHz

III.4.1.1 Généralités

La radio-interférométrie à l'usage de la détonique a été décrite dans le paragraphe III.2.2.2.2, nous nous contenterons ici de présenter les spécificités du radio-interféromètre (RIF) utilisé au CEA Gramat. La radio-interférométrie permet de mesurer de façon continue le déplacement d'une discontinuité à l'intérieur d'un matériau radio-transparent. Un signal en bande W (75-110 GHz) est transmis à l'intérieur du matériau à l'aide d'un guide d'onde associé à une antenne conique en téflon. Une partie de ce signal est réfléchi par l'onde de discontinuité se propageant à contrecourant et est renvoyée vers l'antenne avec un effet Doppler, ce qui génère un décalage de sa fréquence f et de sa phase Ω . Le signal reçu, portant une information d'effet Doppler de l'ordre du MHz dans un signal porteur de 94 GHz, doit être mélangé avec un signal de référence. Ce signal est enfin traité pour en tirer deux signaux en quadrature dont on prendra la tangente inverse afin de remonter à Ω . Le principe de fonctionnement est présenté sur la Figure 150 et un exemple d'intégration de l'antenne en téflon sur un essai pop-plot est donné sur la Figure 151.

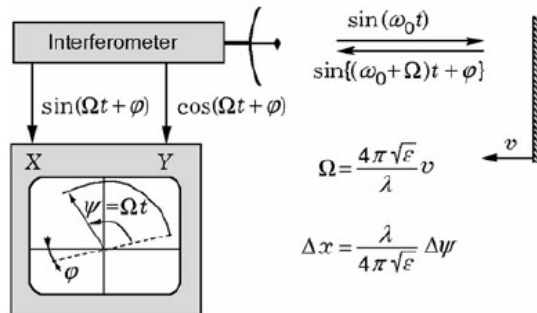


Figure 150 : Principe de fonctionnement du RIF [Bel'skii, 2011]

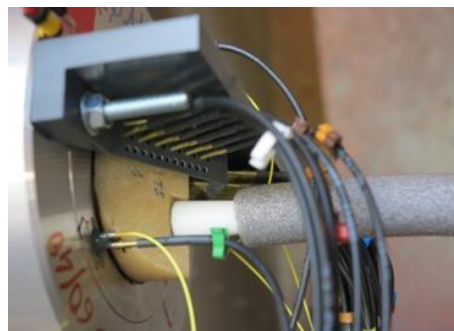


Figure 151 : Présentation du RIF (à gauche) et intégration de l'antenne en téflon sur un double coin (à droite)

Les interférogrammes pour les tirs CA 15022 sur l'hexolite 1 et CA 15023 sur l'ontalite 1 sont donnés, à titre d'exemple, respectivement sur la Figure 152 et la Figure 153. Si l'on note que dans le cas de l'ontalite, l'ensemble du phénomène de TCD est exploitable, avec un bruit de mesure très faible, le début du signal dans l'hexolite est beaucoup plus bruité. Ce faible retour peut être lié à l'absorption du signal plus importante par le RDX que par l'ONTA, mais aussi au fait que l'hexogène présente un comportement piézoélectrique sous choc qui pourrait perturber la mesure. Cette tendance a été observée sur l'ensemble des tirs réalisés.

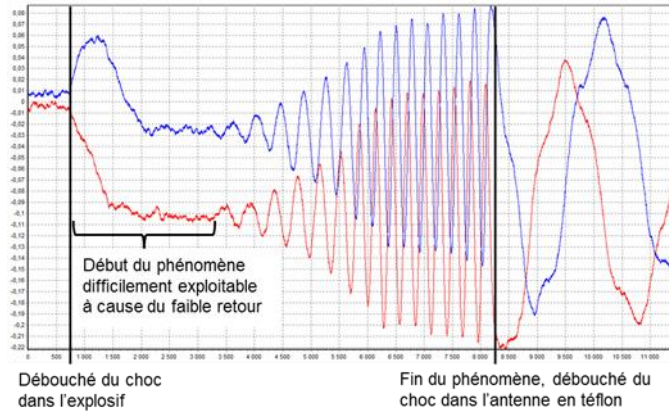


Figure 152 : Signal RIF pour le tir CA15022 sur l'hexolite 1

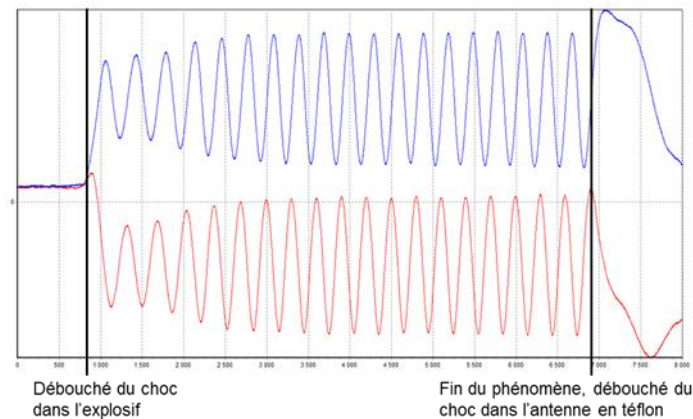


Figure 153 : Signal RIF pour le tir CA15023 sur l'ontalite 1

Afin d'exploiter les signaux présentés ci-dessus, et d'en déduire le déplacement et la vitesse de l'onde réactive pendant la TCD, il nous faut connaître la permittivité diélectrique relative ϵ_r des explosifs étudiés à 94 GHz. Ce point est l'objet du paragraphe suivant.

III.4.1.2 Permittivité diélectrique des explosifs

III.4.1.2.1 Données disponibles et méthodes de mesure

On trouve quelques études de mesure de permittivité diélectrique des explosifs dans la littérature. La motivation de ces études est en général la connaissance de ce paramètre pour des mesures de radio-interférométrie [Cawsey, 1958], ou des caractérisations diélectriques des explosifs pour des applications de détection par radiographie [Barber, 2010]. Cependant, ce paramètre dépendant à la fois de la masse volumique de l'échantillon étudié (Figure 154) et de la fréquence considérée (Figure 155), il est difficile de trouver des valeurs de permittivités satisfaisantes dans la littérature pour un cas d'étude précis.

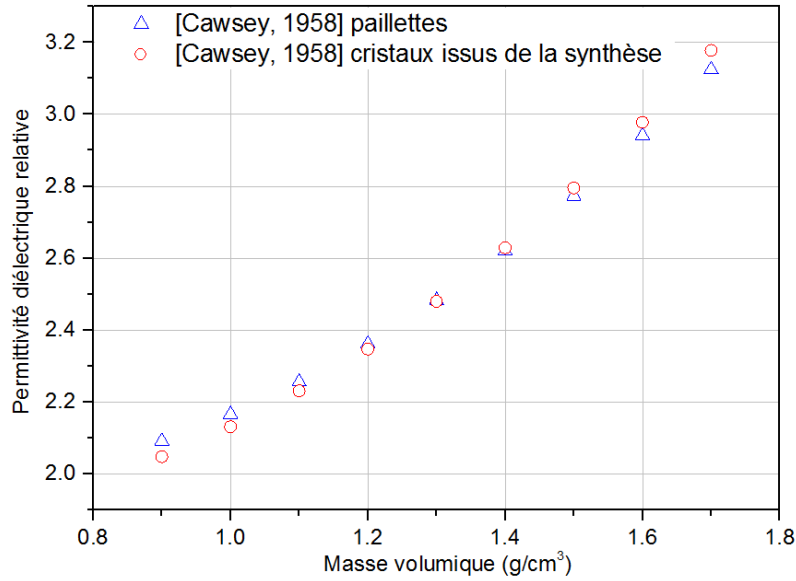


Figure 154 : Evolution de la permittivité diélectrique relative du TNT à 34 GHz en fonction de sa masse volumique

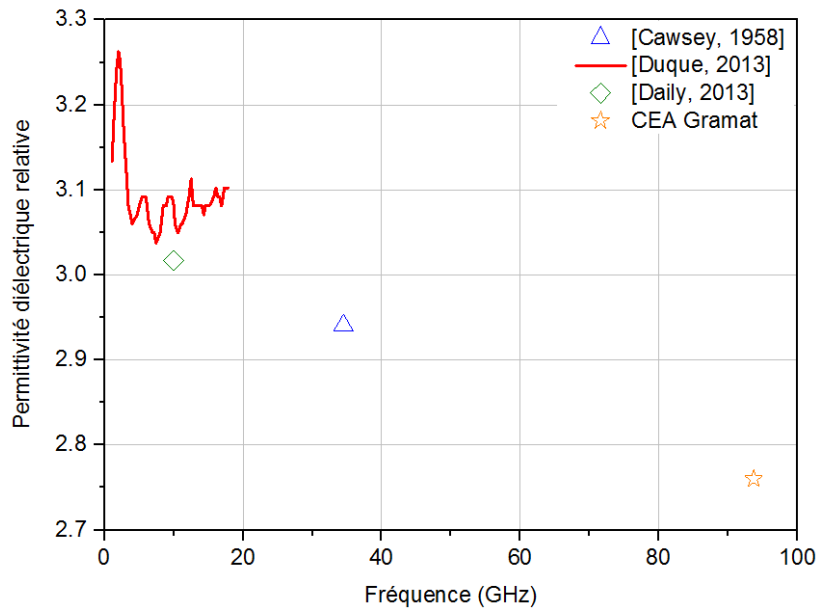


Figure 155 : Evolution de la permittivité diélectrique relative du TNT en fonction de la fréquence pour une masse volumique de 1,6 g/cm³

On peut citer quelques exemples de mesures de la permittivité diélectrique des explosifs tirés de la littérature :

- la mesure directe dans un résonateur ou méthode de Courtney [Weatherall, 2011], [Daily, 2013], [Duque, 2013]. La permittivité est mesurée en détectant les résonances électromagnétiques dans un échantillon cylindrique. Celui-ci est placé entre deux plaques conductrices pour "piéger" les modes électromagnétiques. Cette méthode semble donner des résultats précis, mais est limitée à des fréquences inférieures à 50 GHz. Ce type de mesure permet

d'obtenir les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique, mais n'est pas applicable pour nos fréquences ;

- la mesure par laser [Barber, 2010]. L'échantillon est illuminé par un laser femtoseconde et le signal transmis est analysé par un spectromètre. Le traitement de ce signal permet de remonter à la permittivité. Cette méthode est notamment adaptée pour mesurer des permittivités à très hautes fréquences (> 100 GHz) ;
- la mesure en champ libre [Barber, 2010]. Il s'agit d'un montage réalisé à partir de composants "sur étagère" de la société Agilent (émetteur, analyseur de réseaux, antennes émettrice et réceptrice). Cette méthode est particulièrement adaptée pour les mesures de permittivité autour de 100 GHz, mais nécessite la conception d'un banc de mesure complet et d'appareils de mesure très onéreux. Nous reviendrons sur ce type de mesure par la suite ;
- la mesure par sonde coaxiale [Batailler, 2013], [Tringe, 2014]. Là encore il s'agit d'une mesure directe permettant d'obtenir les parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique. Cependant cette méthode de mesure est limitée à des fréquences inférieures à 50 GHz ;
- la mesure dynamique [Tringe, 2014]. Il s'agit de coupler, lors d'un tir de mesure de vitesse de détonation, la mesure de radio-interférométrie avec une autre mesure de référence (caméra à balayage de fente, sondes de chronométrie, etc.). La valeur de la permittivité diélectrique de l'explosif est alors ajustée pour que les deux métrologies donnent des résultats identiques. C'est cette méthode que nous avons retenue pour déterminer la permittivité diélectrique de nos compositions d'étude.

Enfin, depuis la fin des années 2000, certains auteurs ont développé une approche purement calculatoire basée sur la théorie DFT [Huang, 2012]. Les permittivités de divers explosifs (HMX, RDX, PETN, etc.) ont été calculées à l'échelle moléculaire à l'aide du logiciel GAUSSIAN. Ces calculs font apparaître d'importantes variations de la permittivité diélectrique liées aux modes de vibration internes des molécules et ne permettent pas pour l'instant de remonter à une permittivité à l'échelle macromoléculaire. Huang *et al.* expliquent cependant qu'il serait logique de retrouver ces phénomènes de résonance, avec une amplitude inférieure, à l'échelle macromoléculaire, notamment dans les cas où les molécules d'explosifs sont noyées dans un liant, typiquement pour les explosifs composites, ce qui réduit les interactions intermoléculaires. Ces études n'ont pour l'instant été menées que dans le domaine THz, domaine pour lequel l'objectif premier est l'identification des bandes d'absorptions des différentes molécules énergétiques, bandes utilisées notamment pour faire de la détection d'explosif.

Il est également intéressant de noter que certains auteurs ont mené des études sur la permittivité diélectrique des mélanges, et que ces études ont été reprises dans le domaine des explosifs avec deux objectifs principaux :

- déterminer la permittivité d'un mélange d'explosifs ou d'un mélange explosif/inerte connaissant les permittivités des matériaux constitutifs [Daily, 2013] ;
- connaissant la permittivité d'un explosif à une masse volumique donnée, déterminer la permittivité pour une autre valeur de masse volumique, le mélange considéré étant alors explosif/air [Tringe, 2014] ;
- "créer" un matériau avec une valeur de permittivité cible en jouant sur la proportion des éléments constitutifs [Barber, 2010].

Il existe divers modèles de mélange qui ont été établis de manière théorique, quels que soient les matériaux constitutifs, puis validés par des mesures. Les plus utilisés sont :

- la formule dite de Looyenga [Looyenga, 1965] (parfois appelée formule de Landau et Lifchitz). L'avantage de cette formule, par exemple utilisée dans [Krall, 1993] et [Barber, 2010], est qu'elle ne suppose pas forcément que les inclusions soient sphériques. Elle s'écrit sous la forme (76), où f_1 et f_2 sont les fractions volumiques des matériaux constitutifs,

$$\varepsilon_{mélange}^{1/3} = f_1 \varepsilon_1^{1/3} + f_2 \varepsilon_2^{1/3}; \quad (76)$$

- la formule de Maxwell-Garnett, utilisée dans [Daily, 2013] et [Tringe, 2014], et donnée par la relation (77), où l'indice « e » est associé au matériau principal et « i » à l'inclusion, f étant la fraction volumique de l'inclusion. Cette formule est surtout valable dans les cas où f est proche de 0 ou de 1,

$$\varepsilon_{mélange} = \varepsilon_e + 3f \varepsilon_e \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e - f(\varepsilon_i - \varepsilon_e)}; \quad (77)$$

- on peut enfin citer la formule générale UMT (*Unified Mixing Theory*). Elle se présente sous la forme (78) et où ν est un paramètre sans dimension. Si $\nu=0$, on retrouve la formule de Maxwell-Garnett. En 2001, Kärkkäinen *et al.* [Kärkkäinen, 2001] ont réalisé des simulations numériques pour obtenir une valeur du paramètre ν , valable sur une grande plage de fractions volumiques d'inclusion f .

$$\frac{\varepsilon_{mélange} - \varepsilon_e}{\varepsilon_{mélange} + 2\varepsilon_e - \nu(\varepsilon_{mélange} - \varepsilon_e)} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e + \nu(\varepsilon_{mélange} - \varepsilon_e)}. \quad (78)$$

Malheureusement, en plus du fait que les permittivités des matériaux constitutifs de nos compositions d'étude ne soient pas connues, ces approches de mélange demeurent assez peu adaptées aux explosifs conventionnels, dont la composition est complexe (charges explosives, matrice, cire, porosité) et pour lesquels les propriétés comme la masse volumique peuvent varier, pour une même composition, selon le processus de fabrication et la granulométrie, comme c'est le cas pour nos deux hexolites par exemple. C'est pourquoi, il était indispensable de mettre au point une configuration expérimentale permettant de mesurer la permittivité diélectrique de nos compositions.

III.4.1.2.2 Détermination dynamique de la permittivité diélectrique, configuration expérimentale

Ce type de configuration a déjà été utilisé au LLNL, mais pour des dimensions d'échantillons beaucoup plus faibles [Tringe, 2014]. Dans notre cas, elle consiste en une cartouche d'explosif cylindrique de 80 mm de diamètre et 240 mm de hauteur. Cet édifice est amorcé à l'aide d'un relais en V401, un explosif comprimé constitué de 94 % de HMX et d'un liant Viton, de 80 mm de diamètre et 50 mm de hauteur, lui-même initié par un détonateur de type RP80 (80 mg PETN + 120 mg RDX). La vitesse de détonation est mesurée le long de deux génératrices du cylindre à l'aide de douze aiguilles à court-circuit. Le radio-interféromètre est placé à l'extrémité de la cartouche, au centre de la face opposée au relais. Ainsi, en mesurant à la fois la vitesse de détonation établie à l'aide des aiguilles de chronométrie et avec le RIF, et en égalant ces deux vitesses, nous pouvons déterminer la valeur de la permittivité diélectrique

Partie expérimentale : impacts plans et tests de cartouches cylindriques

relative recherchée. Nous avons également positionné une fibre optique à réseau de Bragg avec un réseau de 100 mm de longueur, le long d'une troisième génératrice à la périphérie de la cartouche. Enfin, nous avons disposé deux croisillons, de douze aiguilles à court-circuit chacun, à l'extrémité de la cartouche afin de mesurer la courbure de l'onde de détonation. Cette configuration, qui a été utilisée pour les mesures sur l'hexolite 1 et l'ontalite 1, est présentée de façon schématique sur la Figure 156 et une photographie de l'édifice assemblé est donnée sur la Figure 157. La position des aiguilles de chronométrie a été mesurée à l'aide d'une machine à mesurer tridimensionnelle. La position exacte de la fibre optique à réseau de Bragg a quant à elle été déterminée à l'aide d'une méthode de mesure optique.

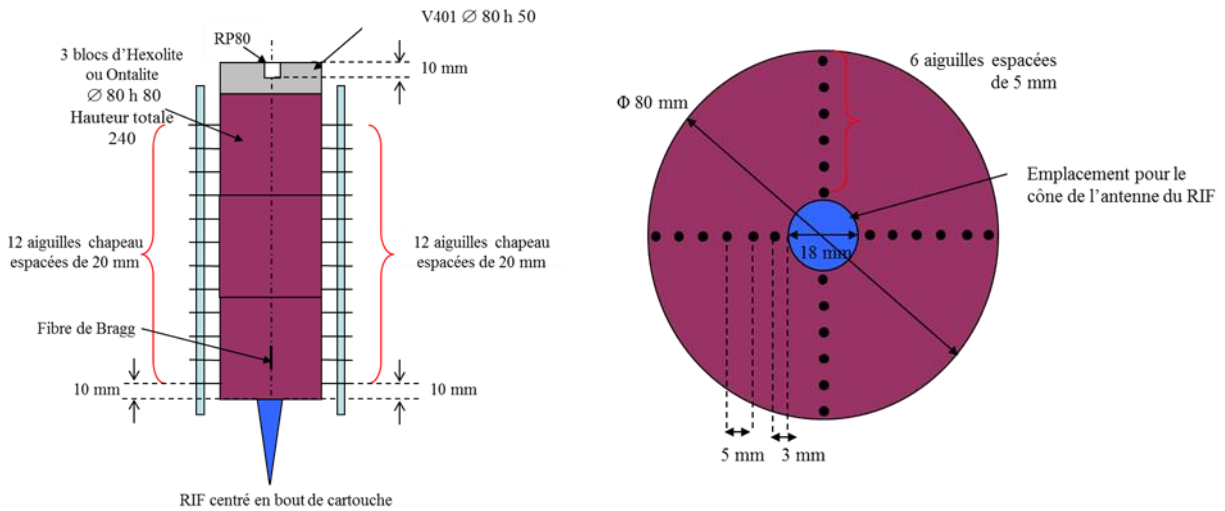


Figure 156 : Représentation schématique du tir de cartouche nue dans la configuration initiale. Vue de côté (à gauche) et vue de la face inférieure (à droite)



Figure 157 : Vue de l'édifice dans la casemate, vue globale (à gauche) et de la face inférieure (à droite)

Les résultats des deux premières expérimentations, détaillés au paragraphe suivant, ont montré que la vitesse de détonation n'était établie qu'à partir du troisième tiers de la cartouche. Aussi, afin d'améliorer la résolution spatiale de la vitesse de détonation, nous avons légèrement modifié la configuration expérimentale pour l'ontalite 2. Nous avons conservé le même nombre d'aiguilles de chronométrie, soit douze de chaque côté, mais nous les avons placées cette fois-ci uniquement sur la deuxième moitié de l'édifice. Une photographie de cette seconde configuration est donnée sur la Figure 158. Le tir sur l'hexolite 2 a été prévu, mais n'a pas encore pu être réalisé au moment de la rédaction de ce manuscrit.

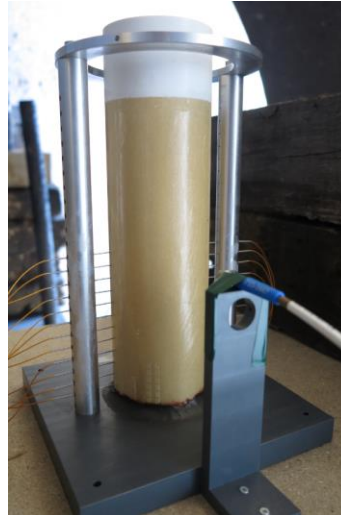


Figure 158 : Vue de l'édifice de mesure dynamique de la permittivité diélectrique dans la seconde configuration

III.4.1.2.3 Résultats expérimentaux concernant la mesure dynamique de la permittivité diélectrique

Afin de pouvoir comparer les résultats issus des aiguilles de chronométrie et ceux issus du RIF, il est nécessaire d'effectuer un recalage temporel entre les deux chaînes de mesure. Deux points sont à prendre en compte :

- le décalage lié à la chaîne de mesure elle-même (temps de fonctionnement intrinsèque des appareils, longueurs des câbles...). Ce temps est de 135 ns ;
- le décalage lié à la courbure de l'onde de détonation. En effet, étant donné que le RIF mesure la vitesse de détonation au centre de la cartouche et les aiguilles sur la périphérie, un décalage est induit par la courbure de l'onde de détonation. Ce temps est déduit des mesures de courbure en bout de cartouche présentées sur la Figure 159 pour l'hexolite 1 et la Figure 160 pour les ontalites. Ces mesures de courbure sont approximées par l'équation de la chaînette, forme couramment utilisée au CEA Gramat pour représenter un front de détonation courbe.

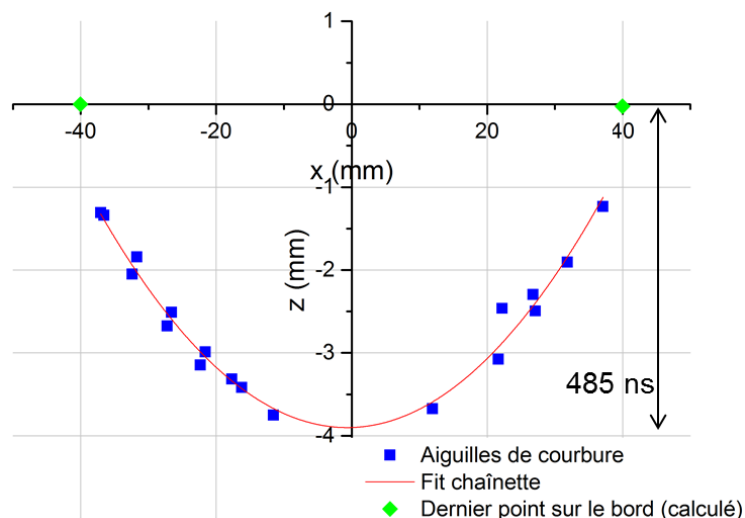


Figure 159 : Mesure de la courbure en bout de cartouche pour l'hexolite 1

Partie expérimentale : impacts plans et tests de cartouches cylindriques

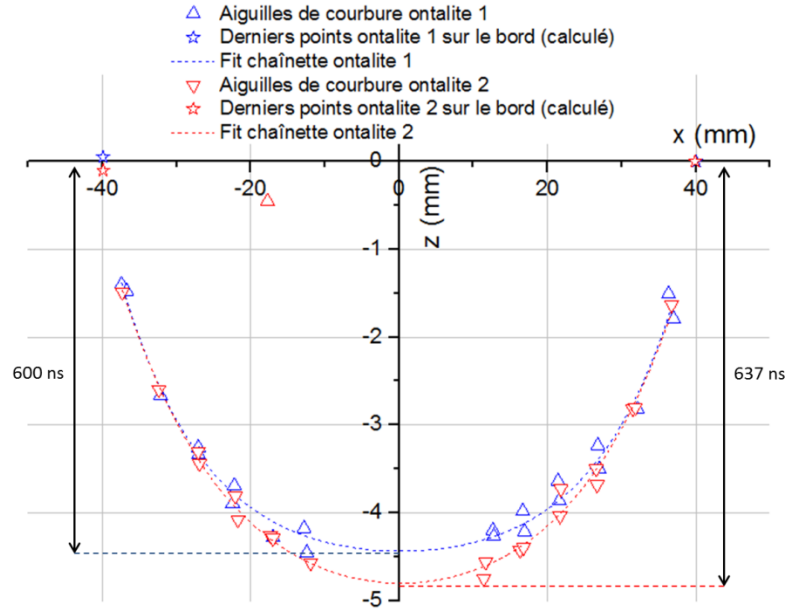


Figure 160 : Mesure de la courbure en bout de cartouche pour les ontalites 1 et 2

Une fois les bases temporelles recalées, nous pouvons comparer les résultats des deux métrologies en déplacement et en vitesse.

La Figure 161 présente la vitesse de détonation de l'hexolite 1 déduite des résultats des aiguilles à court-circuit par une moyenne glissante sur trois points. Ce résultat qualitatif permet de visualiser l'influence du relais et le temps d'atteinte de la détonation établie. Le signal du RIF apparaît assez bruité, ce qui est normal, car cet appareil mesure directement un déplacement, puis le résultat est dérivé pour obtenir la vitesse. Cette opération induit un bruit important, d'autant plus que le signal est échantillonné à une fréquence importante comme c'est le cas ici (1 point/100 ps). Cependant, de la même manière que pour les aiguilles de chronométrie, ce signal de vitesse nous permet de définir la zone de la détonation établie, que l'on utilisera pour déterminer la permittivité diélectrique relative. La plage retenue pour l'hexolite 1 se situe à partir de 37 μ s

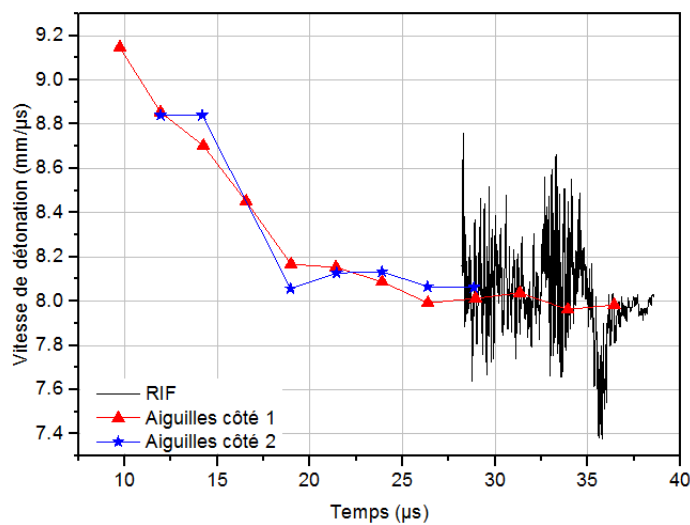


Figure 161 : Mesure de la vitesse de détonation dans la cartouche d'hexolite 1

A partir de ces observations, nous calculons la vitesse de détonation établie donnée par les aiguilles de chronométrie et son incertitude non élargie, donnée par l'écart-type de la régression linéaire. Nous effectuons la même démarche avec les données du RIF et nous en déduisons une valeur de permittivité diélectrique relative et l'incertitude associée. Les résultats sont donnés dans le Tableau 26.

Nous avons procédé de la même manière pour les cartouches d'ontalite 1 et 2. Les signaux de vitesse sont présentés sur la Figure 162. La plage de vitesse établie utilisée pour le RIF est choisie à partir de 38 μs pour l'ontalite 1 et de 24 μs pour l'ontalite 2. On peut noter que la profondeur de visée du RIF est plus importante dans l'ontalite que dans l'hexolite, phénomène qui avait déjà été mis en évidence sur les tirs de Pop-plot.

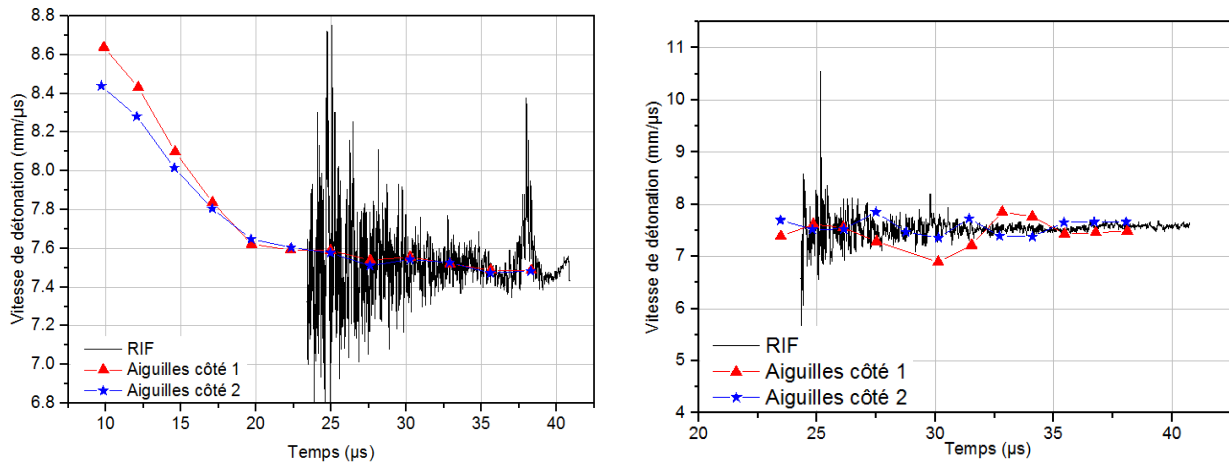


Figure 162 : Mesure de la vitesse de détonation dans les cartouches d'ontalite 1 (à gauche) et d'ontalite 2 (à droite)

Les données des permittivités diélectriques ainsi déduites sont compilées dans le Tableau 26. L'incertitude associée est de l'ordre de 1 % sur l'hexolite 1 et inférieure à 0,2 % pour les ontalites. La comparaison des diagrammes de marche obtenus est donnée sur la Figure 163 pour l'hexolite 1 et sur la Figure 164 pour les ontalites.

Tableau 26 : Détermination de la permittivité diélectrique relative de l'hexolite 1 et des ontalites

Explosif	Vitesse de détonation mesurée par les aiguilles V_{det} (m/s)	Ecart type sur la vitesse mesurée par les aiguilles σ (m/s)	ϵ_r permettant d'obtenir V_{det}	ϵ_r permettant d'obtenir $V_{\text{det}} + \sigma$	ϵ_r permettant d'obtenir $V_{\text{det}} - \sigma$
Hexolite 1	7971	44	3,226	3,195	3,262
Ontalite 1	7480	5	3,173	3,169	3,177
Ontalite 2	7534	6	3,173	3,168	3,178

Partie expérimentale : impacts plans et tests de cartouches cylindriques

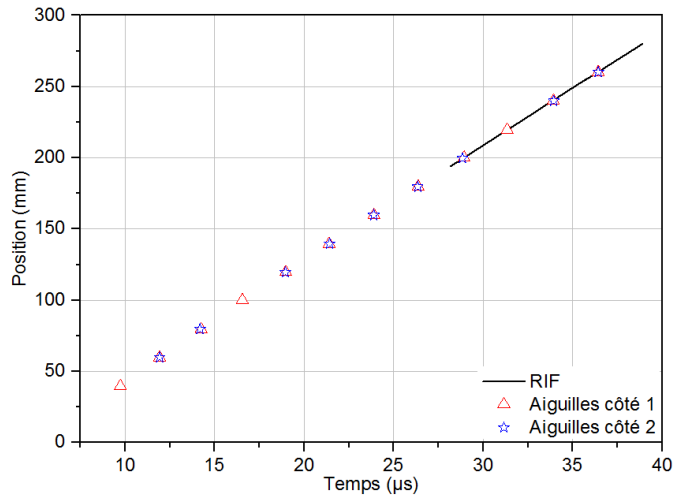


Figure 163 : Diagramme de marche de l'onde de détonation dans la cartouche d'hexolite 1

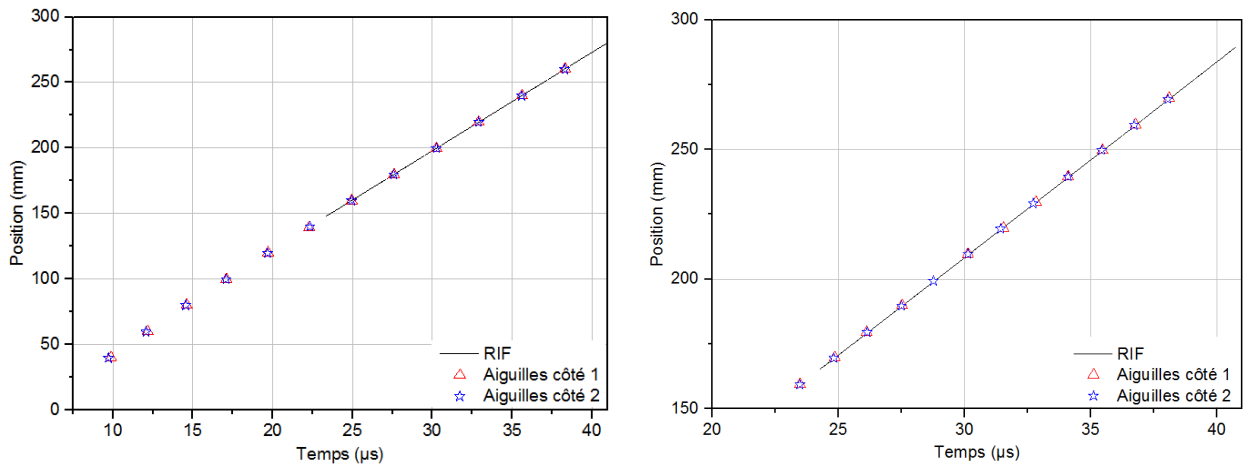


Figure 164 : Diagrammes de marche de l'onde de détonation dans les cartouches d'ontalite 1 (à gauche) et d'ontalite 2 (à droite)

En ce qui concerne les vitesses de détonation établies mesurées lors de ces expérimentations, on peut noter les points suivants. Pour l'hexolite 1, la valeur de 7971 m/s est cohérente avec la valeur moyenne de 7939 m/s qui avait été déterminée à partir de deux essais Pop-plot. Considérant le faible diamètre critique de l'hexolite qui est d'environ 4 mm [Campbell, 1976] et que la mesure est donc ici effectuée sur une cartouche de presque 20 fois ce diamètre critique, il est logique que la vitesse que nous avons mesurée soit proche de celle de la détonation plane. Ce résultat est d'ailleurs en bon accord avec les relations célérité-diamètre qui sont disponibles dans la littérature, comme on peut le voir sur la Figure 165.

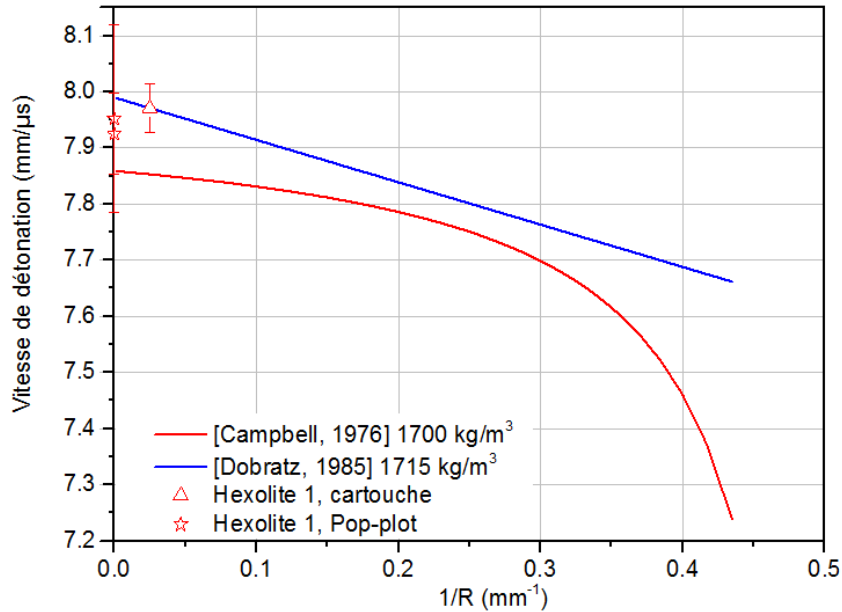


Figure 165 : Variation de la vitesse de détonation de l'hexolite en fonction du rayon de la charge

Pour les ontalites, les valeurs de 7480 et 7534 m/s sont également en accord avec les valeurs moyennes établies à partir de trois essais Pop-plot, respectivement de 7562 m/s pour l'ontalite 1 et 7476 pour l'ontalite 2. Comme pour l'hexolite 1, les valeurs mesurées en cartouche sont pratiquement égales à celles mesurées en configuration plane. Il n'existe, à notre connaissance, ni mesure de diamètre critique, ni mesure de relation célérité-diamètre pour l'ontalite 60/40, mais un diamètre critique de 16 mm a été mesuré pour une ontalite 50/50 [Smith, 1999]. On peut supposer que, vu le diamètre de la cartouche de notre configuration expérimentale, il ne soit pas illogique que la vitesse mesurée soit très proche de la vitesse de détonation plane.

Concernant les valeurs de permittivité diélectrique, comme nous l'avons déjà mentionné, il n'existe aucune donnée disponible à 94 GHz. Néanmoins, la valeur obtenue pour l'hexolite 1 est proche des données disponibles dans la littérature à plus faible fréquence : $\epsilon_r_{3GHz} = 3,25$ [Dobratz, 1985], $\epsilon_r_{1-18GHz} = 3,48$ [Higginbotham, 2013] ou $\epsilon_r_{8-12GHz} = 3,292$ [Daily, 2013].

III.4.1.3 Utilisation du RIF sur les essais Pop-plot

Suite à une panne du RIF, l'appareil n'a pu être mis en œuvre sur les deux premières expérimentations sur hexolite 1 et sur ontalite 1. L'analyse de l'appareil, le diagnostic du composant défectueux et la réparation de ce dernier ont pris plusieurs mois, mais le moyen a pu être réparé juste à temps pour les derniers tirs sur ces compositions. La principale difficulté dans l'utilisation du RIF sur des expérimentations où l'on cherche à observer un phénomène de transition, est le recalage spatial. En effet, la mesure par radio-interférométrie permet de mesurer un déplacement, et non une position absolue. Ainsi, pour pouvoir identifier la profondeur de transition à la détonation, il est nécessaire de se fixer un point de repère dans l'espace. Or, comme nous l'avons vu au paragraphe III.4.1.1, il est très difficile d'identifier le début du phénomène. A l'analyse des toutes premières expériences, nous avons d'abord pensé que l'hexolite et l'ontalite étaient trop « absorbantes » dans le domaine des radiofréquences (RF) pour nous permettre de déceler une onde au-delà d'une quinzaine de mm de profondeur. Néanmoins, les expérimentations de mesure dynamique de la permittivité diélectrique présentées

précédemment ont montré qu'il était possible de déceler le déplacement d'une onde de détonation sur une profondeur de plus de 125 mm pour l'ontalite et presque 100 mm pour l'hexolite. De plus, des expérimentations menées dans le cadre d'une autre thèse en cours au CEA Gramat ont permis la mesure de la détonation dans l'hexolite 2 sans aucun problème sur 60 mm de profondeur [Poeuf, 2016].

Les difficultés de mesurer le début du phénomène de TCD sont donc plus certainement liées aux phénomènes responsables de la réflexion RF sur l'onde en mouvement, qui comme nous l'avons expliqué au paragraphe III.2.2.2, sont encore mal maîtrisés. Au vu des résultats du VNIIEF, nous avons d'abord pensé que l'onde de choc transitant initialement dans l'échantillon n'était pas, ou peu, réfléchissante pour les RF. Lors des seuls essais Pop-plot associés à un RIF, les équipes russes n'avaient perçu un signal exploitable qu'à partir du moment où la détonation était *quasi* établie. C'est d'ailleurs ce critère qui leur a permis de détecter la profondeur de transition d'un explosif comprimé à base de HMX [Smirnov, 2013]. Néanmoins, des expériences réalisées au CEA Gramat sur un explosif comprimé à base de TATB ont permis de mesurer avec une très bonne précision le déplacement d'une onde de choc *quasi* inerte lors d'expérimentations de recherche du seuil de réaction [Lefrançois, 2015]. Dès lors, on peut supposer que les phénomènes responsables de la réflexion RF, en plus de dépendre du niveau de sollicitation, dépendent également de l'explosif étudié.

Quoi qu'il en soit, le débouché de l'onde de choc dans l'échantillon ne pouvait être un point de repère spatial. Nous nous sommes donc servis de l'autre extrémité de l'échantillon. En effet, comme nous pouvons le voir sur les figures du paragraphe III.4.1.1, le passage de l'onde de choc de l'explosif à l'antenne en téflon est nettement visible sur les interférogrammes. Or, la position de l'antenne est connue avec précision, car la hauteur du méplat sur lequel elle est positionnée, a été obtenue précisément sur une machine à mesurer tridimensionnelle lors de l'usinage des échantillons. Ainsi, nous nous sommes servis de ce point de repère spatial pour positionner nos mesures de déplacement. Un recalage temporel des différentes chaînes de mesure nous a ensuite permis de comparer les résultats du RIF et des aiguilles de chronométrie.

III.4.1.3.1 Hexolites

Un tir a été réalisé avec le RIF sur l'hexolite 1. Pour le dépouillement, nous avons utilisé la valeur de permittivité mesurée lors du tir de cartouche. Pour l'hexolite 2, le RIF a pu être mis en place sur trois tirs. Malheureusement, la mesure dynamique de la permittivité n'a pas pu être réalisée au moment de l'écriture de ce manuscrit. Ainsi pour dépouiller les tirs, nous avons cherché la valeur de la permittivité diélectrique permettant de retrouver la valeur de la vitesse de détonation établie. Une valeur de 3,255 permet de retrouver exactement la valeur de vitesse de détonation du tir CA 15111. Nous avons retenu ce tir car c'est celui pour lequel la vitesse de détonation est constante sur la plus longue période. Cette valeur de permittivité permet également de retrouver la vitesse de détonation du tir CA 15116 avec une très bonne précision et, avec un moins bon accord, celle du tir CA 15110, tout en demeurant néanmoins dans l'incertitude de mesure sur la vitesse obtenue par les aiguilles de chronométrie. Ces résultats sont compilés dans le Tableau 27. On peut de plus noter que la valeur de 3,255 est cohérente avec celle qui a été mesurée pour l'hexolite 1, qui est de 3,226. En effet, l'hexolite 2 étant plus dense, il est normal que sa permittivité diélectrique relative soit supérieure. C'est donc cette valeur qui a été retenue pour le dépouillement des trois tirs.

Utilisation de métrologies continues

Tableau 27 : Vitesses de détonation établies mesurées à l'aide du RIF pour l'hexolite 2

Tir	Vitesse de détonation établie mesurée par les aiguilles (m/s)	Incertitude de mesure (%)	Vitesse de détonation établie mesurée par le RIF (m/s)	Ecart avec la vitesse mesurée par les aiguilles (%)
CA 15110	8233	1,6	8113	1,5
CA 15111	7988	0,3	7988	0
C1 15116	8104	0,9	8154	0,6

Les résultats des dépouillements sont donnés en Annexe IV. On note globalement un très bon accord entre les résultats issus du RIF et ceux des aiguilles de chronométrie associées à la formule de dépouillement présentée au paragraphe III.3.2.4, même si le RIF détecte des phénomènes non décelables pour les aiguilles, et qui demeurent pour l'instant difficiles à expliquer. On peut donner en exemple le tir CA 15110, dont les résultats sont présentés sur la Figure 166 :

- le pic de vitesse observé aux alentours de 95,5 μ s. Ce pic de vitesse résulte d'un saut brusque dans le diagramme de marche, qui est difficilement explicable. On peut émettre l'hypothèse que ce phénomène est plus lié à la méthode de mesure qu'à la réactivité de la composition. En effet, nous avons vu que le début du phénomène de TCD était difficilement mesurable, car très bruité. Dans ce cas, il est possible que le saut de vitesse soit lié à un « changement de surface réfléchissante » : avant 95,5 μ s, l'onde de choc n'est pas assez « forte » pour causer une réflexion, le signal RF est donc renvoyé par les zones de réactions se développant légèrement en aval du front de choc. Au-delà de 95,5 μ s, l'onde de choc devient suffisamment réfléchissante pour causer le renvoi du signal RF. Ceci n'est qu'une hypothèse, difficilement démontrable en l'état actuel. Une nouvelle thèse a été lancée au CEA Gramat, afin d'approfondir tous les phénomènes associés à la mesure RIF ;
- la légère surdétonation au moment de la transition vers l'état établi. On remarque en effet que la vitesse de l'onde de choc présente un léger pic de vitesse, supérieur d'environ 3 % à la vitesse de détonation établie. Là encore, ce phénomène ne peut nullement être mesuré par une métrologie discrète. Néanmoins, ce phénomène n'a pas été observé sur le tir sur l'hexolite 1, c'est pourquoi il est difficile de dire s'il s'agit d'une spécificité de l'hexolite 2 ou d'un artefact du traitement des interférogrammes du RIF.

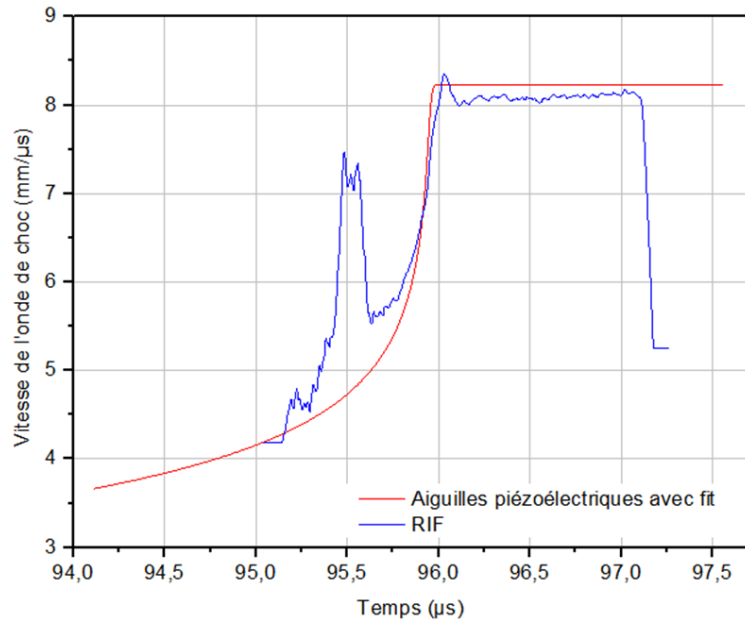


Figure 166 : Evolution de la vitesse de l'onde de choc pour le tir CA 15110

Quoi qu'il en soit, le RIF nous a permis de mesurer le phénomène de TCD, et notamment la zone dans laquelle l'accélération est maximale, avec une résolution spatiale inédite. La Figure 167 regroupe la totalité des tirs réalisés sur les hexolites 1 et 2, pour lesquels nous n'avons conservé que les parties exploitables des signaux RIF. On note que les profondeurs d'amorçage, déterminées à partir des aiguilles de chronométrie et de la méthode de dépouillement décrite dans ce mémoire, sont en accord avec les mesures continues obtenues à l'aide du RIF. Cela valide d'ailleurs cette approche, qui reste à l'heure actuelle la seule possible dans les cas où le RIF ne sera pas utilisable, par exemple en présence d'aluminium dans les compositions. Nous verrons, au paragraphe III.4.2, que les fibres optiques à réseau de Bragg sont développées notamment pour pallier à ce problème.

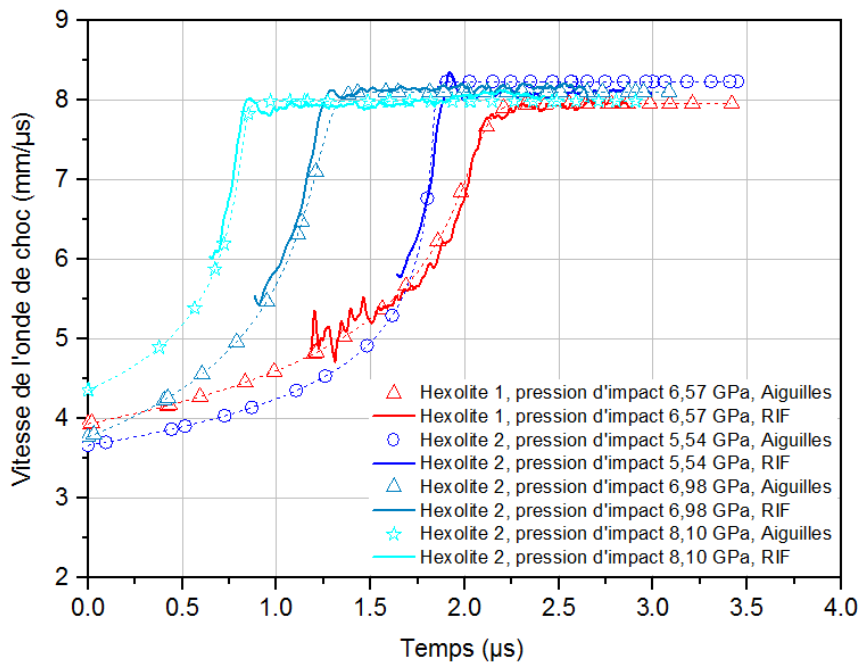


Figure 167 : Compilation des résultats RIF sur les hexolites 1 et 2

Enfin, la Figure 168 présente les résultats RIF des trois tirs sur hexolite 2 pour lesquels nous avons effectué un changement de repère temporel, plaçant le 0 au niveau de la profondeur de transition à la détonation. On y note que la phase d'accélération précédant la transition est très similaire sur les trois tirs, ce qui signifie que, quel que soit le niveau de sollicitation initial, la transition vers la détonation établie se fait de la même manière. Cela valide l'hypothèse de courbe unique d'amorçage que nous avons présenté au paragraphe III.3.3.4.

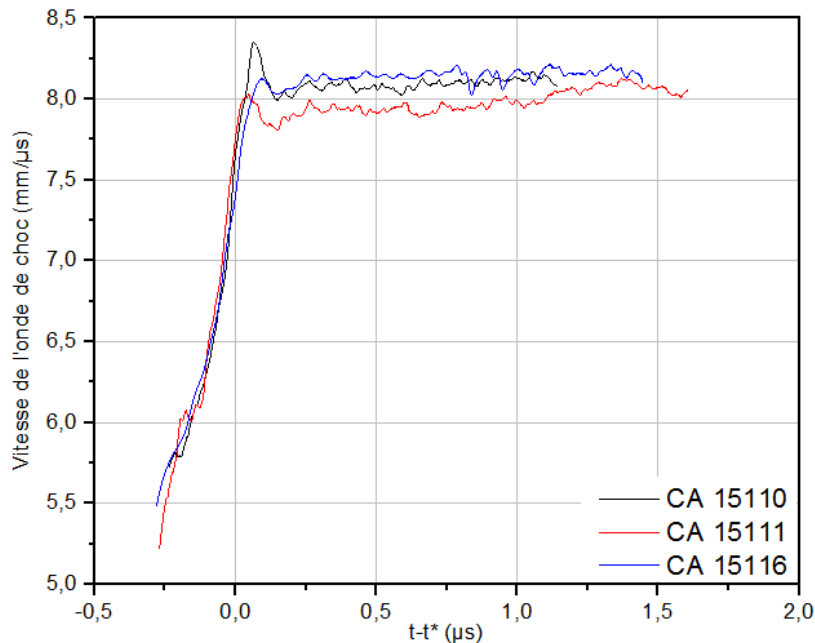


Figure 168 : Vitesse de choc au cours de la TCD pour les trois tirs sur hexolite 2

III.4.1.3.2 Ontalites

Un tir a été réalisé avec le RIF sur l'ontalite 1, alors que l'appareil a été mis en œuvre pour les trois tirs sur l'ontalite 2, dont un pour lequel la mesure n'a malheureusement pas fonctionné. Dans tous les cas, nous avons utilisé, pour le dépouillement, les valeurs de permittivités mesurées par la méthode dynamique. Les résultats des dépouillements sont donnés en Annexe IV. On note que s'il existe un excellent accord entre les résultats issus du RIF et ceux issus des aiguilles de chronométrie pour le tir CA 15023 sur l'ontalite 1, les deux résultats des tirs sur ontalite 2 présentent eux des écarts bien plus notables. Cependant, comme nous l'avons vu au paragraphe III.3.3.2, les profondeurs de transition à la détonation mesurée pour les ontalites sont associées à des incertitudes élevées. Afin d'exploiter au maximum l'apport des résultats du RIF, nous avons procédé de la manière suivante :

- les signaux RIF pour les tirs CA 15119 et CA 15123 permettent de mesurer une vitesse de détonation établie. Elle est de 7520 m/s pour le tir CA 15119, ce qui demeure dans la plage d'incertitude de la vitesse mesurée avec les aiguilles de chronométrie. Pour le tir CA 15123, la valeur obtenue avec le RIF est de 7521 m/s, assez éloignée des 7378 m/s mesurés à partir des aiguilles,
- à partir de ces valeurs de vitesse de détonation établie, nous pouvons, toujours à partir des signaux RIF, définir un temps de transition pour lequel la vitesse atteint 99 % de la vitesse établie, puis une profondeur de transition à la détonation correspondant à ce temps. Ces données sont compilées dans le Tableau 28, où

sont également rappelées les valeurs qui avaient été obtenues à partir des aiguilles de chronométrie.

Tableau 28 : Détermination de nouvelles profondeurs de transition pour l'ontalite 2 à l'aide du RIF

Tir	Dépouillement avec les aiguilles de chronométrie		Dépouillement avec le RIF	
	Vitesse de détonation établie (m/s)	x* (mm)	Vitesse de détonation établie (m/s)	x* (mm)
CA 15119	7577 ± 56	10,77	7520 ± 19	9,92
CA 15123	7378 ± 43	6,12	7521 ± 19	7,48

Nous avons également redépouillé les mesures données par les aiguilles de chronométrie avec la vitesse de détonation mesurée à l'aide du RIF. Si les résultats pour le tir CA 15119 sont cohérents avec ceux du RIF, nous ne sommes pas parvenus à déterminer une profondeur de transition pour le tir CA 15123 de cette manière, car la vitesse de détonation établie est trop éloignée de celle qui avait été déterminée avec les aiguilles et la méthode de fit n'est pas adaptée. La Figure 169 présente les différents résultats ainsi obtenus pour les tirs sur les ontalites 1 et 2.

De la même manière que pour l'hexolite 2, la Figure 170 présente les résultats RIF des deux tirs sur ontalite 2, pour lesquels nous avons effectué un changement de repère temporel, plaçant le 0 au niveau de la profondeur de transition à la détonation, déterminée à partir des résultats du RIF. On y note que la phase d'accélération précédant la transition est très similaire sur les trois tirs, ce qui signifie que quel que soit le niveau de sollicitation initiale, la transition vers la détonation établie se fait de la même manière. Cela tend à valider l'hypothèse de courbe unique d'amorçage pour l'ontalite.

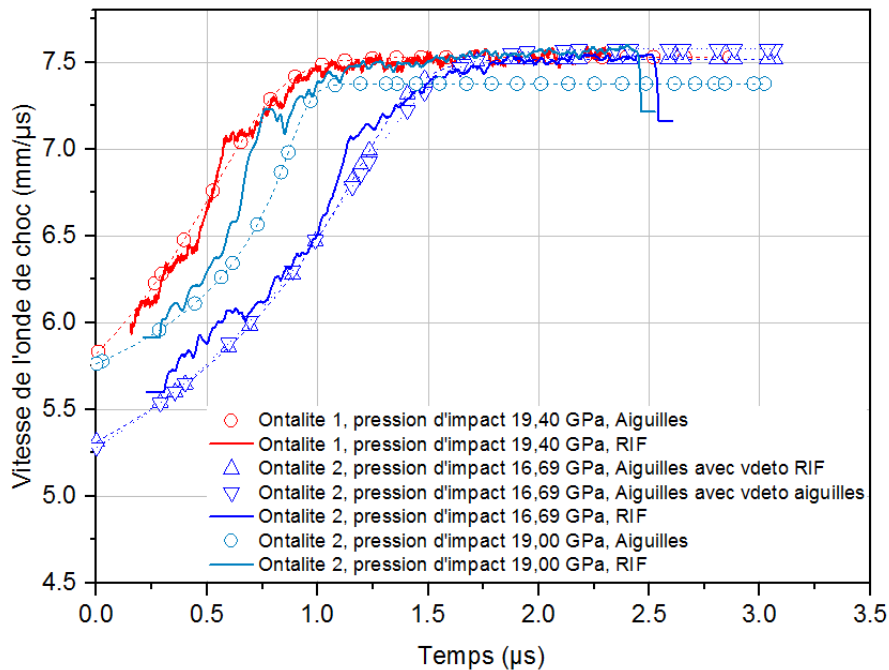


Figure 169 : Compilation des résultats RIF sur les ontalites 1 et 2

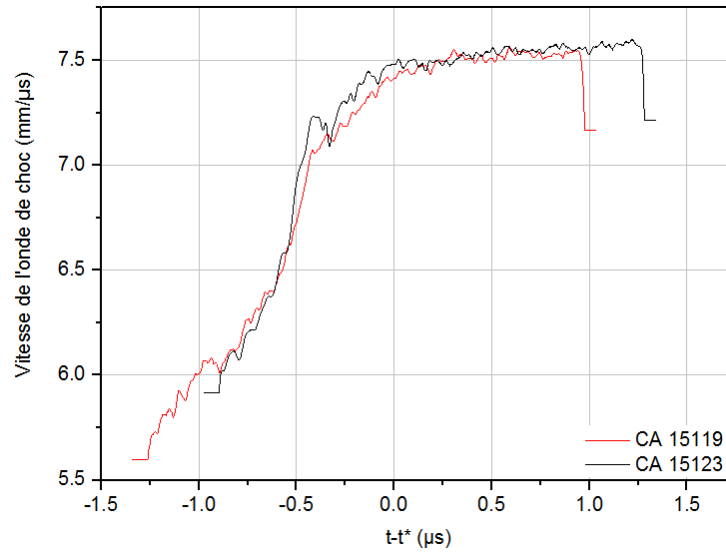


Figure 170 : Vitesse de choc au cours de la TCD pour les deux tirs sur ontalite 2, basée sur les profondeurs de transition déterminées avec le RIF

Enfin, nous avons reporté les profondeurs de transition à la détonation déterminées à l'aide du RIF pour les tirs CA 15119 et CA 15123 sur le diagramme pop-plot des ontalites, présenté sur la Figure 171. On note que, si les nouveaux points demeurent dans les incertitudes expérimentales des anciens, il semble se dégager une tendance différente, plutôt linéaire, à la manière de ce qui est classiquement attendu pour un diagramme pop-plot. A l'heure actuelle, nous n'avons pas suffisamment de recul sur l'utilisation du RIF ; les aiguilles de chronométrie demeurent la métrologie de référence.

Néanmoins, on voit, à partir des différents résultats présentés dans ce paragraphe, que le RIF, en plus d'apporter des informations essentielles sur les phases d'accélération inaccessibles par des métrologies discrètes, peut être une alternative *quasi* indispensable pour l'étude des explosifs très insensibles, pour lesquels les phases de transitions sont très peu marquées. Il est cependant important de rappeler que le RIF n'est utilisable que pour les matériaux radio-transparents, ce qui n'est par exemple pas le cas des explosifs contenant des particules d'aluminium. C'est notamment pour cette raison qu'est développé le système BraggFast au CEA Gramat, une métrologie continue alternative au RIF.

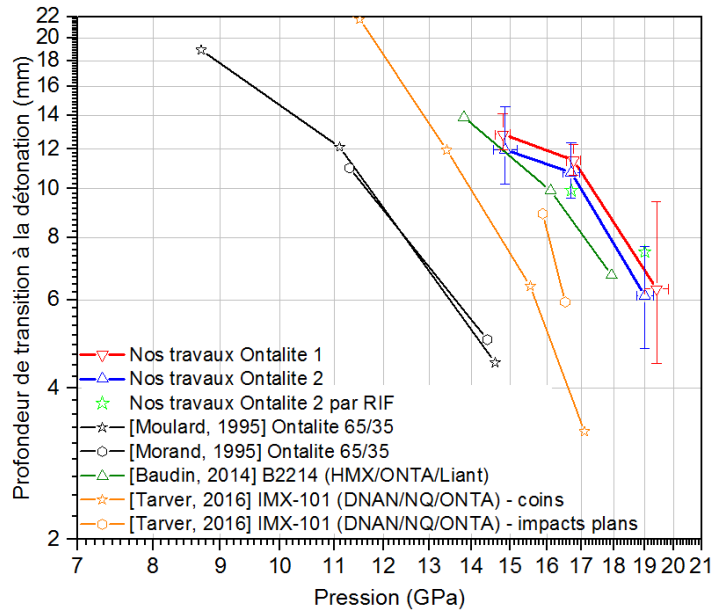


Figure 171 : Intégration des données issues du RIF sur les Pop-plots des ontalites

III.4.2 Le BraggFast

III.4.2.1 Etalonnage et intégration

Le BraggFast est un équipement de mesure développé au CEA Gramat, en collaboration avec le CEA Saclay, et basé sur l'utilisation d'une fibre optique à réseau de Bragg à pas variable, décrite au paragraphe III.2.2.2.1. Comme nous l'avons mentionné dans ce même paragraphe, afin de pouvoir relier la décroissance de l'intensité lumineuse reçue à la longueur du réseau, et donc à la position de l'onde de choc, il est nécessaire de caractériser les fibres utilisées. Deux méthodes ont été mises en place et réalisées, soit par polissage, soit par réflectométrie optique.

- Méthode par polissage

Il s'agit d'une méthode destructive que l'on applique sur une fibre d'un lot à caractériser. La fibre est noyée à l'intérieur d'un bloc de PMMA que l'on va polir par pas successifs d'environ 200 à 400 μm . A chaque pas, la hauteur du bloc, et donc de la fibre, est mesurée et un spectre du réseau est enregistré. Le dispositif est présenté sur la Figure 172.

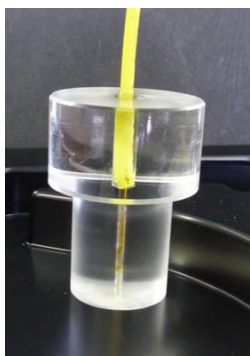


Figure 172 : Intégration de la fibre dans le bloc PMMA (à gauche) et mise en place sur la polisseuse (à droite)

Au total, 53 spectres sont enregistrés. La méthode de traitement permettant d'établir la relation réponse de la photodiode du BraggFast/longueur du réseau a été détaillée dans [Barbarin, 2015]. Pour exemple, les spectres et la relation obtenue sont présentés sur la Figure 173.

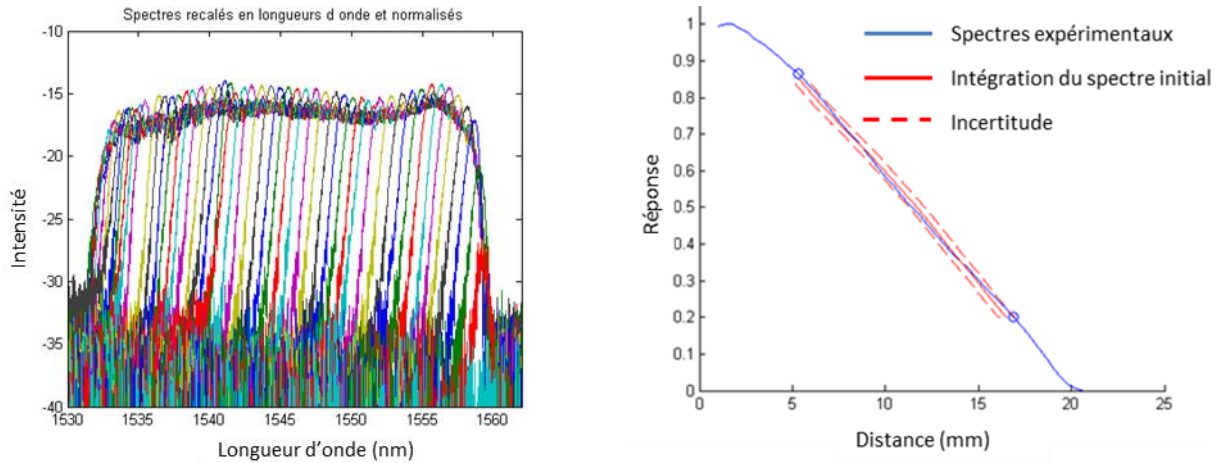


Figure 173 : Spectres successifs enregistrés lors de l'étalonnage par polissage (à gauche) et relation de calibration obtenue (à droite)

Le principal inconvénient de cette méthode de calibration est que, étant destructive, elle est réalisée sur une seule fibre que l'on suppose représentative du lot. De plus, des problèmes de changement d'indice de la fibre avec la température de l'eau de lubrification de la polisseuse peuvent être rencontrés. C'est pourquoi une seconde méthode de calibration a été mise en place, à la suite de l'achat d'un réflectomètre optique.

- La mesure directe par réflectométrie optique :

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un réflectomètre de type Luna Technologies, modèle OBR 4600. Au moment de leur réception, chacune des fibres est caractérisée par cinq mesures de spectre successives. Ces mesures permettent d'établir la relation longueur d'onde/distance de manière non destructive. Un exemple de mesure et de relation obtenue est donné sur la Figure 174.

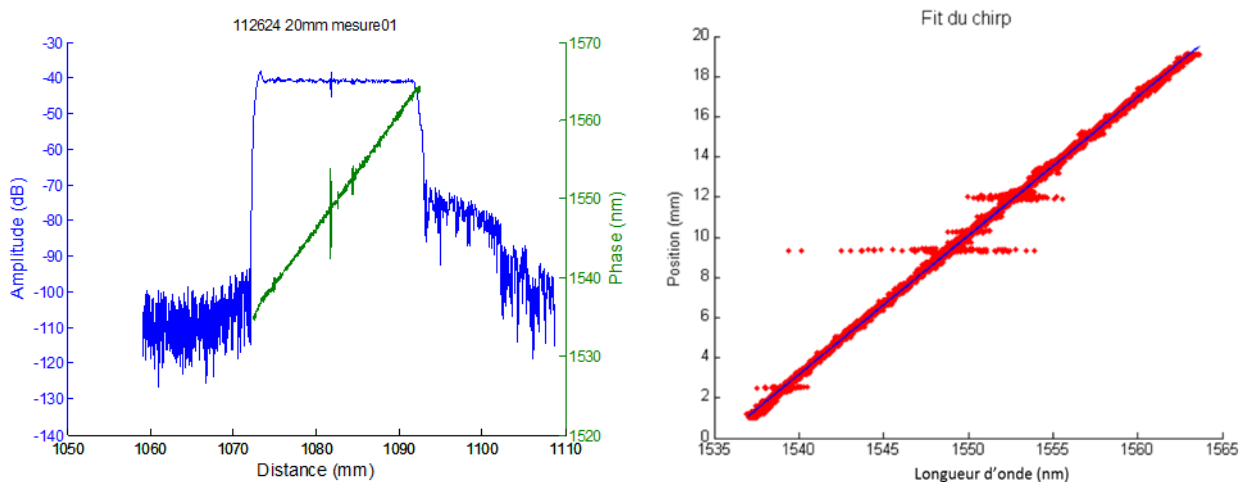


Figure 174 : Exemple de mesure LUNA pour un réseau de Bragg de 20 mm (à gauche) et relation de calibration obtenue à partir de 5 mesures (à droite)

Le principal avantage de cette méthode est qu'elle peut être réalisée sur chaque fibre utilisée. De plus, cinq mesures sont également réalisées sur le site d'expérimentations, une fois la fibre insérée dans l'explosif, afin de disposer d'un calibrage dans la configuration la plus proche possible de celle du tir. Il arrive cependant que les conditions expérimentales ne permettent pas de réaliser des mesures de réflectométrie exploitables au moment du tir (vent, mouvement de la rallonge de fibre optique, ...), c'est pourquoi les mesures réalisées avant insertion de la fibre dans l'édifice sont importantes. C'est cette méthode de calibrage qui a été retenue pour les dépouillements présentés par la suite.

III.4.2.2 Résultats en détonation établie

Des réseaux de Bragg de 100 mm de longueur ont été intégrés sur les cartouches servant à mesurer la permittivité diélectrique des compositions d'étude. Les deux premiers tirs, réalisés sur l'hexolite 1 et l'ontalite 1, n'ont pas donné de résultats satisfaisants. En effet, au lieu de présenter une décroissance continue correspondant à la réduction progressive du réseau, l'intensité lumineuse mesurée en sortie du BraggFast présentait une croissance inhabituelle, comme on peut le voir sur la Figure 175.

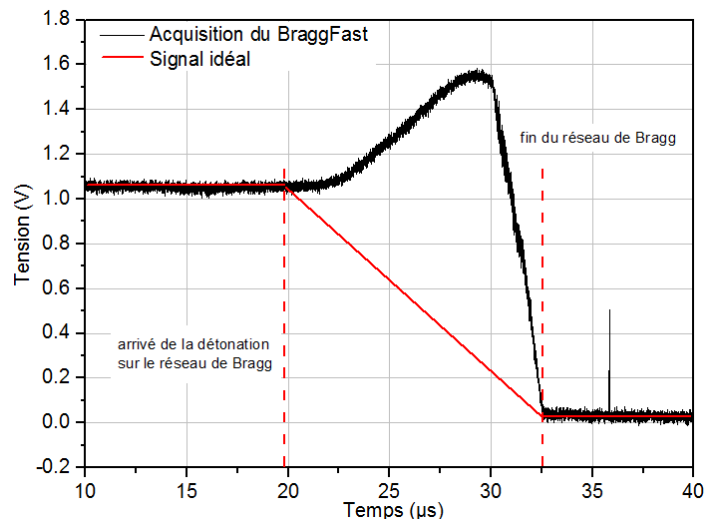


Figure 175 : Signal enregistré par la BraggFast sur la cartouche d'ontalite 1

Or, les fibres optiques utilisées sur ces expérimentations étaient des fibres de 200 µm de diamètre, insérées dans une surgaine de 800 µm de diamètre externe. Après diagnostic, il est apparu que l'air présent entre la fibre optique et sa gaine était certainement responsable de l'augmentation de l'intensité lumineuse observée. En effet, l'air choqué à une pression suffisante s'ionise et provoque un flash lumineux ; c'est d'ailleurs sur ce principe que sont basées les fibres optiques à capuchon présentées au paragraphe III.2.2.1.1. Sur le troisième tir, celui sur l'ontalite 2, la surgaine a donc été retirée avec précaution avant le montage. La position de la fibre optique a été précisément mesurée par une méthode optique à l'aide d'une machine à mesurer tridimensionnelle. La position de huit points a été relevée et a mis en évidence un décalage de la fibre constant d'environ 1,55° par rapport à la génératrice de la cartouche. Si on considère une mesure de vitesse établie le long de 80 mm du réseau de Bragg, ce décalage angulaire provoque une modification de la vitesse mesurée inférieure à 0,05 % et n'a donc pas été pris en compte. Le diagramme de marche obtenu à l'aide du BraggFast, et la comparaison avec le RIF et les aiguilles de chronométrie, sont donnés sur la Figure 176. On note un excellent accord entre ces métrologies, l'écart de position maximum sur ce diagramme de marche étant

inférieur à 1 %. Si, comme pour le dépouillement effectué avec le RIF, on considère que la vitesse de détonation est établie à partir de 24 μs et que l'on effectue une régression linéaire du diagramme de marche, on obtient une vitesse de détonation de 7423 m/s à l'aide du BraggFast, soit un écart de 1,4 % par rapport à celle obtenue à l'aide des aiguilles de chronométrie. Ces résultats sont présentés sur la Figure 177. Le BraggFast est donc un excellent moyen de mesurer une vitesse de détonation établie, sur une longueur dépendant du réseau de Bragg disponible, et qui a été porté dans notre étude à environ 90 mm. Nous verrons dans le paragraphe suivant si cette métrologie peut également être adaptée à la mesure de phénomènes transitoires.

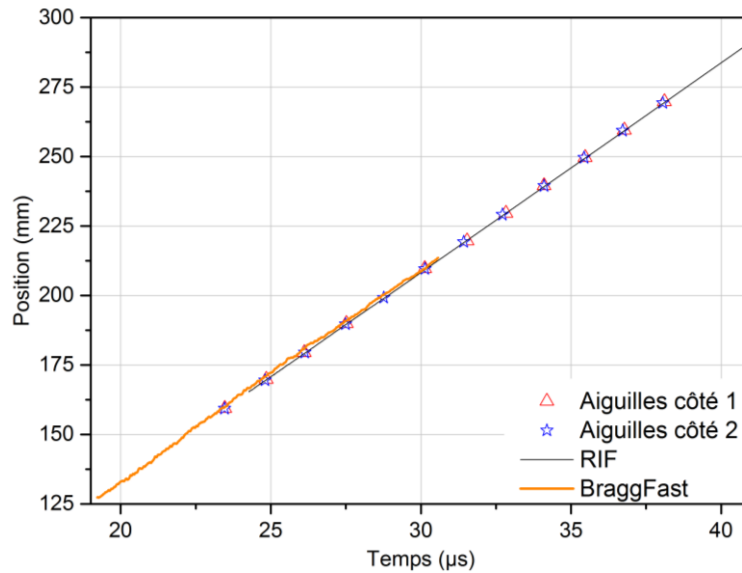


Figure 176 : Diagramme de marche dans la cartouche d'ontalite 2, comparaison des différentes métrologies

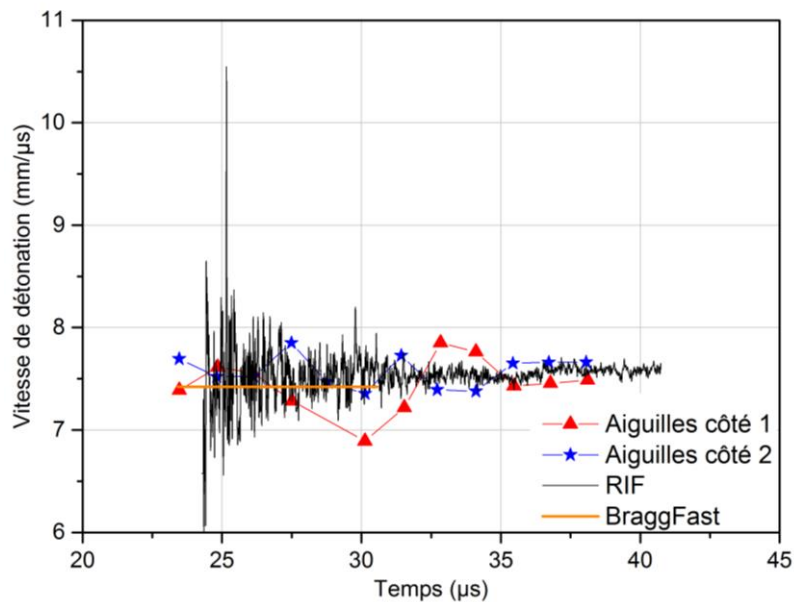


Figure 177 : Vitesse de détonation de l'ontalite 2, comparaison des différentes métrologies

III.4.2.3 Résultats en TCD

Des fibres optiques à réseau de Bragg, présentant des réseaux de 20 mm, ont été intégrées sur chaque essai d'impact plan soutenu et non soutenu dans la configuration dite « améliorée » définie au paragraphe III.3.1.2. Les tous premiers résultats ont été obtenus sur le tir CA 15022, réalisé sur l'hexolite 1 et sont présentés sur la Figure 178.

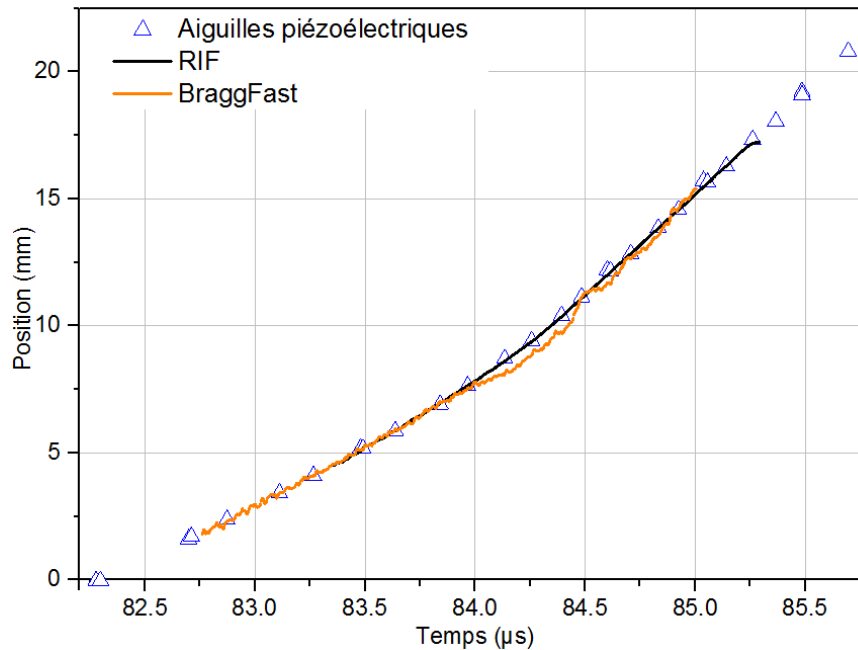


Figure 178 : Comparaison entre les mesures par aiguilles piézoélectriques, RIF et BraggFast pour le tir CA 15022

Si les différents résultats sont qualitativement en bon accord, on peut noter un léger retard du diagramme de marche obtenu avec le BraggFast par rapport aux autres métrologies au niveau de la zone de transition. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ce phénomène :

- le RIF mesure un déplacement du front « moyen », étant donné que le cône de l'antenne mesure 16 mm de diamètre. Ainsi, il n'est pas capable de détecter d'éventuelles fluctuations locales de la vitesse. La fibre optique, dans sa gaine de 0,8 mm de diamètre, pourrait éventuellement capter, si elles existent, des fluctuations locales ;
- l'intégration de la fibre à l'intérieur de l'explosif, telle qu'elle a été réalisée, peut présenter des couches d'air non souhaitées, comme cela est représenté sur la Figure 179. Ces dernières ont pu perturber la mesure ;
- le temps de réponse de la fibre. L'accélération brusque de l'onde de choc au moment de la transition vers la détonation peut être « vue » avec un retard par la fibre optique, le temps que l'information passe dans la gaine et la colle.

Utilisation de métrologies continues



Figure 179 : Représentation schématique de l'intégration de la fibre optique à réseau de Bragg à l'intérieur du massif d'explosif

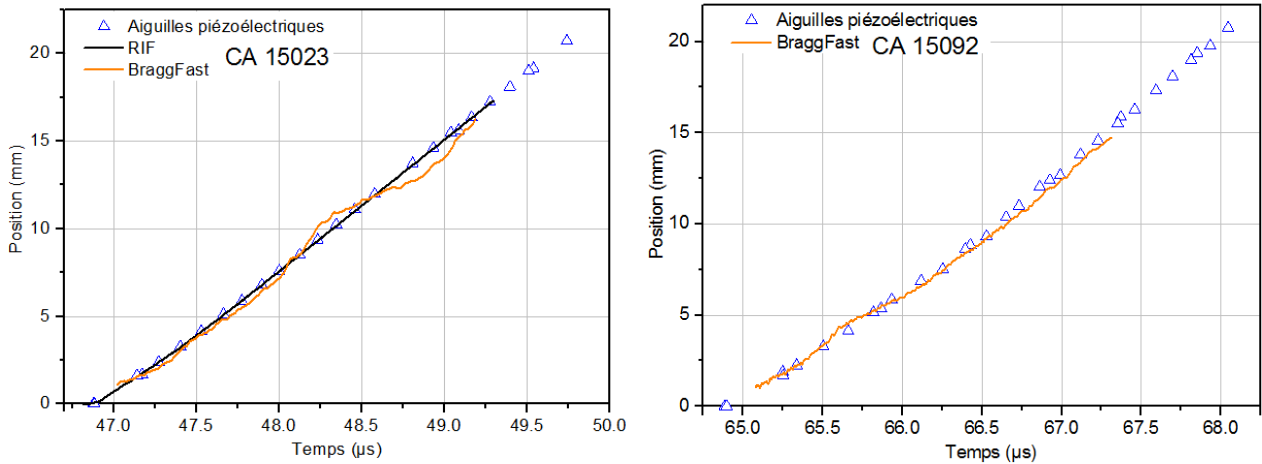
A la suite de ces premiers résultats, et à la lumière des problèmes d'augmentation de flux lumineux rencontrés sur les cartouches et évoqués au paragraphe précédent, nous avons établi une matrice d'implantation des fibres pour les essais suivants, dans le but d'évaluer l'influence de l'intégration, ainsi que du type de fibre, sur les résultats. Cette matrice, ainsi que les résultats obtenus vis-à-vis du problème de flux, sont donnés dans le Tableau 29. Un coefficient 1 signifie que le problème de flux était présent et que le tir n'était pas exploitable, un 0 est associé à une absence d'augmentation du flux lumineux.

Tableau 29 : Matrice d'implantation des fibres optiques à réseau de Bragg pour les essais d'impact plan soutenu et non soutenu

Tir	Explosif	Configuration	Pression d'impact (GPa)	Fabricant de la fibre	Configuration d'intégration de la fibre	Condition de dégazage de la colle	Problème de flux
CA15022	Hexolite 1		6,57	1	Gaine remplie de colle	30 min	0
CA15023	Ontalite 1		19,40	1	Gaine remplie de colle	30 min	0
CA15110	Hexolite 2		5,54	1	Pas de gaine, trou rempli de colle	5 min	1
CA15111	Hexolite 2	Soutenue	8,10	1	Gaine remplie de colle	5 min	1
CA15116	Hexolite 2		6,98	1	Gaine remplie de colle	5 min	1
CA15092	Ontalite 2		14,86	2	Gaine remplie de colle	5 min	0
CA15119	Ontalite 2		16,69	2	Gaine remplie de colle	5 min	1
CA15123	Ontalite 2		19,00	2	Pas de gaine, trou rempli de colle	5 min	1
CA15028	Hexolite 1		11,6	1	Gaine remplie de colle	30 min	0
CA16029	Hexolite 1	Non soutenue	16,8	1	Gaine remplie de colle	5 min	1
CA16031	Hexolite 2		16,8	1	Gaine remplie de colle	5 min	1

Il est difficile d'établir, à la seule lumière de ces résultats, une corrélation satisfaisante entre les problèmes d'augmentation de flux lumineux rencontrés et un des paramètres d'intégration. Néanmoins, il semble qu'un temps de dégazage plus long, de l'ordre de 30 minutes, pour la colle utilisée pour intégrer la fibre soit favorable à l'élimination du problème de flux. Les résultats du tir non soutenu CA 15028 seront présentés au paragraphe III.5.1.2. Ceux des tirs CA 15023 et CA 15092 sont donnés sur la Figure 180. On peut y noter que, bien que les

résultats du BraggFast soient qualitativement en accord avec ceux issus des autres métrologies, ils mettent en évidence une oscillation du diagramme de marche. Ce comportement n'a pu être expliqué à l'heure actuelle. Intégrer les fibres optiques à réseau de Bragg sur des essais d'impact plan sur d'autres explosifs permettra d'évaluer si ce phénomène est spécifique à l'ontalite ou non.



Des travaux sont également en cours pour améliorer le système BraggFast, notamment en y ajoutant des filtres optiques très sélectifs qui permettront d'au moins diminuer les problèmes d'augmentation de flux parasite, sinon de s'en affranchir. Quoiqu'il en soit, ces premiers résultats sont encourageants, sachant qu'il s'agit des tous premiers résultats publiés concernant l'utilisation de cette technologie pour la mesure des phénomènes transitoires.

III.5 Essais d'impact plan non soutenu

III.5.1 Premières tentatives

III.5.1.1 Configuration expérimentale

Afin d'évaluer le modèle de TCD qui sera présenté au chapitre suivant, il est nécessaire de réaliser des expérimentations sur une configuration complémentaire. Nous avons dimensionné pour cela un essai d'impact plan non soutenu à l'aide de l'approche existante pour les explosifs composites (voir paragraphe I.3.2.2.4) et des résultats des essais d'impact plan soutenu. Le but est de soumettre l'échantillon d'explosif à une sollicitation plus représentative d'un amorçage nominal par un relais, à savoir un profil de pression triangulaire. Afin d'obtenir une telle sollicitation, nous utilisons un impacteur très fin de 1 mm d'épaisseur, en acier, collé sur une mousse PVC de masse volumique 90 kg/m^3 , permettant une désadaptation d'impédance importante entre elle et l'impacteur. La configuration est présentée schématiquement sur la Figure 181.

Essais d'impact plan non soutenu

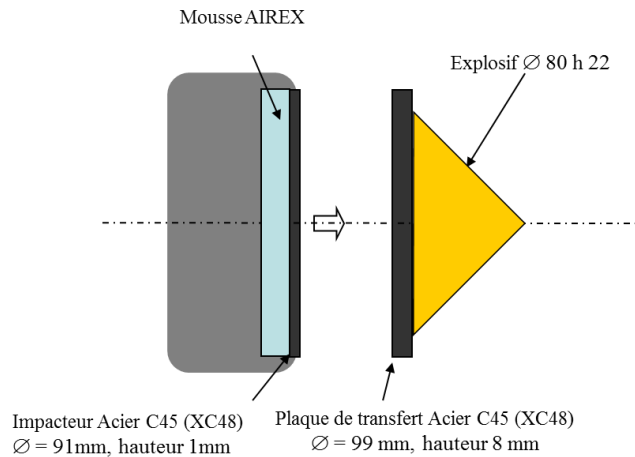


Figure 181 : Représentation schématique de la configuration initiale de l'impact plan non soutenu

Avec une telle implantation, le choc réfléchi dans l'impacteur revient très rapidement à l'interface mousse/impacteur et est à nouveau réfléchi sous la forme d'un faisceau de détentes. Ces dernières, plus rapides que le choc transmis dans la plaque transfert au moment de l'impact, vont rattraper celui-ci avant son émergence dans l'explosif. Ainsi, le profil de pression à l'interface plaque transfert/explosif sera de forme triangulaire. Cette configuration a été dimensionnée par des simulations numériques 1D à l'aide du logiciel GODLAG, dont on peut voir un exemple de résultats sur la Figure 182.

Deux premières expérimentations ont été réalisées sur l'hexolite 1 et sont résumées dans le Tableau 30, dans lequel les appellations des configurations « initiale » et « améliorée » sont les mêmes que celles du paragraphe III.3.1.

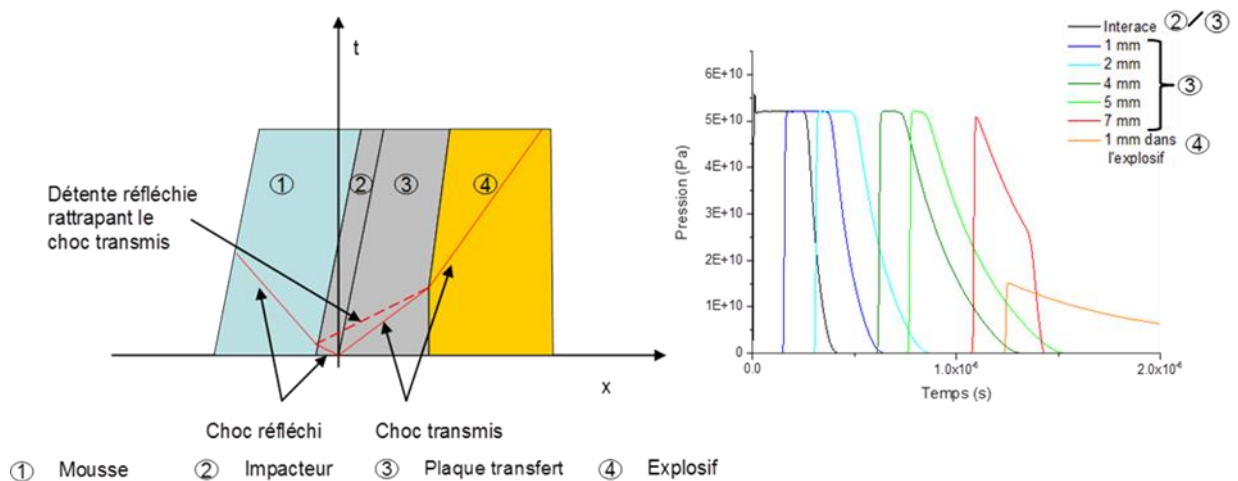


Figure 182 : Représentation schématique du phénomène d'atténuation du choc (à gauche) et exemple de calcul de dimensionnement avec GODLAG (à droite)

Tableau 30 : Configurations de la première campagne d'impact plan non soutenu

Tir	Impacteur	Plaque transfert	Vitesse projectile attendue (m/s)	Explosif	Configuration
CA 14098	Acier	Acier	1700	Hexolite 1	Initiale
CA 15023	Acier	Acier	2250	Hexolite 1	Améliorée

III.5.1.2 Résultats

La première expérimentation d'impact plan non soutenu a été réalisée sur l'hexolite 1 avec une vitesse projectile attendue de 1700 m/s. Pour cette expérimentation, les résultats des aiguilles à court-circuit mesurant le tilt et la vitesse projectile étaient très dispersés. Ils ont permis de déterminer une vitesse projectile de l'ordre de 1720 m/s, mais pas un tilt. Le signal de pression est présenté sur la Figure 183. On peut noter que le pic de pression d'entrée mesuré est proche de celui attendu, obtenu par le pré-calcul de dimensionnement, environ 116 kbar. Il est important de noter que cette valeur de pic est à considérer avec précaution. En effet, le temps d'équilibrage dans ce type de jauge est de l'ordre de 200 ns [Perez, 1980], temps caractéristique proche du phénomène que l'on souhaite mesurer. Il y a donc un risque que le pic mesuré soit « écrêté ». Des travaux sont en cours dans le cadre d'une autre thèse réalisée au CEA Gramat pour améliorer le traitement de ces phénomènes brefs.

Pour la phase suivant le choc initial, étant donné que les jauges manganin basse impédance disponibles n'ont jamais été calibrées en détente, nous avons choisi de comparer un dépouillement obtenu avec le coefficient piézorésistif utilisé au CEA Gramat et celui de H. Vantine [Vantine, 1980], déterminé en prenant en compte le phénomène d'hystérésis en détente. Ce calibrage intègre un terme irréversible, défini par l'équation (79) à partir de la variation de résistance maximale mesurée au niveau du choc. Ce terme est ensuite introduit dans l'équation (80), qui est l'équation de calibrage complète. On peut noter que ce type d'étude en détente a également été réalisé au CEA Gramat, mais uniquement avec les jauges 50 Ω , pour des valeurs de choc plus faibles [Perez, 1980].

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_{ir} = 0,1 \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_{choc} - 0,04 \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_{choc}^2 \quad (79)$$

$$\Delta\sigma(GPa) = 0,42 + 39,12 \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_s + 14,08 \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_s^2 - 7,59 \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_s^3 \quad (80)$$

$$avec \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_s = \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right) - \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right)_{ir}$$

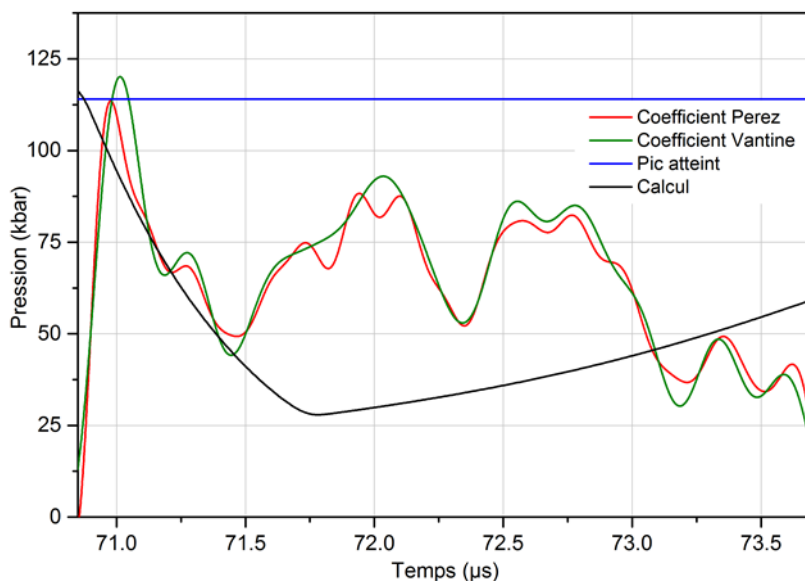


Figure 183 : Signal de pression d'interface pour le tir CA14098

L'utilisation quantitative du calibrage de Vantine est hasardeuse, car la nuance du manganin utilisé pour son étude n'est pas précisée. Cependant, qualitativement, on peut noter que l'effet d'hystérésis n'est pas notable aux pressions considérées. En complément des remarques faites sur la validité des coefficients piézorésistifs, l'utilisation des jauges manganin basse impédance nécessiterait également une campagne d'étalonnage en détente.

Le diagramme de marche du tir CA14098 est présenté sur la Figure 184. On peut noter que les temps de déclenchement sont très différents entre les aiguilles des deux faces du coin, ce qui implique que le tilt à l'impact était très important. Pour corriger ce tilt, et faire coïncider les deux séries de mesures, il est nécessaire d'appliquer un tilt de l'ordre de 30 mrad, une valeur dix fois supérieure à ce que l'on observe habituellement pour les expérimentations sur le lanceur ARES. Ceci est lié à la tenue mécanique de la mousse, qui est moins bonne que celle du sabot en matière plastique utilisé dans les configurations d'impact classiques.

Le tilt à l'impact étant très important, il est difficile de tirer des conclusions sur cette expérimentation. On peut cependant noter un point important ; contrairement à ce qui était prévu, l'hexolite 1 n'a pas transité en détonation, la vitesse du choc obtenue en effectuant une régression linéaire sur les trois derniers doublets d'aiguilles n'étant que de l'ordre de 5200 m/s. Un second tir a donc été réalisé sur l'hexolite 1 à une vitesse d'impact supérieure.

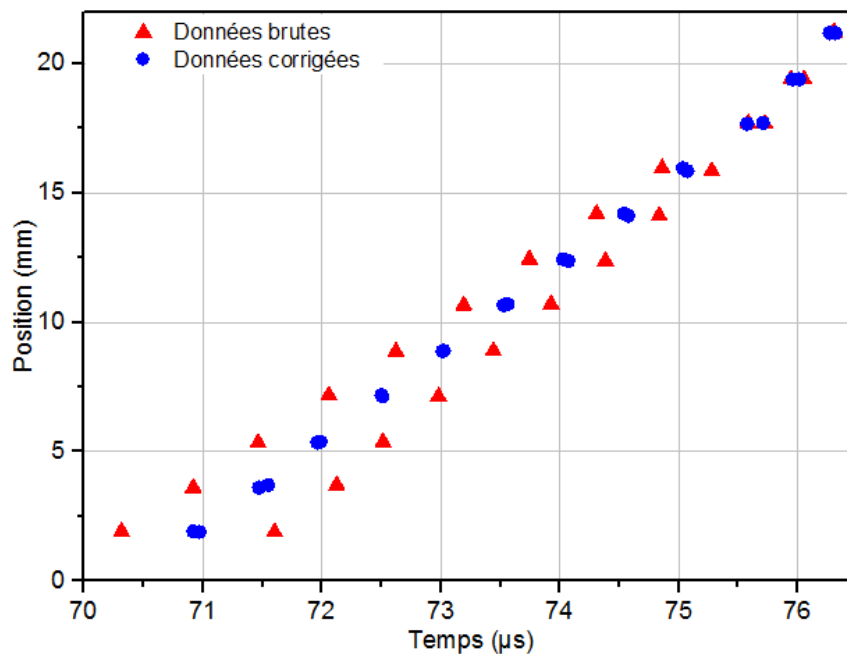


Figure 184 : Diagramme de marche du tir non soutenu CA14098

Pour cette seconde expérimentation, l'architecture du projectile était identique à celle du tir CA14098. La vitesse d'impact visée était de l'ordre de 2250 m/s. La valeur mesurée lors du tir est de 2265 m/s. Le signal de pression n'étant pas exploitable, il est difficile de savoir exactement quelle sollicitation nous avons imposée au massif d'explosif. Comme dans le cas précédent, la mesure du tilt n'est pas exploitable, mais on peut faire coïncider les deux rangées d'aiguilles en corrigeant avec un tilt d'environ 25 mrad. De plus, les aiguilles piézoélectriques présentent, pour la plupart, deux temps de déclenchements distincts, comme on peut le voir sur la Figure 185. Ces premiers signaux faibles semblent se propager dans le massif d'explosif avant l'onde de choc induisant la TCD, à une vitesse de l'ordre de 1500 m/s, proche de la célérité du son dans l'hexolite.

On peut supposer que, sous l'effet de l'accélération initiale du projectile, la mousse se soit écrasée et soit légèrement entrée à l'intérieur du projectile. Ainsi, les bords du projectile auraient impacté la plaque de transfert en premier, transmettant une perturbation du type acoustique dans le massif, puis l'impacteur en acier serait venu dans un second temps au contact de la plaque transfert. On peut représenter ce scénario par la Figure 186.

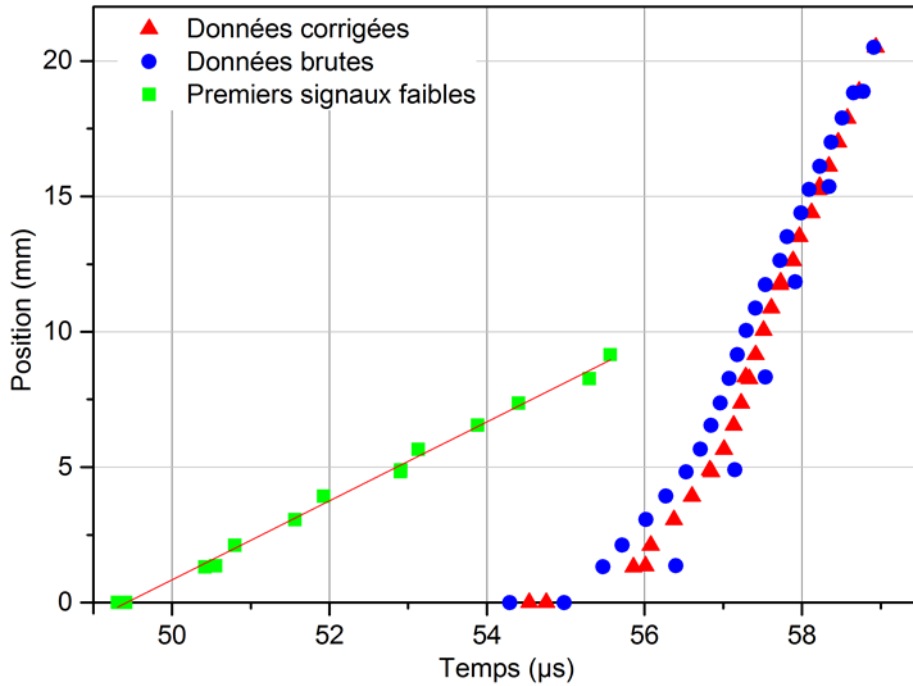


Figure 185 : Diagramme de marche du tir non soutenu CA15028

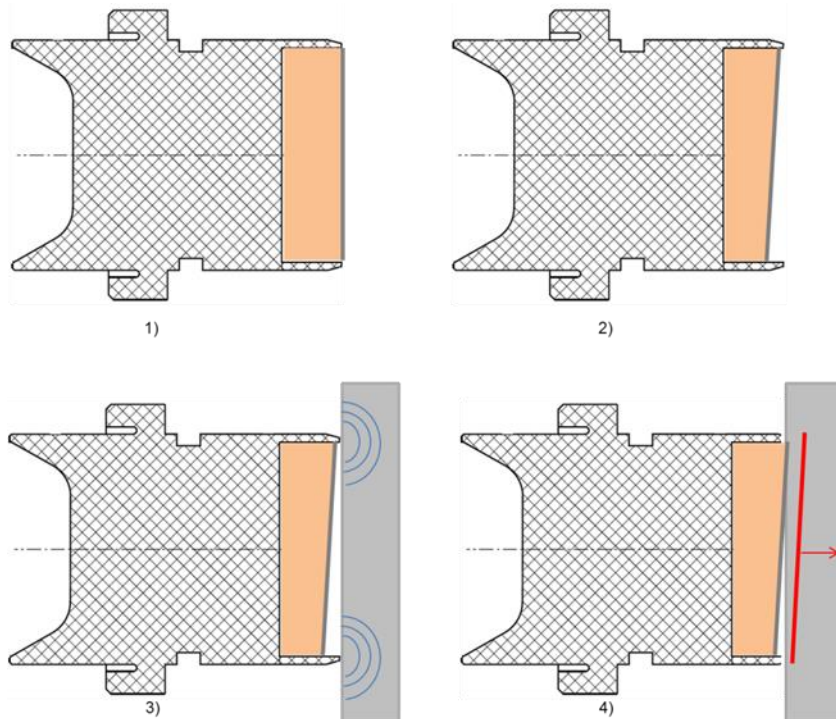


Figure 186 : Scénario du tir CA15028. 1) Projectile initial, 2) Ecrasement de la mousse lié à l'accélération, 3) Impact des bords du projectile et transmission d'une faible perturbation, 4) Contact de l'impacteur en acier

Si on se focalise sur la partie du phénomène liée à la TCD, les résultats du radio-interféromètre et, dans une moindre mesure, de la fibre optique à réseau de Bragg sont cohérents avec cette interprétation en termes de chronologie et de correction du tilt, comme on peut le voir sur la Figure 187. De plus, il semble que cette fois-ci la composition ait bien transité en détonation, la vitesse mesurée sur les dernières aiguilles de chronométrie étant de l'ordre de 7250 m/s.

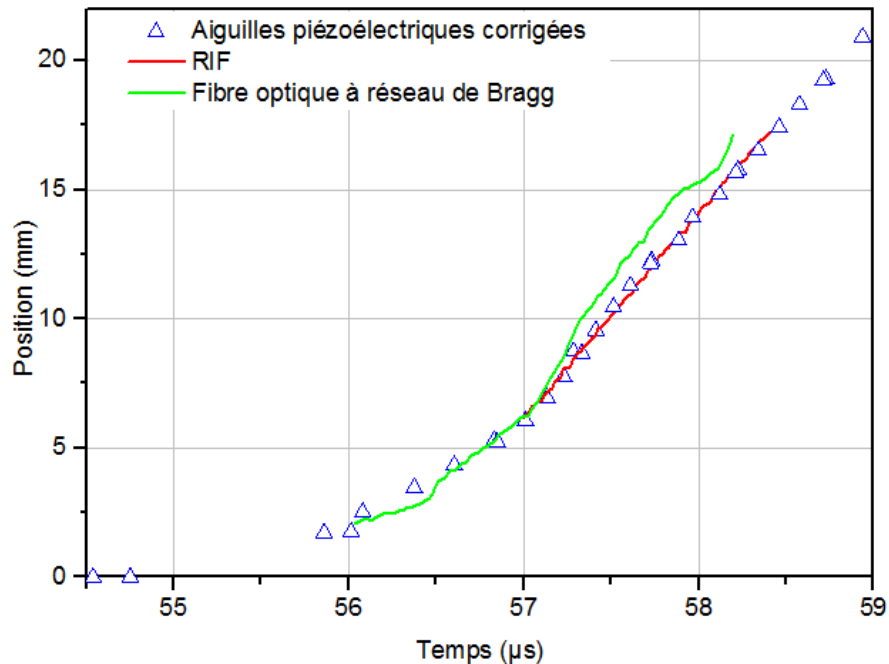


Figure 187 : Diagramme de marche du tir non soutenu CA15028, zoom sur le phénomène de TCD

D'un point de vue qualitatif, si on suppose que la pression du pic de sollicitation correspond à la valeur attendue, soit environ 155 kbar, on note une nette différence entre le comportement de l'hexolite 1 en sollicitation soutenue et non-soutenue. En effet, la profondeur de transition à la détonation mesurée ici pour une sollicitation triangulaire est de l'ordre de 7 mm alors qu'en sollicitation soutenue, la profondeur de transition pour une telle pression serait de l'ordre de 3 mm. Il est cependant difficile de tirer des conclusions à partir de cette expérimentation étant donné que l'impact plan n'a pas été réalisé de façon nominale, à cause du tilt important et du précurseur transmis dans le massif qui peuvent tous deux influencer. La configuration des impacts plans non soutenus a donc été modifiée afin de s'affranchir du problème de la tenue mécanique de la mousse.

III.5.2 Secondes tentatives

III.5.2.1 Configuration expérimentale

Dans le but de résoudre les problèmes présentés dans le paragraphe précédent, la configuration expérimentale de l'impact plan non soutenu a été légèrement modifiée. Nous avons supprimé la mousse, choisissant ainsi de coller l'impacteur directement sur le projectile en matière plastique. Cependant dans cette configuration, la désadaptation d'impédance entre le projectile et l'impacteur n'est plus suffisante pour permettre au faisceau de détente de rattraper l'onde de choc avant son débouché dans l'explosif. Nous avons donc remplacé l'acier par du tantale, d'impédance plus élevée. La configuration retenue est donc constituée d'un impacteur de 0,6 mm d'épaisseur et 94 mm de diamètre, directement collé sur le projectile, et d'une plaque

transfert, elle aussi en tantale de 5 mm d'épaisseur et 94 mm de diamètre. Les dimensions du coin d'explosif n'ont, quant à elles, pas été modifiées.

En comparaison des configurations des essais d'impact plan soutenu et des premiers impacts plans non soutenus, d'autres modifications légères ont été apportées sur la mise en place de la métrologie, afin de faciliter le contrôle tridimensionnel des édifices une fois assemblés et d'assurer des bons niveaux de vide lors de la mise en place de l'édifice à la bouche du lanceur, de l'ordre de 10^{-2} mbar. Une photographie d'un montage dans cette nouvelle configuration est donnée sur la Figure 188, alors que le Tableau 31 synthétise la configuration des essais réalisés.

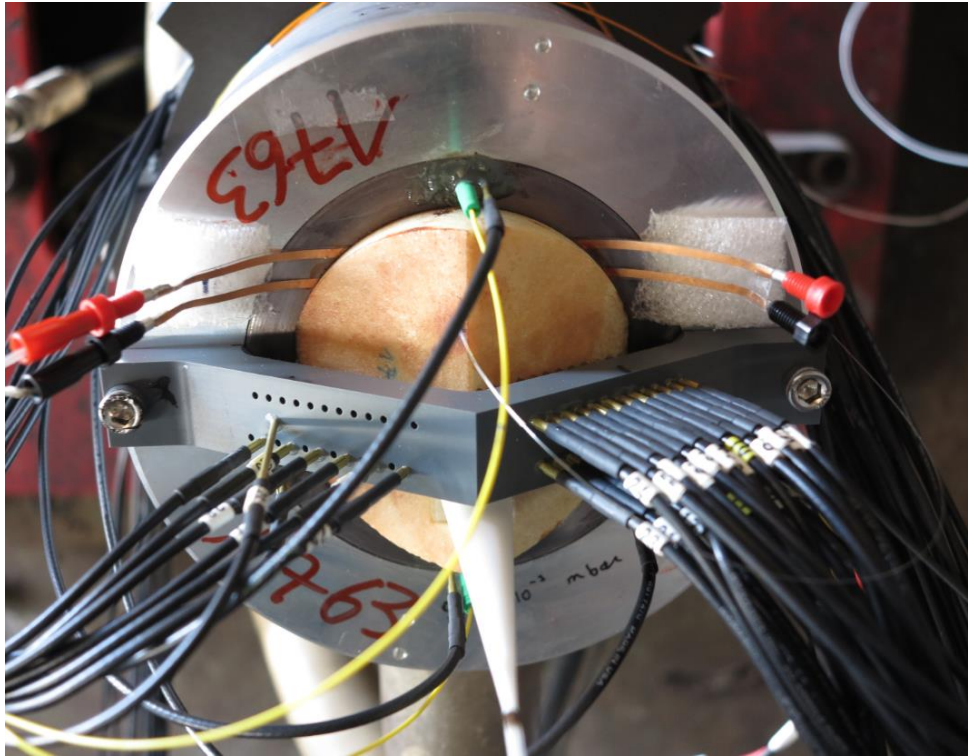


Figure 188 : Impact plan non soutenu, deuxième configuration

Tableau 31 : Configurations de la seconde campagne d'impacts plans non soutenus

Tir	Impacteur	Plaque transfert	Vitesse projectile attendue (m/s)	Explosif
CA16029	Tantale	Tantale	1950	Hexolite 1
CA16031	Tantale	Tantale	1950	Hexolite 2

III.5.2.2 Résultats

Comme on peut le voir sur la Figure 189, les signaux de pression sont très difficilement exploitables, car excessivement bruités. Comme cela a déjà été mentionné au paragraphe III.5.1.2, la mesure du pic de pression est très compliquée car le temps caractéristique du phénomène est du même ordre de grandeur que le temps d'équilibre mécanique intrinsèque de la jauge. La seule donnée qui pourrait être exploitable est la valeur du palier de pression qui semble être atteint environ 500 ns après le choc. Ce palier est d'environ 110 kbar pour l'hexolite 1 et de 140 kbar pour l'hexolite 2.

Essais d'impact plan non soutenu

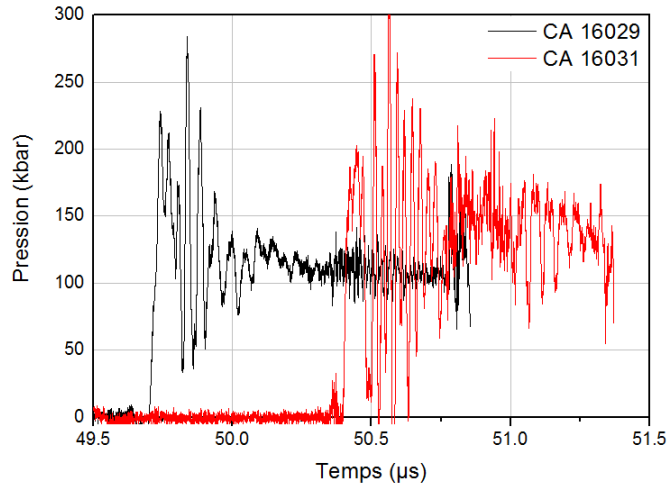


Figure 189 : Signaux de pression pour les tirs non soutenus sur hexolites 1 et 2

Pour des raisons de coûts et de délais d'approvisionnement, les pièces en tantale ont été usinées à partir d'un cylindre de 96 mm de diamètre. Malheureusement, cette méthode d'usinage n'a pas permis d'atteindre les planités normalement souhaitées pour ce type de pièce. En effet, les tolérances de planité et de perpendicularité sont normalement fixées à 0,025 mm, voire 0,050 mm. Dans notre cas, les contrôles tridimensionnels réalisés après le montage des impacteurs sur les projectiles ont révélé des défauts de planité de l'ordre de 0,300 mm. Ces défauts ont probablement entraîné des problèmes lors du dépouillement des aiguilles de chronométrie, comme nous le verrons par la suite. Pour simplifier, l'impacteur du tir CA 16029 présentait une surface « bosselée », faite de creux et de bosses répartis aléatoirement alors que celui du tir CA 16131 présentait une sorte de creux en son centre.

Les diagrammes de marche déduits des aiguilles de chronométrie pour ces deux tirs sont donnés sur la Figure 190. Les données brutes ont été corrigées de l'influence du tilt, de l'ordre de 10 mrad pour le premier tir et de 2 mrad pour le second. Pour le tir CA 16029, on note que les données de chronométrie sont très dispersées, et que la correction de l'influence du tilt ne suffit pas à obtenir des valeurs cohérentes. Pour le tir CA 16031, on retrouve nettement l'influence du « creux » présent au centre de l'impacteur. On a en effet l'impression que la vitesse de choc ralentit de façon continue entre 52 et 53,5 µs, temps qui correspondent aux aiguilles centrales. Il est extrêmement difficile d'appréhender une profondeur de transition à la détonation à partir de ces valeurs.

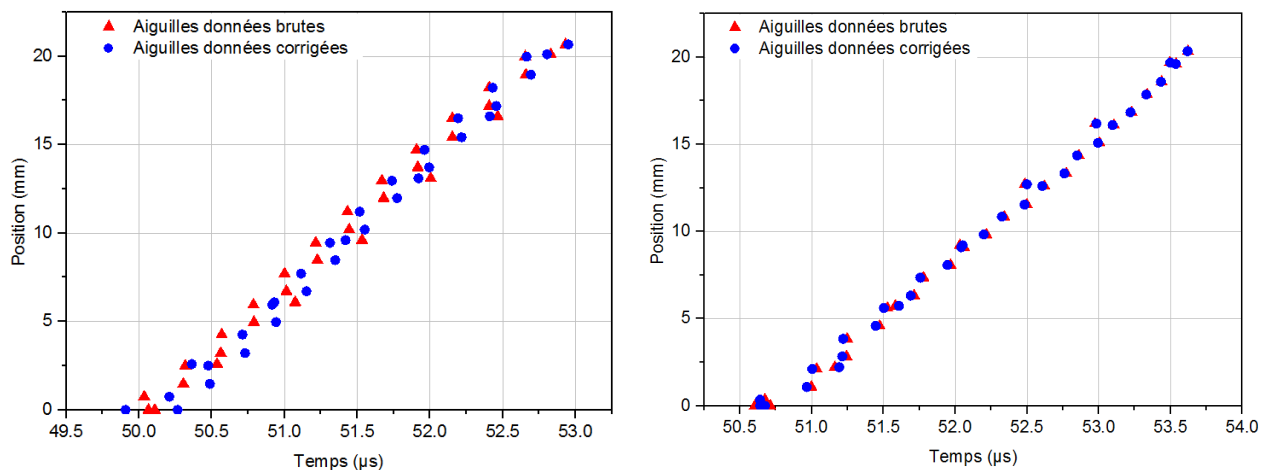


Figure 190 : Diagrammes de marches des tirs CA 16029 (à gauche) et CA 16031 (à droite)

Néanmoins sur ces deux tirs, l'emploi du radio-interféromètre nous a permis d'obtenir des résultats probants. En effet, l'appareil visant une direction fixe, il n'est que peu influencé par d'éventuels défauts de planéité de l'impacteur. Les diagrammes de marche obtenus à partir des signaux du RIF sont donnés sur la Figure 191. Ces derniers sont cohérents avec les résultats des aiguilles de chronométrie et permettent d'établir un diagramme de marche précis.

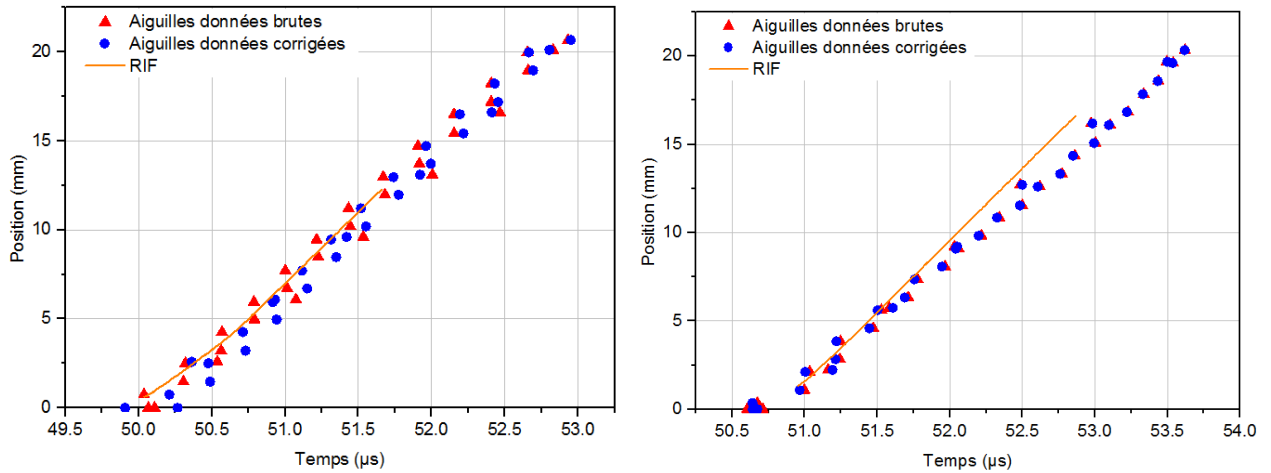


Figure 191 : Diagrammes de marches des tirs CA 16029 (à gauche) et CA 16031 (à droite), ajout des résultats du RIF

L'évolution de la vitesse de l'onde de choc pour ces deux tirs est donnée sur la Figure 192. Les vitesses de détonation établie sont de 8000 m/s pour l'hexolite 1 et de 8150 m/s pour l'hexolite 2. Ces valeurs sont cohérentes avec les résultats obtenus précédemment, en plan et en cartouche pour l'hexolite 1 et seulement en plan pour l'hexolite 2. On retrouve également la plus grande sensibilité de l'hexolite 2 puisque pour des niveaux de pression équivalents, la profondeur de transition est le l'ordre de 4,8 mm pour l'hexolite 1 et de 3,5 mm pour l'hexolite 2. Ces résultats de mesure d'un diagramme de marche pour une sollicitation non soutenue sont inédits, d'autant plus qu'ils sont associés à l'utilisation de la radio-interférométrie. Ils serviront notamment à évaluer la validité des modèles de TCD.

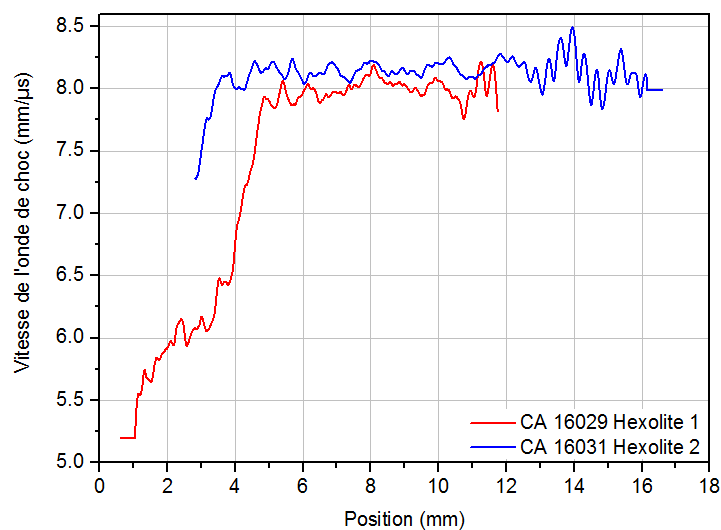


Figure 192 : Evolution de la vitesse de l'onde de choc lors d'un impact non soutenu pour les hexolites

III.6 Synthèse sur les expérimentations

Les différentes campagnes expérimentales présentées dans ce chapitre ont fait l'objet de dépouillements les plus complets possibles. D'importants efforts ont été réalisés à la fois sur les mesures de pression et sur la chronométrie. Les travaux de différents stages d'apprentissage successifs ont permis de caractériser avec précision les incertitudes expérimentales liées à la fois à la chaîne de mesure et au principe même de l'acquisition : la piézorésistivité. Concernant les mesures de chronométrie, nous avons tenté de prendre en compte l'influence du plus de facteurs possible sur l'établissement des diagrammes de marche : mesure du tilt, influence de ce dernier, détermination de la profondeur de transition à la détonation. Ces données ont permis à la fois de valider certains points de caractérisation abordés au chapitre II, comme les polaires de choc de mélange des compositions d'étude, et d'établir les relations de pop-plot de ces dernières.

Nous avons ainsi mis en évidence les écarts de sensibilité importants existant entre les hexolites 1 et 2. Une discussion sur les paramètres pouvant influencer cette sensibilité a été proposée, et nous verrons dans la suite de ce mémoire que l'influence de la répartition granulométrique peut être intégrée dans la modélisation de la TCD. Concernant les ontalites, les campagnes expérimentales d'impact plan soutenu nous ont permis d'obtenir les toutes premières données sur ces compositions qui sont très peu étudiées dans la littérature. Ces premiers résultats ont semble-t-il mis en évidence des changements de sensibilité, caractérisés par les changements de pente dans la relation du pop-plot. Ces phénomènes peuvent notamment être mis en parallèle de ceux observés sur le TATB et présentés au paragraphe II.8.

Ces campagnes expérimentales ont également permis d'intégrer les deux métrologies particulièrement innovantes que sont le RIF et le BraggFast. Ces dernières ont permis de mesurer la chronométrie du phénomène de TCD avec une résolution spatiale inédite, et si leur intégration ou les méthodes de dépouillements doivent encore être améliorées, ces premiers résultats sont particulièrement encourageants. Un dispositif expérimental a également été proposé afin de mesurer la permittivité diélectrique relative des explosifs à la fréquence d'utilisation du RIF. Cette méthode permet de mesurer ce paramètre indispensable à l'utilisation du RIF avec une très bonne précision.

Enfin, des premiers essais d'impact plan non soutenu ont été réalisés sur les hexolites. Différentes configurations expérimentales ont été mises en œuvre, avant d'aboutir à un dispositif permettant de mesurer une profondeur de transition à la détonation sous ce type de sollicitation. Encore une fois, ces résultats sont inédits sur des explosifs de type coulé-fondu. Tous ces résultats serviront à alimenter et à valider la modélisation qui sera proposée au chapitre suivant.

Nous pouvons enfin noter que ces résultats expérimentaux ont fait l'objet de trois communications dans des congrès internationaux, deux en tant qu'auteur principal, dont l'une a fait l'objet d'une publication dans un journal [Chuzeville, 2015], [Chuzeville, 2015-b], et l'une comme co-auteur [Lefrançois, 2015]. Les travaux sur les fibres optiques à réseau de Bragg ont également été intégrés dans une publication [Barbarin, 2015].

IV. Modélisation de la transition choc-détonation

« L'onde de choc est un phénomène qui présente la particularité assez rare d'avoir été découvert au bout de la plume des mathématiciens, de Riemann d'abord, d'Hugoniot ensuite. Les expériences ne sont venues qu'après ». [Jouguet, 1934]

Emile Jouguet (1871-1943), thermodynamicien, mécanicien et en quelques sortes « père » des détoniciens. Propose, parallèlement à Chapman, la première théorie de l'onde explosive qui porte aujourd'hui son nom.

IV.1 Introduction

Les différentes approches de modélisation de la TCD ont été présentées en détail dans le chapitre I. Suite à l'étude des différents modèles proposés dans la littérature, nous avons choisi de nous orienter vers un modèle devant présenter les caractéristiques suivantes :

- une prise en compte au maximum des caractéristiques physico-chimiques de l'explosif. Comme nous l'avons vu, l'écueil à éviter est de proposer un modèle présentant un trop grand nombre de paramètres empiriques à déterminer en se recalant sur des résultats expérimentaux ;
- point lié au précédent : pouvoir calibrer le modèle avec le moins de résultats expérimentaux possibles, les campagnes expérimentales sur matériaux énergétiques étant généralement coûteuses et longues à mettre en place ;
- une prise en compte de l'influence de la microstructure. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les sensibilités au choc des hexolites 1 et 2 étaient très différentes, alors que ces explosifs présentent des formulations équivalentes. La prise en compte, dans une première étape de la répartition granulométrique des charges explosives, est donc un point indispensable à la création d'un modèle de TCD pour ce type d'explosif.

Nous présenterons donc dans ce chapitre le processus général de modélisation de la TCD, en spécifiant notamment les équations d'état que nous avons retenues. Dans un second temps, nous détaillerons la première approche de modélisation que nous avons testée, basée sur le modèle KRAKATOA présenté au paragraphe I.3.2.2.4. Ces premières observations nous ont orientés vers une nouvelle voie de modélisation que nous présenterons par la suite. Enfin, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les modèles de TCD sont très souvent définis par plusieurs étapes : éventuellement une étape d'initiation, une étape de croissance et enfin une étape de terminaison. Nous proposerons donc une première approche de définition de l'étape de terminaison à partir de calculs thermocinétiques.

L'objectif est de proposer un modèle intégrable dans un code d'hydrodynamique rapide existant. Pour cela, nous nous sommes orientés vers le code Ouranos, développé par le CEA [Jourden, 1995]. Le choix du code est essentiel car il impose en grande partie la physique intégrable dans la modélisation. Ouranos est un code permettant de résoudre les équations de la mécanique des milieux continus solides et fluides. Les fluides 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, 1982] 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.

IV.2 Démarche globale

IV.2.1 Mise en équation

IV.2.1.1 Equations du mouvement

Comme nous l'avons déjà mentionné en conclusion du premier chapitre, nous avons choisi de nous orienter vers un formalisme de type Zeldovich, Von Neumann, Döring (ZND), proposé initialement par P. Vieille en 1900 [Vieille, 1900] et mis en équations quarante ans plus tard par quatre auteurs [Grib, 1940], [Zeldovich, 1940], [Von Neumann, 1942] et [Döring, 1943]. Dans cette approche, nous considérons que l'onde de détonation se compose d'une onde de choc inerte qui initie les réactions chimiques en son aval. Pour décrire ce système, nous avons besoin de cinq briques élémentaires : les équations d'Euler réactives, des équations d'état (EOS) pour l'explosif inerte et les produits de détonation, une expression de la vitesse de réaction permettant de décrire la cinétique de décomposition et une loi de mélange décrivant les échanges dans la zone de réaction. Cette approche peut être représentée de façon schématique par la Figure 193.

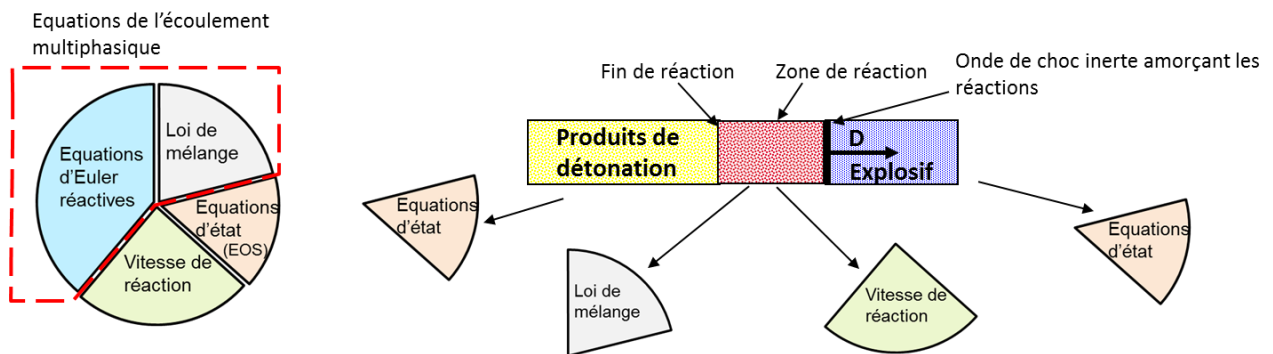


Figure 193 : Représentation schématique de l'approche de modélisation retenue

Nous avons évoqué les différentes méthodes d'obtention des équations d'Euler réactives, que ce soit par une approche multiphasique ou par une approche de thermodynamique étendue, dans le paragraphe I.4. Nous avons retenu une approche multiphasique que nous rappellerons ici. En 1986, M. Baer et J. Nunziato [Baer, 1986] développent cette approche amorcée par D.A. Drew et résumée dans [Drew, 1999], en appliquant les équations d'Euler à chacune des phases d'un système diphasique, en les identifiant à l'aide d'une fonction indicatrice et en effectuant des opérations de moyenne volumique. A deux phases, les auteurs obtiennent ainsi un système de sept équations en déséquilibre de pression, de température et de quantité de mouvement, permettant de s'affranchir d'une loi de mélange. On aboutit ainsi à un modèle faisant intervenir des termes d'interaction entre phases qu'il faut modéliser et des termes de fluctuation qui sont négligés en détonique. Devant la complexité du système obtenu, A. Kapila *et al.* [Kapila, 2001] proposent un développement asymptotique de ce modèle en équilibre mécanique. Quelques années plus tard, Petitpas *et al.* établissent les équations de la mécanique des fluides multiphasiques en équilibre mécanique pour n phases, en présence d'échange de chaleur Q_k et de transferts de masse \dot{Y}_k , sous la forme suivante :

Démarche globale

$$\frac{\partial \alpha_k}{\partial t} + \bar{u} \operatorname{grad} \alpha_k = \alpha_k \left(\frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} - 1 \right) \operatorname{div} \bar{u} + \left(\frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} - \alpha_k \frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} \sum_j \frac{Q_j \Gamma_j}{\rho_j c_j^2} \right) + \left(\frac{\rho \dot{Y}_k}{\rho_k} - \alpha_k \frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} \sum_j \frac{\rho \dot{Y}_j}{\rho_j} \right) \quad (81)$$

$$\frac{\partial \alpha_k \rho_k}{\partial t} + \operatorname{div}(\alpha_k \rho_k \bar{u}) = \rho \dot{Y}_k \quad (82)$$

$$\frac{\partial \rho \bar{u}}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \bar{u} \otimes \bar{u}) + \operatorname{grad} P = 0 \quad (83)$$

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \operatorname{div}((\rho E + P) \bar{u}) = 0 \quad (84)$$

La relation (81) est une équation supplémentaire sur la fraction volumique de chaque phase, alors que les relations (82) à (84) sont respectivement les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie totale. α_k et ρ_k représentent la fraction volumique et la masse volumique de la phase k . ρ , E , e , P et \bar{u} sont respectivement la masse volumique du mélange $\rho = \sum_k \alpha_k \rho_k$, l'énergie totale du mélange $E = e + \bar{u}^2/2$, l'énergie interne du mélange $e = \sum_k Y_k e_k$, la pression et le vecteur vitesse matérielle. La fraction massique Y_k est reliée à la fraction volumique par $\rho Y_k = \alpha_k \rho_k$. Sa dérivée par rapport au temps est le terme de production $\dot{Y}_k(P, \rho, Y_k)$. Toutes ces grandeurs sont des moyennes massiques sur un volume élémentaire de contrôle, exceptées la pression et la masse volumique qui sont des moyennes volumiques. Sans échange de chaleur, ce modèle sous-tend implicitement un équilibre isenthalpique entre les phases. Si les transferts de chaleurs sont pris en compte, ces derniers sont reliés aux écarts de températures entre phases par la relation :

$$Q_k = \sum_{j \neq k} H_{kj} (T_j - T_k). \quad (85)$$

La célérité du son du mélange, issue de l'analyse de l'hyperbolicité des équations du mouvement, se met sous la forme :

$$\frac{1}{\rho c^2} = \sum_k \frac{\alpha_k}{\rho_k c_k^2}. \quad (86)$$

Les célérités du son c_k et les coefficients de Gruneisen Γ_k de chaque phase sont donnés respectivement par les relations (87) et (88).

$$c_k^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho_k} \right)_{S_k} = \frac{\frac{P}{\rho_k^2} - \left(\frac{\partial e_k}{\partial \rho_k} \right)_P}{\left(\frac{\partial e_k}{\partial P} \right)_{\rho_k}} \quad (87)$$

$$\Gamma_k \rho_k = \left(\frac{\partial P}{\partial e_k} \right)_{\rho_k} \quad (88)$$

Ce système d'équations est similaire aux équations d'Euler réactives avec une relation de fermeture supplémentaire portant sur la fraction volumique de chaque phase. Il vérifie le second principe de la thermodynamique des phénomènes irréversibles.

IV.2.1.2 Relations de saut

En négligeant les transferts de chaleur dans les discontinuités, les relations de saut multiphasiques pour un choc non réactif ont été établies par Saurel *et al.* [Saurel, 2007] et intégrées dans l'outil MUPHINS, comme cela a été évoqué au paragraphe II.7.3.2. A la limite des chocs faibles, elles s'écrivent sous la forme suivante :

$$Y_k = Y_{0,k} \quad (89)$$

$$\rho(D-u) = \rho_0 D = m \quad (90)$$

$$P - P_0 = \frac{m^2}{\rho\rho_0} (\rho_0 - \rho) \quad (91)$$

$$e_k - e_{0,k} + \frac{P + P_0}{2\rho_k\rho_{0,k}} (\rho_{0,k} - \rho_k) = 0 \quad (92)$$

L'indice 0 représente l'état initial. Ces relations ont été validées sur un grand nombre de données sous choc établies pour divers mélanges, jusqu'à des pressions de l'ordre de 50 GPa. A la limite des chocs faibles, elles sont compatibles avec l'expression de la célérité du son dans le mélange donnée par la relation (86).

IV.2.2 Calcul de la vitesse de réaction au choc

IV.2.2.1 Etude des effets dynamiques d'un front de détonation courbe : le problème de Cauchy-Riemann

Le problème de Cauchy-Riemann [Hadamard, 1932] consiste à prouver l'existence et l'unicité de la solution du système d'équations de conservation au voisinage d'une surface de discontinuité, qui peut être matérielle ou un choc. Ce problème a par exemple été adapté pour traiter l'initiation par choc dans les explosifs homogènes [Vidal, 1999]. D'un point de vue pratique, il s'agit de calculer les dérivées des variables de ce système d'équations au voisinage de la discontinuité, et d'étudier leur comportement selon la dynamique de la discontinuité : vitesse-accélération-courbure.

Nous noterons à partir de maintenant $D_n = \vec{D} \cdot \vec{n}$ la célérité normale de la discontinuité et $u_n = \vec{u} \cdot \vec{n}$ la vitesse matérielle normale à cette discontinuité. Les gradients normaux à la surface de discontinuité seront notés $\frac{\partial Q}{\partial n} = \vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(Q)$. Chaque quantité au front $f = (P, \rho, e, u_n)$ est une fonction unique de l'état en amont de la discontinuité, noté 0, et de sa célérité :

$$f = f(P_0, \rho_0, e_0, D_n) \quad (93)$$

Leurs variations temporelles le long de la trajectoire de la discontinuité suivent la relation (94). Par la suite, nous n'indiquerons plus les indices S pour une meilleure lisibilité.

Démarche globale

$$\frac{d^s f}{dt} = \left(\frac{df}{dD_n} \right)_s \frac{d^s D_n}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_s + D_n \frac{\partial f}{\partial n} = \left(\frac{df}{dt} \right)_s + (D_n - u_n) \frac{\partial f}{\partial n} \quad (94)$$

Au front de détonation, les dérivées d/dt et $\partial/\partial n$ appliquées aux différentes variables f doivent être compatibles avec l'écoulement aval décrit par les équations (81) à (84). Ces dernières, issues des travaux de Petitpas *et al.*, sont écrites sous forme conservatives. Nous les utiliserons par la suite plutôt sous leur forme non conservative :

$$\frac{d\alpha_k}{dt} = \alpha_k \left(\frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} - 1 \right) \text{div} \bar{u} + \left(\frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} - \alpha_k \frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} \sum_j \frac{Q_j \Gamma_j}{\rho_j c_j^2} \right) + \left(\frac{\rho \dot{Y}_k}{\rho_k} - \alpha_k \frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} \sum_j \frac{\rho \dot{Y}_j}{\rho_j} \right) \quad (95)$$

$$\frac{dY_k}{dt} = \dot{Y}_k \quad (96)$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \text{div} \bar{u} = 0 \quad (97)$$

$$\frac{d\bar{u}}{dt} + \frac{1}{\rho} \text{grad} P = 0 \quad (98)$$

$$\frac{dP}{dt} - c^2 \frac{d\rho}{dt} = \rho c^2 \sum_k \frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} + \rho c^2 \sum_k \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{\Gamma h_k}{\rho c^2} \right) \dot{Y}_k \quad (99)$$

La relation (99) est la forme non conservative de l'équation de conservation de l'énergie (84), réécrite en intégrant la définition de la célérité du son (87) et du coefficient de Gruneisen (88). En spécialisant ces relations au choc, et en intégrant la définition de la courbure définie par la relation (100), on obtient les relations (101) à (105).

$$C = \frac{1}{2} \text{div} \bar{n} \quad (100)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_k}{dt} = \alpha_k \left(\frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} - 1 \right) \left(2u_n C + \frac{\partial u_n}{\partial n} \right) + \left(\frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} - \alpha_k \frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} \sum_j \frac{Q_j \Gamma_j}{\rho_j c_j^2} \right) \\ + \left(\frac{\rho \dot{Y}_k}{\rho_k} - \alpha_k \frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} \sum_j \frac{\rho \dot{Y}_j}{\rho_j} \right) \end{aligned} \quad (101)$$

$$\frac{dY_k}{dt} = \dot{Y}_k \quad (102)$$

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \left(2u_n C + \frac{\partial u_n}{\partial n} \right) = 0 \quad (103)$$

$$\frac{du_n}{dt} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial n} = 0 \quad (104)$$

$$\frac{dP}{dt} - c^2 \frac{d\rho}{dt} = \rho c^2 \sum_k \frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} + \rho c^2 \sum_k \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{\Gamma h_k}{\rho c^2} \right) \dot{Y}_k \quad (105)$$

Or, le long de la trajectoire du choc, les dérivées d/dt et les gradients $\partial/\partial n$ suivent la relation (94). On obtient ainsi 5 équations qui, associées aux 5 équations du mouvement spécialisées au choc, constituent un système linéaire non homogène de 10 équations pour les expressions des 10 dérivées d/dt (P , ρ , u_n , Y_k , α_k) et $\partial/\partial n$ (P , ρ , u_n , Y_k , α_k) au choc. Ce système

est compatible avec la célérité et l'accélération de la discontinuité, ainsi qu'avec les relations de saut, d'où le terme de « problème de Cauchy-Riemann ».

La résolution de ce système conduit aux expressions suivantes pour les gradients dans l'écoulement aval au front de choc :

$$\frac{\partial \alpha_k}{\partial n} = \frac{1}{D_n - u_n} \frac{d\alpha_k}{dD_n} \frac{dD_n}{dt} - \frac{\alpha_k}{(1 - M^2)(D_n - u_n)} \left(\frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} - 1 \right) \left[\sum_k \frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} + \sum_k \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{\Gamma h_k}{\rho c^2} \right) \dot{Y}_k - M^2 2u_n C - \frac{1}{F(D_n)} \frac{dD_n}{dt} \right] \quad (106)$$

$$- \frac{1}{D_n - u_n} \left(\frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} - \alpha_k \frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} \sum_j \frac{Q_j \Gamma_j}{\rho_j c_j^2} \right) - \frac{1}{D_n - u_n} \left(\frac{\rho \dot{Y}_k}{\rho_k} - \alpha_k \frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} \sum_j \frac{\rho_j \dot{Y}_j}{\rho_j} \right)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial n} = \frac{\rho}{(D_n - u_n)(1 - M^2)} \left[\sum_k \frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} + \sum_k \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{\Gamma h_k}{\rho c^2} \right) \dot{Y}_k - M^2 2u_n C - \frac{1}{F(D_n)} \frac{dD_n}{dt} \right] \quad (107)$$

$$+ \frac{1}{D_n - u_n} \frac{d\rho}{dD_n} \frac{dD_n}{dt}$$

$$\frac{\partial P}{\partial n} = \frac{\rho(D_n - u_n)}{1 - M^2} \left[\sum_k \frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} + \sum_k \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{\Gamma h_k}{\rho c^2} \right) \dot{Y}_k - 2u_n C - \frac{1}{F(D_n)} \frac{dD_n}{dt} \right] - \rho \frac{du_n}{dD_n} \frac{dD_n}{dt} \quad (108)$$

$$\frac{\partial u_n}{\partial n} = \frac{1}{1 - M^2} \left[\sum_k \frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} + \sum_k \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{\Gamma h_k}{\rho c^2} \right) \dot{Y}_k - 2u_n C - \frac{1}{F(D_n)} \frac{dD_n}{dt} \right] \quad (109)$$

où M est le nombre de Mach, défini par la relation (110), et F est une fonction de la célérité du choc donnée par la formule (111).

$$M = \frac{D_n - u_n}{c} \quad (110)$$

$$F(D_n) = \frac{\rho c^2}{dP/dD_n + \rho(D_n - u_n) du_n/dD_n} \quad (111)$$

Les dérivées sont déterminées à partir des équations du mouvement spécialisées au front de choc, en substituant les gradients par leur expression ci-dessus :

$$\frac{d\alpha_k}{dt} = \alpha_k \left(\frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} - 1 \right) \left[2u_n C + \frac{1}{1 - M^2} \left(\sum_k \frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} + \sum_k \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{\Gamma h_k}{\rho c^2} \right) \dot{Y}_k \right) \right] \quad (112)$$

$$+ \left(\frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} - \alpha_k \frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} \sum_j \frac{Q_j \Gamma_j}{\rho_j c_j^2} \right) + \left(\frac{\rho \dot{Y}_k}{\rho_k} - \alpha_k \frac{\rho c^2}{\rho_k c_k^2} \sum_j \frac{\rho_j \dot{Y}_j}{\rho_j} \right)$$

$$\frac{dY_k}{dt} = \dot{Y}_k \quad (113)$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{1-M^2} \left[\sum_k \frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} + \sum_k \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{\Gamma h_k}{\rho c^2} \right) \dot{Y}_k - M^2 2u_n C - \frac{1}{F(D_n)} \frac{dD_n}{dt} \right] \quad (114)$$

$$\frac{1}{\rho_0 D_n^2} \frac{dP}{dt} = -\frac{\rho_0}{\rho} \frac{1}{1-M^2} \left[\sum_k \frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} + \sum_k \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{\Gamma h_k}{\rho c^2} \right) \dot{Y}_k - 2u_n C - \frac{1}{M^2} \frac{1}{F(D_n)} \frac{dD_n}{dt} \right] \quad (115)$$

$$\frac{1}{D_n} \frac{du_n}{dt} = -\frac{\rho_0}{\rho} \frac{1}{1-M^2} \left[\sum_k \frac{Q_k \Gamma_k}{\rho_k c_k^2} + \sum_k \left(\frac{1}{\rho_k} - \frac{\Gamma h_k}{\rho c^2} \right) \dot{Y}_k - 2u_n C - \left(\frac{1}{F(D_n)} + \frac{1-M^2}{D_n - u_n} \frac{du_n}{dt} \right) \frac{dD_n}{dt} \right]. \quad (116)$$

Ces relations sont écrites à n phases. Dans notre approche, nous faisons l'hypothèse que l'explosif se décompose globalement en une étape pour donner les produits de réactions. Considérons maintenant uniquement 2 phases, la phase réactive solide r non réagie et la phase gazeuse p des produits de réactions. Dans ce cas, en réécrivant l'équation sur la fraction volumique sous une forme plus propice à sa résolution dans un code d'hydrodynamique classique, en faisant apparaître les variations des volumes spécifiques, le système complet se met sous la forme :

$$Y_p \left[\left(\frac{c_p}{v_p} \right)^2 \dot{v}_p - \left(\frac{c_r}{v_r} \right)^2 \dot{v}_r \right] = - \left[Y_p \left(\frac{\partial P}{\partial e_r} \right)_{v_r} + (1 - Y_p) \left(\frac{\partial P}{\partial e_p} \right)_{v_p} \right] Q_r ; \quad (\text{équation sur la fraction volumique}) \quad (117)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{u}) = 0 \quad (\text{conservation de la masse}) \quad (118)$$

$$\frac{\partial(\rho \vec{u})}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{u} \otimes \vec{u}) = -\overrightarrow{\text{grad}P} \quad (\text{conservation de la quantité de mouvement}) \quad (119)$$

$$\frac{\partial \left(\rho \left[e + \frac{u^2}{2} \right] \right)}{\partial x} + \text{div} \left(\rho \left[e + \frac{u^2}{2} \right] \vec{u} \right) = -\text{div}(P \vec{u}) \quad (\text{conservation de l'énergie totale}) \quad (120)$$

$$\frac{\partial \rho Y_p}{\partial t} + \text{div}(\rho Y_p \vec{u}) = \rho R(P, \rho, Y_p) \quad (\text{évolution de la composition}) \quad (121)$$

$$v = Y_p v_p(P, T_p) + (1 - Y_p) v_r(P, T_r) \quad (\text{additivité des volumes spécifiques}) \quad (122)$$

$$e = Y_p e_p(P, T_p) + (1 - Y_p) e_r(P, T_r) \quad (\text{additivité des énergies spécifiques}) \quad (123)$$

$$s = Y_p s_p(P, T_p) + (1 - Y_p) s_r(P, T_r) \quad (\text{additivité des entropies spécifiques}) \quad (124)$$

A ce stade, nous pouvons noter un point important. Le modèle de Petitpas, écrit à deux phases, est apparenté au modèle de Kapila dans lequel aucune hypothèse particulière n'est faite, hormis celle de l'équilibre mécanique. Dans l'approche de Kapila, la fonction sur la fraction volumique s'écrit sous la forme (125) où apparaît un terme lié à la différence d'enthalpie, qui n'est pas dans le modèle de Petitpas.

$$\begin{aligned}
 & Y_p \left[\left(\frac{c_p}{v_p} \right)^2 \dot{v}_p - \left(\frac{c_r}{v_r} \right)^2 \dot{v}_r \right] \\
 & = -\dot{Y}_p \left(\frac{\partial P}{\partial e_p} \right)_{v_p} (h_p - h_r) - \left[Y_p \left(\frac{\partial P}{\partial e_r} \right)_{v_r} + (1 - Y_p) \left(\frac{\partial P}{\partial e_p} \right)_{v_p} \right] Q_r ;
 \end{aligned} \tag{125}$$

Dans notre étude, nous ferons l'hypothèse qu'il n'y a pas d'échange de chaleur entre les phases : $Q_r = 0$. Comme nous l'avons déjà évoqué, cette hypothèse est justifiable pour les échanges de chaleur par conduction, mais moins pour ceux par rayonnement. En effet, les grains d'explosif solide étant généralement semi-transparents [Baudin, 2015], le transfert radiatif des produits de détonation vers la phase solide non réagie serait certainement à prendre en compte.

A la petite échelle, les déflagrations se propagent à faible vitesse (quelques m/s à quelques dizaines de m/s) et se traduisent par une faible déplétion de pression. Les ondes acoustiques générées en amont de la déflagration tendent à équilibrer la pression entre les deux phases. La transformation de l'explosif solide en produits de réaction s'effectue donc à pression *quasi* constante, de sorte que l'on peut négliger le terme de différence d'enthalpies. Dans ces conditions, le modèle de Petitpas et celui de Kapila sont identiques.

Dans les deux hypothèses précédentes, l'équation sur la fraction volumique se met sous la forme (126).

$$\left(\frac{c_p}{v_p} \right)^2 \dot{v}_p - \left(\frac{c_r}{v_r} \right)^2 \dot{v}_r = 0 . \tag{126}$$

Dans un code d'hydrodynamique, il est équivalent de résoudre cette équation, ou d'imposer l'équilibre enthalpique $h_p(P, T_p) = h_r(P, T_r)$.

En intégrant la thermicité σ , définie par la relation (127), l'expression (108), faisant intervenir les gradients de pression, peut se mettre sous la forme (128).

$$\sigma = \frac{1}{\rho c^2} \left(\frac{\partial P}{\partial Y_p} \right)_{\rho, e} \tag{127}$$

$$\frac{dDn}{dt} = \frac{\rho c^2 M^2}{\left(\frac{dP}{dDn} \right)_H \left[M^2 + \rho_0 D_n \left(\frac{du_n}{dP} \right)_H \right]} \left[\left(\sigma \frac{dY_p}{dt} - 2u_n C \right) - \frac{1 - M^2}{\rho_0 D_n} \frac{\partial P}{\partial n} \right] \tag{128}$$

Dans cette expression, l'indice H représente l'état sur l'Hugoniot. Cette forme de l'équation d'évolution du choc est intéressante car, toutes les grandeurs au choc pouvant être exprimées uniquement en fonction de la vitesse de ce dernier D_n , elle permet de voir qu'à tout instant, lors de la TCD, l'accélération du choc peut s'exprimer comme une fonction de D_n , d'un terme lié à la courbure de l'onde et d'un terme piloté par les gradients de pression.

IV.2.2.2 Retour sur la courbe unique d'amorçage

Une analyse des ordres de grandeur montre que le terme associé au gradient de pression est de l'ordre de 0,01 à 0,1 fois les deux autres termes de l'équation. De plus, les mesures de pression à cœur réalisées sur une large gamme de compositions montrent que cette hypothèse est

généralement vérifiée dans la zone de transition jusqu'à ce que le choc atteigne environ 90 % de la vitesse de détonation établie. Ces observations peuvent également être faites sur les très nombreuses mesures de vitesse matérielle à cœur disponibles dans la littérature, réalisées à l'aide des jauges multibrins présentées au paragraphe III.2.4.2.

En considérant alors le terme de gradient négligeable, l'équation d'évolution du choc peut s'écrire comme une relation accélération-célérité du choc-cinétique chimique en aval du choc, donnée par l'équation (129), le terme de courbure étant nul dans le cas des impacts plans considérés. Il s'agit d'un cas particulier du modèle proposé par L. Brun [Brun, 1989] pour décrire des détonations instationnaires courbes.

$$\frac{dD_n}{dt} = F(D_n)\sigma \frac{dY_p}{dt} \quad (129)$$

Des calculs ont été réalisés afin d'évaluer la validité de cette hypothèse sur le TNT. Un modèle de TCD a été obtenu à partir du Pop-plot de l'explosif selon la méthode classiquement utilisée au CEA Gramat et présentée au paragraphe I.3.2.2.4. Les calculs d'impact plan pour différentes pressions de choc ont été effectués à l'aide du code Ouranos et les diagrammes de marche ont été relevés. A partir de ces diagrammes de marche, la vitesse de l'onde de choc, puis son accélération ont été relevées. L'accélération est présentée sur la Figure 194 en fonction de la vitesse de choc. On peut noter que quelle que soit la sollicitation initiale, la relation accélération-vitesse est *quasi* identique, les écarts n'excédant pas 5 à 10 % dans la zone où l'accélération est maximale. Cela appuie l'hypothèse de courbe unique d'amorçage proposée précédemment.

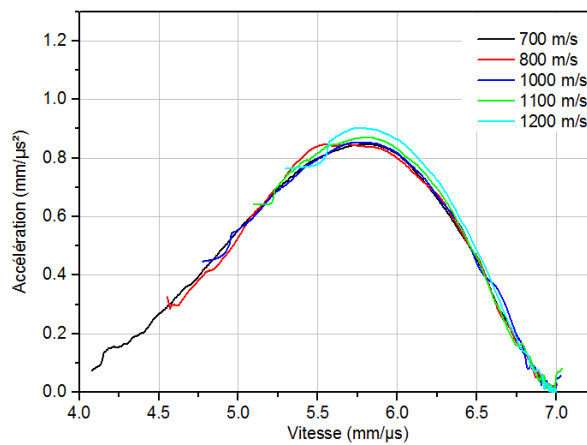


Figure 194 : Relation accélération-vitesse du choc pour le TNT lors de la TCD

On peut rappeler qu'il s'agit là de l'hypothèse de base du modèle Forest-Fire, présenté dans le paragraphe I.3.2.1.2, et largement discuté dans [Menikoff, 2007]. Or, dans cette étude, Menikoff propose d'améliorer cette approche en intégrant l'influence des gradients de pression par une méthode itérative. La vitesse de réaction peut être déterminée en négligeant les gradients, puis des calculs de TCD sont réalisés et les gradients de pression sont relevés. Ces derniers sont ensuite intégrés dans le calcul de la vitesse de réaction, et ainsi de suite jusqu'à convergence des résultats. Dans le cas du TNT, les gradients de pression ont été relevés, puis tracés en fonction de l'accélération de l'onde de choc sur la Figure 195. On remarque que, quelle que soit la sollicitation initiale, les gradients de pression semblent suivre une loi identique, fonction de l'accélération. Cette observation importante pourrait être une piste pour modéliser ces gradients et les intégrer dans le calcul de la vitesse de réaction.

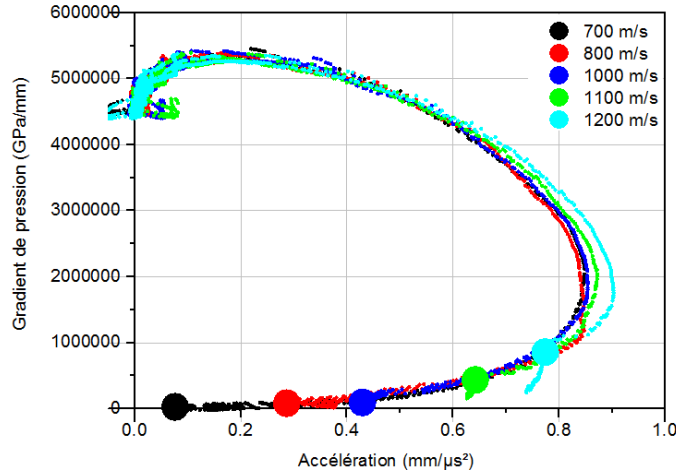


Figure 195 : Evolution du gradient de pression au choc en fonction de l'accélération pour le TNT

IV.2.2.3 Calcul de la vitesse de réaction

Une fois ces différentes observations faites, on peut calculer la vitesse de réaction au choc par une méthode inverse. A l'heure actuelle, cette vitesse de réaction est déterminée à partir des coefficients du Pop-plot écrit sous la forme $\log(P)=a-b.\log(x^*)$. En reprenant la relation (128), en intégrant la dérivée de la pression $\frac{dP}{dt} = \left(\frac{dP}{dD_n}\right)_H \frac{dD_n}{dt}$ et en rappelant que nous faisons l'hypothèse que les gradients de pression au choc sont négligeables, on peut écrire la relation :

$$\left(\frac{dY_p}{dt}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial t}\right) \frac{M^2 + \rho_0 D_n \left(\frac{du_n}{dP}\right)_H}{\rho c^2 M^2 \sigma} \quad (130)$$

Or, en dérivant l'expression du pop-plot, on peut écrire :

$$\frac{dP}{dx^*} = -\frac{1}{D_n} \left(\frac{\partial P}{\partial t}\right) = -b 10^{-\frac{a}{b}} P^{\frac{1+b}{b}} \quad (131)$$

La vitesse de réaction se déduit alors de l'équation (132), où le calcul des termes ρ , P , c , u , D_n et σ dépend des équations d'état et du modèle de mélange choisis.

$$\left(\frac{dY_p}{dt}\right) = \frac{D_n b P^{\frac{1+b}{b}} 1 + \frac{(\rho c)^2}{\rho_0 D_n} \left(\frac{du_n}{dP}\right)_H}{10^{\frac{a}{b}} \rho c^2 \sigma} \quad (132)$$

Suite aux observations qui ont été faites au paragraphe IV.2.2.2 sur la courbe unique d'amorçage, il est légitime d'envisager le calcul de la vitesse de réaction au choc à partir d'un seul diagramme de marche et de la relation accélération – vitesse du choc déterminée expérimentalement. Nous évaluerons cette possibilité au paragraphe IV.4.

IV.2.3 Equation d'état pour l'explosif inerte

Pour rappel, toutes les équations d'état que nous avons choisies sont basées sur le modèle de Mie-Gruneisen défini au paragraphe I.4.2.2. par la relation (32). Pour définir complètement

une équation d'état, il faut se donner une courbe de référence $P^*(v)$, un coefficient de Gruneisen $\Gamma(v)$ et une capacité calorifique à volume constant $c_v(s)$. Dans le paragraphe II.7, nous avons défini l'EOS dite « de Menikoff » qui a montré sa capacité à retranscrire à la fois les états de compression isotherme et les états sous choc des explosifs purs. Malheureusement, cette EOS n'est, à l'heure actuelle, pas disponible dans les codes d'hydrodynamique rapide que nous utilisons au CEA Gramat. De plus, elle doit être calibrée à partir de données de compression isotherme, données qui ne sont généralement pas disponibles pour des mélanges tels que l'hexolite ou l'ontalite. L'utilisation de cette équation d'état nécessiterait donc d'établir une relation de mélange à partir des composants purs, ce qui n'est pas trivial.

Nous avons donc choisi une équation d'état que nous pourrions calibrer à partir des polaires de choc de mélange que nous avons déterminées grâce aux polaires de choc universelles définies au paragraphe II.7.3 *via* l'équation de Menikoff. Il s'agit de l'équation d'état de Cochran-Chan (CC). Proposée pour la première fois par S. Cochran et J. Chan dans leur modèle de TCD [Cochran, 1979], sa formulation est établie dans le cadre d'un coefficient de Gruneisen Γ constant et d'un c_v constant lui aussi. Elle est mise sous la forme du système (133), où $P_{0K}(v)$ et $e_{0K}(v)$ sont les courbes de compression isotherme à 0 K.

$$\begin{aligned} e &= e_{0K}(v) + c_v T \\ P &= P_{0K}(v) + T\eta(v) = -\frac{de_{0K}(v)}{dv} + T\eta(v) \\ s &= c_v \log T + \Gamma c_v \log v + \text{constante} \\ \eta(v) &= \frac{\Gamma c_v}{v} \end{aligned} \quad (133)$$

L'isotherme 0 K est déduite de la somme de forces interatomiques répulsive et attractive de résultante égale à $-\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$, r représentant la distance interatomique. La pression froide s'en déduit :

$$P_{0K}(v) = \frac{3K_0}{n-m} \left[\left(\frac{v_{0K}}{v} \right)^{\frac{n}{3}+1} - \frac{a}{b} \left(\frac{v_{0K}}{v} \right)^{\frac{m}{3}-1} \right] \quad (134)$$

où K_0 représente le module de compression isotherme à $v=v_{0K}$ et $T=0$ K, point thermodynamique où s'annule la pression le long de cette isotherme. Cochran et Chan mettent cette relation sous la forme (135)

$$P_{0K}(v) = A_1 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{E_1} - A_2 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{E_2} \quad (135)$$

où A_1 , A_2 , E_1 et E_2 sont déterminés à partir d'une polaire de choc linéaire dans le plan vitesse de l'onde de choc-vitesse matérielle. L'énergie froide s'en déduit par intégration :

$$e_{0K}(v) = \frac{A_1 v_0}{E_1 - 1} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{E_1 - 1} \right] - \frac{A_2 v_0}{E_2 - 1} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{E_2 - 1} \right] + e_0 - c_v T_0 \quad (136)$$

où e_0 représente l'énergie interne dans l'état $v=v_0$ et $T=T_0$.

Dans la référence initiale de Cochran et Chan, les constantes sont déterminées à partir des paramètres c_0 et s de la polaire de choc du matériau considéré, à l'aide des relations du système (137).

$$\begin{aligned}
 A_1 &= \frac{c_0^2 + 2s\Gamma c_v T_0}{v_0} \\
 A_2 &= A_1 + \frac{\Gamma c_v T_0}{v_0} \\
 E_1 &= 2s \\
 E_2 &= E_1 - 1
 \end{aligned} \tag{137}$$

Néanmoins, cette méthode ne permet pas toujours de déterminer les coefficients de manière satisfaisante, surtout pour des pressions élevées. C'est pourquoi le CEA Gramat a proposé une méthode de détermination alternative. Les coefficients sont toujours calculés à partir des paramètres de la polaire de choc, mais de façon à respecter les dérivées première, seconde, troisième et quatrième de la pression et de l'énergie en fonction du volume massique. Le système d'équations à respecter est présenté ci-après. Cette méthode impose notamment que la pression à l'état (v_0, T_0) doit être égale à P_0 , ce qui n'est pas le cas dans la méthode initiale. Une meilleure représentation de la courbe d'Hugoniot est obtenue en multipliant le coefficient E_1 par une constante κ et en recherchant sa valeur par minimisation de l'écart à la courbe d'Hugoniot du mélange explosif.

$$\begin{aligned}
 P_{th0} &= \rho_0 \Gamma c_v T_0 \\
 k_0 &= P_0 - P_{th0} \\
 k_1 &= \rho_0 c_0^2 - (\Gamma + 1)P_{th0} \\
 k_2 &= \rho_0 c_0^2 (4s - 1) - (\Gamma + 1)^2 P_{th0} \\
 k_3 &= \rho_0 c_0^2 (1 - 2\Gamma s - 12s + 18s^2) - (\Gamma + 1)^3 P_{th0} \\
 \Sigma &= \frac{k_1 k_2 - k_0 k_3}{k_1^2 - k_0 k_2} \\
 \Pi &= \frac{k_2^2 - k_1 k_3}{k_1^2 - k_0 k_2} \\
 \Delta &= \sqrt{\Sigma^2 - 4\Pi} \\
 E_1 &= \frac{\Sigma + \Delta}{2} \\
 E_2 &= \frac{\Sigma - \Delta}{2} \\
 A_1 &= \frac{k_1 - k_0 E_2}{\Delta} \\
 A_2 &= \frac{k_1 - k_0 E_1}{\Delta}
 \end{aligned} \tag{138}$$

Les paramètres de l'équation d'état Cochran-Chan ont été déterminés pour les compositions d'étude à l'aide de la méthode décrite précédemment. Ils sont donnés dans le Tableau 32.

Démarche globale

Tableau 32 : Paramètres de l'équation d'état Cochran-Chan pour les compositions d'étude

Paramètre	Hexolite 1	Hexolite 2	Ontalites 1 et 2
ρ_0 (kg/m ³)	1700	1731	1762
Γ	1,07	1,09	0,46
c_v (J/K/kg)	1016,23	1016,23	1034,6
E_1	8,1446	8,1330	8,4358
E_2	0,7790	0,7959	0,3004
A_1 (GPa)	1,2433	1,2689	1,1430
A_2 (GPa)	1,7978	1,8439	1,3945

Il est important de garder un point à l'esprit. Nous avons vu que l'équation d'état de Menikoff permettait de retranscrire les données sous choc avec une bonne précision. L'équation d'état Cochran-Chan, de par sa construction, permet aussi de retrouver ces états d'Hugoniot non réagis. Néanmoins, il y a une grandeur qui peut varier d'une équation d'état à l'autre : la température. Afin d'évaluer l'influence de l'équation d'état sur le calcul de la température sous choc, nous avons également calculé une équation Cochran-Chan pour les explosifs purs présentés au chapitre II. Pour l'ONTA, nous nous contenterons ici de donner les paramètres obtenus à partir de la polaire de choc dite « haute pression », définie dans le Tableau 13. Les coefficients sont donnés dans le Tableau 33.

Nous avons donc pu calculer l'évolution de la température sous choc des différents explosifs purs. Ces résultats sont présentés sur la Figure 196. On note que la tendance est toujours la même. Pour les basses pressions de choc, la température calculée à partir de l'équation d'état de Menikoff est supérieure à celle calculée à partir de la CC. Au-delà d'un certain seuil, cette tendance s'inverse. Malheureusement, si on peut supposer que la formulation de Menikoff permet de calculer les températures sous choc plus précisément, il n'existe pas de données permettant de valider l'une ou l'autre de ces approches. En effet, les mesures de température sous choc sont très difficiles à réaliser, bien que des premiers résultats encourageants aient été obtenus au CEA Gramat à partir de mesures de pyrométrie visible et infra-rouge. Dans certaines approches, comme le modèle WSD(T) présenté au paragraphe I.3.2.2.7, les températures sous choc ont été obtenues à l'aide de calculs de dynamique moléculaire. Ces dernières servent ensuite à valider celles déterminées à l'aide de l'équation d'état. Néanmoins, dans ces approches non plus, il n'existe aucune validation expérimentale.

On peut noter que le choix de l'équation d'état peut avoir une grande influence sur la température calculée, puisqu'on observe des écarts de l'ordre de 8 à 10 % pour le TNT, le RDX et le HMX, écarts qui peuvent monter jusqu'à 20 % pour l'ONTA. Ces différences peuvent avoir une influence notable sur un modèle de TCD, notamment dans le cas où la cinétique de décomposition est pilotée en température, comme dans le modèle WSD(T), mais également lorsque la température intervient dans la loi de mélange, comme c'est le cas dans l'équilibre isobare-isotherme retenu dans une grande partie des modèles. Cependant, l'influence de l'EOS sur le calcul de la température que nous avons mise en évidence ici est très certainement « gommée » dans les approches telles que les modèles Lee-Tarver, le nombre de paramètres de calage important permettant de retranscrire les résultats expérimentaux même si la température calculée n'est pas la bonne.

Tableau 33 : Paramètres de l'équation d'état Cochran-Chan pour les explosifs purs

Paramètre	TNT comprimé	RDX	ONTA haute	HMX
ρ_0 (kg/m ³)	1654	1806	1910	1905
Γ	1,20	1,05	0,35	1,28
c_v (J/K/kg)	1039,76	1000,39	1031,43	963,44
E_1	6,1048	4,5707	5,5427	6,4993
E_2	1,0004	1,1065	0,5102	1,0083
A_1 (GPa)	2,2890	3,9089	1,5745	2,6153
A_2 (GPa)	2,9080	4,4779	1,7813	3,3200

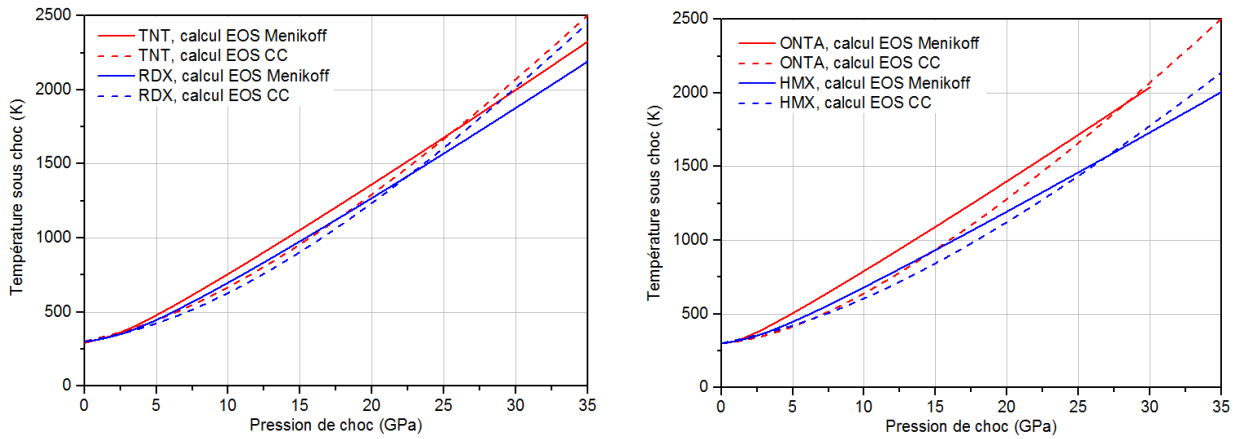


Figure 196 : Température sous choc calculée pour différents explosifs purs ; influence du choix de l'équation d'état

IV.2.4 Equation d'état des produits de détonation

Dans l'immense majorité des cas, les équations d'état des produits de détonation utilisées dans les modèles de TCD sont établies à partir de la détente isentropique de ces produits depuis le point CJ. On peut noter également l'utilisation d'EOS tabulées, calculées à partir de codes thermochimiques, comme le code CARTE utilisé pour alimenter le modèle WSD(T) [Desbiens, 2015]. En ce qui concerne la description de la détente isentropique des produits de détonation, on trouve plusieurs formes disponibles dans la littérature [Wescott, 2005], [Menikoff, 2012], mais la plus répandue reste l'EOS JWL. Elle a été proposée pour la première fois en 1968 par E. Lee *et al.* [Lee, 1968], suite aux travaux de H. Jones et M. Wilkins. La forme habituelle de l'équation d'état JWL se présente sous une forme incomplète, où la pression est un développement autour de la détente isentropique des produits de détonation d'un explosif, issue de l'état de Chapman-Jouguet (CJ). Les évolutions de l'énergie interne volumique et de la pression le long de cette détente isentropique sont représentées par le système suivant :

$$e^*(V) = \frac{A}{R_1} e^{-R_1 V} + \frac{B}{R_2} e^{-R_2 V} + \frac{C}{\omega V^\omega} + \text{constante} \quad (139)$$

$$P^*(V) = A e^{-R_1 V} + B e^{-R_2 V} + \frac{C}{V^{\omega+1}} \quad (140)$$

où V est le taux d'expansion des produits de détonation $V=v/v_0$, et ω le coefficient de Gruneisen de ces produits, supposé constant. Une formulation complète de l'EOS JWL en fonction de la température peut être établie en faisant, en plus, l'hypothèse que la capacité calorifique est constante. Sa valeur est alors calculée à l'état CJ et conservée tout au long de la détente des

produits de détonation. Les paramètres de l'EOS JWL ont été calculés à l'aide du code de thermochimie SIAME, développé au CEA Gramat. Nous avons retenu la base de données BKW-C issue du code Cheetah v.2.0, qui est classiquement celle utilisée pour les explosifs ne contenant que les atomes C, H, O et N. Les paramètres obtenus sont donnés dans le Tableau 34. On peut noter que le nombre de chiffres significatifs de ces données est bien entendu impossible à atteindre expérimentalement, mais est nécessaire numériquement pour assurer la tangence entre l'isentrope, la courbe de Crussard et la droite de Rayleigh au point CJ.

Tableau 34 : Paramètres de l'équation d'état JWL pour les produits de détonation des compositions d'étude

Paramètre	Hexolite 1	Hexolite 2	Ontalites 1 et 2
ρ_0 (kg/m ³)	1700	1731	1762
D_{cj} (m/s)	7907,8	8010,8	7670,9
P_{cj} (GPa)	26,4630	27,6471	24,511
T_{cj} (K)	4051,7	4041,1	3483,9
c_v (J/K/kg)	2518,99	2525,55	2231,23
A (GPa)	912,2244	934,1830	1073,5979
B (GPa)	20,5749	20,9805	22,2977
R_1	5,2625	5,2199	5,4864
R_2	1,5191	1,5206	1,7323
ω	0,3066	0,3129	0,3669

Nous avons vu dans le paragraphe III.3.3.2 que les résultats expérimentaux de vitesse de détonation établie étaient en très bon accord avec ces calculs thermochimiques. Au-delà de ces configurations, il est difficile d'évaluer la validité de ces équations d'état sans campagne expérimentale dédiée (relèvement de cylindre, projection frontale, relèvement double symétrique, etc).

Bien que très largement utilisée dans la littérature, l'équation d'état JWL présente des hypothèses restrictives, notamment le fait de considérer le coefficient de Gruneisen constant. Des calculs thermochimiques réalisés au CEA Gramat montrent en effet que ce paramètre peut varier de façon importante, notamment pour des forts taux d'expansion des produits de détonation. En 2010, G. Baudin et R. Serradeill proposent une refonte de la JWL dans laquelle le coefficient de Gruneisen dépend du volume et la capacité calorifique de l'entropie [Baudin, 2010-b]. Néanmoins, cette nouvelle forme n'est pas implémentée dans tous les codes d'hydrodynamique rapide.

Afin de s'affranchir de la description des produits de détonation par une équation d'état, il a été envisagé de coupler les codes d'hydrodynamique rapide avec le code de thermochimie SIAME. Cette option, toujours envisagée à l'heure actuelle, n'a pu être mise en place dans les délais de cette étude, mais des premiers calculs de vitesse de réaction couplés à SIAME ont mis en lumière l'influence non négligeable de l'hypothèse de mélange sur laquelle nous reviendrons dans le paragraphe suivant.

IV.2.5 Comparaison du modèle diphasique aux autres modèles de mélange

Dans les figures suivantes, le modèle diphasique sera référencé « modèle HP ». Nous pouvons présenter les résultats suivants sur la comparaison entre cette approche diphasique et les modèles de mélange classiques présentés dans le paragraphe I.4.1. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la méthode actuelle de calcul de la vitesse de réaction au choc est basée sur l'utilisation de l'équation d'état JWL pour la description des produits de détonation. Une première tentative de calcul de cette vitesse de réaction couplée avec le code de thermochimie

SIAME a été réalisée selon la méthode présentée au paragraphe IV.2.2 à partir d'une Composition B de la littérature [Urtiew, 2008]. Les résultats sont présentés sur la Figure 197. On note des écarts extrêmement importants sur la vitesse de réaction au choc suivant la méthode de description des produits de détonation. Notamment pour les modèles de mélange ($P-T$) et ($v-T$). Ces écarts sont dus au fait que les équilibres imposés par le modèle de mélange « emmènent » le calcul thermochimique très loin de l'isentrope CJ sur laquelle est basée l'équation d'état JWL. Néanmoins, il est difficile d'évaluer la validité du calcul thermochimique pour ces points, étant donné que la majorité des données d'entrée utilisées dans celui-ci ont été définies pour retranscrire des expérimentations de relèvement de cylindre par exemple, au cours desquelles les produits de détonation sont dans des états proches de la détente isentropique CJ. La validation des codes de thermochimie dans des états très différents de cette isentrope est très mal connue, c'est pourquoi elle fait l'objet d'une thèse spécifique, en cours au CEA Gramat.

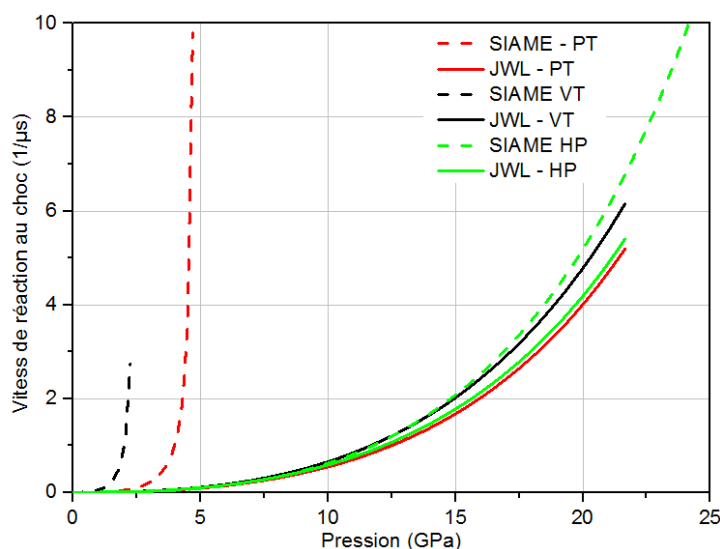


Figure 197 : Calcul de la vitesse de réaction au choc pour la Composition B

Tous les points que nous avons présentés dans ce paragraphe permettent de calculer la vitesse de réaction au choc. A partir de cette grandeur, il est nécessaire de proposer un modèle permettant de la calculer dans toute la zone de réaction. Nous présenterons une première approche de modélisation dite « globale », puis nous verrons dans un second temps que, pour proposer une approche plus détaillée d'un point de vue topologique, il est indispensable de passer à une approche multiphasique à plus de deux phases.

IV.3 Approche globale

IV.3.1 Vitesse de réaction

Dans une première approche, nous avons choisi de reprendre le modèle développé au CEA Gramat pour les explosifs composites à partir du modèle KRAKATOA, tous deux abordés au paragraphe I.3.2.2.4. Le développement de cette approche, sans hypothèse particulière sur la loi de mélange, est donné ci-après.

En se basant sur les travaux réalisés dans le cadre de la cinétique de cristallisation [Kolmogorov, 1937], [Johnson, 1939], [Avrami, 1940], approche couramment appelée JMAK, du nom des différents auteurs, et supposant que les réactions sont initiées par l'onde de choc autour de points chauds, Damamme démontre que la vitesse de réaction peut s'écrire sous la forme factorisée donnée par l'équation (141),

$$R(Y_p, P, \rho) = \frac{dY_p}{dt} = N(P_{choc})^{\frac{1}{3}} h(\alpha) D_f(P, T_f) \quad (141)$$

où N est le nombre de sites d'initiation par unité de volume générés par le passage de l'onde de choc, $h(\alpha)$ une fonction de la fraction volumique décrivant la topologie de croissance des fronts de réaction, et D_f la vitesse de la déflagration locale qui se développe à partir de ces points chauds.

Pour une initiation à partir de points chauds répartis aléatoirement sans corrélation, Damamme a établi la fonction $h(\alpha)$ [Damamme, 1987]. Cette approche a ensuite été reprise par A.L. Nichols et C.M. Tarver dans ce qui a ensuite pris le nom de *Statistical Hot Spot Model* (SHSM) [Nichols, 2002]. Développée quelques années plus tard [Hill, 2009], cette fonction topologique est la base du modèle SURF de Menikoff. D'autres améliorations ont été proposées ultérieurement, mais sans être intégrées dans un modèle de TCD complet à notre connaissance [Hill, 2011]. Cependant, le principal inconvénient de ces approches est qu'elles ont été développées essentiellement pour les explosifs comprimés, qui contiennent une fraction massique de liant très faible, de l'ordre de 4 à 6 %. Ainsi, en négligeant le liant, la fonction de la fraction volumique de gaz formés s'obtient directement comme complément de la fraction volumique de solide consommé.

Récemment, une approche plus générale a été proposée par B. Rouet-Leduc *et al.* du CEA DIF [Rouet-Leduc, 2014]. L'objectif de cette étude était de réconcilier l'approche JMAK, représentant une nucléation homogène, et l'approche hétérogène proposée par J.W. Cahn, dans laquelle les joints des grains sont des zones préférentielles de nucléation [Cahn, 1995]. Les auteurs aboutissent à un modèle basé sur la taille des grains, d'où son nom : *Grain Explicit Model* (GEM). Cette approche possède deux limites suivant la vitesse de nucléation : pour une vitesse faible, le modèle tend vers la description homogène JMAK, alors que pour une vitesse de nucléation élevée, ce qui signifie que toutes les interfaces sont des sites de nucléation, on retrouve une description granulaire de la croissance, comme on peut le voir sur la Figure 198.

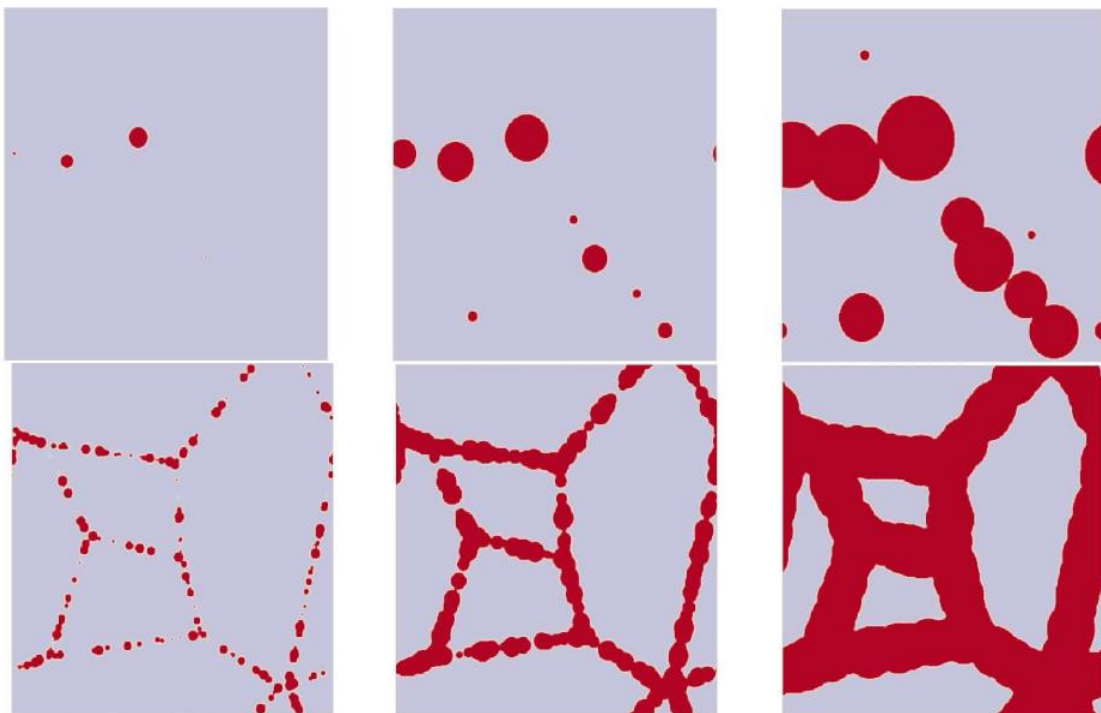


Figure 198 : Modèle GEM, évolution pour un taux de nucléation faible (en haut, équivalent JMAK) et un taux de nucléation fort (en bas) [Maillet, 2013]

Le cas des explosifs coulés-fondus est plus complexe. En effet, le liant TNT représente 40 % de la fraction massique initiale. Ainsi, si l'on considère des fronts de déflagration se propageant à l'échelle locale, il est légitime de penser que ces derniers consomment à la fois les grains d'explosif mais aussi la matrice TNT. Or, décrire cela de façon topologique nécessite une représentation multiphasique du problème à au moins trois phases, comme nous le verrons dans le paragraphe IV.6.1. Dans notre cas, nous ferons l'hypothèse suivante : dans le cas de l'hexolite, par exemple, l'explosif est constitué d'un agrégat de grains de RDX, entourés par une couche de TNT. En considérant des grains sphériques de diamètre moyen d_m , l'épaisseur de la couche de TNT e_{TNT} peut être calculée pour obtenir un grain effectif, de diamètre $d_{eff}=d_m+2.e_{TNT}$, dont la masse volumique correspond à la masse volumique macroscopique du mélange. Ces diamètres effectifs sont donnés dans le Tableau 38 pour les différentes compositions d'étude.

Tableau 35 : Diamètres effectifs retenus pour l'approche de modélisation globale

Paramètre	Hexolite 1	Hexolite 2	Ontalite 1	Ontalite 2
ρ_0 (kg/m ³)	1700	1731	1762	1762
d_m (µm)	700	180	400	450
e_{TNT} (µm)	170	23	67	75
d_{eff} (µm)	1040	226	534	600

En faisant l'hypothèse que les frontières des grains effectifs sont des sites d'initiation surfaciques, que les fronts de déflagration se propagent uniquement vers l'intérieur des grains, et en considérant des grains sphériques de diamètre d_{eff} , on peut exprimer les fonctions N et $h(\alpha)$. Le développement permettant d'aboutir à la relation (142) est donné en Annexe V. Cette approche, uniquement basée sur des considérations topologiques à la manière de [Damamme, 1987], permet de retrouver une formulation équivalente à celle de [Rouet-Leduc, 2014], si l'on considère qu'il n'y a pas d'écart de masse volumique entre les deux phases.

$$\frac{dY_p}{dt} = \frac{6}{d_{eff}} \left[(1 - Y_p) \frac{\rho}{\rho_r} \right]^{\frac{2}{3}} D_f(P, T_f) \quad (142)$$

Dans l'approche initiale du modèle KRAKATOA, G. Damamme se base sur les méthodes de développement asymptotique en fonction de l'énergie d'activation de la réaction, utilisées en théorie des flammes laminares ([Williams, 1965], [Ludford, 1977]) afin de préciser l'expression de la célérité de propagation D_f d'un front de flamme dont la structure est *quasi* stationnaire :

$$D_f(P, T_f) = \text{constante} P^n \sqrt{T_f} e^{-T_{act}/T_f} . \quad (143)$$

En première approche, en considérant que la température de flamme dépend peu de la pression, on peut simplifier cette relation sous la forme (144) où A et n sont des constantes.

$$D_f(P) = AP^n \quad (144)$$

Afin d'accéder à la vitesse de réaction partout dans la zone de réaction, et non plus seulement au niveau du front de choc, il nous faut connaître l'expression de $D_f(P)$. Elle est obtenue par inversion des équations hydro-réactives spécialisées juste derrière le choc, dans un état indicé S , où la fraction volumique de solide vaut 1 ($\rho/\rho_r=1$) et où les réactions n'ont pas débuté ($Y_p=0$). Ainsi, dans cet état, la vitesse de déflagration peut s'exprimer directement à partir de la vitesse de réaction à l'état S :

$$D_f(P) = \frac{d_{eff}}{6} \left(\frac{dY_p}{dt} \right). \quad (145)$$

Or, nous avons vu au paragraphe IV.2.2.3 que la vitesse de réaction au choc pouvait être calculée à l'aide des coefficients du Pop-plot grâce à la relation (132).

On peut enfin noter une approche, à la fois complémentaire et novatrice, développée récemment pour évaluer la fonction $h(\alpha)$ [Basset, 2016]. Ces auteurs ont mis en place un dispositif expérimental complexe constitué de 186 « puits » de $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$, remplis chacun d'environ 18 μg de HMX micronisé possédant un diamètre moyen de 4 μm . Un laser permet de propulser des flyers en aluminium pouvant faire jusqu'à 75 μm d'épaisseur, et ainsi créer des chocs d'une durée de quelques ns dans les échantillons de HMX. Un spectromètre à 32 voies permet de mesurer l'évolution du flux thermique émis par rayonnement des produits de réaction pendant une centaine de μs avec une résolution de 2 ns, déterminée à l'aide d'un laser impulsionnel femto seconde. Une représentation schématique du dispositif expérimental est donnée sur la Figure 199. Dans l'hypothèse de corps gris, où l'émissivité est indépendante de la longueur d'onde, les auteurs peuvent remonter à la fraction volumique de la phase émissive, ici les produits de réaction. Ce type d'expérimentation pourrait être adapté, par exemple sur le lanceur à poudre ARES, afin de remonter à la fonction $h(\alpha)$. De plus, le modèle d'émissivité pourrait être amélioré *via* une approche de diffusion Rayleigh des particules de carbone, les gaz n'étant pas émissifs dans le domaine visible.

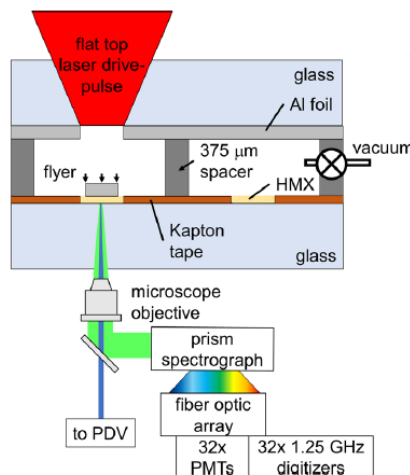


Figure 199 : Représentation schématique de la cible et du spectromètre de l'étude de [Basset, 2016]

IV.3.2 Résultats

A titre d'illustration, nous avons tracé sur la Figure 200, la fonction $h(\alpha)$ dans l'hypothèse où $v_p=v_r$ afin de simplifier la représentation ; on a donc $h(\alpha)=h(Y_p)$. Nous avons également ajouté la fonction topologique correspondant à des fronts de déflagration se propageant vers l'extérieur à partir de sites d'initiation ponctuels, ainsi que celle issue d'une modélisation de type Lee-Tarver établie pour de la Composition B-3 [Urtiew, 2008]. Rappelons que la fonction de croissance définie dans cette approche est associée à une fraction seuil, ici 0,7, au-delà de laquelle le terme de croissance est « désactivé ». On note que la fonction issue de la modélisation Lee-Tarver correspond plus à une représentation de croissance à partir de porosités ponctuelles. Ainsi la fonction $h(\alpha)$ est croissante au départ jusqu'à ce que les sphères se rejoignent. La surface de combustion décroît alors pour tendre vers 0. Dans notre représentation de croissance de fronts à partir de la surface de grains, la fonction $h(\alpha)$ est maximale au départ et décroît de façon

continue. On voit ainsi que la modélisation Lee-Tarver, dont les coefficients de la fonction topologique sont très souvent fixés, ne convient pas à représenter des déflagrations granulaires. Ces résultats montrent également l'intérêt d'identifier la fonction $h(\alpha)$ à partir d'expérimentations dédiées, comme celle de Basset.

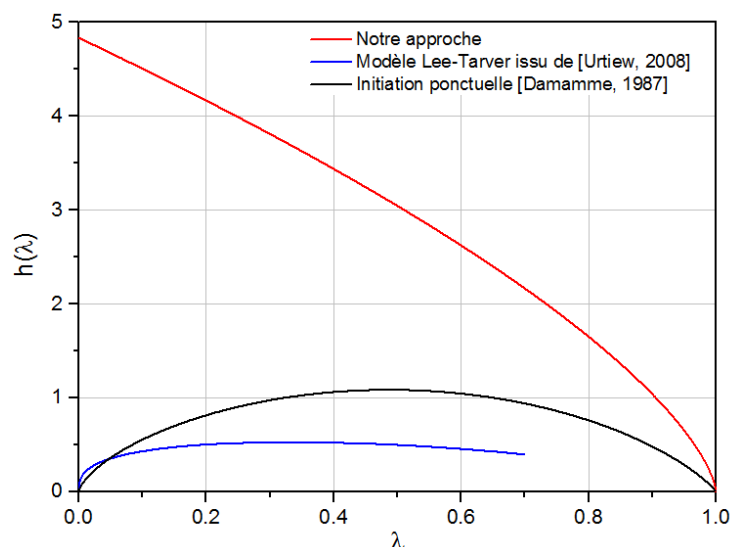


Figure 200 : Fonctions topologiques pour différentes approches de modélisation

Les vitesses de réaction au choc ont été calculées pour les compositions d'étude à partir de la méthode présentée dans le paragraphe IV.2.2.3, des données des équations d'état regroupées dans le Tableau 32 et le Tableau 34, ainsi qu'avec les coefficients des Pop-plots regroupés dans le Tableau 25. Ces résultats sont présentés sur la Figure 201. Nous avons également calculé, selon la même méthode, la vitesse de réaction au choc de la Composition B du LANL avec les données issues de [Dattelbaum, 2014]. Les calculs ont été réalisés jusqu'à des pressions de choc correspondant à des vitesses de l'onde de choc de 80 % de la vitesse de détonation établie. On peut noter les points suivants :

- concernant les hexolites, on retrouve bien les sensibilités respectives observées sur les diagrammes Pop-plot. La composition B du LANL présente une vitesse de réaction plus grande que celle de l'hexolite 2, elle-même supérieure à celle de l'hexolite 1. Quantitativement, si on regarde les valeurs à 6 GPa, pression de sollicitation représentative des différents essais Pop-plots réalisés sur ces différentes hexolites, la vitesse de réaction de la Composition B du LANL est 140 % supérieure à celle de l'hexolite 1 et celle de l'hexolite 2, 30 % plus grande que celle de cette même hexolite 1 ;
- concernant les ontalites, les vitesses de réaction au choc calculées pour les ontalites 1 et 2 sont très proches, celle de l'ontalite 2 étant très légèrement supérieure, observation qui est concordante avec la plus grande sensibilité de cette dernière ;
- si on compare enfin les hexolites et les ontalites, on retrouve les très grands écarts de sensibilité qui existent entre ces deux familles d'explosifs coulés-fondus. Pour des pressions de l'ordre de 12 GPa, les vitesses de réaction au choc des hexolites sont de l'ordre $1 \mu\text{s}^{-1}$ alors que pour les ontalites elles sont *quasi* nulles pour de telles pressions.

Approche globale

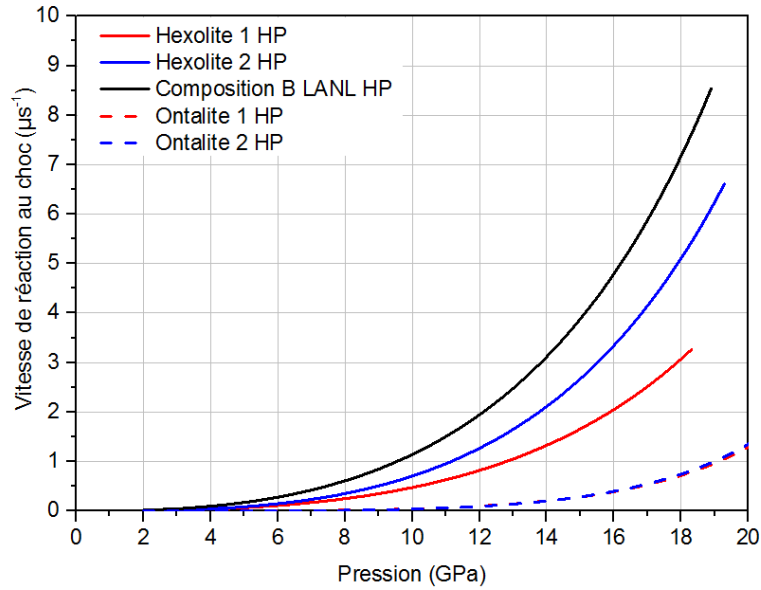


Figure 201 : Vitesse de réaction au choc pour les compositions d'étude

Une fois les vitesses de réaction au choc calculées, et connaissant la taille des grains effectifs dans les différents explosifs coulés-fondus, nous pouvons déterminer les vitesses de déflagration effectives dans l'hexolite et l'ontalite, à partir de la relation (145). Celle de l'hexolite est présentée sur la Figure 202, sur laquelle sont également données les vitesses de déflagration du RDX et de la Composition B mesurées en cellule à enclumes de diamant présentées au paragraphe II.8.

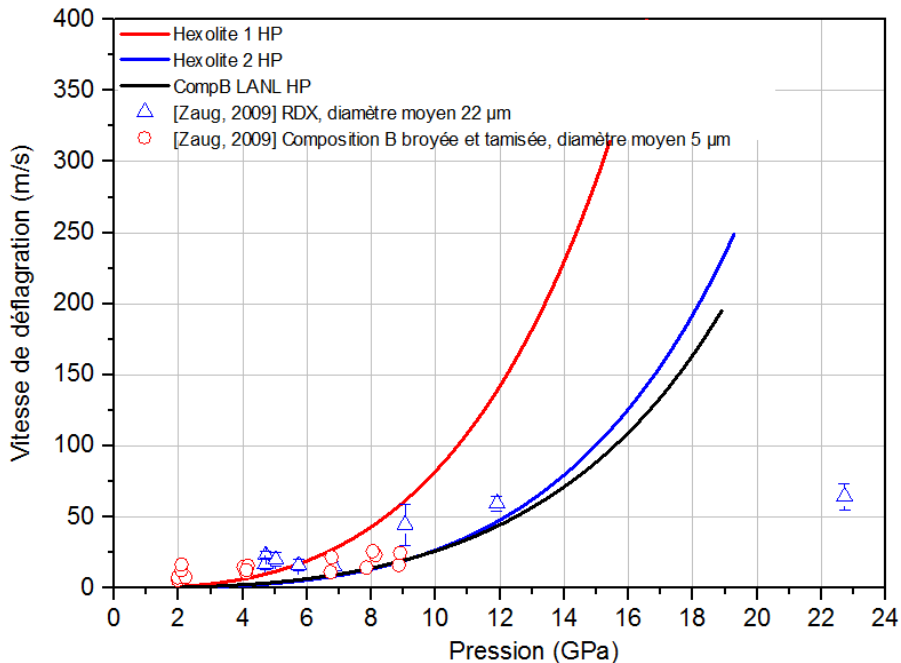


Figure 202 : Vitesse de déflagration calculée dans les hexolites et comparaison avec des données expérimentales

Si on considère les résultats du calcul, on note que si les vitesses de déflagration calculées pour l'hexolite 2 et la Composition B du LANL sont assez proches, il existe un écart très

important, avec celle de l'hexolite 1, qui est de l'ordre de 170 % supérieure aux deux autres. Or, il est légitime de penser que la vitesse de déflagration est un paramètre intrinsèque du RDX, et ne dépend pas de sa granulométrie ou de sa formulation. Si on compare les résultats des calculs avec les vitesses mesurées en cellule à enclumes de diamant, on note qu'à basse pression, les données expérimentales sont supérieures aux calculs. A plus haute pression, à partir de 9 à 12 GPa, la vitesse de déflagration calculée devient très supérieure aux vitesses mesurées.

Les vitesses de déflagration dans l'ontalite sont données sur la Figure 203. Il n'existe malheureusement aucune donnée expérimentale de vitesse de déflagration pour cet explosif. A titre de comparaison, nous avons néanmoins ajouté les vitesses mesurées sur le TATB. En effet, la sensibilité et les propriétés détoniques de ces deux explosifs sont proches. Comme pour l'hexolite, la vitesse de déflagration calculée pour l'ontalite semble être du bon ordre de grandeur à basse pression, jusqu'à environ 13 GPa. Pour des pressions supérieures, elle devient très grande, supérieure à 100 m/s à 19 GPa.

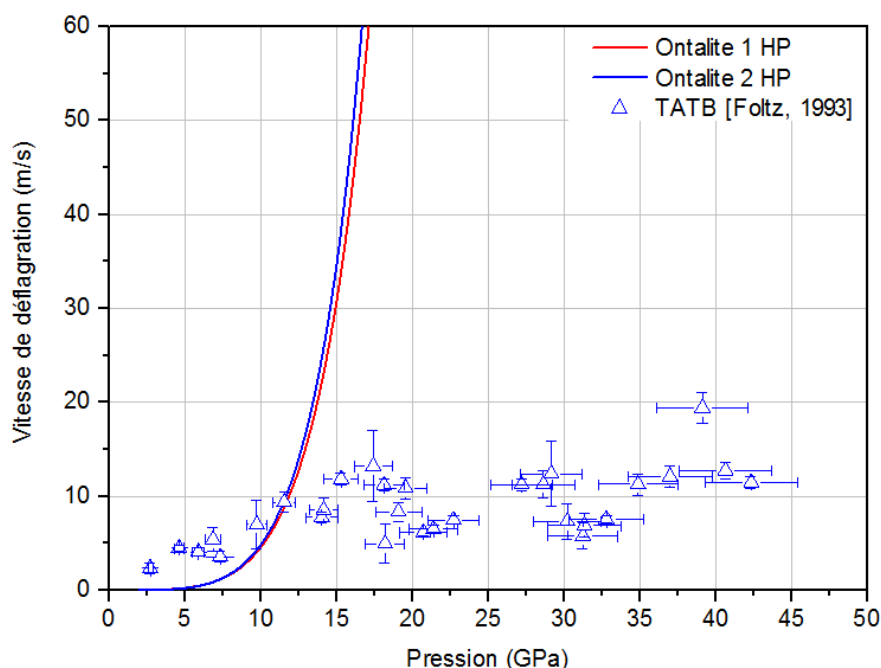


Figure 203 : Vitesse de déflagration calculée dans les ontalites et comparaison avec les données expérimentales du TATB

IV.3.3 Discussions

Des comportements très semblables ont également été observés pour le HMX. Des travaux menés en parallèle de cette étude sur un explosif composite à base de HMX ont permis de déterminer, selon la même méthode inverse que celle présentée dans les paragraphes précédents, la vitesse de déflagration du HMX [Baudin, 2015]. Les résultats sont donnés sur la Figure 204. Nous avons également ajouté sur cette figure les données expérimentales présentées au paragraphe II.8, mais aussi des données issues d'autres méthodes de calcul :

- en 2003, J.E. Reaugh propose des premiers calculs de la vitesse de déflagration du HMX à l'aide de simulations numériques directes, réalisées en ALE-3D (Arbitrary Lagrangian Eulerian) et d'un schéma réactionnel en trois étapes [Reaugh, 2003]. Trois ans plus tard, l'approche est améliorée, une étape est

Approche globale

ajoutée au mécanisme réactionnel et des simulations numériques multi-échelles sont réalisées sur un assemblage bimodal de grains de HMX [Reaugh, 2006] ;

- en 2011, C.A. Handley propose un nouveau calcul de vitesse de déflagration dans sa thèse [Handley, 2011]. Il s'agit là aussi de simulations numériques directes, mais en considérant une unique loi d'Arrhenius comme vitesse de réaction ;
- enfin en 2012, R. Menikoff effectue lui aussi des calculs de vitesse de déflagration du HMX [Menikoff, 2012-b]. Il ne s'agit plus de simulations numériques directes, mais d'une résolution des équations de l'hydrodynamique par une méthode de perturbation. L'auteur montre que la vitesse de déflagration dépend peu de la pression.

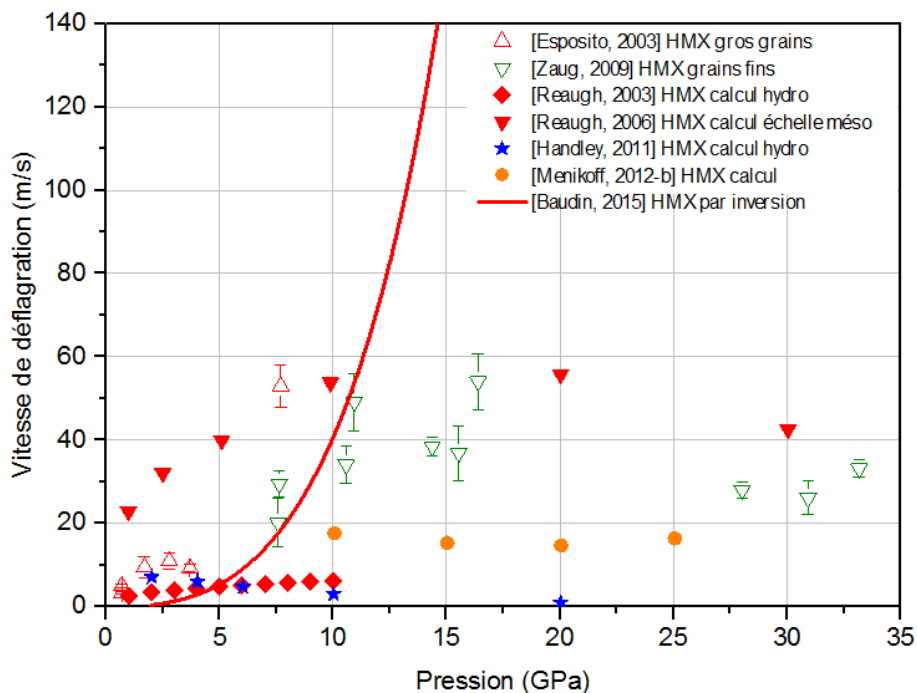


Figure 204 : Vitesse de déflagration calculée pour le HMX dans un explosif composite et comparaison avec des données expérimentales et d'autres méthodes de calcul

Les résultats issus des différentes méthodes de calculs sont globalement cohérents entre eux, même s'il existe des écarts. Néanmoins, ces écarts sont compréhensibles étant donné que, quelle que soit l'approche, la vitesse de déflagration dépend grandement des propriétés thermomécaniques de l'explosif non réagi, des produits de réaction et du mécanisme réactionnel. Aussi, comme cela a été noté dans [Handley, 2011], de tels calculs sont plus destinés à donner des ordres de grandeur et des tendances d'évolution que des valeurs chiffrées précises. Quoiqu'il en soit, ces différentes approches de calcul sont qualitativement en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus en cellule à enclumes de diamant.

En ce qui concerne les résultats obtenus par inversion à partir des données de Pop-plot sur un explosif composite, on retrouve les tendances observées sur les hexolites et les ontalites : la vitesse de déflagration calculée semble anormalement élevée à haute pression. Cependant pour obtenir ces résultats, nous avons fait une hypothèse forte, à savoir que la surface totale d'initiation correspond à celle des interfaces de l'explosif dans son état initial. Cela revient à supposer que les grains restent intègres (taille et forme initiales) derrière l'onde de choc. *Contrario*, on peut supposer que les grains sont fracturés et que le nombre de points chauds potentiels est plus important que le nombre de grains. Des études réalisées par C. Loupias et

B. Gimenez [Loupias, 1986] sur un explosif composite à base d'octogène ont d'ailleurs montré que lors d'un essai d'impact plan en dessous du seuil de réaction (par exemple 2,5 kbar) et après récupération de l'échantillon en piégeant les détonés latérales, les grains d'octogène sont fracturés, comme on peut le voir sur la Figure 205.

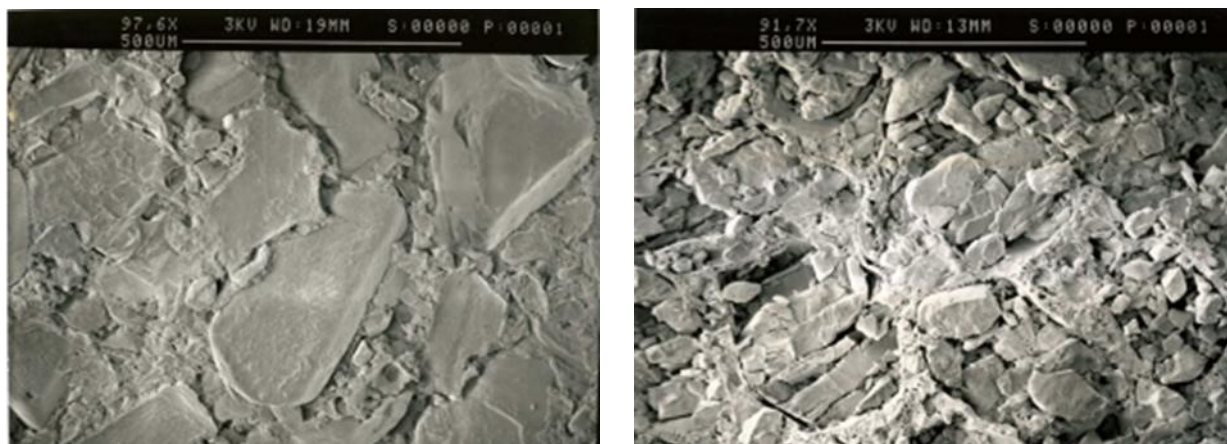


Figure 205 : Observations microscopiques d'un explosif composite à base d'octogène. Etat initial (à gauche) et après un impact à 2,5 kbar (à droite)

On peut également noter la publication récente d'une étude très complète sur l'initiation par choc d'un cristal de HMX par R. Austin *et al.* [Austin, 2015]. Dans ces travaux, les auteurs ont réalisé des simulations numériques directes en prenant en compte un grand nombre de phénomènes, comme le comportement thermo-élasto-viscoplastique du HMX, ou la fusion de la phase solide, notamment à l'aide d'un couplage thermo-chimique avec Cheetah. Les résultats très intéressants montrent qu'un défaut de petite taille, ici une porosité de l'ordre du micron, peut entraîner la formation d'une zone d'échauffement plus étendue que la seule porosité, par la fissuration du cristal de HMX le long de bandes de cisaillement au niveau desquelles le HMX est sous forme liquide, comme on peut le voir sur la Figure 206.

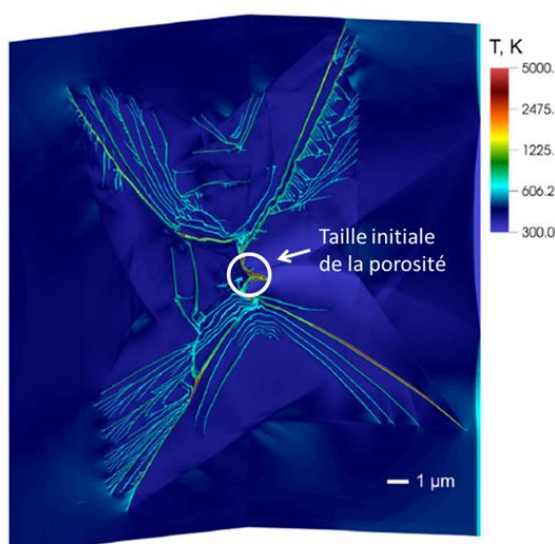


Figure 206 : Champ de température dans un cristal de HMX, mise en évidence de la formation de points chauds le long des bandes de cisaillement [Austin, 2015]

Ces différentes observations nous ont amenés à envisager une seconde approche de modélisation.

IV.3.4 Seconde approche de modélisation

Les observations microscopiques réalisées après fracturation par Loupias semblent montrer que les fasciés de rupture forment des grains *quasi* parallélépipédiques. Ainsi, on peut reprendre la démarche présentée en Annexe V, mais en considérant des grains cubiques d'arête a . Les mesures de vitesse de déflagration en enclumes de diamant, et les calculs théoriques disponibles dans la littérature, semblent montrer que la vitesse de déflagration dépend en fait assez peu de la pression. On peut alors choisir une valeur moyenne $\overline{D_f}$ pour ce paramètre et considérer que c'est le paramètre a qui varie avec la pression, diminuant sous l'effet de la fracturation lorsque celle-ci augmente. La vitesse de réaction peut alors s'exprimer à l'aide de la relation (146).

$$\frac{dY_p}{dt} = \frac{6}{a} \left[(1 - Y_p) \frac{\rho}{\rho_s} \right] \overline{D_f} \quad (146)$$

De la même manière que ce qui a été présenté pour la vitesse de déflagration au paragraphe précédent, on peut, connaissant la vitesse de réaction au choc, calculer la variation du paramètre a en fonction de la pression à l'aide de la formule (147).

$$a = \frac{6\overline{D_f}}{\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_s} \quad (147)$$

Afin d'évaluer une loi de fracturation, nous avons fixé une valeur de 18 m/s pour la vitesse de déflagration pour l'hexolite, choisie à partir des résultats expérimentaux en cellule à enclumes de diamant, et de 10 m/s pour l'ontalite, par analogie avec les résultats disponibles pour le TATB. Les arêtes des grains fracturés en fonction de la pression sont données sur la Figure 207. Nous y avons également ajouté les diamètres effectifs initiaux des grains non fragmentés.

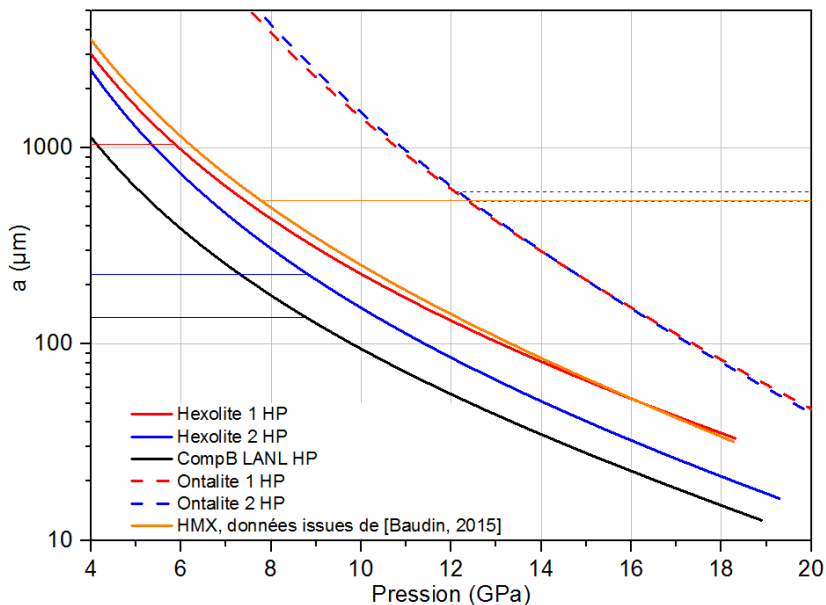


Figure 207 : Dimension de la taille des grains obtenus par fragmentation dynamique en fonction de la pression en considérant des grains cubiques

Pour les différentes hexolites, les diamètres effectifs initiaux correspondent à des pressions qui sont bien supérieures au seuil de réaction macroscopique. Il est difficile d'interpréter ces données, mais si l'hypothèse qui stipule que la vitesse de déflagration ne dépend pas de la pression est vérifiée, cela signifie que pour l'hexolite 1, toutes les interfaces ne sont pas activées en dessous de 5,8 GPa et qu'ensuite, pour des pressions supérieures, des surfaces issues de la fracturation sont également initiées. Pour l'hexolite 2 et la Composition B du LANL, ce seuil semble se situer aux alentours de 8,8 GPa. Ces conclusions ne sont pas en accord avec les observations que l'on peut tirer des observations microtomographiques présentées au paragraphe II.9.2. En effet, les grains de RDX de l'hexolite 1 présentent des surfaces bien plus lisses, et semble-t-il présentant moins de défauts, que ceux de l'hexolite 2. Il serait donc légitime de s'attendre à ce que la surface de ces derniers soit plus « susceptible » d'être le départ d'un front de déflagration que celle de grains lisses.

Les observations sur le composite au HMX sont tout aussi difficiles à expliquer, le diamètre effectif initial correspondant là aussi à une pression très supérieure au seuil de réaction. Seuls les résultats sur les ontalites semblent logiques. En effet, le diamètre effectif initial correspond à des pressions de l'ordre de 12 GPa, ce qui est cohérent avec ce que pourrait être le seuil de réaction pour ce type de composition.

Ainsi, si la considération de la fracturation sous choc semble être intéressante, surtout pour les explosifs très insensibles comme l'ontalite, pour lesquels les pressions de choc mises en jeu lors du phénomène de TCD sont très élevées, il paraît hasardeux d'en tirer des conclusions sans une étude approfondie de deux paramètres essentiels :

- une évaluation de la loi de fracturation en dessous du seuil de réaction. Il serait intéressant de réaliser, sur les hexolites et les ontalites, des expérimentations similaires à celles présentées dans [Loupas, 1986]. Des approches développées pour l'endommagement des charges explosives à l'intérieur des propergols solides pourraient être une base à cette étude de la fracturation [Dienes, 2006]. Une compétence existe au CEA Gramat sur ces questions, notamment sur l'étude de la microstructure après impact et récupération des échantillons [Lefrançois, 2002]. De tels résultats permettraient de s'assurer que le phénomène de fracturation/fissuration dont nous supposons l'existence est bien présent sous choc, mais également d'évaluer une loi de fracturation. Les différences de réactivité observées entre des explosifs sains et des explosifs dont les grains ont été endommagés lors du processus de fabrication semblent également conforter l'hypothèse de l'influence de l'augmentation de la surface spécifique pouvant générer des points chauds lors de la fracturation/fissuration [Lefrançois, 1998] ;
- la détermination de la vitesse de déflagration. Deux pistes complémentaires sont envisageables ; premièrement, réaliser des mesures de vitesse de déflagration en cellule à enclumes de diamant sur les explosifs pour lesquels aucune donnée n'est disponible dans la littérature, principalement l'ONTA et le TNT ; deuxièmement, développer l'approche théorique de calcul de cette vitesse de déflagration, en se basant sur l'approche de Menikoff qui semble intéressante [Menikoff, 2012-b]. Dans ces travaux, l'auteur note que la vitesse de déflagration dépend assez peu de la pression mais plutôt de la conductivité thermique, sans pour autant définir clairement quelle valeur de conductivité thermique est à considérer pour le calcul. Baudin a développé cette approche en déterminant la conductivité thermique globale, incluant l'influence des transferts radiatifs. En considérant que les grains d'explosif sont un milieu absorbant et optiquement épais, l'approximation de

Utilisation complète du diagramme de marche

Rosseland permet d'introduire une conduction radiative de formulation similaire à celle de la conduction moléculaire de la chaleur. La conductivité radiative, notée k_R , se calcule alors à partir des spectres d'absorption de l'explosif considéré et s'ajoute à la conductivité moléculaire habituelle k_M . Le calcul de la conductivité thermique du HMX est donné sur la Figure 208 à titre d'exemple. Cette méthode de calcul pourra être adaptée au RDX et à l'ONTA, ainsi qu'éventuellement au TNT, en mesurant les spectres d'absorption de ces différentes molécules. L'une des difficultés de cette approche est la connaissance de la loi d'Arrhenius pilotant la déflagration à l'échelle locale. En effet, comme nous le verrons au paragraphe IV.5, les mécanismes réactionnels sont très mal connus dans les gammes de pression et de température mises en jeu dans le phénomène de TCD.

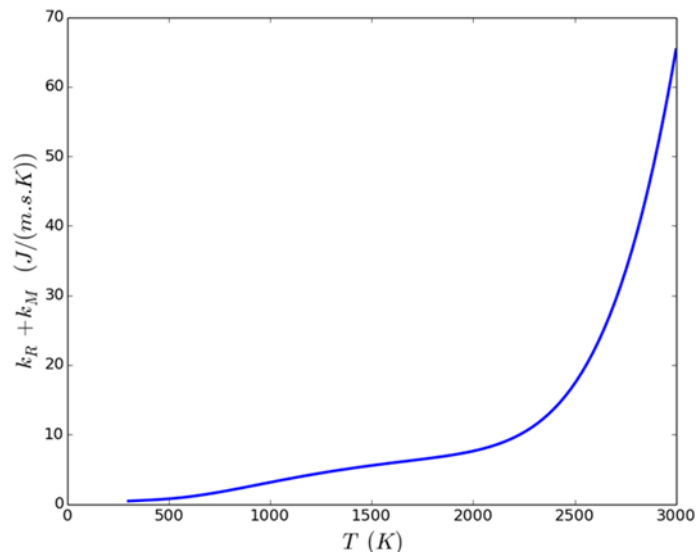


Figure 208 : Calcul de la conductivité thermique pour un explosif composite à base de HMX dans le cadre de l'hypothèse de Rosseland [Baudin, 2015]

C'est pour cette raison que nous avons choisi de nous orienter vers l'approche de modélisation plus « classique » présentée dans le paragraphe IV.3.1.

IV.4 Utilisation complète du diagramme de marche

Comme nous l'avons évoqué au paragraphe IV.2.2.3, considérant l'hypothèse de courbe unique d'amorçage, il est légitime d'envisager de calculer la cinétique à l'aide d'un seul diagramme de marche complet, correspondant à un tir réalisé à basse pression. En recentrant ce diagramme de marche à la profondeur de transition à la détonation, on peut fixer un nouveau « point de départ » du diagramme de marche. Cette vitesse de choc initiale correspond à une pression d'impact déterminée à partir de la polaire de choc. On peut ensuite déterminer la nouvelle profondeur de transition à la détonation comme l'écart de position entre ce nouveau point de départ et la détonation établie. Cette démarche est représentée sur la Figure 209, en utilisant le tir CA15110, correspondant au plus bas niveau d'impact sur l'hexolite 2.

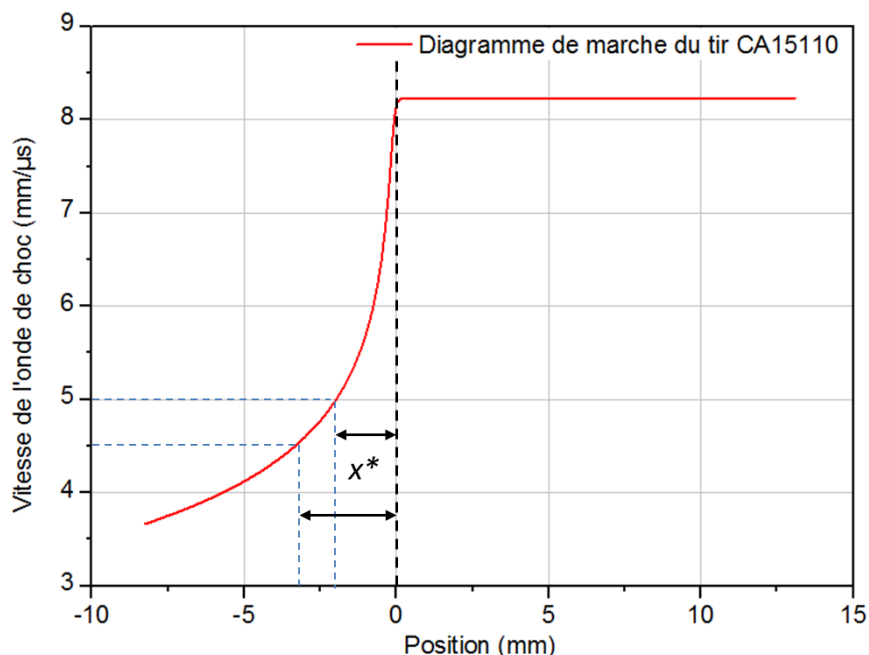


Figure 209 : Détermination de nouvelles profondeurs de transition à la détonation à partir d'un seul diagramme de marche

Nous avons effectué cette démarche sur les hexolites 1 et 2. Les nouveaux points de pop-plot ainsi calculés sont donnés sur la Figure 210. Nous y avons également ajouté la pente universelle des pop-plots déterminée par Cooper [Cooper, 1993], que nous avons décalée pour plus de lisibilité sur la figure. On note des écarts très importants entre les nouveaux points calculés à partir d'un unique diagramme de marche et les autres points expérimentaux. Cela peut être expliqué par l'incohérence qui peut exister entre les vitesses de choc initiales, déterminées à partir de la méthode de dépouillement présentée au paragraphe III.3.2.4, et celles calculées à partir de la polaire de choc. Ces écarts peuvent être dus principalement à deux choses :

- une polaire de choc inexacte. Il est possible que les polaires de choc calculées pour les différentes compositions soient éloignées de la vérité. Néanmoins, comme nous l'avons vu au paragraphe III.3.3.1, ces polaires semblent en bon accord avec les données de la littérature, ainsi qu'avec les résultats expérimentaux issus des mesures de pression à l'interface. Ce qui nous pousse à nous tourner vers la seconde explication ;
- une erreur dans la détermination de la vitesse de choc initiale. En effet, nous avons vu, à la lumière des résultats issus du radio-interféromètre présentés au paragraphe III.4.1.3, que la méthode de dépouillement utilisée pour évaluer la profondeur de transition à la détonation permettait d'établir des diagrammes de marche cohérents avec les résultats du RIF dans la zone de transition. Néanmoins, les résultats du RIF n'étant pas exploitables dans les moments juste après l'impact, la validation du diagramme de marche établi par la méthode de Hill et Gustavsen est difficile à ces instants. De plus, les aiguilles de chronométrie permettant d'évaluer la vitesse de choc initiale sont celles situées sur les diamètres du coin les plus importants, et donc celles qui sont le plus influencées par le tilt du projectile.

Utilisation complète du diagramme de marche

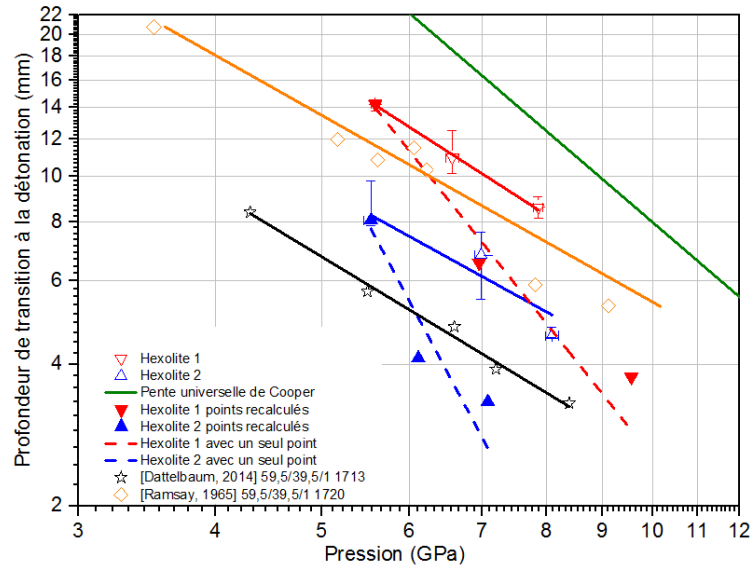


Figure 210 : Nouveaux points de pop-plot calculés pour les hexolites

Ainsi, n'utiliser qu'un seul diagramme de marche pour établir une cinétique complète paraît, à l'heure actuelle, hasardeux, sans avoir validé au préalable les polaires de choc sur des expérimentations dédiées. Il serait également envisageable d'améliorer la configuration expérimentale du pop-plot afin d'avoir une meilleure résolution spatiale du début du diagramme de marche.

En ce qui concerne la pente universelle de Cooper, on note que les pentes des pop-plots de nos hexolites, ainsi que celles de la littérature, sont assez différentes de celle de Cooper. A titre de comparaison, les vitesses de réaction au choc calculées pour l'hexolite 1 à partir des nouveaux points de pop-plots et de la pente de Cooper sont données sur la Figure 211. Les écarts sont importants, même s'il est difficile d'évaluer leur influence sur un calcul complet à l'heure actuelle. Une fois intégré dans Ouranos, le calcul des expérimentations d'impacts non soutenus permettra de déterminer les représentations les plus pertinentes.

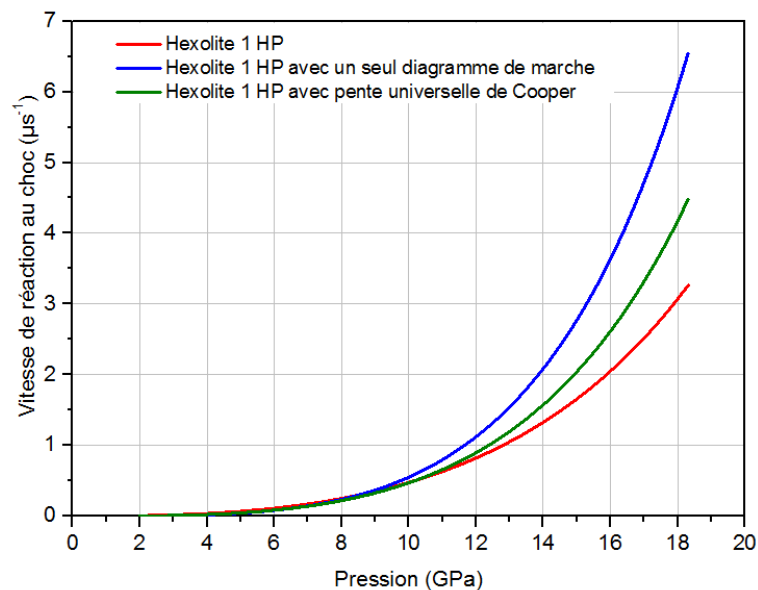


Figure 211 : Vitesse de réaction au choc de l'hexolite 1, calculée avec différentes relations de pop-plot

IV.5 Approche thermocinétique

IV.5.1 Généralités

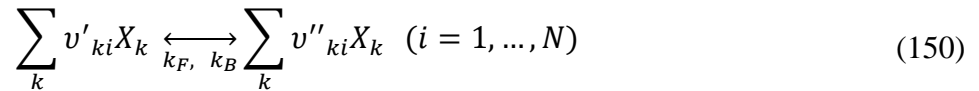
Lorsque l'on considère une réaction chimique en phase gazeuse, il est courant d'établir la vitesse globale de la réaction en passant par l'écriture d'un mécanisme cinétique détaillé. Partant des espèces initialement présentes dans le milieu réactif initial, cela consiste à tenter de déterminer toutes les réactions chimiques élémentaires pouvant avoir lieu entre ces espèces, puis entre les différentes espèces, nommées intermédiaires réactionnels, formées lors des étapes réactionnelles successives. Pour une molécule complexe, cela peut conduire à l'écriture d'un mécanisme pouvant contenir plusieurs centaines d'espèces et plusieurs milliers de réactions élémentaires écrites sous la forme (148).



L'objectif est ensuite de déterminer des vitesses de réaction pour chacune de ces réactions élémentaires, afin de déterminer la vitesse de réaction globale permettant de passer des espèces initialement présentes aux produits de réaction finaux. Il est habituel de représenter l'évolution des réactions en milieux gazeux par les concentrations molaires $[X_k]$ de chaque espèce chimique en présence. Les concentrations molaires sont reliées aux fractions massiques Y_k par la relation :

$$[X_k] = \rho \frac{Y_k}{M_k} \quad (149)$$

où ρ et M_k sont respectivement la masse volumique du mélange de gaz et la masse molaire de l'espèce gazeuse k . La formulation générale de N réactions chimiques élémentaires réversibles ou irréversibles s'écrit :



où v_{ki} sont les coefficients stœchiométriques et X_k la formule de l'espèce chimique k intervenant dans la $i^{\text{ème}}$ réaction chimique.

La vitesse de production molaire de la $k^{\text{ème}}$ espèce chimique peut être écrite comme la somme des contributions q_i de chacune des N réactions élémentaires sous la forme (151).

$$\dot{\omega}_k = \frac{d[X_k]}{dt} = \frac{\rho}{M_k} \frac{dY_k}{dt} + \frac{Y_k}{M_k} \frac{d\rho}{dt} = \sum_{i=1}^N (v''_{ki} - v'_{ki}) q_i \quad (151)$$

La contribution q_i de la $i^{\text{ème}}$ réaction chimique est la somme des contributions dans les sens direct et indirect :

$$q_i = k_{Fi} \prod_k [X_k]^{v'_{ki}} - k_{Bi} \prod_k [X_k]^{v''_{ki}} \quad (152)$$

La constante de vitesse k_{Fi} dans le sens direct de la $i^{\text{ème}}$ réaction est une loi d'Arrhenius, définie à partir des constantes A_i , β_i , et de la température d'activation T_{ai} :

$$k_{Fi} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(-\frac{T_{ai}}{T}\right). \quad (153)$$

Dans le sens indirect, elle se met sous la forme :

$$k_{Bi} = K_{Ci} k_{Fi} \quad \text{où} \quad K_{Ci} = \prod_k [X_k^{eq}]^{v''_{ki} - v'_{ki}} \quad (154)$$

les $[X_k^{eq}]$ étant les concentrations molaires à l'équilibre à la température T et à la pression P .

Jusqu'à des pressions de quelques dizaines de bars, les gaz et leur mélange peuvent être considérés parfaits et représentés par les équations d'état données par la relation (155).

$$P = \rho r T; \quad e = \sum_{k=1}^N Y_k e_k(T); \quad h = \sum_{k=1}^N Y_k h_k(T), \quad (155)$$

avec $r=R/M$, R étant la constante des gaz parfaits et M la masse molaire. Les énergies internes et les enthalpies se calculent à partir des capacités calorifiques à volume et à pression constants :

$$e_k(T) = e_{k0} + \int_{T_0}^T c_{vk}(T) dt, \quad (156)$$

$$h_k(T) = h_{k0} + \int_{T_0}^T c_{pk}(T) dt. \quad (157)$$

Dans le cas de gaz parfaits, le coefficient K_{Ci} de la relation (154) peut s'exprimer à l'aide de la relation (158).

$$K_{Ci} = K_{Pi} \left(\frac{P_0}{RT}\right)^{\sum_k v''_{ki} - v'_{ki}} \quad \text{avec} \quad K_{Pi} = \exp\left(\frac{-\sum_k (v''_{ki} - v'_{ki}) [h_k(P_0, T) - T s_k(P_0, T)]}{RT}\right) \quad (158)$$

Cependant, l'utilisation d'une cinétique détaillée comprenant plusieurs milliers de réactions n'est souvent pas envisageable. L'étape suivante est donc de réduire le mécanisme à un nombre « acceptable » de réactions élémentaires, en éliminant celles que l'on estime ne pas avoir d'influence sur la cinétique globale dans certaines conditions réactionnelles (durée de vie d'un intermédiaire réactionnel négligeable, réaction élémentaire considérée comme instantanée...).

Dans le cadre de cette étude, nous avons réalisé des calculs à l'aide du logiciel Chemkin [Reaction-Design, 2003]. Plusieurs types de données sont nécessaires.

- les données thermodynamiques

Ces données sont nécessaires pour chaque espèce, notamment pour le calcul de l'enthalpie des réactions, ainsi que pour celui des constantes de vitesse des réactions inverses, définies par la relation (154). Dans Chemkin, ce sont les données à l'état standard qui sont renseignées et elles sont utilisées sous la forme des polynômes de Gordon et MC Bride [Gordon, 1971], donnés par les relations (159) à (161), à partir de deux jeux de sept coefficients. Le

premier est utilisé pour les basses températures, le second pour les hautes températures, la frontière se situant en général entre 1000 et 1500 K.

$$\frac{C_{pk}^0}{R} = a_{1k} + a_{2k}T_k + a_{3k}T_k^2 + a_{4k}T_k^3 + a_{5k}T_k^4 \quad (159)$$

$$\frac{H_k^0}{RT_k} = a_{1k} + \frac{a_{2k}}{2}T_k + \frac{a_{3k}}{3}T_k^2 + \frac{a_{4k}}{4}T_k^3 + \frac{a_{5k}}{5}T_k^4 + \frac{a_{6k}}{T_k} \quad (160)$$

$$\frac{S_k^0}{R} = a_{1k}\ln T_k + a_{2k}T_k + \frac{a_{3k}}{2}T_k^2 + \frac{a_{4k}}{3}T_k^3 + \frac{a_{5k}}{4}T_k^4 + a_{7k} \quad (161)$$

Pour de nombreuses espèces en phase gazeuse, ces données thermodynamiques peuvent être trouvées dans différentes tables comme les tables JANAF [Chase, 1985], celles de Burcat [Burcat, 2005], ou encore les tables GRI-Mech 3.0 [GRI-Mech]. Lors de l'écriture de nouveaux mécanismes, les données pour les intermédiaires réactionnels ne sont généralement pas présentes dans les tables. Il faut alors les mesurer, ou les calculer, par exemple à l'aide de méthodes de calculs *ab initio* comme celles développées dans [Osmont, 2007].

- les constantes de vitesse

Les constantes de vitesse des réactions élémentaires sont données par des lois d'Arrhenius sous la forme donnée par la relation (153). Pour les réactions élémentaires qui mettent en jeu de petites molécules ou radicaux, ces paramètres peuvent être trouvés dans différentes bases de données qui sont rappelées dans [Demenay, 2016]. Encore une fois, lors de la création de nouveaux mécanismes, les constantes de vitesse ne sont généralement pas disponibles. S'il n'est pas possible de les mesurer, il est alors nécessaire de les estimer, par exemple par analogie avec des réactions élémentaires similaires. L'une de ces méthodes est présentée dans [Demenay, 2016].

- les données de transport

Dans certains cas, comme par exemple pour calculer une vitesse de flamme, il est nécessaire de renseigner les données de transport, afin de pouvoir accéder à la viscosité, à la conductivité thermique et aux coefficients de diffusion moléculaire et thermique. N'ayant pas réalisé ce type de calcul, nous ne donnerons pas plus dans le détail ici, mais une explication détaillée peut être trouvée dans [Gasnot, 2000].

IV.5.2 Thermocinétique des explosifs

En 2016, A. Demenay a effectué une thèse dont une partie portait sur la thermocinétique et les mécanismes réactionnels des matériaux énergétiques [Demenay, 2016]. On pourra s'y reporter pour trouver une liste des mécanismes disponibles dans la littérature. Rappelons ici que depuis une vingtaine d'années, les études tournées vers la combustion des matériaux énergétiques ont pris un essor important. Aujourd'hui, l'augmentation très rapide des puissances de calcul disponibles, le développement de la chimie quantique, et l'amélioration des techniques expérimentales, laissent espérer que les modèles cinétiques détaillés pourront venir prendre la place des approches plus globales. Néanmoins, l'immense majorité des études qui sont réalisées dans ce cadre le sont dans le domaine des propergols. Ainsi, on peut retrouver dans [Beckstead, 2007], une revue très complète des études liées aux matériaux énergétiques, regroupant les nitramines qui ont déjà été évoquées dans ce mémoire (RDX et HMX) mais également d'autres familles de composés utilisés dans les propergols : la nitroglycérine, le nitrate et le perchlorate

d'ammonium, l'ammonium dinitramide, le 1,2,4-butanetriol trinitrate (BTTN) ou le metriol trinitrate (TMETN).

IV.5.2.1 Nitramines

Les études disponibles dans la littérature ont été menées parallèlement sur le RDX et le HMX qui sont deux molécules très semblables et qui sont couramment utilisées comme charges dans les propergols. Le premier à avoir proposé un mécanisme détaillé pour le RDX est C. Melius en 1990 [Melius, 1990]. Ce premier mécanisme, constitué de 62 espèces et 310 réactions, qui, une fois réduit à 38 espèces et 158 réactions, est utilisé pour calculer des délais d'auto-inflammation, ainsi que des profils de température et de concentration d'espèces dans une flamme [Melius, 1990-b]. Cependant, aucune comparaison expérience-calcul n'est disponible. Ce mécanisme a par la suite été amélioré par R.F. Yetter *et al.* [Yetter, 1995] qui ont conservé le chemin réactionnel initial et rajouté quelques réactions secondaires pour aboutir à un mécanisme de 38 espèces et 178 réactions. Ces premières approches ont par la suite été couplées à des modèles de changement de phase solide \rightarrow gaz afin de calculer des vitesses de combustion de propergols, avec cette fois-ci de bons accords entre les calculs et les résultats expérimentaux [Liau, 1995], [Prasad, 1996]. Ces études fondatrices ont par la suite donné naissance à trois mécanismes principaux pour le RDX.

En 2001, N.E. Ermolin et V.E. Zarko ont fait une étude poussée des études existantes à cette date [Ermolin, 2001]. Ils ont noté que les comparaisons expériences-calculs au niveau des vitesses de flamme sont globalement bonnes, mais que ce résultat n'est, en soit, pas suffisant, car ce paramètre n'est que peu dépendant du mécanisme réactionnel détaillé. Par ailleurs, les autres données expérimentales disponibles, comme la température de flamme, sont extrêmement dispersées, ce qui rend difficile la validation de l'une ou l'autre des approches théoriques à partir de ces dernières. Ils ont proposé un nouveau mécanisme réactionnel à 43 espèces et 263 réactions, qu'ils ont couplé à une modélisation monodimensionnelle de la flamme, prenant notamment en compte le transfert radiatif depuis les produits de réaction. L'une des conclusions de cette étude est qu'il est absolument nécessaire d'améliorer les techniques expérimentales de mesure de concentration des espèces formées lors de la combustion. En effet, le mécanisme montre que le chemin réactionnel, dès la première étape, dépend grandement de la température et de la pression. Pour valider cette observation, les auteurs ont insisté sur l'importance de pouvoir détecter les espèces représentatives des différents chemins réactionnels. Dans une deuxième étude, le mécanisme est réduit à seulement 29 espèces et 83 réactions [Ermolin, 2001-b]. Celui-ci permet toujours de retrouver les observations expérimentales, mais fait perdre une grande partie du pouvoir prédictif d'une telle approche. Ce mécanisme en phase gazeuse est toujours utilisé aujourd'hui, par exemple pour traiter la décomposition thermique de la Composition B dans le cadre de la démilitarisation des munitions [Kim, 2016]. Dans ce type d'étude, le mécanisme est associé à une modélisation complexe, qui prend en compte les phénomènes de fusion et d'évaporation, ainsi que des réactions de décomposition en phase liquide, comme on peut le voir sur la Figure 212.

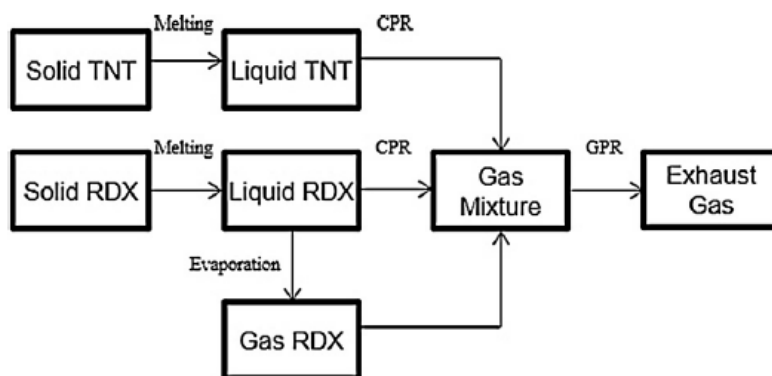


Figure 212 : Schéma de décomposition thermique de la Composition B [Kim, 2016]

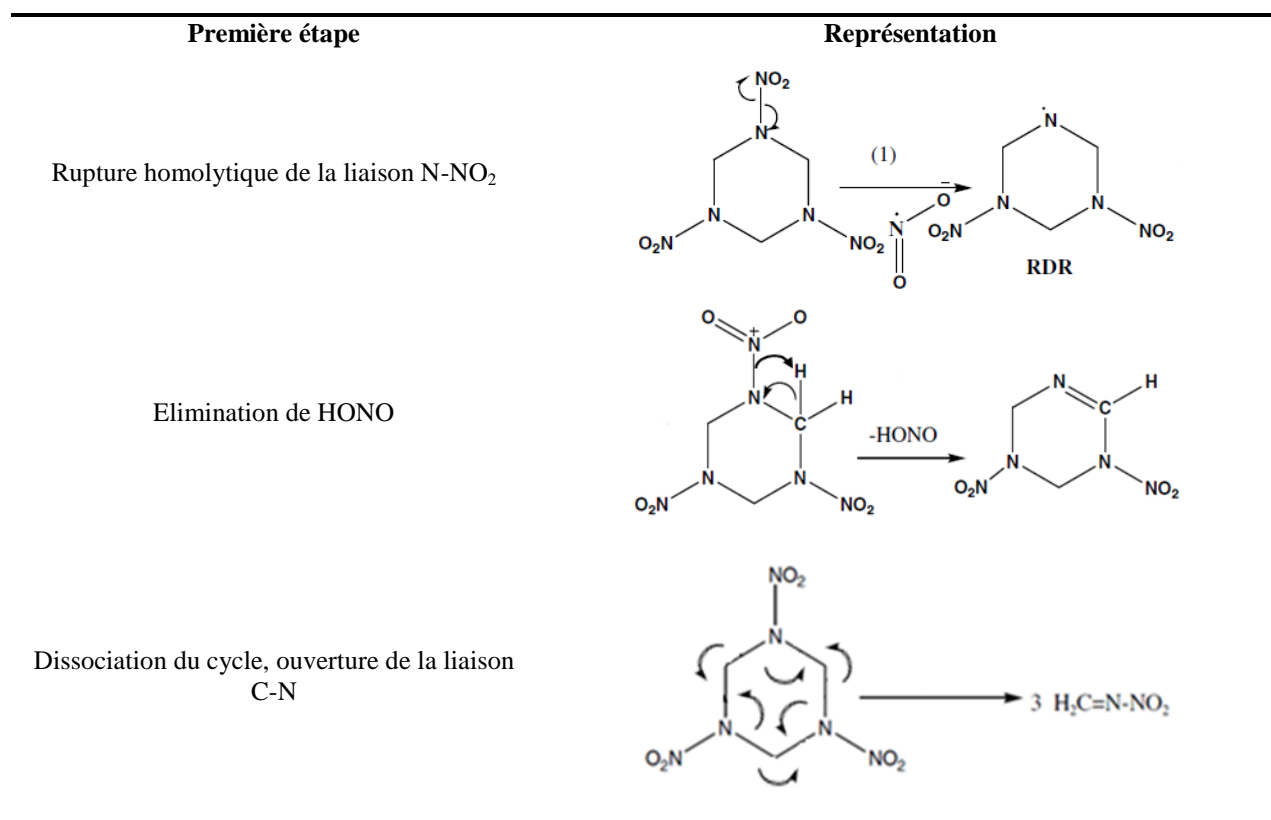
Le deuxième développement est celui de M.W. Beckstead *et al.*, obtenu dans le cadre de la thèse d'A. Demenay *via* E. Washburn de l'U.S. Navy, China Lake. Cette approche, basée sur les travaux de Melius, a été enrichie des très nombreuses données sur les réactions faisant intervenir les petites molécules NO, NO₂, HNO, HCN, NO₂ [Tsang, 1991], CN, NCO et HNCO [Tsang, 1992]. Avec l'objectif d'obtenir un mécanisme « de référence », validé sur le plus de données expérimentales possibles, ces auteurs aboutissent à 83 espèces et 534 réactions. Ce mécanisme est disponible sous diverses versions dans lesquels ont été rajoutées, ou retirées, certaines espèces, la plus conséquente possédant 111 espèces et 620 réactions.

Le dernier mécanisme des nitramines est celui développé D. Chakraborty et ses collègues du California Institute of Technology. Les auteurs ont réalisé de nombreux calculs *ab initio* sur le RDX [Chakraborty, 2000] et le HMX [Chakraborty, 2001], afin d'évaluer quelles pourraient être les premières étapes de décomposition de ces molécules. En se basant sur le mécanisme de base de Yetter *et al.* et en ajoutant un sous mécanisme de décomposition du nitrométhane [Melius, 1995], les auteurs aboutissent à un mécanisme complet comprenant 84 espèces et 462 réactions [Chakraborty, 2001-b].

Il est important de noter deux points principaux. Premièrement, ces mécanismes réactionnels sont établis en partant du RDX en phase gazeuse. Même dans ces conditions, la validation des chemins réactionnels possibles est très difficile, car les mesures de concentration de produits de réaction, dépendant grandement des conditions expérimentales comme la vitesse de chauffe, les dimensions de l'échantillon, la composition du matériau dans lequel est placé celui-ci, etc [Chakraborty, 2001-b]. Néanmoins, trois chemins réactionnels, associés à trois étapes d'initiation, semblent être couramment reconnus. Ces dernières, issues de [Zhang, 2012], sont présentées dans le Tableau 36. Mais qu'en est-il pour le RDX solide ? Des études expérimentales ont montré l'existence de RDX sous forme gazeuse lors de réactions de combustion [Liau, 1995], [Kumbhakarna, 2014]. Dès lors, en première approche, il est légitime d'effectuer des calculs en ne considérant que la réaction en phase gazeuse.

Approche thermocinétique

Tableau 36 : Chemins réactionnels possibles pour la décomposition du RDX en phase gazeuse



Deuxièmement, ces mécanismes sont dans l'immense majorité des cas calibrés pour retranscrire des vitesses ou des températures de combustion. Mais sont-ils extrapolables pour traiter le phénomène de transition choc-détonation, au cours duquel les pressions atteignent plusieurs dizaines de GPa et les températures initiales sous choc peuvent être supérieures à 1000 K ? Des études de décomposition thermique à haute pression existent, mais celles-ci sont généralement réalisées en cellule à enclumes de diamant, et donc suivant des montées en pression *quasi* statiques [Miller, 1991]. Qu'en est-il sous sollicitation dynamique ? Quelques études apportent des éléments de réponse, sans pour autant permettre de trancher clairement. On peut notamment citer les travaux de S. Bulusu utilisant la méthode *Deuterium Kinetic Isotope Effect* (DKIE) [Bulusu, 1986]. Dans cette étude, les auteurs synthétisent des molécules de RDX et de HMX dans lesquelles les atomes d'hydrogène sont remplacés par leur isotope de deutérium. Ils réalisent ensuite deux types d'expérimentations :

- des agressions thermiques par analyse thermogravimétrique (ATG). Effectuées entre 199 et 216°C pour le RDX et entre 230 et 282°C pour le HMX, ces analyses montrent que le temps d'induction est plus long pour les molécules au deutérium, d'un facteur 1,5 pour le RDX et 1,9 pour le HMX, indépendamment de la température considérée. Les auteurs expliquent ces observations par l'importance du rôle de la liaison C-H, et donc de l'étape de l'élimination de HONO, dans le processus d'initiation sous sollicitation thermique ;
- des essais d'initiation par choc à l'aide d'impacts de paillet métallique propulsé par explosif. Les vitesses d'impact permettant d'obtenir 50 % d'initiation sur les différents échantillons ont été relevées et ont mis en évidence une plus grande insensibilité des molécules au deutérium.

La conclusion proposée par Bulusu et son équipe est donc que les étapes pilotant l'initiation par agression thermique et l'initiation par choc sont identiques.

Plus récemment, une équipe de l'université de Washington a effectué de nouvelles mesures sous choc [Patterson, 2008]. Ils ont réalisé des essais d'impact plan sur des monocristaux de RDX de 400 μm d'épaisseur et y ont associé des mesures de spectroscopie résolue en temps. Les résultats expérimentaux semblent valider la présence de molécules associées aux chemins réactionnels présentés dans le Tableau 36. Néanmoins, les auteurs notent une frontière aux alentours de 10 GPa : en deçà de cette pression les mécanismes réactionnels connus jusqu'alors sont vérifiés. Au-delà, l'initiation semble être pilotée par des réactions bimoléculaires entre les radicaux formés lors de la première réaction et des molécules de RDX non réagies. Ces observations expérimentales sont associées à des calculs de chimie quantique qui corroborent ces conclusions [Miao, 2008]. Deux ans plus tard, la même équipe effectue de nouvelles mesures de spectroscopie résolue en temps sous choc, mais cette fois-ci sur des monocristaux de RDX placés dans différentes directions [Dang, 2010]. Si pour des pressions basses, aux alentours de 10 GPa, le comportement anisotrope du RDX sous choc est clairement mis en évidence, celui-ci est plus attribué au comportement mécanique, qui cause la montée en température locale, responsable de l'initiation, qu'à une influence de la direction de cristal sur le mécanisme réactionnel. En effet, plus on monte en pression, plus ces différences se « gommant », ce qui tend à montrer qu'il n'existe pas d'anisotropie du chemin réactionnel.

Aujourd'hui, l'étude des mécanismes réactionnels est régulièrement associée aux calculs de dynamique moléculaire. Les approches classiquement utilisées sur les molécules inertes ont été adaptées aux molécules énergétiques pour aboutir à la dynamique moléculaire réactive, ou RMD pour *Reactive Molecular Dynamics*, au début des années 2000. Des champs de forces réactifs, ReaxFF pour *Reactive Force Field*, capables de prendre en compte les phénomènes de dissociation, de rupture ou de recombinaison des liaisons dans les calculs de dynamique moléculaire, ont été mis en place à cette époque [Van Duin, 2001] et régulièrement enrichis depuis [Chenoweth, 2008]. L'augmentation constante des puissances de calculs disponibles permet aujourd'hui de réaliser des simulations à de très petites échelles, comprenant quelques centaines de molécules, par exemple pour traiter un point chaud à l'échelle locale dans un cristal parfait de RDX [Joshi, 2015], mais également des cas beaucoup plus conséquents avec plusieurs dizaines de milliers de molécules, afin d'étudier la formation d'agrégats solides dans les produits de détonation [Li, 2014]. D'autres applications de la RMD aux molécules d'explosif solide peuvent être trouvées dans [Joshi, 2015].

Cette compilation des données disponibles sur les nitramines montre qu'il est légitime d'utiliser l'approche thermocinétique pour étudier qualitativement le phénomène de TCD. Néanmoins, il est très important de garder à l'esprit qu'une étude quantitative précise est hasardeuse. En effet, comme le rappelle Chakraborty dans [Chakraborty, 2001-b], la détonation des explosifs solides est l'un des phénomènes physiques les plus complexes qui soient, car elle met en jeu, sur des échelles de temps extrêmement faibles, de très nombreux phénomènes pouvant être responsables de l'initiation des réactions chimiques : excitation électronique, relaxation des vibrations intramoléculaires, métallisation, ou encore le phénomène de *Multi Phonon Up-Pumping*, déjà évoqué dans le paragraphe I.2.2.5. Ce dernier a d'ailleurs récemment fait l'objet d'études de RMD afin d'évaluer les transferts d'énergie à petite échelle dans la zone de réaction [Joshi, 2016]. De plus, des nouveaux chemins réactionnels sont constamment mis en évidence aux températures et pressions extrêmes rencontrés lors de la détonation [Schweigert, 2015]. Or, ces derniers ne sont pas intégrés dans les mécanismes détaillés à l'heure actuelle.

On peut enfin noter qu'il existe très peu d'études dédiées aux mélanges d'explosifs. Or, des calculs de DFT publiés en 2012 ont montré que l'association du TNT avec le RDX, typiquement dans le cadre de l'étude de la Composition B, pouvait avoir une influence notable sur le calcul des énergies d'activation associées aux différents chemins réactionnels, ce qui complique grandement l'étude des mélanges d'explosifs par une approche thermocinétique [Zhang, 2012].

IV.5.2.2 TNT

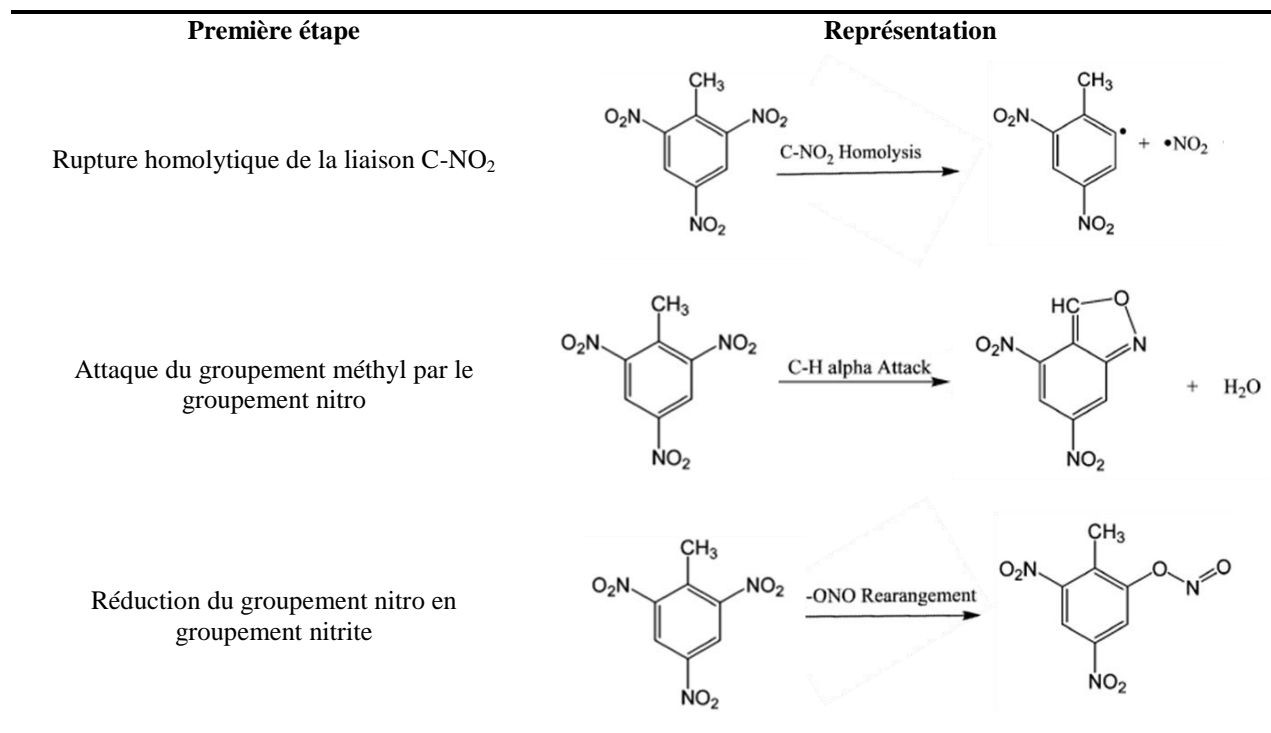
La littérature concernant les mécanismes réactionnels détaillés est beaucoup moins fournie pour le TNT qu'elle ne l'est pour les nitramines, essentiellement car, comme cela a été évoqué dans le paragraphe précédent, la thermocinétique est essentiellement associée aux composés utilisés dans les propergols solides, ce qui n'est pas le cas du TNT. Jusqu'en 2007, aucun mécanisme détaillé n'était disponible pour cette molécule, seule une approche très réduite avec 4 espèces et 3 réactions ayant été proposée [Tran, 2001]. M.J. Pitz et C.K. Westbrook proposent alors ce qui est, à notre connaissance, le seul mécanisme détaillé existant pour le TNT [Pitz, 2007]. Partant des mécanismes écrits pour le toluène, le nitrobenzène et d'autres espèces similaires, les auteurs développent un mécanisme pour le TNT, incluant les réactions mettant en jeu les petites molécules à partir des données de Tsang *et al.*, à la manière de ce que Beckstead a fait pour le RDX. Les données thermodynamiques des radicaux et des intermédiaires réactionnels ont été calculées par une méthode d'additivité de groupement, méthode qui conduit généralement à des estimations moins précises que des calculs *ab initio*. Les constantes de vitesse de réaction ont été estimées par analogie avec des réactions similaires validées, elles, par des expérimentations au tube à choc. Pitz et Westbrook couplent ce mécanisme avec celui du RDX établi par Yetter *et al.* [Yetter, 1995], dans l'objectif de pouvoir réaliser des calculs sur la Composition B. Ainsi, en rajoutant 47 réactions pour la décomposition du TNT et de ses sous-produits, ils aboutissent à un mécanisme complet comprenant 331 espèces et 1679 réactions.

Il est important de noter que ce mécanisme a été mis en place dans l'objectif de réaliser des calculs de production de suies lors de la destruction de munitions par brûlage à l'air libre. Les auteurs cherchent ainsi à reproduire des concentrations d'espèces formées plus que des cinétiques de réaction. Il ne serait alors pas surprenant que le mécanisme ne permette pas forcément de retranscrire des temps d'induction sous sollicitation thermique, comme nous le verrons dans le paragraphe IV.5.3. L'extrapolation vers des états de température et de pression élevés est encore plus hasardeuse, comme le note d'ailleurs explicitement les auteurs.

De plus, contrairement aux nitramines, le schéma de décomposition du TNT en fonction du type de sollicitation n'est pas clairement identifié. A la manière de ce qui a été présenté pour le RDX dans le paragraphe précédent, trois chemins réactionnels, associés à trois étapes d'initiation, sont envisagés pour le TNT. Ces dernières, issues de [Cohen, 2007], sont présentées dans le Tableau 37. Dans le début des années 1980, des études ont été menées sur le TNT avec la méthode DKIE, de façon similaire à ce qui a été présenté pour le RDX [Bulusu, 1983]. La conclusion de ces premières études était que les premières étapes mises en jeu dans la décomposition du TNT étaient identiques, quelle que soit la sollicitation, échauffement, impact ou choc. Néanmoins, dix ans plus tard, T.B. Brill et K.J. James contredisaient cette hypothèse en comparant les délais d'initiation du TNT [Brill, 1993]. Ils observaient que la réaction d'initiation prépondérante varie en fonction de la température, l'oxydation du groupement méthyl étant prépondérante en-dessous de 1050 K, la rupture homolytique du groupement nitro prenant le pas au-delà. Au vu des températures atteintes sous choc lors de la TCD, ils concluaient donc que les comportements sont différents suivant qu'ils s'agissent d'une agression thermique à basse température ou d'une initiation par choc. Ce phénomène a également été observé pour d'autres

composés nitroaromatiques, le TATB ou le HNS par exemple [Brill, 1993-b]. Ces hypothèses ont été confirmées 14 ans plus tard par des études de DFT [Cohen, 2007]. Des calculs ont été réalisés à différentes températures, jusqu'à 3500 K, niveau atteint lors de la détonation du TNT. Ces derniers ont permis d'établir les mêmes conclusions que Brill et James, en plaçant la frontière légèrement plus haut, entre 1200 et 1500 K, la réaction d'isomérisation du groupement nitro étant la moins favorable, quelle que soit la plage de température.

Tableau 37 : Chemins réactionnels possibles pour la décomposition du TNT en phase gazeuse



Ces différents résultats montrent donc qu'il serait très hasardeux d'utiliser un mécanisme réactionnel calibré à basse température pour traiter une problématique de détonation. De plus, les calculs de Cohen *et al.* ont été réalisés en phase gazeuse. Qu'en est-il pour une réaction en phase solide ? Il est très difficile d'atteindre cette configuration expérimentalement car le TNT fond aux alentours de 80°C avant de réagir. Néanmoins, très récemment, D. Furman *et al.* ont réalisé des calculs de dynamique moléculaire réactive sur du TNT solide [Furman, 2014]. Ces auteurs ont en effet noté que les énergies d'activation étaient généralement différentes entre la phase solide et la phase gazeuse pour les nitroaromatiques, phénomène qui n'est pas observé pour les nitramines par exemple. Réalisant des calculs sur 288 molécules de TNT, Furman *et al.* montrent qu'en partant de la phase solide, le chemin réactionnel est légèrement différent. En effet, si à haute température, c'est toujours la rupture de la liaison C-NO₂ qui est prépondérante d'un point de vue cinétique, cette réaction est précédée par un transfert d'atome d'hydrogène entre deux molécules de TNT, qui peuvent être très voisines, de par l'arrangement de la maille cristalline. Cette réaction bimoléculaire voit un atome H passer d'un groupement méthyl à l'un des groupements nitro d'une molécule adjacente, ce qui favorise par la suite la rupture de la liaison C-N.

Les calculs de RMD réalisés par Furman *et al.* prévoient également très tôt la formation de dimères de TNT dont la quantité augmente avec la pression de sollicitation. Étonnamment, les auteurs ne font pas le lien avec les résultats expérimentaux de R. Engelke *et al.* qui ont mis en évidence ce phénomène 13 ans plus tôt. En effet, en 2001, Engelke *et al.* [Engelke, 2001]

réalisent des impacts plans de très courte durée sur du TNT à l'aide d'un canon électrique (160 kbar pendant 30 ns) instrumentés avec un spectromètre de masse de type TOF (Time of Flight). Avec de telles sollicitations, les auteurs ne notent pas de formation d'espèces plus légères correspondant aux produits de détonation, mais la formation d'une espèce lourde. Cette espèce est un dimère de TNT, formé par cycloaddition 4,2 de Diels-Alder sur le cycle aromatique, phénomène observé sur la plupart des molécules aromatiques, ce qui provoque généralement des cassures de pente sur les polaires de choc de ce type de composés, comme on peut le voir sur la Figure 213. En conclusion de cette étude, les auteurs expliquent que la formation de ces dimères, consommatrice d'énergie, pourrait en partie expliquer la faible sensibilité au choc du TNT, mais aussi d'autres molécules aromatiques comme le TATB.

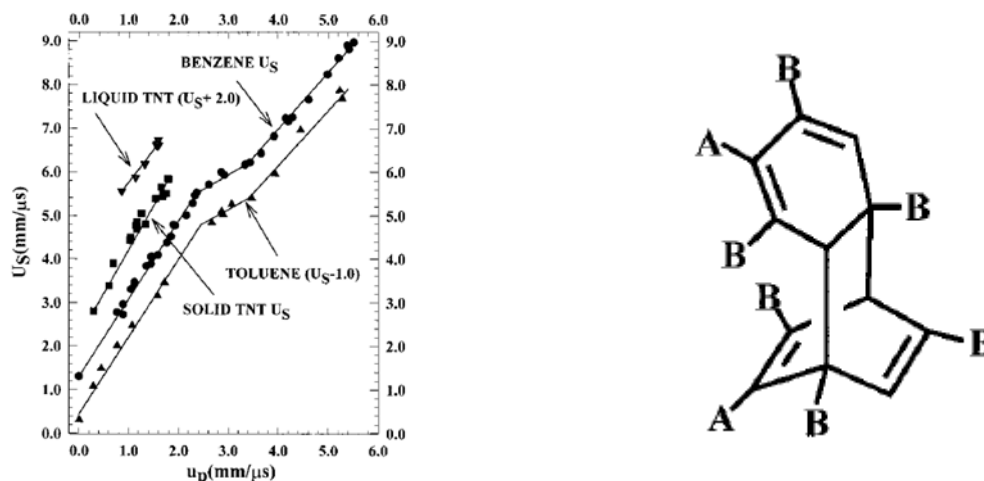


Figure 213 : Mise en évidence des cassures de pente sur les polaires de choc de diverses molécules aromatiques (à gauche) et structure du dimère de TNT formé lors de chocs brefs (à droite) [Engelke, 2001]

Pour conclure sur le TNT, nous avons vu qu'il n'existe qu'un seul mécanisme détaillé disponible dans la littérature. De plus, l'aromaticité de la molécule, la variation du chemin réactionnel préférentiel en fonction de la température, l'existence d'une initiation bimoléculaire en phase solide, ou la formation de dimères, rendent extrêmement compliqué l'extrapolation de ce mécanisme pour traiter le phénomène de TCD.

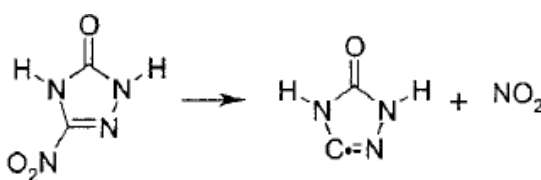
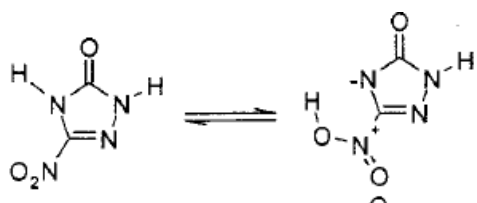
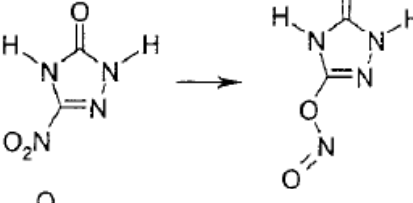
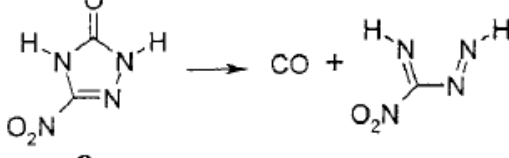
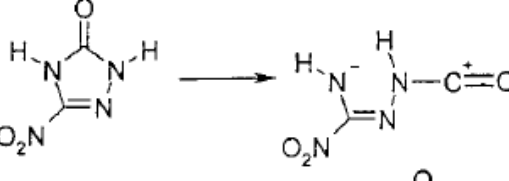
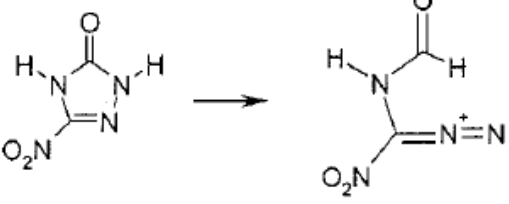
IV.5.2.3 ONTA

En ce qui concerne l'ONTA, si de prime abord la molécule paraît plus simple, car comprenant moins d'atomes, l'identification des chemins réactionnels possibles est restée pendant longtemps un défi conséquent. Au début des années 1990, de nombreuses études expérimentales présentent des résultats contradictoires et ne permettent pas d'identifier l'étape d'initiation prépondérante lors d'un échauffement. En 1994, K.V. Prabhakaran *et al.* effectuent une revue très complète des expérimentations réalisées par leur équipe sur l'ONTA : analyses thermiques par DSC ou ATG, spectrométries de masse et infra-rouge, diffraction X [Prabhakaran, 1994]. Dans toutes ces études semble ressortir la preuve que la rupture de la liaison C-N du groupement nitro est la première étape de la décomposition thermique de l'ONTA. Quatre ans plus tard, C. Meredith *et al.* arrivent à la même conclusion à l'aide de calculs *ab initio* permettant de calculer l'énergie des intermédiaires réactionnels, tout en notant que d'autres chemins réactionnels existent également, pouvant même être prépondérants selon les conditions initiales [Meredith, 1998]. L'année suivante, l'extrême complexité de la détermination du chemin réactionnel est mise en évidence par Y. Wang *et al.* [Wang, 1999]. Ils effectuent également des calculs *ab initio* en considérant les migrations possibles des atomes

d'hydrogène au sein de la molécule d'ONTA. Ils aboutissent ainsi à 39 chemins réactionnels envisageables !

La principale avancée au début des années 2000 est à mettre au crédit de W.L. Yim et Z.F. Liu [Yim, 2001]. En couplant des calculs d'orbitales moléculaires et de dynamique moléculaire, ils identifient les quatre chemins réactionnels les plus probables, chacun associé à une réaction d'initiation. Ceux-ci sont présentés dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Chemins réactionnels possibles pour la décomposition de l'ONTA en phase gazeuse selon [Yim, 2001]

Première étape	Représentation
Rupture homolytique de la liaison C-NO ₂	
Transfert de l'hydrogène en position ortho sur le groupement nitro	
Réduction du groupement nitro en groupement nitrite	
Rupture du cycle aromatique (3 possibilités)	
	
	

Quelques années plus tard, V.P. Sinditskii ajoute un cinquième chemin réactionnel afin de pouvoir retranscrire l'énergie d'activation très élevée déterminée à partir d'essais de combustion en enceinte fermée [Sinditskii, 2007]. Ce chemin est initié par un transfert de

l'hydrogène en position méta sur le cycle vers le groupement nitro, comme on peut le voir sur la Figure 214.

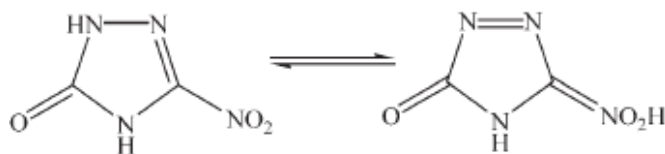


Figure 214 : Initiation du cinquième chemin réactionnel pour l'ONTA [Sindistskii, 2007]

Bien qu'il existe de très nombreuses études théoriques sur les chemins réactionnels possibles pour la décomposition de l'ONTA, il n'existe aucun mécanisme détaillé dans la littérature. Dans le cadre de sa thèse, A. Demenay a proposé un premier mécanisme, en partant des cinq réactions d'initiation présentées dans ce paragraphe et en ajoutant 78 réactions du sous mécanisme des nitramines de Beckstead *et al.* pour les petites espèces.

Toutes ces études traitent essentiellement de l'initiation thermique en phase gazeuse. Il n'existe, à notre connaissance, aucune étude sur l'identification des étapes d'initiation sous choc. Néanmoins, dans une approche analogue à ce qui a été présenté pour le TNT, des calculs de DFT ont récemment mis en évidence les possibles réactions bimoléculaires de transfert d'hydrogène intermoléculaire pour l'ONTA [Liu, 2015], ce qui accentue encore la complexité de l'écriture et de la validation d'un mécanisme détaillé pour cet explosif.

IV.5.3 Validation

Comme cela a été expliqué dans [Demenay, 2016], trouver des données de validation pour les mécanismes réactionnels détaillés des explosifs est souvent très compliqué. Si les vitesses de réaction mettant en jeu d'autres espèces sont classiquement obtenues en tube à choc, ce type d'expérimentation est quasiment impossible à réaliser pour les explosifs qui nous intéressent dans le cadre de cette étude, étant donné qu'ils réagissent généralement dans leur état solide, voir liquide pour le TNT.

Les données expérimentales que l'on peut trouver concernent essentiellement les nitramines. Cependant, il s'agit dans l'immense majorité des cas d'expérimentations d'échauffement lent [Bhide, 1989], ou de combustion laminaire [Davidson, 1996]. Or, ces configurations ne sont pas vraiment adaptées à la validation des mécanismes réactionnels en phase gazeuse. En effet, leur modélisation nécessite la connaissance des données de transport, ainsi que l'établissement de modèles prenant en compte les étapes de changement de phase, les échanges de chaleur, etc. On peut noter que le développement actuel des explosifs insensibles entraîne la publication des résultats d'analyses thermiques pour l'ONTA, notamment au Sandia National Laboratory [Maharrey, 2014], mais avec les mêmes restrictions que les études sur les nitramines vis-à-vis de la validation des mécanismes.

Dans le cadre de sa thèse, Demenay s'est essentiellement basé la publication de R.I. Hiyoshi et T.B. Brill pour évaluer les mécanismes existants, ainsi que ceux qu'il a établis [Hiyoshi, 2002]. Cette étude consiste à échauffer très rapidement, jusqu'à 800°C/min, une petite quantité d'explosif solide à l'aide d'un filament en platine. La concentration de diverses espèces créées lors de la pyrolyse, telles que CO, CO₂, NO, NO₂ et HCN, est mesurée par spectroscopie infra-rouge. Les comparaisons expériences/calculs effectuées par Demenay montrent que les

mécanismes sont encore loin d'être suffisamment aboutis pour retranscrire les résultats expérimentaux dans cette configuration.

En ce qui concerne les nitramines, le mécanisme de Beckstead semble qualitativement meilleur que celui de Chakraborty. Les comparaisons effectuées sur le TNT à partir du mécanisme de Pitz montrent que ce mécanisme ne permet pas du tout de retranscrire les observations expérimentales, le TNT ne se décomposant pratiquement pas aux températures considérées, d'environ 770 K. Pour l'ONTA enfin, le premier mécanisme détaillé proposé n'est lui non plus pas en accord avec les données expérimentales et la conclusion de Demenay est qu'il doit être retravaillé.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes focalisés sur d'autres données expérimentales, issues du catalogue des explosifs secondaires du Service Technique des Poudres et Explosifs (STPE). Un grand nombre d'explosif a été soumis à l'essai de détermination du temps d'induction thermique, selon la méthode du chauffage brusque. Ces expérimentations consistent à placer 200 mg d'échantillon dans un tube en aluminium [GEMO, 1982] ou en verre [GEMO, 1982-b], selon la méthode retenue. Celui-ci est ensuite brusquement plongé dans un bain d'alliage métallique à bas point de fusion, qui peut être porté jusqu'à 500°C. Le temps d'induction thermique est déterminé par l'apparition d'un « événement pyrotechnique », qui peut être une flamme, l'apparition de fumée ou un effet sonore.

Des expérimentations de chauffage brusque ont été réalisées sur du RDX brut issu de la synthèse (RDX B) et sur du RDX ayant été recristallisé dans la cyclohexanone (RDX CH), sans que l'on puisse noter un écart sensible entre les deux. Pour effectuer les comparaisons expériences/calculs, nous avons choisi d'utiliser uniquement le mécanisme de Pitz, car c'est le seul qui couple le RDX et le TNT, considération essentielle dans le cadre de notre étude sur les hexolites. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel Chemkin, à pression constante, en partant d'une fraction molaire de RDX valant 1. Les températures calculées pour différentes températures initiales sont données sur la Figure 215. Le temps d'induction est le temps pour lequel la vitesse de montée en température est maximale.

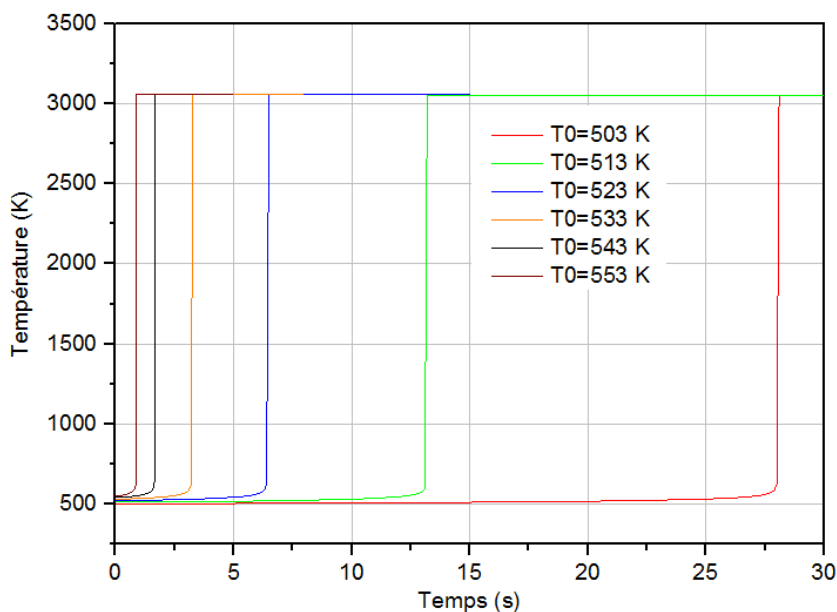


Figure 215 : Evolution de la température lors de l'échauffement brusque du RDX en phase gazeuse pour différentes températures initiales

Les comparaisons expériences/calculs sont données sur la Figure 216, les données concernant le RDX étant issues de [Catalogue des explosifs, 1987]. On note que malgré la simplicité de l'approche, à savoir un calcul de cinétique en phase gazeuse pour retranscrire un phénomène se déroulant à partir d'une phase solide, le calcul permet d'obtenir les bonnes tendances. En effet, les délais d'induction mesurés et calculés sont du même ordre de grandeur, et on observe un écart d'environ 50 % sur les délais d'induction les plus courts, écart qui tend à se réduire aux alentours de 10 % pour ceux entre 20 et 30 secondes. Ces observations apportent une part de validation au mécanisme réactionnel du RDX pour ces gammes de sollicitation.

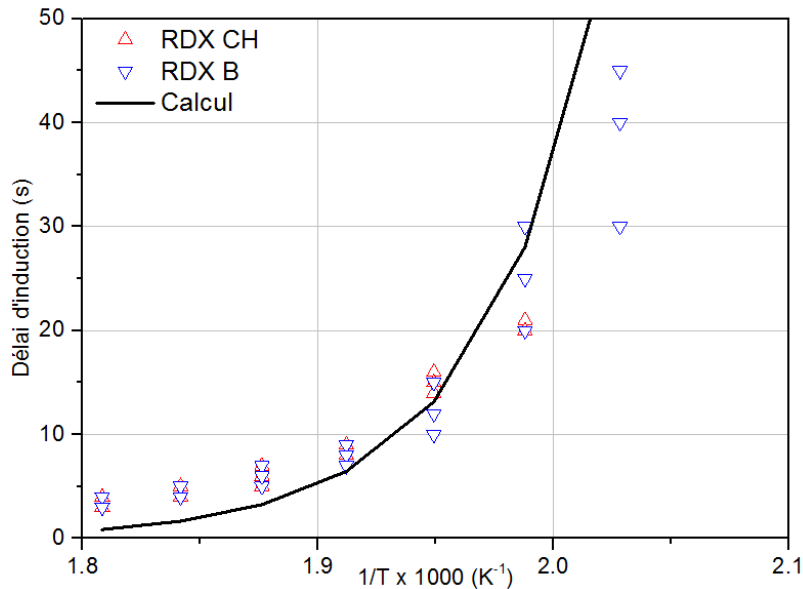


Figure 216 : Délai d'induction du RDX lors d'un essai d'échauffement brusque

Nous avons effectué la même démarche pour le TNT, les données expérimentales étant elles aussi issues de [Catalogue des explosifs, 1987]. Des essais de chauffage brusque ont été réalisés sur trois TNT de qualités différentes, telles que définies dans le Tableau 5. Ces résultats expérimentaux sont présentés sur la Figure 217. On note que les résultats sont globalement en bon accord entre les différentes qualités de TNT et qu'il est difficile de dégager une influence chiffrable de la pureté sur le temps d'induction. En effet, le TNT le plus pur, le type D, présente un délai d'induction beaucoup plus long que les deux autres pour une température de 300°C, de l'ordre de 40 %, alors que ce délai est légèrement plus court pour une température de 330°C.

Contrairement au RDX, le mécanisme réactionnel de Pitz ne permet pas de retrouver ces délais d'induction par le calcul. En effet, pour une température de 350°C, la plus haute considérée dans les résultats expérimentaux, aucun emballement de la réaction n'est observable, même au bout de plusieurs minutes. La Figure 218 présente l'évolution de certaines fractions molaires pour une température initiale de 450°C. Même à ce niveau, seule une très faible fraction du TNT a réagi au bout de 200 s. Ces observations sont en accord avec ce qui a été noté par Demenay dans ses comparaisons avec les données issues de [Hiyoshi, 2002]. Le mécanisme réactionnel du TNT serait à retravailler en profondeur.

Modélisation de la transition choc-détonation

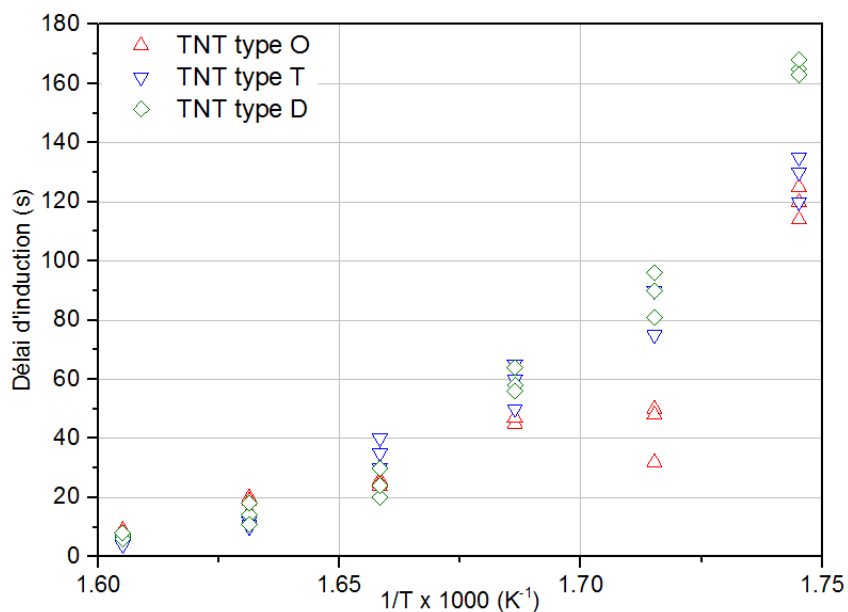


Figure 217 : Délai d'induction du TNT lors d'un essai d'échauffement brusque

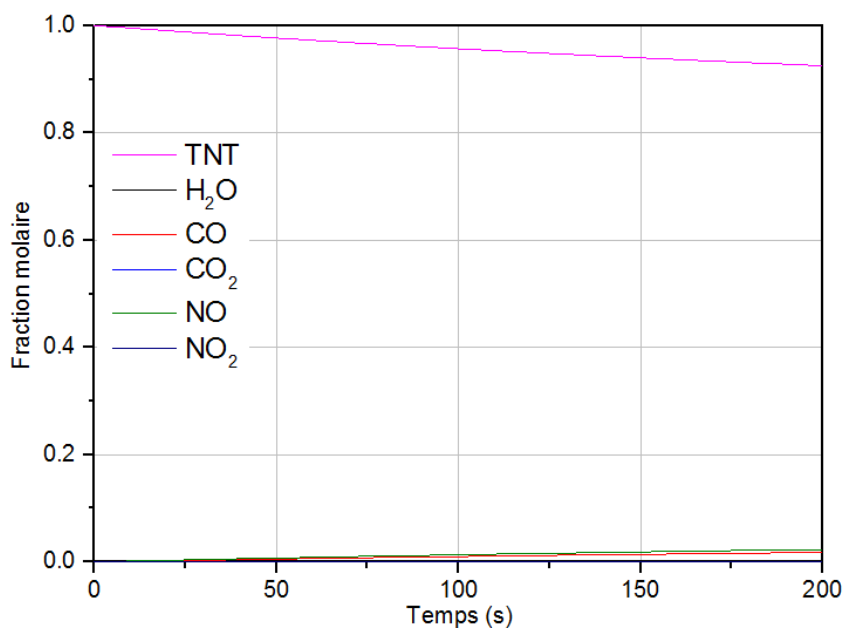


Figure 218 : Modélisation de l'échauffement brusque du TNT pour une température de 450°C

Enfin, dernières validations de ce mécanisme, des données d'échauffement brusque sont également disponibles pour différentes hexolites contenant entre 50 et 70 % de RDX. Les résultats expérimentaux sur les hexolites 70/30 et 65/35 sont issues de [Catalogue des explosifs, 1982], et ceux sur l'hexolite 50/50 de [Catalogue des explosifs, 1987-b]. Ces résultats sont présentés sur la Figure 219, figure sur laquelle nous avons également ajouté le calcul du délai d'induction du RDX pur à des fins de comparaison. Les différentes hexolites semblent présenter des tendances similaires au RDX, avec une sensibilité thermique croissante en fonction du taux de RDX, du moins pour les deux hexolites les moins chargées. Il est cependant difficile de s'expliquer les résultats expérimentaux obtenus sur l'hexolite 70/30. En effet, il serait légitime de penser que les délais d'induction devraient être légèrement plus courts que ceux de l'hexolite 65/35, ce qui n'est clairement pas le cas. Toutes les hexolites ont pourtant été

fabriquées à partir du même lot de TNT type D et du même lot de RDX. Contrairement au cas du TNT seul, on peut relever un délai d'induction à partir du calcul pour les hexolites car le RDX qui réagit « entraîne » le TNT. Concernant les comparaisons expériences/calculs, on note de très bons accords pour les hexolites 50/50 et 65/35. Pour l'hexolite 70/30, les délais d'induction calculés sont légèrement inférieurs à ceux de l'hexolite 65/35, comme on pouvait s'y attendre, et ne permettent donc pas de retranscrire les résultats expérimentaux.

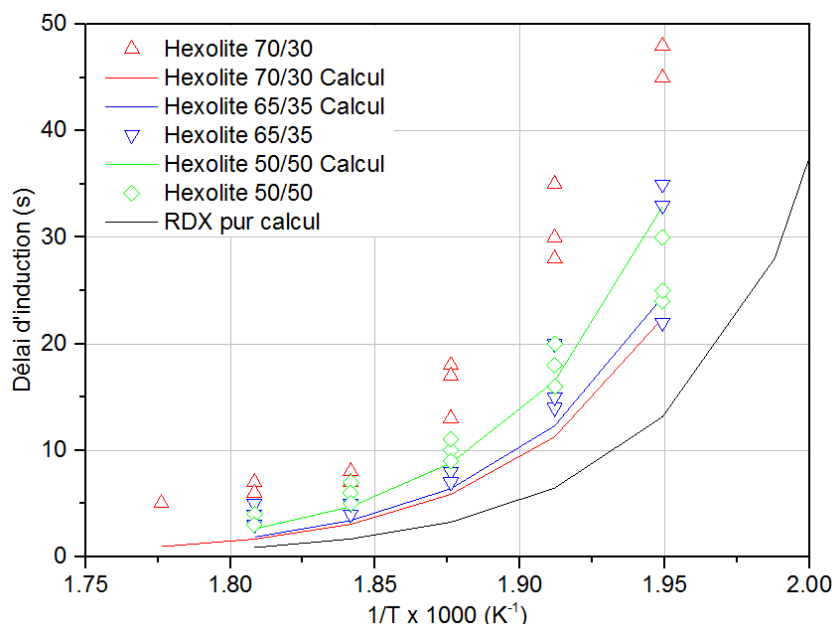


Figure 219 : Délai d'induction de différentes hexolites lors d'un essai de chauffage brusque

Ces différentes observations montrent qu'en l'état, le mécanisme couplé RDX/TNT de Pitz et Westbrook est partiellement validé sur des essais d'échauffement brusque. De plus, les différentes analyses présentées au paragraphe précédent ayant montré que les réactions d'initiation du RDX étaient certainement identiques lors d'un échauffement thermique et lors d'un choc. Le RDX étant le composé le plus réactif du mélange RDX/TNT, il est légitime d'utiliser ce mécanisme afin d'obtenir des informations sur le phénomène de TCD.

Concernant l'ONTA, on trouve également très peu de données pouvant servir de validation au mécanisme détaillé établi par Demenay, sans avoir à considérer les données de transport et la mise en place d'un calcul unidimensionnel plus complexe. Les seules données que nous ayons pu trouver sont issues de [Yi, 1992]. Ces auteurs ont réalisé des expérimentations, très semblables aux essais d'inflammation par chauffage brusque du catalogue des explosifs du STPE, en utilisant un bain d'alliage de Wood, un alliage de bismuth, de plomb, de cadmium et d'étain possédant un point de fusion aux alentours de 70°C. Cette publication porte essentiellement sur différents sels métalliques d'ONTA, mais on trouve également un jeu de données pour l'ONTA pur. Ces données sont présentées sur la Figure 220. Comme pour le TNT pur, le mécanisme détaillé de l'ONTA ne permet pas, à l'heure actuelle, de retranscrire les délais d'induction observés expérimentalement. Afin d'aller plus loin, il faudrait retravailler ce mécanisme, et le coupler avec celui du TNT afin de pouvoir réaliser des calculs sur les ontalites. Néanmoins, contrairement aux hexolites, il n'existe à notre connaissance aucune donnée de validation pour les ontalites, même d'initiation par chauffage brusque. Aujourd'hui, ce type d'expérimentation, mettant en jeu des bains de métal liquide à plusieurs centaines de degrés Celsius, n'est plus réalisé pour des questions de sécurité pyrotechnique.

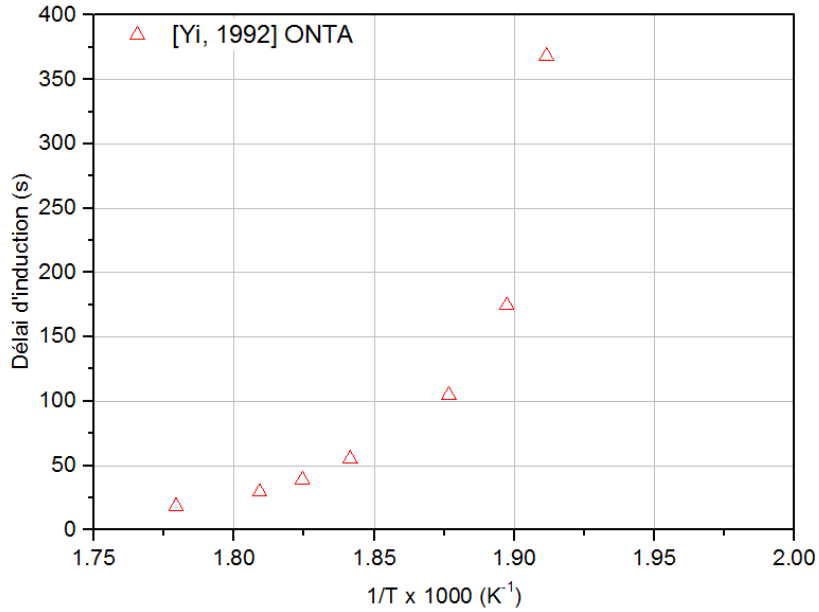


Figure 220 : Délai d'induction de l'ONTA lors d'un essai de chauffage brusque

IV.5.4 Calcul sous choc

Suite à la validation partielle du mécanisme détaillé de Pitz et Westbrook, nous avons effectué des calculs pour évaluer le délai d'induction de l'hexolite dans les conditions de la TCD. Les températures sous choc ont été calculées à partir de l'équation d'état Cochran Chan présentée dans le paragraphe IV.2.3. Les calculs thermocinétiques ont été réalisés sur l'hexolite 60/40 qui nous intéresse ici, à l'aide du logiciel Chemkin et, comme dans les cas d'échauffement brusque, le temps d'induction a été relevé à l'instant où le gradient de température est maximum. Ce délai est représenté en fonction de la pression du choc sur la Figure 221.

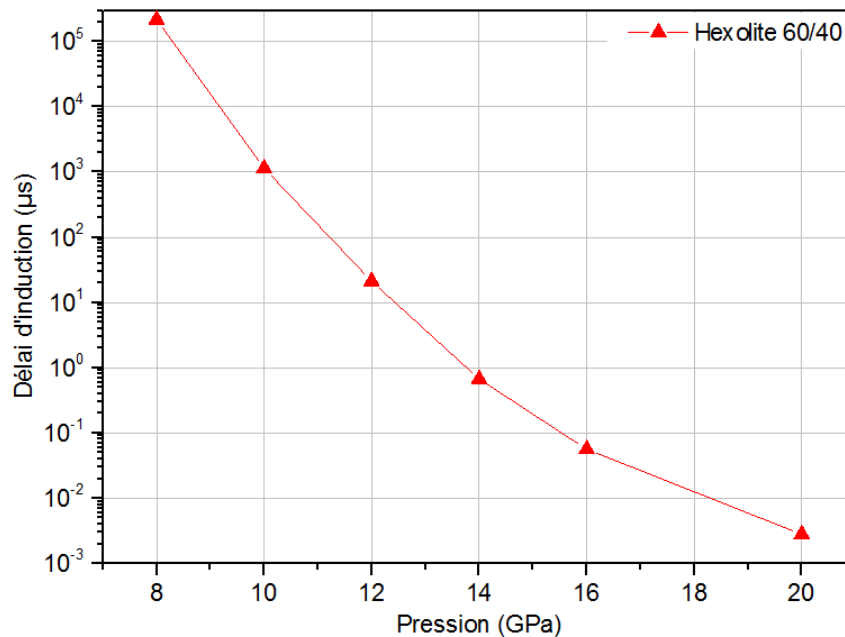


Figure 221 : Variation du délai d'induction de l'hexolite 60/40 en fonction de la pression de choc

Le seuil d'amorçage de l'hexolite 60/40 n'est pas clairement établi et, comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, il dépend certainement de diverses propriétés de la composition, comme la granulométrie. Néanmoins, on peut l'estimer entre 3 et 4 GPa. Pour de telles pressions de choc, la température s'élève très peu, et n'est que de l'ordre de 380-400 K, selon l'équation d'état. A de tels niveaux de sollicitation, le délai d'induction donné par le calcul thermocinétique est difficile à évaluer, mais est de l'ordre de plusieurs jours, ce qui n'est clairement pas réaliste. Cela signifie que ce n'est pas la température atteinte globalement dans la phase solide qui amorce l'explosif. Ce délai d'induction descend à environ 100 μ s aux alentours de 11 GPa, et il faut atteindre 14 GPa pour obtenir un délai d'induction de l'ordre de la microseconde, compatible avec les temps caractéristiques de la TCD.

Ces résultats semblent confirmer que l'explosif s'amorce bien autour de points chauds. Bien que très largement étudiés, les mécanismes de formation de ces points chauds sont encore mal maîtrisés, car de nombreux phénomènes peuvent participer à leur apparition. Beaucoup d'explications ont été proposées : implosion de porosités [Khasainov, 1981], formation de bandes de cisaillement au sein des grains [Wright, 1985], friction entre les grains [Baer, 2002], phénomène de décharge électrique locale [Borisenok, 2008], formation d'onde de mach par réflexion de chocs à la micro-échelle [Menikoff, 2011], micro-jetting [Higgins, 2014], effet piézoélectrique [Montgomery, 2015].

Comme nous l'avons déjà évoqué dans ce mémoire, Menikoff [Menikoff, 2012-b], mais également d'autres auteurs avant lui [Kuz'mitskii, 2007], supposent que cet amorçage local se traduit par la propagation de fronts de déflagration à une vitesse pilotée par la conductivité thermique. Menikoff a construit des abaques de vitesse de déflagration et d'épaisseur de la structure de cette dernière, en fonction de la diffusivité thermique à partir d'un modèle de déflagration stationnaire. Développant cette approche, Baudin a montré que les échanges thermiques radiatifs jouaient également un rôle important [Baudin, 2015]. En s'appuyant sur une modélisation du type longueur de Rosseland, les diagrammes de Menikoff conduisent à une vitesse de déflagration du HMX de 20 m/s, *quasi* indépendante de la pression de choc. L'épaisseur de la zone de réaction correspondante est de 0,3 μ m. Le temps caractéristique de déflagration est alors de 15 ns. Ainsi, pour propager des fronts de déflagration, il faut que le temps d'induction thermique soit au plus de cet ordre de grandeur.

Or, les mesures de vitesse de déflagration en cellule à enclumes de diamant présentées au paragraphe II.8 montrent que ce paramètre est très voisin pour le HMX et pour l'hexolite 60/40. En supposant que le temps caractéristique de la déflagration de l'hexolite est identique à celui du HMX, on peut en déduire la température de points chauds nécessaire à la propagation locale des fronts de déflagration pour diverses pressions de choc. Sur la Figure 222, nous avons reporté la température de points chauds conduisant à un temps d'induction de 15 ns en fonction de la pression de choc, ainsi que la température moyenne de l'explosif atteinte par choc selon l'équation d'état Cochran-Chan. Les résultats obtenus montrent que la température des points chauds est une fonction légèrement décroissante de la pression de choc, et atteint la température moyenne dans l'explosif à 17 GPa. Cette pression de choc correspond à une vitesse de choc de l'ordre de 6100 m/s dans l'hexolite 60/40. Si on regarde les diagrammes de marche obtenus à l'aide du RIF et des aiguilles de chronométrie, présentés dans l'Annexe IV, on note que cette vitesse est atteinte au moment de la transition vers la détonation, assez proche de l'instant où l'accélération est maximale. Si le mécanisme détaillé permet de calculer de bons temps d'induction, ce qui est difficile à valider à de tels niveaux de pression et de température, cela signifie que le seuil du multiprocessus de détonation est située dans la zone de TCD. Ce seuil, donné par Dremine [Dremine, 2008] et évoqué dans le paragraphe I.3.2.4, est la frontière entre un mécanisme hétérogène d'initiation par points chauds et un mécanisme homogène. La frontière

entre les deux mécanismes étant proche de la limite supérieure de la plage de calcul de la vitesse de réaction par la méthode d'inversion (80 % de la vitesse de détonation établie), il est légitime de supposer que l'ajout de ce mécanisme n'aurait pas d'influence sur la retranscription des diagrammes de marche des pop-plots. Cependant, l'évolution de la vitesse de réaction au-delà de ce seuil paraît assez peu cohérente avec les observations expérimentales, comme nous le verrons par la suite.

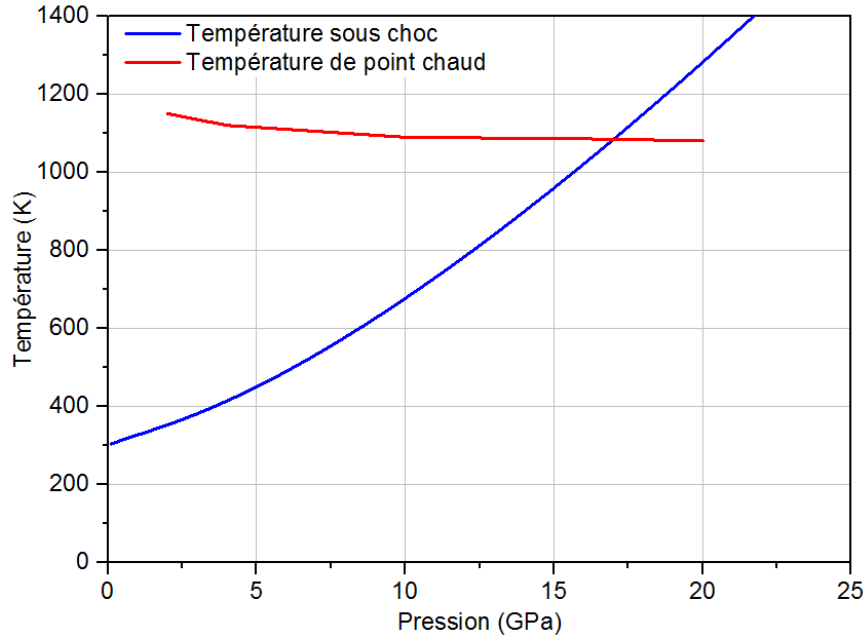


Figure 222 : Température de point chaud calculée à partir d'un mécanisme détaillé pour obtenir un délai d'induction de 15 ns sur l'hexolite 60/40

En effet, une loi d'Arrhenius globale peut être intégrée dans le calcul de la vitesse de réaction au choc, en reprenant la démarche retenue pour définir la cinétique des points chauds dans le modèle JTF [Johnson, 1985]. Dans ce modèle, les auteurs, en se basant sur les travaux d'Hubbard et Johnson [Hubbard, 1959], considèrent qu'une bonne approximation du temps d'induction peut être obtenue à partir de la relation (162),

$$\tau_0 = Z^{-1} \left(\frac{T_s^2}{\Delta T_{ad} T_a} \right) e^{\frac{T_a}{T_s}} \quad (162)$$

où Z est le facteur pré-exponentiel, T_s la température atteinte sous choc, ΔT_{ad} le saut de température dû à la réaction complète supposée adiabatique et T_a la température d'activation. La cinétique au premier ordre est alors donnée par la relation (163).

$$\frac{dY_p}{dt} = (1 - Y_p) Z e^{-\frac{T_a}{T}} \quad (163)$$

Connaissant l'évolution du délai d'induction en fonction de la température sous choc, on peut déterminer le facteur pré-exponentiel et la température d'activation. Pour l'hexolite 60/40, ces paramètres sont les suivants : $Z=2,71455 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ et $T_a=21079 \text{ K}$.

Approche thermocinétique

La vitesse de réaction au choc, déterminée à partir de la relation (163) dans laquelle λ vaut 0, est présentée sur la Figure 223, et comparée avec la vitesse de réaction déterminée par l'inversion des données du pop-plot pour l'hexolite 1.

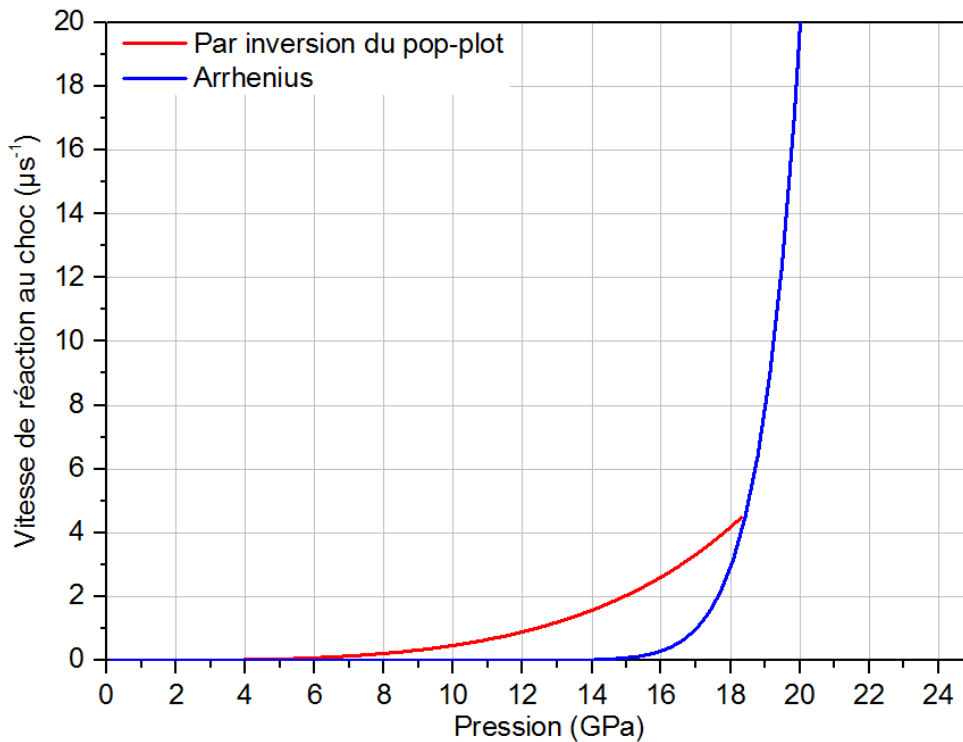


Figure 223 : Vitesse de réaction au choc de l'hexolite1 déterminée par deux méthodes différentes

Si on retrouve le fait qu'en dessous de 16 et 17 GPa, la vitesse de réaction au choc déterminée à partir du mécanisme détaillée est faible par rapport à celle déterminée par la méthode d'inversion du pop-plot, ce qui est cohérent avec l'hypothèse du mécanisme par points chauds, la brusque augmentation de la loi d'Arrhenius entre 18 et 20 GPa ne semble pas cohérente avec ce que l'on pourrait attendre dans cette gamme de pression et de température. En effet, les cinétiques à haute pression, permettant notamment de retranscrire les relations célérité-courbure d'une onde de détonation, sont généralement représentées par une valeur *quasi* constante, comme dans le modèle SURF+, dont la cinétique du PBX 9501 est rappelée sur la Figure 224.

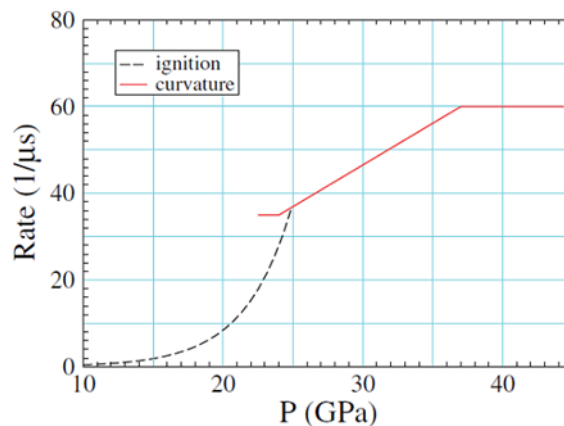


Figure 224 : Calibration du modèle SURF+ pour le PBX 9501 [Menikoff, 2012]

Dans le cas de la loi d'Arrhenius déterminée pour l'hexolite 60/40, les délais d'induction correspondant à des températures représentatives de la zone de réaction, soit environ 2500 K au pic de Von Neumann et 4000 K au point CJ, les délais d'induction sont de l'ordre de la picoseconde à la dizaine de picosecondes, ce qui semble anormalement faible.

Ce type de comportement a déjà été observé par Menikoff sur le PBX 9501 [Menikoff, 2006]. Dans cette étude, l'auteur cherche à retranscrire le phénomène de TCD par une loi d'Arrhenius, à la lumière des premières études d'Hubbard et Johnson. Il existe principalement deux jeux de paramètres pour le HMX, constituant majoritaire du PBX 9501 : des données issues d'expérimentations de calorimétrie différentielle sur une plage de températures restreinte, entre 544 et 558 K [Rogers, 1972], et d'autres issues d'une modélisation prenant en compte trois étapes, la transition de la phase solide β vers la phase δ , la décomposition de la phase solide en phase gazeuse, et l'initiation de la phase gazeuse [Henson, 2001]. Cette seconde approche a été validée sur des plages de températures pouvant aller jusqu'à 2000 K, bien plus proche de celles rencontrées dans la zone de réaction d'une détonation établie [Van Holle, 1981]. Or les vitesses de réaction déduites de ces deux lois d'Arrhenius diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. Celle obtenue à partir des mesures de DSC conduit à des délais d'induction inférieurs à la picoseconde dans la zone de réaction, ce qui est physiquement impossible car cela correspond à l'ordre de grandeur du temps que met l'onde de détonation pour parcourir seulement une maille cristalline de HMX [Menikoff, 2006]. Ces vitesses de réaction au choc sont présentées sur la Figure 225. On y remarque que celle de l'hexolite 60/40 se situe entre les deux du HMX, tout en étant trop importante pour retranscrire les temps caractéristiques d'une zone de réaction. Au contraire, la cinétique du HMX issue de [Henson, 2001] a permis de retranscrire des temps caractéristiques de la détonation dans une utilisation macroscopique [Menikoff, 2006], mais aussi de la vitesse de déflagration locale [Menikoff, 2012-b].

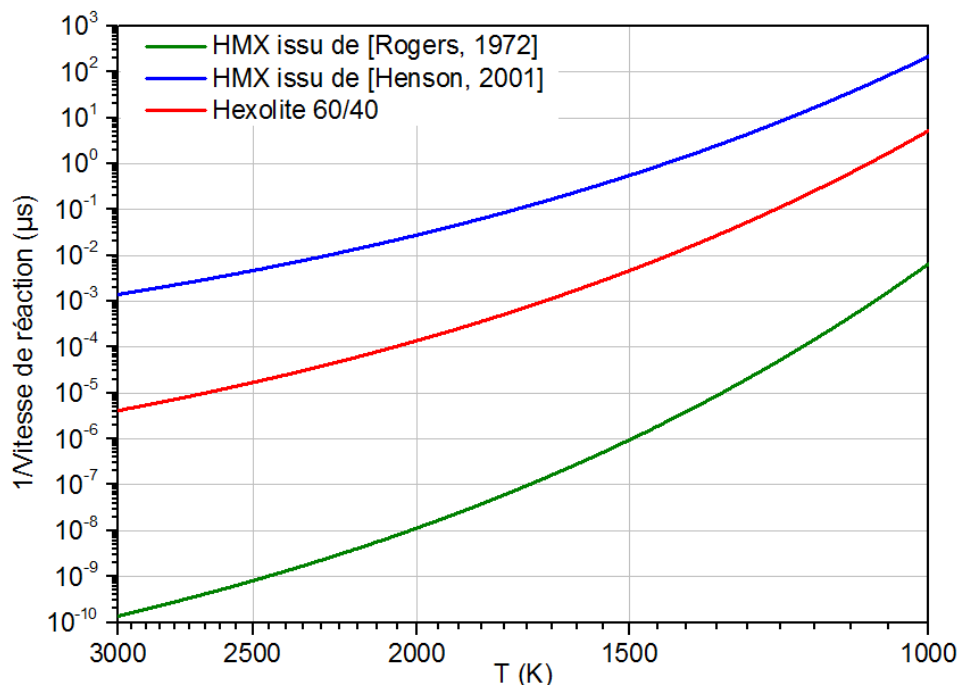


Figure 225 : Vitesse de réaction au choc du HMX déterminée par deux méthodes différentes et comparaison avec celle de l'hexolite 60/40

Une autre explication possible est liée à la formation des agrégats de carbone solide, déjà évoquée dans le paragraphe I.3.2.2.6. En effet, le mécanisme de Pitz ne prend pas en compte la

formation de ces suies, qui sont forcément présentes car nos différentes compositions d'étude sont à balance en oxygène négative. L'existence du carbone solide dans les produits de détonation est de plus prévue par les calculs thermochimiques. De nombreuses études sont d'ailleurs menées pour améliorer la connaissance de l'état du carbone dans les produits de détonation (graphite, diamant, nano-diamant) [Dubois, 2016] car ces états conditionnent de façon importante la retranscription des propriétés de détonation des explosifs solides. Dès lors, il est possible que la cinétique de réaction des espèces gazeuses soit bonne, mais qu'il manque l'étape essentielle des réactions agrégataires.

Ces points mettent en lumière l'intérêt de progresser sur les mécanismes réactionnels détaillés dans les zones de hautes pression et température.

IV.6 Perspectives d'évolution de la modélisation

Comme cela a déjà été mentionné, la détonation des explosifs condensés est l'un des phénomènes physiques les plus difficiles à appréhender, de par les temps caractéristiques des phénomènes extrêmement courts, ainsi que par les niveaux de pression et de température mis en jeu. Les phénomènes de transition sont encore plus complexes car la phase solide non réagie et les produits de détonation cohabitent dans la zone de réaction, ce qui suppose des transferts thermiques entre ces deux phases. La modélisation proposée au paragraphe IV.3 est une vision simplifiée, à la fois de la topologie de croissance des fronts de déflagration locaux, ainsi que de la thermodynamique régissant les différentes phases. Néanmoins, cette approche a l'avantage de pouvoir être implantée dans un code d'hydrodynamique rapide assez simplement. Nous avons déjà évoqué l'intérêt d'étudier le possible phénomène de fracturation sous choc ; ce paragraphe présente des perspectives d'évolution supplémentaires de la modélisation.

IV.6.1 Nécessité d'une description multiphasique

Dans l'approche présentée dans le cadre de cette étude, nous avons fait l'hypothèse simplificatrice que les fronts de déflagration se propageaient depuis l'interface de grains « effectifs », prenant en compte la charge explosive et la couche de TNT entourant cette dernière. Il serait intéressant de considérer que localement, un front de déflagration se propage depuis l'interface grain – liant vers l'intérieur du grain indicé x , et un second vers l'extérieur, consommant le liant TNT indicé l . Une représentation schématique de ce cas est donnée sur la Figure 226, où d_{eff} est toujours le diamètre effectif du volume du mélange grain – liant permettant d'avoir la bonne masse volumique macroscopique.

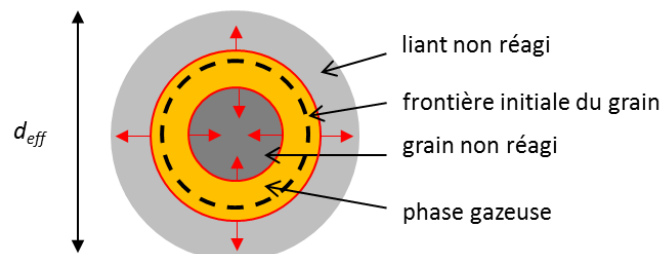


Figure 226 : Représentation schématique de la croissance des fronts de déflagration à partir d'une interface grain – liant

Dans cette configuration, en considérant que chaque interface grain – liant est activée, et qu'il n'y a pas de fracturation des grains, les évolutions des fractions massiques de grain et de liant sont données par les relations (164) et (165),

$$\frac{dY_x}{dt} = -\frac{6}{d_{eff}} \frac{\rho_x}{\rho} \alpha_x^{\frac{2}{3}} D_{fx}(P, T_{fx}) \quad (164)$$

$$\frac{dY_l}{dt} = \frac{6}{d_{eff}} \frac{\rho_l}{\rho} (1 - \alpha_l)^{\frac{2}{3}} D_{fl}(P, T_{fl}) \quad (165)$$

où D_{fx} et D_{fl} sont respectivement les vitesses de déflagration locales du grain d'explosif et du liant TNT. On note que, par cette approche, la cinétique de décomposition fait intervenir les masses volumiques du grain et du liant, paramètres qui ne sont accessibles que dans une approche multiphasique où ces deux phases sont distinctes. Cela n'est pas le cas dans notre approche où l'on ne considère globalement qu'une seule phase solide et une phase gazeuse. Une approche multiphasique permet également de décrire plus fidèlement la microstructure des explosifs étudiés. En effet, nous avons choisi ici de ne considérer que des grains d'une seule taille moyenne. Or, toutes les compositions d'étude présentent des répartitions granulométriques qui sont clairement bimodales. A l'heure actuelle, la modélisation n'est pas capable de retranscrire une éventuelle différence de comportement entre une répartition bimodale et une répartition monomodale. Or des études numériques récentes, réalisées à partir d'une méthode *Cohesive Finite Element Method* (CFEM), et prenant en compte de nombreux phénomènes thermomécaniques locaux, ont montré que la différence de comportement entre une composition bimodale et une composition monomodale pouvait être importante [Barua, 2013]. En effet, en faisant une simulation complète à l'échelle mésoscopique, les auteurs montrent qu'une distribution bimodale, qui permet d'intercaler des petits grains entre des grains plus gros, favorise l'initiation en rapprochant les points chauds potentiels. Ce rapprochement limite l'extinction des points chauds de petite taille par dissipation thermique. Néanmoins, cette étude a été réalisée sur des explosifs à liant inerte. Comme cela a été évoqué dans le paragraphe III.3.3.3, il est difficile, sans expérimentation dédiée, d'évaluer si ce phénomène peut être observé dans les explosifs coulés-fondus où le liant est énergétique.

Une étape intermédiaire entre cette approche et celle que nous avons retenue dans le cadre de notre étude serait de considérer que l'écart entre les masses volumiques ρ_x et ρ_l est faible et qu'on peut ne considérer qu'un seul paramètre pour la phase solide ρ_s . Cette approche peut être intégrée plus facilement dans un code d'hydrodynamique rapide comme Ouranos, en considérant que la décomposition du grain et celle du TNT se font selon deux cinétiques distinctes, à la manière de l'approche JTF, décrite dans le paragraphe I.3.2.2.3, où il existe une cinétique de décomposition autour des points chauds, et une autre « dans la masse » de l'explosif.

Une telle approche nécessite aussi de distinguer les vitesses de déflagration des grains et du liant, ce qui ne rend pas trivial leur détermination à partir de la vitesse de réaction au choc par exemple. Néanmoins, une telle distinction serait intéressante à prendre en compte, particulièrement dans le cas de l'ontalite, pour lequel on peut supposer que la vitesse de déflagration du TNT est supérieure à celle des grains. Comme cela a déjà été évoqué, ces observations mettent en lumière l'importance de progresser sur la connaissance de la vitesse de déflagration en fonction de la pression, voire de la température, à la fois d'un point de vue expérimental et théorique.

Dans le cas où la décomposition du liant TNT serait prise en compte, deux cas peuvent être considérés :

- le TNT ne se fracture pas au passage du choc. Dès lors, les fronts de déflagration se propagent depuis les interfaces des grains dans le TNT, la surface spécifique de points chauds activée pour cette réaction étant définie par la granulométrie initiale ;
- les défauts potentiellement présents dans la matrice TNT (porosité, bulle de cire, inclusion, retassure liée au refroidissement après le processus de coulé, etc) peuvent générer des fractures/fissures et donc une localisation de points chauds depuis lesquels pourraient se propager les fronts de déflagration.

Le choix entre ces deux configurations dépend notamment de l'état du TNT sous choc, ce qui nous amène à un second point d'amélioration possible : la prise en compte du changement de phase sous choc.

IV.6.2 Changements de phase sous choc

En ce qui concerne le TNT, celui-ci ayant un point de fusion très bas (autour de 80°C selon la pureté), on peut imaginer que sous choc, le TNT passe à un état liquide. Dès lors, il paraît moins vraisemblable que des points chauds puissent être initiés au cœur du TNT, laissant uniquement la possibilité d'amorcer l'explosif au niveau des interfaces grains-matrice. Une étude sur les changements de phase du TNT en fonction de la pression est disponible dans la littérature [Dattelbaum, 2014-b]. Le diagramme de phase tiré de cette étude est donné sur la Figure 227, où est également rapportée la température sur l'Hugoniot du TNT, calculée à partir des capacités calorifiques.

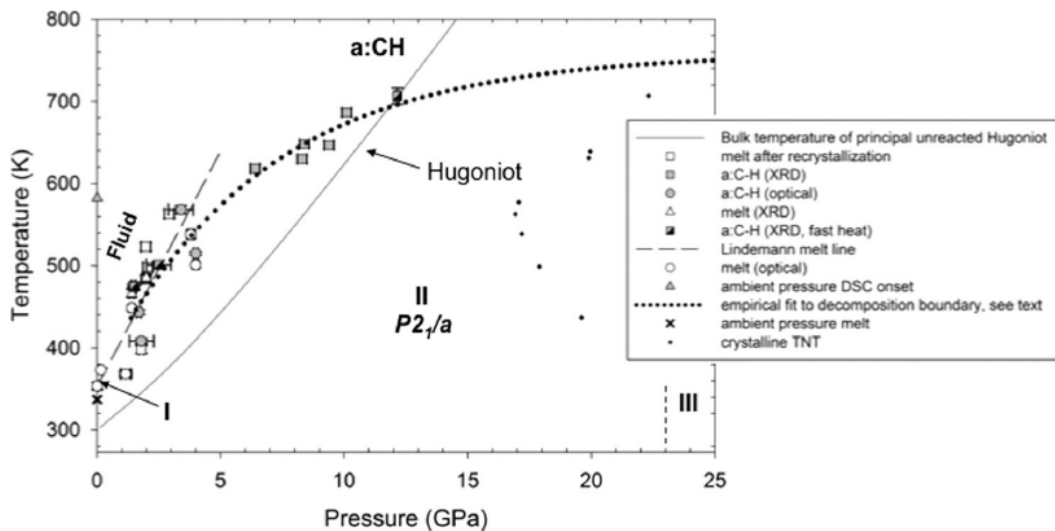


Figure 227 : Diagramme de phase du TNT jusqu'à 25 GPa et 800 K [Dattelbaum, 2014-b]

Ce diagramme de phase semble montrer que la frontière solide-liquide du TNT se situe toujours au-dessus des conditions générées sous choc et donc que le TNT reste solide lors de l'impact, au moins jusqu'à 5 GPa. Pour des domaines de pression et de température plus élevées, les expérimentations statiques ne permettent plus de distinguer un changement de phase solide-liquide, la décomposition chimique du TNT intervenant avant le changement de phase. Cependant, il est légitime de se poser la question des mécanismes sous sollicitation dynamique.

On peut en effet supposer que la cinétique du processus de changement de phase est plus rapide que celui de décomposition, ce qui permettrait éventuellement au TNT de passer par un état liquide sous choc avant de réagir. Il serait extrêmement intéressant de proposer des campagnes expérimentales de détermination de la cinétique de changement de phase du TNT, par exemple basées sur des mesures pyrométriques.

Concernant le RDX, nous avons proposé au chapitre II une équation d'état « moyenne », prenant en compte les données expérimentales de compression isotherme des deux phases α et γ . Néanmoins, quelques études ont été réalisées pour étudier le changement de phase du RDX sous choc, notamment à l'aide de mesures de spectroscopie Raman à haute résolution [Patterson, 2007]. J.E. Patterson *et al.* ont comparé des mesures effectuées en compression statique et sous choc, et ont conclu que le changement de phase avait également lieu lors d'une compression dynamique. De plus, ayant réalisé ces expérimentations sur des monocristaux placés dans différentes directions, les auteurs montrent que l'existence du changement de phase n'est pas dépendante de l'orientation du cristal. Enfin, des mesures de spectroscopie résolue en temps estiment le temps caractéristique du changement de phase à une centaine de nanosecondes pour une pression de choc de 5,5 GPa.

Avant ces expérimentations, il était couramment supposé que sous choc, les réactions chimiques s'effectuaient à partir de la phase β , définie sur la Figure 41 [Miller, 1991]. Cependant, des mesures de spectroscopie résolue en temps, réalisées par Z.A. Dreger très récemment, ont montré que ce n'était pas le cas [Dreger, 2014]. En comparant des données issues de compressions statiques sur les différentes phases, et un spectre acquis sous choc, Dreger montre que, à un niveau de pression caractéristique de l'initiation du RDX, c'est bien la phase γ qui est observée, et pas la phase β . Ce changement de phase expliquerait l'anisotropie de l'initiation du monocristal de RDX, contrairement par exemple au PETN qui présente d'importantes différences de seuil d'initiation en fonction de la direction du cristal. En effet, si le changement de phase survient avant les réactions chimiques, le cristal « oublie » son orientation initiale, ce qui gomme son comportement anisotrope [Patterson, 2007].

De telles considérations ne sont, à notre connaissance, prises en compte dans aucun des modèles de TCD disponibles dans la littérature. Cependant, comme cela a été noté dans [Dreger, 2014], l'intégration de l'influence de la phase non réagie, que ce soit une considération cristalline, ou même un choix entre un état solide ou liquide, permettrait d'approfondir la connaissance du phénomène de TCD.

IV.6.3 Ajout d'une seconde étape de réaction

Dans l'approche générale, présentée au paragraphe IV.2, nous avons supposé que la transformation de l'explosif solide en produits de détonation gazeux se faisait en une unique étape « Réactifs \rightarrow Produits ». Or, dans son modèle SURF+, Menikoff note que pour le PBX-9502, il n'est pas possible de retranscrire la relation célérité-courbure en ne considérant qu'une seule étape de réaction. Les auteurs supposent que cela est lié à l'existence de deux vitesses de réactions distinctes, une lente et une rapide, observées sur le TATB. La vitesse la plus lente est liée à l'agrégation du carbone solide produit par le TATB, dont la balance en oxygène est fortement négative. L'ajout de cette étape supplémentaire permet de retranscrire parfaitement la relation célérité-courbure du PBX-9502, comme on peut le voir sur la Figure 32. Or, les explosifs que nous avons étudiés dans le cadre de cette thèse (RDX, ONTA, TNT) possèdent eux aussi des balances en oxygène négatives. Il serait intéressant d'intégrer une étape supplémentaire dans le mécanisme réactionnel. On peut noter parallèlement que de nombreuses études sont en cours, notamment des coopérations entre les grands laboratoires américains (LANL, LLNL,

Argonne), sur les agrégats de carbone dans les produits de détonation (structure carbone-diamant, cinétique de formation, etc.). Ces études, mettant en jeu des moyens expérimentaux très lourds (synchrotron, diffraction X, etc.), serviront notamment dans le futur à alimenter les modèles de TCD prenant en compte ces phénomènes [Firestone, 2015], [Podlesak, 2015], [Willey, 2015].

IV.6.4 Amélioration de la loi de mélange

Nous avons vu au paragraphe IV.2 que le choix d'une représentation isobare – isenthalpique du mélange pouvait se justifier dans le cadre d'une propagation locale de front de déflagration. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes penchés sur la possibilité de calculer la vitesse de déflagration des explosifs considérés de façon théorique. Une étude exploratoire a été menée pour un explosif composite à l'octogène et a fait l'objet d'un rapport de synthèse [Baudin, 2015]. Cette étude a montré qu'à la micro-échelle, les grains d'explosif pouvaient être considérés comme transparents sur quelques micromètres, l'épaisseur de pénétration d'un flux radiatif, également appelée épaisseur optique, étant par exemple de $2,3 \mu\text{m}$ pour le HMX. Dès lors, le transfert radiatif des produits de détonation chauds vers l'explosif solide non réagi semble ne pas pouvoir être négligé. Ce phénomène peut être représenté de façon schématique par la Figure 228. En fin de combustion des grains, les transferts thermiques par rayonnement tendraient à équilibrer la température. L'intégration de ces mécanismes de transfert radiatif serait une avancée importante dans la description de la zone de réaction.

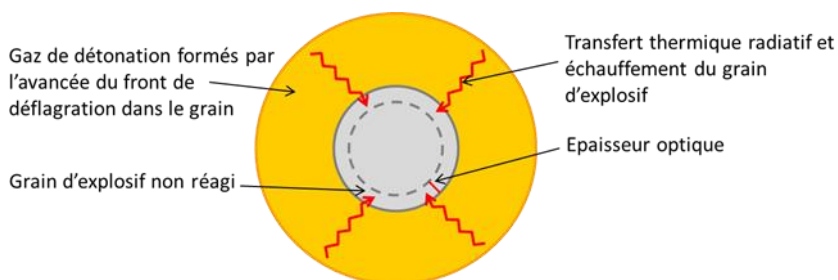


Figure 228 : Mécanisme de transfert de chaleur entre les produits de détonation et l'explosif solide

Des travaux sont engagés en ce sens, au CEA Gramat, consistant à calculer des propriétés thermo-optiques des produits de réaction, raie par raie, du mélange de gaz majeurs (CO , CO_2 , H_2O), dans le logiciel SIAME. La contribution du carbone sous sa forme graphitique est introduite *via* un modèle de diffusion Rayleigh, et des tentatives de validation sont effectuées sur des déflagrations en phase gazeuse, en coopération avec le laboratoire du LEME de l'Université Paris Ouest Nanterre la Défense, par des mesures de spectrométrie visible et infrarouge.

IV.7 Synthèse

Nous avons présenté dans ce chapitre les travaux de modélisation de la transition choc-détonation dans les explosifs coulés-fondus, réalisés dans le cadre de cette thèse. Nous avons retenu une démarche basée sur une modélisation de type ZND de la zone de réaction, où une onde de choc inerte initie les réactions en son aval. En se basant sur les équations de la mécanique des fluides multiphasique et réactive, nous avons montré que, lors de la TCD, la cinétique de l'onde réactive pouvait être exprimée par une relation reliant sa vitesse et son accélération à la réactivité et aux gradients de pression au niveau de la discontinuité. En négligeant l'influence des gradients de pression, ce qui revient à considérer l'existence d'une

courbe unique d'amorçage, la vitesse de réaction au choc peut être calculée à partir des données du pop-plot.

L'étape suivante est la modélisation de la croissance des réactions dans le reste de la zone de réaction. En se basant sur les travaux de Damamme, nous avons supposé que cette zone pouvait être décrite localement par la propagation de fronts de déflagration se propageant depuis la frontière de grains effectifs représentatifs du mélange RDX/TNT ou ONTA/TNT. Cette hypothèse permet de calculer la vitesse de déflagration locale à partir de la vitesse de réaction au choc. Les vitesses de réaction ainsi calculées ont été comparées aux quelques données expérimentales disponibles. Ces comparaisons ont semble-t-il mis en évidence l'influence probable de la fracturation des grains à haute pression. Une seconde approche permettant d'évaluer une loi de fracturation a été proposée. Si les résultats obtenus semblent plausibles pour les ontalites, ceux observés sur les hexolites nous amènent à nous interroger. Il est difficile, à ce stade, d'affirmer ou d'infirmer l'existence de fracturation sous choc sans expérimentation dédiée. La possibilité d'évaluer une cinétique de décomposition à partir du diagramme de marche d'un unique essai pop-plot a également été évoquée. Cependant, cette démarche demeure aujourd'hui hasardeuse sans une validation séparée des polaires de choc des compositions et une amélioration de la détermination des diagrammes de marche au tout début de la TCD.

L'approche thermocinétique et l'utilisation des mécanismes réactionnels détaillés ont également été présentées. Nous avons proposé un état des lieux des connaissances et des validations de ces mécanismes pour les compositions d'étude, tout en tentant de justifier leur utilisation en TCD, soit à des niveaux de pression et de température très éloignés de ceux auxquels les mécanismes ont généralement été calibrés. Des calculs de temps d'induction sur l'hexolite 60/40 ont permis d'établir une loi d'Arrhenius globale pour cette composition. Cette cinétique semble cohérente avec les temps caractéristiques observés lors de la TCD, pour des vitesses de choc allant jusqu'à environ 80 % de la vitesse de détonation établie. Au-delà, les vitesses de réaction calculées semblent trop rapides. Ainsi, si l'approche thermocinétique semble intéressante à considérer pour la description d'au moins une partie du phénomène de TCD, son utilisation demande un travail approfondi sur les mécanismes existants et des validations supplémentaires. De plus, il est important de rappeler que la thermocinétique est établie en gaz parfaits. Aux couples pression-température mis en jeu dans la TCD, l'écart entre le gaz parfait et le gaz réel n'est pas négligeable. Des tentatives d'intégration d'une contribution gaz réel ont été réalisées par le passé, notamment Chemkin Real-Gas [Schmitt, 1993]. Dans cette évolution du logiciel Chemkin II, l'équation d'état Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW), dont une description détaillée peut être trouvée dans [Mader, 2008], a été introduite pour les gaz. Malheureusement, cet outil a principalement été utilisé à des pressions n'excédant pas 100 bar, plage où l'apport de la représentation gaz réels n'était que peu significative, et c'est pourquoi son développement n'a pas été poursuivi. A terme, le code de thermochimie SIAME intégrera la possibilité de réaliser des calculs thermocinétiques en gaz réels. Il sera alors intéressant d'évaluer l'apport d'une telle représentation sur des calculs réalisés sur des plages de pression-température représentatives de la TCD.

L'étape suivante consistera à intégrer ces modélisations dans le code d'hydrodynamique rapide Ouranos et d'effectuer des simulations numériques d'impacts plans soutenus et non soutenus. Les résultats de ces simulations seront comparés aux données expérimentales acquises dans le cadre de cette thèse et présentées au chapitre III. Enfin, des pistes d'amélioration de la modélisation de la TCD des explosifs coulés-fondus ont été proposées.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était d'étudier l'amorçage par choc, ou transition choc-détonation, des explosifs hétérogènes de type coulé-fondu et, si possible, d'établir une corrélation entre la microstructure et la réactivité de ce type de composition. En effet, si les explosifs coulés-fondus sont connus et largement utilisés depuis la fin du XIX^{ème} siècle, il existe très peu d'études qui leur soient dédiées, l'immense majorité des recherches théoriques et expérimentales réalisées depuis les années 1950 s'étant orientées vers les explosifs comprimés, du fait de leur usage nucléaire.

L'étude bibliographique, présentée dans le premier chapitre de ce mémoire, a permis de balayer les trois points principaux associés à l'étude du phénomène de TCD : la modélisation de la détonation, les différentes approches pour traiter l'amorçage par choc et la représentation thermodynamique de la zone de réaction. Cette étude nous a permis de choisir une voie de modélisation, basée sur l'approche ZND, dans laquelle on considère qu'une onde de choc inerte initie les réactions en son aval. Les recherches sur la TCD et la représentation thermodynamique de la zone de réaction ont été la base de la définition du triptyque sur lequel ont été basés ces trois ans de recherche : caractérisation, expérimentations, modélisation. Deux familles d'explosifs coulés-fondus ont été retenues pour développer ce triptyque, les hexolites, mélange RDX-TNT, et les ontalites, associant l'ONTA au TNT. Ce choix a permis d'étudier des explosifs à base de TNT, matrice fusible qui est encore aujourd'hui largement la plus utilisée dans les explosifs coulés-fondus. Les hexolites correspondent à la limite haute en terme de sensibilité de ces explosifs et quelques données sont disponibles dans la littérature pour ce type de composition. Les ontalites, de par la présence d'ONTA, font partie des explosifs coulés-fondus les plus insensibles qui soient. Pour chaque famille, deux compositions différentes ont été étudiées.

Caractérisation :

L'enjeu de la caractérisation était un point essentiel dans le cadre de ces travaux. Tout d'abord, une connaissance fine de la microstructure des compositions était essentielle, afin d'établir les corrélations entre celle-ci et la réactivité. Des mesures de granulométrie des charges explosives ont été réalisées. Cependant, de telles expérimentations permettent d'accéder à la taille des particules, mais pas à leur forme ou à leur état de surface. Des microtomographies X ont donc également été réalisées. Ces dernières, inédites sur des explosifs coulés-fondus, ont notamment permis de montrer que les grains de RDX dans l'hexolite 1 étaient beaucoup plus lisses et réguliers que ceux de l'hexolite 2, ou de montrer que les charges explosives étaient réparties de façon homogène dans le TNT. Le travail sur la microtomographie X est à poursuivre, notamment pour tenter d'effectuer des reconstructions 3D des échantillons observés, afin, par exemple, de pouvoir remonter à une granulométrie de la composition une fois formulée. Une telle démarche permettrait notamment d'évaluer si le processus de fabrication modifie, ou non, la répartition granulométrique des charges dans les explosifs coulés-fondus.

L'autre point de caractérisation essentielle concerne les équations d'état des explosifs inertes. Des mesures de capacité calorifique à pression constante ont montré qu'un code de thermochimie comme Cheetah v.2.0, pourtant considéré comme une référence, ne permettait pas de retranscrire cette propriété sur les explosifs purs. Une recherche la plus exhaustive possible des différents comportements en compression isotherme et sous choc, ainsi que des propriétés thermodynamiques des explosifs purs a été réalisée. Nous avons mis en place une démarche permettant, à partir de ces données, et d'une modélisation de la capacité calorifique à volume

constant issue de calculs *ab initio*, de reconstruire une équation d'état complète, selon un formalisme proposé par R. Menikoff. Les états sous choc calculés à partir de ces équations d'état ont permis de reconstruire des polaires de choc universelles pour le TNT, le RDX, l'ONTA et le HMX, valables sur une large gamme de pressions de choc. Ces dernières ont été validées sur une vingtaine de polaires de choc d'explosifs composites, construites à partir d'une méthode basée sur les relations de saut multiphasiques. Le travail sur les équations d'état est à poursuivre également. Il serait par exemple très intéressant de disposer de données sous choc pour l'ONTA pur, données qui sont aujourd'hui inexistantes dans la littérature. Les équations d'état mises en place pour le TNT, le RDX, l'ONTA et le HMX pourraient également être validées sur d'autres types de sollicitations, notamment des compressions isentropiques.

Enfin, nous avons compilé la totalité des données de mesure de vitesse de déflagration à haute pression sur les explosifs solides et liquides. Ce paramètre, dont la connaissance est essentielle dans l'approche de modélisation que nous avons retenue, est encore aujourd'hui très mal connu. Des travaux de stage, partiellement encadrés dans le cadre de cette thèse, ont été menés dans le but de calculer cette vitesse de déflagration, mais il serait extrêmement intéressant d'acquérir des données expérimentales, notamment sur l'ONTA et le TNT, à l'aide d'expérimentations en cellule à enclumes de diamant.

Expérimentations :

D'un point de vue expérimental, les différentes campagnes réalisées dans le cadre de ces travaux ont fait l'objet de dépouillements les plus complets possibles. D'importants efforts ont été réalisés à la fois sur les mesures de pression et sur la chronométrie. Les travaux de différents stages d'apprentissage successifs ont permis de caractériser avec précision les incertitudes expérimentales liées à la fois à la chaîne de mesure et au principe même de l'acquisition : la piézorésistivité. Concernant les mesures de chronométrie, nous avons tenté de prendre en compte l'influence du plus de facteurs possible sur l'établissement des diagrammes de marche : mesure du tilt à l'impact, influence de ce dernier, détermination de la profondeur de transition à la détonation. Ces données ont permis à la fois de valider certains points de caractérisation abordés au chapitre II, comme les polaires de choc de mélange des compositions d'étude, et d'établir les relations entre la profondeur de transition à la détonation et la pression de choc (pop-plot) de ces dernières.

Nous avons ainsi mis en évidence les écarts de sensibilité importants existant entre les hexolites 1 et 2 et une discussion sur les paramètres pouvant influencer cette sensibilité a été proposée. Concernant les ontalites, les campagnes expérimentales d'impact plan soutenu nous ont permis d'obtenir les toutes premières données sur ces compositions qui sont très peu étudiées dans la littérature. Ces premiers résultats ont semble-t-il mis en évidence des changements de sensibilité, caractérisés par les changements de pente dans la relation du pop-plot. Ces phénomènes ont été mis en parallèle de ceux observés sur le TATB et présentés au paragraphe II.8, mais des points de pop-plot supplémentaires à des pressions plus basses permettraient d'affirmer ou d'infirmer ce changement de pente.

Ces campagnes expérimentales ont également permis d'intégrer deux métrologies particulièrement innovantes : la radio-interférométrie (système RIF) et l'interférométrie optique par fibre optique à réseau de Bragg (système BraggFast). Le RIF a permis de mesurer la chronométrie du phénomène de TCD avec une résolution spatiale inédite. Néanmoins, des travaux sont encore à réaliser pour comprendre et maîtriser les phénomènes mis en jeu lors de la réflexion d'une onde millimétrique sur une onde de choc ou de détonation. Le RIF devrait également permettre, sur des essais d'impact en dessous du seuil de réaction, de mesurer

simultanément la vitesse de l'onde de choc et la vitesse matérielle en aval de celle-ci. Des travaux sont en cours en ce sens au CEA Gramat, dans le cadre d'une nouvelle thèse. Un dispositif expérimental a également été proposé afin de mesurer la permittivité diélectrique relative des explosifs à la fréquence d'utilisation du RIF. Cette méthode permet de mesurer ce paramètre indispensable à l'utilisation du RIF avec une très bonne précision. La prochaine étape sera de réaliser des mesures de permittivité diélectrique par une méthode statique, à l'aide d'un banc de mesure en cours de conception, et d'en comparer les résultats avec ceux obtenus à l'aide de la méthode dynamique.

Le BraggFast, dispositif basé sur l'utilisation de fibres optiques à réseaux de Bragg, a également été mis en œuvre sur les expérimentations menées dans le cadre de cette thèse. Si le dispositif est éprouvé pour la mesure de vitesse de détonation établie, les résultats en TCD sont inédits. Des questions, notamment liées à l'intégration mécanique de la fibre dans l'échantillon, sont encore à l'étude. Néanmoins, poursuivre le développement et la maîtrise de cette métrologie est essentiel, car le RIF n'est utilisable que pour les matériaux radio-transparents à 94 GHz, ce qui exclut par exemple les explosifs contenant de l'aluminium. Dès lors, le BraggFast se pose comme une alternative crédible pour la mesure continue du phénomène de TCD.

Enfin, des premiers essais d'impact plan non soutenu ont été réalisés sur les hexolites. Différentes configurations expérimentales ont été mises en œuvre, avant d'aboutir à un dispositif permettant de mesurer une profondeur de transition à la détonation sous ce type de sollicitation. Encore une fois, ces résultats, qui plus est associés à la radio-interférométrie, sont inédits sur des explosifs de type coulé-fondu. La suite logique serait de réaliser des expérimentations similaires sur les ontalites. Néanmoins, amorcer ces explosifs très peu sensibles en sollicitation non soutenue à l'aide d'un lanceur, demeure encore aujourd'hui un défi.

Modélisation :

Les travaux de modélisation ont été présentés dans le dernier chapitre de ce mémoire. En se basant sur les équations de la mécanique des fluides multiphasique et réactive, nous avons montré que, lors de la TCD, la cinétique de l'onde réactive pouvait être exprimée par une relation reliant sa vitesse, son accélération et sa courbure à la réactivité et aux gradients de pression au niveau de la discontinuité. En négligeant l'influence des gradients de pression, ce qui revient à considérer l'existence d'une courbe unique d'amorçage, la vitesse de réaction au choc peut être calculée à partir des données du pop-plot. Une modélisation de la croissance des réactions dans le reste de la zone de réaction a été proposée en se basant sur les travaux de Damamme [Damamme, 1987]. Nous avons supposé que cette zone pouvait être décrite localement par la propagation de fronts de déflagration se propageant depuis la frontière de grains effectifs représentatifs du mélange RDX/TNT ou ONTA/TNT. Cette hypothèse a permis de calculer la vitesse de déflagration locale à partir de la vitesse de réaction au choc. Les vitesses de réaction ainsi calculées, comparées aux quelques données expérimentales disponibles, semblent mettre en évidence l'influence de la fracturation des grains à haute pression. Des expérimentations dédiées d'impact en dessous du seuil de réaction, avec récupération et observations microtomographiques X seraient à envisager pour approfondir la connaissance du phénomène de fracturation sous choc.

Une seconde approche permettant d'évaluer une loi de fracturation a été proposée. Si les résultats obtenus semblent plausibles pour les ontalites, ceux observés sur les hexolites posent des questions. Il est difficile, à ce stade, d'affirmer ou d'infirmer l'existence de fracturation sous choc sans expérimentation dédiée. La possibilité d'évaluer une cinétique de décomposition à partir du diagramme de marche d'un unique essai pop-plot a également été évoquée. Cependant,

Conclusion et perspectives

cette démarche demeure aujourd'hui hasardeuse, sans une validation à part des polaires de choc des compositions et une amélioration de la détermination des diagrammes de marche au tout début de la TCD. Des configurations expérimentales, se basant sur des mesures spectroscopiques, et permettant de remonter à l'évolution de la fraction brûlée au cours de la TCD ont été évoquées.

Enfin, l'approche thermocinétique et l'utilisation des mécanismes réactionnels détaillés ont également été présentées. Après avoir proposé un état des lieux des mécanismes pour les compositions d'étude, ainsi que des validations disponibles, nous avons justifié leur emploi pour traiter le phénomène de TCD, où les niveaux de pression et de température sont très éloignés de ceux auxquels les mécanismes ont généralement été calibrés. Ces considérations ont permis d'établir une loi d'Arrhenius globale pour l'hexolite 60/40. Cette cinétique semble cohérente avec les temps caractéristiques observés lors de la TCD, pour des vitesses de choc allant jusqu'à environ 80 % de la vitesse de détonation établie. Au-delà, les vitesses de réaction calculées semblent trop rapides. Ainsi, l'approche thermocinétique semble très intéressante à poursuivre pour traiter la partie homogène du phénomène de TCD. Néanmoins, son utilisation demande un travail approfondi sur les mécanismes existants et des validations supplémentaires. Les expérimentations proposées pour mesurer l'évolution de la fraction brûlée sous choc permettraient également d'évaluer des délais d'induction sur des plages de pression et de température plus représentatives d'une zone de réaction, et d'ainsi établir une cinétique homogène intégrable dans la cinétique globale de réaction.

L'étape suivante sera d'intégrer ces modélisations dans le code d'hydrodynamique rapide Ouranos et d'effectuer des simulations numériques d'impacts plans soutenus et non soutenus. Les résultats de ces simulations seront à comparer aux données expérimentales acquises dans le cadre de cette thèse, présentées au chapitre III.

Bibliographie

[AFNOR, 2013] : Norme française NF T 70-333. Matériaux énergétiques de défense – Propriétés et analyses physico-chimique – Granulométrie par tamisage mécanique sous l'eau des explosifs.

[Alcon, 1995] : Alcon R. and Mulford R. (1995) Shock tracker configuration of in-material gauge. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 1057-1060.

[Amiable, 1984] : Amiable R. (1984). Souvenirs récoltés par René Amiable auprès des ICETA Martrier et Rohmer en 1984 à l'occasion du centenaire de l'invention de la mélinite. *Association Française de Pyrotechnie*.

[Ampleman, 2012] : Ampleman G., Marois A., Brousseau P., Thiboutot S., Trudel S. and Beland P. (2012). Preparation of energetic thermoplastic elastomers and their incorporation into greener insensitive melt-cast explosives. *Forty-third International Annual Conference of the Fraunhofer ICT*.

[Anderson, 1982] : Anderson A., Ginsberg M., Seitz W. and Wackerie J. (1982). Shock initiation of porous TATB. *Proceedings of the seventh Symposium on Detonation*, 385-393.

[Anderson, 1993] : Anderson E. (1993). Tactical Missile Warheads, chapter 2 Explosives. *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 81-163.

[Andriot, 1993] : Andriot P., Lalle P. and Courchinoux R. (1993). Détermination expérimentale de courbes d'Hugoniot inerte et réactif du nitrate d'ammonium. *EUROPYRO 1993*.

[Austin, 2015] : Austin R.A., Barton N.R., Reaugh J.E. and Fried L.E. (2015). Direct numerical simulation of shear localization and decomposition reactions in shock-loaded HMX crystal. *Journal of Applied Physics*, **117**, 185902.

[Aveillé, 1985] : Aveillé J., Baconin J., Carion N. and Zoé J. (1985). Experimental study of spherically diverging detonation wave. *Proceedings of the eighth International Detonation Symposium*, 151-156.

[Avrami, 1940] : Avrami M. (1940). Kinetics of phase change III : Granulation, Phase Change and Microstructure. *Journal of Chemical Physics* **9**.177-184.

[Avrillaud, 2003] : Avrillaud G., Courtois L., Guerre J., Hereil P.L., Lassalle F., Bayol F., L'Eplattenier P., Kovalchuk B., Kumpjak E., Zoi N. and Kim A. (2003). GEPI : A compact pulsed power driver for isentropic compression experiments and for non shocked high velocity flyer plates. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*.

[Baer, 1986] : Baer M. and Nunziato J. (1986). A two-phase mixture theory for the deflagration to detonation transition in reactive granular materials. *International Journal of Multiphase Flow*, **12**, 861-889.

[Baer, 2002] : Baer M.R. (2002). Modeling heterogeneous energetic materials at the mesoscale. *Thermochimica Acta* **384**, 351-367.

[Bdzil, 1981] : Bdzil J. (1981). Steady-State two-dimensional detonation. *Journal of Fluid Mechanics* (**108**), 195-226.

[Bdzil, 1989] : Bdzil J. and Stewart, D. (1989). Modelling two-dimensional detonation with detonation shock dynamics. *Physics of Fluids* (**A1**), 1261-1267.

[Barbarin, 2015] : Barbarin Y., Lefrançois A., Zaniolo G., Chuzeville V., Jacquet L., Magne S., Luc J. and Osmont A. (2015). Optimization of detonation velocity measurements using a Chirped Fiber Bragg Grating. *Proc. SPIE, Fiber Optic Sensors and Applications XII*, 9480-25.

[Barber, 2010] : Barber J., Weatherall J., Smith B., Duffy S., Goettler S. and Krauss R. (2010). Millimeter Wave Measurements of Explosives and Simulants. *Proceedings of SPIE* **76700E**, 1-7.

[Barker, 1999] : Barker L. (1999). The Development of the VISAR and its Use in Shock Compression Science. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 11-17.

[Barua, 2013] : Barua A., Kim S., Horie Y. and Zhou M. (2013). Ignition criterion for heterogeneous energetic materials based on hotspot size-temperature threshold. *Journal of Applied Physics* **113**, 064906.

[Basset, 2016] : Bassett W.P., Dlott D.D. (2016). High dynamic range emission measurements of shocked energetic materials: Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX). *Journal of Applied Physics* **119**, 225103.

[Batailler, 2013] : E. Batailler, A. Osmont and J.L. Lasserre. (2013). Mesure de permittivités complexes d'explosifs en fonction de la température. *Forum Métrologie de la DAM*.

[Baudin, 1991] : Baudin G. (1991). Choix des équations d'état dans les modèles de réaction des explosifs condensés. *Rapport Technique, Centre d'Etudes de Gramat (DGA)*.

[Baudin, 1993] : Baudin G. and Bergues D. (1993). A Reaction Model for Aluminized PBX applied to Underwater Explosion Calculations. *Proceedings of the tenth Symposium on Detonation*, 646-655.

[Baudin, 2005] : Baudin G., Le Gallic C., Davoine F. and Bouinot P. (2005). Experimental method to determine the detonation characteristics of a very non-ideal high explosive. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 940-944.

[Baudin, 2009] : Baudin G. (2009). La détonation : chronologie des travaux de modélisation dans les explosifs condensés. *Actes des sixièmes journées scientifiques Paul Vieille*.

[Baudin, 2010] : Baudin G., Lefrançois A., Saurel R., Petitpas F., Le Matayer O., Massoni J., Bel'skii V. and Zotov E. (2010). Toward a Thermal Disequilibrium Multiphase Model for High Explosives Containing Metallic Particles. *Journal of Energetic Materials*, **28**, 154-179.

[Baudin, 2010-b] : Baudin G. and Serradeill R. (2010). Review of Jones-Wilkins-Lee equation of state. *EPJ Web of Conferences* **10**, 00021.

Bibliographie

[Baudin, 2011] : Baudin G. and Genetier M. (2011). Etat des lieux des modèles et des capacités de simulation pour les explosifs à effet de souffle renforcés. *Rapport technique n°DO/93, CEA/DAM Gramat*.

[Baudin, 2013] : Baudin G. (2013). Physique des explosifs: de l'amorçage aux effets des explosifs condensés. *Mémoire pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches présenté à l'Université de Paris Ouest Nanterre la Défense*.

[Baudin, 2013-b] : Baudin G. and Damamme G. (2013). Modèles réactifs pour les explosifs : modèles de zone de réaction et cinétique. *Publication interne, CEA/DAM/ Gramat*.

[Baudin, 2013-c] : Baudin G. and Damamme G. (2013). Equations d'état. *Publication interne, CEA/DAM/ Gramat*.

[Baudin, 2014] : Baudin G., Roudot M., Genetier M., Mateille P. and Lefrançois A. (2014). Shock-to-detonation transition of RDX, HMX and NTO based composite high explosives: experiments and modeling. *Journal of Physics: Conference Series*. **500**(052004).

[Baudin, 2015] : Baudin G. et Genetier M. (2015). Déflagration d'un Explosif Solide : Simulation de sa propagation et des effets de souffle générés. *Rapport Technique, CEA/CEG/DEA/SDMT/n°114/2015/DR*.

[Bauer, 2001] : Bauer F. (2001). PVDF gauge piezoelectric response under two-stage light gas gun impact loading. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 1149-1152.

[Bauer, 2003] : Bauer F. (2003). PVDF Shock compression sensors in shock wave physics. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 1121-1124.

[Bauer, 2005] : Bauer F. (2005). Piezoelectric polymer shock gauges. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 1183-1186.

[Baytos, 1979] : Baytos J.F. (1979). Specific Heat and Thermal Conductivity of Explosives Mixtures and Plastic Bonded Explosives Determined Experimentally. *Los Alamos National Laboratory, LA-8034-MS*.

[Beckstead, 2007] : Beckstead M.W., Puduppakkam K., Thakre P. and Ynag V. (2007). Modeling of Combustion and ignition of solid-propellant ingredients. *Progress in Energy and Combustion Science* **33**, 497-551.

[Bel'skii, 2007] : Bel'skii V. (2007). Description of Operation of Interferometer having Millimeter Wavelength Range. *Technical report, RFNC-VNIIEF*.

[Bel'skii, 2011] : Bel'skii V.M., Mikhailov V.M., Radionov A.V. and Sedov A.A. (2011). Microwave Diagnostics of Shock-Wave and Detonation Process. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. **47**(6), 639-650.

[Bellitto, 2010] : Bellitto V.J., Melnik M.I., Sorensen D.N. and Chang J.C. (2010). Predicting the shock sensitivity of cyclotrimethylene-trinitramine. *J Therm Anal Calorim*, **102**, 557-562.

[Belmas, 1993] : Belmas R., Plotard J. and Bianchi C. (1993). A physical model of shock to detonation transition in heterogeneous explosives. *Proceedings of the tenth Symposium on Detonation*, 724-730.

[Belmas, 1995] : Belmas R. and Plotard J.(1995). Physical Origin of Hot Spots in Pressed Explosive Compositions. *Journal de Physique IV (C4)*, 61-87.

[Belmas, 2003] : Belmas R. (2003). La transition choc-détonation dans les explosifs hétérogènes. *Technical report, CEA/DAM Le Ripault*.

[Belmas, 2009] : Belmas R. (2009). Modélisation de la transition choc-détonation. *Actes des Sixièmes Journées Scientifiques Paul Vieille*.

[Benterou, 2007] : Benterou J., Udd E., Wilkins P., Roeske F., Roos E. and Jackson D. (2007). In-situ Continuous Detonation Velocity Measurements Using Fiber-optic Bragg Grating Sensors. *EUROPYRO 2007 - 34th International Pyrotechnics Seminar*, 309-322.

[Bergues, 1990] : Bergues D. (1990). Equation d'état des produits de detonation JWL de la Composition B : Application à la simulation de charges CGN. *Note Technique 90-04, CEG*.

[Bergues, 1993] : Bergues D., Baudin G. and Trumel H. (1993). A shock-to-detonation transition model for high energy rocket propellant applied to predict jet initiation threshold. *Proceedings of the tenth International Detonation Symposium*, 122-129.

[Bernier, 1964] : Bernier H. (1964). Contribution à l'étude de la génération de la détonation provoquée par impact sur un explosif. *Thèse présentée à la faculté des sciences de l'université de Paris*.

[Birch, 1947] : Birch F. (1947). Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review* **71**, 809-824.

[Birch, 1978] : Birch F. (1978). Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressure and 300 K. *J. Geophys Res.* **83**, 1257-1268.

[Bhide, 1989] : Bhide N.M., Naidu S.R., Kurian E.M. and Rao K.R.K. (1989). Kinetics of Initial Thermal Decomposition and Detonation Parameters-Studies on RDX/TNT System. *Journal of Thermal Analysis* **35**, 1181-1189.

[Bolme, 2013] : Bolme C. and Ramos K. (2013). Line-imaging velocimetry for observing spatially heterogeneous mechanical and chemical responses in plastic bonded explosives during impact. *Review of Scientific Instruments* **84**, 083903.

[Bolotina, 2003] : Bolotina N.B, Zhurova E.A. and Pinkerton A.A. (2003). Energetic materials: variable temperature crystal structure of β -NTO. *Journal of Applied Crystallography*, **36**, 280-285.

[Bolotina, 2015] : Bolotina N.B. and Pinkerton A.A. (2015). Temperature dependence of thermal expansion tensors of energetic materials. *Journal of Applied Crystallography*, **48**, 1364-1380.

[Borisenok, 2008] : Borisenok V.A. and Bel'skii V.M. (2008). The Mechanism of Hot Spot Formation in Condensed Explosives. *Russian Journal of Physical Chemistry B* **2**, 187-193.

Bibliographie

[Borne, 2006] : Borne L. and Ritter H. (2006). HMX as an Impurity in RDX Particles: Effect on the Shock Sensitivity of Formulations Based on RDX. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **31**(6), 482-489.

[Borne, 2007] : Borne L. and Schlessler F. (2007). From RS-RDX to VI-RDX: A new step. *Proceedings of the 34th International Pyrotechnic Seminar, EUROPYRO 2007*.

[Bouton, 2015] : Bouton E., Lefrançois A. and Belmas R. (2015). Development of a reactive burn model based upon an explicit visco-plastic pore collapse model. *Journal of Physics: Conference Series. A paraître*.

[Bowden, 1952] : Bowden F. and Yoffe A. (1952). Initiation and Growth of Explosion in Liquid and Solids, *Cambridge University Press*.

[Bowden, 2014] : Bowden P.R., Chellapa R.S., Dattelbaum D.M., Manner V.W., Mack N.H. and Liu Z. (2014). The high pressure phase stability of 2,4,6-trinitrotoluene. *Journal of Physics: Conference Series*, **500**, 052006.

[Bouyer, 2010] : Bouyer V., Doucet M. and Decaris L. (2010). Experimental measurements of the Detonation Wave Profile in a TATB based Explosive. *EPJ Web of Conferences* **10**, 00030.

[Boyle, 1965] : Boyle V.M., Jameson R.L. and Sultanoff M. (1965). Determination of Shock Hugoniot for Several Condensed Phase Explosives. *Fourth International Detonation Symposium*. 241-247.

[Boyle, 1967] : Boyle V.M. and Ervin L.H. (1967). *Ballistic Research Laboratories Report*, **1814**.

[Boyle, 1970] : Boyle V.M. and Smothers W.G. (1970). The Shock Hugoniot of Unreacted Explosives. *Fifth International Detonation Symposium*, 251-257.

[Brill, 1993] : Brill T.B. and James K.J. (1993). Thermal Decomposition of Energetic Materials. 62. Reconciliation of the Kinetics and Mechanisms of TNT on the Time Scale from Microsecond to Hours. *Journal of Physical Chemistry* **97**, 8759-8763.

[Brill, 1993-b] : Brill T.B. and James K.J. (1993). Kinetics and Mechanisms of Thermal Decomposition of Nitroaromatic Explosives. *Chemical Review* **93**, 2667-2692.

[Brun, 1989] : Brun L. (1989). Un nouveau modèle macroscopique de la détonation non soutenue dans les explosifs condensés. *Proceedings of the third High Dynamic Pressure Symposium*, 103-107.

[Bulusu, 1983] : Bulusu S. and Autera J.R. (1983). Initiation Mechanism of TNT : Deuterium Isotope Effect as an Experimental Probe. *Journal of Energetic Materials* **1**, 177-205.

[Bulusu, 1986] : Bulusu S., Weinstein D.I., Autera J.R. and Velicky R.W. (1986). Deuterium Kinetic Isotope Effect in the Thermal Decomposition of 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane and 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane: Its Use as an Experimental Probe for Their Shock Induced Chemistry. *Journal of Physical Chemistry* **90**, 4121-4126.

[Burcat, 2005] : Burcat A. and Ruscic B. (2005). Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables. *Argonne National Laboratory report*, **ANL-05/20 TAE 960**.

[Burns, 2012] : Burns M., Gustavsen R. and Bartram B. (2012). One-dimensional plate impact experiments on the cyclotetramethylene tetranitramine (HMX) based explosive EDC32. *Journal of Applied Physics* **112**, 064910

[Burtsev, 2012] : Burtsev V., Komrachkov V., Kovtun A., Panov K., Rudnev A. and Syrunin M. (2012). Investigation of Shock Detonation of TATB Using Proton Radiography. *Combustion, Explosion and Shock Waves* **48**, 343-349.

[Cahn, 1995] : Cahn J.W. (1995). The Time Cone method for Nucleation and Growth Kinetics on a Finite Domain. *Materials Research Society Proceedings* **398**.

[Campbell, 1976] : Campbell A. and Engelke R. (1976). The diameter effect in High Density Heterogeneous Explosives. *Proceedings of the sixth Symposium on Detonation*, 642-651.

[Catalogue des explosifs, 1982] : Catalogues des Explosifs Secondaires Non Homologués, Tome II (1982), Service Technique des Poudres et Explosifs.

[Catalogue des explosifs, 1987] : Catalogue des Explosifs Secondaires Homologués, Tome VII (1987), Service Technique des Poudres et Explosifs.

[Catalogue des explosifs, 1987-b] : Catalogue des Explosifs Secondaires Non Homologués, Tome IV (1987), Service Technique des Poudres et Explosifs.

[Cau, 1993] : Cau J-F. (1993). Inappropriate use of inclined electromagnetic velocity gauges in explosives. *Proceedings of the tenth International Detonation Symposium*, 224-241.

[Cawsey, 1958] : Cawsey G., Farrands J. and Thomas S. (1958). Observations of Detonation in Solid Explosives by Microwave Interferometry. *Proceedings of the Royal Society of London*, 499-525.

[CEA DAM, 2003] : CHOCS - Revue Scientifique et Technique de la Direction des Applications Militaires n°27.

[CEA DAM, 2010] : CHOCS - Revue Scientifique et Technique de la Direction des Applications Militaires n°38.

[Chakraborty, 2000] : Chakraborty D., Muller R.P., Dasgupta S. and Goddard III W.A. (2000). The Mechanism for Unimolecular Decomposition of RDX (1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazine), an ab Initio study. *Journal of Physical Chemistry A* **104**, 2261-2272.

[Chakraborty, 2001] : Chakraborty D., Muller R.P., Dasgupta S. and Goddard III W.A. (2001). The Mechanism for Unimolecular Decomposition of HMX (1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine), an ab Initio study. *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 1302-1314.

[Chakraborty, 2001-b] : Chakraborty D., Muller R.P., Dasgupta S. and Goddard III W.A. (2001). A detailed model for the decomposition of nitramines: RDX and HMX. *Journal of Computer-Aided Materials Design* **8**, 203-212.

Bibliographie

[Chan, 1981] : Chan S.K.(1981). A Theory to predict the Velocity-Diameter relation in Explosives. *Proceedings of the seventh Symposium on Detonation*, 589-601.

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

[Chapman, 1989] : Chapman L.B. (1989). NTO developments at Los Alamos. *Proceedings of the ninth International Detonation Symposium*, 1001-1007.

[Chapman, 2009] : Chapman D., Braithwaite C. and Proud W. (2009). Calibration of wire like manganin gauges for use in planar shock-wave experiments. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 603-606.

[Chartagnac, 1983] : Chartagnac P., Armada A., Jimenez B. and Mosca J. (1983). Réalisation et étalonnage de capteurs piézorésistifs de basse impédance. *Rapport Technique, CEG, T 83-07*.

[Chase, 1985] : Chase Jr., M.W., Davies C.A., Downey Jr. J.R., Frurip D.J., McDonald R.A. and Syverud A.N. (1985). JANAF Thermochemical Tables, Third Edition. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **14**.

[Chenoweth, 2008] : Chenoweth K., Van Duin A.C.T. and Goddard W.A. (2008). ReaxFF: Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. *Journal of Physical Chemistry A* **112(5)**, 1040-1053.

[Chidester, 2015] : Chidester S. and Tarver C. (2015). Ignition and Growth Reactive Flow Modeling of Shock Initiation of PBX 9502 at -55°C and -196°C. *Journal of Physics: Conference Series. A paraître*.

[Chitanvis, 2006] : Chitanvis S. (2006). Preliminary Results from an Asymptotic Analysis of the Forest-Fire Model. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 511-514.

[Chuzeville, 2014] : Chuzeville V. (2014). Amorçage en détonation des explosifs hétérogènes de type coulé-fondu – Rapport d'étude bibliographique. *Rapport Technique. CEA/CEG/DEA/SDMT/436/2014/DO*.

[Chuzeville, 2015] : Chuzeville V., Baudin G., Lefrançois A., Genetier M., Barbarin Y., Jacquet L., Lhopitault J.L., Peix J., Boulanger R. and Catoire L. (2015). Detonation Initiation of Heterogeneous Melt-Cast High Explosives. *AIP Conference Proceedings. A paraître*.

[Chuzeville, 2015-b] : Chuzeville V., Baudin G., Lefrançois A., Genetier M., Barbarin Y., Jacquet L., Lhopitault J.L., Peix J., Boulanger R. and Catoire L. (2015). Detonation Initiation of Heterogeneous Melt-Cast High Explosives. *Proceedings of the 41st International Pyrotechnic Seminar, EUROPYRO 2015*.

[Cliff, 2003] : Cliff M.D. and Smith M.W. (2003). Insensitive Munitions Assessment of the 5"/54 Naval Artillery Shell Filled with ARX 4024. *Australian Defense Science and Technology Organisation report, DSTO-TR-1514*.

[Cochran, 1979] : Cochran S. and Chan J. (1979). Shock Initiation and Detonation Models in one and two dimensions. *Technical Report LLNL. UCID-18024*.

[Cohen, 2007] : Cohen R., Zeiri Y., Wurzburg E. and Kosloff R. (2007). Mechanism of Thermal Unimolecular Decomposition of TNT (2,4,6-Trinitrotoluene): A DFT Study. *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 11074-11083.

[Coleburn, 1964] : Coleburn N.L. (1964). Chapman-Jourguet pressure of several pure and mixed explosives. *Naval Ordnance Laboratory technical report NOLTR 64-58*.

[Coleburn, 1966] : Coleburn N.L. and Liddiard Jr., T.P. (1966). Hugoniot Equations of State of Several Unreacted Explosives. *The Journal of Chemical Physics*. **44**(5), 1929-1936.

[Cooper, 1993] : Cooper P.W. (1993). A new look at the run distance correlation and its relationship to other non-steady-state phenomena. *Tenth International Detonation Symposium*, 690-695.

[Cooper, 2011] : Cooper M. and Trott W. (2011). On the Development of an Impact-loaded Wedge Test Using ORVIS. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 430-433.

[Corbel, 2015] : Corbel J.M.L., Borne L. and Fousson E. (2015). Understanding the effect of RDX particle shape on shock sensitivity. *Proceedings of the 41st International Pyrotechnic Seminar EUROPYRO*.

[Coulouarn, 2010] : Coulouarn C., Boulanger R. and Bouchaud D. (2010). XP. A cost effective approach for medium caliber Insensitive Munitions. *Proceedings of the Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium*.

[Daily, 2013] : Daily M.E., Glover B.B., Son S.F. and Groven L.J. (2013). X-Band Microwave Properties and Ignition Predictions of Neat Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. **38**, 810-817.

[Damamme, 1981] : Damamme G. and Missonnier M. (1981). Simulation of the reaction zone of heterogeneous explosives. *Seventh International Detonation Symposium*. 641-645.

[Damamme, 1987] : Damamme G. (1987). Contribution à la théorie hydrodynamique de l'onde de détonation dans les explosifs condensés. *Thèse d'état présentée à l'université de Poitiers*.

[Dang, 2010] : Dang N.C., Dreger Z.A., Gupta Y.M. and Hooks D.E. (2010). Time-Resolved Spectroscopic Measurements of Shock Wave Induced Decomposition in Cyclotrimethylene Trinitramine (RDX) Crystals: Anisotropic Response. *Journal of Physical Chemistry A* **114**, 11560-11566.

[Dattelbaum, 2014] : Dattelbaum D.M., Sheffield S.A., Gustavsen R.L., Gibson L.L. and Johnson C.E. (2014). A comparison of the shock initiation sensitivities, and resulting reactive flow of several 2,4,6-trinitrotoluene-based explosives. *Fifteenth International Detonation Symposium*, 740-749.

[Dattelbaum, 2014-b] : Dattelbaum D.M., Chellappa R.S., Bowden P.R., Coe J.D. and Margevicius M.A. (2014). Chemical stability of molten 2,4,6-trinitrotoluene at high pressure. *Applied Physics Letters*, **104**, 021911.

Bibliographie

[Davidson, 1996] : Davidson J. and Beckstead M. (1996). Improvements to RDX Combustion Modeling. *34th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit AIAA 96-0885*, 1-11

[Davidson, 2008] : Davidson A.J., Oswald I.D.H., Francis D.J., Lennie A.R., Marshall W.G., Millar D.I.A., Pulham C.R., Warren J.E. and Cumming A.S. (2008). Explosives under pressure – the crystal structure of gamma-RDX as determined by high pressure X-ray and neutron diffraction, *CrystEngComm*, **10**, 162-165.

[Davis, 2000] : Davis W.C. (2000). *Combustion and Flame* **120**, 399.

[Davis, 2006] : Davies P.J. and Provatas A. (2006). Characterisation of 2,4-dinitroanisole: An Ingredient for use in Low Sensitivity Melt Cast Formulations. *Australian Defense Science and Technology Organisation, DSTO-TR-1904*.

[De Carli, 1976] : De Carli P., Erlich D., Hall L., Bly R. and Whiston A. (1976). *Technical Report. Stanford Research Institute*.

[De Oliveira, 2006] : DeOliveira G., Kapila A. and Schwendeman D. (2006). Detonation diffraction, dead zones and the ignition and growth model. *Proceedings of the thirteenth Symposium on Detonation*, 13-23.

[Deforge, 1993] : Deforge D.J. (1993). Performance of the UBC two-stage light gas gun. Thesis presented at the University of British Columbia.

[Demenay, 2016] : Demenay A. (2016). Estimation des sensibilités des matériaux énergétiques soumis à divers stimuli. Interprétations de la sensibilité à l'aide de mécanismes cinétiques détaillés. *Thèse préparée à l'Ecole Nationale Supérieure des Techniques Avancées*.

[Demol, 1997] : Demol G., Goutelle J. and Mazel P. (1997). CHARME : A reactive model for pressed explosives using pore and grain size distributions as parameters. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 353-356

[Dervaux, 1998] : Dervaux M., Lecume S. and Mala J. (1998). Reactive behaviour of cast PBX's including different inert binders. *Proceedings of the eleventh Symposium on Detonation*, 707-713.

[Desbiens, 2014] : Desbiens N., Matignon C. and Sorin R. (2014). Temperature-based model for condensed-phase explosive detonation. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 152004.

[Desbiens, 2015] : Desbiens N. (2015). Modeling of the Jack Rabbit Series of Experiments with a Temperature Based Reactive Burn Model. *Journal of Physics: Conference Series. A paraître*.

[Deschamps, 2011] : Deschamps J.R., Frisch M. and Parrish D. (2011). Thermal Expansion of HMX. *Journal of Chemical Crystallography*, **41**, 966-970.

[Dienes, 2006] : Dienes J.K., Zuo Q.H. and Kershner J.D. (2006). Impact Initiation of Explosives and Propellants via Statistical Crack Mechanics. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **54**, 1237-1275.

- [Dobratz, 1985] : Dobratz B.M. and Crawford P.C. (1985). *LLNL Explosives Handbook, Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants*. University of California Press.
- [Döring, 1943] : Döring W. (1943). Detonatiovorgänge in gasen. *Annalen der Physik*. **43**.
- [Doherty, 2008] : Doherty R.M. and Watt D.S. (2008). Relationship Between RDX Properties and Sensitivity. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **33**(1), 4-13.
- [Dreger, 2007] : Dreger Z.A. and Gupta Y.M. (2007). High Pressure Raman Spectroscopy of Single Crystals of RDX. *Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 3893-3903.
- [Dreger, 2014] : Dreger Z.A. (2014). Polymorphism and decomposition of HE single crystals: Insight from static to shock compression experiments. *Journal of Physics: Conference Series* **500**, 112021.
- [Dremin, 1976] : Dremin A. and Shvedov K. (1976). On Shock Wave Explosive Decomposition. *Proceedings of the sixth Symposium on Detonation*, 29-35.
- [Dremin, 1977] : Dremin A., Melin V.M. and Trofimov V.S. (1977). Nonstationary Phenomena in Detonation of Poured TNT. *Combustion Explosion and Shock Waves* (**13**), 633-636.
- [Dremin, 1981] : Dremin A., Klimenko V.Y. and Michailjuk K. (1981). On Decomposition Reaction Kinetics in Shock Wave Front, *Proceedings of the seventh Symposium on Detonation*, 789-794.
- [Dremin, 1989] : Dremin A., Klimenko V., Davidova O. and Zoludeva T. (1989). Multiprocess Detonation Model. *Proceedings of the ninth Symposium on Detonation*, 724-729.
- [Dremin, 2008] : Dremin A.(2008). On the Mechanism of Molecular Condensed Energetic Materials Transformation under Effect of Shock and Detonation Waves. *Central European Journal of Energetic Materials* (**5**), 31-44.
- [Drew, 1999] : Drew D.A. and Passman S.L. (1999). Theory of Multicomponent fluids. *Applied Mathematical Sciences* **135**, Springer ed.
- [Duan, 2011] : Duan Z., Liu Y., Pi A. and Huang F. (2011). Foil-like manganin gauges for dynamic high pressure measurements. *Measurements Science and Technology*. **22**(075206).
- [Dubois, 2016] : Dubois V. and Pineau N. (2016). New development of the CARTE thermochemical code: A two-phase equation of state for nanocarbons. *Journal of Applied Physics* **119**, 015903.
- [Duque, 2013] : Duque A. H., Perry W. and Anderson-Cook C. (2013). Complex Microwave Permittivity of Secondary High Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **35**, 1-9.
- [Eck, 2015] : Eck G., Chabin P., Songy C., Fourdinier M., Helen S. and Bergvall-Laitala C. (2015). Improvement of high explosives crystal quality by crystallization. *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium*.

Bibliographie

[Ellison, 1980] : Ellison D.S., Alcorn R.A. and Neal E. (1980). Effects of Thermal Cycling on Trinitrotoluene and Tritonal Explosives Compositions. *Journal of Hazardous Materials*, **4**, 57-75.

[Engelke, 2001] : Engelke R., Blais N.C., Sheffield S.A. and Sander R.K. (2001). Production of Chemically-Bound Dimer of 2,4,6-TNT by Transient High Pressure. *Journal of Physical Chemistry A*, **105**, 6955-6964.

[Erikson, 1979] : Erikson L., Wiengart R., Barlett R. and Chan J. (1979). Fabrication of manganin stress gauges for use in detonating high explosives. *Tenth Symposium on Explosives and Pyrotechnics*.

[Ermolin, 2001] : Ermolin M.E. and Zarko V.E. (2001). Investigation of the Properties of a Kinetic Mechanism Describing the Chemical Structure of RDX Flames. I. Role of Individual Reactions and Species. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **37(2)**, 123-147.

[Ermolin, 2001-b] : Ermolin M.E. and Zarko V.E. (2001). Investigation of the Properties of a Kinetic Mechanism Describing the Chemical Structure of RDX Flames. I. Construction of a Reduced Kinetic Scheme. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **37(3)**, 247-254.

[Esposito, 2003] : Esposito A.P., Farber D.L., Reaugh J.E. and Zaug J. (2003). Reaction propagation rates in HMX at high pressure. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, **28(2)**, 83-88.

[Eubank, 1950] : Eubank W.R. and Van Dolah R.W. (1950). Thermal Expansion Studies of TNT. *U.S. Naval Ordnance Laboratory report*, **1252**.

[Eyring, 1949] : Eyring H., Powell R., Duffey C. and Paril R. (1949). The Stability of Detonation. *Chemical Reviews* (**45**), 69-181.

[Eyring, 1978] : Eyring H. (1978). Starvation Kinetics. *Science* (**199**), 740-743.

[Favarel, 2013] : Favarel D. (2013). Etude de chaînes de mesure de pression dynamique associées à des expérimentations de détonique : Etude de différents procédés de mesure de surpression incidente. *Rapport de stage, CEA DAM - Gramat*.

[Ferm, 1989] : Ferm E. and Ramsay J. B. (1989). Spherical projectile impact on explosives. *Proceedings of the ninth Symposium on Detonation*, 1427-1431.

[Firestone, 2015] : Firestone M., Dattelbaum D., Gustavsen R., Polesak D., Jensen B., Watkins E., Ringstrand B, Willey T., Lauderbach L., Hodgins R., Bagge-Hansen M., Van Buuren T. and Graber T. (2015). Structural Evolution of Detonation Carbon in Composition B-3 by X-ray Scattering. *Journal of Physics: Conference Series. A paraître*.

[Fredenburg, 2013] : Fredenburg D.A., Koller D.D., Rigg P.A. and Scharff R.J. (2013). High-fidelity Hugoniot analysis of porous materials. *Review of Scientific Instruments* **84**, 013903.

[Foltz, 1993] : Foltz M.F. (1993). Pressure Dependence of the Reaction Propagation Rate of TATB at High Pressure. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **18**, 210-216.

[Foltz, 1993-b] : Foltz M.F. (1993). Pressure Dependence of the Reaction Propagation Rate of PETN at High Pressure. *Proceedings of the tenth International Detonation Symposium*, 579-585.

[Foltz, 1995] : Foltz M.F. and Maienschein J.L. (1995). Ammonium perchlorate phase transitions to 26 GPa and 700 K in a diamond anvil cell. *Materials Letters* **24**, 407-414.

[Foltz, 2006] : Foltz M.F. (2006). Behavior of explosives under pressure in a diamond anvil cell. *Proceedings of the thirteenth International Detonation Symposium*, 997-1006.

[Forest, 1978] : Forest C. (1978). Burning and Detonation. *Technical report, Los Alamos National Laboratory*, **LA-7245**.

[Fried, 1998] : Fried L.E., Howard W.M. and Souers P.C. (1998). Cheetah 2.0 User's Manual. *Lawrence Livermore National Laboratory report*, **UCRL-MA-117541; Rev. 5**.

[Furfaro, 2016] : Furfaro D., Fraysse F. and Saurel R. (2016). Approche multi-échelle de l'amorçage – Modélisation de l'allumage par points chauds. *RS2N communication interne*.

[Furman, 2014] : Furman D., Kosloff R., Dubnikova F., Zybin S.V., Goddard III W.A., Rom N., Hirshberg B. and Zeiri Y. Decomposition of Condensed Phase Energetic Materials: Interplay between Uni- and Bimolecular Mechanisms. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 4192-4200.

[Gasnot, 2000] : Gasnot L. (2000). Modélisation de la cinétique chimique de combustion. Flammes plates laminaires et prémélangées : code de calcul Chemkin II/Premix. *Septième Ecole de Combustion, Mont Saint Odile*.

[Gaussian, 1998] : Gaussian 98, Revision A.6 M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S.Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M.Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

[GEMO, 1976] : Coefficient de dilatation cubique. *Mode Opératoire GEMO FE-204-A-1*.

[GEMO, 1982] : Temps d'induction thermique, méthode par chauffage brusque (Tube en aluminium). *Mode opératoire GEMO FMD-452-A-1*.

[GEMO, 1982-b] : Temps d'induction thermique, méthode par chauffage brusque (Tube en verre). *Mode opératoire GEMO FMD-452-A-2*.

[Genetier, 2015] : Genetier M. and Baudin G. (2015). Notice physique du code SIAME. *Rapport technique CEA Gramat*, **CEA/CEG/DEA/SDMT/n°80/2015/DR**.

[Gibbs, 1980] : Gibbs T.R. and Popolato A. (1980). LASL Explosive Property Data. University of California Press.

Bibliographie

- [Glancy, 1993] : Glancy B., Sandusky H. and Krall A. (1993). Microwave interferometry of shock wave. II. Reacting porous media. *Journal of Applied Physics* **74**, 6328-6334.
- [Goddard, 1998] : Goddard W.A., Meiron D.I., Ortiz M., Shepherd J.E. and Pool J. (1998). The 1998 Center for Simulation of Dynamic Response in Materials Annual Technical Report, *California Institute of Technology Technical Report*, **032**.
- [Godunov, 1959] : Godunov S.K. (1959). A Finite Difference Method for the Numerical Solution of Discontinuous Solutions of the Equation of Fluid Dynamics. *Mat. Sb* **47**.
- [Godunov, 1995] : Godunov S.K. and Romensky E.I. (1995). Thermodynamics, conservation laws and symmetric forms of differential equations in mechanics of continuous media. *Computational Fluid Dynamics Review* **95**.
- [Goosman, 2004] : Goosman D., Wade J., Garza R., Avara G., Crabtree T., Rivera A., Hare D., Tolar D. and Bratton B. (2004). Optical Probes for Continuous Fabry-Perot Velocimetry Inside Materials. *Technical report, Lawrence Livermore National Laboratory*.
- [Gordon, 1971] : Gordon S. and McBride B.J. (1971). Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonations. **NASA-SP-273**.
- [Goutelle, 1994] : Goutelle J-C. and Baudin G. (1994). The influence of the particle size on the kinetic law of HMX-based cast-cured PBX. *MWD-DEA AF-71-f/G-7304 Physics of Explosives LLNL*.
- [Green, 1981] : Green L. (1981). Shock initiation of explosives by the impact of small diameter cylindrical projectiles. *Proceedings of the seventh Symposium on Detonation*, 273-277.
- [Grib, 1940] : Grib A. (1940). Hydrodynamic Theory of Explosives Gas Mixtures. *Candidate's Dissertation in Phys-Math. Sciences*.
- [Guillamot, 1981] : Guillamot J., Sorel J., Bernard M. and Abadie M. (1981). Quelques applications des sondes piézorésistives basse impédance aux mesures hydrodynamiques. *Premier Symposium sur les jauges et matériaux piézorésistifs, CEA/CESTA-ADERA Arcachon*.
- [Gump, 2005] : Gump J.C. and Peiris S.M. (2005). Isothermal equations of state of beta octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine at high temperature. *Journal of Applied Physics*, **97**(5), 053513.
- [Gump, 2014] : Gump J.C. (2014). High-pressure and temperature investigations of energetic materials. *Journal of Physics: Conference Series*, **500**, 052014.
- [Gustavsen, 1998] : Gustavsen R., Sheffield S. and Alcon R. (1998). Progress in Measuring Detonation Wave Profiles in PBX9501. *Proceedings of the eleventh International Detonation Symposium*, 821-827.
- [Gustavsen, 1999] : Gustavsen R., Sheffield S., Alcon R., Hill L., Winter R., Salisbury D. and Taylor P. (1999). Initiation of EDC-37 measured with embedded electromagnetic particle velocity gauges. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 879-882.

[Gustavsen, 2001] : Gustavsen R., Sheffield S. and Alcon R. (2001). Embedded Electromagnetic Gauge Measurements and Modelling of Shock Initiation in the TATB-based Explosives PBX 9502 and LX-17. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 1019-1022.

[Gustavsen, 2002] : Gustavsen R.L., Sheffield S.A., Alcon R.R. and Hill L.G. (2002). Shock Initiation of New and Aged PBX 9501 Measured with Embedded Electromagnetic Particle Velocity Gauges. *LANL Report. LA-13634-MS*.

[Gustavsen, 2009] : Gustavsen R., Bartram B. and Sanchez N. (2009). Detonation Wave Profiles measured in Plastic Bonded Explosives using 1550 nm Photon Doppler Velocimetry. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 253-256.

[Gustavsen, 2013] : Gustavsen R., Dattelbaum D., Johnson C. and Bartram B. (2013). Experimental Studies of Rod Impact on Bare/Uncovered PBX 9501 Explosive. *Procedia Engineering* (58), 147-156.

[Hadamard, 1903] : Hadamard J. (1903). Leçon sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique. *Cours du Collège de France*, Librairie Scientifique A. Hermann.

[Hadamard, 1932] : Hadamard J. (1932). Le problème de Cauchy et les équations aux dérivées partielles linéaires hyperboliques. *Cours du collège de France*, Librairie Scientifique A. Hermann.

[Hall, 2000] : Hall C.A. (2000). Isentropic compression experiments on the Sandia Z accelerator. *Physics of Plasmas* 7(5), 2069-2075.

[Handley, 2006] : Handley C. (2006). The CREST Reactive Burn Model. *Proceedings of the thirteenth Symposium on Detonation*, 864-870.

[Handley, 2009] : Handley C. and Lambourn B. (2009). Predicting the effect of porosity on the shock sensitivity of explosives. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 221-223.

[Handley, 2011] : Handley C.A. (2001). Numerical Modelling of Two HMX-Based Plastic-Bonded Explosives at the Mesoscale. *Thesis submitted for the Degree of PhD at the University of St. Andrews*.

[Handley, 2015] : Handley C. (2015). Calibration of the reaction rates for the CREST reactive burn model. *Journal of Physics: Conference Series. A paraître*.

[Hanson-Parr,1999] : Hanson-Parr D.M. and Parr T.P. (1999). Thermal properties measurements of solid rocket propellants oxidizers and binder materials as a function of temperature. *Journal of Energetic Materials*, 17(1), 1-48.

[Hare, 2010] : Hare D., Holtkamp D. and Strand O. (2010). Embedded Fiber Optic Probes to Measure Detonation Velocities Using the Photonic Doppler Velocimeter. *Proceedings of the fourteenth International Detonation Symposium*. 401-406.

[Hassan, 2013] : Hassan M.Y. and Bassiouni M.Y. (2013). Bimodal Skew-Symmetric Normal Distribution. *College and Business and Economics*, ISSN 2079-7141.

Bibliographie

- [Hayes, 1957] : Hayes W. (1957). The vorticity jump across a gasdynamic discontinuity. *Journal of Fluid Mechanics* (2), 595-600.
- [Hayes, 1974] : Hayes D.B. (1974). Polymorphic phase transformation rates in shock-loaded potassium chloride. *Journal of Applied Physics* **45**(3), 1208-1217.
- [Hayes, 1976] : Hayes D.B. (1976). A $P^n\tau$ Detonation Criterion from Thermal Explosion Theory. *Proceedings of the sixth International Detonation Symposium*, 76-81.
- [Heberlein, 1974] : Heberlein D.C. (1974). Thermal expansion of alpha-trinitrotoluene from 77 to 273 K. *The Journal of Chemical Physics*, **61**(6), 2346-2350.
- [Hébert, 2014] : Hébert P. and Saint-Amans C. (2014). Study of the laser induced decomposition of energetic materials at static high pressure by time-resolved absorption spectroscopy. *Journal of Physics: Conference Series*, **500**, 022002.
- [Henson, 2001] : Henson B.F., Asay B.W., Smilowitz L.B. and Dickson P.M. (2001). Ignition chemistry in HMX from thermal explosion to detonation. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 1069-1072.
- [Herrmann, 1992] : Herrmann M., Engel W. and Eisenreich N. (1992). Thermal Expansion, Transitions, Sensitivities and Burning Rates of HMX. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, **17**, 190-195.
- [Hernandez-Rivera, 2010] : Hernandez-Rivera S.P. and Castillo-Chara J. (2010). Ab Initio, DFT calculation and vibrational analysis of 2,4,6-trinitrotoluene. *Vibrational Spectroscopy*, **53**, 248-259.
- [Higginbotham, 2013] : Higginbotham Duque A.L., Lee Perry W. and Anderson-Cook C.M. (2013). Complex Microwave Permittivity of Secondary High Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. **35**, 1-9.
- [Higgins, 2014] : Higgins A.J. (2014). Discrete effects in energetic materials. *Journal of Physics: Conference Series* **500**, 052016.
- [Hill, 1998] : Hill L.G., Bdzil J.B. and Aslam T.D. (1998). Front Curvature Rate Stick Measurements and Detonation Shock Dynamics Calibration for PBX-9502 over a Wide Temperature Range. *Proceedings of the eleventh International Detonation Symposium*, 1029-1037.
- [Hill, 2002] : Hill L.G. and Gustavsen R.L. (2002). On the characterization and mechanisms of shock initiation in heterogeneous explosives. *Twelfth International Detonation Symposium*. 975-984.
- [Hill, 2009] : Hill L.G., Zimmermann B. and Nichols III A.L. (2009). On the burn topology of hot spot-initiated reactions. *Shock Compression of Condensed Matter: AIP Conference Proceedings 2009*.
- [Hill, 2011] : Hill L.G. (2011). The shock-triggered statistical hot spot model. *Shock Compression of Condensed Matter: AIP Conference Proceedings 2011*.

[Hirschfelder, 1967] : Hirschfelder J.O., Curtiss C.F. and Bird R.B. (1967). The molecular theory of gases and liquids. *John Wiley & Sons, New York, fourth edition.*

[Hiyoshi, 2002] : Hiyoshi R.I. and Brill T.B. (2002). Thermal Decomposition of Energetic Materials 83. Comparison of the Pyrolysis of Energetic Materials in Air versus Argon. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics* **27**, 23-30.

[Honig, 1999] : Honig J.M. (1999). Thermodynamics, 2nd edition. *Academic Press.*

[Hooks, 2003] : Hooks D.E., Dick J.J. and Martinez A.R. (2003). Shock Experiments on Explosive Single Crystals. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 985-989.

[Huang, 2012] : Huang L., Shabaev A., Lambrakos S., Bernstein N., Jacobs V., Finkenstadt D. and Massa L. (2012). Dielectric Response of High Explosives at THz Frequencies Calculated Using Density Functional Theory. *Journal of Materials Engineering and Performance* **21**, 1120-1132.

[Hubbard, 1959] : Hubbard H.W. and Johnson M.H. (1959). Initiation of Detonations. *Journal of Applied Physics*. **30**(5), 765-769.

[Hudson, 2012] : Hudson R.J. (2012). Investigating the factors influencing RDX shock sensitivity. *PhD Thesis, Cranfield University.*

[Hugoniot, 1889] : Hugoniot H. (1889). Mémoire sur la propagation des mouvements dans les corps et spécialement dans les gaz parfaits. *Journal de l'Ecole Polytechnique* (**58**), 68-104.

[Ilyukhin, 1960] : Ilyukhin V.S., Pokhil P.F., Rozanov O.K. and Shvedova N.S. (1960). *Soviet Phys. Doklady*, **5**, 337.

[Ilyukhin, 1960-b] : Ilyukin V.S. , Pokhil P.F., Rozanov O.K. and Shvedova N.S. (1960). *Transactions of the Soviet Academy of Sciences*, **131**(4), 793-796, extrait de [Nadykto, 2010].

[Isbell, 1998] : Isbell R.A. and Brewster M.Q. (1998). Optical Properties of Energetic Materials: RDX, HMX, AP, NC/NG, and HTPB. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **23**, 218-224.

[James, 1988] : James H. (1988). Critical energy criterion for the shock initiation of explosives by projectile impact. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* (**13**), 35-41.

[James, 1996] : James H. (1996). An Extension to the Critical Energy Criterion Used to Predict Shock Initiation Thresholds. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* (**21**), 8-13.

[James, 2006] : James H. and Lambourn B. (2006). On the systematics of particle velocity histories in the shock-to-detonation transition regime. *Journal of Applied Physics* **100**, 084906.

[Janesheski, 2011] : Janesheski R., Groven L. and Son S. (2011). Detonation failure characterization of non-ideal explosives. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 587-590.

Bibliographie

[Johnson, 1939] : Johnson W.A. and Mehl R.F. (1939). Reaction Kinetics in processes of nucleation and growth. *Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* **135**, 416-458.

[Johnson, 1985] : Johnson J.N., Tang P.K. and Forest C.A. (1985). Shock-wave initiation of heterogeneous reactive solids. *Journal of Applied Physics*. **57**(9), 4323-4334.

[Johnson, 2011] : Johnson J.A., Manke K.J., Veysset D.G., Maznev A.A., Ramos K.J., Hooks D.E. and Nelson K.A. (2011). Photoacoustic determination of the speed of sound in single crystal cyclotrimethylene trinitramine at acoustic frequencies from 0.5 to 15 GHz. *Journal of Applied Physics* **110**, 113513.

[Jones, 1928] : Jones H. (1928). Photographic study of detonation in solid explosives - Part I : the development of photographic method for measuring rates of detonation. *Proceedings of the Royal Society of London* (**120**), 603-619.

[Jones, 1947] : Jones H. (1947^o). A theory of dependence of the rate of detonation of solid explosives on diameter of the charge. *Proceedings of the Royal Society of London* (**A189**), 415-426.

[Joshi, 2015] : Joshi K.L. and Chaudhuri S. (2015). Reactive simulation of the chemistry behind the condensed phase ignition of RDX from hot spots. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 18790-18801.

[Joshi, 2016] : Joshi K., Losada M. and Chaudhuri S. (2016). Intermolecular Energy Transfer Dynamics at a Hot Spot Interface in RDX Crystals. *Journal of Physical Chemistry A* **120**, 477-489.

[Jouguet, 1904] : Jouguet E. (1904). Sur l'onde explosive. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* (**139**), 121-124.

[Jouguet, 1905] : Jouguet E. (1905). Sur l'onde explosive. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* (**140**), 711-712.

[Jouguet, 1906] : Jouguet E. (1906). Sur la propagation des réactions chimiques dans les gaz. *Journal des Mathématiques Pures et Appliquées* (**6**), 347-425.

[Jouguet, 1934] : Jouguet E. (1934). Résumé des théories sur la propagation des explosions. *La Science Aérienne* **3**(2), 138-155.

[Jourden, 1995] : Jourden H., Sibeaud J.-M., Adamczewski M. (1995). Logiciel Ouranos : présentation générale et utilisation en détonique. *Revue Scientifique et Technique de Défense* **4**, 51-58.

[Jiang, 2011] : Jiang G., Huan S. and Tao W. (2011). Shock initiation of the pressed TNT investigated with the 2-D Lagrange method. *Scientific Research and Essays* **6** (**13**), 2820-2823.

[Kang, 1992] : Kang J., Butler P. and Baer M. (1992). A Thermomechanical Analysis of Hot Spot Formation in Condensed Phase, Energetic Materials. *Combustion and Flame* **89**, 117-139.

[Kapahi, 2013] : Kapahi A. and Udaykumar H. (2013). Dynamics of void collapse in shock energetic materials : physics of void-void interactions. *Shock Waves* **23**, 537-558.

[Kapila, 2001] : Kapila A., Menikoff R., Bdzil J., S.Son and Stewart D.S. (2001). Two-phase modelling of DDT in granular materials : reduced equations, *Physics of Fluids* (**13**). 3002-3024.

[Kärkkäinen, 2001] : Kärkkäinen K., Sihvola A. and Nikoskinen K. (2001). Analysis of a Three-Dimensional Dielectric Mixture with Finite Difference Method. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* **39**, 1013-1018.

[Khasainov, 1981] : Khasainov B., Borisov A., Ermolaev B. and Korotkov A. (1981). Two-phase visco-plastic model of shock initiation of detonation in high density pressed explosives. *Proceedings of the seventh Symposium on Detonation*, 435-447.

[Kim, 2016] : Kim S.H., Nyande B.W., Kim H.S., J.S. Park, W.J. Lee and M. Oh. (2016). Numerical analysis of thermal decomposition for RDX, TNT, and Composition B. *Journal of Hazardous Materials* **308**, 120-130.

[Kistiakowsky, 1948] : Kistiakowsky G. (1948). Initiation of Detonation of Explosives. *Proceedings of the third Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, 560-565.

[Kolmogorov, 1937] : Kolmogorov A.N. (1937). Statistical theory of crystallization of metals. *Izvestia Akademia Nauk SSSR Ser. Mathematica* **3**. 355-359.

[Krall, 1993] : Krall A., Glancy B. and Sandusky H. (1993). Microwave interferometry of shock wave. I. Unreacting porous media. *Journal of Applied Physics* **74**, 6322-6327.

[Krien, 1972] : Krien G., Licht H.H. and Zierath J. (1972). Thermochemische Untersuchungen an Nitraminen. *Thermochimica Acta*, **6**, 465-472.

[Kumbhakarna, 2014] : Kumbhakarna N.R. (2014). Combustion analysis of RDX propellant and novel high-nitrogen propellant ingredients. *A dissertation in Mechanical Engineering, Pennsylvania State University*.

[Kuz'mitskii, 2007] : Kuz'mitskii I.V. (2007). On the Mechanism of Hotspot Initiation of Detonation. *Russian Journal of Physical Chemistry B* **1(6)**, 581-587.

[Lamb, 1968] : Lamb G.K. and Price K.R. (1968). Atomic Weapons Research Establishment, Aldermaston, Personal communication, extrait de [Dobratz, 1985].

[Lapébie, 2007] : Lapébie E. (2007). TEMPER 2 : utilisation et développement. *Rapport technique Centre d'études de Gramat (DGA), n°D2007-00058/CEG/NC*.

[Lapébie, 2010] : Lapébie E., Vigié H. and Péron P. (2010). Using TEMPER's Genetic Algorithm and MSIAC Databases to fit SDT Model Parameters. *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium (IMEMTS)*.

[Le Gallic, 2002] : Le Gallic C., Labrunie M., Davoine F., Bouinot P. and Lefrançois A. (2002). Macro and Microstructural Analysis of TATB Samples Submitted to a Combined Thermal / Mechanical Insult. *Proceedings of the twelfth International Detonation Symposium*, 764-771.

Bibliographie

[Leal-Crouzet, 2000] : Leal-Crouzet B. and Baudin G. (2000). Shock Initiation of Detonation in Nitromethane. *Combustion and Flame* (**122**), 463-473.

[Lecume, 2004] : Lecume S., Boutry C. and Spyckerelle C. (2004). Structure of Nitramines Crystal Defects Relation with Shock Sensitivity. *35th International Annual Conference of the Fraunhofer ICT*

[Lee, 1968] : Lee E., Horning H. and Kury J. (1968). Adiabatic expansion of high explosive detonation products. *Technical Report Lawrence Radiation Laboratory*.

[Lee, 1980] : Lee E.L. and Tarver C.M. (1980). Phenomenological model of shock initiation in heterogeneous explosives. *Physics of Fluids*. **23**(12), 2362-2372.

[Lefrançois, 1998] : Lefrançois A. and Demol G. (1998). Increase of sensitivity of HMX-based pressed explosives resulting of the damage induced by hydrostatic compression. *29th International Annual Conference ICT Institut Fraunhofer*.

[Lefrançois, 2002] : Lefrançois A., Davoine F., Labrunie M. and Le Gallic C. (2002). Sensibilité au choc plan soutenu d'un explosif à base de TATB préalablement chauffé-refroidi. *Rapport Technique, T2002-00127/CEG/DR*.

[Lefrançois, 2002-b] : Lefrançois A., Grouffal J.-Y., Bouinot P ; and Mencacci S. (2002). Temperature and Pressure Measurements Comparison of the Aluminized Emulsion Explosives Detonation Fronts and Products Expansion. *Proceedings of the twelfth International Detonation Symposium*, 432-439.

[Lefrançois, 2012] : Lefrançois A., Bouinot P., Lhopitault JL., Duconget R., Chanconie T., Coré F., Miossec B., Petit J., Baudin G. (2012). Development of a new compact high current machine for small scale shock wave experiments on high explosives. *43rd International Annual Conference of the Fraunhofer ICT*.

[Lefrançois, 2015] : Lefrançois A., Bouton E., Jacquet L., Lhopitault J-L., Chuzeville V., Peix J., Luc J., Zaniolo G., Baudin G., Genetier M. and Mateille P. (2015). Low Amplitude Shock Initiation Experiments on TATB based Composition tested with Inverse Particle Velocity. *Proceedings of the 41st International Pyrotechnic Seminar EUROPYRO*.

[Lemar, 1985] : Lemar E.R., Forbes J.W., Watt J.W. and Elban W.L. (1985). Unreacted Hugoniot of Composition B-3 for stresses of 0-16 kbar. *Journal of Applied Physics*. **58**(9), 3404-3408.

[Li, 2008] : Li Z., Ma H., Song J., Zhao F., Xu K. and Hu R. (2008). Specific Heat, capacity, thermodynamic properties and adiabatic time to explosion of NTO. *Chinese Journal of Explosion and Propellants*, **2008-03**.

[Li, 2014] : Li Y., Kalia R.K., Nakano A., Nomura K. and Vashishta P. (2014). Multistage reaction pathways in detonating high explosives. *Applied Physics Letters* **105**, 204103.

[Liang, 1993] : Liang D., Flis W. and Chou P. (1993). The Calculation of the Constants for the Forest-Fire Model. *Proceedings of the tenth Symposium on Detonation*, 1003-1009.

[Liau, 1995] : Liau Y.C. and Yang V. (1995). Analysis of RDX Monopropellant Combustion with Two-Phase Subsurface Reactions. *Journal of Propulsion and Power* **11(4)**, 729-739.

[Lin, 2014] : Lin K-H., Holian B.L., Germann T.C. and Strachan A. (2014). Mesodynamics with implicit degrees of freedom. *The Journal of Chemical Physics* **141**, 064107.

[Liu, 2006] : Liu H., Zhao J., Ji G., Wei D. and Gong Z. (2006). Vibrational properties of molecule and crystal of TATB: A comparative density functional study. *Physics Letters A*, **358**, 63-69.

[Liu, 2015] : Liu Z., Wu Q., Zhu W. and Xiao H. (2015). Vacancy-induced initial decomposition of condensed phase NTO via bimolecular hydrogen transfer mechanisms at high pressure: a DFT-D study. *Physical Chemistry, Chemical Physics* **17**, 10568-10578.

[Looyenga, 1965] : Looyenga H. (1965). Dielectric constants of heterogeneous mixtures. *Physica* **31**, 401-406.

[Loupas, 1986] : Loupas C. et Jimenez B. (1986), Modélisation du comportement non réactif d'un explosif composite. *Note technique T 86-35/DR*.

[Lindstrom, 1966] : Lindstrom I.E. (1966). Plane shock Initiation of an RDX Plastic-Bonded Explosive. *Journal of Applied Physics*. **37(13)**, 4873-4880.

[Lindstrom, 1970] : Lindstrom I. (1970). Planar Shock Initiation of Porous Tetryl. *Journal of Applied Physics* (**41**), 337-350.

[Lubyatinsky, 2006] : Lubyatinsky S., Kostitsyn O., Filin V., Loboiko B. and Smirnov E. (2006). Charge Length Effect on Detonation Parameters of the TATB-Bases Insensitive High Explosives. *Proceedings of the thirteenth International Detonation Symposium*, 1171-1180.

[Ludford, 1977] : Ludford G.S. (1977). Combustion, the premixed plane front. *Journal de mécanique* **16(4)**.

[Lundstrom, 1988] : Lundstrom E. (1988). Evaluation of Forest-Fire Burn Model of Reaction Kinetics of Heterogeneous Explosives. *Technical report, Naval Weapons Center, (NWC TP 6898)*.

[Lyman, 2002] : Lyman J.L., Liau Y.C. and Brand J.L. (2002). Thermochemical Functions for Gas-Phase, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane (HMX), Its Condensed Phases and Its Larger Reaction Products. *Combustion and Flame*, **130**, 185-203.

[Maharrey, 2014] : Maharrey S.P., Wiese-Smith D., Highley A.M., Behrens R. and Kay J.J. (2014). Interactions Between Ingredients in IMX-101: Reactive Chemical Processes Control Insensitive Munitions Properties. *Sandia National Laboratory technical report SAND2014-2012*.

[Mader, 1976] : Mader C.L. and Forest C.A. (1976). Two-Dimensional Homogeneous and Heterogeneous Detonation Wave Propagation. *Technical Report LANL. LA-6259*.

Bibliographie

[Magne, 2013] : Magne S., Lefrançois A., Luc J., Laffont G. and Ferdinand P. (2013). Real-time distributed measurement of detonation velocities inside high explosives with the help of Chirped Fiber Bragg Gratings. *5th European Workshop on Optical Fiber Sensors*, **SPIE 87942K-1**.

[Maillet, 2013] : Maillet J.B., Rouet-Leduc B. and Denoual C. (2013). Cinétique de nucléation depuis des interfaces : modèle de transformation de phase. *Journées de la détonique du CEA, Tours*.

[Majowicz, 1958] : Majowicz M.J. and Jacobs S.J. (1958). *U.S. Naval Ordnance Report*, **5700**, extrait de [Van Thiel, 1977].

[Majowicz, 1958-b] : Majowicz M.J. and Jacobs S.J. (1958). *U.S. Naval Ordnance Report*, **5710** extrait de [Van Thiel, 1977].

[Manlay, 2010] : Manlay J-F. (2010). Une approche pratique des incertitudes en mesure 3D. *Publication AFNOR II-80-22*.

[Marsh, 1980] : Marsh S.P. (1980). *LASL Shock Hugoniot Data*, University of California Press.

[Massoni, 1999] : Massoni J., Saurel R., Baudin G. and Demol G. (1999). A mechanistic model for shock initiation of solid explosives. *Physics of Fluids* **11**, 710-736.

[McCall, 1985] : McCall G., Bongiani W. and Miranda G. (1985). Microwave interferometer for shock wave, detonation and material motion measurements. *Review of Scientific Instruments* **56**, 1612-1618.

[McGrane, 2003] : McGrane S.D. and Shreve A.P. (2003). Temperature-dependent Raman spectra of triaminotrinitrobenzene: Anharmonic mode couplings in an energetic material. *Journal of Chemical Physics* **119(12)**, 5834-5841.

[McGrogor, 2007] : McGregor N. and Lindfors A. (2007). Shock reactivity study on standard and reduced sensitivity RDX of different particle size distribution. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 841-845.

[Melius, 1990] : Melius C.F. (1990). Thermochemical Modeling: I. Application to Decomposition of Energetic Materials. *Chemistry and Physics of Energetic Materials, S.N. Bulusu (ed.)*, 21-40.

[Melius, 1990-b] : Melius C.F. (1990). Thermochemical Modeling: II. Application to Ignition and Combustion of Energetic Materials. *Chemistry and Physics of Energetic Materials, S.N. Bulusu (ed.)*, 21-40.

[Melius, 1995] : Melius C. (1995). Thermochemistry and Reaction Mechanisms of Nitromethane Ignition. *Journal de Physique* **IV**, 532-548.

[Mercier, 2011] : Mercier P., Bénier J., Frugier P., Debruyne M. and Bolis C. (2011). Embedded Optical Fiber for PDV Measurements in Shock-loaded, light and heavy water. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 398-401.

[Mendes, 2011] : Mendes R., Ribeiro J., Plaksin I. and Campos J. (2011). Non ideal detonation of emulsion explosives mixed with metal particles. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 267-270.

[Menikoff, 2006] : Menikoff R. (2006). Detonation waves in PBX 9501. *Combustion Theory and Modelling* **10**, 1003-1021.

[Menikoff, 2007] : Menikoff R. and Shaw M. S. (2007). Review of the Forest-Fire Model. *Technical report, Los Alamos National Laboratory, LA-UR-07-22722007*.

[Menikoff, 2009] : Menikoff R. (2009). On Beyond the Standard Model for High Explosives: Challenges and Obstacles to Surmount. *Shock Compression of Condensed Matter 2009, AIP Conference Proceedings*, 18-25.

[Menikoff, 2009-b] : Menikoff R. (2009). Complete EOS for PBX 9502. *Los Alamos National Laboratory report, LA-UR-09-06529*.

[Menikoff, 2010] : Menikoff R. and Shaw M.S. (2010). Reactive burn models and ignition and growth concept. *EPJ Web of Conferences*. **10**(00003).

[Menikoff, 2011] : Menikoff R. (2011). Hot spot formation from shock reflections. *Shock Waves* **21**, 141-148.

[Menikoff, 2012] : Menikoff R. and Shaw M.S. (2012). The SURF model and the curvature effect for PBX 9502. *Combustion Theory and Modelling*. **16**(6), 1140-1169.

[Menikoff, 2012-b] : Menikoff R. (2012). Deflagration Wave Profiles. *Technical Report LANL, LA-UR-12-20353*.

[Menikoff, 2013-c] : Menikoff R. (2012). Complete Mie-Gruneisen Equation of State. *Los Alamos National Laboratory technical report, LA-UR-12-22592*.

[Menikoff, 2013] : Menikoff R. (2013). Detonation Waves: models and experiments. *Los Alamos National Laboratory technical report, LA-UR-13-26288*.

[Meredith, 1998] : Meredith C., Russell T.P., Mowrey R.C. and McDonald J.R. (1998). Decomposition of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (NTO): Energetics Associated with Several Proposed Initiation Routes. *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 471-477.

[Miao, 2008] : Miao M., Dreger Z.A., Patterson J.E. and Gupta Y.M. (2008). Shock Wave Induced Decomposition of RDX: Quantum Chemistry Calculations. *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 7383-7390.

[Miller, 1991] : Miller P.J., Block S. and Piermarini G.J. (1991). Effects on Pressure on the Thermal Decomposition Kinetics, Chemical Reactivity and Phase Behavior of RDX. *Combustion and Flame* **83**, 174-184.

[Miller, 2001] : Miller G.R. and Garroway A.N. (2001). A Review of the Crystal Structures of Common Explosives Part I: RDX, HMX, TNT, PETN and Tetryl. *Naval Research Laboratory, NRL/MR/6120-01-8585*.

Bibliographie

- [Min-Jun, 2011] : Min-Jun K., Won-Bok J. and Joo-Seung C. (2011). Crystal morphology and shock sensitivity in RDX based PBXN-109. *New Trends in Research of Energetic Materials*.
- [Molitoris, 2006] : Molitoris J., Andreski H., Garza R., Batteux J. and Souers P. (2006). An Experimental Investigation of Detonation Corner-turning using High Resolution Radiography. *Proceedings of the thirteenth International Detonation Symposium*, 1108-1116.
- [Montgomery, 2015] : Montgomery D.S., Cawkwell M.J. and Ramos K.J. (2015). Piezo-electric Hypothesis from Hot Spot Formation Leading to Detonation. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings 2015*, à paraître.
- [Morand, 1995] : Morand P., Espagnacq A., Augustin G., Bilbaut J.N. (1995). Etude d'une composition explosive coulable basse vulnérabilité : l'ontalite. *EUROPYRO 95, Sixième Congrès International de Pyrotechnie*. 213-219.
- [Moulard, 1986] : Moulard H. (1986). Influence de la granulométrie de l'hexogène sur la sensibilité d'un explosif coulé à liant plastique : formulations monomodales et bimodales. *Rapport ISL RT 512/86*.
- [Moulard, 1989] : Moulard H. (1989). Particular aspect of the explosive particle size effect on shock sensitivity of cast PBX formulations. *Proceedings of the ninth International Detonation Symposium*, 18-24.
- [Moulard, 1995] : Moulard H. (1995). Sensibilité à l'onde de choc de l'ontalite. *Rapport ISL VE1301/95*.
- [Mukundan, 2002] : Mukundan T., Purandare G.N., Nair J.K., Pansare S.M., Sinha R.K. and Singh H. (2002). Explosive Nitrotriazolone Formulates. *Defense Science Journal* **52(2)**, 127-133.
- [Munday, 2011] : Munday L.B., Chung P.W., Rice B.M. and Solares S.D. (2011). Simulations of High Pressure Phases in RDX. *The Journal of Physical Chemistry B*, **115**, 4378-4386.
- [Murnaghan, 1937] : Murnaghan F.D. (1937). Finite Deformations of an elastic solid. *American Journal of Mathematics* **59**, 235-260.
- [Murphy, 1993] : Murphy M.J. and Lee E.L. (1993). Modeling Shock Initiation in Composition B. *Tenth International Detonation Symposium*. 963-970.
- [Murphy, 2010] : Murphy M. (2010). An Improved Reaction Rate for Simulating the Ignition and Growth of Reaction in High Explosives. *Proceedings of the fourteenth Symposium on Detonation*, 1072-1078.
- [Nadykto, 2010] : Nadykto B.A. (2010). Equations of state of unreacted explosives : PETN, RDX, HMX, TATB. *EPJ Web of Conferences*, **10**, 00007.
- [Nichols, 2002] : Nichols III A.L. and Tarver C.M. (2002). A statistical hot spot reactive flow model for shock initiation and detonation of solid high explosives. *Proceedings of the twelfth International Detonation Symposium*, 489-496
- [Ohta, 1996] : Ohta T., Yamamuro O., Matsuo T. and Suga H. (1996). Calorimetric Study of Phase Transitions in SeF₆ and WF₆ Crystals. *Journal of Physical Chemistry* **100**, 2353-2359.

[Olinger, 1978] : Olinger B., Roof B. and Cady H.H. (1978). The linear and volume compression of beta-HMX and RDX. *Proceedings of the International Symposium on High Dynamic Pressure*, 3-8.

[Olinger, 1978-b] : Olinger B. and Hopson J.W. (1978). Dynamic properties of some explosives and explosives simulants. *Proceedings of the International Symposium on High Dynamic Pressure*, 9-19.

[Osmont, 2007] : Osmont A. (2007). Elaboration d'une méthode théorique de calcul des enthalpies de formation en phase gazeuse et condensée des molécules et radicaux de masse molaire élevée, Application à l'énergétique. *Thèse présentée à l'université d'Orléans*.

[Oswald, 2010] : Oswald I.D.H., Millar D.I.A., Davidson A.J., Francis D.J., Marshall W.G., Pulham C.R., Cumming A., Lennie A.R. and Warren J.E. (2010). High-pressure structural studies of energetic compounds. *High Pressure Research*, **30**(2), 280-291.

[Owens, 1980] : Owens F. and Sharma J. (1980). X-ray photoelectron spectroscopy and paramagnetic resonance evidence for shock induced intramolecular bond breaking in some energetic solids. *Journal of Applied Physics* (**51**), 1494-1497.

[Pakulak, 1975] : Pakulak Jr. J.M. (1975). Characterization of Destex and Composition B Explosives. *Naval Weapons Center, China Lake, NWC-TP-5433*.

[Patterson, 2007] : Patterson J.E., Dreger Z.A. and Gupta Y.M. (2007). Shock Wave-Induced Phase Transition in RDX Single Crystals. *Journal of Physical Chemistry B* **111**, 10897-10904.

[Patterson, 2008] : Patterson J.E., Dreger Z.A., Miao M. and Gupta Y.M. (2008). Shock Wave Induced Decomposition of RDX: Time-Resolved Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 7374-7382.

[Peiris ; 2008] : Peiris S.M. and Piermarini G.J. (2008). Static Compression of Energetic Materials. *Shock Wave and High Pressure Phenomena, Springer ed.*

[Peix, 2015] : Peix J. (2015). Etude de chaînes de mesure dynamique de pression associées à des expérimentations de détonique : Etude des différents procédés de mesure à cœur. *Rapport de stage CEA Gramat*.

[Perez, 1980] : Perez M. (1980). Etalonnage en compression par choc et en détente de jauges piézorésistives entre 0 et 200 kbar. *Thèse soutenue à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse*.

[Pesce-Rodriguez, 2014] : Pesce-Rodriguez R.A. and Piraino S.M. (2014). Characterization of Cyclohexanone Inclusions in Class 1 RDX. *Army Research Laboratory Technical Report, ARL-TR-6962*.

[Petitpas, 2009] : Petitpas F., Saurel R., Franquet E. and Chinnayya A. (2009). Modelling detonation waves in condensed energetic materials : Multiphase CJ conditions and multidimensional computations. *Shock Waves* (**19**), 377-401.

[Pitz, 2007] : Pitz W.J. and Westbrook C.K. (2007). A detailed chemical kinetic model for gas phase combustion of TNT. *Proceedings of the Combustion Institute* **31**, 2343-2351.

Bibliographie

[Podlesak, 2015] : Podlesak D., Amato R., Dattelbaum D., Firestone M., Gustavsen R., Huber R. and Ringstrand B. (2015). Characterization of Detonation Soot Produced During Steady and Overdriven Conditions for Three High Explosive Formulations. *Journal of Physics: Conference Series. A paraître*.

[Poeuf, 2016] : Poeuf S. (2016). New diagnostics set up on detonation products expansion experiments for validation of thermochemical and hydrocodes for Comp B and a HMX pressed HE, *New Models in Hydrocodes for Shock Wave Physics, à paraître*.

[Prabhakaran, 1994] : Prabhakaran K.V., Naidu S.R. and Kurian E.M. (1994). XRD, spectroscopic and thermal analysis on 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO). , **241**, 199-212.

[Prasad, 1996] : Prasad K., Yetter R.A. and Smooke M.D. (1996). An eigenvalue method for computing the burning rates of RDX propellants. *AIAA Paper No. 96-0880*.

[Price, 1982] : Price D. (1982). The detonation velocity loading density relation for selected explosives and mixtures of explosives. *Naval Surface Weapons Center report, NSMW TR 82-298*.

[Pushkov, 2011] : Pushkov V., Abakumov A., Yurlov A., Kal'manov A., Sedov A. and Rodionov A. (2011). Response of HMX-based HE to low-velocity loading by steel cylindrical impactor. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 418-421.

[Rae, 2011] : Rae P., Glover B., Gunderson J. and Perry W. (2011). Free-field microwave interferometry for detonation front tracking and run-to-detonation measurements. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 434-437.

[Ramsay, 1965] : Ramsay J.B. and Popolato A. (1965). Analysis of Shock Wave and Initiation data for Solid Explosives. *Fourth International Detonation Symposium*. 233-238.

[Rankine, 1870] : Rankine W. (1870). On the thermodynamic theory of finite longitudinal disturbance, *Philos. Trans* (**160**), 277-288.

[Ravi, 2011] : Ravi P., Badgujar D.M., Gore G.M., Tewari S.P. and Sikder A.K. (2011). Review on Melt Cast Explosives. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. **36**, 393-403.

[Reaction-Design, 2003] : Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A., Coltrin M.E., Grcar J.F., Meeks E., Moffat H.K., Lutz A.E., Dixon-Lewis G., Smooke M.D., Warnatz J., Evans G.H., Larson R.S., Mitchell R.E., Petzold L.R., Reynolds W.C., Caracotsios M., Stewart W.E., Glaborg P., Wang C., Adigun O., Houf W.G., Chou C.P. and Miller S.F. (2003). Chemkin Collection Release 3.7.1. Reaction Design, Inc., San Diego, CA.

[Reaugh, 2003] : J.E. Reaugh (2003). Computer Simulations to Study the High-Pressure Deflagration of HMX. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 401-404.

[Reaugh, 2006] : J.E. Reaugh (2006). Multi-scale Computer Simulations to Study the Reaction Zone of Solid Explosives. *Proceedings of the thirteenth International Detonation Symposium*, 1276-1285.

[Reaugh, 2013] : Reaugh J. (2013). HERMES Model Modifications and Applications 2012. *Technical report, Lawrence Livermore National Laboratory, LLNL-TR-635400.*

[Rey-Lafon, 1973] : Rey-Lafon M. and Bonjour E. (1973). Etude de la chaleur spécifique de la trinitro-1,3,5-hexahydrotriazine cristallisée, Détermination expérimentale et calcul à partir des fréquences de vibration infrarouges et Raman. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **24**, 191-199.

[Rey-Lafon, 1973-b] : Rey-Lafon M., Cavagnat R., Trinquecoste C. and Forel M-T. (1973). *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **68**, 1573.

[Rice, 1991] : Rice S.F. and Foltz M.F. (1991). Very High Pressure Combustion: Reaction Propagation Rates of Nitromethane within a Diamond Anvil Cell. *Combustion and Flame*, **87**, 109-122.

[Rodionov, 2009] : Rodionov A., Belsky V., Bogdanov E., Mikhaylov A. and Kommissarov V. (2009). Définition de la profondeur d'initiation de la détonation par la méthode de radio-interférométrie dans des PBX à base de HMX et de TATB (en russe). *Khariton Readings*, 69-73.

[Rofi, 2008] : Rofi S.A. (2008). Validation of DSD Relations for RDX-TNT-Based Cast Explosives for Lower Diameter and $Dn-\kappa$ Surface Equation. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **33(4)**, 311-315.

[Rodriguez, 2013] : Rodriguez G., Sandberg R., Jackson S., Dattelbaum D., Vincent S., McCulloch Q., Martinez R., Gilbertson S. and Udd E. (2013). Fiber Bragg grating sensing of detonation and shock experiments at Los Alamos National Laboratory. *Fiber Optics Sensors and Applications X Proceedings*, 872204.

[Rodriguez, 2013-a] : Rodriguez G., Sandberg R., McCulloch Q., Jackson S., Vincent S. and Udd E. (2013). Chirped fiber Bragg grating detonation velocity sensing. *Review of Scientific Instruments* **84**, 015003.

[Rogers, 1972] : Rogers R.N. (1972). Differential scanning calorimetric determination of kinetics constants of systems that melt with decomposition. *Thermochemica Acta* **3**, 437-447.

[Rogers, 1979] : Rogers R.N. (1979). Los Alamos National Laboratory personal communication, extrait de [Dobratz, 1985].

[Romensky, 1998] : Romensky E.I. (1998). Hyperbolic Systems of Thermodynamically Compatible Conservation Laws in Continuum Mechanics. *Math. Comput. Modelling* **28(10)**, 115-130.

[Rosen, 1959] : Rosen J.M., Sickman D.V. and Morris W.W. (1959). The melting behavior of TNT. *U.S. Naval Ordnance Laboratory report*, **6146**.

[Rosenberg, 1980] : Rosenberg Z., Yaziv D. and Patrom Y. (1980). Calibration of foil-like manganin gauges in planar shock wave experiments. *Journal of Applied Physics* **51**, 3702-3705.

[Rouet-Leduc, 2014] : Rouet-Leduc B., Maillet J.B. and Denoual C. (2014). The kinetics of heterogeneous nucleation and growth : an approach based on a grain explicit model. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **22**, 035018.

Bibliographie

[Sahni, 2011] : Sahni V. (2011). Ya. B. Zeldovich, Chemist, Nuclear Physicist, Cosmologist. *Resonance, Journal of Science Education* **16(5)**, 409-427.

[Saurel, 2007] : Saurel R., Le Métayer O., Massoni J. and Gavrilyuk S. (2007). Shock jump relations for multiphase mixtures with stiff mechanical relaxation. *Shock Waves*. **16**, 209-232.

[Saurel, 2014] : Saurel R., Le Martelot S., Tosello R. and Lapébie E. (2014). Symmetric model of compressible granular mixtures with permeable interface. *Physics of Fluids* **26**, 123304.

[Saw, 2002] : Saw C.K. (2002). Kinetics of HMX and Phase Transitions: Effect of Particle Size at Elevated Temperature. *Proceedings of the twelfth International Detonation Symposium*.

[Schmitt, 1993] : Schmitt R.G., Butler P.B., Bergan French N. (1993). Chemkin Real-gas: A Fortran package for analysis of thermodynamic properties and chemical kinetics in nonideal systems. *The University of Iowa report UIME PBB 93-006*.

[Schweigert, 2015] : Schweigert I.V. (2015). Ab initio Molecular Dynamics of High Temperature Unimolecular Dissociation of Gas Phase RDX and its Dissociation Products. *Journal of Physical Chemistry A* **119**, 2747-2759.

[Sewell, 2003] : Sewell T.D. and Menikoff R. (2003). Complete equation of state for beta-HMX and implications for initiation. *AIP Conference Proceedings, Shock Compression of Condensed Matter 2003*, 157-160.

[Sheffield, 1976] : Sheffield S.A., Mitchell D.E. and Hayes D.B. (1976). The Equation of State and Chemical Kinetics for Hexanitrostilbene Explosive. *Proceedings of the sixth International Detonation Symposium*, 748-754.

[Sheffield, 1984] : Sheffield S., Bloquist D. and Tarver C. (1984). Subnanosecond measurements of detonation fronts in solid high explosives. *Journal of Chemical Physics* (**80**), 3831-3844.

[Sheffield, 1999] : Sheffield S., Gustavsen R. and Alcon R. (1999). In-situ magnetic gauging technique used at LANL - Method and shock information obtained. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 1043-1048.

[Shimojo, 2010] : Shimojo F., Wu Z., Nakano A., Kalia R.K. and Vashishta P. (2010). Density functional study of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine molecular crystal with Van der Waals interactions. *The Journal of Chemical Physics*, **132**, 094106.

[Shoemaker, 1985] : Shoemaker R.L., Stark J.A., Koshigoe L.G. and Taylor R.E. (1985). Thermophysical Properties of Propellants. *Thermal Conductivity* **18**, 1st edition, chapter 22, 199-211.

[Sinditskii, 2007] : Sinditskii V.P., Smirnov S.P. and Egorshv V.Y. (2007). Thermal Decomposition of NTO: An Explanation of the High Activation Energy. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics* **32(4)**, 277-287.

[Smirnov, 2012] : Smirnov E., Averin A., Loboiko B., Kostitsyn O., Belonovsky Y., Prosvirnin K. and Kiselev A. (2012). Dynamics of the Detonation-Wave Front in Solid Explosives. *Combustion, Explosion and Shock Waves* **48**, 309-318.

[Smirnov, 2013] : Smirnov E., Averin A., Loboiko B., Kostitsyn O., Belonovsky Y., Lebedev A., Scherbakov V., Prosvirnin K., Kiselev A., Eganov K., Volkov V. and Kozel V. (2013). Shock compressibility of low-sensitive HE of different initial porosity. *Proceedings of the XXVIII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter*.

[Smith, 1971] : Smith L.C. (1971). Los Alamos Personal Communication, extrait de [Dobratz, 1985].

[Smith, 1999] : Smith M.S. and Cliff M.D. (1999). NTO-Based Explosive Formulations: A Technology Review. *Australian Defense Science and Technology Organisation report, DSTO-TR-0796*.

[GRI-Mech] : Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson S.K., Song S., Gradinier W.C., Lissianski V.V. and Qin Z. (1999). GRI-Mech. 3.0, http://me.berkeley.edu/gri_mech/.

[Smith, 2012] : Smith M.S., Cliff M.D. and Childs D. (2012). Development of Low Vulnerability NTO/TNT Explosives for Artillery and Mortar Projectiles Meeting Insensitive Munitions Requirements. *Australian Defense Science and Technology Organisation report, DSTO-TR-1338*.

[Sollier, 2010] : Sollier A., Manczur P., Crouzet B., Soulard L. and Quesada J. (2010). Single and Double Shock Initiation of TATB Based Explosive T2 : Comparison of Electromagnetic Magnetic Gauge Measurements with DNS using Different Reactive Flow Models. *Proceedings of the fourteenth Symposium on Detonation*, 563-572.

[Solov'ev, 2000] : Solov'ev V. (2000). Some Specific Features of Shock-Wave Initiation of Explosives. *Combustion, Explosion and Shock-Wave* (36), 734-744.

[Souers, 2009] : Souers P., Vitello P. and Vandersall K. (2009). Gauge run-to-detonation data and failure/dead zone modelling. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 377-379.

[Stanton, 1985] : Stanton P., Venturini E. and Dietzel R. (1985). Microwave interferometer techniques for detonation study. *Proceedings of the eighth International Detonation Symposium*,. 485-498.

[Starkenber, 1984] : Starkenberg J., Huang Y. and Arbuckle A. (1984). Numerical Modeling of Projectile Impact Shock Initiation of Bare and Covered Composition-B. *Technical report, US Army Ballistic Research Laboratory, ARBRL-TR-025761984*.

[Starkenber, 1993] : Starkenberg J. (1993). An Assessment of the Performance of the Original and Modified Versions of the Forest-Fire Explosive Initiation Model. *Proceedings of the tenth Symposium on Detonation*, 992-1002.

[Starkenber, 2002] : Starkenberg J. (2002). Modeling Detonation Propagation and Failure Using Explosive Initiation Models in a Conventional Hydrocode. *Proceedings of the twelfth Symposium on Detonation*, 1001-1007.

Bibliographie

- [Stevens, 2008] : Stevens L.L, Velisavljevic N., Hooks D.E. and Dattelbaum D.M. (2008). The high-pressure phase behavior and compressibility of 2,4,6-trinitrotoluene. *Applied Physics Letters*, **93**, 081912.
- [Stewart, 2002] : Stewart D.S. and Yoo S. (2002). Equation of State for Modeling the Detonation Reaction Zone. *Twelfth International Detonation Symposium*. 624-631.
- [Sun, 2011] : Sun J., Shu X., Liu Y., Zhang H., Liu X., Jiang Y., Kang B., Xue C. and Song G. (2011). Investigation on the Thermal Expansion and Theoretical Density of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, **36**, 341-346.
- [Sutherland, 1995] : Sutherland G.T., Ashwell K.D., O'Connor J.H., Baker R.N. and Lemar E.R. (1995). Shock Response of Several Plastic Bonded Explosives. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 763-766.
- [Suzuki, 2007] : Suzuki Y., Matsuzaki S., Yano E., Suzuki S., Hasegawa T. and Kato Y. (2007). Reduced Sensitivity RDX: Effect of crystal quality on the shock sensitivity of a cast cured PBX formulation based on RS-RDX. *National Defense Industrial Association Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium*.
- [Tang, 1988] : Tang P. (1988). Initiation and Detonation of Heterogeneous High Explosives : A Unified Model. *Technical report, Los Alamos National Laboratory, LA-11352-MS*.
- [Tang, 1993] : Tang P. (1993). A study of the role of homogeneous process in heterogeneous high explosives. *Proceedings of the tenth Symposium on Detonation*, 947-954.
- [Tarver, 1982] : Tarver C. (1982). Chemical Energy Release in Self-Sustaining Detonation Waves in Condensed Explosives. *Combustion and Flame* (**46**), 157-176.
- [Tarver, 1983] : Tarver C.M., Erickson L. and Parker N. (1983). Shock initiation, detonation wave propagation and metal acceleration measurements and calculation for RX-26-AF. *Shock Waves in Condensed Matter*. 609-612.
- [Tarver, 1993] : Tarver C., Fried L., Ruggiero A. and Calef D. (1993). Energy Transfer in Solid Explosives. *Proceedings of the tenth Symposium on Detonation*, 3-10.
- [Tarver, 1985] : Tarver C.M., Hallquist J.O. and Erikson L.M. (1985). Modeling short pulse duration shock initiation of solid explosives. *Eighth International Detonation Symposium*. 951-961.
- [Tarver, 1997] : Tarver C. (1997). Multiple Roles of Highly Vibrationally Excited Molecules in the Reaction Zones of Detonation Waves., *Journal of Physical Chemistry (A 101)*, 4845-4851.
- [Tarver, 2001] : Tarver C. (2001). What is a shock wave to an explosive molecule. *Technical report, Lawrence Livermore National Laboratory*.
- [Tarver, 2005] : Tarver C. (2005). Ignition and Growth Modeling of LX-17 Hockey Puck Experiments. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **30**, 109-117.
- [Tarver, 2007] : Tarver C., Forbes J. and Urtiew P. (2007). Nonequilibrium ZND Theory and Reactive Flow Model of Detonation. *Russian Journal of Physical Chemistry (1)*, 39-45.

[Taylor, 1950] : Taylor G. (1950). The dynamics of the combustion products behind plane and spherical detonation fronts in explosives. *Proceedings of the Royal Society of London* (**A200**), 235-247.

[Teipel, 2005] : Teipel U. (2005). *Energetic Materials*, WILEY-VCH.

[Ten, 2007] : Ten K., Evdokov O., Zhogin I., Zhulanov V., Zubkov P., Kulipanov G., Luk'yanchikov L., Merzhivskii L., Pirogov B., Prueel E., Titov V., Tolochko B. and Sheromov M. (2007). Density Distribution at the Detonation Front of Cylindrical Charge on Small Diameter. *Combustion, Explosion and Shock Waves* **43**, 204-211.

[Thevenin, 1981] : Thevenin M. (1981). Détonique théorique. *Texte rassemblés et présentés par M. Thevenin, Ecole Nationale Supérieure des Techniques Avancées*.

[Tokmakoff, 1993] : Tokmakoff A., Fayer M. and Dlott D. (1993). Chemical Reaction Initiation and Hot-Spot Formation in Shock Energetic Molecular Material. *Journal of Physical Chemistry* (**97**), 1901-1913.

[Tran, 2001] : Tran T.D., Simpson R.L., Maeinschein J. and Tarver C.M. (2001). Thermal Decomposition of Trinitrotoluene (TNT) with a New One-Dimensional Time to Explosion (ODTX) Apparatus. *32nd International Annual Conference of Institute of Chemistry Technology*.

[Tringe, 2014] : Tringe J.W., Kane R.J., Lorenz K.T., Baluyot E.V. and Vandersall K.S. (2014). Dielectric Characterization and Microwave Interferometry of HMX-based Explosives. *Journal of Physics: Conference Series*. **500**(142033).

[Tsang, 1991] : Tsang W. and Herron J.T. (1991). Chemical Kinetic Data Base for Propellant Combustion I. Reactions Involving NO, NO₂, HNO, HNO₂, HCN and N₂O. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **20**, 609-663.

[Tsang, 1992] : Tsang W. (1992). Chemical Kinetic Data Base for Propellant Combustion II. Reactions Involving CN, NCO and HNCO. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **21**, 753-791.

[Urtiew, 2008] : Urtiew P.A., Vandersall K.S., Tarver C.M., Garcia F. and Forbes J.W. (2008). Shock Initiation of Composition B and C-4 Explosives: Experiments and Modeling. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. **2**(2), 162-171.

[Van Duin, 2001] : Van Duin A.C.T., Dasgupta S., Lorent F. and Goddard W.A. (2001). ReaxFF: A reactive Force Field for Hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry A* **105**(41), 9396-9409.

[Vandersall, 2007] : Vandersall K.S., Reisman D.B., Forbes J.W., Hare D.E., Garcia F., Uphaus T.M., Elsholz A.J., Tarver C.M. and Eggert J.H. (2007). Isentropic Compression Experiments Performed by LLNL On Energetic Material Samples Using the Z Accelerator. *Lawrence Livermore National Laboratory technical report, UCRL-TR-236063*.

[Vandersall, 2010] : Vandersall K.S., Tarver C.M., Garcia F. and hidester S.K. (2010). On the low pressure shock initiation of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine based plastic bonded explosives. *Journal of Applied Physics* **107**, 094906.

Bibliographie

- [Vandersall, 2015] : Vandersall K.S., Garcia F. and Tarver C.M. (2015). Shock Initiation Experiments with Ignition and Growth Modeling on Low Density Composition B. *Journal of Physics: Conference Series. A paraître*.
- [Van Holle, 1981] : Von Holle W.G. and Tarver C.M. (1981). Temperature measurement of shocked explosives by time-resolved infrared radiometry – A new technique to measure shock induced reaction. *Proceedings of the seventh International Detonation Symposium*, 993-1003.
- [Van Thiel, 1977] : Van Thiel M., Shaner J. and Salins E. (1977). Compendium of Shock Wave Data, Lawrence Livermore Laboratory Report, **UCRL-50108-Vol. 3**.
- [Vantine, 1980] : Vantine H.C., Erikson L.M. and Janzen J.A. (1980). Hysteresis-corrected calibration of manganin under shock loading. *Journal of Applied Physics*. **51**(4), 1957-1962.
- [Vantine, 1980-b] : Vantine H., Chan J., Erickson L., Janzen J., Weingart R. and Lee R. (1980) Precision stress measurements in severe shock-wave environments with manganin gauges. *Review of Scientific Instruments* **51** (1), 116-122.
- [Vasil'ev, 1960] : Vasil'ev M.Y., Balashov D.B., Mokrousov L.N. (1967). *Russian Journal of Physical Chemistry*. **34**, 2454.
- [Velicky, 1959] : Velicky R., Lenchitz C. and Beach W. (1959). Enthalpy change, heat of fusion and specific heat of basic explosives. *Picatunny Arsenal Technical Report*, **2504**.
- [Vidal, 1999] : Vidal P. and Khasainov B.A. (1999). Analysis of critical dynamics for shock-induced adiabatic explosions by means of the Cauchy problem for the shock transformation. *Shock Waves* **9**, 273-290.
- [Vieille, 1890] : Vieille P. (1890). Méthodes appliquées à l'étude des matières explosives. *Conférence faite le 1^{er} mars 1890 devant les membres de l'association française pour le développement des sciences*.
- [Vieille, 1900] : Vieille P. (1900). Rôle des discontinuités dans la propagation des phénomènes explosifs. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*. **130**, 413-416.
- [Vinet, 1987] : Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R. (1987). Compressibility of Solids. *J. Geophys. Res.* **92**, 9319-9325.
- [Voltz, 2009] : Voltz C., Sollier A. Maillet J-B. and Boyer V. (2009). Isentropic compression driven by high explosive: application to Ti-6Al-4V. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 1143-1146.
- [Vong, 2002] : Vong T.S., Oeconomos J.N. and Manlay J-F. (2002). Explosively driven copper flyer as a plan impactor for overdriven detonation. *Proceedings of the twenty-ninth International Pyrotechnics Seminar*.
- [Wang, 1999] : Wang Y.M., Chen C., Lin S.T. (1999). Theoretical studies of the NTO unimolecular decomposition. *Journal of Molecular Structure* **460**, 79-102.
- [Wasley, 1966] : Wasley R.J. and O'Brien J.F. (1966). Lawrence Livermore Laboratory, private communication, extrait de [Van Thiel, 1977].

[Weatherall, 2011] : Weatherall J., Barber J., Brauer C. and Smith B. (2011). Measurement of the reflectivity and absorptivity of liquids, powders and solid at millimeter wavelengths using dielectric detection by a resonator-post fixture between parallel conducting plates. *Proceedings of SPIE* **8019-0F**, 1-8.

[Wilcox,1976] : Wilcox J.D. (1976). Differential scanning calorimeter methods in the determination of thermal properties of explosives. *Master of Science thesis, Air Force Institute of Technology*, **GAW/ME/67B-3**.

[Willey, 2015] : Willey T., Bagge-Hansen M., Lauderbach L., Hodgins R., Bastea S., Fried L., Jones A., Hansen D., Benterou J., May C. and Van Buuren T. (2015). Measurement of Carbon Condensates Using Small-Angle X-ray Scattering during Detonation of High Explosives. *Journal of Physics: Conference Series. A paraître*.

[Von Neumann, 1942] : Von Neumann J.V. (1942). Theory of Stationary Detonation Waves. *National Defense Research Committee of the Office Scientific Research and Development*. **238**.

[Vrcelj, 2003] : Vrcelj R.M., Sherwood J.N., Kennedy A.R., Gallagher H.G. and Gelbrich T. (2003). Polymorphism in 2,4,6-trinitrotoluene. *Crystal Growth and Design*, **3**(6), 1027-1032.

[Wackerle, 1983] : Wackerle J. and Anderson A. (1983). Burning topology in the shock induced reaction of heterogeneous explosives. *Shock Wave in Condensed Matter*, 601-604.

[Walker, 1969] : Walker F. and Wasley R. (1969). Critical Energy for the Shock Initiation of Heterogeneous Explosives. *Explosivestoff* (**17**).

[Walker, 1985] : Walker E. (1985). Derivation of the P²T detonation criterion. *Proceedings of the eighth Symposium on Detonation*, 1119-1125.

[Wescott, 2005] : Wescott B., Stewart D. and Davis W. (2005). Equation of state and reaction rate for condensed-phase explosives. *Journal of Applied Physics* **98**, 053514.

[Whitworth, 2009] : Whitworth N. and Lambourn B. (2009). Reactive burn modelling at different initial temperatures using CREST. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings*, 458-461.

[Williams, 1965] : Williams F. (1965). Combustion theory. *Adison-WESLEY Publishing Company Inc*.

[Wood, 1954] : Wood W. and 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* (**22**), 1920-1924.

[Woodward, 1982] : Woodward P. and Colella P. (1982). The numerical simulation of two-dimensional fluid flow with strong shocks. *Lawrence Livermore Laboratory Report UCRL-86952*.

[Wright, 1985] : Wright T.W. and Batra RC. (1985). The initiation and growth of adiabatic shear bands. *International Journal of Plasticity* **1**, 205-212.

Bibliographie

- [Yao, 1996] : Yao J. and Stewart D.S. (1996). On the dynamics of multi-dimensional detonation. *Journal of Fluid Mechanics*. **309**, 225-275.
- [Yeager, 2014] : Yeager J.D., Jackson S.I. and Short M. (2014). Effect of Temperature on Detonation Propagation in Composition B. *Proceedings of the fifteenth International Detonation Symposium*, 797-803.
- [Yetter, 1995] : Yetter R.A., Dryer F.L., Allen M.T. and Gatto L.J. (1995). Development of gas-phase reaction mechanisms for nitramines combustion. *Journal of Propulsion and Power* **11(4)**, 683-697.
- [Yi, 1992] : Yi X., Rongzu H., Chaoqing Y., Guofu F. and Jihua Z. (1992). Studies on the Critical Temperature of Thermal Explosion for 3-nitro-1,2,4-triazol-one (NTO) and its salts. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics* **17**, 298-302.
- [Yim, 2001] : Yim W.L. and Liu Z.F. (2001). Application of Ab Initio Molecular Dynamics for A Priori Elucidation of the Mechanism in Unimolecular Decomposition: The Case of NTO. *Journal of American Chemical Society* **123**, 2243-2250.
- [Yoo, 1998] : Yoo C.S., Cynn H., Howard W.M. and Holmes N. (1998). Equations of state of unreacted high explosives at high pressures. *Proceedings of the eleventh International Detonation Symposium*, 951-955.
- [Yoo, 1999] : Equation of state, phase transition, decomposition of beta-HMX (octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine) at high pressure. *Journal of Chemical Physics*, **111(22)**, 10229-10235.
- [Zaug, 2009] : Zaug J.M., Young C.E., Long G.T., Maienschein J.L., Glascoe E.A., Hansen D.W., Wardell J.F., Black C.K. and Sykora G.B. (2009). Deflagration rates of secondary explosives under static MPa-GPa pressure. *Shock Compression of Condensed Matter, AIP Conference Proceedings 2009*. 420-423.
- [Zaug, 2014] : Zaug J.M., Armstrong M.R., Crowhurst J.C., Ferranti L., Swan R., Gross R., Teslich Jr. N.E., Wall M.A., Austin R.A. and Fried L.E. (2014). Ultrafast Dynamic Response of Single Crystal PETN and Beta-HMX. *Proceedings of the fifteenth International Detonation Symposium*.
- [Zaug, 2015] : Zaug J.M. (2015). Utilization of Versatile Experimental Diagnostics to Characterize Materials Response. *Lawrence Livermore National Laboratory presentation*.
- [Zeldovich, 1940] : Zeldovich J.B. (1940). Sur la théorie de la propagation de la détonation dans les systèmes gazeux. *Zhurnal Experimentanoi i Teoritiskeskoj Fiziki*. **10(5)**, 542-565.
- [Zhang, 2012] : Zhang J.G., Wang K., Niu X.Q., Zhang S.W., Feng X.J., Zhang T.L., Zhou Z.N. (2012). Theoretical study of the decomposition mechanisms and kinetics of the ingredients RDX in Composition B. *Journal of Molecular Modeling* **18**, 3915-3926.

Ouvrages de référence

Le lecteur trouvera ci-après les ouvrages de référence dans le domaine de la détonique, mais aussi dans celui du comportement sous choc ou en compression statique des matériaux énergétiques, ainsi qu'en thermochimie et en thermocinétique. Cette liste ne se veut pas exhaustive, mais permet de balayer les différents domaines abordés dans ce mémoire.

[Agrawal, 2010] : Agrawal J.P. (2010). High Energy Materials, Propellants, Explosives and Pyrotechnics. *Wiley-VCH eds.*

[Berger, 1962] : Berger J. et Viard J. (1962). Physique des explosifs solides. *Dunod eds.*

[Chéret, 1988] : Chéret R. (1988). La détonation des explosifs condensés, tomes 1 et 2. *Collection du CEA, série Scientifique. Masson eds.*

[Cooper, 1996] : Cooper P.W. (1996). Explosives Engineering. *Wiley-VCH. eds.*

[Defourneaux] : Defourneaux M. Cours de détonique, par l'Ingénieur Général de l'Armement Defourneaux. *Ecole spéciale Militaire de Saint Cyr, Ecole Militaire Inter-Armes, Ecole Militaire du Corps Technique et Administratif. Direction générale de l'enseignement et de la recherche.*

[Dremin, 1999] : Dremin A.N. (1999). Toward Detonation Theory. *Springer eds.*

[Fickett, 1979] : Fickett W. and Davis W.C. (1979). Detonation Theory and Experiment. *Dover Publications.*

[Forbes, 2012] : Forbes J.W. (2012). Shock Wave Compression of Condensed Matter. *Shock Wave and High Pressure Phenomena, Springer eds.*

[Grönig, 2007] : Grönig H. (2007). Shock Wave Science and Technology Reference Library, 10 volumes. *Springer eds.*

[Johansson, 1970] : Johansson C.H. and Person P.A. (1970). Detonics of high explosives. *Academic Press.*

[Jouguet, 1917] : Jouguet E. (1917). Mécanique des Explosifs, Etude de Dynamique Chimique. *Bibliothèque de Mécanique Appliquée et Génie, Octave Doin et fils eds.*

[Kanel, 2004] : Kanel G.I., Razorenov S.V. and Fortov V.E. (2004). Shock-Wave Phenomena and the Properties of Condensed Matter. *High-Pressure Shock Compression of Condensed Matter, Springer eds.*

[Krehl, 2008] : Krehl P.O.K. (2008). History of shock waves, explosions and impact. A chronological and biographical reference. *Springer eds.*

[Kubota, 2007] : Kubota N. (2007). Propellants and Explosives, Thermochemical Aspects of Combustion. Second, Completely Revised and Extended Edition. *Wiley-VCH eds.*

- [Lee, 2014] : Lee J.H.S. (2014). The detonation phenomenon. *Cambridge University Press*.
- [Mader, 2008] : Mader C.L. (2008). Numerical Modeling of Explosives and Propellants, third edition. *CRC Press, Taylor and Francis Group*.
- [Meyer, 2007] : Meyer R., Köhler J. and Homburg A. (2007). Explosives, sixth Completely Revised Edition. *Wiley-VCH eds*.
- [Peiris, 2008] : Peiris S.M. and Piermarini G.J. (2008). Static Compression of Energetic Materials. *Shock Wave and High Pressure Phenomena, Springer eds*.
- [Sabin, 2014] : Sabin J.R. (2014). Advances in Quantum Chemistry, Energetic Materials. *Academic Press*.
- [Suceska, 1995] : Suceska M. (1995). Test Methods for Explosives. *Springer eds*.
- [Taylor, 1952] : Taylor J. (1952). Detonation in condensed explosives. *Oxford University Press*.
- [Thouvenin, 1985] : Thouvenin J. (1985). Les mécanismes élémentaires de la détonique.
- [Turanyi, 2014] : Turanyi T. and Tomlin A.S. (2014). Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms. *Springer eds*.
- [Vanpoperynghe, 2015] : Vanpoperynghe J. (2015). Détonique. *Rapport CEA-R-6411*.
- [Zel'dovich, 1966] : Zel'dovich Y.B. and Raizer Y.P. (1966). Physics of Shock Wave and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena. *Dover Publications*.
- [Zhernokletov, 2006] : Zhernokletov M.V. and Glushak B.L. (2006). Materials Properties under Intensive Dynamic Loading. *Shock Wave and High Pressure Phenomena, Springer eds*.

Annexe I Fréquences de vibrations internes des explosifs purs

Ces données ont été calculées dans le cadre de [Osmont, 2007] et doivent être corrigées d'un coefficient multiplicatif de 0,9613

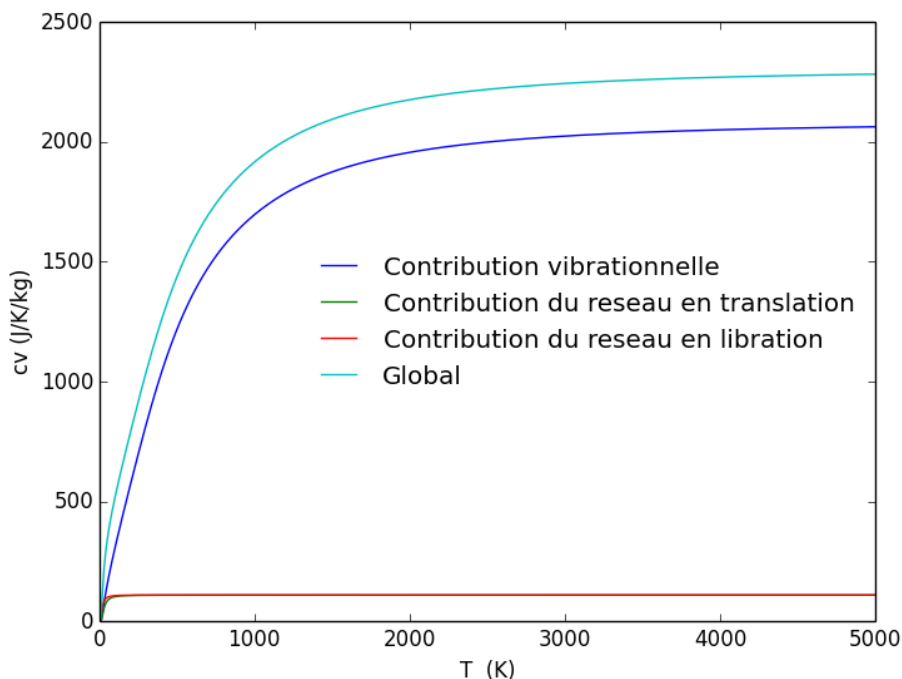
TNT		RDX		ONTA	
N°	Fréquence (cm ⁻¹)	N°	Fréquence (cm ⁻¹)	N°	Fréquence (cm ⁻¹)
1	51,0728	1	37,7286	1	85,8476
2	53,2639	2	41,0116	2	143,6208
3	57,7236	3	67,9554	3	202,3071
4	95,9761	4	70,2397	4	300,4848
5	121,8785	5	103,9252	5	407,2408
6	150,4964	6	105,7523	6	462,8292
7	177,739	7	228,4265	7	480,3231
8	188,9747	8	228,9557	8	541,4296
9	196,9684	9	303,6496	9	578,7012
10	296,0863	10	370,0572	10	649,1294
11	324,7303	11	371,310	11	730,2512
12	329,1225	12	417,6834	12	750,1192
13	353,6341	13	421,2394	13	751,1763
14	368,4888	14	446,885	14	832,5991
15	388,593	15	469,4482	15	987,1561
16	468,7231	16	589,4929	16	1012,2635
17	479,1945	17	590,2579	17	1098,9478
18	536,3149	18	593,558	18	1204,8632
19	547,1996	19	661,8005	19	1247,9349
20	655,9205	20	661,8991	20	1388,752
21	665,0947	21	745,7993	21	1395,5107
22	710,5377	22	755,4344	22	1481,8659
23	736,2604	23	755,5861	23	1625,6063
24	741,3457	24	784,7449	24	1664,1917
25	780,0315	25	861,1344	25	1886,5214
26	781,7771	26	861,4387	26	3677,7489
27	801,7951	27	892,9469	27	3683,5746
28	835,508	28	917,113		
29	917,4227	29	918,1044		
30	948,9339	30	940,6092		
31	956,8171	31	1012,7723		
32	959,5138	32	1013,1364		
33	1049,7543	33	1148,9334		
34	1053,5781	34	1247,9894		
35	1099,6659	35	1257,609		
36	1186,8393	36	1259,8008		
37	1215,578	37	1272,8292		
38	1222,5608	38	1308,1537		
39	1359,603	39	1311,4316		
40	1394,0831	40	1361,4267		
41	1396,7298	41	1368,9913		
42	1406,8986	42	1382,353		
43	1427,7662	43	1385,3423		
44	1429,1536	44	1407,3151		
45	1480,4502	45	1408,3646		
46	1485,4593	46	1468,7637		
47	1502,7113	47	1470,4394		
48	1615,3598	48	1489,6635		
49	1633,5765	49	1678,1555		
50	1648,4029	50	1705,0364		
51	1676,9955	51	1705,8701		
52	1678,108	52	3081,7426		
53	3085,1345	53	3082,1265		
54	3155,6546	54	3087,9068		
55	3189,4068	55	3217,5898		
56	3264,456	56	3218,6386		
57	3264,5907	57	3220,3228		

Fréquences de vibrations internes des explosifs purs

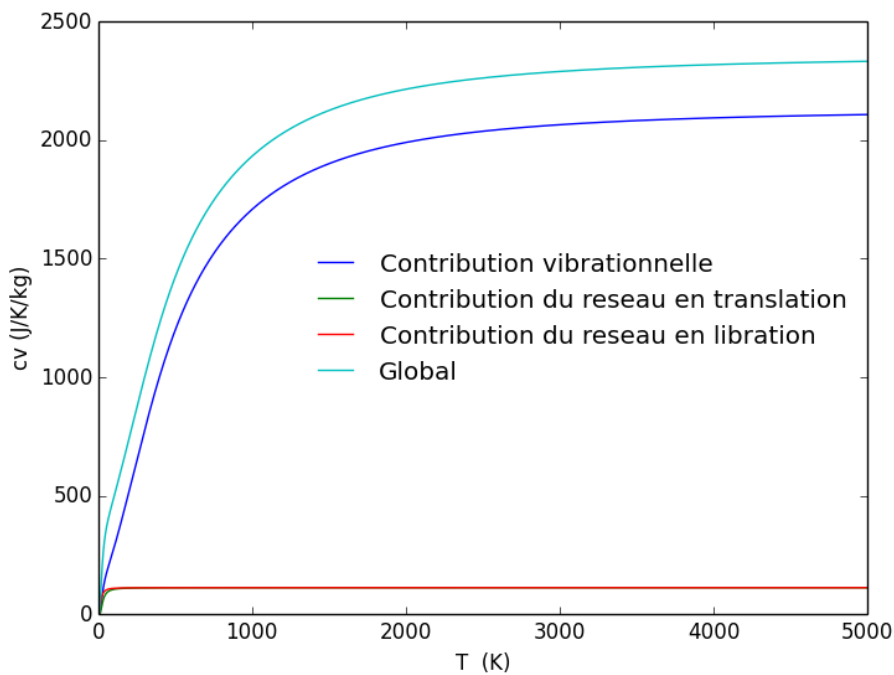
HMX		TATB			
N°	Fréquence (cm ⁻¹)	N°	Fréquence (cm ⁻¹)	N°	Fréquence (cm ⁻¹)
1	28,5398	67	1672,0826	1	19,3625
2	50,1147	68	1692,4367	2	23,4345
3	53,9517	69	1695,9390	3	35,2111
4	54,9202	70	1702,6520	4	75,8544
5	72,3840	71	3050,2119	5	78,0056
6	92,4122	72	3050,4491	6	79,1281
7	97,8062	73	3059,9335	7	198,3984
8	105,9626	74	3064,0670	8	286,4632
9	106,7721	75	3191,3770	9	286,9555
10	129,7398	76	3192,4907	10	312,7923
11	190,6645	77	3192,8185	11	313,2534
12	194,6530	78	3194,3977	12	355,5014
13	216,0837			13	355,6859
14	257,8297			14	379,0468
15	328,2090			15	391,8523
16	369,1637			16	452,3223
17	386,4884			17	452,5225
18	403,4824			18	501,5292
19	408,6923			19	520,0162
20	409,6253			20	520,0754
21	448,6381			21	621,2335
22	468,7983			22	622,2669
23	586,6555			23	641,3462
24	597,4861			24	642,9327
25	619,9762			25	658,7699
26	638,2329			26	674,4191
27	642,0437			27	674,5844
28	643,6059			28	722,5179
29	715,8340			29	722,6543
30	739,9378			30	734,7851
31	754,0762			31	739,7595
32	756,5948			32	739,9153
33	762,8952			33	741,8686
34	768,1792			34	792,5009
35	849,0503			35	794,6451
36	855,3570			36	795,5607
37	879,7700			37	847,2323
38	885,5687			38	923,3557
39	904,7886			39	924,1994
40	931,6161			40	1094,4222
41	931,8334			41	1094,6438
42	938,8934			42	1169,5487
43	1018,7630			43	1199,4001
44	1091,1217			44	1230,0791
45	1123,7226			45	1230,3485
46	1183,9720			46	1271,2753
47	1241,8483			47	1309,7664
48	1251,4554			48	1310,4533
49	1280,5930			49	1382,6550
50	1286,2320			50	1382,9909
51	1311,3903			51	1384,5602
52	1315,8140			52	1504,5361
53	1336,0015			53	1520,5295
54	1352,7125			54	1520,8278
55	1369,2680			55	1543,6912
56	1370,1865			56	1606,0689
57	1388,7216			57	1606,6022
58	1410,2257			58	1635,4144
59	1413,1420			59	1635,9792
60	1416,7061			60	1641,2417
61	1436,1346			61	3416,7015
62	1456,4275			62	3417,2258
63	1456,8618			63	3423,9141
64	1467,6059			64	3528,3476
65	1481,2905			65	3545,2581
66	1489,1219			66	3545,8250

Annexe II Calcul de la capacité calorifique à volume constant

Les figures suivantes présentent les calculs de la capacité calorifique à volume constant réalisés selon la méthode présentée dans le paragraphe II.5.3.

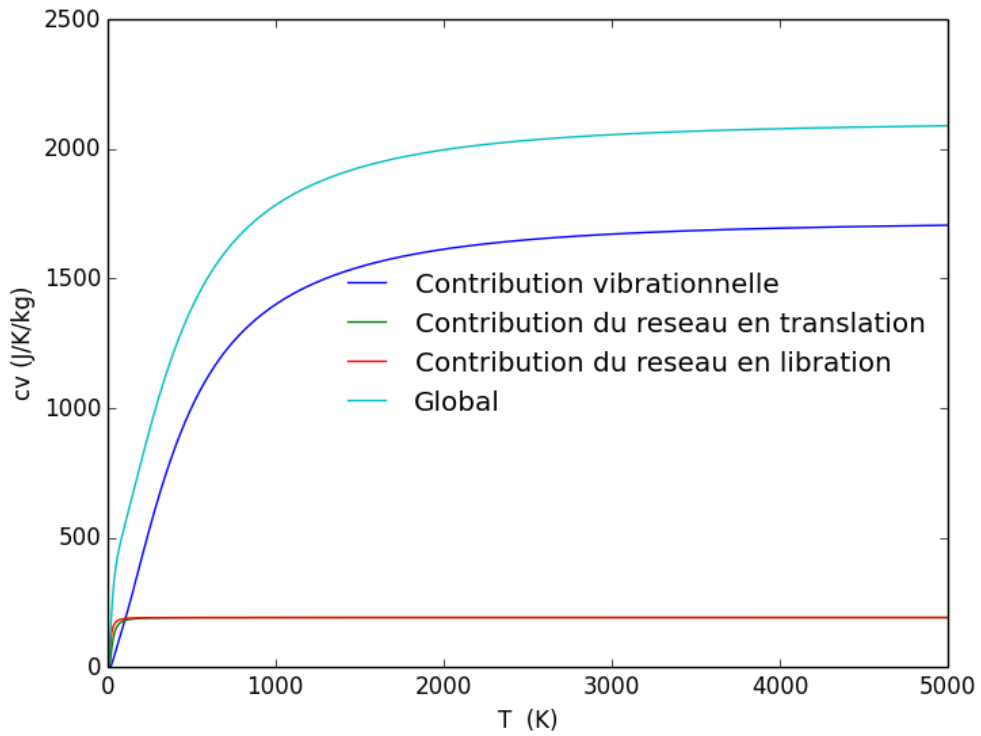


TNT

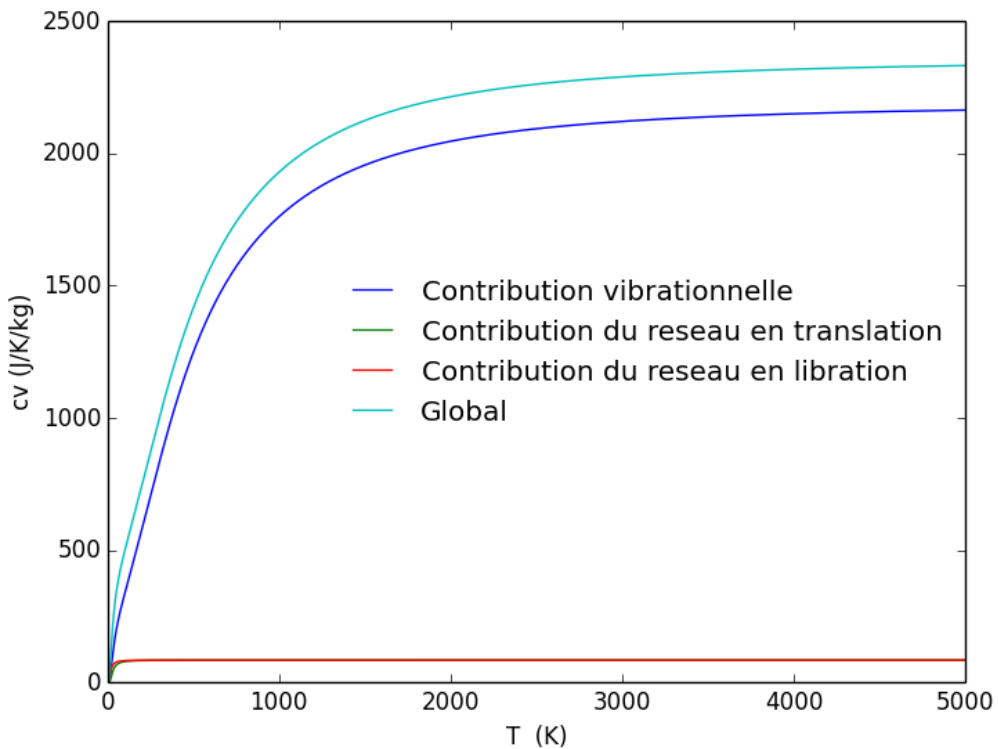


RDX

Calcul de la capacité calorifique à volume constant

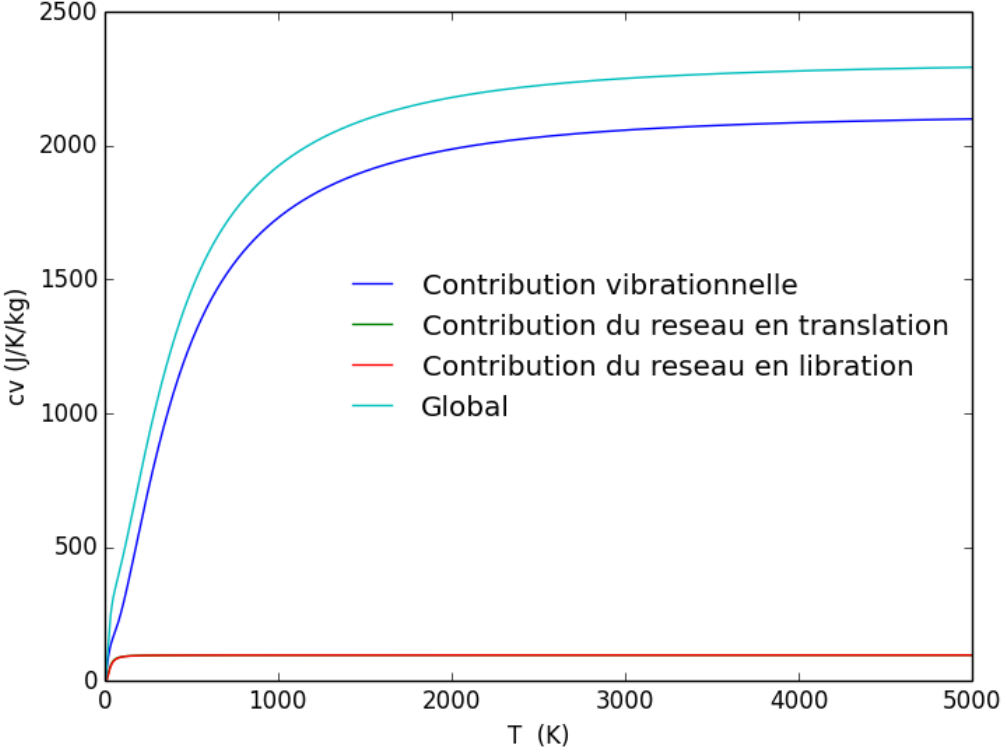


ONTA



HMX

Calcul de la capacité calorifique à volume constant



TATB

Calcul de la capacité calorifique à volume constant

Annexe III Dépouillements des diagrammes de marche des expérimentations d'impact plan soutenu

Hexolite 1

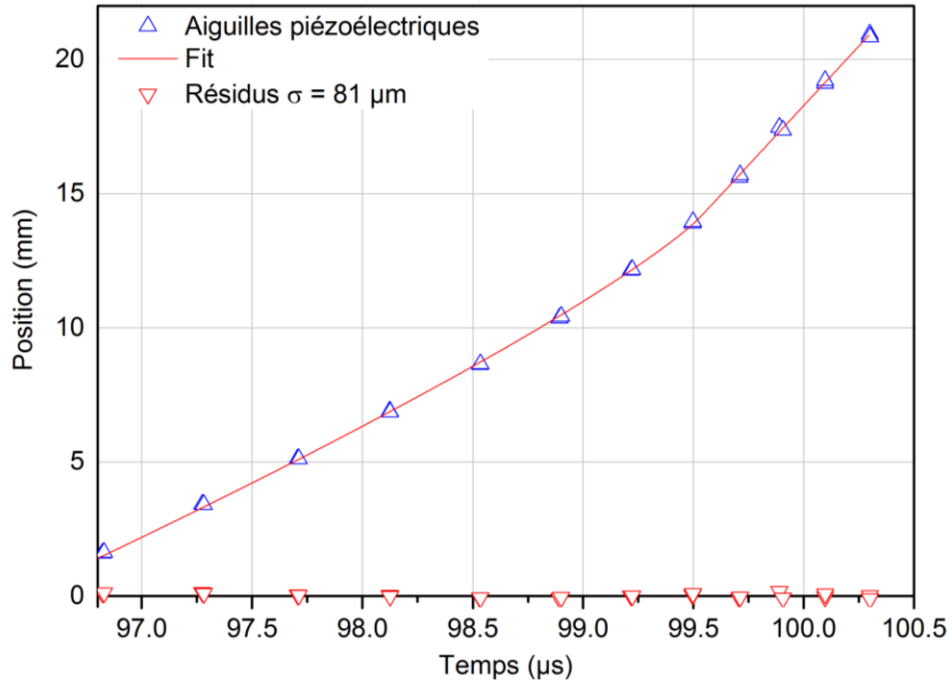


Diagramme de marche du tir CA14094, hexolite 1, pression de sollicitation 5,59 GPa

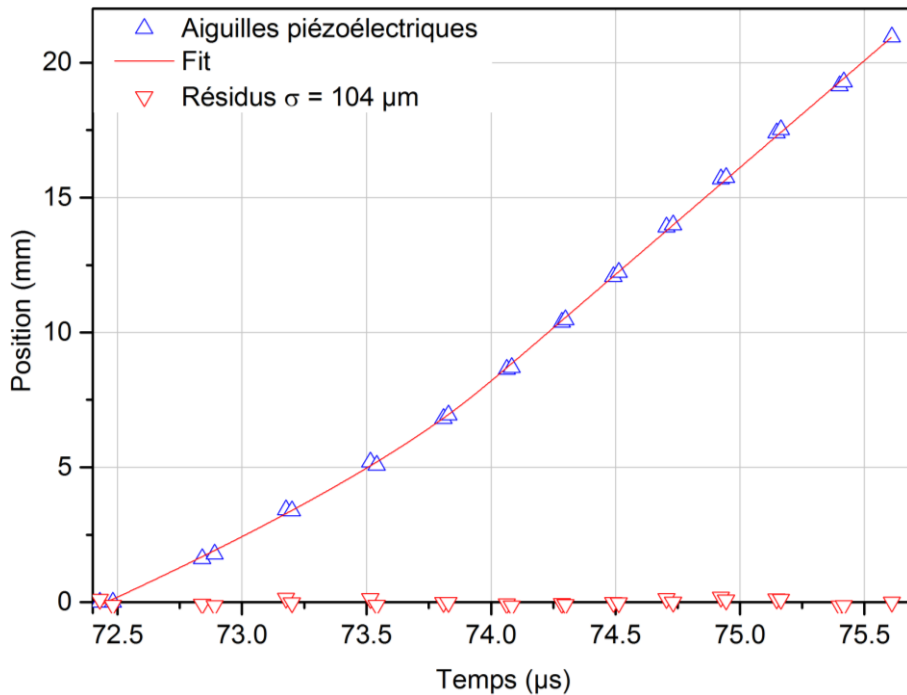


Diagramme de marche du tir CA14101, hexolite 1, pression de sollicitation 7,87 GPa

Dépouillements des diagrammes de marche des expérimentations d'impact plan soutenu

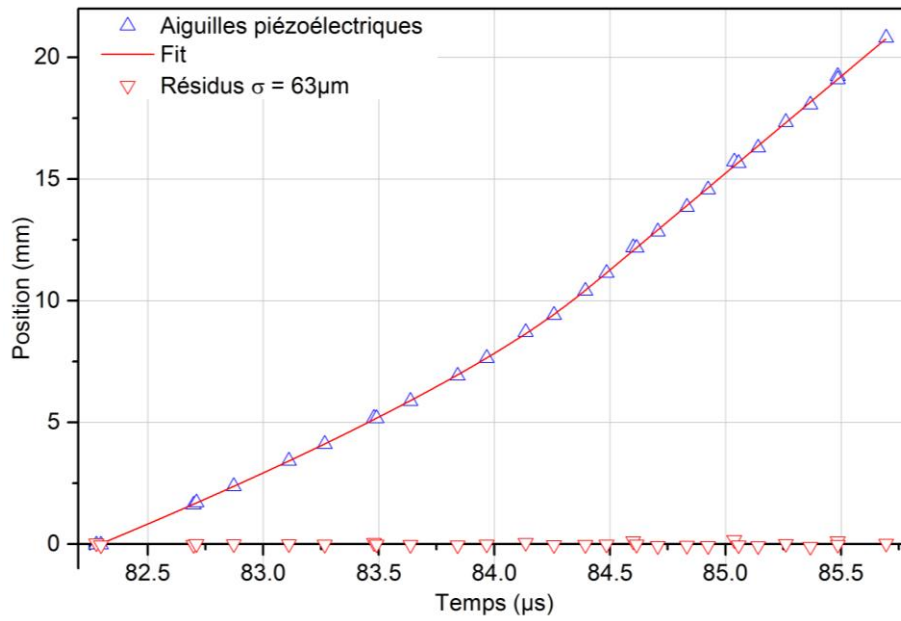


Diagramme de marche du tir CA15022, hexolite 1, pression de sollicitation 6,57 GPa

Hexolite 2

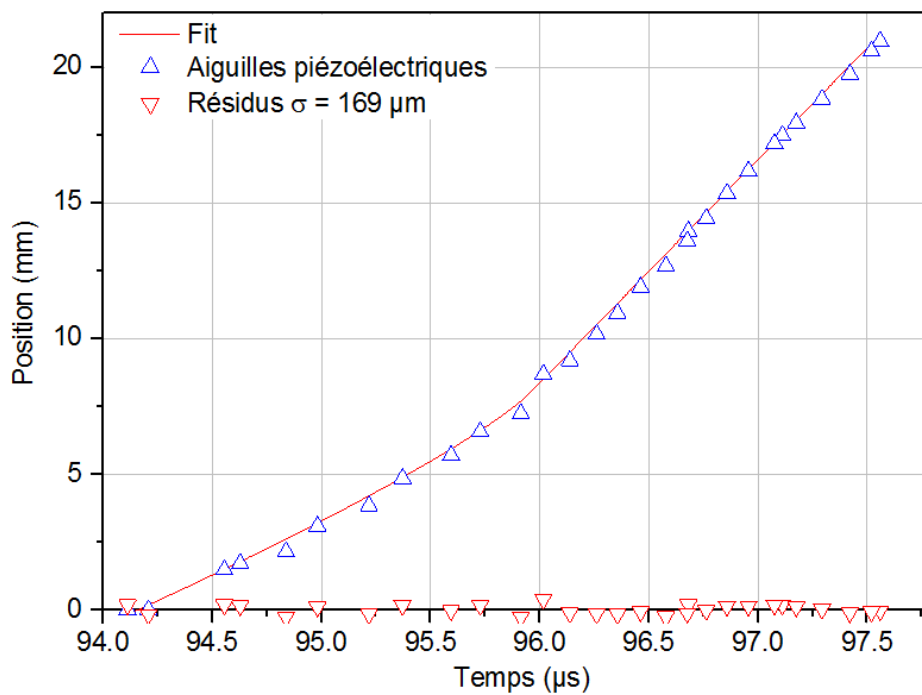


Diagramme de marche du tir CA15110, hexolite 2, pression de sollicitation 5,54 GPa

Dépouillements des diagrammes de marche des expérimentations d'impact plan soutenu

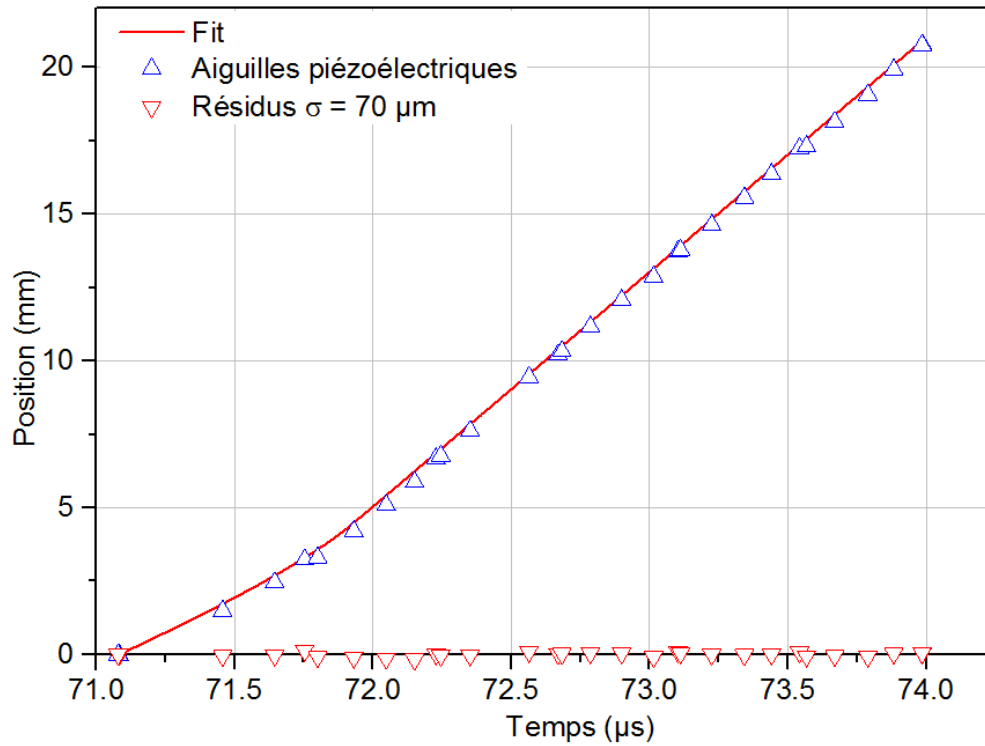


Diagramme de marche du tir CA15111, hexolite 2, pression de sollicitation 8,10 GPa

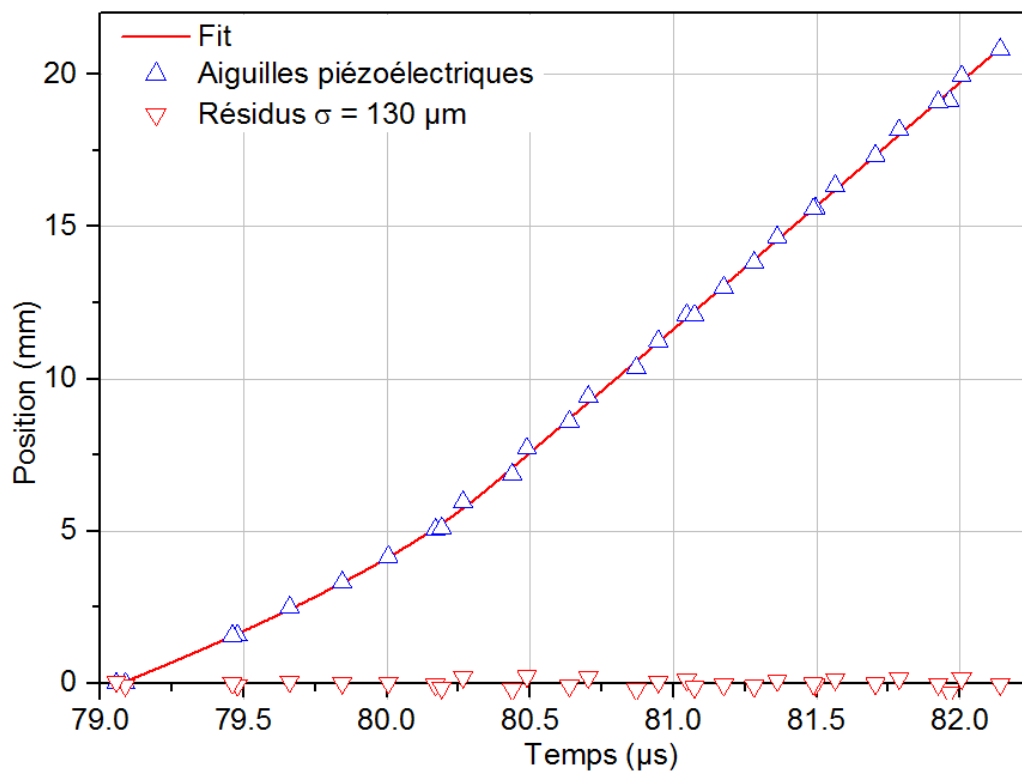


Diagramme de marche du tir CA15116, hexolite 2, pression de sollicitation 6,98 GPa

Ontalite 1

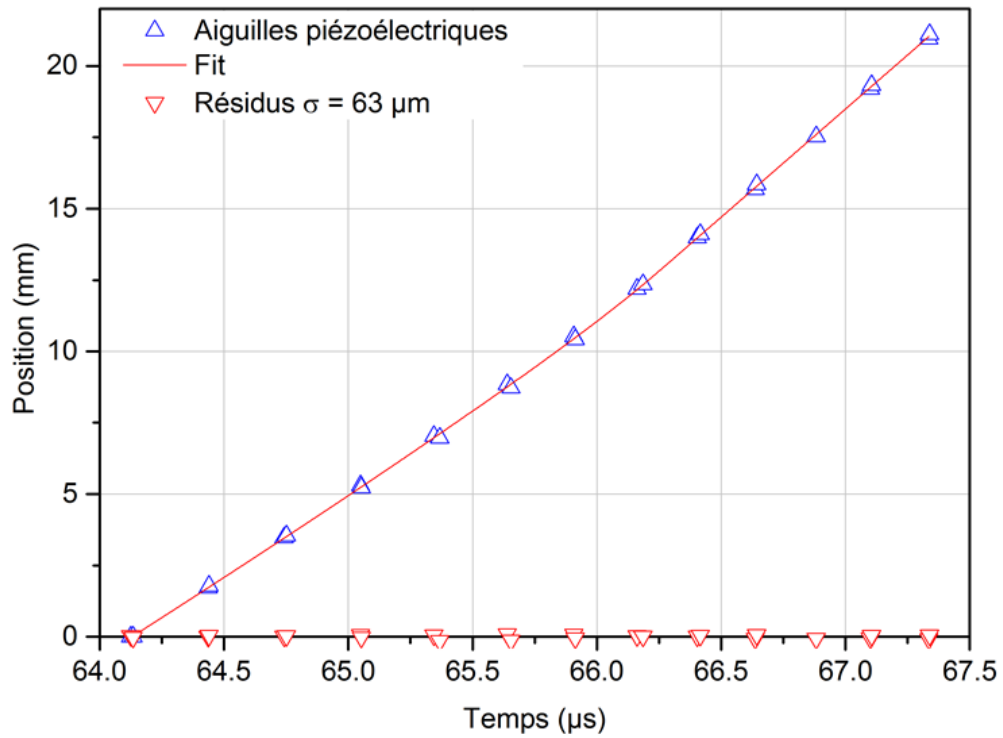


Diagramme de marche du tir CA14102, ontalite 1, pression de sollicitation 14,80 GPa

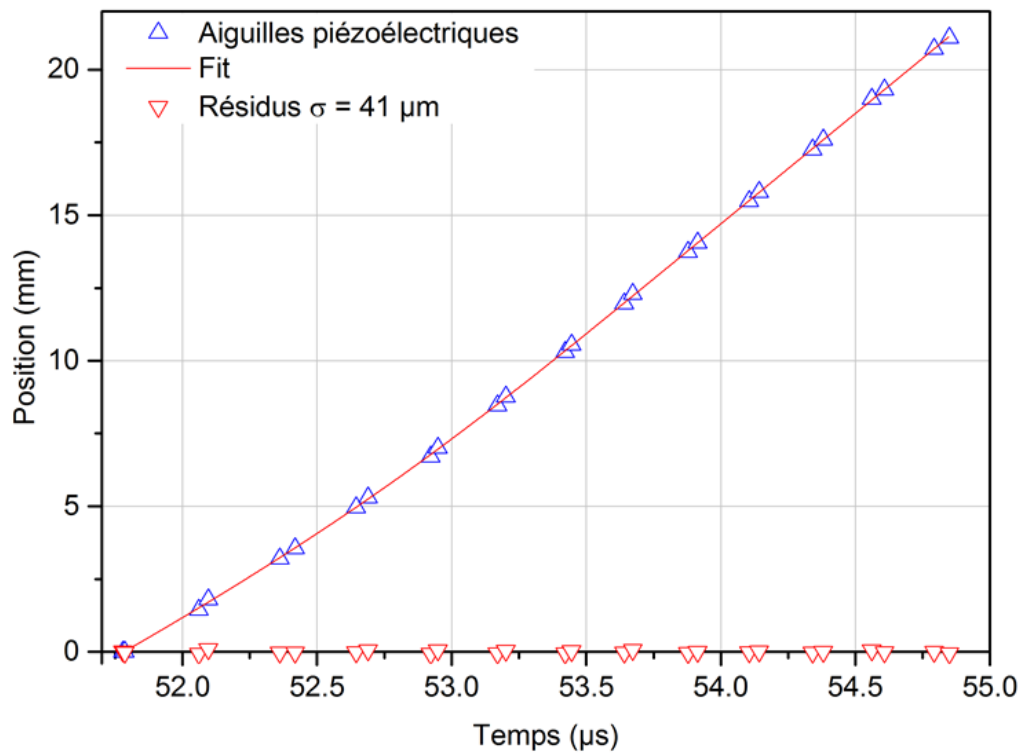


Diagramme de marche du tir CA14105, ontalite 1, pression de sollicitation 16,76 GPa

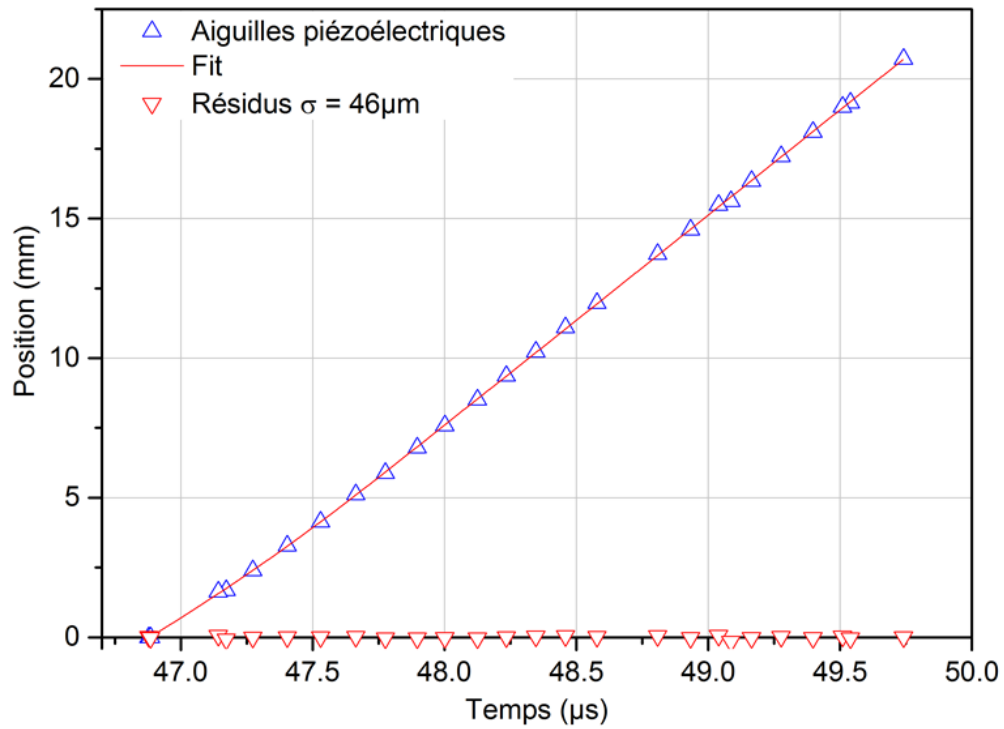


Diagramme de marche du tir CA15023, ontalite 1, pression de sollicitation 19,40 GPa

Ontalite 2

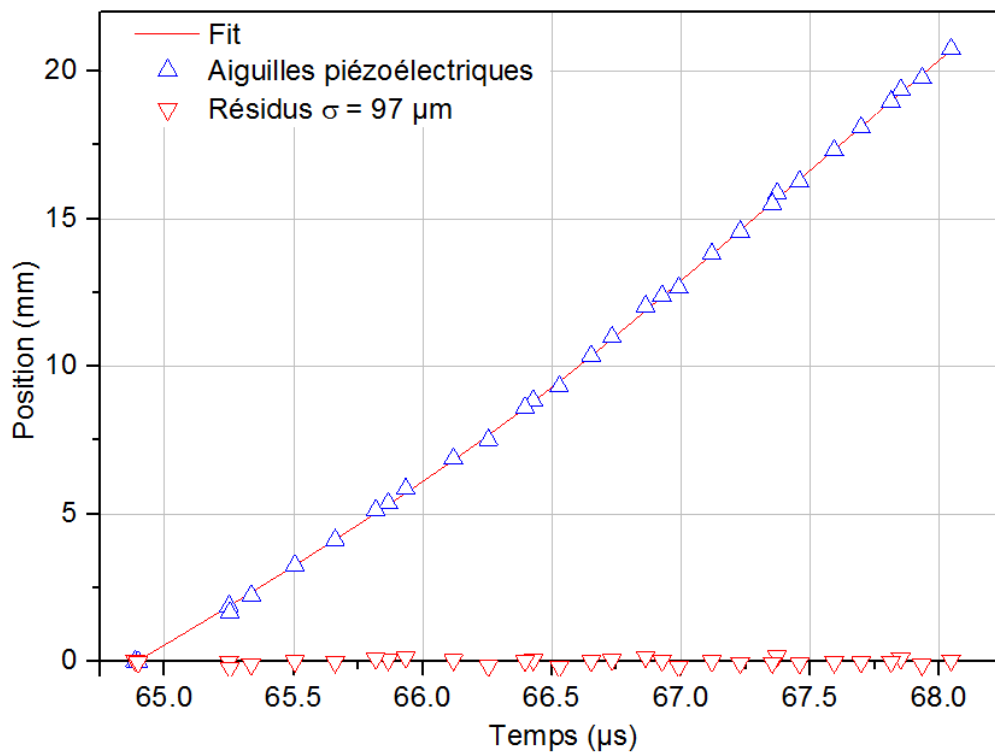


Diagramme de marche du tir CA15092, ontalite 2, pression de sollicitation 14,86 GPa

Dépouillements des diagrammes de marche des expérimentations d'impact plan soutenu

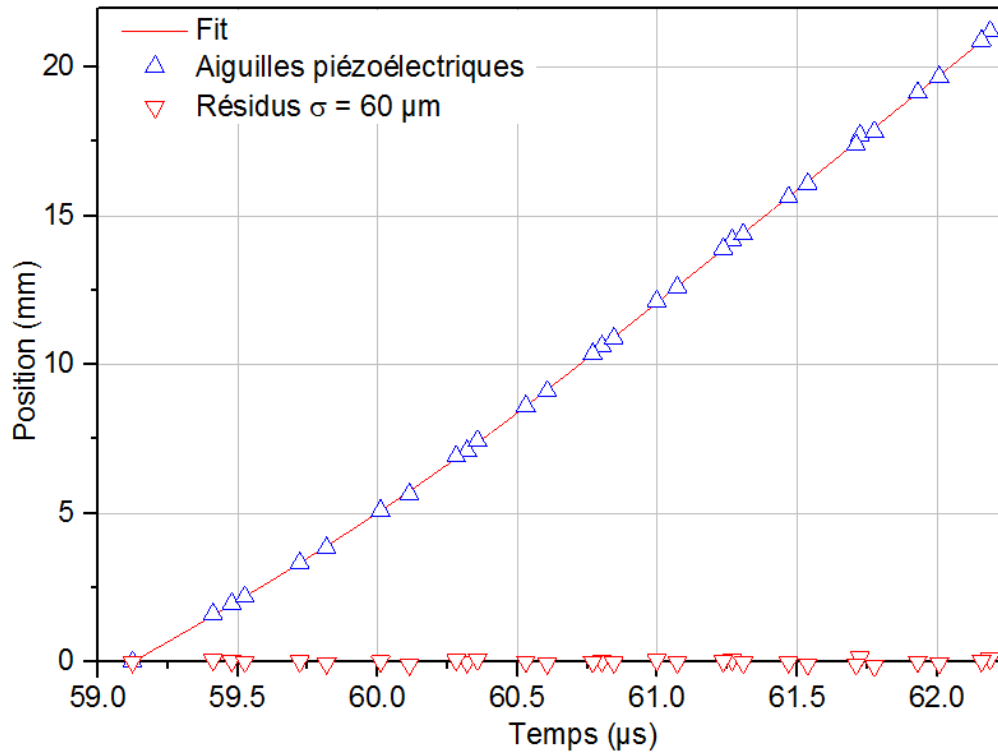


Diagramme de marche du tir CA15119, ontalite 2, pression de sollicitation 16,69 GPa

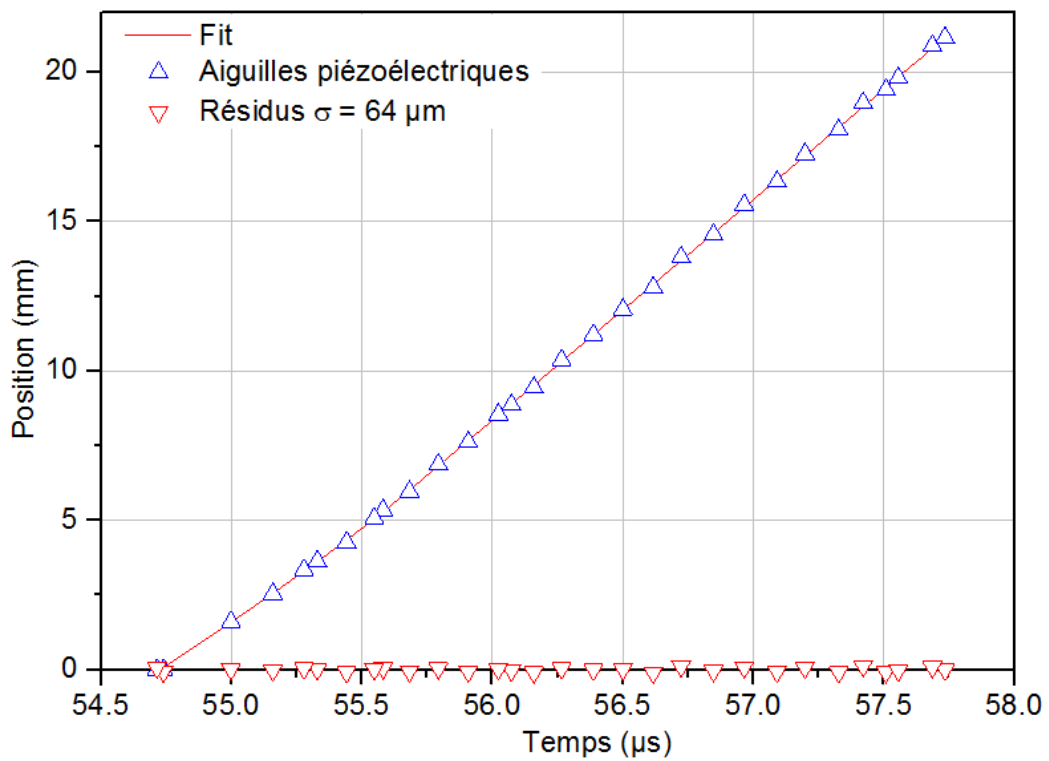
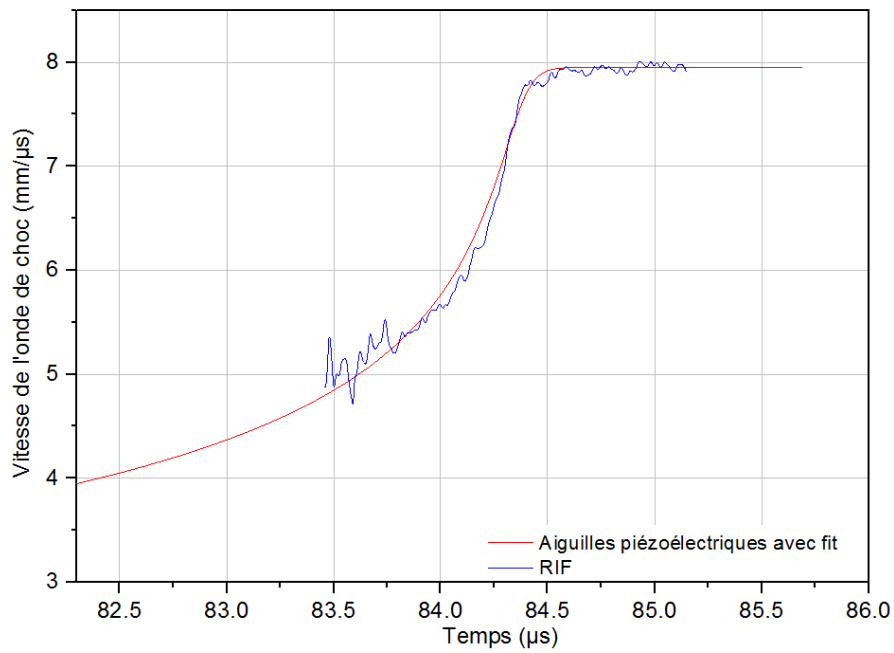


Diagramme de marche du tir CA15123, ontalite 2, pression de sollicitation 19,00 GPa

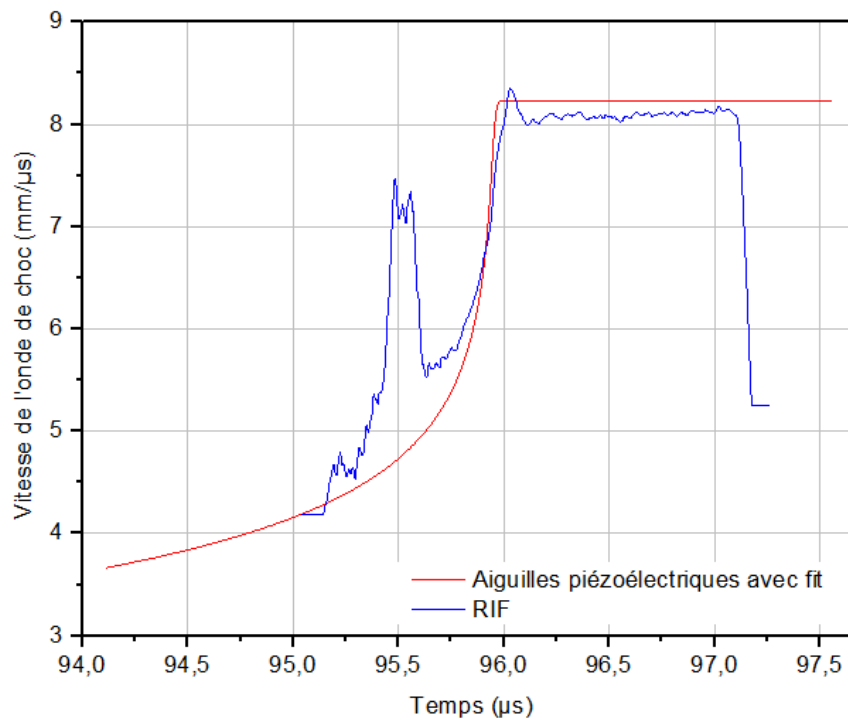
Annexe IV Résultats des dépouillements issus du RIF

Hexolite 1



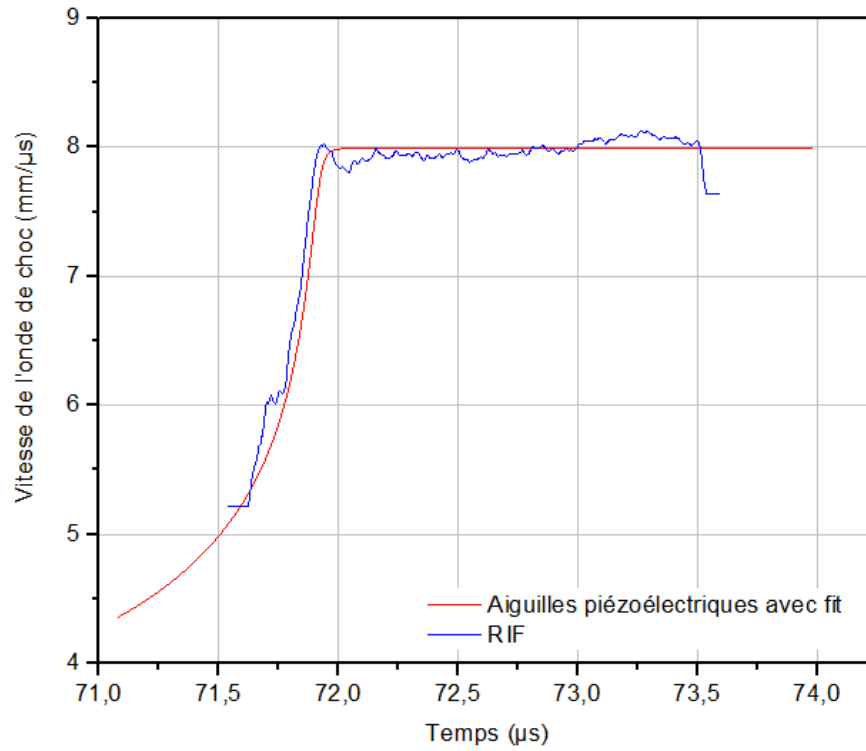
Evolution de la vitesse de choc pour le tir CA 15022

Hexolite 2

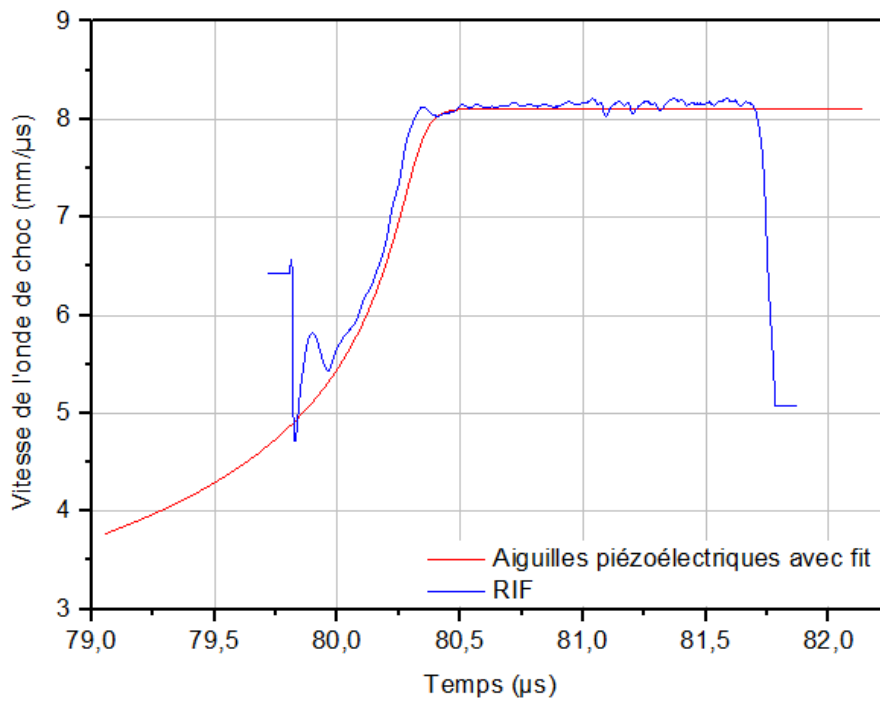


Evolution de la vitesse de choc pour le tir CA 15110

Résultats des dépouillements issus du RIF



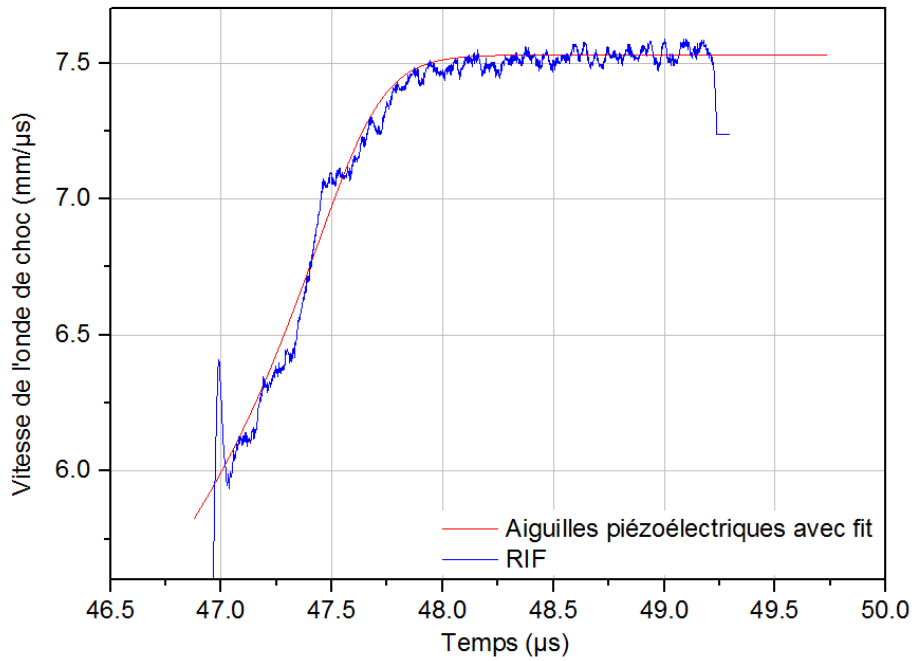
Evolution de la vitesse de choc pour le tir CA 15111



Evolution de la vitesse de choc pour le tir CA 15116

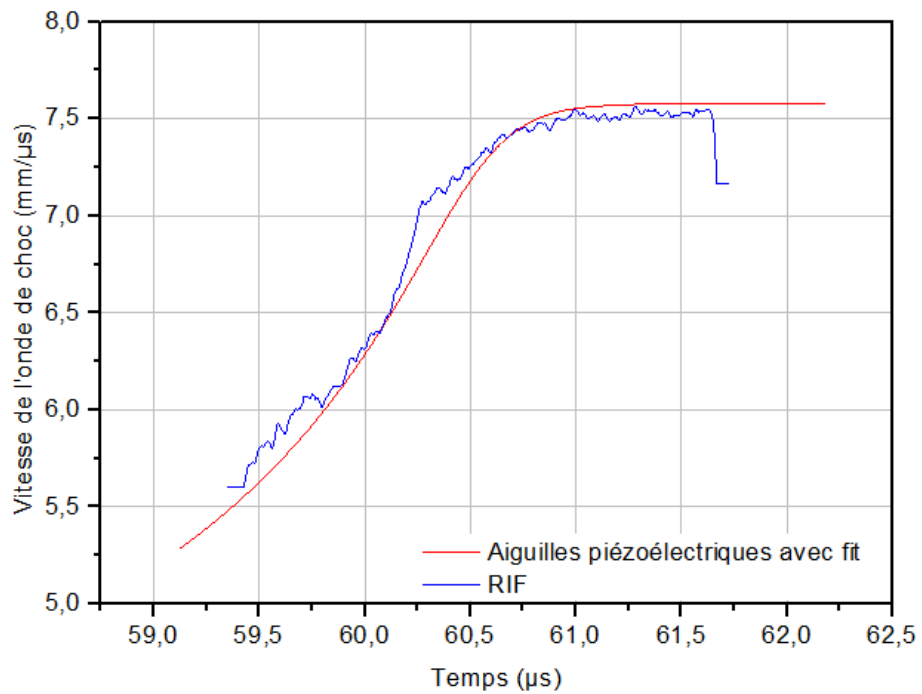
Résultats des dépouillements issus du RIF

Ontalite 1



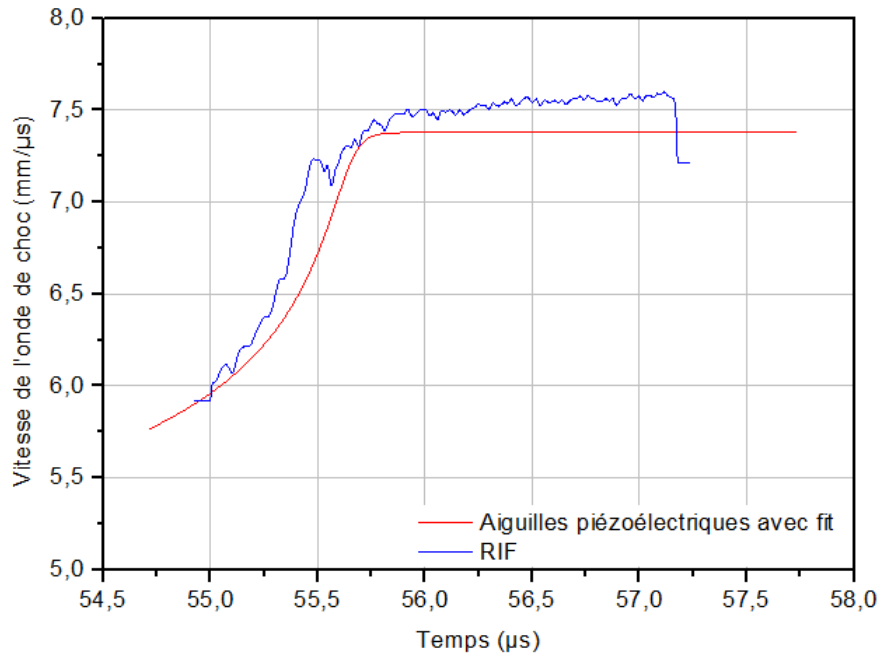
Evolution de la vitesse de choc pour le tir CA 15023

Ontalite 2



Evolution de la vitesse de choc pour le tir CA 15119

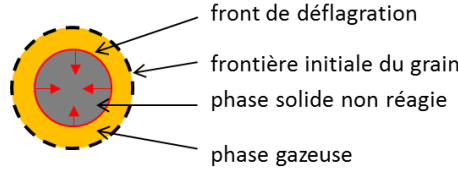
Résultats des dépouillements issus du RIF



Evolution de la vitesse de choc pour le tir CA 15123

Annexe V Représentation de la cinétique de réaction

Si on considère que les fronts de déflagration se déplacent depuis la frontière des grains effectifs, vers l'intérieur de ces derniers, et que l'on néglige le mouvement d'expansion globale de la matière (après le pic ZND), on peut représenter une vue en coupe de l'explosif de la manière suivante :



Si on note A_f l'aire par unité de masse d'explosif de la frontière Σ_f délimitant les deux phases de la réaction, r_{eff} le rayon effectif des grains et r le rayon de la sphère délimitée par Σ_f à l'instant t , on peut écrire la diminution de la fraction massique d'explosif non réagi Y_r , représentée par un indice r pour indiquer la phase des réactifs :

$$dY_r = -\frac{A_f}{v} D_f(P, T_f) dt \quad \text{avec} \quad r = r_0 - \int_0^t D_f(P, T_f) dt.$$

Si on note N/v le nombre de grains par unité de volume, on a :

$$\frac{A_f}{v} = \frac{N}{v} 4\pi r^2$$

Or, à tout instant, r peut être exprimé à partir de la fraction volumique α_s :

$$r = \alpha_r^{\frac{1}{3}} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{N}{v} \right)^{-\frac{1}{3}}$$

En reportant r dans l'expression de l'évolution de la fraction massique de solide il vient :

$$\frac{dY_r}{dt} = -(36\pi)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{N}{v} \right)^{\frac{1}{3}} \alpha_r^{\frac{2}{3}} D_f(P, T_f)$$

On peut ensuite exprimer le rapport N/v en considérant que chaque interface est un site d'initiation créé au passage du choc et qu'il n'y a pas de fracturation par la suite :

$$\frac{N}{v} = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_{eff}^3}.$$

L'avancement de la réaction s'exprime à partir de Y_p , la fraction massique d'explosif consommé. On aboutit donc à l'avancement de la réaction défini par :

$$\frac{dY_p}{dt} = -\frac{dY_r}{dt} = \frac{3}{r_{eff}} \alpha_r^{\frac{2}{3}} D_f(P, T_f) = \frac{3}{r_{eff}} \left[(1 - Y_p) \frac{\rho}{\rho_r} \right]^{\frac{2}{3}} D_f(P, T_f)$$

Amorçage en détonation des explosifs hétérogènes de type coulé-fondu : Etablissement de corrélations entre microstructure et réactivité

Mots clés : *Explosif coulé-fondu, transition choc-détonation, équation d'état, radio-interférométrie, fibre optique à réseau de Bragg, Microstructure*

Ce travail de thèse porte sur les mécanismes d'amorçage en détonation par choc des explosifs solides de type coulé-fondu. Les explosifs solides sont des matériaux hétérogènes constitués de grains de matière énergétique dans un liant pouvant être lui-même énergétique. Si l'existence des points chauds, sites préférentiels d'initiation des réactions chimiques à l'échelle locale, est largement reconnue, la topologie de la croissance des réactions, et l'influence de la microstructure sur cette dernière n'est que peu étudiée dans les explosifs coulés-fondus. Deux familles d'explosifs ont été retenues pour cette étude : les hexolites, mélanges de grains d'hexogène (RDX) et d'un liant trinitrotoluène (TNT) et les ontalites, composées d'oxynitrotriazole (ONTA) et de TNT. Les recherches se sont orientées autour du triptyque : caractérisation – expérimentations – modélisation.

Un important travail de compilation et de ré-exploitation de données issues de la littérature, associé à une modélisation des équations d'état des explosifs purs, ont permis de définir des lois permettant de calculer le comportement de ces derniers sous choc. Ces lois ont ensuite été validées par une méthode de mélange sur différentes compositions couléées-fondues et composites. Parallèlement, la microstructure des compositions d'étude a également été caractérisée *via* des mesures de granulométrie et de microtomographie X, inédites sur ce type d'explosif.

Des expérimentations d'impact plan soutenu ont été réalisées afin d'établir les diagrammes de marche des ondes de choc réactives, permettant de relier la profondeur de transition à la détonation à la pression de sollicitation. Elles ont permis de mettre en lumière l'influence de la microstructure sur la sensibilité au choc de deux hexolites et d'acquérir des données sur deux ontalites. L'utilisation de deux métrologies innovantes, la radio-interférométrie à 94 GHz et les fibres optiques à réseau de Bragg, a permis de mesurer la transition choc – détonation (TCD) de façon continue avec une résolution spatiale inédite. Enfin, des essais d'impact plan non soutenu ont été réalisés à des fins de validation.

Un modèle de TCD est proposé. Ce dernier, basé sur une approche de germination-croissance des fronts de déflagration à l'échelle locale, permet de prendre en compte la microstructure des explosifs. Ces travaux semblent mettre en évidence l'influence de la fracturation des grains d'explosif sous choc, qu'il conviendra d'étudier dans le futur. Enfin, une étape de terminaison des réactions lors de la TCD, associée à des calculs thermocinétiques détaillés, a été étudiée.

Detonation initiation of heterogeneous melt-cast high explosives: Microstructure and reaction rate correlations

Keywords: *Melt-cast high explosive, shock to detonation transition, equation of state, microwave interferometry, chirped fiber Bragg grating, Microstructure*

This study deals with the detonation initiation by shock of condensed melt-cast high explosives. Solid explosives are heterogeneous materials, made of energetic grains in a binder, which can be energetic itself. If the existence of hot-spots, preferred initiation sites for chemical reaction at the local scale, is widely recognized, the reaction growth topology and the microstructure influence are poorly known for melt-cast explosives. We study here two melt-cast explosive families: hexolites, a mix of hexogen (RDX) grains and trinitrotoluene (TNT) binder, and ontalites made of nitrotriazolone (NTO) and TNT. This study has been focused on the triptych: characterization - experimentations - modeling.

An important work of compilation and re-exploitation of literature data, combined with pure explosives' equation of state modeling, allowed us to define laws to calculate the explosives' compartment under a shock sollicitation. These ones have been validated, thanks to a mixing method, on different melt-cast and cast-curd plastic bonded explosives. At the same time, the compositions' microstructure has been also characterized *via* grain size measurements and X-ray microtomographies, never published for this type of explosive.

Plate impact tests have been performed in order to establish the reactive shock trajectory of these compositions, allowing us to determine the relation between the run-distance of detonation and the input pressure. It highlighted the microstructure influence on hexolite shock sensitivity, and gave us some first results for ontalites. The use of continuous and innovative measurements, as microwave interferometry and chirped fiber Bragg gratings, allowed us to study the shock to detonation transition (SDT) with a resolution never seen before. Finally, non-sustained plate impact tests have been performed for a validation purpose.

A SDT model is proposed. Based on a germination-growth approach of deflagration fronts at the local scale, it takes into account the explosive's microstructure. This work seems to show the grain fragmentation under shock influence, point we will have to study in the future. Finally, a completion step of reactions in SDT, associated with detailed chemical kinetics calculations, has been studied.

