

Les explosifs de très haute sûreté à ions échangés^(*)

par P.-R. GOFFART,

Ingénieur au Corps des Mines,
Docteur en Sciences appliquées.



RESUME

Dans les mines belges, les explosifs à ions échangés ont complètement supplanté les explosifs de sûreté classiques, constitués d'un noyau au nitrate d'ammonium et d'une gaine du type Lemaire (S.G.P. gainés).

Les nouvelles formules montrent une sécurité au grisou précédemment inégalée par des explosifs de puissance convenable, y compris lorsque la charge est amenée à détoner hors confinement. Cette sécurité est généralement imputée à la formation de chlorure alcalin à l'état naissant, auquel on reconnaît un grand pouvoir extincteur ; d'autre part, lorsque l'explosion n'a pas lieu en vase clos, seule la nitroglycérine est réputée réagir, les sels à ions échangés étant simplement dispersés par la détente. Comme le chlorure naissant ne peut se former qu'à partir de la combinaison des sels à ions échangés, on se rend immédiatement compte que son pouvoir extincteur ne peut intervenir lorsqu'il n'y a que réaction partielle. Il importait donc d'élucider les mécanismes déterminant l'inflammation ou la non-inflammation du grisou par les charges explosant hors confinement.

Dans ce but, nous avons étudié de façon systématique la détonation des explosifs à ions échangés conçus pour atteindre aux plus hautes performances de sécurité, et nous avons été amenés à constater que, dans un tel domaine, on n'observe plus, entre la vitesse de détonation et l'inverse du diamètre de la charge nue, la corrélation linéaire qui se vérifie cependant d'assez près pour la généralité des explosifs militaires (composés chimiques définis) ou industriels (mélanges d'ingrédients divers).

SAMENVATTING

In de Belgische kolenmijnen hebben de springstoffen met ionenuitwisseling volledig de plaats ingenomen van de klassieke veiligheidsspringstoffen bestaande uit een kern met ammoniumnitraat en een ommanteling van het type Lemaire (S.G.P. met veiligheidshuls).

De nieuwe formules bieden in mijngas een graad van veiligheid, die vroeger door geen enkele springstof met voldoende kracht geëvenaard werd, en zulks ook in het geval van detonatie van niet-ingesloten ladingen. Deze veiligheid wordt over 't algemeen toegeschreven aan de vorming van alkalischloride « in statu nascendi », dat als een zeer doeltreffend blusmiddel erkend wordt ; er wordt anderzijds aangenomen dat, wanneer de ontploffing niet onder insluiting geschiedt, de nitroglycerine alleen reageert, terwijl de zouten met ionenuitwisseling eenvoudig door de gasontspanning worden verspreid. Daar het chloride « in statu nascendi » maar uit de omzetting van de zouten met ionenuitwisseling kan ontstaan, beseft men onmiddellijk dat het als blusmiddel niet kan werken wanneer de reactie slechts gedeeltelijk geschiedt. Daarom was het van belang het mechanisme te verklaren dat de ontvlaming of de niet-ontvlaming van mijngas bepaalt wanneer niet-ingesloten ladingen tot ontploffing worden gebracht.

Met dat doel hebben wij systematisch de detonatie onderzocht van de springstoffen met ionenuitwisseling die opgevat zijn om de grootste veiligheid te verschaffen, en zo kwamen wij tot de vaststelling dat de detonatiesnelheid in de vrije lucht geen lineaire functie van het omgekeerde van de diameter der lading meer is, wat strijdig is met de algemene bevindingen over de militaire springstoffen (zuiver chemische verbindingen) en over de nijverheids-

(*) La présente publication est la version intégrale d'une dissertation originale présentée comme thèse de doctorat spécial et défendue en séance publique, le 16 juin 1965, devant la Faculté des Sciences appliquées de l'Université de Liège.

Nous avons reconnu dans ce type de phénomène, une caractéristique de la détonation directement liée à l'indépendance de la nitroglycérine vis-à-vis des sels à ions échangés. Les conditions aux limites d'un tel comportement ont été explorées, et nous avons défini les processus chimiques intervenant dans la zone de réaction. En outre, nous avons pu comparer énergétiquement la détonation de diverses formules basées sur le principe des ions échangés.

Il nous a alors été possible de conclure qu'en cas de détonation hors confinement, les explosifs dont le mode de réaction s'éloigne trop du schéma idéal projettent, dans les produits en détente, des sels encore indécomposés, notamment des oxydants, dont l'activation superficielle est toutefois incompatible avec la sécurité au grisou. Grâce à l'étude préalable de la détonation, la frontière de sécurité et la zone marginale ont été aisément définies. La connaissance du mécanisme d'inflammation a apporté la solution à divers problèmes sur l'exécution des épreuves et sur les performances à attendre de tel ou tel explosif.

L'établissement de la technique du procédé, qui en dernière analyse est très simple d'application puisqu'elle ne réclame que des mesures de la vitesse de détonation, nous a permis de concevoir une méthode scientifique pour la mise au point de nouvelles formules, de façon à prendre la relève des procédés technico-empiriques employés jusqu'à ce jour. Cette méthode a été soumise à l'épreuve pratique et d'emblée a fourni des compositions nouvelles, caractérisées particulièrement par le fait qu'elles contiennent un additif hydrofuge très efficace, mais auparavant exclu pour des raisons de sécurité au grisou. Ces formules neuves, auxquelles on a pu en application de notre méthode conserver toutes les qualités précédemment acquises, sont en plus très bien protégées contre les effets de l'humidité. Elles conservent leur détonabilité même en cas d'immersion des cartouches sous eau, la poudre comportant cependant 90 % de sels minéraux dont les deux tiers environ de nitrate alcalin. C'est là un progrès intéressant pour les fabricants belges.

En outre, nous avons d'une part mis au point un dispositif qui a permis d'étudier la transmission de la détonation, dont le mécanisme en confinement résistant n'était pas encore connu, et nous avons d'autre part montré comment il convient en pratique d'utiliser rationnellement les explosifs à ions échangés en vue d'un minage efficace.

springstoffen (mengsels van verscheidene bestanddelen).

In dat fenomeen hebben wij een detonatiekarakteristiek erkend, die rechtstreeks met de onafhankelijkheid van de nitroglycerine ten overstaan van de zouten met ionenuitwisseling is verbonden. De grensvoorwaarden van zo'n detonatie werden onderzocht en wij hebben de chemische processen in de reactiezone bepaald. Wat de energie betreft, hebben wij bovendien de detonatie kunnen vergelijken van verscheidene formules gebaseerd op het beginsel van de ionenuitwisseling.

In verband met de detonatie van niet-ingesloten ladingen zijn wij tot het besluit gekomen dat bij de springstoffen waarvan de reactiemodus te ver van het ideale schema afwijkt, nog onontbonden zouten met de ontploffingsgassen verspreid worden, onder meer zuurstofdragers waarvan het oppervlakkige activeren met de veiligheid in mijngas niet verenigbaar is. Dank zij de voorafgaande studie van de detonatie konden de veiligheidsgrens en dezer randzone gemakkelijk bepaald worden. De kennis van het mechanisme der ontvlaming heeft de oplossing gegeven van een paar problemen in verband met de uitoefening van de schietproeven en met de veiligheidsgraad van bepaalde springstofmonsters.

De techniek van het procédé, waarvan de toepassing ten slotte zeer eenvoudig is, vermits het volstaat detonatiesnelheden te meten, heeft ons in staat gesteld voor het uitwerken van nieuwe formules een wetenschappelijke methode uit te denken om de tot nu toe aangewende werkwijzen, die tot een semi-empirische techniek behoren, te vervangen. Deze methode werd praktisch beproefd en leidde dadelijk tot de ontdekking van nieuwe samenstellingen met toevoeging van een zeer doeltreffend waterafstotend middel, waarvan de aanwending vroeger om redenen van veiligheid ten overstaan van mijngas uitgesloten was. Deze nieuwe samenstellingen, die bij toepassing van onze methode alle vroeger verworven hoedanigheden hebben kunnen behouden, zijn daarenboven uitstekend beschut tegen de vochtigheid. De patronenrij kan nog volledig detoneren wanneer de patronen onder water hebben vertoefd, ongeacht het feit dat de samenstelling voor 90 % uit minerale zouten bestaat, waarvan circa twee derden alkalinitraat. Dat is een interessante vooruitgang voor de Belgische springstoffabrikanten.

Verder hebben wij enerzijds een experimentele inrichting op punt gesteld om de detonatie-overdraging te bestuderen, waarvan het mechanisme onder sterke insluiting nog niet bekend was, en anderzijds ook aangetoond hoe de springstoffen met ionenuitwisseling in de praktijk moeten worden aangewend, om er doelmatig springwerk mee te verrichten.

INHALTSANGABE

Im belgischen Bergbau haben die Sprengstoffe mit ausgetauschtem Salzpaar die herkömmlichen ummantelten Wettersprengstoffe, deren Kern ein Ammoniumnitratsprengstoff bildet, vollkommen verdrängt.

Die neuen Sprengstoffe zeichnen sich durch eine Schlagwettersicherheit aus, die bisher kein Sprengstoff von angemessener Sprengkraft aufzuweisen vermochte, und zwar auch bei einer Detonation der Ladung ohne Einschluss. Der Grund für diesen hohen Grad von Sicherheit liegt nach allgemeiner Auffassung darin, dass sich Alkalichlorid bildet, welches ein hohes Lösungsvermögen besitzt. Weiter nimmt man an, dass nur das Nitroglycerin in Reaktion tritt, falls die Detonation nicht unter Einschluss erfolgt, und dass die Salze mit ausgetauschten Ionen lediglich durch den Entspannungsvorgang zerstreut werden. Da das Chlorid sich nur infolge der Umsetzung der Salze mit ausgetauschten Ionen bilden kann, leuchtet ohne weiteres ein, dass sein Lösungsvermögen nicht wirksam zu werden vermag, wenn es nur zu einer Teilreaktion kommt. Es galt daher, die Vorgänge zu klären, die für die Zündung oder Nichtzündung des Methans durch frei detonierende Ladungen massgebend sind.

Zu diesem Zweck haben wir systematische Untersuchungen über die Detonation von Sprengstoffen mit ausgetauschtem Salzpaar durchgeführt, deren Aufbau einen möglichst hohen Grad von Sicherheit gewährleisten soll. Dabei stellen wir fest, dass die lineare Beziehung zwischen der Detonationsgeschwindigkeit und dem reziproken Wert des Durchmessers der freiliegenden Ladung, die bei den meisten Sprengstoffen für militärische oder industrielle Zwecke (einheitlichen chemischen Verbindungen oder Mischungen aus verschiedenen Bestandteilen) zu beobachten ist, in diesem Fall nicht besteht.

Wir erblicken hierin eine Eigentümlichkeit der Detonation, die unmittelbar damit zusammenhängt, dass das Nitroglycerin unabhängig von den Salzen mit ausgetauschten Ionen reagiert. Wir haben die Grenzbedingungen eines solchen Verhaltens untersucht und die chemischen Vorgänge in der Reaktionszone bestimmt. Ferner konnten wir Vergleiche über die Energie der Detonation verschiedener Sprengstoffgemische, die auf dem Prinzip des Ionenaustausches beruhen, anstellen.

Dabei ergab sich, dass bei der Detonation nicht eingeschlossener Ladungen diejenigen Sprengstoffe, deren Reaktionsart zu weit vom idealen Schema abweicht, noch unzersetzte Salze in die in Expansion befindlichen Produkte schleudern, vor allem Sauerstoffträger, deren Oberflächenaktivierung mit Schlagwettersicherheit stets unvereinbar ist. Dank der vorherigen Untersuchung der Detonation konn-

SUMMARY

In the Belgian mines, exchanged ions explosives have completely supplanted the classical safety explosives consisting of a core of ammonium nitrate and a Lemaire type sheath (sheathed S.G.P.).

The new types afford a degree of safety in fire-damp hitherto unequalled by explosives of adequate power, including when the shot is detonated in an unconfined area. This safety is generally attributed to the formation of nascent alkaline chloride, which is recognized as having great extinguishing powers; furthermore, when the explosion occurs without confinement at the surface of the charge, only the nitroglycerine is supposed to react, the exchanged ions salts being simply dispersed by the explosion stroke. As the nascent chloride can only be formed from the combination of exchanged ions salts, it can easily be seen that its extinguishing power can be of no effect when there is only a partial reaction. It was therefore necessary to elucidate the mechanisms which determine the ignition or non-ignition of the firedamp by the unconfined charges.

For this purpose, we systematically studied the detonation of exchanged ions explosives designed to obtain the highest degree of security, and we were led to the conclusion that, in such a field, one no longer observes the linear correlation between the speed of detonation and the inverse of the diameter of the bare charge, correlation which however proves fairly close for military explosives in general (precise chemical components or industrial) explosives (precise mixtures of various ingredients).

In this type of phenomenon, we recognized a characteristic of the detonation which was directly linked with the independence of nitroglycerine with regard to exchanged ions salts. The conditions at the limits of such behaviour were explored, and we defined the chemical processes occurring in the zone of reaction. Furthermore, we were able to compare, from the point of view of energy, the detonation of various formulae based on the exchanged ions principle.

We were then able to conclude that, in the case of a detonation in an unconfined area, the explosives whose reaction method was too far removed from the ideal diagram, project into the detonating products salts which are still not decomposed, in particular oxidizers, the superficial activation of which is always incompatible with safety in firedamp. Thanks to the previous study of detonation, the

ten die Sicherheitsgrenze und der Bereich der sicherheitlichen Reserve leicht bestimmt werden. Die Kenntnis des Mechanismus der Zündung führte zur Lösung verschiedener Probleme im Zusammenhang mit der Durchführung von Prüfungen und mit den Sicherheitsgraden die man von verschiedenen Sprengstoffen erwarten darf.

Die Technik des Verfahrens ist im Grunde genommen sehr einfach, da sie lediglich Messungen der Detonationsgeschwindigkeit erfordert; ihre Durchbildung gestattete die Entwicklung einer wissenschaftlichen Methode für die Herstellung neuer Sprengstoffe, die an die Stelle der bisher gebräuchlichen technisch-empirischen Verfahren treten soll. Diese Methode wurde praktisch erprobt und führte bereits im ersten Anlauf zur Entwicklung neuer Sprengstoffe, deren wesentliches Merkmal im Zusatz einer höchst wirksamen Substanz liegt, die den Sprengstoff wasserfest macht und deren Verwendung früher aus Rücksicht auf die Schlagwetter-sicherheit ausgeschlossen war. Diese neuen Sprengstoffe, die durch Anwendung unserer Methode alle zuvor erworbenen Eigenschaften bewahren, erleiden selbst bei Eintauchen der Patronen in Wasser keine Beeinträchtigung ihres Detonationsvermögens, obwohl die Mischung 90 % mineralische Salze enthält, davon etwa $\frac{2}{3}$ Alkalinitrat — ein Fortschritt von hohem Wert für die belgischen Hersteller.

Wir haben ausserdem eine Apparatur entwickelt, mit der man die Uebertragung der Detonation untersuchen kann, deren Mechanismus unter festem Einschluss bisher noch unbekannt war. Schliesslich haben wir gezeigt, wie man in der Praxis Sprengstoffe mit ausgetauschtem Salzpaar rationell und mit bestem Nutzeffekt verwenden sollte.

safety limit and the marginal zone could be easily defined. The knowledge of the mechanics of ignition solved various problems concerning the carrying out of tests and performances to be expected of such an explosive.

The establishment of the technique of the process, which in the final analysis is very easy to apply since it requires only measurements of the speed of detonation, enables us to devise a scientific method for perfecting new formulae, to replace the empirical technical methods in use up till now. This method was subjected to a practical test and immediately provided new compositions, characterized particularly by the fact that they contain a waterproof additive which is very efficient but which was previously excluded for reasons of safety in firedamp. These new formulae, in which we were able to maintain all previously acquired qualities while applying our method, are, in addition, very well protected against the effects of humidity. They keep their explosive ability even when the cartridges are immersed in water, yet the powder contains 90 % mineral salts, about two-thirds of which are of alkaline nitrate. This represents important progress for Belgian manufacturers.

In addition, we have, on the one hand, perfected a device for studying the transmission of detonation, the mechanics of which in a resistant confinement were as yet unknown, and, on the other hand, we have shown how exchanged ions explosives should be used rationally to obtain efficient shotfiring.

I. — INTRODUCTION

11. POSITION DU PROBLEME

Nous nous proposons d'étudier des explosifs pour mines de houille présentant une très haute sûreté dans les cas de tir en milieu inflammable grisouteux ou poussiéreux, en même temps qu'un effet utile suffisant.

Le problème consiste donc à concevoir et réaliser des formules explosives excluant en principe tout risque d'inflammation, même dans les éventualités les plus dangereuses révélées par la pratique minière, tout en restant capables, moyennant une mise en œuvre rationnelle, de procurer un abattage économique.

12. ORIGINES DU PROBLEME

La simultanéité des deux impératifs a longtemps fait achopper les tentatives en vue d'un progrès vrai-

ment décisif. En effet, jusqu'à la dernière décennie, tous les pays miniers se sont exclusivement orientés dans la voie d'une dilution de l'énergie des explosifs dangereux, en incorporant dans les formules des matières qui ne participent pas positivement au bilan énergétique de la réaction explosive. Ce moyen permet de doser l'affaiblissement de la composition pour atteindre un degré de sûreté au grisou plus ou moins caractérisé; les possibilités d'application du procédé sont toutefois limitées par des exigences minimales en matière de niveau d'énergie ⁽¹⁾ ou de détonabilité. C'est ainsi que, par paliers chronologiques successifs, s'est opérée une dégression partant de la dynamite 1 caractérisée par le ni-

⁽¹⁾ Le niveau d'énergie s'exprime en tonnes-mètres par litre, en abrégé m.t./litre, et s'obtient en multipliant l'énergie (ou force) spécifique par la densité apparente de l'explosif.

veau de 147 m.t./litre, pour descendre jusqu'à la bicarbonate (ou Wetter-Astralit B) de niveau 10,5 m.t./litre [1] (2).

La bicarbonate n'offre guère d'intérêt pratique, car elle se situe loin en dessous de la limite inférieure de 33 m.t./litre qui marque le minimum d'effet utile requis.

Entre les termes extrêmes correspondant à la dynamite 1 d'une part et à la bicarbonate d'autre part, s'ouvre une gamme de formules plus ou moins sûres. Les plus récentes sont en général les moins dangereuses, parce que l'évolution moderne de l'exploitation des mines n'admet que des risques de plus en plus mesurés.

La limitation toujours plus stricte du niveau d'énergie va de pair avec la recommandation d'une température d'explosion calculée inférieure à 2200° C, recommandation faite dès le début de l'emploi des explosifs dans les mines par la Commission française des substances explosives [2]. Dans ces conditions, un niveau d'au moins 33 m.t./litre est généralement atteint grâce à un volume spécifique des fumées relativement élevé (3).

D'après des estimations que rapporte Kuhn, la gamme internationale des explosifs de sûreté se caractérise par :

- un niveau d'énergie compris entre 33 et 73 m.t./litre ;
- un volume spécifique des fumées de 660 ± 225 litres/litre ;
- une température de détonation de $2400 \pm 400^\circ$ K.

Jusqu'en 1950, aucun explosif minier de niveau énergétique suffisant (au moins 33 m.t./litre) ne préserve du risque d'inflammation du grisou dès l'instant où :

- les produits de détonation d'une charge sont partiellement libres de se détendre latéralement au moment de l'explosion, la filc de cartouches n'étant plus entièrement confinée dans le massif rocheux ;
- une circonstance aggravante résulte de la proximité de parois ou d'obstacles frappés par les produits d'explosion en détente.

Seule la bicarbonate, de niveau énergétique nettement insuffisant, peut être qualifiée de très haute sûreté, car elle n'enflamme ni le grisou ni les poussières charbonneuses lorsqu'elle est tirée à n'importe quelle charge dans la rainure du mortier d'angle. Il s'agit d'une rainure ouverte en dièdre droit par fraisage d'un parallélépipède ou cylindre d'acier. Ce mortier est disposé horizontalement de façon qu'une des faces de la rainure, amenée à la verticale, soit parallèle à une paroi plane en acier fixée à la dis-

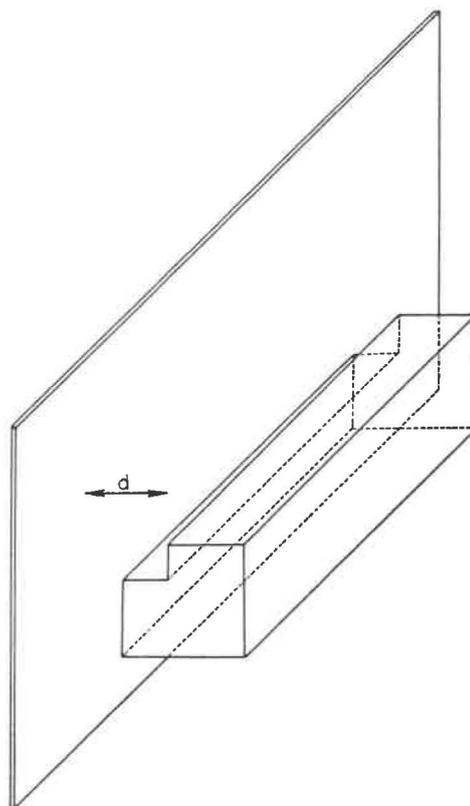


Fig. 1.

tance *d* (fig. 1). Pour l'exécution du tir d'angle, la distance *d* à la paroi dite de choc est choisie en vue d'une sévérité maximale. L'épreuve reproduit ainsi en galerie expérimentale, au moins dans leur principe, des conditions de tir très dangereuses révélées par la pratique minière. En effet, l'exploitation des mines s'accommode particulièrement aujourd'hui de la technique du tir à retard, laquelle risque de rassembler, pour une charge de la volée amorcée par détonateur à temps, les conditions critiques du tir d'angle. L'expérience moderne montre qu'en cas de tir d'une série amorcée de retards différents, il faut compter avec l'explosion de mines décapitées ou dénudées à proximité d'obstacles divers.

Il convenait donc de trouver une formule d'explosif qui allie à un niveau énergétique d'au moins 33 m.t./litre, la performance de très haute sûreté atteinte précédemment par la seule bicarbonate.

13. DANGER DES REACTIONS TARDIVES

C'est ce stade du développement des explosifs de sûreté qui est tout particulièrement marqué par les travaux du Docteur Ahrens, spécialiste des explosifs à la Station d'essais de Dortmund-Derne [3, 4, 5].

Ahrens a reconnu qu'en matière d'explosifs détonants, le critère du niveau d'énergie ne reflète pas dans tous les cas le degré de sécurité au grisou. La

(2) Cf. bibliographie in fine.

(3) Le volume spécifique des fumées, rapporté au litre d'explosif, s'exprime en l/l.

règle, considérée jusqu'alors comme fondamentale, souffre en fait certaines exceptions. Ainsi par exemple, de deux explosifs au nitrate d'ammonium, le plus faible ne garantit pas nécessairement la plus petite probabilité d'inflammation, tout particulièrement dans le cas du tir d'angle.

Ahrens a dénoncé la cause de telles anomalies.

Il s'agit de réactions tardives, parce que les produits d'explosion, particulièrement lorsque la détente latérale des fumées est possible, peuvent encore avoir un potentiel d'énergie libre qui se libère brusquement par le jeu de circonstances locales, tel l'impact de molécules activées sur des obstacles solides.

Le nitrate d'ammonium constitue à ce point de vue un exemple typique : Copp et Ubbelohde ont montré que, dans les formules binaires NH_4NO_3 — TNT, le nitrate enrobé de trinitrotoluène se décompose par érosion dans la détonation, c'est-à-dire à partir de la surface vers l'intérieur des grains, selon une cinétique chimique placée sous la dépendance des caractéristiques granulométriques [6]. Le temps de décomposition peut ainsi s'allonger dans certaines limites. Or, le nitrate d'ammonium est le constituant de base des explosifs de sûreté classiques, en raison de son volume de gaz très élevé (980 litre/kg) et de sa température d'explosion basse (1423° K). C'est lui qu'Ahrens rend principalement responsable des réactions tardives, lesquelles font surgir un risque d'inflammation du grisou décalé dans le temps et dans l'espace par rapport à la charge en détonation.

Lorsqu'il s'agit d'explosifs industriels à formule complexe, les renseignements sur pareilles influences dans le processus d'inflammation du grisou sont d'autant plus rares, que leur rôle doit se comprendre dans le cadre d'un ensemble de phénomènes simultanés. Parmi ceux-ci, en raison de la structure de l'explosif, la formation possible de groupes ou radicaux extincteurs, l'intervention indiscutable d'agents favorables à la sécurité, tel le sel inerte réparti en proportion et granulométrie convenables dans la composition elle-même, telle encore la matière inerte ou peu active disposée en manteau protecteur gagnant le noyau explosif proprement dit de la cartouche. On reconnaît ici les procédés classiques seuls en application jusqu'à 1950.

14. LE NITRATE D'AMMONIUM ET LA SELECTIVITE

Les explosifs miniers sont nécessairement détonants, car les autres modes de décomposition s'avèrent incompatibles avec le retard à l'inflammation du grisou.

La détonation étant caractérisée par un écoulement supersonique qui trouve son moteur au sein

d'une zone de réaction couplée avec le front d'onde, toute formule doit nécessairement contenir un sensibilisateur. Pour atteindre économiquement un niveau d'énergie suffisant, des économiseurs y sont associés. Enfin, la formule contient des absorbants d'énergie visant la sécurité au grisou.

Les sensibilisateurs sont des corps chimiques réagissant intramoléculairement lors de l'explosion selon une cinétique chimique de décomposition rapide, et dont l'aptitude à détoner se reflète principalement dans leur chaleur d'explosion respective.

Le classement suivant a été proposé [7] :

classe A : $Q = 1500$ cal/g — Nitroglycérine, nitroglycol, etc.

classe B : $Q = 1000$ cal/g — Trinitrotoluène, dérivés organiques à haut degré de nitration.

classe C : $Q = 500$ cal/g — Nitrate d'ammonium.

Les économiseurs sont représentés par des systèmes énergétiques constitués d'oxydants et de combustibles qui, considérés chacun en particulier, ne sont capables que de réactions endothermes, mais dont les produits de décomposition peuvent réagir exothermiquement les uns avec les autres.

Les absorbants d'énergie, tel le chlorure de sodium, ont pour mission de hâter le refroidissement des produits de détonation.

Le nitrate d'ammonium est un sensibilisateur, mais, employé seul, il constitue un cas limite de composition détonante, la plus simple consistant certainement en grains de nitrate imprégnés d'hydrocarbure lourd. Dans le cas d'un tel mélange binaire, une fraction limitée de l'énergie disponible se libère dans des délais assez courts que pour servir de support à une onde de détonation ; de plus, en raison de la chaleur d'explosion réduite (sensibilisateur de la classe C) les pertes par détente latérale sont très préjudiciables au régime détonant, et l'onde ne peut être entretenue à l'air libre qu'à partir d'un diamètre de charge important (80 à 100 mm). Dans les explosifs miniers, le nitrate d'ammonium est toujours associé à un sensibilisateur de classe A ou B ; il participe alors, dans une certaine mesure, à la propagation de la détonation, mais il est avant tout un fournisseur d'énergie à bon marché, c'est-à-dire un économiseur. C'est là une interférence de rôles entre sensibilisateurs et économiseurs.

Cette interférence est même si large dans les explosifs de sûreté au nitrate d'ammonium, que l'on constate généralement une nette différence entre la vitesse de détonation à l'air libre et celle en confinement. L'accroissement est dû au fait qu'en diamètres industriels (25 à 40 mm), la partie du nitrate qui fonctionne comme économiseur pur lorsque les fumées peuvent se détendre latéralement, est, en cas de détente entravée, progressivement refoulée dans la zone de réaction rapide où elle renforce le support énergétique de l'onde.

Cette interférence est tout le contraire de la *sélectivité* selon Ahrens. Une formule est dite totalement sélective lorsque l'onde de détonation ne s'appuie que sur les seules ressources énergétiques du sensibilisateur, à supposer que ce dernier fonctionne purement comme tel.

Un comportement aussi idéal ne peut être approché si la formule contient du nitrate d'ammonium, d'autant plus que les diminutions successives du niveau d'énergie (cf. 12) ont postulé, soit des limitations de plus en plus strictes du taux de sensibilisateur de classe A ou B, soit des dilutions exagérées par de fortes proportions de sels inertes. Ces dernières circonstances sont favorables à l'allongement du temps de décomposition du nitrate, temps réglé aussi par les caractéristiques granulométriques des constituants solides de l'explosif.

Il peut s'écouler ainsi des délais largement supérieurs au temps de réaction qui caractérise la détonation de la charge, de sorte que le nitrate d'ammonium se décompose encore exothermiquement dans la phase de détente, en arrière du plan Chapman-Jouguet (le plan C-J limite, vers l'aval de l'onde, le domaine des réactions chimiques entretenant la détonation). Mais la décomposition en cours se poursuit nonobstant la détente, même si l'explosion a lieu à l'air libre, puisque le nitrate d'ammonium est aussi un sensibilisateur en raison du fait que comburant et combustible sont enfermés dans un édifice moléculaire unique.

En conclusion, surtout si un taux modéré de sensibilisateur de classe A ou B limite le niveau d'énergie, la détonation d'un explosif contenant une proportion de nitrate d'ammonium produit des combustions tardives imputables à la dualité de comportement du nitrate. En dépit du régime détonant, la subsistance de telles combustions en arrière de l'onde se révèle également incompatible avec le retard à l'inflammation du grisou.

15. EXPLOITATION ET RECHERCHE DE LA SELECTIVITE

Selon les vues d'Ahrens, le comportement sélectif de la détonation peut être exploité à dessein, de façon telle que les composants qui n'ont pas réagi dans l'onde de détonation, ne manifestent pas non plus de réactivité franche dès l'instant où se construisent des conditions de tir dangereuses par disparition plus ou moins complète et plus ou moins hâtive du confinement de la charge. Pour atteindre un tel objectif, Ahrens recommande une sélectivité aussi poussée que possible et définit un système de base résumant, dans son principe, les moyens à mettre principalement en œuvre pour atteindre ce but.

L'étude des bicarbites lui a fourni une observation de départ : des mélanges binaires de nitrogly-

cérine avec un sel incapable de participer positivement au bilan énergétique de la réaction, sont de sécurité au grisou, même pour un taux de sensibilisateur relativement élevé, pour autant que le composant actif de la formule soit réparti de façon adéquate. Une bicarbonate à 15 %, et même à 17 % de nitroglycérine, peut être sûre au grisou si la granulométrie du sel est réglée en conséquence ; une bicarbonate à 10 % sera sûre pratiquement dans tous les cas.

Expérimentalement, Ahrens a montré que l'onde de choc n'est pas à elle seule responsable des inflammations constatées avec les bicarbonates dangereuses. L'onde de choc détermine en l'occurrence le cadre des réactions tardives auxquelles le sensibilisateur le plus caractéristique lui-même, savoir la nitroglycérine, peut être sujet. Les moyens expérimentaux cités par Ahrens sont notamment les enregistrements de vitesse de détonation et de brisance, les photographies des flammes pouvant apparaître tant à la surface des charges que sur la paroi de choc du tir d'angle, réalisés sur des cartouches industrielles (diamètre nominal 30-32 mm).

Il est alors apparu possible de remplacer les sels inertes des bicarbonates par des systèmes comburant-combustible en molécules séparées de corps solides, et d'en régler la grosseur des grains de façon telle que, la détonation n'intéressant dans tous les cas et idéalement parlant que le seul sensibilisateur, la partie solide de l'explosif ne donne lieu à réaction avec fort dégagement d'énergie qu'en cas de confinement de la charge. Autrement dit, la détente libre ou facile des gaz de détonation de la nitroglycérine suffit pour enrayer la combinaison comburant-combustible, tandis que l'explosion en vase clos peut seule déterminer la réaction complète. De ce fait, dans les conditions du tir d'angle notamment, le dégagement d'énergie se trouve limité et les réactions tardives peuvent être suffisamment entravées, même aux endroits dangereux d'impact des produits de l'explosion sur des obstacles solides. Par contre, en mine bien bourrée travaillant en plein massif rocheux, l'explosif fait usage de tout son potentiel énergétique, à l'abri du milieu inflammable. Dès que, par hasard, le confinement cède prématurément, la réaction secondaire, c'est-à-dire la combinaison des groupes comburants et combustibles progressivement issus de la digestion érosive des grains des deux sortes de corps solides, s'enraie, du fait même de la détente, par dilution et refroidissement des fumées qui les rongent. Il n'y a plus dès ce moment franchissement de la phase endotherme de décomposition du porteur d'oxygène par exemple, alors que ce franchissement conditionne la formation des groupes comburants. Ceci signifie que les composés solides ne réagissent qu'en arrière du plan C-J et ne fournissent dès lors pas d'énergie à la réaction primaire, c'est-à-dire n'interviennent pas

dans l'établissement du régime stable à vitesse déterminée de détonation D . Cette vitesse ne varie dès lors que peu lorsqu'on passe du cas du tir à l'air libre à celui du tir en confinement. L'analyse chimique des résidus solides de tirs effectués à l'air libre, ainsi que diverses observations rapportées par Ahrens dans le cas où le combustible solide est de la farine de bois ou de l'amidon, montrent à l'évidence que les composants solides de l'explosif peuvent pour une bonne part être récupérés intacts, alors même qu'ils ont été englobés momentanément dans une onde de détonation.

16. DEFINITION DU SYSTEME A IONS ECHANGES

S'il convient à juste titre d'attendre d'une charge qui détone en l'absence même complète de confinement, qu'elle n'enflamme ni le grisou ni les poussières charbonneuses, il n'en reste pas moins que le tir en coup débouillant, analogue à la mine qui fait canon, ne peut non plus laisser place à un risque apparent.

Or, depuis longtemps, la sécurité est assurée dans une pareille éventualité grâce déjà à des explosifs de composition classique contenant un taux approprié de sels inertes. Ces derniers sont censés refroidir l'atmosphère gazeuse dès sa formation, sans pour cela en arriver à un freinage de la gazéification des composants lents, par exemple le nitrate d'ammonium.

La grosseur des grains de sel inerte est importante : c'est elle qui règle la surface suivant laquelle s'exerce le refroidissement. Dans les formules à haute sélectivité, dont la réaction peut toutefois être complète en fourneau donnant le coup débouillant, il faut joindre un sel inerte au couple de corps solides comburant-combustible, ou bien utiliser un nitrate alcalin associé au chlorure d'ammonium en proportion équimoléculaire, sans aucune adjonction de sel inerte. Cette dernière solution très élégante fournit, d'une part, des gaz comburants et combustibles garantissant le niveau d'énergie requis et, d'autre part, des sels inertes à l'état naissant, possédant de ce fait une action refroidissante optimale. Kuhn et Käufer ont donné à ce sujet d'intéressantes précisions [1, 8]. C'est ainsi que, grâce à un tel artifice, l'efficacité du refroidissement pourrait atteindre 90 % de l'effet maximal théorique correspondant à

l'échange de chaleur total, contre 30 % environ dans la meilleure éventualité de recours au couple classique nitrate d'ammonium - chlorure de sodium. S'il s'agit de ce couple, en effet, le sel inerte ne peut être trop dispersé car, très finement granulé, il nuit profondément à la détonabilité de l'explosif, en raison de la multiplication exagérée du nombre des centres inertes ; le chlorure de sodium agit plus par dilution que par absorption de chaleur, en provoquant une perte d'effet utile imputable dans la proportion des trois quarts à la diminution de la densité énergétique (facteur de dilution) et pour un quart seulement au captage d'énergie par échange thermique [9]. En fait, dans le cas du couple classique, il existe une barrière sur le chemin de l'échange profond de chaleur. Par contre, dans la solution associant le chlorure d'ammonium à un nitrate alcalin, cette barrière est abattue par un simple échange ionique, sans atteinte au niveau énergétique.

Parmi les formules d'explosifs miniers du type dit à ions échangés, nous étudierons spécialement celles qui donnent le plus haut degré de sûreté.

17. EVOCATION DE LA THEORIE DE LA ZONE DE REACTION VARIABLE

Avant d'en venir à notre étude proprement dite, qu'il nous soit permis, d'un point de vue général, de citer une théorie récente d'un grand intérêt : celle de la zone de réaction variable, due au Docteur Hino.

Rappelons que, d'après Ahrens, la longueur de la zone de réaction des explosifs à ions échangés pourrait bien dépendre du confinement ou du diamètre de la charge [5].

Selon la théorie de la zone de réaction variable [7, 10, 11], tout régime stable de détonation possède des caractéristiques qui lui sont propres (non seulement vitesse de détonation, mais longueur de la zone de réaction et énergie supportant l'onde). Le plus haut régime est caractérisé par une zone de réaction de longueur maximale, qui correspond à la longueur constante postulée par les théories de Jones et d'Eyring [12, 13].

La partie de la théorie de Hino et Hasegawa qui se rapporte aux explosifs industriels, implique le comportement sélectif des économiseurs par rapport aux sensibilisateurs. Elle est d'un intérêt particulier pour notre étude.

2. — ETUDE DE LA DETONATION

201. Principe du mécanisme des ions échangés Procédé de recherche.

Considérons le système de base des explosifs à ions échangés, c'est-à-dire la nitroglycérine sensibilisant un mélange équimoléculaire de chlorure d'ammonium avec un nitrate alcalin.

Liquide ou à la rigueur très partiellement gélatinisée, la nitroglycérine détone facilement et dégage une chaleur d'explosion intéressante, qui en fait un sensibilisateur typique. Elle est ici le seul ingrédient capable d'une réaction intramoléculaire.

Le couple salin, quant à lui, ne peut donner lieu à dégagement d'énergie qu'après franchissement

d'une phase endotherme d'activation, pour les débuts de laquelle les calories nécessaires sont fournies par l'explosion de la nitroglycérine. Les produits de décomposition des sels peuvent réagir exothermiquement les uns avec les autres au fur et à mesure de leur apparition et au prorata de leur formation, qui prend cours au niveau de la surface extérieure des cristaux. C'est la réaction secondaire (ou retardée), par opposition à la réaction primaire de la nitroglycérine.

Le comportement sélectif de la détonation de l'explosif sera d'autant plus accusé que les deux types de réaction interféreront peu, idéalement parlant n'interféreront pas (sélectivité totale - cf. 14). A ce stade optimal, l'explosion de la nitroglycérine produit un dégagement d'énergie servant en premier lieu à établir un régime stable de détonation (caractérisé par une vitesse D), et en même temps à amorcer l'activation des sels, dont la réaction mutuelle n'apporte nul concours énergétique à l'onde primaire (la réaction tardive se localise à l'aval du plan C-J).

Le principe du mécanisme des ions échangés, présenté ci-dessus, doit cependant être pénétré d'une façon plus poussée. C'est le but du présent travail, qui se propose une étude systématique des moyens propres à assurer la plus haute sélectivité pratique.

La voie qui nous paraît la plus sûre pour investiguer la détonation réside dans l'établissement de diagrammes précis de la vitesse de détonation en fonction du diamètre de la charge, établis pour différents échantillons explosifs dans lesquels nous agissons sur le réglage de la sélectivité en faisant varier, selon un programme logique, les facteurs adéquats. Ce procédé va nous permettre de ne recourir qu'à des techniques bien connues, aisément praticables, et de mesurer une caractéristique de la détonation directement liée à son support énergétique.

202. Recherche de la haute sélectivité.

La nature du contact et la grandeur des surfaces cristallines sont déterminantes pour l'aptitude à réagir des sels [8] puisqu'il s'agit d'une digestion de grains déclenchée par la sollicitation énergétique due à la nitroglycérine. L'amorce que constitue le sensibilisateur doit être dosée pour que l'activation de départ, c'est-à-dire l'activation d'origine exogène, ne puisse solliciter les sels trop profondément.

2021. Taux de nitroglycérine.

Le premier facteur à prendre en considération est évidemment le taux de sensibilisateur. Ce taux doit être très proche de 10 %. En effet, à 12 % déjà de nitroglycérine, il est impossible, quelle que soit la granulométrie des sels, d'atteindre une très haute

sélectivité. Pour s'en convaincre, il suffit de recourir par exemple au procédé d'étude cité à propos des bicarbites et de fabriquer, pour divers réglages granulométriques, des échantillons différenciés uniquement dans une même série par la teneur en nitroglycérine. L'épreuve du tir d'angle en grisou montre qu'au taux de 9 %, on obtient assez aisément la sécurité, même pour une granulométrie relativement peu affinée, tandis qu'à 11 % de nitroglycérine dans le mélange ternaire, le succès est presque impossible. Quoique sans intérêt pratique direct, comme on le verra ci-après en considérant la question des additifs hydrofuges, ce résultat préliminaire est à rapprocher de celui rappelé précédemment (cf. 15) au sujet des bicarbites, lesquelles restent sûres au taux de 15 ou 17 % maximum de nitroglycérine pour autant que le sel inerte soit suffisamment fin.

C'est pourquoi nous retenons 10 % comme taux de départ.

2022. Granulométrie des sels.

Le second facteur de dosage est le degré de dispersion du sensibilisateur. A première vue, plus les sels sont fins, plus la surface des solides en contact avec la nitroglycérine est importante, plus la réaction secondaire risque d'être favorisée au détriment de la sélectivité. Cependant, il en va tout autrement, ainsi que nous le montrerons dans la suite, et comme on peut l'augurer dès à présent grâce aux deux travaux expérimentaux suivants :

— Taylor a étudié l'effet de la grosseur des grains du chlorure de sodium sur la vitesse de détonation d'une bicarbonate à 15 % de nitroglycérine [14], encartouchée en 30 mm de diamètre. Il a trouvé qu'à partir d'une surface spécifique de 140 cm^2/g environ, la vitesse de détonation à la densité d'encartouchage de 1,3 g/cm^3 décroît linéairement en fonction du logarithme de la surface spécifique, de 1930 m/s — valeur maximale — jusqu'à 1690 m/s obtenus à 1820 cm^2/g ; après quoi, la détonation stable ne connaît plus que des vitesses en dégression rapide jusqu'au défaut de détonabilité pour un sel trop fin (fig. 2).

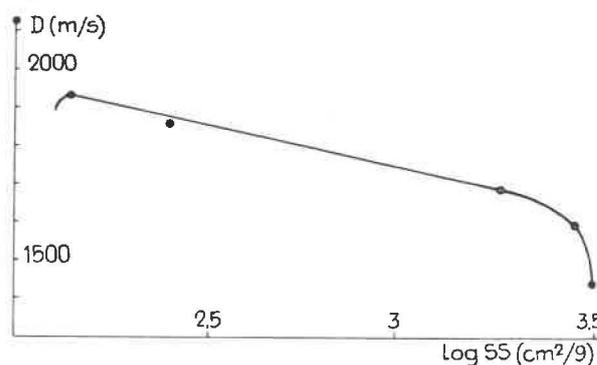


Fig. 2. — D'après Taylor : vitesse de détonation D de la bicarbonate 15 % ng - 85 % NaCl, en charge de 30 mm de diamètre, à la densité apparente de 1,3 g/cm^3 , sous tube de verre, en fonction de la surface spécifique SS du sel.

Dans la zone de dégression linéaire, il y a absorption rapide d'énergie sous forme de chaleur latente. Cette absorption règle la température à la surface des grains solides et le gradient de température à l'intérieur de ceux-ci. Un accroissement de surface spécifique du sel inerte détermine une diminution de vitesse de détonation par soustraction d'énergie à l'onde.

— Kuhn et Käufer ont publié des résultats de mesures de la vitesse de détonation d'explosifs à ions échangés au taux de 12 % de nitroglycérine [15]. Leurs diagrammes de la vitesse en fonction de l'inverse du diamètre de la charge ont l'aspect classique d'une droite dont l'ordonnée à l'origine permet d'augurer la vitesse de détonation D_i en diamètre infini (fig. 3). Ils ont trouvé qu'au taux de 12 % de nitroglycérine, D_i est fonction de la nature des additifs protégeant les sels contre l'humidité et est en outre le sommet d'un faisceau de droites. Chacune de celles-ci est un diagramme des vitesses pour une granulométrie déterminée des sels. Les poudres les plus fines donnent la gamme des vitesses les plus basses.

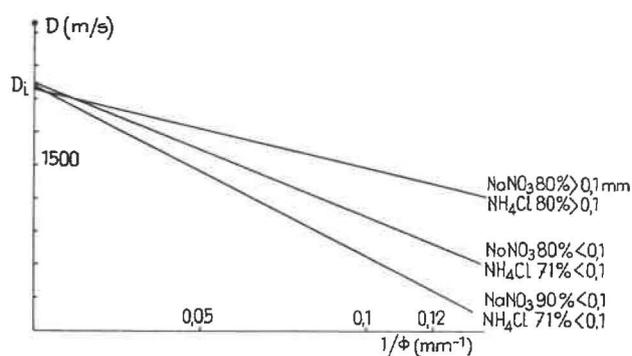


Fig. 3. — D'après Kuhn et Käufer : vitesse de détonation de l'explosif à ions échangés 12 % ng - $\text{NaNO}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, en fonction du diamètre ϕ de la charge, pour divers réglages granulométriques.

Les travaux cités ne se rapportant pas strictement aux explosifs que nous étudions, nous nous réservons pour la suite de confirmer expérimentalement le bien-fondé de la conclusion suivant laquelle, pour les explosifs à ions échangés comme pour les bicarbonates, il est possible de régler la vitesse de détonation en jouant sur la finesse des constituants salins, à condition de se placer dans la zone des granulométries adéquates (zone de dégression régulière).

Dans notre étude, nous chercherons particulièrement à préciser mieux encore l'influence de la granulométrie et, à cet effet, nous sommes partis d'une surface spécifique de $3.400 \text{ cm}^2/\text{g}$ (cf. annexe I pour plus de détails sur la question de la surface spécifique des sels).

2023. Additifs hydrofuges.

Les considérations qui précèdent pourraient en principe suffire pour déterminer un schéma de travail expérimental. Mais le programme s'en révélerait incomplet en raison du fait que la formule doit contenir des additifs hydrofuges, destinés à protéger les sels hygroscopiques des effets néfastes de l'humidité ; sans quoi, déjà au cours d'un simple magasinage, l'explosif ne conserverait pas suffisamment sa texture physique et serait dès lors sans intérêt pratique (augmentation de la densité apparente, durcissement généralisé, prise en masse de la cartouche d'où défaut de détonabilité).

Il s'agit donc de préciser un dernier choix.

Comme additifs, nous estimons ne devoir retenir que des matières solides, afin d'altérer le moins possible les contacts entre l'huile explosive et les sels. Nous excluons en outre les composés qui, sans être nécessairement des explosifs proprement dits, comportent des groupes nitrés dans leur molécule et sont de ce fait susceptibles d'accroître notablement, au détriment de la sélectivité, le dégagement d'énergie primaire attendu de la nitroglycérine seule. Les additifs que nous avons choisis sont, soit des corps inertes, soit des corps combustibles, dont certains comportent des chaînes hydrocarbonées. Nous avons retenu au départ trois corps chimiques u (100), v (10) et w (0) dont, pour des raisons de discrétion, nous ne pouvons préciser ni la nature ni la teneur individuelle x_i %, mais dont il suffit de connaître la teneur globale $\sum x_i$ et de savoir qu'ils se caractérisent par les coefficients 100, 10 et 0 proportionnels à leur déficit respectif en oxygène.

Ces additifs, évidemment réduits en poudres ultra-fines, se trouvent dispersés à la surface des cristaux des sels à protéger, avant adjonction de la nitroglycérine.

203. Premier explosif expérimental.

Le premier explosif que nous avons expérimenté est défini par la formule A_1 indiquée ci-après pour cent parties du poids :

nitroglycéroglycol 70/30				10,0
nitrate de sodium				53,7
chlorure d'ammonium				33,3
	u	x_1		
additifs hydrofuges	v	x_2	$x_1 + x_2 + x_3 =$	3,0
	w	x_3		
				100,0

Densité d'encartouchage $\Delta = 1,2 \text{ g}/\text{cm}^3$

Surface spécifique des sels $SS = 3.400 \pm 400 \text{ cm}^2/\text{g}$

TABEAU I.

Diamètre ϕ de la charge	10 mm	15 mm	20 mm	25 mm	37 mm	90 mm
Vitesses mesurées (m/s)	1626	1736	1900	2061	2083	2212
	1575	1825	1966	1905	1973	2193
	1600	1799	1983	1980	1948	
	1653	1724	1966	1923	2027	
	1626	1811	1870	1905	1923	
Moyenne	1616	1779	1937	1955	1991	2203
1,65 σ	22	34	36	49	48	

σ est l'erreur quadratique moyenne de la moyenne arithmétique.

2031. Résultats expérimentaux relatifs à A_1 .

Le tableau 1 contient les résultats des mesures de la vitesse de détonation, mesures effectuées sur un même échantillon de fabrication et pour l'exécution desquelles nous renvoyons à l'annexe II.

Reportons ces résultats sur un graphique comportant les vitesses de détonation D en ordonnées et les inverses du diamètre $1/\phi$ en abscisses (fig. 4). Pour les diamètres supérieurs à 40 mm (cf. échelle horizontale dans le haut de la fig. 4), c'est-à-dire pour $1/\phi$ inférieur à $0,25 \text{ cm}^{-1}$ (cf. échelle horizontale dans le bas de la fig. 4), nous nous bornons

à constater que la vitesse est supérieure à 2000 m/s et atteint 2200 m/s pour $\phi = 90 \text{ mm}$ ($1/\phi = 0,111 \text{ cm}^{-1}$). Le diagramme est tracé avec précision pour les diamètres compris entre 10 et 40 mm (calibres industriels) puis, au-delà, en partant du résultat en 90 mm de diamètre et en tenant simultanément compte du fait que, généralement dans les diagrammes de l'espèce, la ligne droite obtenue en petits diamètres se prolonge jusqu'à recouper l'axe des ordonnées [16]. Nous obtenons ainsi une vitesse limite $D_1 = 2275 \text{ m/s}$, et les vitesses caractéristiques reprises au tableau II.

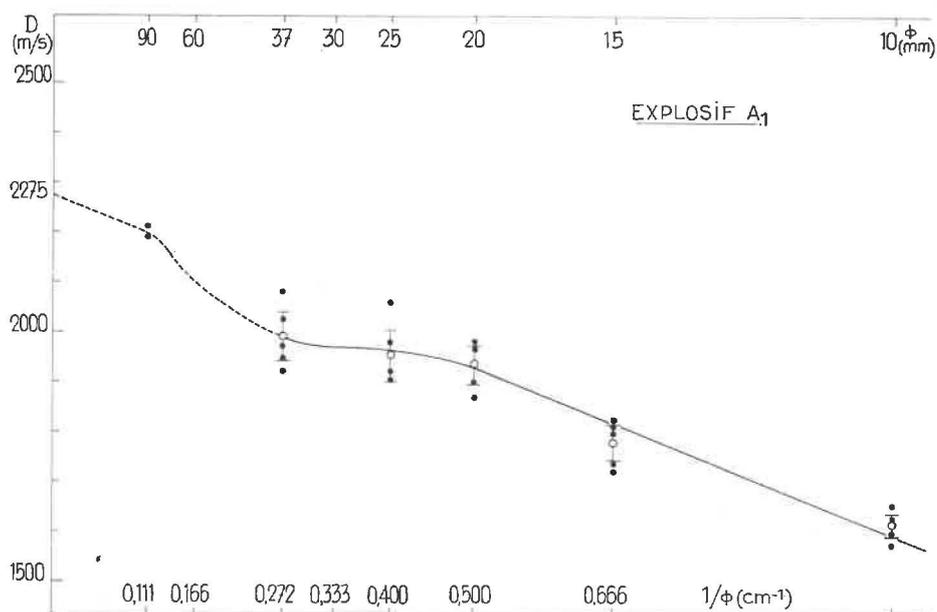


Fig. 4.

TABLEAU II.

Ø mm	10	15	20	25	30	37	60	90	∞
Vitesse	1595	1815	1930	1960	1970	1990	2100	2200	2275

Le diamètre critique de détonation, déterminé expérimentalement, est de 8 mm.

En application de la théorie de la zone de réaction variable, nous avons alors établi la représentation graphique de D en fonction de R = Ø/2, pour aboutir à une évaluation des temps de réaction et des fractions N de chaleur de détonation utilisées au passage de la détonation (fig. 5). Pour le détail des calculs et un rappel du procédé, nous renvoyons à l'annexe III.

plosif A₁ (10 % de nitroglycérine) à la bicarbite à 15 % de nitroglycérine étudiée par Taylor (fig. 2). Cette dernière ne dépasse en effet pas, en 30 mm de diamètre, 1930 m/s à la densité 1,3 et 2010 m/s à la densité 1,5 g/cm³. Pour ce même diamètre de 30 mm, A₁ donne déjà 1970 m/s à la densité 1,2.

Nous concluons que le support énergétique de la détonation n'est pas seulement fourni par la nitroglycérine, mais que les sels interviennent pour une bonne part (sélectivité selon Ahrens plutôt réduite).

Une seconde remarque concerne le palier de vitesse qui se manifeste dans la zone des diamètres compris entre 20 et 30 mm. Le diagramme permet d'augurer qu'à partir du diamètre de 20 mm, les pertes latérales deviennent peu importantes en ce qui concerne le sensibilisateur et que, dès lors, ce dernier ne donne plus par la suite d'accroissement sensible de vitesse. Une accélération par réaction du couple salin seul est dans un premier stade difficile, d'où le palier de vitesse qui ne se relève que pour des diamètres supérieurs à 30 mm et ne fait place à une montée importante de D que dans la zone des très gros diamètres (supérieurs à 40 mm).

Une vue d'ensemble du diagramme fait apparaître le palier comme une zone transitoire dans laquelle la détonation non idéale, c'est-à-dire avec pertes latérales, est caractérisée par la difficulté qu'éprouvent les sels qui n'ont pas réagi en même temps que la nitroglycérine, à fournir un apport énergétique dans la zone de réaction (en avant du plan C-J). C'est là une manifestation favorable dans le sens de la sélectivité ; nous dirons qu'il y a un palier transitoire de sélectivité.

Ce palier apparaît également sur le diagramme D = f(R) ainsi que sur ceux déduits par application de la théorie de la zone de réaction variable (fig. 5). Il faut à la nitroglycérine 9,5 microsecondes pour épuiser dans l'onde ses propres ressources énergétiques. Pendant ce temps désigné t_s, il y a eu une forte collaboration des économiseurs de façon que, pour Ø = 18,5 mm (R_s = 0,918 cm), D atteigne 1900 m/s. Le régime maximal ne sera obtenu très progressivement que pour des diamètres supérieurs à 100 mm (R_n = 5,4 cm), en nécessitant un temps de réaction 3,5 fois plus grand que t_s (t_m = 35,7 microsecondes). A ce régime, l'apport énergétique dans le délai t_m - t_s est dû uniquement aux économiseurs et vaut près de 30 % du support de la déto-

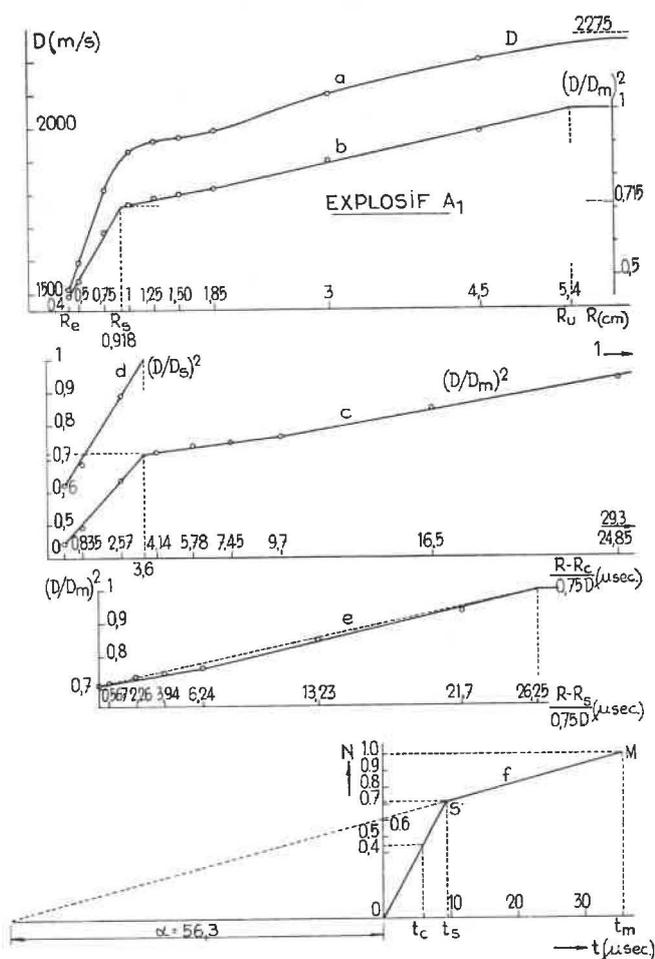


Fig. 5.

2032. Examen des résultats relatifs à A₁.

Au vu (fig. 4) du diagramme D = f(1/Ø), la première remarque qui s'impose est de constater les vitesses généralement élevées si l'on compare l'ex-

nation ($N_m - N_s = 1 - 0,715 = 0,285$). Le coefficient α élevé (56 microsecondes) témoigne de l'entraînement difficile des sels dans la détonation.

Nous constatons ainsi que les deux diagrammes (fig. 4 et 5) mènent à des conclusions de même nature, nettement plus précises cependant lorsque la théorie de la zone de réaction variable est prise en considération.

2033. Discussion de la sélectivité de l'explosif A₁.

Tout compte fait, la sélectivité de l'explosif A₁, quoique déjà appréciable notamment en raison de l'apparition d'un palier transitoire de sélectivité, nous apparaît comme assez réduite du fait des vitesses généralement élevées atteintes, comparativement à la bicarbonate, pour un taux de nitroglycérine de 10 % seulement.

Endéans les 9,5 microsecondes nécessaires à la nitroglycérine pour épuiser dans l'onde (en avant du plan C-J) ses ressources énergétiques, il doit déjà y avoir une forte libération d'énergie additionnelle étrangère à la décomposition propre de l'huile explosive, énergie qui ne peut provenir que des autres composants de l'explosif, parmi lesquels on trouve un seul comburant, le nitrate de sodium, et plusieurs combustibles : le chlorure d'ammonium et certains des additifs hydrofuges (en l'occurrence *u* et *v*).

Le chlorure n'a en somme que des contacts limités avec le nitrate, d'autant plus que nous avons eu soin — également pour d'autres raisons dont il sera question au chapitre III — de laisser le chlorure en grains assez grossiers, tandis que le principal de la surface spécifique de l'ensemble salin revient au nitrate (cf. annexe I). On comprend ainsi que les groupes comburants et combustibles induits à la surface des grains des deux sels par l'action calorifique de la nitroglycérine (franchissement des phases endothermes respectives sur une certaine profondeur d'activation comptée à partir de l'extérieur des grains), ne peuvent réagir suffisamment tôt dans l'onde qu'aux endroits du contact chlorure-nitrate.

Mais ce dernier sel, tout comme son partenaire, est (cf. 2023) enrobé d'additifs hydrofuges en poudres ultrafines dont certaines sont combustibles (*u* et *v*). Ces additifs se trouvent à taux réduit (*x*₁ et *x*₂) en contact direct avec la nitroglycérine, qui par sa décomposition provoque le franchissement de leur phase endotherme d'activation respective, à concurrence des taux *x*₁ et *x*₂ entiers, avant de pouvoir échauffer les sels (cinétique chimique conditionnée par une source puissante — 10 % de nitroglycérine — agissant sur des corps de faible capacité calorifique — *x*₁ + *x*₂ est inférieur à 3 % — placés sous l'action directe de la source, les sels jouant le rôle de récipient à forte capacité calorifique). On conçoit ainsi que les additifs sont immédiatement brûlés

au contact du nitrate et sont à l'instant capables de renforcer la réaction primaire, dans une mesure qui dépend de leur nature.

Ainsi peut être expliquée l'observation expérimentale de Kuhn et Käufer (cf. 2022) suivant laquelle, déjà pour des explosifs à ions échangés au taux de 12 % de nitroglycérine, la vitesse limite *D*_i dépend des additifs mis en œuvre. Cette dépendance s'exprime ici par les potentiels d'oxydation de nos additifs combustibles, à savoir, dans le cas présent, une caractéristique proportionnelle aux nombres 100 et 10 que nous avons associés à *u* et *v* respectivement.

En conclusion, afin de disposer de moins d'énergie dans l'onde de détonation, il y a deux possibilités :

- Diminuer la teneur en nitroglycéroglycol en dessous de 10 %.
- Choisir les additifs de façon à n'ajouter à la formule que le minimum de combustible, par exemple en proscrivant l'additif *u* (100) et en ne conservant que le couple *v* (10) et *w* (0).

Ce sont ces deux voies que nous allons exploiter pour l'élaboration d'autres formules d'explosifs expérimentaux.

204. Deuxième et troisième explosifs expérimentaux.

En application de la première possibilité, les explosifs A₂ et A₃ sont analogues à A₁, sauf que la teneur en nitroglycéroglycol est diminuée de 0,5 et 1 % respectivement, cette différence étant reportée sur le couple salin. Nous avons ainsi :

	A ₂	A ₃
nitroglycéroglycol 70/30	9,5	9,0
nitrate de sodium	54,0	54,5
chlorure d'ammonium	33,5	33,7
additifs		
<i>u</i> <i>x</i> ₁		
<i>v</i> <i>x</i> ₂	3,0	3,0
<i>w</i> <i>x</i> ₃		
	100,0	100,0

Densité d'encartouchage $\Delta = 1,2 \text{ g/cm}^3$
 Surface spécifique des sels $SS = 3.400 \pm 400 \text{ cm}^2/\text{g}$

2041. Résultats expérimentaux relatifs à A₂.

Le tableau III contient les résultats de mesure des vitesses de détonation, obtenus avec les mêmes garanties que précédemment.

En procédant comme pour l'explosif A₁, mais en négligeant provisoirement toutefois les résultats obtenus pour des diamètres supérieurs à 40 mm (très gros diamètres), nous traçons avec précision le diagramme de *D* en fonction de $1/\varnothing$ pour les abscisses comprises entre 0,25 et 1 cm⁻¹ (fig. 6).

L'explosif A₂ possède les vitesses caractéristiques reprises au tableau IV.

TABLEAU III.

Diamètre \varnothing de la charge	10 mm	15 mm	20 mm	25 mm	37 mm	90 mm
Vitesses mesurées (m/s)	1209	1582	1554	1562	1744	1524
	1533	1479	1503	1667	1666	1602
	1385	1506	1564	1587	1666	1506
	1277	1488	1597	1667	1648	
Moyenne	1373	1514	1554	1620	1681	1544
1,65 σ	96	39	32	45	36	49

TABLEAU IV.

\varnothing mm	10	15	20	25	30	37	40
Vitesse	1360	1510	1580	1625	1645	1665	1670

Le diamètre critique de détonation, déterminé expérimentalement, est de 8 mm.

L'application de la théorie de la zone de réaction variable (fig. 7) donne lieu aux calculs repris à l'annexe IV.

2042. Résultats expérimentaux relatifs à A_3 .

En procédant comme pour l'explosif A_2 , on obtient les tableaux V et VI.

TABLEAU V.

Diamètre \varnothing de la charge	10 mm	15 mm	20 mm	25 mm	37 mm	60 mm
Vitesses mesurées (m/s)	1256	1470	1446	1625	1666	1360
	1185	1461	1493	1538	1666	1370
	1236	1420	1483	1612	1546	1350
	1173	1412	1464	1538	1595	
Moyenne	1212	1440	1471	1578	1618	1360
1,65 σ	33	25	19	42	50	10

La même représentation graphique que pour A_2 (fig. 8) conduit aux vitesses caractéristiques ci-après.

TABLEAU VI.

\varnothing mm	10	15	20	25	30	37
Vitesse	1215	1415	1515	1575	1605	1620

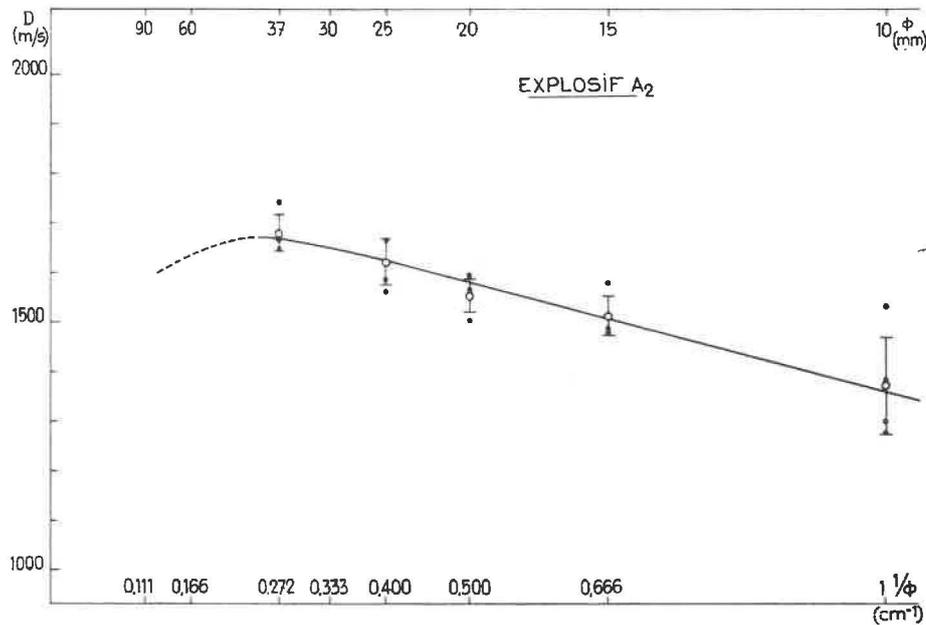


Fig. 6.

Le diamètre critique de détonation est de 8 mm.

L'application de la théorie de la zone de réaction variable (fig. 9) donne lieu aux calculs repris à l'annexe V.

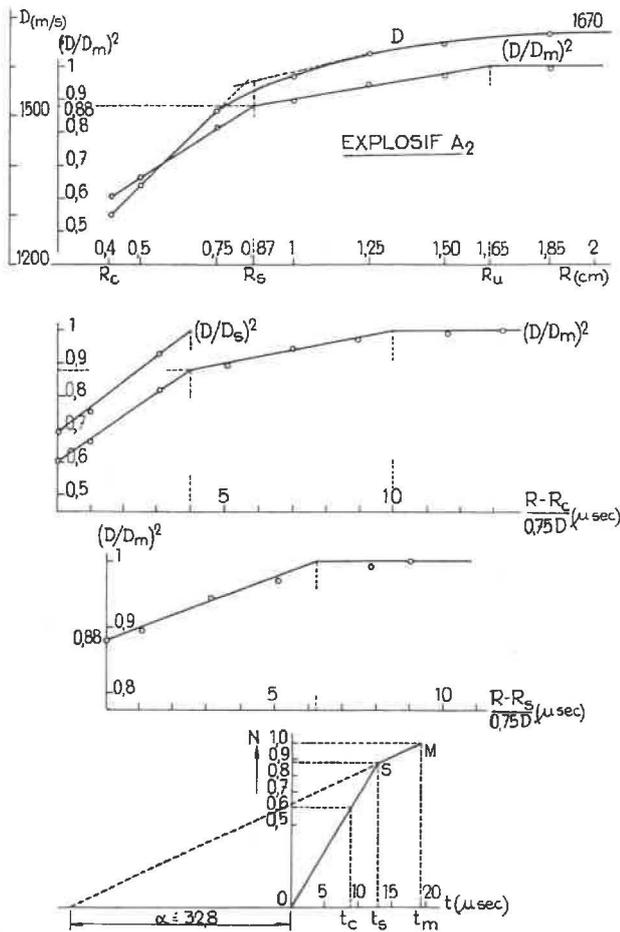


Fig. 7.

2043. Examen des résultats relatifs à A₂ et A₃.

Par rapport à A₁, A₂ a une courbe de vitesses (fig. 4 et 6) en première approximation décalée de 300 m/s vers les vitesses plus faibles. Par rapport à la bicarbite à 15 % de nitroglycérine, il y a en 30 mm de diamètre une différence de 250 m/s dans le même sens. Pour les diamètres supérieurs à 25 mm, la vitesse n'augmente que peu (de 1625 à 1670 m/s) et — fait étrange dont nous reportons l'examen à la fin du chapitre — le régime de détonation s'établit dans la zone des gros diamètres (supérieurs à 40 mm) à des niveaux inférieurs à celui du palier (en légère déclivité dans le cas présent) de sélectivité. Ce palier peut donc ici être appelé permanent ; il contient la vitesse maximale D_m par disparition de D₁.

Il faut au sensibilisateur $t_s = 13$ microsecondes pour épuiser dans l'onde toutes ses ressources énergétiques (fig. 7). Le régime maximal est rapidement atteint ($R_u = 1,65$ cm) et ne nécessite qu'un temps de réaction $t_m = 1,5 t_s$ ($t_m = 19,2$ microsecondes). A ce régime, l'apport énergétique dans le délai $t_m - t_s$ ne vaut que 12 % du support de la détonation ($N_m - N_s = 1 - 0,88 = 0,12$). Le coefficient α appréciable (33 microsecondes) reflète le peu de propension des économiseurs à participer à la réaction primaire.

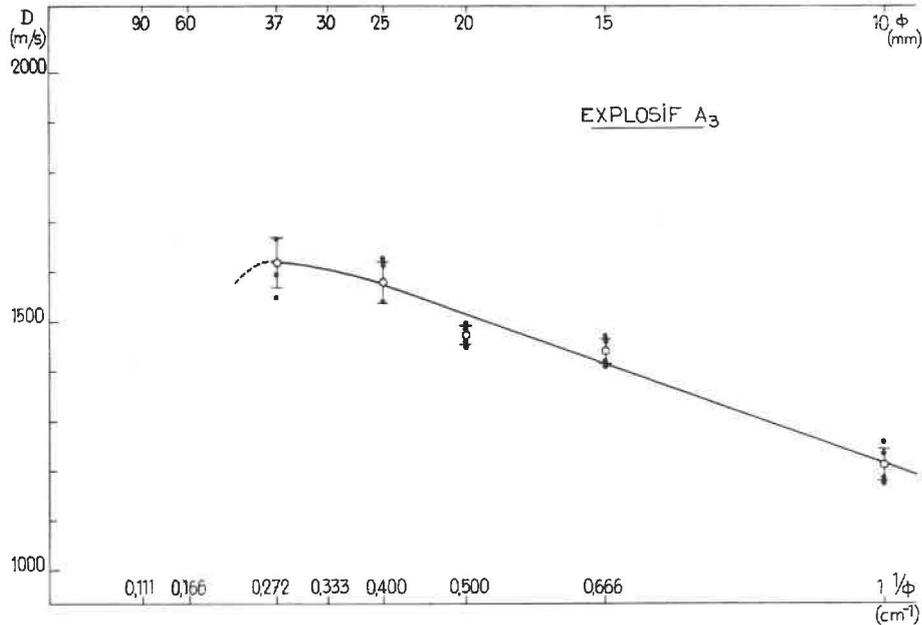


Fig. 8.

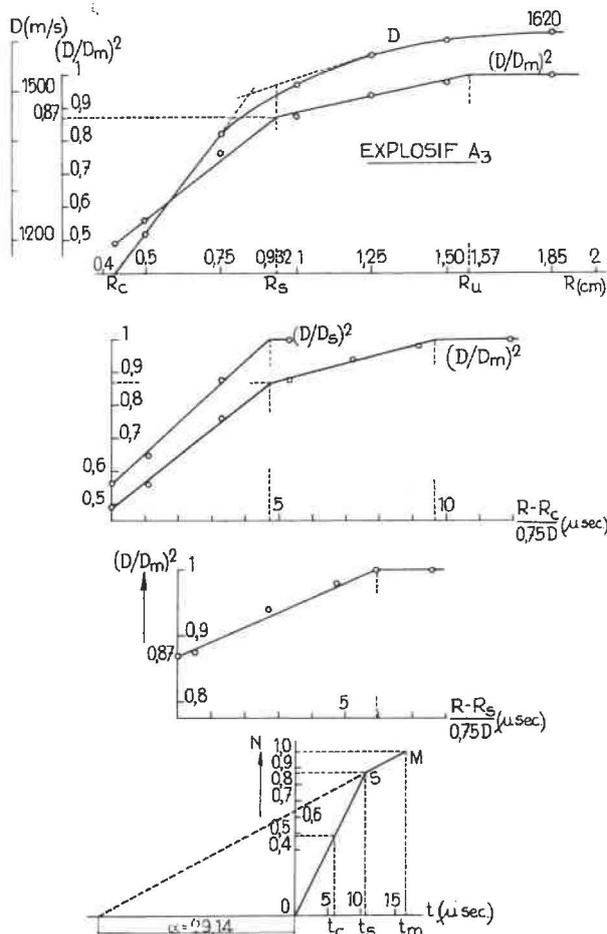


Fig. 9.

Quant à A_3 , qui se différencie de A_2 par un taux de nitroglycérine diminué de 0,5 % — cette diminution étant la même que celle qui distingue A_2 de A_1 — il a une courbe $D = f(1/\phi)$ analogue à celle de A_2 (fig. 6 et 8) mais dont le palier permanent est, par rapport à A_2 , décalé d'environ 50 m/s dans le sens des vitesses inférieures. On est ici loin de la différence de 250 m/s qui existe entre A_1 et A_2 .

Dans le cas de A_3 , t_s vaut 11 microsecondes (fig. 9). $R_u = 1,57$ cm et $t_m = 16,5$ microsecondes, soit 1,5 fois t_s . $N_m - N_s = 0,13$ et $\alpha = 29$ microsecondes.

Nous voyons ainsi que A_2 et A_3 sont deux explosifs de propriétés très semblables, dont la détonation se distingue considérablement de celle de A_1 .

2044. Discussion de la sélectivité des explosifs A_3 et A_2 .

Des vitesses de détonation cette fois nettement inférieures à celle de la bicarbonate à 15 % de nitroglycérine, l'apparition d'un palier permanent, suggèrent l'idée d'une meilleure sélectivité.

Dans les délais inférieurs au temps de 12 microsecondes en moyenne nécessaire à la nitroglycérine pour se décomposer complètement dans la zone de réaction, il ne doit plus y avoir, comparativement à A_1 , qu'une libération d'énergie additionnelle assez limitée, sinon on ne comprendrait pas la chute de vitesse de 300 m/s qui existe entre A_1 et A_2 , alors qu'à ce point de vue A_2 et A_3 se différencient peu l'un de l'autre. En d'autres mots, nous avons diminué la chaleur d'explosion du sensibilisateur

chaque fois de 5 %, pour passer de A₁ à A₂ puis de A₂ à A₃ successivement, et on enregistre bien deux affaiblissements successifs du régime détonant, mais le premier très important et le second peu marqué. Il s'ensuit que les apports additionnels d'énergie primaire ont été fort amoindris par la première réduction, la seconde n'apportant plus qu'un léger effet cumulatif. Il est donc inutile de diminuer encore le taux de nitroglycérine en vue d'améliorer la sélectivité. Sans doute le nitrate n'est-il plus à ce stade assez profondément activé pour oxyder tout l'additif combustible, qui, quoique lui-même activé, reste provisoirement en partie disponible sans trouver à se combiner dans la zone de réaction (défaut d'un des partenaires). Au régime maximal de détonation, les économiseurs ne peuvent déjà plus apporter que 12,5 % en moyenne de la chaleur effective de détonation après que la nitroglycérine se soit complètement décomposée. Pendant cette dernière décomposition, il y a aussi collaboration synchrone des économiseurs, mais de façon limitée pour que, dans le considérable disponible énergétique que constitue le couple salin complété par les additifs combustibles, l'activation momentanée soit quantitativement restreinte et qu'il se trouve ainsi moins de groupes activés prêts à réagir dans l'onde ; d'où, dans l'intervalle de temps $t_m - t_s$, les économiseurs ne dégageront plus que 12,5 % de l'énergie totale de détonation et pas davantage.

Nous entrevoyons ainsi une liaison de cinétique chimique entre la libération d'énergie dans le temps t_s , d'une part, et celle qui en découle dans le délai $t_m - t_s$ d'autre part. Dans la zone de réaction, les deux phases se succédant au temps t_s sont interdépendantes, et un taux ($N_m - N_s$) réduit signifie pour N_s une valeur absolue proche des seules ressources énergétiques de la nitroglycérine. A₂ et A₃

sont donc nettement plus sélectifs que A₁, mais à ce point de vue ne se distinguent pas l'un de l'autre.

205. Quatrième explosif expérimental.

En application de la seconde possibilité (cf. 2033), l'explosif B₁ est analogue à A₁, sauf que l'additif u est exclu de la formule en même temps que les tenneurs en additifs v et w sont remaniées (majoration de x_2 et diminution de x_3). Nous avons ainsi :

nitroglycéroglycol 70/30			10.0
nitrate de sodium			54.0
chlorure d'ammonium			33.75
	v	x_4	
additifs hydrofuges		$x_4 + x_5 =$	2,25
	w	x_5	
			100,0

Densité d'encartouchage $\Delta = 1,2 \text{ g/cm}^3$

Surface spécifique des sels SS = $4.200 \pm 400 \text{ cm}^2/\text{g}$

On remarque que les sels de B₁ sont un peu plus fins que ceux des explosifs du groupe A. Ceci doit, comme on l'a vu (cf. 2022) et comme nous le montrons, influencer sur les vitesses de détonation, dans le sens d'une diminution.

Provisoirement, nous négligeons l'effet éventuel de la granulométrie sur la sélectivité.

2051. Résultats expérimentaux relatifs à B₁.

Le tableau VII contient les résultats de mesure des vitesses de détonation.

TABLEAU VII.

Diamètre \varnothing de la charge	10 mm	15 mm	20 mm	25 mm	37 mm	90 mm
Vitesses mesurées (m/s)	1278	1447	1457	1575	1666	1506
	1278	1437	1484	1538	1530	1445
	1307	1405	1474	1550	1578	1506
	1345	1420	1533	1574	1530	
	1267	1470	1474	1538	1612	
Moyenne	1295	1436	1484	1555	1583	1486
1,65 σ	25	19	23	15	32	27

En procédant comme pour les explosifs A₂ et A₃, c'est-à-dire en négligeant provisoirement les résultats obtenus pour des diamètres supérieurs à 40 mm (très gros diamètres), nous traçons avec précision

le diagramme de D en fonction de 1/Ø pour les abscisses comprises entre 0,25 et 1 cm⁻¹ (fig. 10). L'explosif B₁ possède les vitesses caractéristiques ci-après :

TABLEAU VIII.

Ø mm	10	15	20	25	30	37
Vitesse	1273	1430	1507	1550	1565	1570

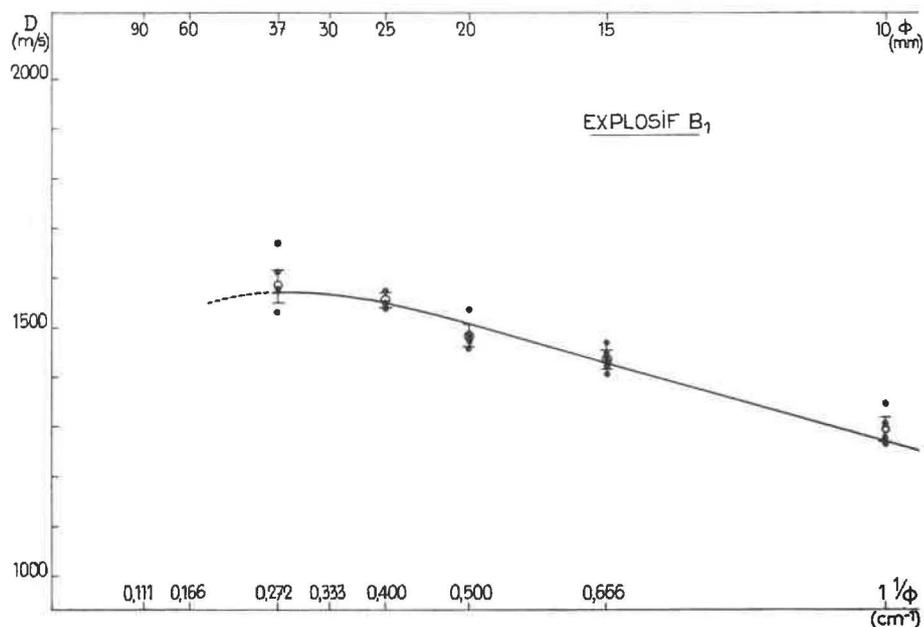


Fig. 10.

L'expérience montre qu'en diamètre de 6 mm, il y a encore détonation en régime stable (vérifiée par enregistrement au miroir tournant). Faute de pouvoir réaliser pratiquement des charges plus minces, nous supposons un diamètre critique de 5 mm.

L'application de la théorie de la zone de réaction variable (fig. 11) donne lieu aux calculs repris à l'annexe VI.

2052. Examen des résultats relatifs à B₁.

Quoique basé sur un taux de 10 % de nitroglycérine, l'explosif B₁ a une courbe de vitesses $D = f(1/\phi)$ du même type que A₂ et A₃ : palier permanent de sélectivité et disparition de D₁. Il ne s'apparente donc aucunement à A₁.

Il faut au sensibilisateur $t_s = 12,4$ microsecondes pour épuiser dans l'onde toutes ses ressources énergétiques. Le régime maximal est rapidement atteint

($R_u = 1,5$ cm) et ne nécessite qu'un temps de réaction $t_m = 1,4 t_s$ ($t_m = 17,7$ microsecondes).

A ce régime, l'apport énergétique dans le délai $t_m - t_s$ ne vaut que 9 % du support de la détonation ($N_m - N_s = 1 - 0,01 = 0,09$). Le coefficient α est élevé (41 microsecondes).

Les deux diagrammes (fig. 10 et 11) mènent à des conclusions de même nature, qui laissent augurer une bonne sélectivité.

2053. Discussion de la sélectivité de l'explosif B₁.

Abstraction faite de l'effet physique d'une granulométrie plus fine que dans le cas des explosifs du groupe A, nous constatons, pour un taux de nitroglycérine égal à celui de A₁, une gamme de vitesses basses décalée de 400 m/s vers les vitesses inférieures (fig. 4 et 10). Pour les diamètres supérieurs à 25 mm, la vitesse n'augmente que dans une me-

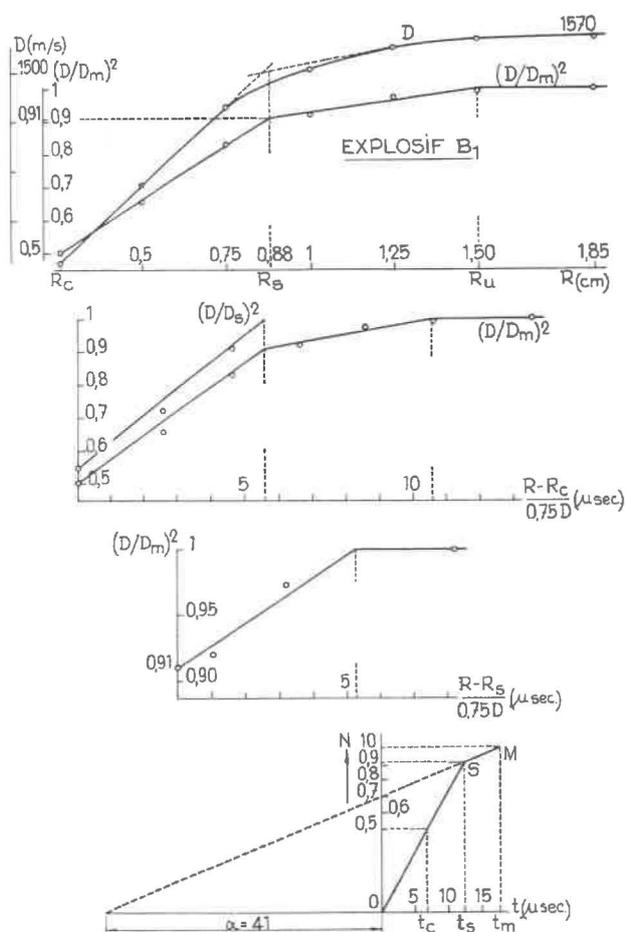


Fig. 11.

sure insignifiante (de 1550 à 1570 m/s), et il y a un palier permanent de sélectivité.

Sans avoir modifié le taux de sensibilisateur, fixé à 10 % comme dans la formule de A₁, nous enregistrons, par la simple exclusion de l'additif u, une baisse du régime détonant comparable à celle qui distingue A₂ de A₁. Cette baisse comporte évidemment une composante physique due à la granulométrie plus fine, composante secondaire dont l'effet éventuel sur la sélectivité est provisoirement négligé.

Pour B₁, les réactions exothermes qui se passent dans le délai de 12,4 microsecondes comportent notamment la décomposition de toute la nitroglycérine et constituent 91 % du support énergétique du plus haut régime de détonation. Le nitrate est assez profondément activé, mais ne peut trouver, en dehors de ses contacts limités avec le chlorure, que des groupes combustibles en nombre réduit par absence de l'additif u (défaut d'un partenaire). Dans la réaction primaire, il n'y a, par rapport à la décomposition de la nitroglycérine, qu'une légère collaboration synchrone des sels ; d'où il s'ensuit, après le temps t_s, une disponibilité suffisamment limitée

de groupes activés pour que les libérations ultérieures d'énergie dans l'onde se limitent au dixième du dégagement acquis au temps t_s. La liaison de cinétique chimique entrevue au cours de l'étude des explosifs du groupe A, est confirmée par l'examen de la détonation de l'explosif B₁. En dépit de son taux de 10 % de nitroglycérine, ce dernier est plus sélectif que les formules A, même plus que A₃ à 9 % seulement de sensibilisateur. Ce résultat est atteint notamment par l'exclusion de l'additif u.

206. Cinquième explosif expérimental.

En recourant simultanément aux deux moyens distingués en conclusion de l'étude de la détonation de A₁ (cf. 2033), c'est-à-dire en réduisant le taux de nitroglycérine de B₁, peut-être serait-il possible d'accroître encore la sélectivité.

Afin d'envisager expérimentalement cette éventualité, l'explosif B₂ est analogue à B₁, sauf que la teneur en nitroglycérine est diminuée de 0,5 %, cette différence étant reportée sur le couple salin. Nous avons ainsi :

nitroglycéroglycol 70/30	9,5	
nitrate de sodium	54,35	
chlorure d'ammonium	33,9	
additifs hydrofuges	$v \quad x_4$	$x_4 + x_5 = 2,25$
	$w \quad x_5$	
		100,0

Densité d'encartouchage Δ = 1,2 g/cm³

Surface spécifique des sels SS = 4.200 ± 400 cm²/g

2061. Résultats expérimentaux relatifs à B₂.

Le tableau IX contient les résultats de mesure des vitesses de détonation.

Les ratés constatés en charge de 90 mm de diamètre sont des arrêts francs de propagation, qui laissent non détonée une partie de la charge de 1 m de longueur.

Négligeant les résultats des tirs en diamètre supérieur à 40 mm, nous traçons avec précision le diagramme de D en fonction de 1/Ø pour les abscisses comprises entre 0,25 et 1 cm⁻¹ (fig. 12). L'explosif B₂ a les vitesses caractéristiques indiquées au tableau X.

Comme pour B₁, nous supposons (cf. 2051) un diamètre critique de 5 mm.

L'application de la théorie de la zone de réaction variable (fig. 13) donne lieu aux calculs repris à l'annexe VII.

TABLEAU IX.

Diamètre \varnothing de la charge	10 mm	15 mm	20 mm	25 mm	37 mm	90 mm
Vitesses mesurées (m/s)	1060	1309	1345	1439	1456	raté
	1095	1344	1377	1429	1401	raté
	1064	1344	1369	1439	1485	raté
	1111	1366	1411	1399		
Moyenne	1082	1341	1375	1426	1447	
1,65 σ	20	22	23	16	41	

TABLEAU X.

\varnothing mm	10	15	20	25	30	37
Vitesse	1153	1310	1387	1430	1445	1450

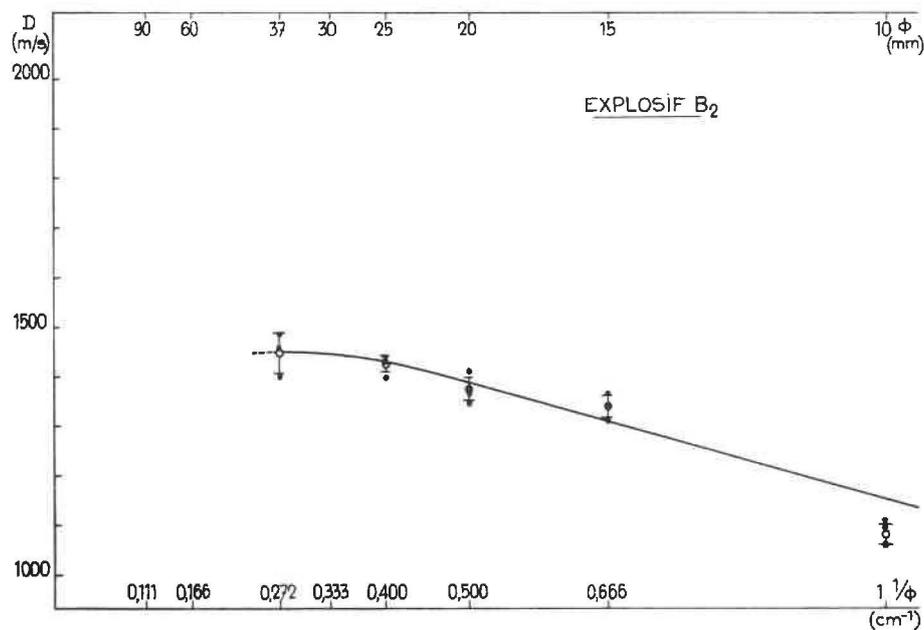


Fig. 12.

2062. Examen des résultats relatifs à B₂.

L'explosif B₂ a la même courbe de vitesses que B₁ (cf. fig. 10 et 12), décalée de 120 m/s vers les vitesses inférieures en raison du taux de sensibilisateur réduit de 5 %.

Les caractéristiques $t_s = 13$ microsecondes, $t_m = 18,5$ microsecondes, $\alpha = 43$ microsecondes,

$R_u = 1,5$ cm et notamment $N_m - N_s = 0,09$ sont les mêmes que celles de B₁.

2063. Discussion de la sélectivité de l'explosif B₂.

La sélectivité de B₂ est strictement équivalente à celle de B₁. La diminution du taux de sensibilisateur n'a amené à ce point de vue aucun gain. Ceci

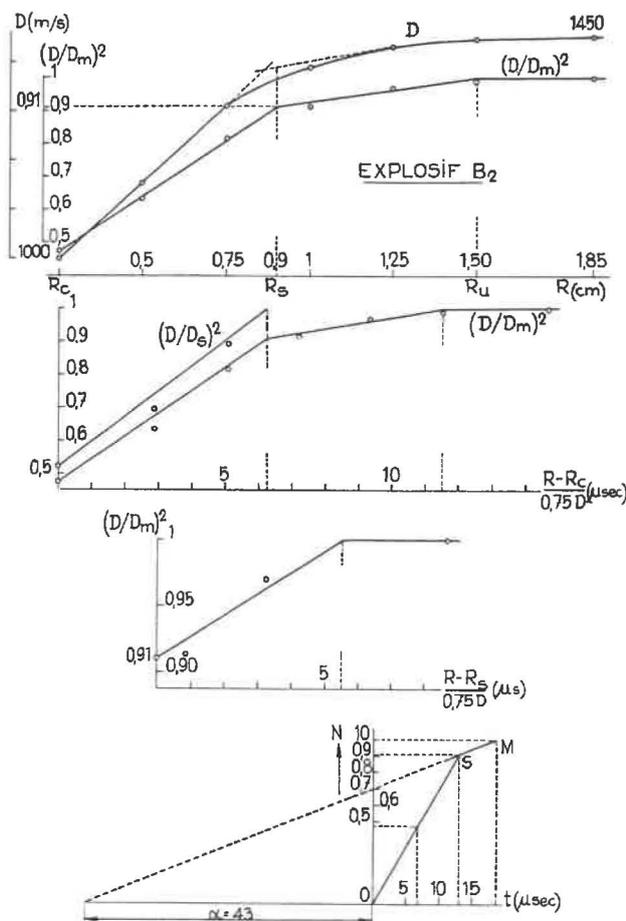


Fig. 13.

confirme que, déjà dans la détonation de l'explosif B à 10 % de nitroglycérine, la collaboration énergétique des sels est minimale et ne peut, par conséquent, être diminuée par une réduction supplémentaire de la source exogène d'activation.

Nous avons ainsi atteint avec les explosifs du groupe B, compte tenu de la présence dans leur formule des additifs v et w aux taux respectifs x_4 et x_5

tels que $x_4 + x_5 = 2,25 \%$, le maximum de sélectivité que peut nous donner le système de base à ions échangés lorsque le nitrate alcalin est le sel de sodium. Il ne peut être question de diminuer le taux x_4 du combustible v (10) pour des raisons de conservation de l'explosif (cf. 2023). Dans ces conditions, nous avons la sélectivité maximale pratique compatible avec la présence de l'additif v au taux x_4 .

207. Sixième explosif expérimental.

Il s'agit d'une formule analogue à B₂, sauf que le nitrate alcalin est ici le sel de potassium,

nitroglycéroglycol 70/30	9,5
nitrate de potassium	58,25
chlorure d'ammonium	30,0
additifs hydrofuges	$x_4 + x_5 = 2,25$
w	x_5
	100,0

Densité d'encartouchage $\Delta = 1,2 \text{ g/cm}^3$

Surface spécifique des sels SS = $5.000 \pm 500 \text{ cm}^2/\text{g}$

2071. Résultats expérimentaux relatifs à C₁.

En procédant comme pour les explosifs A₂, A₃, B₁ et B₂, c'est-à-dire en négligeant provisoirement les résultats obtenus pour des diamètres supérieurs à 40 mm (très gros diamètres), nous traçons le diagramme de D en fonction de $1/\phi$ pour les abscisses comprises entre 0,25 et 1 cm^{-1} (fig. 14), d'où les vitesses réelles suivantes (tableau XII).

En charge de 6 mm de diamètre, il y a encore propagation de la détonation. Nous supposons un diamètre critique de 5 mm. L'application de la théorie de la zone de réaction variable (fig. 15) donne lieu aux calculs repris à l'annexe VIII.

TABLEAU XI.

Diamètre ϕ de la charge	10 mm	15 mm	20 mm	25 mm	30 mm	37 mm	90 mm
Vitesses mesurées (m/s)	1351	1256	1586	1428	1388	1485	1351
	1176	1412	1385	1470	1470	1500	1316
	1307	1302	1455	1499	1460	1470	1366
		1344	1402	1428	1438	1470	
Moyenne	1278	1328	1457	1456	1439	1481	1344
1,65 σ	86	56	76	30	30	12	21

TABLEAU XII.

Ø mm	10	15	20	25	30	37
Vitesse	1230	1360	1425	1455	1470	1475

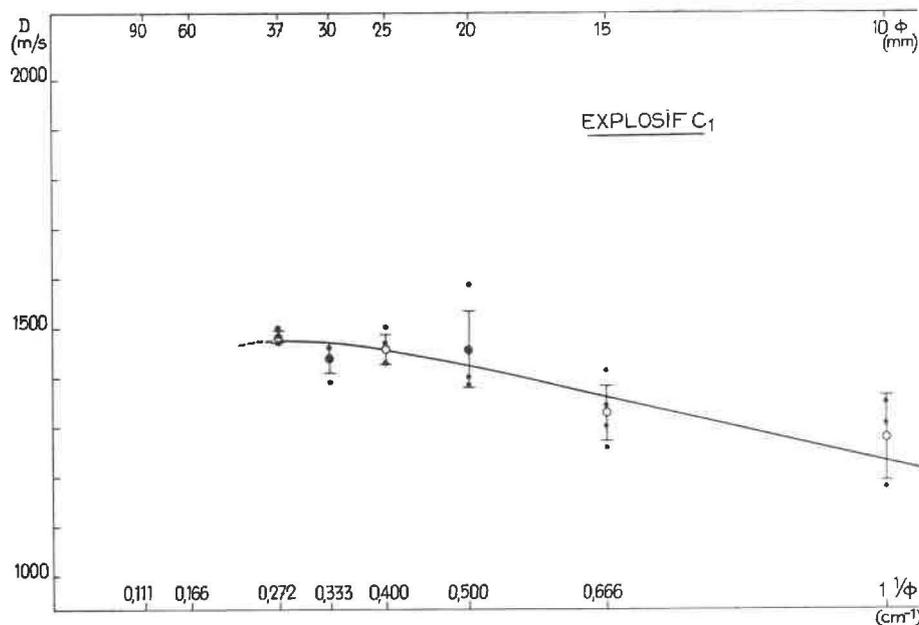


Fig. 14.

2072. Examen des résultats relatif à C_1 .

L'explosif C_1 a une courbe de vitesses (cf. fig. 14) particulièrement plate; entre les abscisses 0,25 et 1 cm^{-1} , la gamme des vitesses ne couvre qu'une variation de 150 m/s, soit environ 10 % du maximum enregistré (1475 m/s).

Il y a un palier permanent de sélectivité presque horizontal à partir du diamètre de 25 mm (1455 m/s) et se raccordant très progressivement à la partie en ligne droite donnant la variation de vitesse en petits diamètres (inférieurs à 25 mm).

Il faut au sensibilisateur 15 microsecondes pour épuiser dans l'onde ses ressources énergétiques. Le régime maximal est rapidement atteint ($R_u = 1,5$ cm) en un temps $t_m = 1,4 t_s$. A ce régime, l'apport énergétique dans le délai $t_m - t_s$ ne vaut que 7,5 % du support de la détonation ($N_m - N_s = 1 - 0,925$).

Le coefficient α élevé (54 microsecondes) rend compte du peu de disposition des sels à collaborer à la détonation.

2073. Discussion de la sélectivité de l'explosif C_1 .

Le remplacement du nitrate de sodium par le sel de potassium permet un accroissement de sélectivité.

On sait en effet qu'à volume constant, c'est-à-dire somme toute dans les conditions de haute pression qui sont celles de la zone de réaction, le nitrate de sodium donne une cinétique d'oxydation plus rapide que le nitrate de potassium (enregistrement en fonction du temps de la pression développée en bombe par un phénomène d'oxydation à partir de son déclenchement). Il n'est donc pas étonnant que, dans la détonation de l'explosif au nitrate de potassium, il soit possible de tirer parti d'une cinétique chimique légèrement plus paresseuse.

Nous estimons que, dans le cadre de la mise en œuvre de nos additifs v et w , l'explosif C_1 donne la sélectivité pratique la plus prononcée possible.

208. Septième explosif expérimental.

Il s'agit d'une formule chimiquement identique à celle de C_1 (cf. 207), sauf que les sels sont réglés à une granulométrie plus grosse.

TABLEAU XIII.

Diamètre \varnothing de la charge	10 mm	15 mm	20 mm	25 mm	30 mm	37 mm	90 mm
Vitesses mesurées (m/s)	1266	1428	1494	1493	1503	1530	1389
	1307	1396	1474	1538	1515	1500	raté
	1258	1479	1455	1515	1575	1596	raté
		1358	1484	1493	1480	1500	
Moyenne	1277	1415	1477	1510	1518	1531	
1,65 σ	25	41	16	18	43	50	

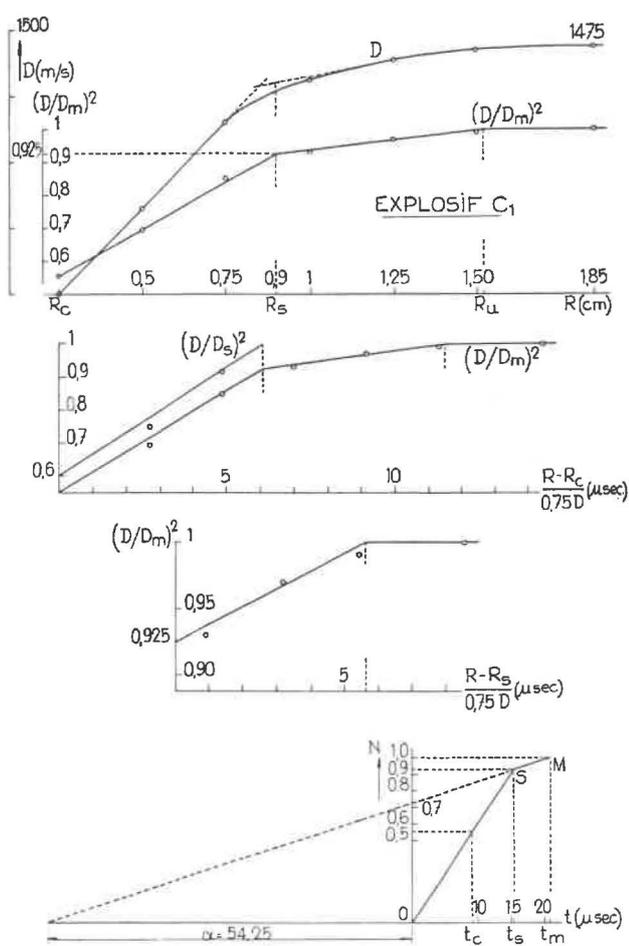


Fig. 15.

La surface spécifique des sels de l'explosif C₂ est en effet de $SS = 3.000 \pm 400 \text{ cm}^2/\text{g}$.

2081. Résultats expérimentaux relatifs à C₂.

Les ratés constatés en charge de 90 mm de diamètre sont des arrêts francs de propagation, qui laissent non détonée une partie de la charge de 1 m de longueur. Comme précédemment, nous traçons le diagramme de D en fonction de $1/\varnothing$ pour les abscisses comprises entre 0,25 et 1 cm^{-1} (fig. 16), d'où les vitesses caractéristiques suivantes (tableau 14).

Nous supposons un diamètre critique de 5 mm.

L'application de la théorie de la zone de réaction variable (fig. 17) donne lieu au calculs repris à l'annexe IX.

2082. Examen des résultats relatifs à C₂.

L'explosif C₂ a une courbe de vitesses (cf. fig. 16) parallèle à celle de C₁ et décalée de 55 m/s vers les vitesses supérieures. Il y a pour le surplus identité des diverses caractéristiques.

Cette identité se conserve en ce qui concerne les résultats fournis par l'application de la théorie de la zone de réaction variable ($t_s = 15$ microsecondes, $t_m = 1,4 \cdot t_s$, $R_u = 1,5 \text{ cm}$, $N_m - N_s = 0,075$, $\alpha = 54$ microsecondes).

TABLEAU XIV.

\varnothing mm	10	15	20	25	30	37
Vitesse	1285	1415	1480	1510	1525	1530

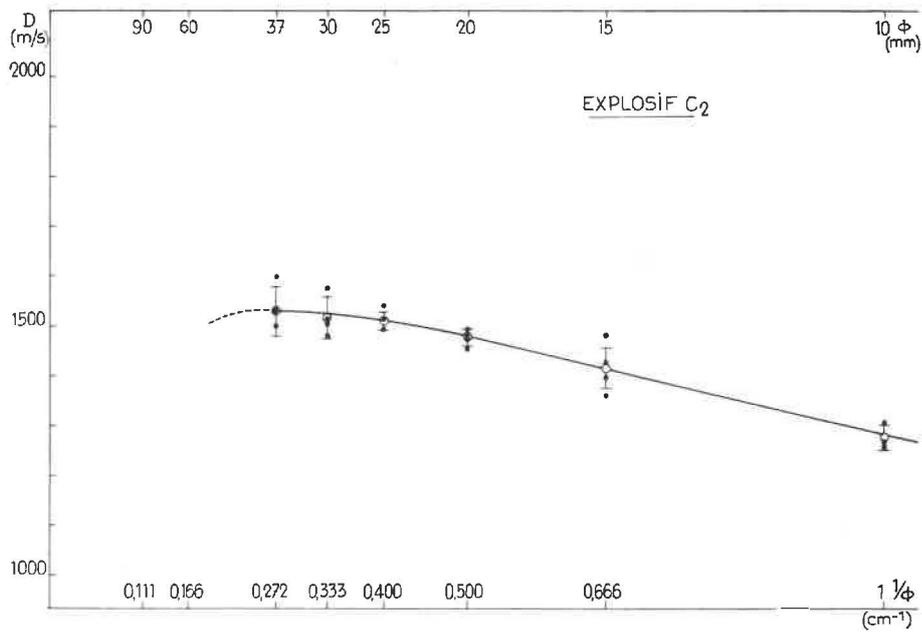


Fig. 16.

2083. Discussion de la sélectivité de l'explosif C₂.

L'explosif C₂ présente une sélectivité identique à celle de l'explosif C₁.

La différenciation physique des deux formules n'a donc eu aucun effet sur cette caractéristique de la détonation.

209. Huitième explosif expérimental

Sans rien changer à la composition chimique de C₁, plaçons-nous maintenant, avec l'explosif C₃, dans des conditions de granulométrie encore plus grossière, obtenues par une surface spécifique des sels de $SS = 2.000 \pm 400 \text{ cm}^2/\text{g}$.

2091. Résultats expérimentaux relatifs à C₃.

Négligeant toujours provisoirement les résultats obtenus pour des diamètres supérieurs à 40 mm (très gros diamètres), nous traçons le diagramme de D en fonction de 1/φ pour les abscisses comprises entre 0,25 et 1 cm⁻¹ (fig. 18), d'où les vitesses caractéristiques suivantes (tableau XVI).

Comme il y a propagation de la détonation en charge de 6 mm de diamètre, nous supposons encore une fois un diamètre critique de 5 mm. L'application de la théorie de la zone de réaction variable (fig. 19) donne lieu aux calculs repris à l'annexe X.

2092. Examen des résultats relatifs à C₃.

L'explosif C₃ a une courbe de vitesses (cf. fig. 18) parallèle à celles de C₁ et C₂ et décalée, par rapport à C₁, de 145 m/s vers les vitesses supérieures.

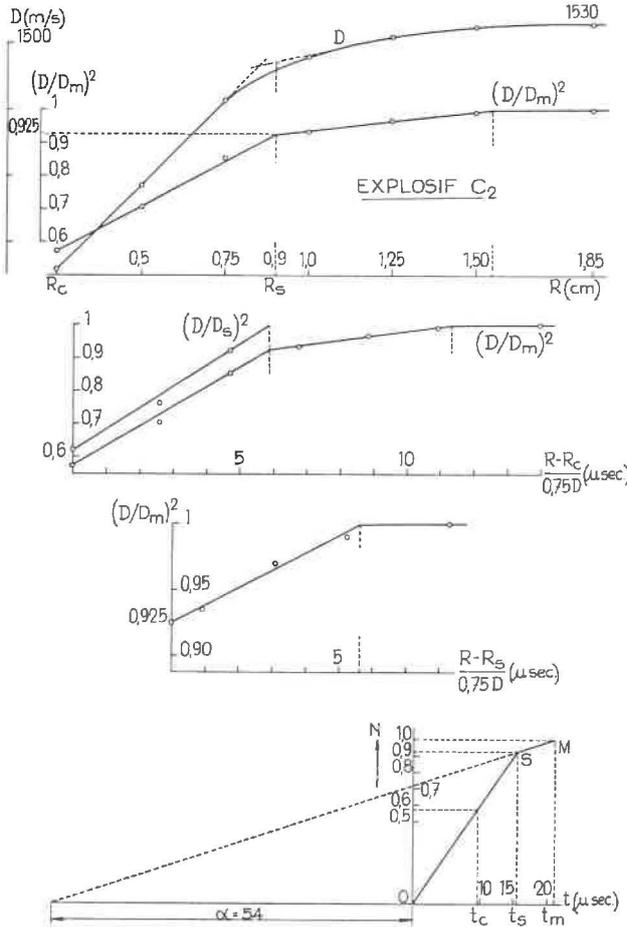


Fig. 17.

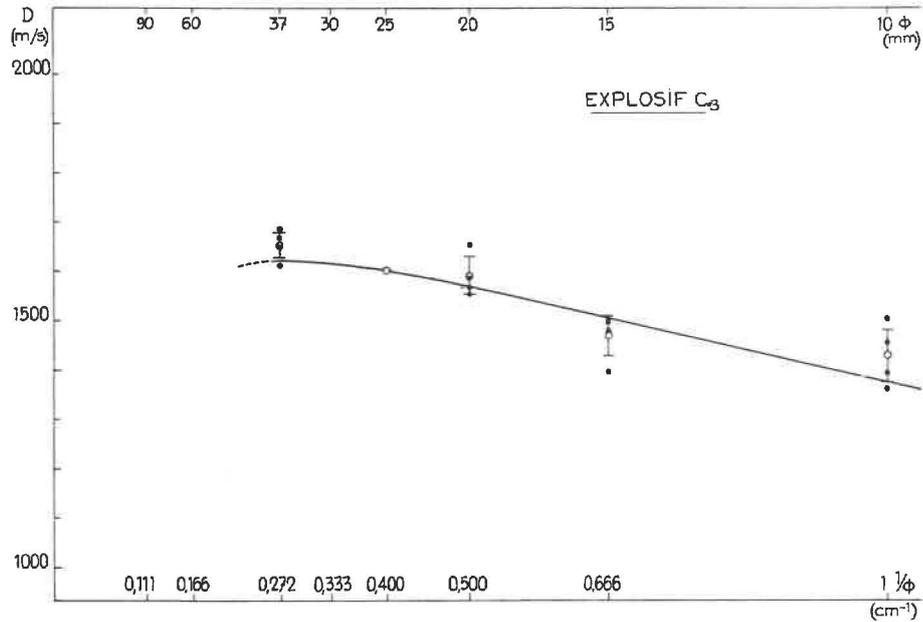


Fig. 18.

TABLEAU XV.

Diamètre ϕ de la charge	10 mm	15 mm	20 mm	25 mm	37 mm	90 mm
Vitesses mesurées (m/s)	1455	1497	1554	1600	1612	1389
	1361	1396	1586	1600	1685	1196
	1503	1479	1654	1600	1648	1295
	1393	1497	1565	1600	1666	
Moyenne	1428	1467	1590	1600	1652	1293
1,65 σ	53	40	37	0	26	97

TABLEAU XVI.

ϕ mm	10	15	20	25	30	37
Vitesse	1375	1505	1570	1600	1615	1620

Il y a pour le surplus identité complète des diverses caractéristiques, y compris dans les résultats fournis par l'application de la théorie de la zone de réaction variable ($t_s = 14$ microsecondes, $t_m = 1,4 \cdot t_s$, $R_u = 1,5$ cm, $N_m - N_s = 0,07$, $\alpha = 60$ microsecondes).

2093. Discussion de la sélectivité de l'explosif C₃.

C₃ présente une sélectivité identique à celles de C₁ et C₂. Il se confirme ainsi que les variations granulométriques des sels n'affectent pas cette caractéristique de la détonation dans le groupe C de com-

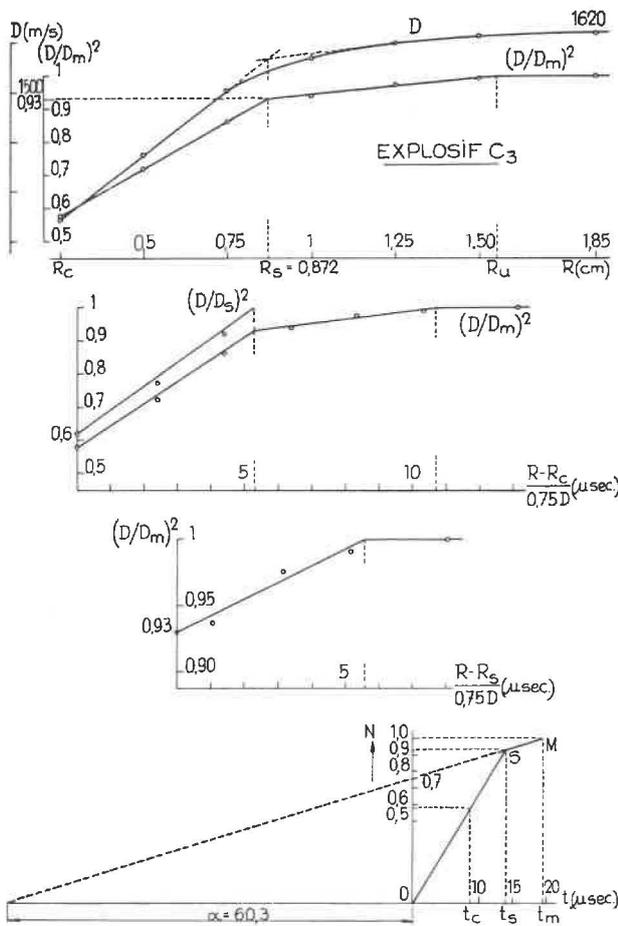


Fig. 19.

position chimique fixe ; le support énergétique de la détonation change de valeur absolue d'une formule à l'autre, mais la collaboration des constituants solides de l'explosif représente quantitativement un pourcentage fixe de l'énergie libérée dans l'onde.

210. Neuvième explosif expérimental.

Pour compléter l'étude des effets dus aux variations granulométriques, nous avons examiné la détonation d'un explosif A_{1b} ayant la même composition chimique que A₁, mais la granulométrie du groupe B :

nitroglycéroglycol	70/30	10.0
nitrate de sodium		53.7
chlorure d'ammonium		33.3
additifs hydrofuges	u x ₁ v x ₂ w x ₃	x ₁ + x ₂ + x ₃ = 3.0
		100.0

Densité d'encartouchage Δ = 1,2 g/cm³

Surface spécifique des sels SS = 4200 ± 400 cm²/g

2101. Résultats expérimentaux relatifs à A_{1b}.

Nous nous sommes contentés de répéter par la méthode Dautriche la vitesse de détonation à l'air libre de charges ayant les unes 30 mm de diamètre, les autres 60 mm. Les résultats sont les suivants :

- pour Ø = 30 mm, D = 1750 m/s (moyenne des mesures comprises entre 1728 et 1776 m/s),
- pour Ø = 60 mm, D = 1800 m/s (moyenne de mesures comprises entre 1790 et 1805 m/s).

2102. Examen des résultats relatifs à A_{1b} et de sa sélectivité.

Nous constatons, par rapport à A₁, l'abaissement du palier de sélectivité de 1970 à 1750 m/s, valeur à laquelle il s'établit de façon non plus transitoire mais quasi-permanente : en effet, le domaine des gros diamètres se caractérise par des vitesses de détonation peu supérieures à celles du palier (pour A_{1b} : D_{60 mm} - D_{30 mm} = 50 m/s), tandis que A₁ montrait un relèvement nettement plus accentué : D_{60 mm} - D_{30 mm} = 130 m/s.

La détonation de A_{1b} se situe entre celles de A₁ et A₂, mais s'apparente plutôt à la seconde en raison du fait que le régime maximal s'établit modérément au-dessus du niveau du palier. A_{1b} peut donc se réclamer d'une sélectivité déjà élevée.

211. Conclusions de l'étude expérimentale et interprétations.

Des considérations préalables nous ont permis de distinguer, en fonction de la recherche de la haute sélectivité, les facteurs propres à assurer le contrôle du système à ions échangés et à en préciser les valeurs de départ (cf. 202). Nous avons vu qu'il convenait d'adopter, en première approximation, un taux de sensibilisateur égal à 10 % ; qu'il s'indiquait d'assigner aux sels une granulométrie suffisamment fine, une augmentation de finesse étant susceptible — toutes autres conditions restant égales — de diminuer la vitesse de détonation ; que la mise en œuvre d'additifs hydrofuges était indispensable, la préférence allant à des corps solides plus ou moins combustibles.

C'est au départ de ces considérations préalables que nous avons développé une expérimentation dont voici les conclusions :

- 1°) Les constituants solides collaborent partiellement à l'élaboration du support énergétique de la détonation ;
- 2°) cette collaboration comporte d'abord une production d'énergie libérée en même temps que celle du sensibilisateur (endéans le temps t_s), ensuite une libération ultérieure (dans le délai t_m - t_s) ;
- 3°) si la seconde libération additionnelle (dans le délai t_m - t_s) se limite à moins de 15 % du support

énergétique de l'onde, le régime maximal de détonation est atteint dans les diamètres moyens (25 à 40 mm) et une baisse de régime pouvant aller jusqu'au raté de détonation se manifeste dans le domaine des gros diamètres (supérieurs à 40 mm) ;

4°) pour une texture fixe des composants solides, les taux de sensibilisateur et d'additifs combustibles, ainsi que les potentiels d'oxydation respectifs de ces derniers, déterminent par leur ensemble les libérations additionnelles d'énergie ;

5°) pour une texture fixe des constituants solides, des limitations très strictes des libérations additionnelles (donc une haute sélectivité) peuvent être obtenues, soit en diminuant le taux de sensibilisateur en dessous de 10 %, soit en excluant de la formule les additifs à haut potentiel d'oxydation ;

6°) les deux moyens de limitation stricte des libérations additionnelles cités au 5° ci-dessus, n'ont pas d'action cumulative ;

7°) une légère limitation complémentaire peut être acquise par la mise en œuvre de nitrate de potassium en lieu et place de nitrate de sodium ;

8°) une augmentation de la surface spécifique des sels (sels plus fins), toutes autres conditions restant égales, détermine dans tous les diamètres une baisse généralisée de la vitesse de détonation ;

9°) une formule dont la structure chimique est, compte tenu du 5° ci-dessus, relativement peu favorable à une limitation stricte des libérations additionnelles, peut être rendue nettement plus sélective grâce à une augmentation de la surface spécifique des sels (cf. explosifs A_1 et A_{1b}) ;

10°) une formule dont la structure chimique est favorable à une limitation stricte des libérations additionnelles, conserve une sélectivité constante (même valeur relative de la seconde libération additionnelle par rapport au support énergétique de l'onde) dans une large gamme de régimes détonants obtenus par divers réglages granulométriques (cf. explosifs du groupe C).

Nous ne résistons pas à la tentation de vouloir, soit expliciter les causes des effets constatés, soit également de tirer, des conclusions expérimentales, certaines conséquences sur les mécanismes intimes de l'explosion.

2111. Réflexions sur les libérations additionnelles d'énergie.

Tout au long de l'étude expérimentale, nous avons discerné une liaison de cinétique chimique entre les deux libérations additionnelles d'énergie qui, dans l'onde de détonation, s'ajoutent successivement à la libération principale due à la nitroglycérine.

21111. Lorsque la première libération additionnelle (endéans le temps t_s) est élevée — ce que l'on re-

connait à une vitesse de détonation en 20 mm de diamètre atteignant 1900 m/s (cf. A_1) —, il s'ensuit que la seconde (dans le délai $t_m - t_s$) peut atteindre 0,3 N de telle sorte que, dans le domaine des gros diamètres (supérieurs à 40 mm), les vitesses de l'onde s'établissent au-dessus des valeurs caractérisant le palier de sélectivité (le palier débute dans tous les cas vers le diamètre 20 mm).

Une gamme de régimes détonants telle que celle de l'explosif A_1 implique, au point de vue des réactions chimiques accompagnant le front d'onde, des processus d'activations en chaîne utiles à la détonation. Le nitrate, qui est le seul porteur d'oxygène parmi les économiseurs, revêt une importance particulière. C'est au niveau de la surface de ses grains que naissent les groupes comburants à partir de la sollicitation calorifique due à la décomposition exotherme de la nitroglycérine. Si la combinaison de ces groupes avec les combustibles disponibles est suffisamment rapide, les premières réactions exothermes ayant lieu dans l'onde à partir des solides déclenchent aussi suffisamment tôt de nouvelles activations profitables à la détonation, et ainsi de suite jusqu'à la fin du délai t_m . Les réactions plus tardives issues des activations acquises au temps t_m , ne collaborent plus à l'entretien de l'écoulement supersonique. Si la détonation a lieu à l'air libre, la détente latérale sépare le comburant du combustible tout en refroidissant et diluant la phase gazeuse. Si l'explosion se passe à volume constant, les activations acquises au temps t_m servent à la gazéification vive de la masse solide restante, pour arriver à la pleine utilisation du niveau d'énergie de la formule (cf. aussi 213).

21112. Lorsque la première libération additionnelle est assez limitée — la vitesse de détonation en diamètre 20 mm marquant alors le début d'un palier situé par exemple vers 1600 m/s (cf. A_2) —, la seconde ne procède alors que d'activations en chaîne beaucoup plus limitée, et ce d'autant plus que le palier de sélectivité se situe à un niveau bas (entre 1400 et 1600 m/s pour A_3 et les explosifs des groupes B et C). On constate alors, en gros diamètres (supérieurs à 40 mm), des régimes inférieurs à ceux compris dans le palier de sélectivité (diamètres de 20 à 40 mm).

Il peut aussi exister en gros diamètres des régimes à peine supérieurs à ceux du palier, comme c'est le cas pour A_{1b} : sélectivité quasi-permanente, intermédiaire entre la sélectivité transitoire de A_1 et la sélectivité permanente de toutes les autres formules. Mais il faut pour cela que la vitesse de détonation dans le palier approche ou même dépasse les 1700 m/s.

On constate ainsi l'importance de la cinétique chimique des réactions ayant cours dans l'onde à l'intervention des solides.

21113. A quelle réalité physico-chimique correspond dès lors le palier de sélectivité, pour que les

vitesse qui le caractérisent puissent définir la gamme complète des régimes détonants ?

Nous allons montrer qu'il s'agit d'un niveau d'énergie, non pas celui de la formule complète ainsi qu'on l'entend généralement, mais bien d'un niveau partiel constitué par les produits impliqués dans la réaction primaire : sensibilisateur et une partie des économiseurs ; lequel niveau partiel peut être réglé chimiquement et même physiquement, de la même manière que le niveau global d'un explosif de sûreté classique contenant un sel inerte.

L'étude expérimentale sur les explosifs des groupes A et B contient le principal des possibilités de réglage chimique. On constate que, coïncés entre la nitroglycérine et la masse des sels, les additifs sont activés dans leur entièreté dès les premiers moments de la décomposition, au contact même du nitrate.

A 10 % de nitroglycérine, il y a saturation dans l'onde de tout le potentiel d'oxydation des additifs, même s'il est relativement élevé ; à moins de 10 %, l'activation du nitrate peut ne plus être assez profonde pour arriver à ce résultat. A 10 % de nitroglycérine et pour des additifs ayant au total un bas potentiel d'oxydation, celui-ci est saturé avec production proportionnée d'énergie, mais des groupes comburants restent disponibles. Ces deux possibilités de réglage ne peuvent évidemment avoir d'action cumulative. Elles sont chacune à même de déterminer l'accès à la sélectivité permanente à partir d'une formule qui n'est encore capable que de sélectivité transitoire. Ceci signifie entre autres qu'au cours des réactions qui ont lieu dans l'onde à la surface des solides, le chlorure en arrive, par le passage à la sélectivité permanente, à être concerné au minimum, à l'opposé des cas où la détonation peut se nourrir d'activations en chaînes longues.

Indépendamment de tout réglage chimique, la comparaison de A_1 et A_{1b} montre que l'évolution vers la sélectivité permanente peut aussi être déterminée par un affinage des constituants salins. Dans ce cas, le niveau d'énergie partiel est diminué non plus par l'exclusion d'un des partenaires de position privilégiée, comme ci-avant, mais par un effet physique qui consiste en une plus forte absorption de chaleur latente par la partie solide qui ne se décompose pas dans l'onde [17]. Au point de vue de la détonation, cette partie se comporte comme de l'inerte, et reste d'ailleurs telle si l'explosion se passe hors confinement. Comme la décomposition de la nitroglycérine ne déclenche le franchissement de la phase endotherme d'activation qu'en surface des grains, la profondeur activée varie, pour une composition donnée, en raison inverse de la surface spécifique des sels, et le gradient de température au sein des noyaux non activés mais simplement échauffés est modifié par la même occasion.

L'effet du réglage physique sur le niveau partiel d'énergie se manifeste aussi pour les formules pré-

alablement réglées chimiquement en vue d'une haute sélectivité ; l'affinage de plus en plus poussé des grains salins détermine une baisse constante de niveau, mais sans augmentation de la sélectivité déjà atteinte chimiquement, de sorte que les deux procédés n'ont plus d'action cumulative à partir d'un certain degré de sélectivité (cf. explosifs du groupe C). Néanmoins, avant l'apparition d'une telle limite, il y a interférence des réglages physique et chimique, ainsi qu'en témoignent les résultats obtenus en recourant à l'un et à l'autre procédé soit indépendamment, soit concurremment.

2112. Réglage granulométrique d'un explosif chimiquement très sélectif.

Rappelons d'abord les résultats de Taylor relativement à la bicarbonate, dont le sel ne peut participer positivement au bilan énergétique de la réaction explosive [14]. A partir d'une surface spécifique $SS = 140 \text{ cm}^2/\text{g}$ du sel inerte, toute augmentation de finesse des grains détermine une soustraction accrue de chaleur latente à l'onde et la vitesse de détonation est diminuée. La dégression enregistrée est proportionnelle au logarithme de la surface spécifique.

En se plaçant dans un domaine de dimension des grains correspondant à une bonne dispersion de la nitroglycérine, nous pouvons confirmer un phénomène analogue en expérimentant sur les explosifs à ions échangés. Il s'agit ici aussi d'un contrôle physique de la détonation. Le seul fait de constater que le diagramme des vitesses $D = f(1/\phi)$ subit une simple translation (cf. explosifs du groupe C), suffit déjà pour assurer que la sélectivité de la formule est constante. L'application de la théorie de la zone de réaction variable permet d'arriver aux valeurs caractéristiques identiques.

21121. Partant des constatations expérimentales sur la diminution de vitesse de détonation qu'entraîne une augmentation de la surface spécifique des explosifs du groupe C, sans atteinte à la sélectivité, il est aisé de montrer que la baisse de régime implique une plus forte absorption de chaleur latente au détriment de l'onde.

A cet effet, nous allons comparer l'énergie libérée par décomposition chimique à celle utilisée pour supporter la détonation à un régime quelconque, par exemple le régime maximal. A ce régime, la chaleur dégagée dans la zone de réaction vaut

$$Q + q' + q''$$

avec :

Q = chaleur de décomposition de la nitroglycérine, libérée dans le temps t_s ;

q' = première libération additionnelle due au solide, dans le temps t_s ;

q'' = seconde libération additionnelle due au solide, dans le temps $t_m - t_s$.

De cette chaleur totale dégagée par réaction chimique, une fraction

$$K \cdot (Q + q' + q'')$$

ne sert qu'à échauffer le solide ne réagissant pas dans l'onde, solide dont la chaleur spécifique est supposée constante.

Le reste est précisément

$$Q_m = (1 - K) \cdot (Q + q' + q''),$$

qui se décompose en

$$Q_s = (1 - K) \cdot (Q + q')$$

et

$$Q_m - Q_s = (1 - K) \cdot q''$$

Traduisons le fait reconnu expérimentalement que la sélectivité reste constante et égale à k_2 lorsque la surface spécifique SS varie :

$$k_2 = \frac{(1 - K) \cdot q''}{(1 - K) \cdot (Q + q')} = \frac{q''}{Q + q'}$$

Q_m s'exprime alors par :

$$Q_m = (1 - K) \cdot (Q + q') \cdot (1 + k_2)$$

Compte tenu des considérations sur le rôle déterminant des additifs dans les libérations additionnelles d'énergie (cf. 2111), il est logique d'admettre que q' soit une fraction fixe de Q ,

soit
$$q' = k_1 \cdot Q$$

S'il pouvait ne pas en être ainsi, nous ne verrions pas comment justifier chimiquement la relation ci-dessus

$$q'' = k_2 \cdot (Q + q'),$$

fondée sur l'expérience pure.

L'expression de Q_m devient alors :

$$Q_m = (1 - K) \cdot (1 + k_1) \cdot (1 + k_2) \cdot Q$$

Dans le second membre, tous les facteurs sont fixes sauf K , lequel doit donc varier en sens inverse de Q_m . Une baisse du régime de détonation est ainsi liée à une augmentation de K , c'est-à-dire à une plus forte absorption d'énergie sous forme de chaleur latente. Une telle baisse se manifeste d'autre part, d'après l'expérience, pour toute augmentation de la surface spécifique des sels, sans modification des facteurs réglant la composition de l'explosif. Nous constatons en définitive qu'un affinage plus poussé des constituants salins détermine, pour les

explosifs à ions échangés à sélectivité constante, une soustraction accrue de chaleur latente à l'onde de détonation.

21122. Tout se passe donc comme si, par la pensée, on séparait de la partie du solide réagissant dans l'onde, les noyaux des grains assimilés, du point de vue de la détonation, à de la matière inerte. L'enveloppe superficielle détachée du noyau a , dans les explosifs à sélectivité constante, un volume constant égal à $SS \times \varepsilon$, expression dans laquelle SS est la surface spécifique et ε la profondeur d'activation. La relation $SS_1 > SS_2$ entraîne $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$, de sorte que la surface des noyaux inertes se trouve accrue pour deux raisons simultanément. D'où une baisse manifeste de régime détonant, plus sensible peut-être, toutes proportions gardées, que dans le cas d'une bicarbonate.

21123. En faisant simplement varier la granulométrie d'une formule donnée, nous disposons du moyen de régler la valeur de l'énergie supportant l'onde de détonation, parce que nous pouvons engranger dans la matière solide ne réagissant pas dans l'onde, une fraction variable de l'énergie chimiquement disponible. Plus la surface du solide assimilable à de l'inerte est élevée, plus le captage d'énergie sous forme de chaleur latente est important. Ce résultat est général puisqu'il a suffi d'un réglage granulométrique adéquat pour transformer A_1 à sélectivité transitoire, en A_{1b} à sélectivité quasi-permanente.

Comme les noyaux salins ne s'échauffent, au passage de la zone de réaction, que sur une faible profondeur à partir de leur surface, la capacité refroidissante du grain est mieux utilisée lorsque la surface spécifique est grande. Il n'est nullement dit que la température à la surface de grains plus fins est plus élevée. Au contraire, par le passage de SS_1 à SS_2 tel que SS_2 soit inférieure à SS_1 , il s'établit un équilibre de températures réglé par la relation

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{(T_2)^2}{(T_1)^2} \quad [15]$$

laquelle, associée au fait que D_1 est inférieure à D_2 (cf. explosifs C), montre qu'il y a dégression dans les températures de surface des grains, parallèlement à celle enregistrée dans les vitesses. *Donc, l'énergie distraite de la détonation grâce à un affinage plus poussé des constituants salins, est engrangée dans les grains plus nombreux à un niveau thermique inférieur.*

21124. Séparant toujours par la pensée, au point de vue de la détonation, les constituants solides en une partie active et un reliquat important non actif, on pourrait appliquer à l'explosif ainsi scindé et détonant à l'air libre, la représentation énergétique suivant le diagramme des termes [8] que donnent

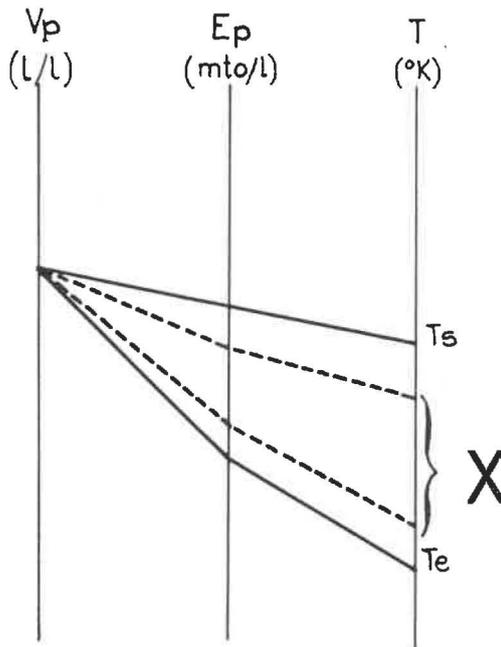


Fig. 20. — Représentation schématique, selon le diagramme des termes de Kuhn et Käufer, du dosage du niveau d'énergie E_p de la réaction primaire d'un explosif à ions échangés, par réglage granulométrique.

T_s : sans échange de chaleur avec la fraction saline inerte.

X : domaine de réglage granulométrique correspondant aux cas réels.

T_e : avec échange complet de chaleur.

Kuhn et Käufer pour un explosif de sûreté classique, contenant de la matière inerte.

Si nous exprimons en litres/litre le volume des fumées dues à la décomposition de la fraction active, nous avons un point unique V_p sur l'axe concerné du nomogramme (fig. 20). La température d'explosion calculée respectivement dans les cas idéaux de l'absence d'échange et de l'échange complet de chaleur avec la fraction inerte, prend deux valeurs extrêmes, la première T_s supérieure à la seconde T_e . Il en est de même du niveau d'énergie de la réaction primaire, que nous avons appelé niveau partiel E_p . Entre les cas extrêmes se placent les cas réels, avec

évolution vers la limite inférieure au fur et à mesure que les grains subissent un affinage poussé.

Le graphique représente schématiquement le dosage possible du niveau d'énergie de la réaction primaire d'un explosif à ions échangés grâce à un réglage très fin, car la dimension extrême des grains du couple à ions échangés peut être descendue très bas, loin en dessous de l'ordre de grandeur de 200 microns tolérable pour les centres inertes que constitue le chlorure de sodium dans un explosif classique au nitrate d'ammonium. Cette particularité des explosifs à ions échangés de conserver leur détonabilité nonobstant la dispersion extrême du sensibilisateur, est sans doute due au fait que les « centres inertes » ont leur effet défavorable masqué par les réactions chimiques de surface. La naissance de la décomposition explosive dans une section de la charge ne connaît en fait que peu de centres inertes, il y a seulement entrave en profondeur des réactions commencées à la surface des solides.

212. Vitesses de détonation en gros diamètres.

Pour tous nos explosifs expérimentaux, à l'exclusion de A_1 qui est nettement moins sélectif, nous avons relevé en gros diamètres (supérieurs à 40 mm) des vitesses de détonation inférieures à celle du régime maximal. Ce régime se manifeste généralement dans le domaine des diamètres moyens (25 à 40 mm) et s'étale suivant un palier permanent de sélectivité.

Les régimes inférieurs relevés en gros diamètres ont été confirmés par des campagnes supplémentaires de tirs, en prenant des précautions spéciales pour éviter les éventuels phénomènes de sous-amorçage (l'élément de gros diamètre où s'effectue la mesure, est toujours précédé de sections de diamètres dégresifs jusqu'à 30 mm). Toutefois, ces tirs ont été effectués sur des échantillons de fabrication différents de ceux dont il a été question jusqu'ici, étant donné l'approximation de surface spécifique inhérente à la préparation mécanique des sels.

Nous nous sommes interrogés sur les causes d'un phénomène aussi particulier.

TABLEAU XVII.

Explosif	A_2 en Ø 60 mm	A_3 en Ø 60 mm	B_2 en Ø 60 mm	C_1 (*) en Ø 90 mm	
Vitesses mesurées (m/sec)	1380	1360	1020	1167	1162
	1370	1370	948	1229	1176
	1449	1350	1156	1145	1154
				1140	1124
				1124	1140

(*) En Ø 30 mm, C_1 a une vitesse de 1400 ± 75 m/s.

2121. Considérations préliminaires.

En premier lieu, il convient, croyons-nous, de rappeler une particularité de la détonation des cartouches dont il s'agit.

Dans ses publications déjà citées [3, 4], Ahrens fait remarquer que la tendance à la décomposition incomplète dans la détonation se manifeste aussi de la façon suivante : la zone de réaction ne s'étend pas nécessairement de façon permanente à la section entière de la charge. Le front de détonation n'intéresse souvent qu'un noyau axial suivant lequel il se propage en éclairant de l'intérieur la partie externe non réagissante. De place en place le long de la surface extérieure de la charge, jaillissent des gerbes lumineuses indiquant les parcours dans lesquels le front de décomposition gagne toute la section. Un tel phénomène n'entraîne pas de modifications locales de la vitesse de détonation, qui reste en régime stable défini tout au long de la charge.

On peut se demander si certains explosifs ne peuvent montrer comme caractéristique une loi déterminée d'évolution, le long de la charge, de la grandeur du front de décomposition par rapport à la section des cartouches disposées en file. Nous sommes d'avis que les formules à ions échangés de très haute sélectivité suivent sous ce rapport la loi la plus simple, c'est-à-dire que la section active au point de vue de la détonation est constante et inférieure à la section de la charge sur le pourtour de laquelle, par conséquent, il existe une couronne de matière ne se décomposant pas dans la zone de réaction. Certaines observations occasionnelles faites en cours d'expériences étayaient notre opinion. Ainsi par exemple, lorsque nous appliquons à nos explosifs la méthode Dautriche de mesure de la vitesse de détonation selon l'exécution indiquée par le Docteur Sinabell [18], il ne suffit pas de placer les détonateurs captant la détonation simplement par leur fond au contact de la file de cartouches. Contrairement au mode d'emploi préconisé, ces détonateurs spéciaux doivent être insérés à l'intérieur de l'explosif, faute de quoi l'initiant comprimé au fond du tube peut ne pas réagir, et il y a simple déformation mécanique du fond métallique, refoulé vers l'intérieur (fig. 21). Il apparaît un phénomène de défaut quasi systématique de captage, que nous n'avons observé qu'avec les explosifs à ions échangés très sélectifs. Tout se passe comme s'il existait, entre le front de décomposition limité latéralement et l'explosif initiant du détonateur placé contre la cartouche, un coussin de matière inerte suffisant pour empêcher l'initiation. Par contre, si le détonateur est enfoncé dans l'explosif, le fonctionnement est régulier.

Nous n'avons pas trouvé de moyen expérimental simple nous permettant de confirmer ces vues. Sans doute eut-il fallu recourir à la photographie par éclairs de rayons X de l'explosion de charges de gros

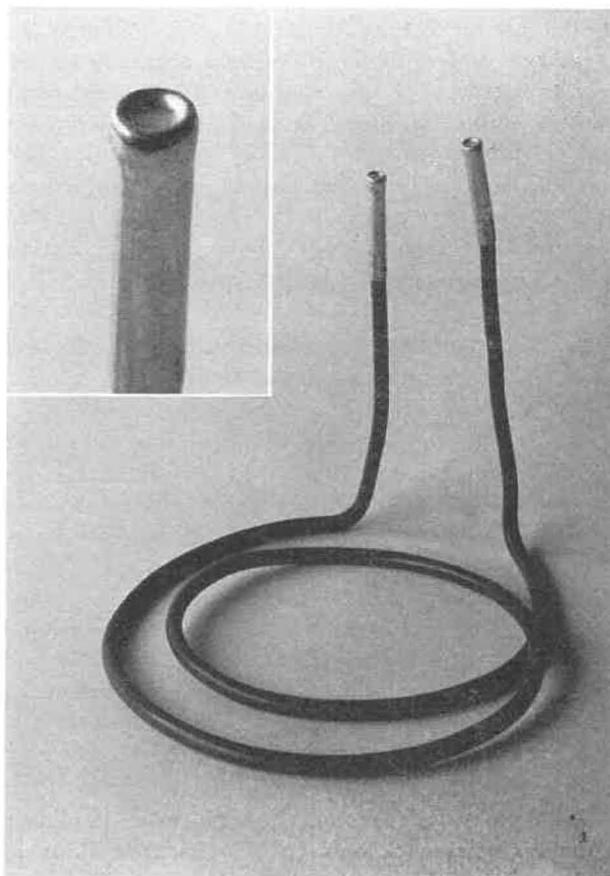


Fig. 21.

diamètre, au moyen d'un appareil à grande distance de focalisation, dont nous ne disposons pas.

Mais le Docteur Roth a étudié la détonation des explosifs de sûreté au moyen du pendule de choc [19], précieux appareil mis au point et développé par ses soins. Il a constaté, en enregistrant les impulsions de choc, que les explosifs à ions échangés à 10 % d'huile explosive ont une détonation sélective et que le pourtour extérieur des cartouches ne participe pas à la détonation (dass eine Randzone nicht mitdetoniert, sondern lediglich als Einschluss wirkt).

Nous voilà ainsi bien renforcés dans notre opinion, de sorte que, jusqu'à preuve du contraire, nous admettons comme établi le fait que le front de la détonation n'occupe pas la section complète de la charge, mais seulement un noyau central de même axe, dit noyau actif.

2122. Considérations sur la propagation de la détonation.

Ainsi que nous le montrerons au chapitre suivant relatif à la transmission de la détonation, l'impulsion de choc d'un explosif à ions échangés très sélectif est réduite, quoique suffisante évidemment pour

initier par microchocs, dans la section sollicitée par le front d'onde, une décomposition à grande vitesse de la nitroglycérine, propre à entretenir l'écoulement supersonique. La propagation de la détonation est assurée, mais l'énergie présente au front de choc ne dépasse pas de beaucoup le minimum requis. Autrement dit, l'impulsion de choc ne doit pas être fort affaiblie pour que l'initiation dans la section sollicitée ne soit amenée à en souffrir.

2123. Mécanisme d'instauration des vitesses basses en gros diamètres.

La loi de variation de la dimension du noyau actif en fonction du diamètre de la charge n'est pas connue. Soit x le rayon du noyau et R celui de la charge. Faute d'avoir pu investiguer expérimentalement la question, on peut supposer que x/R décroît lorsque R prend des valeurs de plus en plus grandes. A partir du rayon R_n de la charge, le régime maximal de détonation étant atteint, la vitesse de détonation D_m s'établit à la valeur caractérisant à la fois le palier permanent de sélectivité et le domaine des diamètres moyens.

Suivant une théorie généralement admise [20], l'initiation dans les sections successives de la charge touchées par la détonation se déclenche dans le front de l'onde par microchocs (hot spots theory). Il s'agit d'un effet de compression brutale à l'endroit de points de contact intercrystallins, qui se muent en points chauds pour le sensibilisateur. Il faut donc dans le front de choc une densité d'énergie suffisante.

Le palier permanent de sélectivité définissant complètement la détonation, l'impulsion de choc dépend de la dimension du noyau actif et agit sur toute la tranche solide dans la section sollicitée. Si, comme on l'a supposé plus haut, x/R décroît dans le domaine des gros diamètres, on conçoit que l'impulsion spécifique reçue dans le noyau activable de la section sollicitée doive aller en diminuant parallèlement. Comme d'autre part, dans le domaine des diamètres moyens (cf. 2122), l'excédent d'impulsion sur le minimum nécessaire au maintien du régime maximal est relativement faible, il est possible de ne recueillir dans le noyau activable d'une charge de rayon supérieur à 40 mm, qu'une impulsion inférieure au minimum requis, d'où une baisse de régime. La cinétique de décomposition du sensibilisateur dans le front d'onde se ralentit à son départ. Dès que le phénomène se manifeste, toute augmentation subséquente de R l'accuse davantage. A un certain moment, la densité d'énergie dans le noyau activable de la section sollicitée peut être tellement diminuée que l'entretien d'une détonation n'est plus possible ; d'où raté de propagation.

Les vues ci-dessus évoquent un mécanisme capable de déclencher à la fois les phénomènes de la

baisse de régime et du raté de détonation constatés en gros diamètres. Nous ne les présentons évidemment que comme une hypothèse de travail pour des investigations expérimentales futures.

213. Vitesses de détonation en confinement.

Les diagrammes $D = f(1/\varnothing)$ montrant un palier permanent de sélectivité, nous font augurer le fait qu'en charge de 30 mm de diamètre par exemple, la vitesse de détonation en confinement sera proche de celle de la charge nue.

Nous nous sommes contentés de vérifier ce fait par quelques tirs de mesure au moyen de la méthode Dautriche, le corps confinant utilisé étant un tube d'acier de diamètre intérieur 31,5 mm et 5 mm d'épaisseur de paroi.

L'explosif C_1 en charge de 30 mm de diamètre donne :

- à l'air libre, 1470 m/s (moyenne de sept enregistrements) ;
- en confinement, 1560 m/s (moyenne de neuf enregistrements).

L'augmentation de vélocité due au confinement n'est donc que de 6 %.

Une telle constatation pourrait à première vue aussi bien être prise comme point de départ pour une étude fondamentale de la détonation parallèle à celle que nous avons développée.

214. Conclusions.

Nous avons montré que la détonation des explosifs à ions échangés se caractérise par un support énergétique réduit si l'on considère le potentiel disponible dans la formule de base. Par rapport au niveau d'énergie global, l'onde ne s'appuie pour son maintien que sur un niveau d'énergie partiel limité chimiquement et physiquement.

La limitation chimique trouve son fondement dans le fait que le système des économiseurs est constitué d'un comburant et de combustibles en molécules séparées et ne peut en conséquence être le siège que de réactions prenant cours à la surface des grains solides. La cinétique de ces réactions se règle par le taux de sensibilisateur liquide, ainsi que par la nature et le taux des combustibles solides placés en position privilégiée (additifs dispersés à la surface des grains salins).

La limitation physique résulte de la localisation des réactions à la surface des économiseurs salins, dont les noyaux se comportent dans l'onde comme des grains inertes opérant des soustractions de chaleur latente par conduction et compression. L'importance de l'effet refroidissant est liée à la grandeur

de la surface des noyaux considérés, partant à celle des constituants salins.

La mise en œuvre des limitations physique et chimique, en accentuant l'une et l'autre soit indépendamment soit concurremment, permet d'atteindre une haute sélectivité qui se manifeste par l'apparition du régime maximal de détonation dans le domaine des diamètres moyens (25 à 40 mm), domaine correspondant alors à un palier permanent de sélectivité, ainsi que nous l'avons appelé. Le palier de toute formule sélective se caractérise par une vitesse de détonation en rapport direct avec une valeur déterminée du niveau d'énergie partiel, réglable physiquement par appropriation granulométrique des constituants salins.

En définitive, nous pouvons classer comparative-ment les niveaux d'énergie partiels par simple repé-rage de la vitesse de détonation dans le palier per-manent de sélectivité et, inversement, nous pouvons fixer le niveau d'énergie partiel supportant l'onde en recourant au réglage adéquat de la vitesse en 30 mm de diamètre.

La figure 22 donne une vue d'ensemble des sché-mas relatifs à la détonation des diverses formules que nous avons expérimentées. On se rend compte que le passage de la sélectivité transitoire révélée par l'explosif A₁, à la sélectivité permanente qui caractérise A₂ et A₃ ainsi que les explosifs des grou-pes B et C, s'obtient par un abaissement approprié du niveau partiel d'énergie, décelable à une limita-tion de plus en plus stricte de la vitesse de détona-tion dans le palier. La sélectivité permanente propre-ment dite n'apparaît qu'en deçà d'une limite supé-rieure du niveau partiel, repérée par une vitesse de détonation en 30 mm de diamètre de l'ordre de 1700 m/s. Une zone de transition comprend les for-mules à sélectivité quasi permanente, parmi lesquel-les A_{1b}, explosif cependant fort sélectif en raison du fait que la détonation en 30 mm de diamètre est très voisine du régime maximal. Cette zone s'inscrit selon toute vraisemblance entre les niveaux partiels repérés par les vitesses de 1700 et 1900 m/s.

Remarque : Il est bien entendu que nos conclu-sions ne s'appliquent qu'au seul type de formules

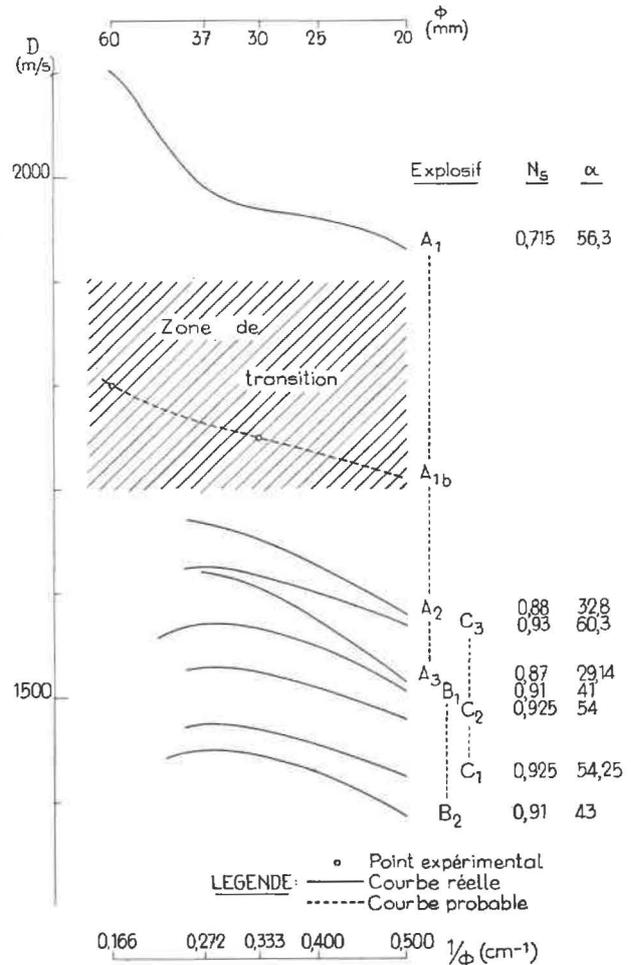


Fig. 22.

étudié, c'est-à-dire aux explosifs à ions échangés conçus pour atteindre à la haute sélectivité (cf. 2021). Elles ne doivent pas être étendues, par exemple, aux explosifs à ions échangés à plus de dix pour cent de nitroglycérine, car une formule à 12 % pourrait fort bien détoner à l'air libre, à une vitesse en 30 mm de diamètre comprise entre 1600 et 1700 m/s, et manifester néanmoins un fort relèvement du régime détonant dans les diamètres supérieurs (de même qu'en confinement).

(à suivre)

ANNEXE I

Surface spécifique des sels à ions échangés

La préparation granulométrique du chlorure et du nitrate alcalin se fait suivant un processus bien déterminé.

Le chlorure d'ammonium est toujours mis en œuvre dans une granulométrie relativement grossière, dont témoigne par exemple l'analyse suivante, établie au moyen des tamis normalisés de la série ASTM (tableau I).

TABLEAU I.

Numéro du tamis	Ouverture de maille (microns)	Refus % poids
40	420	0,2
50	297	0,4
60	250	2,8
70	210	11,6
80	179	8,7
100	149	13,5
120	125	9,0
140	105	17,3
170	88	5,5
200	74	12,2
230	62	5,8
270	53	5,8
325	44	2,0

Le passant au tamis 325 ne dépasse 5 % dans aucun cas. Il faut toutefois remarquer que la forme cristalline du chlorure (bâtonnets) se prête mal au classement sur tamis fins. Néanmoins, les répartitions granulométriques confirment généralement que ce sel se trouve en grains assez grossiers. La mesure de la surface spécifique par la méthode B E T (adsorption d'azote en couche monomoléculaire à la surface des cristaux) ne donne pas de résultats satisfaisants, car la tension de vapeur du chlorure d'ammonium n'est pas négligeable, éventuellement même à 0° C.

C'est pourquoi, compte tenu aussi du peu de finesse, nous nous contentons de l'analyse granulométrique et appliquons un calcul très approximatif de la surface spécifique, basé sur l'assimilation des grains à des sphères. On obtient ainsi un ordre de grandeur de 500 cm²/g.

Étant donné la teneur en chlorure de l'explosif, l'intervention de ce sel dans la surface spécifique calculée du couple salin se limite à 100 - 150 cm²/g.

Le nitrate alcalin est toujours mis en œuvre dans une granulométrie fine, obtenue de la façon sui-

vante : on mélange à du nitrate brut de livraison une proportion de nitrate fin produit par une opération bien déterminée de broyage au brut. On repère par tamisage le passant au tamis 120 et on ajuste la proportion de broyé de façon à régler le passant en question entre par exemple 45 et 50 %, 60 et 65 %, ou 80 et 85 %.

Le tableau II donne l'analyse granulométrique d'un nitrate de sodium dont le passant 120 se situe entre 60 et 65 %.

TABLEAU II.

Numéro du tamis	Refus % poids
40	0,7
50	5,1
60	6,0
70	8,6
80	4,5
100	5,4
120	6,5
140	6,2
170	2,3
200	6,0
230	3,2
270	5,3
325	3,9

Le passant 325 est important : plus de 35 %. Le repérage par tamis 120 laisse la possibilité d'un flottement assez large dans les fractions les plus fines, ainsi qu'on le constate par l'analyse de trois nitrates de potassium réglés chacun pour que leur passant 120 soit compris entre 80 et 85 % (tableau III).

Le passant 325 peut ainsi varier presque du simple au double. Ce sont là les cas extrêmes qui ont été repérés après de multiples essais.

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote (*) (dégazage à 100° C) effectuée sur les nitrates ci-dessus a donné pour le sel de sodium : 4,25 m²/g et pour les sels de potassium : 5,85 à 10,6 m²/g.

(*) Ces mesures ont été effectuées avec la gracieuse autorisation de Monsieur le Professeur Coeckelbergs, au laboratoire de chimie nucléaire de l'École Royale Militaire, par les soins de Monsieur le Docteur Crucq.

TABLEAU III.

Refus au tamis	40	0,7	0,9	0,9
»	50	1,3	1	1,7
»	60	2,3	2	2,4
»	70	5,9	5,9	5
»	80	2,8	2,6	3
»	100	5,8	4	3,2
»	120	1,8	2,5	2,2
»	140	5,1	4,8	3,3
»	170	2,3	1,6	1,2
»	200	6,7	4,9	3,6
»	230	7,4	1	2,6
»	270	18,7	17,4	9,2
»	325	8,8	12,3	4,5
Passant au tamis	325	30,6	37,5	55,8

Certains indices révèlent que ces sels doivent présenter une porosité fine assez élevée, responsable pour le principal des surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote.

Mais ces pores fins sont sans intérêt pour la pénétration de la nitroglycérine, dont la molécule a un volume de quelque $23 \cdot 10^{-24}$ cm³ et des dimensions de la chaîne carbonée d'une part, et de chaque chaîne nitrée, d'autre part, de l'ordre de 5,3 Å et 4,8 Å respectivement (contre $5,7 \cdot 10^{-24}$ cm³ et 1,09 Å pour la molécule d'azote gazeux). Ils sont d'ailleurs, préalablement à l'imprégnation par la nitroglycérine, colmatés par la poudre ultrafine des additifs hydrofuges (surfaces spécifiques de l'ordre de 100 m²/g).

Il eût certes été intéressant de mesurer les surfaces spécifiques des nitrates au moyen d'autres méthodes, ou même par la méthode BET en recourant à un gaz ayant des molécules de grosseur appropriée. Cela ne nous a pas été possible.

C'est pourquoi nous avons procédé de la façon suivante :

1°) Etant donné qu'un solide de densité 2, en grains sphériques, présente une surface spécifique de 0,1 - 1 - 10 ou 100 m²/g suivant que le diamètre moyen vaut 30 - 3 - 0,3 ou 0,03 microns, nous avons estimé que le diamètre moyen de 3 microns, correspondant à l'ordre de grandeur du mètre carré, était le plus vraisemblable pour le nitrate passant au tamis 325.

2°) Au refus sur tamis 325, nous avons appliqué le calcul conventionnel utilisé pour le chloruré, en retenant ainsi un diamètre moyen pour les particules de chaque fraction de tamisage et en assimilant ces dernières à des sphères.

En opérant de la sorte, on obtient des surfaces spécifiques calculées qui s'ordonnent de façon croissante d'abord suivant l'importance du passant 120 — c'est-à-dire selon la plus ou moins forte proportion de sel broyé — ensuite, de façon croissante également, parallèlement à l'importance du passant 325.

On obtient ainsi les surfaces ci-après :

- pour les explosifs A₁, A₂ et A₃,
SS = 3400 ± 400 cm²/g ;
- pour les explosifs B₁ et B₂,
SS = 4200 ± 400 cm²/g ;
- pour l'explosif C₁, SS = 5000 ± 500 cm²/g ;
- pour l'explosif C₂, SS = 3000 ± 400 cm²/g ;
- pour l'explosif C₃, SS = 2000 ± 400 cm²/g.

Ces chiffres n'ont en fait qu'une signification toute relative. Ils nous dispensent cependant, pour décrire une formule d'explosif, de nous référer, chaque fois à la préparation granulométrique des sels. Disons en bref que les valeurs données évoluent dans le même sens que la finesse du couple salin, sans prétendre à plus de précision.

ANNEXE II

*Vitesses de détonation
Obtention et traitement des résultats expérimentaux*

Pour chaque composition essayée ont été retenus les diamètres expérimentaux suivants : 10, 15, 20, 25, 37, 60 et/ou 90 mm, parfois aussi 30 mm.

Dans ce dernier diamètre, il s'est agi des cartouches industrielles sous enveloppe de papier, les plis aux extrémités des cartouches étant cependant éliminés par sectionnement des bouts perpendiculairement à l'axe, de façon à constituer une colonne explosive continue à la densité d'encartouchage voisine de 1,2 g/cm³.

En 10, 15, 20, 25 et 37 mm, la composition a été chargée manuellement dans des tubes préfabriqués en acétate de cellulose (feuilles pesant 280 g/m²), à une densité apparente de 1,2 aussi constante que possible.

Il en a été de même dans les gros diamètres de 60 et 90 mm, réalisés toutefois en tubes de carton servant dans l'industrie à l'encartouchage de la dynamite.

La mesure de la vitesse de détonation se fait au moyen d'un compteur électronique enregistrant le temps à une microseconde près, la mise en marche et l'arrêt du compteur étant déclenchés par le fonctionnement de sondes à court-circuit. La distance entre les deux sondes employées pour chaque tir est suivant le cas de 150, 200 ou 300 mm ; cette base de mesure est déterminée à un millimètre près. La base est toujours distante du détonateur amorçant la charge essayée d'au moins cinq fois le diamètre de la charge ; c'est ainsi que dans ce but les cartouches de 90 mm de diamètre ont 1 m de longueur.

Les charges sont tirées à l'air libre, suspendues à une baguette horizontale et placées à 30 cm au moins au-dessus du sol.

Compte tenu des temps enregistrés, l'erreur relative sur une mesure est de $\pm 2\%$, en supposant la densité apparente constante dans toute la charge.

Le résultat fourni par chaque tir est considéré comme une mesure de la vitesse de détonation faisant partie d'un groupe de mesures d'égale précision. Dès lors, la valeur la plus probable d'un groupe est la moyenne arithmétique \bar{D} des mesures faites. On calcule alors les écarts de chaque mesure par rapport à la moyenne, c'est-à-dire les résidus v , de façon à évaluer l'erreur quadratique moyenne de la moyenne arithmétique par la relation

$$\sigma_D^2 = \frac{[v \cdot v]}{n(n-1)},$$

n étant le nombre de mesures du groupe et $[v \cdot v]$ représentant, suivant la notation de Gauss, la somme des carrés des résidus. On retient ensuite la valeur $1,65 \sigma_D$, laquelle, d'après les tables de la fonction normale de Laplace, donne par rapport à la moyenne arithmétique \bar{D} une erreur absolue telle que la valeur vraie D de la vitesse de détonation recherchée ait neuf chances sur dix d'être comprise entre $\bar{D} - 1,65 \sigma_D$ et $\bar{D} + 1,65 \sigma_D$.

Exemple : Explosif A₁ tiré en 20 mm.

TABLEAU IV.

Mesures (m/s)	Moyenne (m/s)	Résidus v	Carrés v^2	$[v \cdot v]$	$n(n-1)$	σ^2	σ (m/s)	$1,65 \sigma$ (m/s)
1900	1937	37	1369	9656	$5 \times 4 = 20$	482,8	22	36
1966		29	841					
1983		46	2116					
1966		29	841					
1870		57	4489					

Il existe donc la probabilité 0,9 pour que A₁ ait en 20 mm de diamètre, à l'air libre, une vitesse de détonation comprise entre 1901 et 1973 m/s.

Pour chaque composition, les résultats se dégageant des mesures sont reportés sur un diagramme de D en fonction de l'inverse du diamètre $1/\varnothing$. A

chaque abscisse expérimentale, on distingue d'une part les mesures individuelles (cercles noirs de 0,5 mm de rayon), d'autre part la moyenne arithmétique (circonférence de 1 mm de rayon) et l'écart $\pm 1,65 \sigma$ à la moyenne, représenté par deux traits horizontaux de 4 mm de longueur. On trace alors

à l'estime la courbe la plus probable donnant la variation de D en fonction de $1/\phi$.

Chaque diagramme donne ainsi, pour tout diamètre, la valeur la plus probable de la vitesse de détonation.

De l'ensemble des tracés, on peut estimer que la supposition des mesures d'égale précision est légitime grâce au soin qui a été apporté notamment au chargement à densité apparente constante (*).

La précision est la meilleure dans le domaine des diamètres compris entre 20 et 37 mm, c'est-à-dire celui qui, précisément, est à la base des interprétations principales des diagrammes et comprend les calibres d'intérêt industriel.

(*) Nous sommes redevables de ce soin à Monsieur G. Van Roy, technicien au Centre de Recherches scientifiques et techniques pour l'Industrie des Produits explosifs.

ANNEXE III

Application de la théorie de la zone de réaction variable à l'explosif A_1 .

L'élément de base pour l'application de la théorie est le diagramme, établi expérimentalement, de la vitesse de détonation D (m/s) en fonction du rayon R (cm) de la charge explosant à l'air libre (cf. courbe a de la figure 5).

Le premier rayon critique $R_c = 0,4$ cm, aussi déterminé expérimentalement, est le rayon minimal que doit avoir une colonne explosive de composition A_1 à la densité apparente $1,2$ g/cm³, pour pouvoir détoner à l'air libre. Pour des rayons inférieurs à R_c , les pertes latérales d'énergie sont relativement trop importantes et ne permettent pas l'entretien d'une onde de détonation.

L'application de la théorie fait apparaître un second rayon critique R_s , supérieur à R_c et à partir duquel les pertes latérales, en ce qui concerne l'énergie libérée dans l'onde par le sensibilisateur, deviennent négligeables.

Lorsque le rayon R de la charge varie entre R_c et R_s , la vitesse de détonation à l'air libre D augmente de D_c à D_s , de même que le temps de réaction t passe de t_c à t_s . Pour les valeurs de R supérieures à R_s , D augmente encore au-delà de D_s , jusqu'à une valeur maximale D_m atteinte pour le rayon R_u . Tout accroissement de R à partir de R_u ne se traduit plus dans une augmentation de la vitesse ni du temps de réaction, de sorte que, dès le rayon R_u , les pertes latérales sont également devenues négligeables en ce qui concerne l'énergie pouvant être libérée dans l'onde par les économiseurs.

En désignant par Q_e la chaleur de détonation effective, c'est-à-dire celle utilisée au passage de la détonation pour supporter énergétiquement l'onde, il existe une relation suivant laquelle D est propor-

TABLEAU V.

R	0,4	0,5	0,75	1	1,25	1,50	1,85	3	4,5	∞
D	1515	1595	1815	1930	1960	1970	1990	2100	2200	2275
$(D/D_m)^2$	0,443	0,49	0,635	0,72	0,74	0,75	0,765	0,85	0,935	1
$R - R_c$	0	0,1	0,35	0,6	0,85	1,1	1,45	2,6	4,1	∞
$(R - R_c)/0,75 D$	0	0,835	2,57	4,14	5,78	7,45	9,7	16,5	24,85	∞

Le point de cassure apparaissant dans les diagrammes de $(D/D_m)^2$ correspond à D_s (cf. lignes b et c de la figure 5).

On a dans le cas présent :

$$\begin{aligned}
 (D_s/D_m)^2 &= 0,715 & D_s/D_m &= 0,845 & D_s &= 1925 \text{ m/s} \\
 (R_s - R_c)/0,75 \times 1925 &= 3,6 & R_s - R_c &= 0,518 & R_s &= 0,918 \text{ cm} \\
 (R_u - R_c)/0,75 \times 2275 &= 29,3 & R_u - R_c &= 5 & R_u &= 5,4 \text{ cm}
 \end{aligned}$$

tionnelle à la racine carrée de Q_e . Si, lorsque D subit des variations, c'est-à-dire en fait dans le domaine de l'onde de détonation non idéale, $N = Q_e/Q_m$ est la fraction de chaleur utilisée au passage de la détonation, la loi de proportionnalité s'écrit : $N = Q_e/Q_m = (D/D_m)^2$.

Grâce à la théorie de la zone de réaction variable [7, 10, 11], appliquée aux explosifs à ions échangés dans l'hypothèse où la vitesse du son dans les produits de la détonation est égale à $0,75 D$, on peut établir les relations linéaires qui existent entre N et t , d'une part, lorsque t croît de t_c à t_s et N de N_c à N_s , d'autre part, dans l'intervalle t_s à t_m où N varie de N_s à $N_m = 1$.

Remarquons qu'au second temps critique de réaction t_s , tout le sensibilisateur, accompagné d'une partie des économiseurs qui réagissent dans l'onde, a achevé sa réaction, tandis que pendant le délai restant, soit de t_s à t_m , il ne s'agit plus que d'un apport énergétique dans l'onde dû aux seuls économiseurs.

L'application de la théorie de la zone de réaction variable, en l'occurrence à l'explosif A_1 , comporte d'abord l'établissement du diagramme de $(D/D_m)^2$ en fonction de $(R - R_c)/0,75 D$, grâce aux résultats numériques repris au tableau V.

On calcule ensuite les valeurs de $(D/D_s)^2$ pour les abscisses expérimentales $(R - R_c)/0,75 D$ inférieures à $3,6$ microsecondes.

On a (tableau VI) :

TABLEAU VI.

$(D/D_s)^2$	0,62	0,685	0,89	1
$(R - R_c)/0,75 D$	0	0,835	2,57	3,6

La comparaison des expressions analytiques de l'ordonnée à l'origine et du coefficient angulaire de la droite $(D/D_s)^2 = f(R - R_c/0,75 D)$ avec les valeurs respectives donne (cf. ligne d de la figure 5) :

$$t_c/t_s = 0,62 \quad 1/t_s = 0,38/3,6$$

d'où

$$t_s = 9,47 \text{ microsecondes et } t_c = 5,87 \text{ microsecondes.}$$

Il convient ensuite d'établir le diagramme de $(D/D_m)^2$ en fonction de $(R - R_s)/0,75 D$, grâce aux valeurs du tableau VII.

TABLEAU VII.

$R - R_s$	0	0,082	0,332	0,582	0,932	2,082	3,582	4,482
$(R - R_s)/0,75 D$	0	0,567	2,26	3,94	6,24	13,23	21,7	26,25
$(D/D_m)^2$	0,715	0,72	0,74	0,75	0,765	0,85	0,935	1

Comme précédemment, la comparaison des expressions analytiques aux valeurs numériques donne (cf. ligne e de la figure 5) :

$$t_s + \alpha/t_m + \alpha = 0,715 \quad 1/t_m + \alpha = 0,285/26,25$$

d'où

$$\alpha = 56,3 \text{ microsecondes et } t_m = 35,7 \text{ microsecondes.}$$

En représentant par N , comme dit plus haut, la fraction de chaleur utilisée au passage de la détonation, N valant 1 au régime maximal, nous pou-

vons dresser le diagramme final de la variation de N en fonction du temps de réaction (cf. ligne f de la figure 5).

Sur ce graphique, pour tout régime stable de détonation, on peut lire la valeur relative de l'énergie supportant l'onde, et distinguer dans cette valeur la part que peuvent fournir les constituants solides de l'explosif dans les délais supérieurs au temps de réaction du sensibilisateur.

On voit apparaître le coefficient α : plus ce dernier est élevé, plus les sels sont difficilement entraînés dans la détonation considérée.

ANNEXE IV

Explosif A₂

Le procédé est identique à celui appliqué aux résultats expérimentaux de l'explosif A₁ (cf. annexe III).

Nous ne reproduisons que les tableaux et calculs numériques :

TABLEAU VIII.

R	0,4	0,5	0,75	1	1,25	1,50	1,85	2
D	1300	1360	1510	1580	1625	1645	1665	1670
(D/D _m) ²	0,605	0,662	0,818	0,804	0,945	0,97	0,992	1
R - R _c	0	0,1	0,35	0,6	0,85	1,1	1,45	1,6
(R - R _c)/0,75 D	0	0,08	3,09	5,06	6,98	8,92	11,6	12,77

$$\begin{aligned}
 (D_s/D_m)^2 &= 0,88 & D_s/D_m &= 0,938 & D_s &= 1567 \text{ m/s} \\
 (R_s - R_c)/0,75 \times 1567 &= 4 & R_s - R_c &= 0,47 & R_s &= 0,87 \text{ cm} \\
 (R_u - R_c)/0,75 \times 1670 &= 10 & R_u - R_c &= 1,25 & R_u &= 1,65 \text{ cm}
 \end{aligned}$$

(D/D _s) ²	0,69	0,753	0,93	1
(R - R _c)/0,75 D	0	0,98	3,09	4

$$\begin{aligned}
 t_c/t_s &= 0,69 & 1/t_s &= 0,31/4 \\
 t_s &= 12,9 \text{ microsecondes} \\
 t_c &= 8,9 \text{ microsecondes}
 \end{aligned}$$



R - R _s	0	0,13	0,38	0,63	0,98	1,13
(R - R _s)/0,75 D	0	1,095	3,12	5,1	7,84	9,02
(D/D _m) ²	0,88	0,894	0,945	0,97	0,992	1

$$\begin{aligned}
 t_a + \alpha/t_m + \alpha &= 0,88 & 1/t_m + \alpha &= 0,12/6,22 \\
 \alpha &= 32,8 \text{ microsecondes} \\
 t_m &= 19,2 \text{ microsecondes}
 \end{aligned}$$

ANNEXE V

Explosif A₃

TABLEAU IX.

R	0,4	0,5	0,75	1	1,25	1,50	1,85
D	1135	1215	1415	1515	1575	1605	1620
$(D/D_m)^2$	0,49	0,56	0,762	0,875	0,94	0,98	1
$R - R_c$	0	0,1	0,35	0,6	0,85	1,1	1,45
$(R - R_c)/0,75 D$	0	1,1	3,3	5,28	7,2	9,14	11,93

$$\begin{aligned}
 (D_s/D_m)^2 &= 0,87 & D_s/D_m &= 0,933 & D_s &= 1510 \text{ m/s} \\
 (R_s - R_c)/0,75 \times 1510 &= 4,7 & R_s - R_c &= 0,532 & R_s &= 0,932 \text{ cm} \\
 (R_u - R_c)/0,75 \times 1620 &= 9,65 & R_u - R_c &= 1,17 & R_u &= 1,57 \text{ cm}
 \end{aligned}$$

$(D/D_s)^2$	0,563	0,647	0,877	1
$(R - R_c)/0,75 D$	0	1,1	3,3	4,7

$$t_c/t_s = 0,563 \quad 1/t_s = 0,437/4,7$$

$$t_s = 10,76 \text{ microsecondes}$$

$$t_c = 6,06 \text{ microsecondes}$$

$R - R_s$	0	0,068	0,318	0,568	0,638	0,918
$(R - R_s)/0,75 D$	0	0,53	2,7	4,72	5,96	7,59
$(D/D_m)^2$	0,87	0,875	0,94	0,98	1	1

$$t_s + \alpha/t_m + \alpha = 0,87 \quad 1/t_m + \alpha = 0,13/5,96$$

$$\alpha = 29,14 \text{ microsecondes}$$

$$t_m = 16,66 \text{ microsecondes}$$

ANNEXE VI

Explosif B₁

TABLEAU X

R	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,85
D	1115	1273	1430	1507	1550	1565	1570
(D/D _m) ²	0,503	0,657	0,83	0,92	0,973	0,992	1
R - R _c	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,6
(R - R _c)/0,75 D	0	2,62	4,66	6,63	8,6	10,65	13,57

$$\begin{aligned}
 (D_s/D_m)^2 &= 0,91 & D_s/D_m &= 0,954 & D_s &= 1500 \text{ m/s} \\
 (R_s - R_c)/0,75 \times 1500 &= 5,6 & R_s - R_c &= 6,3 & R_s &= 0,88 \text{ cm} \\
 (R_u - R_c)/0,75 \times 1570 &= 10,6 & R_u - R_c &= 1,25 & R_u &= 1,5 \text{ cm}
 \end{aligned}$$

(D/D _s) ²	0,55	0,72	0,91	1
(R - R _c)/0,75 D	0	2,62	4,66	5,6

$$\begin{aligned}
 t_c/t_s &= 0,55 & 1/t_s &= 0,45/5,6 \\
 t_s &= 12,4 \text{ microsecondes} \\
 t_c &= 6,85 \text{ microsecondes}
 \end{aligned}$$

R - R _s	0	0,12	0,37	0,62	0,97
(R - R _s)/0,75 D	0	1,06	3,18	5,28	8,23
(D/D _m) ²	0,91	0,92	0,973	1	1

$$\begin{aligned}
 t_s + \alpha/t_m + \alpha &= 0,91 & 1/t_m + \alpha &= 0,09/5,28 \\
 \alpha &= 41 \text{ microsecondes} \\
 t_m &= 17,7 \text{ microsecondes}
 \end{aligned}$$

ANNEXE VII

Explosif B₂

TABLEAU XI.

R	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,85
D	1000	1153	1310	1387	1430	1445	1450
$(D/D_m)^2$	0,475	0,632	0,815	0,913	0,97	0,99	1
$R - R_c$	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,6
$(R - R_c)/0,75 D$	0	2,89	5,08	7,2	9,32	11,53	14,7

$$\begin{aligned}
 (D_s/D_m)^2 &= 0,91 & D_s/D_m &= 0,954 & D_s &= 1385 \text{ m/s} \\
 (R_s - R_c)/0,75 \times 1385 &= 6,25 & R_s - R_c &= 0,65 & R_s &= 0,9 \text{ cm} \\
 (R_u - R_c)/0,75 \times 1450 &= 11,5 & R_u - R_c &= 1,25 & R_u &= 1,5 \text{ cm}
 \end{aligned}$$

$(D/D_s)^2$	0,52	0,692	0,893	1
$(R - R_c)/0,75 D$	0	2,89	5,08	6,25

$$t_c/t_s = 0,52 \quad 1/t_s = 0,48/6,25$$

$$\begin{aligned}
 t_s &= 13 \text{ microsecondes} \\
 t_c &= 6,76 \text{ microsecondes}
 \end{aligned}$$

$R - R_s$	0	0,1	0,35	0,6	0,95
$(R - R_s)/0,75 D$	0	0,852	3,27	5,53	8,73
$(D/D_m)^2$	0,91	0,913	0,97	1	1

$$t_s + \alpha/t_m + \alpha = 0,91 \quad 1/t_m + \alpha = 0,09/5,53$$

$$\begin{aligned}
 \alpha &= 43 \text{ microsecondes} \\
 t_m &= 18,5 \text{ microsecondes}
 \end{aligned}$$

ANNEXE VIII

Explosif C₁

TABLEAU XII.

R	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,85
D	1100	1230	1360	1425	1455	1470	1475
(D/D _m) ²	0,556	0,695	0,85	0,93	0,97	0,99	1
R - R _c	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,6
(R - R _c)/0,75 D	0	2,71	4,9	7,02	9,16	11,33	14,46

$$\begin{aligned}
 (D_s/D_m)^2 &= 0,925 & D_s/D_m &= 0,962 & D_s &= 1420 \text{ m/s} \\
 (R_s - R_c)/0,75 \times 1420 &= 6,1 & R_s - R_c &= 0,65 & R_s &= 0,9 \text{ cm} \\
 (R_u - R_c)/0,75 \times 1475 &= 11,5 & R_u - R_c &= 1,272 & R_u &= 1,522 \text{ cm}
 \end{aligned}$$

(D/D _s) ²	0,6	0,75	0,917	1
(R - R _c)/0,75 D	0	2,71	4,9	6,1

$$\begin{aligned}
 t_c/t_s &= 0,6 & 1/t_s &= 0,4/6,1 \\
 t_s &= 15,25 \text{ microsecondes} \\
 t_c &= 9,15 \text{ microsecondes}
 \end{aligned}$$

R - R _s	0	0,1	0,35	0,6	0,622	0,95
(R - R _s)/0,75 D	0	0,935	3,21	5,44	5,63	8,59
(D/D _m) ²	0,925	0,93	0,97	0,99	1	1

$$\begin{aligned}
 t_s + \alpha/t_m + \alpha &= 0,925 & 1/t_m + \alpha &= 0,075/5,63 \\
 \alpha &= 54,25 \text{ microsecondes} \\
 t_m &= 20,75 \text{ microsecondes}
 \end{aligned}$$

ANNEXE IX

Explosif C₂

TABLEAU XIII.

R	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,85
D	1160	1285	1415	1480	1510	1525	1530
$(D/D_m)^2$	0,575	0,705	0,855	0,935	0,97	0,99	1
$R - R_c$	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,6
$(R - R_c)/0,75 D$	0	2,59	4,71	6,76	8,82	10,93	13,95

$$\begin{aligned}
 (D_s/D_m)^2 &= 0,925 & D_s/D_m &= 0,962 & D_s &= 1470 \text{ m/s} \\
 (R_s - R_c)/0,75 \times 1470 &= 5,85 & R_s - R_c &= 0,647 & R_s &= 0,9 \text{ cm} \\
 (R_u - R_c)/0,75 \times 1530 &= 11,5 & R_u - R_c &= 1,297 & R_u &= 1,55 \text{ cm}
 \end{aligned}$$

$(D/D_s)^2$	0,622	0,763	0,925	1
$(R - R_c)/0,75 D$	0	2,59	4,71	5,85

$$t_c/t_s = 0,622 \quad 1/t_s = 0,378/5,85$$

$$t_s = 15,46 \text{ microsecondes}$$

$$t_c = 9,62 \text{ microsecondes}$$

$R - R_s$	0	0,1	0,35	0,6	0,647	0,95
$(R - R_s)/0,75 D$	0	0,9	3,09	5,24	5,63	8,27
$(D/D_m)^2$	0,925	0,935	0,97	0,99	1	1

$$t_s + \alpha/t_m + \alpha = 0,925 \quad 1/t_m + \alpha = 0,075/5,63$$

$$\alpha = 54 \text{ microsecondes}$$

$$t_m = 21 \text{ microsecondes}$$

ANNEXE X

Explosif C_s

TABLEAU XIV.

R	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,85
D	1235	1375	1505	1570	1600	1615	1620
(D/D _m) ²	0,58	0,72	0,865	0,938	0,975	0,99	1
R - R _c	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,6
(R - R _c)/0,75 D	0	2,42	4,43	6,37	8,33	10,32	13,16

$$\begin{aligned}
 (D_s/D_m)^2 &= 0,93 & D_s/D_m &= 0,965 & D_s &= 1565 \text{ m/s} \\
 (R_s - R_c)/0,75 \times 1565 &= 5,3 & R_s - R_c &= 0,622 & R_s &= 0,872 \text{ cm} \\
 (R_u - R_c)/0,75 \times 1620 &= 10,7 & R_u - R_c &= 1,3 & R_u &= 1,55 \text{ cm}
 \end{aligned}$$

(D/D _s) ²	0,62	0,77	0,923	1
(R - R _c)/0,75 D	0	2,42	4,43	5,3

$$t_c/t_s = 0,62 \quad 1/t_s = 0,38/5,3$$

$$\begin{aligned}
 t_s &= 13,95 \text{ microsecondes} \\
 t_c &= 8,65 \text{ microsecondes}
 \end{aligned}$$

R - R _s	0	0,128	0,378	0,628	0,678	0,978
(R - R _s)/0,75 D	0	1,085	3,15	5,18	5,58	8,05
(D/D _m) ²	0,93	0,938	0,975	0,99	1	1

$$t_s + \alpha/t_m + \alpha = 0,93 \quad 1/t_m + \alpha = 0,07/5,58$$

$$\begin{aligned}
 \alpha &= 60,3 \text{ microsecondes} \\
 t_m &= 19,5 \text{ microsecondes}
 \end{aligned}$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] KUHN G. — Etudes énergétiques comparatives d'explosifs, tenant compte de la sûreté anti-grisou — **XXVII^e Congrès international de Chimie industrielle**, Bruxelles 1954.
- [2] MALLARD E. — Rapports de la Commission des substances explosives sur l'étude des questions relatives à l'emploi des explosifs en présence du grisou — **Mémorial des Poudres et Salpêtres**, 1888, 2, 355.
- [3] AHRENS H. — Beziehung zwischen der Schlagwetter-sicherheit der Sprengstoffe und dem Detonations-yorgang — **Sixième Conférence Internationale des Directeurs de Stations d'Essais**, 1950.
- [4] AHRENS H. — Wettersprengstoffe in detonations-physikalischer Betrachtung — **Nobel Hefte**, 1953, 19, 1.
- [5] AHRENS H. — L'importance du comportement sélectif de l'onde de détonation dans le domaine des explosifs de sûreté — **XXVII^e Congrès international de Chimie industrielle**, Bruxelles 1954.
- [6] COPP J.L. & UBBELOHDE A.R. — Physico-chemical processes occurring at high pressures and temperatures. Part I. Interaction between trinitrotoluene and ammoniumnitrate — **Trans. Faraday Soc.**, 1948, 44, 646.
- [7] HINO K. & HASEGAWA S. — The theory of the variable reaction zones in the detonation of industrial explosives — **Journ. Industrial Explosives Soc. Japan**, 1958, 19, 1.
- [8] KUHN G. & KAUFER H. — Die theoretische Erfassung der praktischen Leistung und des Wirkungs-mechanismus von Sprengstoffen — **Nobel Hefte**, 1956, 22, 71.
- [9] KUHN G. & ROTH J.F. — Reaktionskinetische Beziehungen bei den Systemen Ammonsalpeter - Steinsalz und Natronsalpeter - Ammonchlorid in Wettersprengstoffen — **Nobel Hefte**, 1954, 20, 81.
- [10] HINO K. — Theory of relations between the detonation velocity of solid explosives and the thickness of cases or the diameter of the charges — **Journ. Industrial Explosives Soc. Japan**, 1958, 19, 169.
- [11] HINO K. & HASEGAWA S. — Theory of the variable reaction zones in the detonation of solid explosives — **XXXI^e Congrès international de Chimie industrielle**, Liège 1958.
- [12] JONES H. — A theory of the dependance of the rate of detonation of solid explosives on the diameter of the charge — **Proc. Roy. Soc.**, 1947, A 189, 415.
- [13] EYRING H. et alii. — The stability of detonation — **Chem. Reviews**, 1949, 45, 69.
- [14] TAYLOR W. — Le contrôle de la détonation dans les explosifs solides par variation physique de la composition — **XXVII^e Congrès international de Chimie industrielle**, Bruxelles 1954.
- [15] KUHN G. & KAUFER H. — Ueber die Beeinflussung der reaktionskinetischen Geschehens bei Sprengstoffen durch Behandlung von Kristalloberflächen mit oberflächenaktiven Stoffen — **Nobel Hefte**, 1954, 20, 97.
- [16] BERGER J. & VIARD J. — Physique des explosifs solides (Titre IV - La détonation des explosifs solides) — **Dunod**, Paris 1962.
- [17] COPP J.L. & UBBELOHDE A.R. — Physico-chemical processes occurring at high pressures and temperatures. Part II. The effect of « inert » components on detonation — **Trans. Faraday Soc.**, 1948, 44, 658.
- [18] SINABELL J. — Detonationsschwindigkeit und Detonationsspuren von dünnen Sprengstoffschichten — **Explosivstoffe**, 1961, 9, 121.
- [19] ROTH J.F. — Versuche mit einem Stosspendel zur Aufklärung des Detonationsablaufes bei Wettersprengstoffen — **Nobel Hefte**, 1957, 23, 38.
- [20] BOWDEN F.P. & YOFFE A.D. — The initiation and growth of explosion in liquids and solids — **Cambridge University Press**, Londres, 1952.