Université Paris Nanterre

200 av. de la République
92001 Nanterre Cedex
www.parisnanterre.fr

Membre de l'université Paris Lumières

École doctorale 139 :
Connaissance, langage, modélisation
Laboratoire d'énergie mécanique
électromagnétisme

MIRJANA MILANOVIC

Contribution à l'étude de la réaction sodium-eau. Application à la télédétection de l'hydrogène

Thèse présentée et soutenue publiquement le 09/10/2020
en vue de l'obtention du doctorat en Énergétique, génie des procédés de l'Université Paris Nanterre
sous la direction de Mme Géraldine Guida (Université Paris Nanterre)
et de M. Philipe HERVE(encadrant)

Rapporteur :	M. Laurent Catoire	ENSTA Paris, Institut Polytechnique de Paris
Rapporteur :	M. Hassen Beji	Professeur, Université de Picardie Jules Verne, Amiens
Membre du jury :	M.Yannick Bailly	Professeur, Université de Franche-Comté
Membre du jury :	M.David Ramel	MCF , Université de Franche-Comté

Université PARIS NANTERRE

THÈSE DE DOCTORAT

SPÉCIALITÉ : ÉNERGÉTIQUE ET GÉNIE DES PROCÉDÉS

Présentée par

Mirjana MILANOVIC

Contribution à l'étude de la réaction sodium-eau. Application à la télédétection de l'hydrogène

Soutenue le 9 octobre 2020

DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

Pr.	Laurent CATOIRE	Rapporteur	ENSTA ParisTech
Pr.	Hassen BEJI	Rapporteur	Université de Picardie Jules Verne
Pr.	Yannick BAILLY	Examinateur	Université de Franche-Comté
MCf.	David RAMEL	Examinateur	Université de Franche-Comté
MCf.	Géraldine GUIDA	Directrice	Université Paris Nanterre
Pr.	Phillipe HERVE	Encadrant	Université Paris Nanterre

Résumé

Le fil conducteur de ce travail a porté sur les problèmes de sécurité des installations énergétiques qu'elles soient nucléaires comme la filière neutrons rapides qui utilise le sodium comme fluide caloporteur ou pour l'hydrogène comme moyen de stockage des énergies renouvelables. On s'est d'abord intéressé dans le cadre d'une étude expérimentale et de modélisation entreprise avec le CEA Cadarache à comprendre le mécanisme mal connu de la réaction sodium-eau à partir de la détermination des champs de température et de concentration dans l'immersion dans un volume d'eau d'une boule de sodium. Les gaz dégagés sont la vapeur d'eau, la vapeur de sodium,l'hydrogène et le radical OH° .Nous avons montré que la cinétique de réaction caractérisée par un temps assez long de latence que nous avons modélisé, progresse comme la pression de vapeur du sodium solide puis liquide jusquà atteindre 250°C où se produit une désagrégation puis la déflagration qui est peut être du type de Coulomb. La température des effluents plafonne alors à 1400°C.
Dans une deuxième partie nous avons utilisé les développements que nous avions faits précédemment à la télédétection par effet Raman de l'hydrogène. La télédétection de ce gaz inodore et incolore est une des conditions au développement de l'hydrogène « combustible du futur ». Avec le laser picoseconde utlisé, et bien que l'effet Raman soit paticulièrement faible, nous pouvons déterminer la concentration d'une fuite et aussi ce qui est original la température d'une flamme à des distances atteignant la centaine de mètres.

Les mots clés : combustion, sodium, énergétique, hydrogène, Raman, stockage, énergie…

Abstract

The common thread of this work has been the safety problems of energy installations, whether they are nuclear, such as the fast neutron channel that uses sodium as a heat transfer fluid, or for hydrogen as a storage medium for renewable energies. An experimental and modelling study undertaken with CEA Cadarache first focused on understanding the poorly understood mechanism of the sodium-water reaction based on the determination of temperature and concentration fields in the immersion of a sodium ball in a volume of water. We have shown that the reaction kinetics characterized by a fairly long latency time, which we have modeled, progresses like the vapour pressure of solid and then liquid sodium until it reaches 250°C, where disintegration occurs and then the blast, which may be of the Coulomb type. The temperature of the effluent then peaks at 1400°C.

In a second part we used the developments we had previously made in the remote sensing of hydrogen by the Raman effect. The remote detection of this odorless and colorless gas is one of the conditions for the development of hydrogen, the "fuel of the future". With the picosecond laser used, and although the Raman effect is particularly weak, we can determine the concentration of a leak and also what is original the temperature of a flame at distances up to a hundred meters.

Keywords : combustion, sodium, energy, hydrogen, Raman, storage, energy…

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Énergie, Mécanique et Electromagnétisme (LEME) de l'Université Paris Nanterre sur le site de Ville d'Avray dans le cadre d'une convention avec la société LASUR.

Je tiens en premier lieu à remercier Mme Géraldine GUIDA, ma directrice de thèse pour avoir accepté d'encadrer ce travail de recherche et pour ses précieux conseils.

Toute ma gratitude va au Professeur Philippe HERVÉ. Il m'a fait embaucher en tant qu'ingénieur de recherches par la société LASUR qui avait une convention de recherche avec le CEA. C'est ainsi que j'ai eu la possibilité de faire ce travail de recherche. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour cette opportunité et pour avoir encadré ces travaux de recherche. Son optimisme quotidien fut une aide indispensable. Il a énormément contribué à ce que ma thèse se déroule dans d'excellentes conditions scientifiques.

Mes remerciements vont également vers Messieurs les Professeurs Laurent CATOIRE Directeur du centre de chimie et procédés à l'ENSTA et Hassen BEJI Directeur du laboratoire des technologies innovantes de l'Université d'Amiens pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail de thèse.

Ma reconnaissance va aussi au Professeur Yannick BAILLY et à David RAMEL MCF de l'Université de Besançon laboratoire CNRS FEMTO, pour leurs conseils au cours de ces travaux ainsi que pour le matériel de laboratoire qu'ils m'ont permis d'utiliser et enfin d'avoir bien voulu faire partie de mon jury de thèse.

Ce travail a été fait en collaboration avec le CEA Cadarache et le laboratoire LTPS, dirigé par M.BEAUCHAMP qui a contribué à la bonne mise en oeuvre de toutes les actions à Cadarache. Une pensée particulière à Lucas DAVID qui a effectué au CEA sa thèse sur ce sujet, pour sa contribution aux expériences et à nos échanges quotidiens.

J'adresse également un grand merci à l'ensemble des doctorants et collaborateurs du LEME pour la bonne ambiance existante, leur aide, leur sympathie et les diverses discussions très intéressantes sur leurs sujets de thèse.

Je n'oublie pas l'ensemble des techniciens du site de Ville d'Avray pour leur aide et en particulier, M Maurice TORDJMAN et M Yvon COSSIC qui ont participé à la bonne avancée de mon travail.

Enfin mes remerciements vont à ma famille, mes enfants et mon mari pour leur soutien, leur générosité et leurs encouragements qui m'ont permis de rester concentrée sur mon sujet de recherche.

Table des matières

INTRODUCTION 1

PREAMBULE A L'ETUDE : PRESENTATION DE LAVINO AVANT NOTRE PARTICIPATION 4

CHAPITRE 1. STRUCTURE ET PROPRIETES DU SODIUM 6

INTRODUCTION 7
1.1. STRUCTURE ATOMIQUE 7
1.1.1. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES 8
1.1.2. REACTION ENTRE LA VAPEUR SATURANTE DU SODIUM ET L'EAU LIQUIDE 11
1.1.2.1. PRESSION DE VAPEUR DU SODIUM SOLIDE 11
1.1.2.2. PRESSION DE VAPEUR DU SODIUM LIQUIDE 12
1.1.3. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES 12
1.2. BILAN THERMIQUE 13
1.2.1. QUANTITES DE CHALEUR 13
1.3. REMARQUES 21

CHAPITRE 2. VISUALISATION, EXPERIMENTATION 22

2.1. VISUALISATION 23
2.1.1. EFFETS OPTIQUES DUS AUX DIOPTRES GAZ-SOLIDE OU GAZ- LIQUIDE 23
2.1.1.1. CONTRASTE DE PHASE 24
2.1.1.2. STRIOSCOPIE 26
2.1.1.3. OMBROSCOPIE 27
2.1.2. CHOIX DES DISPOSITIFS DE VISUALISATION POUR LAVINO 28
2.1.2.1. DEGAGEMENT DES BULLES 28
2.1.2.2. OBSERVATION DU DIAMETRE DE LA BOULE 29
2.1.2.3. EXPLOSIONS DE COULOMB 30
2.2. TEMPERATURE DE LA SURFACE DU SODIUM 31
2.2.1. RESULTATS BRUTS SUR LA TEMPERATURE DE SURFACE 34
2.3. RESULTATS ETALONNES 36
2.4. MESURE DE NA VAPEUR 38
2.4.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX 39
2.4.1.1. REPRESENTATION LOGARITHMIQUE 40
2.4.1.2. CALCUL DU FLUX DE PHOTONS EMIS 42
2.4.1.3. RECHERCHE D'UNE LOI DE COMBUSTION GENERALE 44
2.4.1.4. SEPARATION DES PHASES SOLIDE ET LIQUIDE 44
2.4.1.4.1. COMBUSTION SODIUM SOLIDE 46
2.4.1.4.2. COMBUSTION AU PALIER DE FUSION 47
2.4.1.4.3. COMBUSTION SODIUM LIQUIDE 47

2.4.1.4.4. Flux de convection 48
2.4.1.5. Point de vue thermodynamique 48
2.5. Radical OH° 49
2.5.1. Mesure de photons a λ=310nm 49
2.6. Temperature au centre de la boule de sodium 51
2.6.1. Resultats avant la deflagration 51
2.6.2. Calcul du flux de conduction 54
2.6.3. Conclusion 54
2.6.4. Synthese des mesures par thermocouple 55
2.7. Mesure de la pression 57
2.8. Gaz H2O 60
2.8.1. Proprietes geometriques 60
2.8.2. Moment dipolaire 61
2.8.3. Vibrations 61
2.8.4. Structure rotationnelle des bandes de vibration 61
2.8.5. Intensite d'absorption des raies 63
2.8.5.1. Loi de distribution de Boltzmann 63
2.8.5.2. Coefficient d'Einstein 64
2.8.5.3. Expression de l'intensite d'absorption 66
2.8.5.4. Profils des raies 66
2.8.5.5. Profil de Voigt 67
2.8.6. Bases de donnees spectroscopiques 68
2.8.6.1. HITRAN 68
2.8.6.2. HITEMP 68
2.8.6.3. Simulation 69
2.9. H_2O Vapeur 75
2.9.1. Methode d'acquisition des spectres d'emission de H_2O 76
2.9.2. Simulation de l'Experience LAVINO 79
2.9.3. Resultats en spectrometrie 82
2.9.3.1. Domaine de longueur d'onde autour de la raie de la vapeur du Sodium a λ = 589 nm 82
2.9.3.2. Domaine de longueur d'onde de 700 nm a 1000 nm 84
2.10. Mesure du coefficient de convection sodium-eau a partir de 100°C 87
3.1. Calcul des flux pendant la combustion 91
3.1.1.1. Calcul du flux de photons en dessous de 100°C 92
3.1.1.2. Flux de conduction 92
3.1.1.3. Flux de convection 93
3.1.1.4. Calcul du temps de latence 94
3.1.2. Calcul des flux au dessus de 100°C 97
3.1.2.1. Calcul du flux de photons 97
3.1.2.2. Calcul du flux du a la combustion au dessus de 373 K en fonction du temps 98
3.1.3 Synthese de la modelisation de la montee en temperature 99
3.2. Proposition de mecanismes de reaction 99
3.2.1. Adsorption 99
3.2.2. Isolation thermique par les bulles d'hydrogene 101
3.2.3. Fragmentation par explosion Coulomb-Rayleigh 101
3.2.3.1 Explosions de Rayleigh-Coulomb 102
3.2.3.2 Calcul des parametres de fragmentation [30] 103
3.2.3.3 Mesure du potentiel de la boule de Sodium 104

CHAPITRE 4 . DETERMINATION DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONCENTRATION DE L'HYDROGENE PAR EFFET RAMAN 106

4. INTRODUCTION 107
4.1. RAPPELS SUR LES DIFFERENTES METHODES DE MESURE 107
4.1.1. LES METHODES INTRUSIVES 107
4.1.2. LES METHODES NON-INTRUSIVES 107
4.1.2.1. METHODES PASSIVES 108
4.1.2.1.1. MESURES PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION 108
4.1.2.2. METHODES ACTIVES 108
4.1.2.2.1. FLUORESCENCE MOLECULAIRE 110
4.1.2.2.2. DIFFUSION ELASTIQUE RAYLEIGH 112
4.1.2.2.3. DIFFUSION INELASTIQUE RAMAN 113
4.1.2.2.3.1. RAPPELS SUR L'ACTION D'UN CHAMP ELECTRIQUE E SUR UN MILIEU DIELECTRIQUE [9] 113
4.1.2.2.3.2. PRINCIPE DE L'EFFET RAMAN 114
4.2.2.3.2. DECALAGE RAMAN 118
4.2. MOLECULE H_2 119
4.2.1. EFFET RAMAN SUR H_2 119
4.2.2. SENSIBILITE DE L'EFFET RAMAN A LA TEMPERATURE 120
4.3. SOURCE D'EXCITATION 125
4.3.1. LASERS YAG 125
4.3.2. DETECTION DES SIGNAUX RAMAN 126
4.4.PREMIER RESULTATS LABORATOIRE 129
4.4.1. IMAGERIE BICHROMATIQUE 133
4.4.2. RESULTATS SUR UNE FLAMME HYDROGENE-AIR (SYNTHETIQUE DONC SANS PARTICULES) 135
4.4.3. RESULTATS 139
4.4.4. PERSPECTIVES 139

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 142

BIBLIOGRAPHIE 151

A.TEMPERATURE DE PART ET D'AUTRE DE LA DEFLAGRATION 156

Figure 1. Vue schématique du réacteur rapide refroidi au sodium 2
Figure 2. Photos caractéristiques des phénomènes liés à la réactivité du sodium : feu sodium et réaction sodium-Eau 3
Figure 3. Site de production et de stockage de l'hydrogène 4
Figure 4. Réacteur cylindrique 5
Figure 5. Enceinte du laboratoire utlisée pour la simulation Lavinio 5
Figure 6. Configuration électronique 8
*Figure 7. La masse volumique de sodium*39 9
Figure 8. Conductivité thermique du sodium en fonction de la température 39 10
*Figure 9. Chaleur spécifique de sodium*39 11
Figure 9.La pression de vapeur saturante de Na solide 11
Figure 10. La pression de vapeur saturante de Na liquide[39] 12
Figure 12. Schéma en 2D de la diffusion par les bulles du rayonnement émis par Na et NaOH 23
Figure 13. Schéma optique de contraste de phase 24
Figure 14. Montage en contraste de phase 25
Figure 15. Image en contraste de phase ; gauche du crayon chauffant et droite petite bulle provenant du crayon chauffant 25
Figure 16. Montage optique strioscopie 26
Figure 17. Image en strioscopie du crayon chauffant 26
Figure 18. Montage optique ombroscopie 27
Figure 19. Image en ombroscopie du crayon chauffant 27
Figure 20. Début de l'apparition de bulles (gauche) ; Formation de grosses bulles et dissolution de la soude (droit) 29
Figure 21.Au début de la réaction : La bille ne touche plus la paroi inférieure de la cage ;Réduction de la taille de la bille avant la déflagration 30
Figure 22. a) En contraste de phase : trainées caractéristiques d'explosions du type Coulomb ; b)Agrandissement 4x de la zone caractéristique de l'explosion coulombienne. 30
Figure 23. Observation en contraste de phase de la dissolution de la soude dans l'eau 31
Figure 24. Transmission τ(λ) en fonction de la longueur d'onde d'une épaisseur de 12cm d'eau 32
Figure 25. Produit Transmission· luminance eau 32
Figure 26. Exemple de spectres obtenus après la déflagration 33
Figure 27. Schéma du montage optique 34
Figure 28. Nombre de photoélectrons (essai 29 : 1 ligne toutes les 9.37ms) 34
Figure 29. Essai 33 : 1 ligne par 14,37 ms 35
Figure 30. Essai 34 :1 ligne par 14,37 ms 35
Figure 31.Coupe de la température au centre de la boule en fonction du temps (Essai 29) et évolution des lignes de température en fonction du temps. 36
Figure 32. Essai 33 ; Température en °C en ordonnée. Abscisse en ms 37
Figure 33. Evolution des lignes de température en fonction du temps 37
Figure 34. Essai 34 - Lignes de température en fonction du temps (1 ligne/14,37 ms) 38
Figure 35. Raies spectrales de la vapeur du sodium [1] 39
Figure 36. Schéma de montage PM + Comptage des photons 39
Figure 37. Photons Na vapeur (temps élémentaire de mesure : 0.01s) ; Essai 3 : Teau =324K ; 40
Figure 38. Essai 15 ; Teau =47°C ; 41
Figure 39.Mesure des photons Na vapeur et pression (Essai 5 : Teau=323K) ; 42
Figure 40. Modélisation photons 43
Figure 41. Lissage de la courbe de productions de photoélectrons (En bleu C1 : Log10 du nombre de photoélectrons par 10^{-2}s ; En vert C2 : Pression U.A.) 44
Figure 42. Modélisation photons 45
Figure 43. Zoom sur la mesure de température pour l'essai 44 (Teau= 58°C (331 K)) 46
Figure 44. Raies du radical OH° [20] 49
Figure 45. Nombre de photoélectrons par 10^{-2}s émis à λ=310nm 50
Figure 46. Comparaison des photons émis à λ = 310 nm et 589 nm 50
Figure 47. Température au cœur du sodium (Essais 38 à 42) 52
Figure 48. Température au cœur du sodium (Essais 43 à 48) 52
Figure 49. Un exemple de montée linéaire de la température entre 100°C (373 K) et 250°C (523 K) 54
Figure 50. Essai 31 une ligne tous les 6,5ms ; 55

Figure 51. Essai 44, typique du phénomène : Teau = 57°C (330 K) 56
*Figure 52. Système de mesure utilisé par Newman*31 57
*Figure 53. Mesure de thempèrature avec thermocouple par Newmann*31 57
Figure 54.Exemple typique de signal de pression (essais 3 et 4) 57
Figure 55. Essai 8 : Teau = 63°C ; Exemple atypique : combustion sans forte explosion 59
Figure 56. La vibration normale de la molécule H2O [7] 60
Figure 57. Paramètres géométriques de la molécule d'eau 62
Figure 58. Effet Raman 63
Figure 59. Comparaison des profils Doppler et Lorentzien [J.Lebedinsky] 67
Figure 60. Raies de la vapeur d'eau (à haute température pour voir les trois premières bandes). Abscisse λ en µm 70
Figure 61.Profil de raie autour de 0.72 µm(gauche) + moyenne glissante autour de 0.72µm(droit). Abscisse λ en µm 71
Figure 62. Profil de raie autour de 0.82µm (gauche) + moyenne glissante autour de 0.72µm (droit). Abscisse λ en µm 71
Figure 63. Profil de raie autour de 0.96 µm (gauche) + moyenne glissante autour de 0.96µm (droite). Abscisse λ en µm 71
Figure 64. Raies de la vapeur d'eau à 100 °C (373 K) (moyenne glissante) Abscisse λ en µm 72
Figure 65. Facteur d'absorption intégré sur chacune des trois bandes en fonction de T. Conditions : épaisseur 5mm, p=1 atm 73
Figure 66. Nombre de photons émis par m2 dans 1 stéradian pour chaque bande. Conditions : épaisseur vapeur d'eau : 5mm, p=1 atm 74
Figure 67. Nombre de photons émis par cm2 en 1s dans 1 stéradian pour chaque bande. Conditions : épaisseur vapeur d'eau 5 mm, p=1 atm. 75
Figure 68. Rapport des rayonnements émis pour 3 couples de bandes d'émission de la vapeur d'eau 77
Figure 69. Rapports des luminances 78
Figure 70. Schéma du banc de mesure avec spectromètre de type micro HR 79
Figure 71. Schéma de montage des spectres d'émission de H2O (méthode camera Princeton + spectromètre ... 79
Figure 72. Résultat sur une seule ligne de la matrice du spectre de la vapeur d'eau spectre d'eau provenant de la flamme d'un bec Bunsen à 1050°C (1323 K).Temps de mesure 0.1s 80
Figure 73. Schéma de montage des spectres d'émission de H2O 80
Figure 74. Résultat de spectre de vapeur d'eau (avec spectromètre à réseau avec fibre optique) Flamme bec Bunsen à 1050°C. Abscisse λ en nm 81
Figure 75. Spectres dans la bande 400nm< λ <700nm 83
Figure 76. Spectre caractéristique d'une auto absorption 83
Figure 77. Spectres de l'essai 42 dans la bande 700nm<λ<1000nm. Abscisse λ en nm 84
Figure 78. Spectre 44 corrigé en supposant une absorption par 4 cm d'eau. 85
Figure 79. Ajustement d'une courbe de Planck au spectre expérimental 86
Figure 80. Deux spectres successifs 86
Figure 81. Mesure du coefficient de convection solide-eau 87
Figure 82. Schéma représentant les différents flux 91
Figure 83. Comparaison de deux montées en température du sodium après immersion 95
Figure 84. Teau 333 K, T de Na 371 K 96
Figure 85.Teau = 333 K ; Température sodium de 303 K 96
Figure 86. Représentation latérale de l'adsorption d'un atome sur une surface d'aluminium [35] 99
Figure 87. Molécule de peroxyde d'hydrogène 100
Figure 88. Hydrure de sodium [Wikipédia] 101
Figure 89. Boule de sodium visualisée en contraste de phase 101
Figure 90. Exemple de fragmentation par explosion Coulomb-Rayleigh [33] 102
Figure 91. Tension superficielle du sodium [Fink & Leibowitz 1995] 102
Figure 92. Viscosité dynamique du sodium [33] 103
Figure 93. Mesure du potentiel boule de Sodium ; Teau =38°C ; Abscisse 1 carreau par s, ordonnée 1 carreau par -5V 104
Figure 94. Interaction photon-particule 109
Figure 95. Transitions d'absorption de la vapeur d'iode [4] 111
Figure 96. Transitions de fluorescence de la vapeur d'iode 111

Figure 97. Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle [19] 115
Figure 98. Diffusion Raman. [4] 116
Figure 99. Diffusion Raman. [4] 116
Figure 100. Spectre Raman d'hydrogène. Excitation par laser Argon 514nm [12] 117
Figure 101. Existence des bandes chaudes dans les spectres Raman [4] 118
Figure 102. Molécule H_2 119
Figure 103.Rapport des intensités des raies Stokes et Anti stokes en fonction de la température pour 3 espèces différentes [11] (excitation à 0,514µm avec un laser continu Argon) 122
Figure 104. Diagramme des intensités des raies à T= 2000 K 123
Figure 105. Sensibilité relative à T=300K de l'effet Raman à la température 125
Figure 106. Rapport Istokes/IAnti-stokes 125
Figure 107. Montage de la caméra CCD Princeton Spec-10 :400 B 127
Figure 108. Efficacité quantique de la caméra LN/CCD 400 [7]. Raies d'émissions de Na et de OH° et raies Stokes et Anti-Stokes de l'hydrogène. 128
Figure 109. Schéma du système de mesure. Lentille f= 60mm montage 2f-2f. 129
Figure 110. Montage optique avec laser picoseconde 130
Figure 111. Montage optique avec laser nanoseconde 130
Figure 112. Profils STOKES. Hydrogène : p=1atm ; 3 mm épaisseur. Temps d'exposition :10 nanosecondes. Signal moyen au foyer de la lentille : 363 photoélectrons. Laser nano YAG 2 : 120 mJ en 10 ns (60% de la puissance maximum) 131
Figure 113. Profils STOKES. Hydrogène : p=1atm ; 3 mm épaisseur. Eclairement par une impulsion de10mJ pendant 20 picosecondes. Signal moyen au foyer de la lentille : 16 000 photoélectrons. 131
Figure 114. Nombre de photoélectrons au sur un point visé au foyer de la lentille en fonction de la puissance affichée sur la commande du laser nanoseconde 132
Figure 115. Emission à λ = 0,68 µm (λStokes) 133
Figure 116. Emission à λ = 0,43 µm (λ Anti-Stokes) 133
Figure 117. Rapport des émissions à 0,68 µm et 0,43µm (λ Stokes /λ Anti-Stokes) 134
Figure 118. Température de la flamme par pyrométrie bichromatique 134
Figure 119. Montage optique 135
Figure 120.Profils Stokes. Hydrogène : p=1atm ; 3 mm épaisseur. Eclairement par une impulsion de10 mJ pendant 20 picosecondes. Signal moyen au foyer de la lentille : 132 photoélectrons. Droite : nombre de photons détectés par la matrice de CCD via les pixels 136
Figure 121.Profils Anti-Stokes. Hydrogène : p=1atm ; 3 mm épaisseur. Temps d'exposition : 10 nanosecondes. Signal moyen au foyer de la lentille : 67 photoélectrons. Droite: nombre de photons détectés par la matrice de CCD via les pixels 136
Figure 122. Superposition intensité Stokes/Anti Stokes 137
Figure 123. Température de la zone de combustion d'une flamme hydrogène-air(hauteur de flamme 90mm) 138
Figure 124. Température de la zone de combustion d'une flamme hydrogène-air (hauteur de flamme 100mm) 138
Figure 125. Température de la zone de combustion d'une flamme hydrogène-air (hauteur de flamme110mm) 138
Figure 126. Montage LIDAR 141
Figure 127. Visualisation en ombroscopie de la réaction sodium-eau 143
Figure 128. Exemple typique de signal de pression 144
Figure 129. Apparition et disparition de zones de combustion. Une ligne chaque 14,37 ms 145
Figure 130.Température au centre de la boule de sodium ; 145
Figure 131. Modélisation du flux de photons 146
Figure 132. Zoom sur la mesure de température et les flux pour l'essai 44 146
Figure 133. a) En contraste de phase : trainées caractéristiques d'explosions du type Coulomb ; b)Agrandissement 4x de la zone caractéristique de la déflagration coulombienne. 148
Figure 134. Expérience VIPERE *Figure 135. Essai 65[37]* 148
Figure 136. T thermocouple Temps : 200 ms de part et d'autre de la déflagration 156
Figure 137. Zoom autour de la déflagration (1 unité= 1ms) 156

Nomenclature

Paramètres géométriques

x	variable d'espace	m ou cm
V	volume	m^3 ou cm^3
$^{\Delta}$	direction	s.u
Ω	angle solide	sr
L	longueur	m
d	épaisseur de la couche de gaz	m
dS/dΩ	section efficace différentielle	$m^2\ sr^{-1}$

Constantes physiques

c	célérité de la lumière dans le vide	2,9979.108 $m{\cdot}s^{-1}$
h	constante de Planck	6,626.10−34 J·s
kB	constante de Boltzmann	1,3806.10−23 $J{\cdot}K^{-1}$
Na	nombre d'Avogadro	6,0221.1023 mol^{-1}
R	constante des gaz parfaits	8,3145 $J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$

Paramètres thermodynamiques

C	concentrations	$molécules{\cdot}cm^{-3}$
M	masse molaire	$g{\cdot}mol^{-1}$
T	température	K
T0	température de référence	K
Tb	température de boule	K
PTotale	pression totale	bar
X	fraction molaire	s.u
n	nombre de mol	mol
cp	capacité thermique à pression constante	$Jmol^{-1}K^{-1}$
ΔrH0	enthalpie de formation dans les conditions standard	$Jmol^{-1}$
ΔH	variation d'enthalpie	J

Paramètres radiatifs

L◦	luminance du corps noir	$W{\cdot}cm^{-2}{\cdot}sr^{-1}{\cdot}cm$
L	luminance émise	$W{\cdot}cm^{-2}{\cdot}sr^{-1}{\cdot}cd$
ε	facteur d'émission	s.u
λ	longueur d'onde	m
ν	fréquence	Hz
τ	facteur de transmission	s.u.
σ	nombre d'onde	cm^{-1}

Paramètres spectroscopiques

Afi	coefficient d'Einstein d'émission spontanée	s^{-1}
Bif	coefficient d'Einstein d'absorption induite	$cm^3J^{-1}s^{-2}$
Bfi	coefficient d'Einstein d'émission stimulée	$cm^3\ J^{-1}s^{-2}$
Ei	énergie du niveau inférieur de la transition	cm^{-1}
fD	profil Doppler	cm
fL	profil Lorentzien	cm
fV	profil de Voigt cm g degré de dégénérescence	s.u
Cp	concentration de sodium	$1{,}230\ J{\cdot}kg^{-1}{\cdot}K^{-1}$
μ_{eau}	viscosité dynamique d'eau	$1{,}3{\cdot}10^{-3}\ Pa{\cdot}s$
Pr_{eau}	nombre de Prandtl de l'eau	s.u
β_{eau}	coefficient de dilatation volumique de l'eau	$3{\cdot}10^{-4}\ K^{-1}$
k_{eau}	conductivité thermique de l'eau à 303K	$0{,}6\ Wm^{-1}K^{-1}$
Sσ0	intensité d'absorption	$cm^{-1}(\text{ molécule } cm^{-2})^{-1}$
$\lambda_{antistokes}$	longueur d'onde Antistokes	µm
λ_{stokes}	longueur d'onde Stokes	µm
εo	permittivité diélectrique	$9{,}7\ {\cdot}10^{-12}\ Fm^{-1}$
C_2	concentration d'eau à 100°C	14 380 µm·K

Introduction

Ce mémoire s'inscrit dans des études de sûreté chimique pour les générateurs nucléaires de quatrième génération utilisant le sodium comme fluide caloporteur et traite plus particulèrement du cas de la réaction accidentelle de ce sodium avec l'eau.

En effet pour la quatrième génération des réacteurs nucléaires, l'indépendance énergétique et la sécurité d'approvisionnement doivent être assurées. Le CEA cherche à améliorer les standards de sûreté, optimiser durablement la gestion des matières et minimiser la production des déchets. L'ensemble ne devant pas émettre de gaz à effet de serre. On s'oriente pour ce faire vers une génération à neutrons rapides refroidis au sodium (RNR-Na), et un démonstrateur nommé Astrid avait été prévu [28].

La Génération IV International Forum (GIF), créée en 2000 par le Département de l'énergie américain (US/DOE), coordonne les activités de recherche et de développement devant aboutir au déploiement de systèmes nucléaires (réacteurs et installations du cycle du combustible associées), dits de 4ème génération, à l'horizon de la seconde moitié du XXIème siècle.

Dans ce cadre, le GIF a sélectionné les six systèmes suivants parmi ceux proposés par les pays participants (14 partenaires en 2016), dont la France :
- les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium (Sodium cooled Fast Reactors – SFR) ;
- les réacteurs à très haute température, à spectre thermique (Very High Temperature Reactors – VHTR) ;
- les réacteurs à neutrons rapides refroidis au gaz (Gas cooled Fast Reactors – GFR) ;
- les réacteurs à neutrons rapides refroidis au plomb (Lead cooled Fast Reactors – LFR) ou à l'eutectique plomb-bismuth (Lead Bismuth Eutectic – LBE) ;
- les réacteurs à sels fondus à spectre rapide ou thermique (Molten Salt Reactors – MSR) ;
- les réacteurs refroidis à l'eau supercritique à spectre rapide ou thermique (SuperCritical Water Reactors – SCWR).

Après les deux réacteurs français Phenix et Superphénix et le développement interrompu en juillet 2019 d'ASTRID, il y a à ce jour trois réacteurs à neutrons rapides alimentant un réseau électrique : les réacteurs russes Beloyarsk-3 BN-600(fonctionne depuis 1980) et Beloyarsk-4 BN-800 (fonctionne depuis 2016) et le réacteur à neutrons rapides expérimental chinois près de Pékin, ainsi qu'un réacteur qui s'approche de la phase opérationnelle : Kalpakkam (PFBR) en Inde.
Le réacteur nucléaire à neutrons rapides et à caloporteur sodium (RnR-Na) est le concept de réacteur de quatrième génération retenu car il peut être montré (lois de la physique nucléaire) que a priori, seul ce procédé peut convertir en énergie la quasi-totalité de l'uranium naturel, tout en recyclant le plutonium et en utilisant l'immense quantité d'uranium 238 stockée par le parc EDF jusqu'à présent.

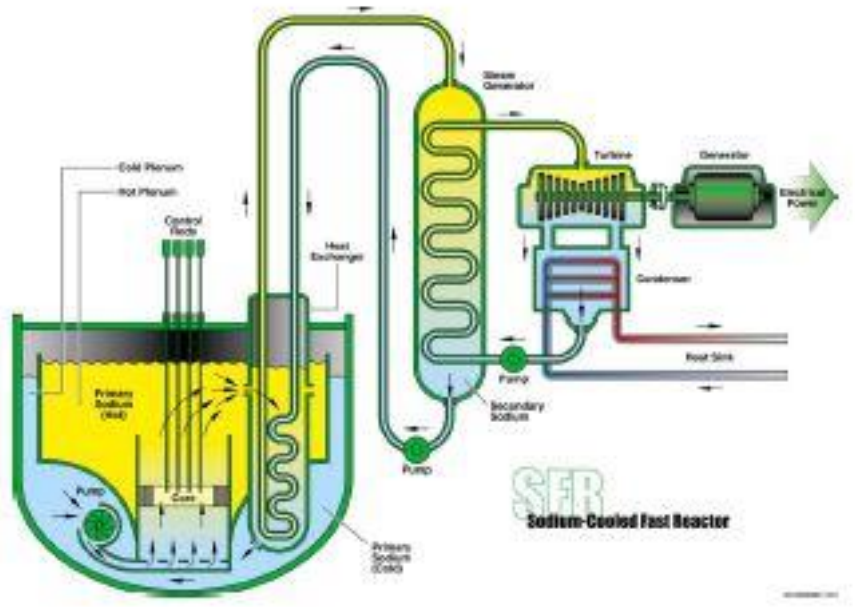


Figure 1. Vue schématique du réacteur rapide refroidi au sodium

L'étude des conséquences de la réaction sodium-eau (RSE) est un enjeu dans le cadre de la sûreté des futurs réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium. Afin d'évaluer les conséquences de RSE dans des situations d'accident majeur, il est nécessaire de mieux comprendre la phénoménologie et notamment la quantité d'énergie libérée et la cinétique de libération. L'objectif est donc d'améliorer la compréhension de telles RSE pour prédire au mieux ses conséquences sur les équipements mécaniques alentours.

Les neutrons rapides offrent en effet la possibilité de « brûler » tout l'uranium (quel que soit son isotope, contrairement aux systèmes actuels où seul l'uranium 235, isotope minoritaire, est utilisé) en produisant du plutonium, également combustible (gestion rationnelle et pérenne du plutonium). Ainsi, le rendement de l'uranium utile sur l'uranium extrait du sol est proche de 100%. En comptant sur la quantité d'uranium appauvri sur notre territoire et du plutonium issu du combustible usé des centrales nucléaires, les réacteurs de 4ème génération pourraient fonctionner pendant plusieurs milliers d'années en se passant totalement d'uranium naturel.

Par ailleurs, ce régime neutronique permet également d'incinérer les déchets radioactifs à vie longue ou encore de réduire la durée de vie des déchets de haute activité. L'utilisation du sodium en tant que fluide caloporteur a de nombreux avantages, en particulier son excellente conductivité thermique et sa plage d'utilisation très importante (liquide entre 371 K et 1153 K). Cette dernière propriété permet d'éviter de devoir le mettre sous pression (comme pour l'eau). Surtout, cela permet un rendement de conversion de l'énergie thermique vers l'électrique supérieur à 40%.
Malheureusement, le sodium présente deux inconvénients : il brûle dans l'air et réagit de façon pyrophorique avec l'eau.



Figure 2. Photos caractéristiques des phénomènes liés à la réactivité du sodium : feu sodium et réaction sodium-Eau

Il est nécessaire de bien comprendre les phénomènes qui ont lieu lors d'une réaction sodium-eau en milieu ouvert (RSEA), en se focalisant en particulier sur les modalités de libération l'énergie et ce afin d'être capable de mieux apprécier les risques spécifiques associés à la RSEA. Si la réaction est connue du point de vue thermochimique, et si la nature des effets explosifs semble avoir été identifiée, ses modalités de déroulement dans une séquence accidentelle réelle conduisant à une déflagration ne sont pas encore bien connues, en raison plus particulièrement de la description de la phase de mélange entre les réactifs. Le CEA avait prévu de développer un outil de simulation numérique pour traiter ce problème multi-physique. Afin de valider expérimentalement ce modèle numérique le CEA a conduit des expériences à petites échelles de projection de sodium solide sous forme sphérique d'abord à la surface de l'eau,expérience VIPER [28] puis d'immersion dans l'expérience LAVINO implantée sur son site à Cadarache. Pour cette dernière expérience, le CEA a demandé à la société LASUR de déterminer expérimentalement les champs de température et de concentration dans les produits de réaction : H_2, H_2O , NaOH, OH° relâchés lors de l'interaction du sodium avec l'eau liquide ainsi que l'évolution de la température de la boule de sodium. De son coté, le CEA à partir des résultats des expériences réalisées sur VIPERE puis LAVINO a publié en 2019 [28] une modélisation de l'expérience VIPER reprise dans le mémoire de thèse [37] de Lucas DAVID soutenu le 4 décembre 2019. Les résultats expérimentaux obtenus sur le site de Cadarache par la société LASUR avec le concours de l'Université Paris Nanterre et de FEMTO (CNRS) ont été partiellement repris dans le mémoire de thèse de L.DAVID et dans une publication commune soumise en septembre 2019 [38]. L'ensemble des résultats acquis au CEA ainsi que des expériences menées par LASUR ont nourri le présent mémoire de thèse et permis de quantifier une modélisation de la montée en température du sodium solide puis liquide juqu'à la déflagration. Cet essai de modélisation est propre à ce mémoire.
Enfin au début de cette étude nous avons pu déterminer les profils de concentration et de température de l'hydrogène (une des espèces résultant de la R.S.E.) par une méthode (effet direct RAMAN) connue théoriquement mais à notre connaissance jamais appliquée expérimentalement pour déterminer la température d'un gaz. Dans la continuation des applications de sûreté industrielle, il nous a paru intéressant d'appliquer les avances dues à notre étude de base au cas de la détection à distance de l'hydrogène. En effet l'hydogène est un gaz particulièrement difficile à détecter et le problème de sûreté des installations risque d'être un frein au développement en cours des unités de production et de distribution de l'hydrogène. L'importance relative de l'hydrogène comme source d'énergie croît très rapidement que ce soit

en tant que carburant des piles à combustible ou comme il est prévisible comme moyen de stockage des énergies renouvelables qui sont en général intermittentes (figure 3).

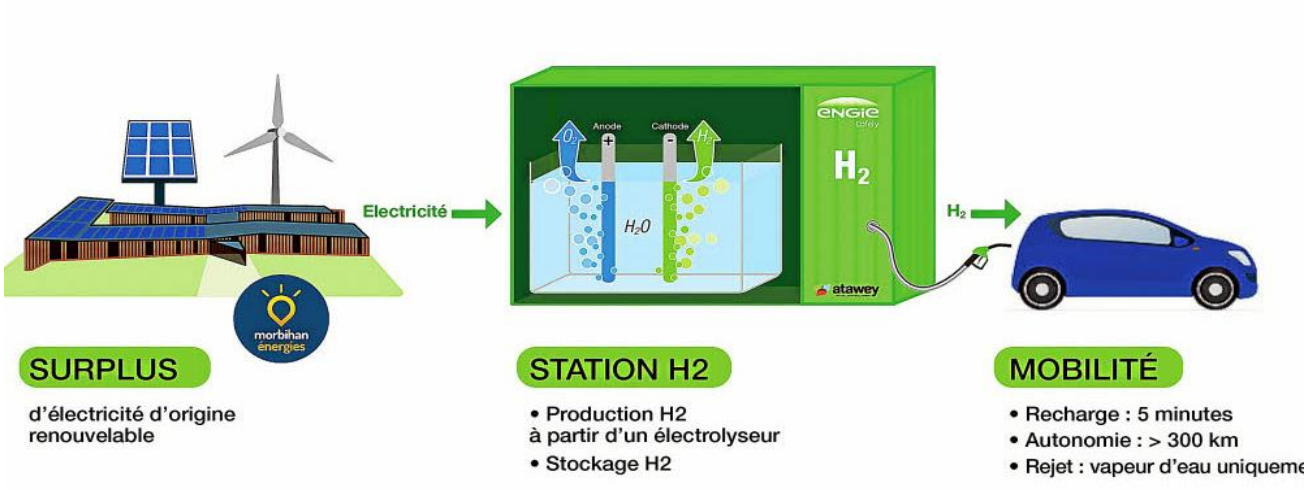


Figure 3. Site de production et de stockage de l'hydrogène

Préambule à l'étude : Présentation de LAVINO avant notre participation

L'expérience LAVINO a été concue par le CEA Cadarache pour étudier l'immersion d'une boule de Sodium.

A notre connaissance, une seule étude assez succinte [31] datant de 1973 avait porté sur la détermination de la température d'une boule de sodium immergée dans l'eau. Les auteurs avaient mesuré à l'aide d'un thermocouple que la température de la boule atteignait environ 300°C avant la déflagration.
Le CEA Cadarache, avant les résultats expérimentaux de l'étude présentée dans ce mémoire privilégiait [37] l'hypothèse suivante : la boule de sodium enveloppée par un film gazeux atteignait la température de vaporisation du sodium soit 893°C (1166 K) puis un phénoméne d'explosion se produisait.

La réaction était effectuée dans un réacteur cylindrique de 3,5 L sous gaz neutre, assimilable à un calorimètre. De l'eau est introduite en son fond (0,8 L). Le sodium à l'état solide (2 grammes) est initialement placé dans un panier métallique grillagé, puis immergé dans l'eau du réacteur (figure 4). Une caméra et un capteur de pression dynamique permettaient de suivre le développement de la réaction. Notre participation aux travaux du CEA consistait à étudier la réaction dans une enceinte fermée munie de deux hublots d'observation disposés orthogonalement.
Nous avons demandé au CEA de rajouter un troisième hublot sur cette enceinte afin de permettre des observations en transmission. Au laboratoire nous avons pu faire des expériences à la même échelle que LAVINO en utilisant une enceinte (figure 5) disposant de quatre hublots dans le plan horizontal.

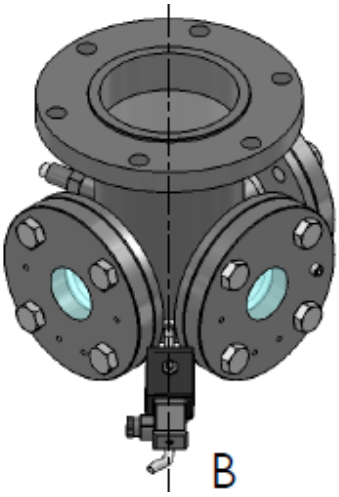


Figure 4. Réacteur cylindrique

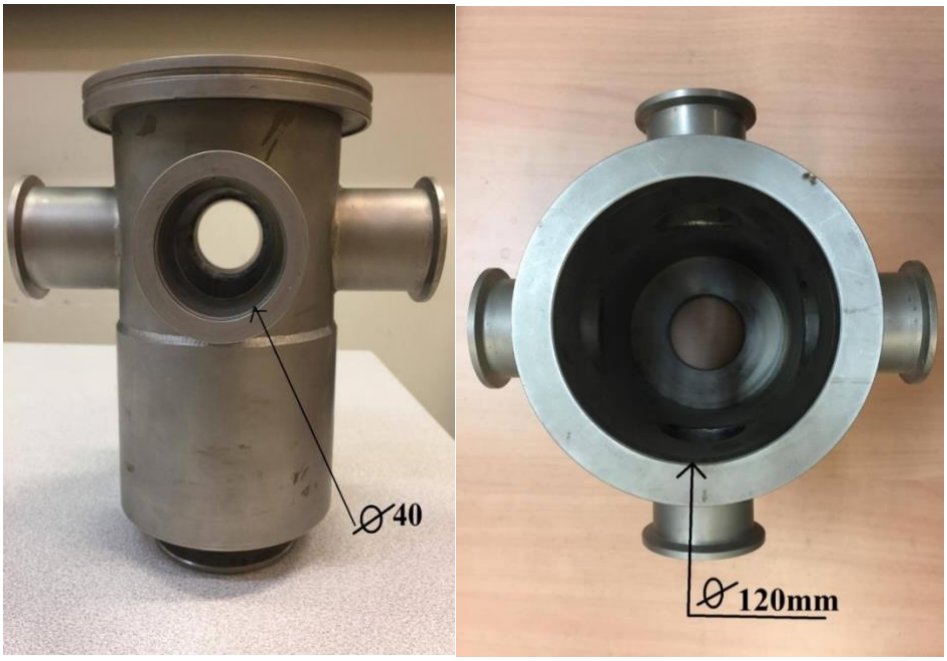


Figure 5. Enceinte du laboratoire utlisée pour la simulation Lavinio

Chapitre 1. Structure et propriétés du sodium

Introduction

Le sodium est l'élément chimique de numéro atomique 11, de symbole Na (du latin natrium). Le corps simple sodium est un métal mou, de couleur argentée et très réactif, qui fait partie des métaux alcalins. On ne rencontre pas le sodium sous cette forme dans la nature, mais il est très abondant sous la forme de composés chimiques, notamment dans le sel de cuisine.
Le symbole Na vient du mot latin *Natrium* toujours utilisé dans la langue allemande (le natron connu depuis l'ère égyptienne désigne le carbonate de sodium). Le nom sodium provient quant à lui du mot latin *soda* qui a aussi donné le mot soude.

1.1. Structure atomique

Le sodium est un métal qui fait partie de la famille des alcalins constituée des éléments suivants : lithium (Li), sodium (Na), potassium (K), rubidium (Rb), césium (Cs) et francium (Fr). Le sodium possède 22 isotopes connus, avec un nombre de masse variant entre 18 et 37. Seul le sodium 23 (^{23}Na) est stable, ce qui fait du sodium un élément monoisotopique. C'est le seul isotope naturel ; cependant il possède plusieurs isotopes artificiels. Le noyau de sodium $^{23}_{11}Na$ est constitué de 11 protons et 12 neutrons. 11 électrons répartis selon la structure $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 3s^1$, ou [Ne] $3s^1$(figure 5). Sa structure de valence en $3s^1$ le situe dans la troisième période de la première colonne du classement périodique.
La configuration électronique des alcalins présente un électron single sur la dernière couche électronique. La configuration électronique la plus stable se réalise par la perte de cet électron ce qui conduit à la forme cationique (Na^+). Cela les rend très réactifs avec les éléments électronégatifs, tels que les halogènes (F, Cl, Br, I, At) ou, en particulier, l'oxygène.

Les métaux alcalins ont également des couleurs de flamme distinctes, car leur électron extérieur est très facilement ionisable. Pour le sodium, cette couleur est jaune (λ = 589 nm).
À l'état solide, le sodium forme un cristal cubique.

Le rayon atomique est r = 186 pm et la taille de la cellule est a = 429 pm. Dans le réseau cristallin et à l'état liquide, les atomes de sodium sont liés par une liaison métallique. La liaison métallique consiste à partager des électrons de valence qui sont libres de circuler dans le réseau. Le métal peut donc être vu comme un ensemble d'ions positifs dans une mer d'électrons libres, et la liaison métallique résulte de la force d'attraction électrostatique entre les cations et les électrons. La libre circulation des électrons dans le métal assure la conductivité électrique et thermique. D'autre part, la force d'une liaison métallique est d'autant plus grande que l'élément possède un nombre atomique élevé Z et de nombreux électrons de valence. La liaison métallique est donc relativement faible pour le sodium, qui est un élément relativement léger (Z = 11) avec un seul électron de valence. Cela explique pourquoi le sodium est ductile, a une faible densité et des points de fusion et d'ébullition bas comparés aux autres métaux.

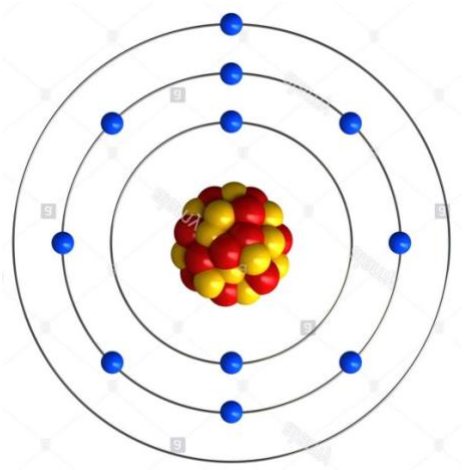


Figure 6. Configuration électronique

1.1.1. Caractéristiques physiques

Le sodium reflète dans ses propriétés physiques les traits caractéristiques de la famille des métaux alcalins. Il s'agit d'un métal mou, brillant et blanc argenté lorsque sa surface n'est pas altérée (par oxydation). A l'état solide, il cristallise dans le système cubique centré (sauf à température très basse), avec une maille de côté a = 0,428 20 nm à 293 K.

L'état liquide (intervenant dès 370,85 K à la pression atmosphérique) survient dès que l'agitation thermique conduit à la rupture de l'équilibre des liaisons inter atomiques qui prévalent à l'état solide. Les distances inter atomiques augmentent avec l'agitation thermique mais on constate que le nombre d'atomes entourant un atome donné (coordinence) varie peu. Il résulte de cette situation que la masse volumique diminue peu lors du passage de l'état solide à l'état liquide.

C'est aussi un excellent conducteur électrique.

- **Masse volumique Sodium**

La masse volumique du sodium décroît lorsque la température augmente.

A l'état solide, la masse volumique de la maille qui est 4,28210Å à 293 K et le réseau cubique centré qui implique la présence de deux atomes par maille (atome central + 8/8 compte tenu du fait que chacun des huit atomes occupant les sommets du cube appartiennent à huit cubes).

Donc :

$$\rho\ (Kg/m^3) = [(2{,}23 \cdot 10^{-3} / 6{,}302 \cdot 10^{-23})] / [(4{,}282 \cdot 10^{-10})^3] = 974{,}6\ Kg/m^3\ (\text{à } 293\ K)\ ;$$

Cette valeur est en accord (à moins de 1% près) avec une formule empirique (Thomson-Garellis [21]) valable pour l'état solide :

Pour $273\ K \leq T \leq 370{,}8\ K$:

$$\rho\ (kg/m^3) = 972{,}5 - 20{,}11 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$$

Entre **373 K et 1673 K** on a une nouvelle formule empirique :

$$\rho\ (kg/m^3) = 950{,}0483 - 0{,}2297537 \cdot T - 14{,}6045 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 5{,}6377 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$$

avec T en K.

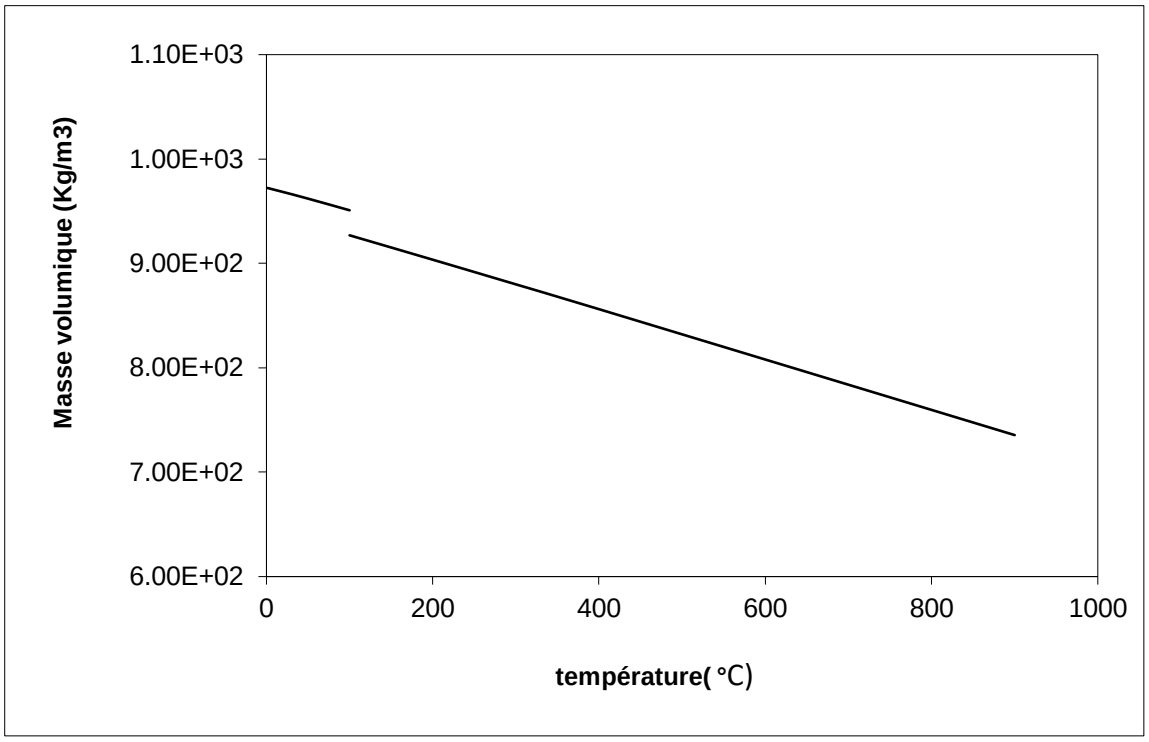


Figure 7. La masse volumique de sodium[39]

- Conductivité thermique

Elle décroît lorsque la température augmente et présente une discontinuité de 30% environ lors du passage de l'état solide à l'état liquide.

La conductivité du sodium est, comme pour tout métal, très élevée.

Pour se rendre compte du caractère exceptionnel de la conductivité thermique du sodium, il suffit de la comparer avec celle de l'eau. En effet, la conductivité de l'eau varie de 0,6 $Wm^{-1}K^{-1}$ à 293 K à 0,465 $Wm^{-1}K^{-1}$ à 623 K (sous pression à 150 bars) tandis que la conductivité du sodium est de 100 à 150 fois plus élevée, et ceci, à la pression atmosphérique.

La conductivité à l'état solide est donnée par l'expression :

$$\lambda(W \cdot m^{-}1 \cdot K^{-1}) = 135{,}6 - 0{,}167 \cdot T$$

La conductivité à l'état liquide est donnée par l'expression :

$$\lambda = 92{,}951 - 5{,}8087 \cdot 10^{-2} \cdot T + 11{,}7274 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

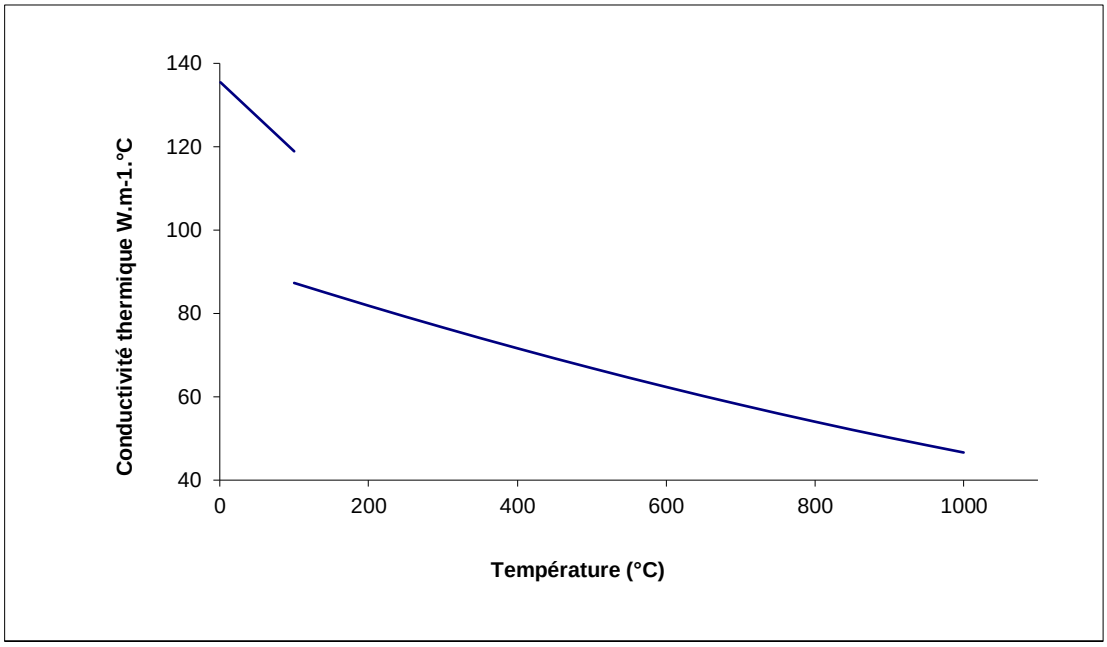


Figure 8. Conductivité thermique du sodium en fonction de la température [39]

- Chaleur spécifique

Elle est d'environ 1,25 $\cdot 10^3$ J/kg à 673 K soit à peu près un tiers à un sixième de celle de l'eau qui varie de 4,18 $\cdot 10^3$ J/kg à 293 K à 8,1 $\cdot 10^3$ J/kg à 623 K (et 150 bars).

On observe comme pour les autres grandeurs une discontinuité lors du passage de l'état solide à l'état liquide.

A l'état solide, une expression de la chaleur spécifique est [38] :

$$\mathbf{Cp\ (J/kg \cdot K^{-1}) = 1199 + 6491 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1052{,}9 \cdot 10^{-5} \cdot T^2.}$$

A l'état liquide, la relation suivante est utilisée :

$$\mathbf{Cp\ (J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}) = 1436{,}715 - 0{,}5805379 \cdot T + 4{,}627274 \cdot 10^{-4} \cdot T^2.}$$

où **T** est la température en K.

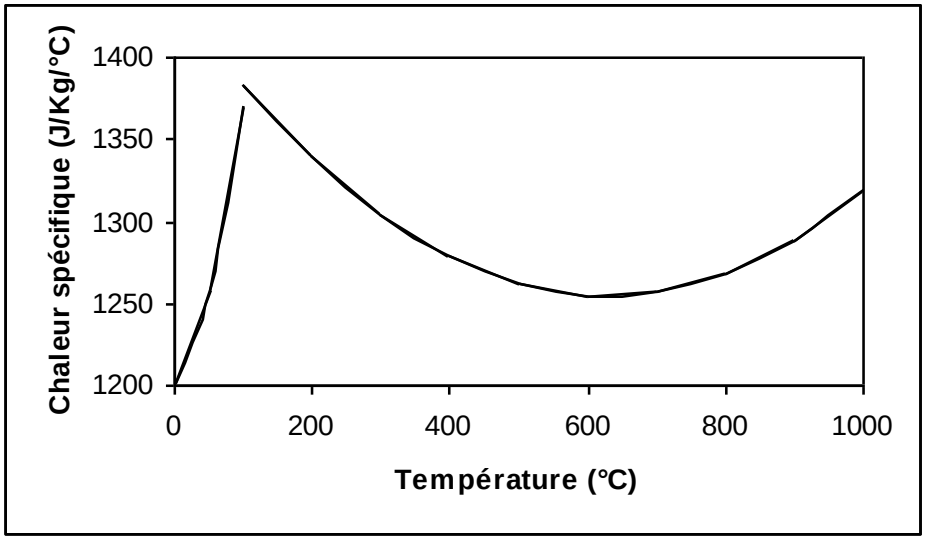


Figure 9. Chaleur spécifique de sodium[39]

Il y a une discontinuité lors du passage de l'état solide à l'état liquide.

1.1.2. Réaction entre la vapeur saturante du sodium et l'eau liquide

1.1.2.1. Pression de vapeur du sodium solide

La pression de vapeur saturante est donnée par la loi suivante [34] :

$$\text{Psat.solide} = 100\,000\ e^{14{,}4-15\,220/T} \quad [Pa]$$

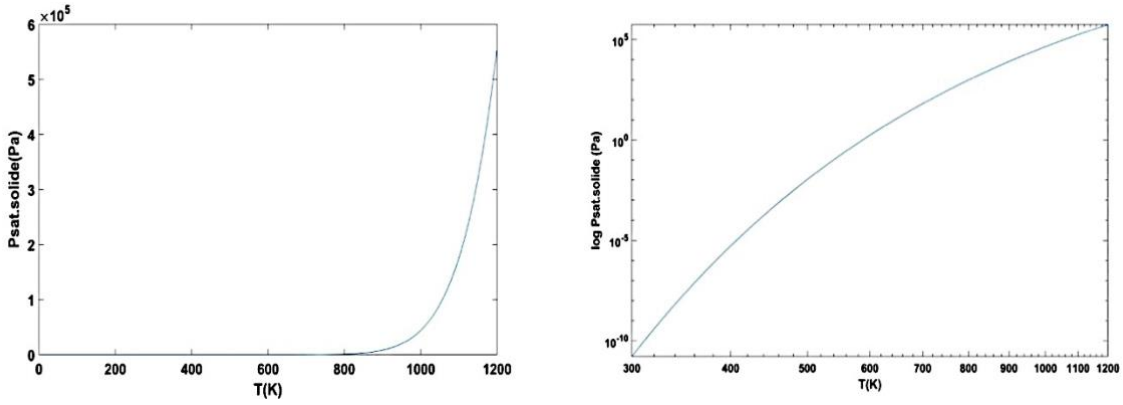


Figure 10. La pression de vapeur saturante de Na solide

1.1.2.2. Pression de vapeur du Sodium liquide

La pression de vapeur saturante est donnée par la loi suivante [34] :

$$Psat.liquide = 100\ 000\ e^{12,79-14\ 518/T}\ \ [Pa]$$

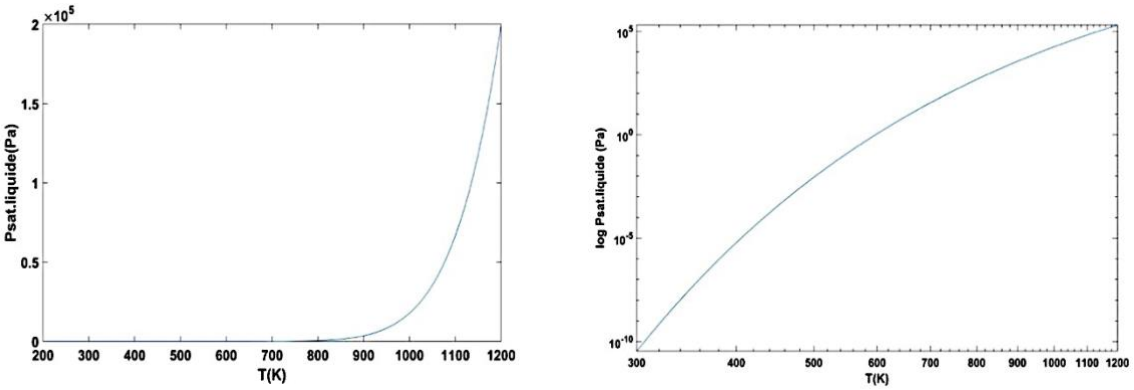


Figure 11. La pression de vapeur saturante de Na liquide[39]

Les deux pressions de vapeur suivent pratiquement la même loi et de part et d'autre de la fusion à T= 98°C (371 K), les deux pressions sont proches **:**
Psat.solide (371 K) = $2,70 \cdot 10^{-7}$ $[Pa]$ et Psat.liquide (371 K) =$3,78 \cdot 10^{-7}$ $[Pa]$.

La pression de vapeur croît suivant la forme exponentielle de la formule de Clapeyron :

$$Ps = cte \cdot e^{-Lvaporisation/RT} \qquad (1)$$

avec Lvaporisation = 96,96 kJ/mole, R=8,32 J/mole K.
C'est en fait une approximation :

$$P_S = cte \cdot e^{-11\ 653/T} \qquad (2)$$

1.1.3. Caractéristiques chimiques

Le sodium est un métal alcalin, il a un aspect lisse, blanc argenté, légèrement rosé. C'est un élément très réactif. Le sodium est léger, flotte sur l'eau et la décompose en libérant du dihydrogène en formant de la soude dont l'équation théorique est donnée par :

$$\mathbf{Na + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + \frac{1}{2} H_2 + 141\ kJ} \qquad (3)$$

La chaleur dégagée par la réaction exothermique de décomposition de l'eau suffit généralement, en présence d'oxygène, à faire détoner l'hydrogène produit.
Sa température de fusion relativement basse, de 370,81 K, le rend facile à manipuler, stocker et

transporter, à condition d'être très vigilant à bien le laisser toujours sous atmosphère inerte et à l'abri de l'eau ou de l'humidité, en raison de sa grande réactivité. Le sodium brule dans l'air en créant une flamme jaune. Le spectre du sodium possède la particularité de présenter un doublet spectral (589 et 589,59 nm) très brillant dans le jaune.

Les calculs ont été faits à partir des propriétés thermodynamiques recueillies par O. MARFAING [5].

1.2. Bilan thermique

Le bilan thermique va être calculé pour la combustion de 2 g de sodium.

1.2.1. Quantités de chaleur

Nous allons calculer les quantités de chaleur mises en œuvre dans le mécanisme de réaction afin, avant de concevoir des montages expérimentaux , de cerner la fourchette de températures à explorer. Nous ne connaissons pas encore le mécanisme conduisant à la déflagration de la boule de sodium puique c'est le but de notre étude mais un bilan même approximatif nous permettra d'évaluer une fourchette de températures probable.

La réaction pour les 2g (2/23 mole) du sodium sur l'eau (RSE) (3) donnera une chaleur totale de formation :

$$\mathbf{Q_{Total} = 12\ 260\ J.}$$

On va étudier pour chacun des composants (Na, H_2, NaOH) les quantités de chaleur élémentaires pour passer d'une étape de la réaction à une autre étape.

Dans un premier scénario suggéré par [37], nous supposerons que l'ensemble de la masse de sodium atteint puis dépasse la température de vaporisation soit 1 156 K (883°C).

- **Scénario 1 : explosion à 1156 K (à 883°C)**

- Sodium solide de 303 K à 371 K (20°C - 98°C) :

L'eau d'immersion a été systématiquement portée à 323 K(50°C).
La chaleur massique Cp du Sodium solide est égale à 1,230 kJ $kg^{-1}\cdot K^{-1}$=28,29 kJ$\cdot mole^{-1}\cdot K^{-1}$.

- De 303 K à Teau = 323 K : Le flux de chaleur de l'eau vers le sodium est :

$$Q_1=0,17\cdot 28,29\cdot(30-50)$$

Donc :

$$\mathbf{Q_1= - 45\ J.}$$

- **Teau→371K :** Le flux de chaleur du Sodium vers l' eau (ex.323 K) et vers l'hydrogène dégagé :

$$Q_2=0,17\cdot 28,29\cdot(371-323)$$

$$\mathbf{Q_2 = 108\ J.}$$

Le calcul de convection (Nu →h→ flux) donne ces temps caractéristiques de montée en température (le calcul sera explicité au 3.3.).

- Fusion Sodium à 371K (98°C) :

La quantité de chaleur pour la fusion du sodium est 2,598 kJ mol^{-1}.
Pour 2g de Sodium :

$$\mathbf{Q_3= 226\ J.}$$

- Sodium liquide de 371 K à 1156 K (98 °C -8 83°C) :

Cp Sodium liquide=1,320 $kJ\cdot Kg^{-1}\cdot K^{-1}$= 30,36 $kJ\cdot mole^{-1}\cdot K^{-1}$
La masse du sodium est 2g (0,17 mole) :

$$Q_4=0,17\cdot 30,36\cdot(1156-371)$$

$$\mathbf{Q_4 = 2\ 072\ J.}$$

- **NaOH de 303 K à 573 K :**

Cp_{NaOH} =2200 J/kg·K (50,6 kJ/mole·K) et si la soude de masse molaire 40 g restait totalement sous forme solide à la surface du Sodium (ce qui ne semble pas se produire lors de notre expérience) on calcule en supposant ce qui est inexact à un instant donné mais exact globalement lorsque la réaction est complète que la masse de la soude formée est (1/11,5) · 40g= 3,5 g (0,152 mole).

$$Q_5 = 0,152\cdot 50,6\cdot(573-303) = 2\ 079\ J$$
$$\mathbf{Q_5 = 2\ 079\ J.}$$

- NaOH de 573 K à 573 K+ε : Changement d'état polymorphique ;

L_{Chgt}=7,2 kJ /mole.

$$Q_6 = (1/11,5)\cdot 7\ 200\ J= 626\ J$$

$$\mathbf{Q_6 = 626\ J.}$$

- NaOH de 573 K à 591 K :

$$Q_7 = 0{,}2 \cdot 50{,}6\ (591\text{-}573) = 138\ J$$

Q_7 = 138 J.

- NaOH de 591 K à 591 K+ε : Fusion ;

L = 6,6 kJ/mole.
On a 1/11,5 mole de soude :

Q_8=573 J.

- NaOH de 591 K+ε à 1 156K :

$$Q_9 = (40/11{,}5) \cdot 50{,}6 \cdot (1\ 156\text{-}591) = 4\ 323\ J$$

Q_9= 4 323 J.

- NaOH de 1 156 K à 1 663 K :

$$Q_{10} = 0{,}15 \cdot 50{,}6 \cdot (1\ 663\text{-}1156) = 3\ 879\ J$$

Q_{10}= 3 879 J.

-Pour H_2 de 371 K à 1 156 K :

$Cp(H_2)$ =29,3 J/mol·K^{-1} et on aurait 1/23 mole de H_2 à la fin totale de la combustion.

$$Q_{11} = \cdot 1/23 \cdot 29{,}3\ (883 - 98) = 1\ 000\ J\ ;$$

Q_{11} = 1 000 J.

- Pour H_2 de 1 156 K à 1 663 K :

$Cp(H_2)$ =29,3 J/mol·K^{-1} et on aurait 1/23 mole de H_2 à la fin totale de la combustion.

$$Q_{12} = \cdot 1/23 \cdot 29{,}3\ (1663\text{-}1156) = 640\ J\ ;$$

Q_{12} = 640 J.

Température (K)	Na	NaOH	H_2	Σ Q	Qcomb-ΣQ
303 à Teau 323K	- 45				12.260+45 Convection supposée nulle
Teau à 371K	108				
371K+ε	226				
573K		2.079			
573K+ε		Chgt état polymorphique 626			
591K		138			
591K+ε		573			
1156K	2072	4323	1000	11 100	1205
1156K+ε	Vaporisation 4620				- 3415
1673K		3 879	640		- 8856
1673K+ε		15200 vaporisation			- 24 056

Tableau 1. Scénario1

Le calcul est sujet à critiques car on n'a pas défini si la soude formée était tout de suite ou non dissoute dans l'eau . Cependant on constate que même en négligeant tous les emports de chaleur par convection on ne pourra vaporiser qu'une faible fraction du sodium. En fait en tenant compte de la convection on sera loin d'atteindre 1 156 K température de vaporisation du Sodium. **Ce scénario qui a été précédemment privilégié semble donc impossible.**

Anticipons sur les résultats des expériences auxquelles nous avons participé et qui sont en accord avec le résultat obtenu par [31].

- Scénario 2 (Déflagration à 523 K, soude solide avant 591 K)

Prenons comme nous le verrons au chapitre 2 pour l'ensemble des essais une température précédant la déflagration de 523 K (250°C) et une masse de Sodium brûlée de 0,8 g avant cette température.

- Sodium solide de 303 K à 371 K (20°C - 98°C) :

De 303 K à Teau = 323 K : Le flux de chaleur de l'eau vers le sodium est :

$$\mathbf{Q_1 = -45\ J.}$$

- Teau→371K : Le flux de chaleur du Sodium vers l' eau (ex.323 K) et vers l'hydrogène dégagé :

$$\mathbf{Q_2 = 108\ J.}$$

- Fusion Sodium à 371 K (98°C) :

$$Q_3 = 226 \text{ J.}$$

A partir de cette étape les scénarios 1 et 2 divergent.

- Sodium liquide de 371 K à 523 K (98 °C - 250°C°):

Cp Sodium liquide=1,320 $kJ \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}$=30,36 $kJ \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$.
La masse moyenne du sodium est 1,6 g (moyenne entre masse initiale de 2g et masse de 1,2 g avant la déflagration).

$$Q_4 = 0,0695 \cdot 30,36 \cdot (523-371)$$

$$Q_4 = 321 \text{ J.}$$

- Chaleur absorbée par H_2 et NaOH jusqu'à la déflagration à 523 K :

- Pour H_2 :

Cp(H_2) =29,3 $J/mol \cdot K^{-1}$ et on aurait 1/23 mole de H_2 à la fin totale de la combustion.
Pour 0,8 g de Sodium brûlé soit : 0,8/2 ·1/23 mole de H_2 ;

$$Q_5 = (0,8/2) \cdot 1/23 \cdot 29,3 \cdot (523-303)$$

$$Q_5 = 112 \text{ J.}$$

- Pour NaOH :

Si Cp_{NaOH} =2200 J/kg et si la soude de masse molaire 40 g restait totalement sous forme solide à la surface du sodium (ce qui ne semble pas se produire lors de notre expérience) :
La masse de la soude formée est 0,8/2·(1/11,5) ·40g= 1,4 g (0,06 mole).
D'où :

$$Q_6 = 0,06 \cdot 50,6 \cdot (523-303) ;$$

$$Q_6 = 677 \text{ J.}$$

- Au total de 303K à 523K : $\Sigma Q = 1\,399$ J.

Si on a consommé 0,8g de sodium, la quantité de chaleur fournie par la combustion est Q combustion (jusqu'à T déflagration) = (0,8/2) ·14 100 = 5 640 J.

Les calculs montrent que le flux de rayonnement est négligeable par rapport aux flux crée par ces quantités de chaleur (voir paragraphe 2.8.3. dans la suite).

On en déduit que la quantité de chaleur emportée par convection est donnée par :

Qconvection = 5 640 J -1 399 J= 4 200 J.

Cette quantité de chaleur perdue par convection se répartit dans l'hydrogène dégagé et dans la masse d'eau de 800 g. Si tout ce flux de convection était passé dans l'eau, sa température serait montée de 0,7 K. La précision de mesure était malheureusement insuffisante pour voir cette variation. De plus le réacteur en acier n'est que partiellement isolé thermiquement et on a constaté en effet qu'après la fin de la combustion la température décroît régulièrement**.**

Après la dislocation de la boule de sodium, il reste 1,2 g de sodium non brûlé soit un potentiel Q = 7 596 J. On peut supposer que la surface de contact du sodium restant augmente dans des proportions considérables et que la réaction soit alors complète.
Les 7 596 J vont alors élever la température de la soude et de H_2.

Après la déflagration: de 523 K(250°C) :

- Pour NaOH :

Si la soude formée n'est pas tout de suite dissoute dans l'eau :

-De 523 K à 573 K :

$$Q_7=50,6\cdot 0,06\cdot(573-523)$$

Q_7=123 J.

- A 572 K :

Changement d'état polymorphique : L = 7,2 kJ/mol.

Il y a environ 1/11,5 mole de soude d'où :

Q_8 = 626 J.

- De 572 K à 591 K :

Q_9=71 J.

- A 591 K : Fusion:

L = 6,6 kJ/mole.
Pour 1/11,5 mole de soude on a :

Q_{10} = 574 J.

Remarque : Ces deux températures sont assez proches de la température au centre de la boule (soit 523 K) juste avant la déflagration. Si le flux de conduction est très intense, comme il sera calculé (page 55), la température de surface atteint peut être une de ces deux valeurs (différence

de 40 K et 64 K), il y a un palier dans la montée en température et après une de ces « pauses» relatives le démembrement de la boule.

- Pour NaOH de 591 K à 1663 K :

$$Q_{11} = 0{,}151 \cdot (1663-591) = 4\,323 \text{ J}$$

Q_{11}= 8 203 J.

- Pour H_2 de 523 K à 1663 K :

On éléve 1/23 mole de H_2

$$Q_{12} = 1/23 \cdot 29{,}3\ (1\,663-523) = 1\,465 \text{ J}$$

Q_{12}=1 465 J.

- Pour vaporiser NaOH à 1663 K +ε :

Lvap=175 kJ/mol

$$Q_{13} = (1/11{,}5) \cdot 175 \text{ kJ} = 15\,200 \text{ J}$$

Q_{13} = 15 200 J.

Température	Na	NaOH	H_2	-ΣQ	Qcomb-ΣQ
303 K à Teau	-45			- 45	12 660 +45
Teau à 371 K	108				
371 K+ε	226				
523 K	321	677	112	1 399	7 596
573 K		123			
573 K +ε		626			
591 K		71			
591 K+ε		574			
1663 K		8 203	1 465	16 062	- 8 406
1663 K+ε		15 200			

Tableau 2. Scénario 2

Dans ce scénario la température ne pourra pas atteindre 1 663 K du fait de la difficulté d'élever la température de la soude solide puis liquide à 591K.

- Scénario 3 : Déflagration à 523 K , soude solide jusqu'à 523 K

La soude produite est supposée sous forme solide jusqu'à 523 K.
On suppose que la dislocation puis déflagration se produisent à 523 K.

Température	Na	NaOH	H_2	-ΣQ	Qcomb-ΣQ
303 K à Teau	- 45			- 45	12 660 +45
Teau à 371 K	108				
371 K+ε	226				
523 K	321	677	112	1 399	7 596
573 K					
573 K +ε					
591 K					
591 K+ε					
1663 K			1 465	1 465	6 131
1663 K+ε		15 200			

Tableau 3. Scénario 3

Dans ce scénario , il reste 6131 J pour vaporiser une partie de la soude formée . La température finale des produits de combustion ne peut donc dépasser 1 663 K soit 1 390 °C.

- Scénario 4 : Déflagration à 523K , soude formée dissoute dans l'eau

La soude produite est supposée se dissoudre dans l'eau dès qu'elle se forme.
On suppose que la dislocation puis le déflagration se produisent à 523 K.

Température	Na	NaOH	H_2	-ΣQ	Qcomb-ΣQ
303 K à Teau	- 45			- 45	12 660 +45
Teau à 371 K	108				
371 K+ε	226				
523 K	321		112	722	8 273
573 K					
573 K +ε					
591 K					
591 K+ε					
1663 K			1 465	1 465	6 808
1663 K+ε		15 200			

Tableau 4. Scénario 4

Dans ce scénario , il reste 6 808 J pour vaporiser une partie de la soude formée . La température finale des produits de combustion ne peut donc dépasser 1 663 K soit 1 390°C.

Ce dernier scénario : dissolution de la soude formée dans l'eau , dislocation et la déflagration vers 250°C et température maximum des produits de combustion 1 390°C semble le plus probable. Il n'est pas en contradiction ni avec [31] ni avec les résultats de nos expériences présentés au chapitre 2.

1.3. Remarques

- Le dégagement de bulles se comporte comme une isolation qui empêche l'évacuation par convection du flux dégagé par la combustion. Il est possible que ce soit une des causes pour que le phénomène devienne explosif en quelques millisecondes. De même la formation de soude à la surface avant sa dissolution dans l'eau constitue une isolation.
- La chaleur dégagée par la réaction exothermique de décomposition de l'eau suffit généralement, en présence d'oxygène, à faire détoner l'hydrogène produit.
- On a considéré que le réacteur était adiabatique.

Chapitre 2. Visualisation, Expérimentation

2.1. Visualisation

Dans des expériences antérieures à cette étude, l'éclairage de la boule de sodium était orthogonal à l'axe de visée. Les bulles d'hydrogène générées à la surface du sodium ou un film gazeux sont alors masquées par les réflexions sur les bulles déjà dégagées de la surface. Les réactions produites à la surface de la boule de sodium ne pouvaient pas non plus être observées par voie optique car les photons émis se réfléchissaient sur les bulles d'hydrogène qui de plus éblouissaient l'observation.

2.1.1. Effets optiques dûs aux dioptres gaz-solide ou gaz- liquide

Les bulles ont un facteur de réflexion R qui dépend de l'angle d'incidence, soit :

- en polarization s: $R= ((tg \cdot(i-r)/tg(i+r))^2,$ (4)

avec sin i = n· sin;

- et en polarisation p: $$R=\left(-\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}\right)^2$$ (5)

où i est l'angle incidence et r l'angle de réfraction.

L'indice de l'eau est n=1,33. A l'incidence normale i=0 on a $R=\left|\frac{1-n}{1+n}\right|^2$ =0,02 mais dès que l'incidence augmente ce facteur augmente jusqu'à la réflexion totale à l'incidence i=49°. Ceci explique un effet caractéristique qui nous sera utile pour discriminer des bulles de sphères pleines : un point brillant apparaît au centre de la bulle (Figure 12).

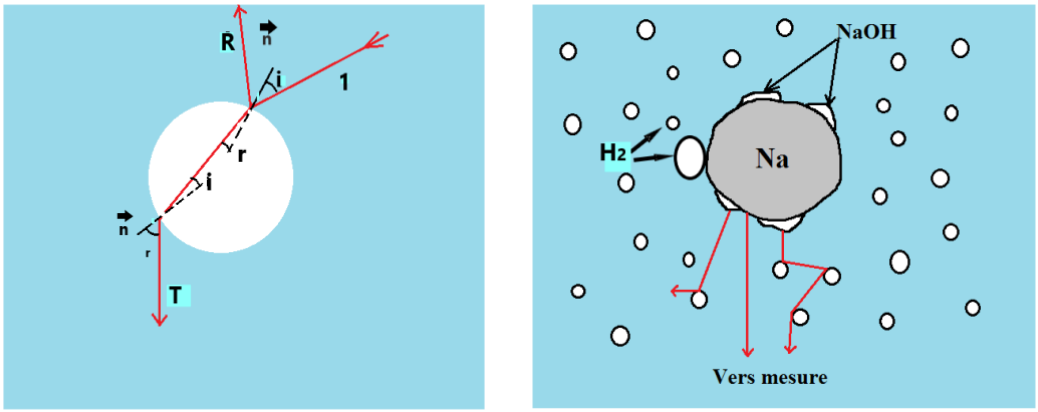


Figure 12. Schéma en 2D de la diffusion par les bulles du rayonnement émis par Na et NaOH

L'effet principal en éclairage orthogonal était donc un effet de réflexion et non pas de transmission globale.

Ces considérations sur le pouvoir réfléchissant des bulles ont été déterminantes pour le choix de méthodes de visualisation de la réaction.

Ce chapitre a pour objectif de rappeler les principales méthodes de visualisation. Nous expliciterons dans un premier temps la méthode de contraste de phase puis la méthode de strioscopie et la méthode d'ombroscopie. Les différentes méthodes possibles seront comparées en listant leurs avantages et leurs inconvénients justifiant ainsi nos choix.

2.1.1.1. Contraste de phase

Le contraste de phase est une méthode optique différentielle [15] qui permet de faire apparaître un objet transparent immergé dans un milieu transparent.

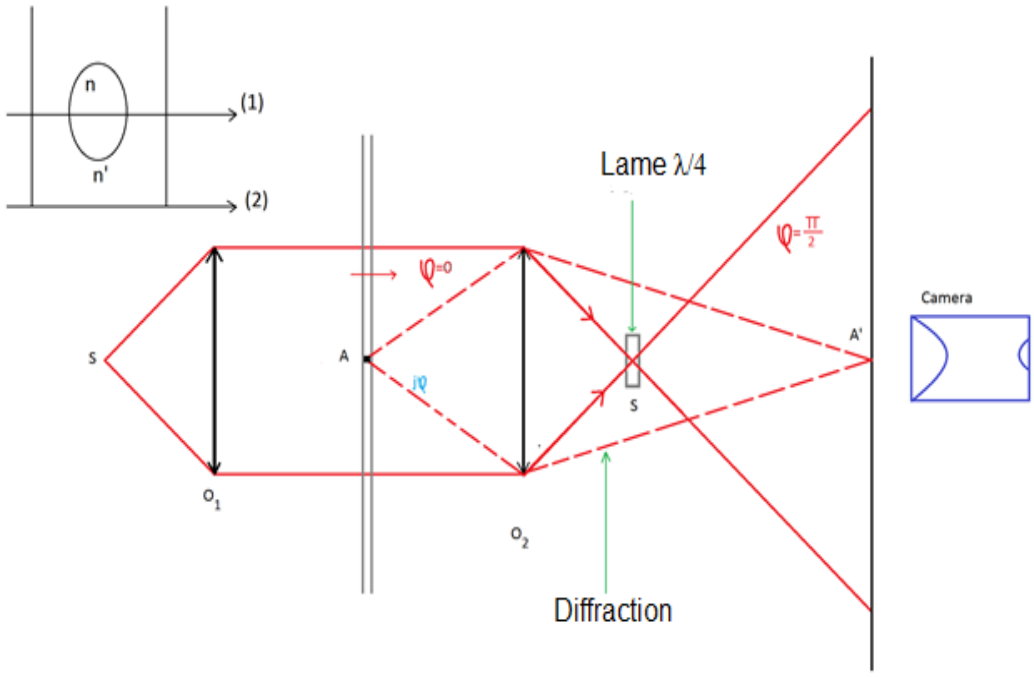


Figure 13. Schéma optique de contraste de phase

Si e est l'épaisseur de l'objet, n son indice et n' l'indice du milieu d'immersion. On a une différence de marche entre les 2 rayons (1) et (2) représentée sur la figure :

$$\delta = (n - n') \cdot e, \qquad (6)$$

et une différence de phase : $\varphi=2\Pi\frac{\delta}{\lambda}=2\Pi\frac{n-n\prime}{\lambda}e$. (7)

L'amplitude du rayon (2) est e°.

L'amplitude du rayon (1) est : $e^{j\varphi}\cong 1 \pm j\varphi$. (8)

On utiliser une lame λ/4 pour déphaser de Π/2 les deux rayons ce qui mathématiquement revient :.

-l'amplitude devient $1\pm j\varphi$.

-l'intensité sur l'écran devient :

$$I=|1-j\varphi|^2\cong 1 - j\varphi^2, \text{ (si } \varphi \text{ est un angle petit)} \quad (9)$$

D'où le contraste de phase.

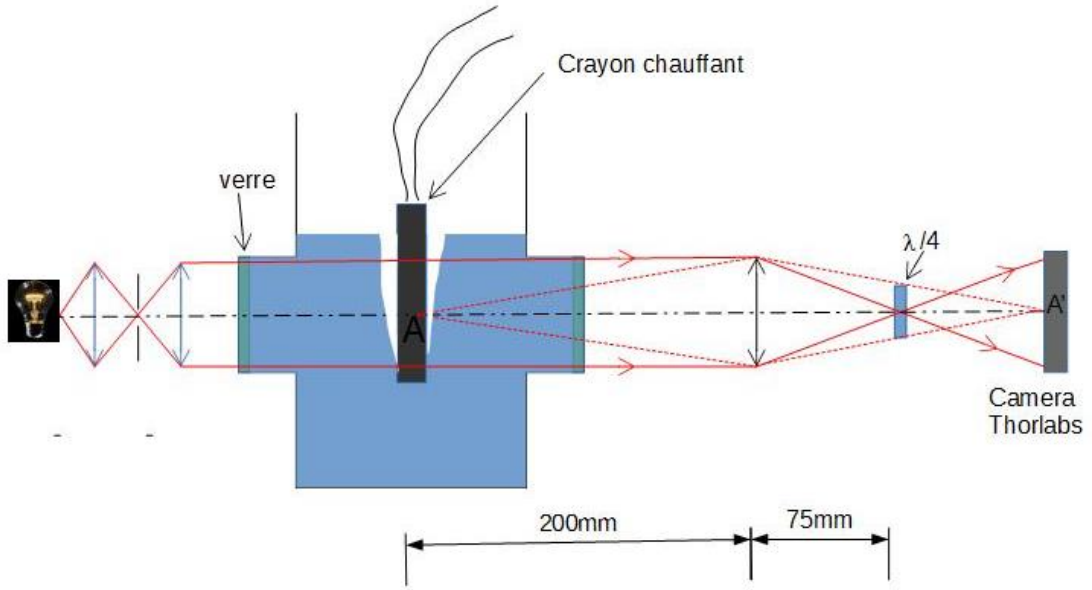


Figure 14. Montage en contraste de phase

On utilise un assemblage optique (figure 13) permettant d'obtenir un faisceau parallèle à la sortie de la source qui sera transmis au travers du fluide à observer et conjugué via des lentilles sur l'écran CCD de la caméra d'observation (figure 14).

On a visualisé le crayon chauffant par nos méthodes différentielles de visualisation optique, comme dans l'expérience imagée (figure 15).

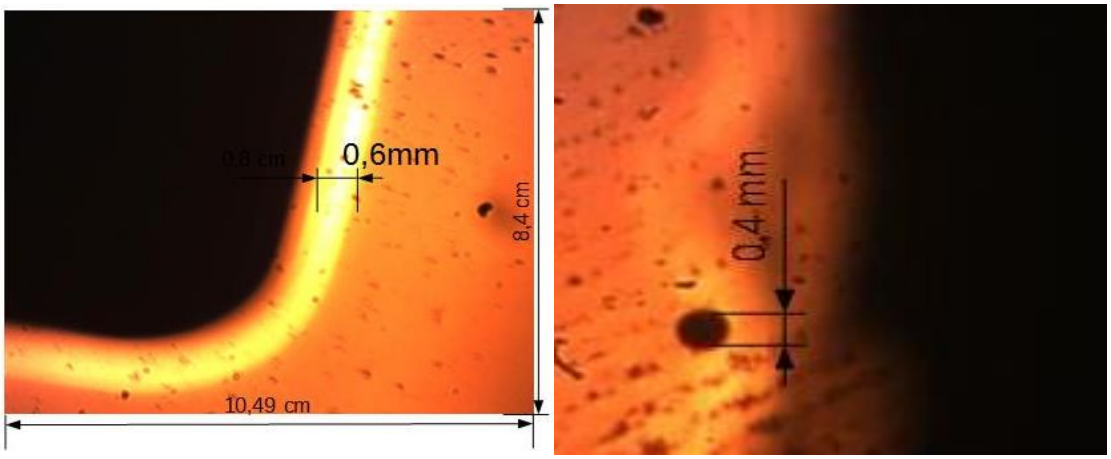


Figure 15. Image en contraste de phase ; gauche du crayon chauffant et droite petite bulle provenant du crayon chauffant

2.1.1.2. Strioscopie

La **strioscopie** est une méthode optique de visualisation qui permet d'isoler dans une image les détails et petites variations, notamment des faibles variations d'indice comme lors de la compression de l'air ou d'autres fluides. L'idée fondamentale de cette méthode est d'éliminer la lumière qui n'a pas été déviée par l'objet. En effet, seuls les rayons déviés par celui-ci correspondent à des turbulences. Il faut d'abord réaliser une image de la source de lumière à l'aide d'une lentille convergente. À l'endroit précis de l'image géométrique où passent les rayons qui n'ont pas subi de déviation (fréquences spatiales nulles), on place un cache optique. Les autres rayons (qui ont été déviés) ne sont pas focalisés au même endroit et peuvent donc passer afin de former une image filtrée. En résumé, on élimine le fond continu de l'image et, par conséquent, les détails ou turbulences de l'objet, qui étaient noyés dans ce fond continu, ont un contraste grandement amélioré.
Pour notre cas, on a utilisé une plaque de verre avec au centre une tache noire (Figures 16 et 17).

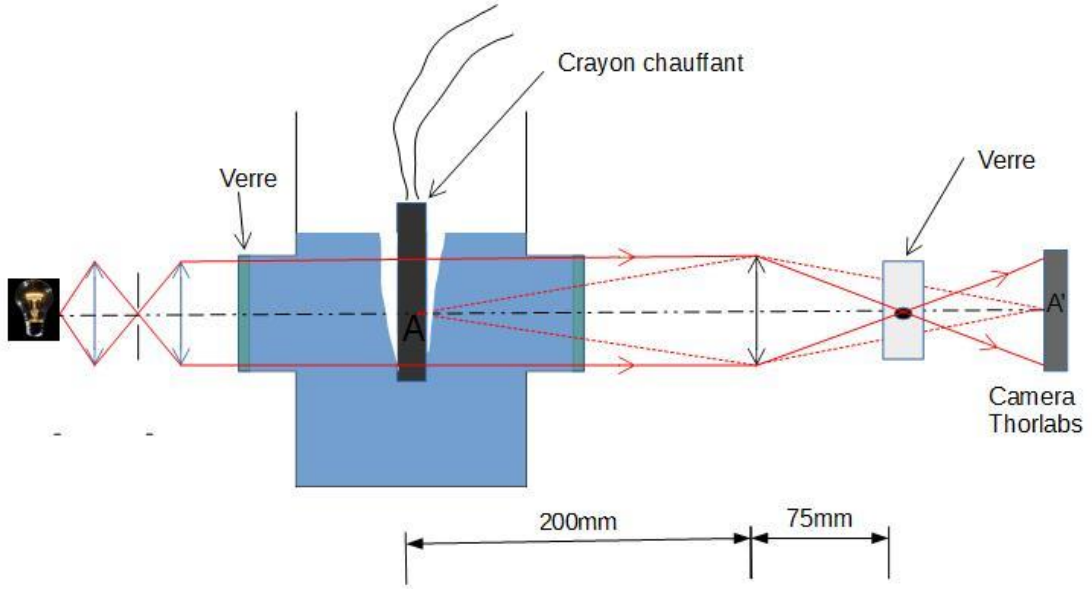


Figure 16. Montage optique strioscopie

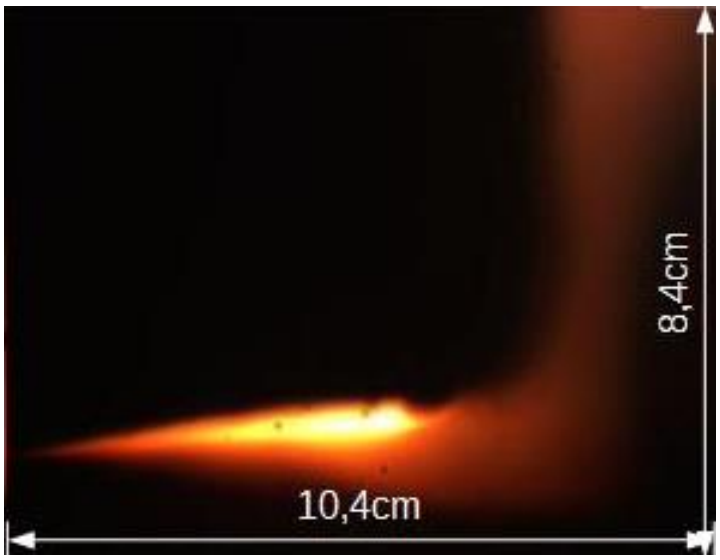


Figure 17. Image en strioscopie du crayon chauffant

On a effectué la visualisation des gradients transverses de l'indice du milieu traversé. Le faisceau incident est globalement dévié par les gradients transverses moyens. La structure du faisceau transmis est modifiée par les inhomogénéités de ces gradients. L'éclairement relatif sur l'ombre portée est proportionnel à la dérivée seconde des gradients transverses de la densité traversée.

2.1.1.3. Ombroscopie

L'**ombroscopie** est une des techniques les plus simples de visualisation (figures 18 et 19). Les modulations de l'éclairement d'un écran, dues aux variations de l'indice (causées par des variations de densité, elles-mêmes dues à des variations de pression ou de température) peuvent être interprétées comme l'intersection de caustiques, et, dans certaines conditions, peuvent conduire à des résultats quantitatifs.

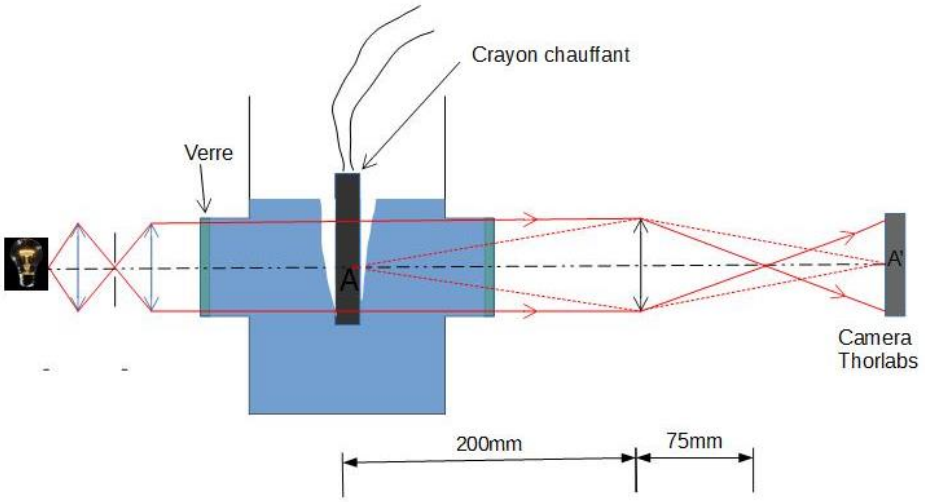


Figure 18. Montage optique ombroscopie

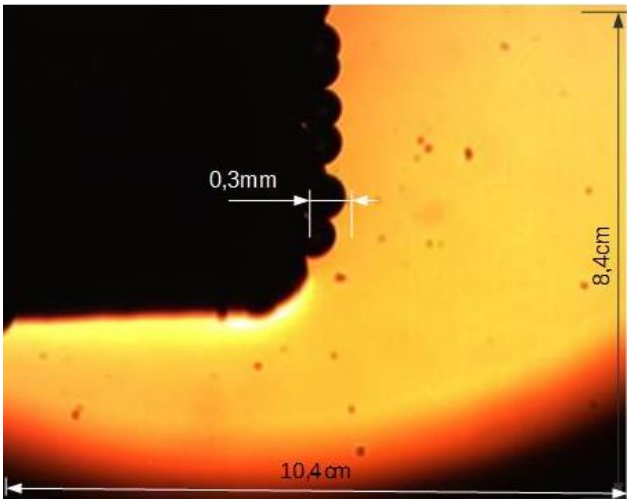


Figure 19. Image en ombroscopie du crayon chauffant

2.1.2. Choix des dispositifs de visualisation pour Lavino

Dans la première campagne d'essais, les deux hublots orthogonaux ne permettaient pas d'effectuer directement une mesure par transmission. Un dispositif optique de rétroéclairage avait été installé qui en utilisant seul hublot, permettait d'observer la boule en contraste de phase ou par ombroscopie. Malgré la complexité du réglage, le résultat était satisfaisant.
Dans la deuxième campagne d'essais, le montage d'un troisième hublot aligné sur un des deux premiers hublots a permis de simplifier le montage. Enfin le passage d'un éclairage par halogène à un éclairage par LED a élargi au maximum le champ éclairé de façon homogène mais n'a pu être utilisé que dans deux essais.
Par contre l'utilisation d'une lumière monochromatique comme celle de la LED ne permet pas de profiter dans le contraste de phase, de la visualisation des changements d'indice. Il faut donc dans la visualisation par contraste de phase utiliser un éclairage polychromatique comme celui d'une lampe halogène.
Cependant, en dehors de l'amélioration esthétique, le processus de dégagement de l'hydrogène avait déjà été observé dès la première campagne d'essais et concluait à un dégagement de bulles qui se détachaient sans créer de film gazeux comme dans une caléfaction.
Pour mieux visualiser les réactions se produisant au plus près de la surface de la boule nous avons utilisé deux méthodes de visualisation différentielles ayant pour point commun la conjugaison d'un faisceau de référence et d'un faisceau diffusé sur la boule.

- Dans les deux cas, le faisceau de référence est constitué par un faisceau parallèle issu d'une lampe halogène puis dans la deuxième partie de la deuxième campagne par une LED :

Ombroscopie : Le faisceau diffusé sur la boule est conjugué à celui de la référence. Ce procédé avantage la visualisation des contours comme ici pour les bulles. Le processus de formation des bulles a été très bien observé.

Contraste de phase : Le faisceau diffusé est déphasé de $\pi/2$ par rapport au faisceau de référence. L'image obtenue ne fait apparaître que les variations de chemin optique, c'est-à-dire les produits de la variation d'indice par le trajet parcouru par le rayon optique (cf. 2.1.1.1.).
Pour l'observation des bulles, contraste de phase et ombroscopie donnent des résultats quasiment équivalents. Par contre la dissolution de la soude est nettement mieux visualisée en contraste de phase. Enfin, point peut être essentiel pour la compréhension du mécanisme de la réaction, nous n'avons observé qu'avec le contraste de phase des trainées en forme de pointes qui rappellent des pointes aussi observées par Mason et al. [32] n'ont pu être observées qu'en contraste de phase. Ces trainées semblent caractéristiques d'explosions de Coulomb.

2.1.2.1. Dégagement des bulles

Les deux vues ci-dessous obtenues en ombroscopie avec un éclairage LED sont représentatives de la formation de bulles qui contiennent de l'hydrogène et de la vapeur d'eau. Le processus de dégagement s'accélère jusqu'à la déflagration.

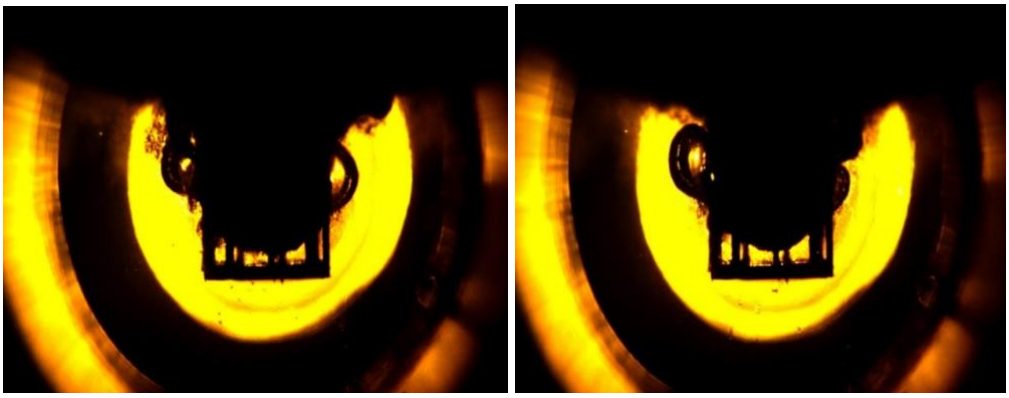


Figure 20. Début de l'apparition de bulles (gauche) ; Formation de grosses bulles et dissolution de la soude (droit)

- Au début du processus, on voit se dégager de grosses bulles sur les **parois verticales**. Il ne doit pas a priori se former de film gazeux puisqu'on voit juste avant la déflagration des bulles se détacher. Ces bulles proviennent donc de la surface du sodium.
- Il est possible qu'à la **partie inférieure** de la boule, des bulles puissent se joindre pour former un film gazeux dont l'épaisseur pourrait être de 1 à 2 mm.
- La partie supérieure de la boule est dès le début de la réaction plaquée sur la partie supérieure de la cage. En effet la boule est sustentée par les bulles d'hydrogène et de vapeur d'eau pas encore détachées. Le grillage de la cage ayant un pas plus petit que le diamètre des bulles observées sur les parois latérales, contrarie le dégagement de bulles. L'hydrogène produit doit être repoussé latéralement pour se dégager.

2.1.2.2. Observation du diamètre de la boule

On voit aussi très nettement la réduction progressive du diamètre de la boule jusqu'à la déflagration, ce qui est en accord avec l'augmentation de pression et la production de photons de Na vapeur dans la phase avant le déflagration (figure 21).

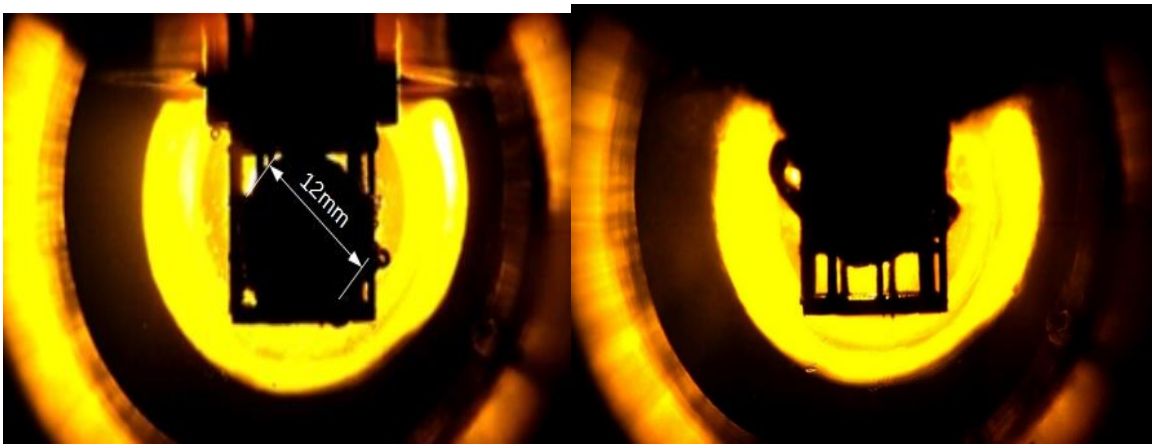
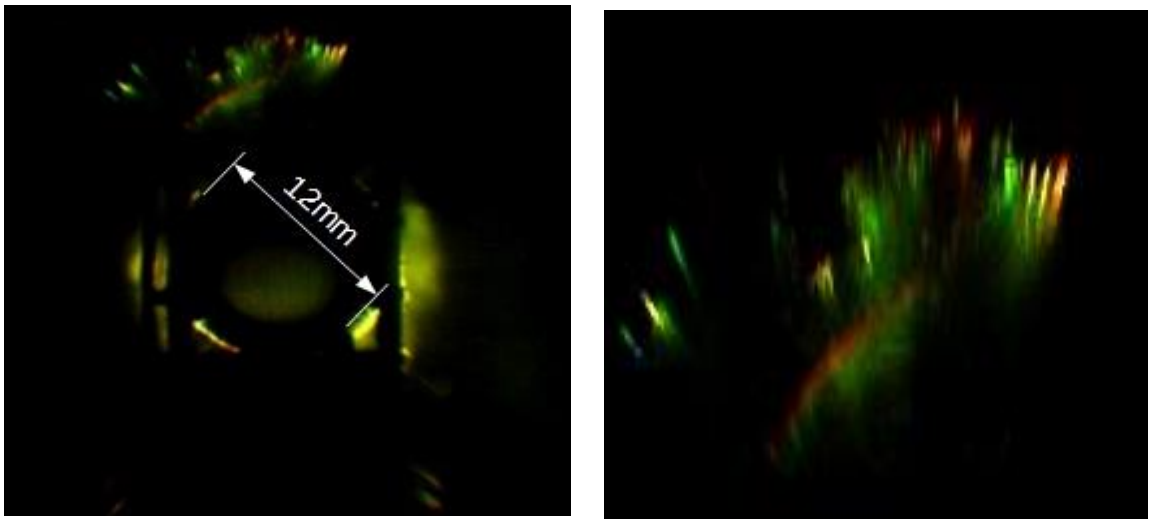


Figure 21.Au début de la réaction : La bille ne touche plus la paroi inférieure de la cage ; Réduction de la taille de la bille avant la déflagration

2.1.2.3. Explosions de Coulomb

Dans les quelques essais réalisés en contraste de phase, nous avons observé des projections perpendiculaires à la boule de Sodium qui rappellent celles décrites par Mason [32].
La figure 22-a) montre une explosion probablement de type Coulomb [33] se produisant nettement avant la déflagration finale. La figure 22-b) correspond à un agrandissement de ces trainées.



a) b)

Figure 22. a) En contraste de phase : trainées caractéristiques d'explosions du type Coulomb ; b)Agrandissement 4x de la zone caractéristique de l'explosion coulombienne.

Le contraste de phase permet aussi de visualiser la dissolution de la soude dans l'eau et donc de suivre les mouvements de convection dans l'eau.

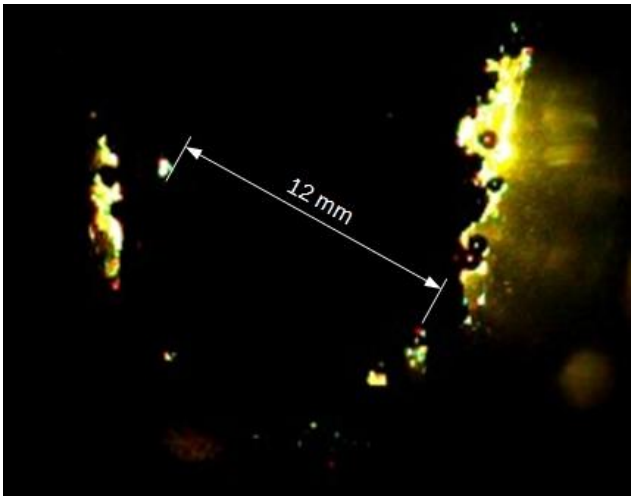


Figure 23. Observation en contraste de phase de la dissolution de la soude dans l'eau

Comme il a été dit au 2.1.2., l'ombroscopie privilégie les contours : la dissolution de la soude se caractérise par des zones obscurcies alors que le contraste de phase révèle les changements de chemin optique c'est-à-dire du produit de l'indice par la distance.

2.2. Température de la surface du Sodium

La température de la surface de sodium pouvait a priori varier entre la température d'immersion (T=303 K) en passant par la température de fusion (T=371 K), le changement polymorphique de la soude NaOH (T=573 K) et la température de vaporisation du Sodium (T=1 156 K). La surface du sodium se couvre de soude pendant la combustion. On retient aussi deux températures remarquables : la température de fusion de NaOH (T=591 K) et la température de vaporisation T=1 663 K. Cette dernière température est certainement la limite haute des températures car la réaction n'est pas assez énergétique (12 260 J pour 2g de Sodium) pour vaporiser toute la soude produite lors de la combustion.
Nous avons donc retenu que la gamme de température à étudier irait de la température ambiante à 1 673 K.
L'émission de rayonnement dépend de la température suivant la loi de PLANCK mais aussi de l'émissivité de la surface. Mais nous avons estimé que, dès que la boule de sodium était immergée dans l'eau, elle se couvrait d'une fine pellicule de soude. La soude est un diélectrique et on peut estimer son émissivité autour de $\varepsilon = 0{,}8$ dans le domaine visible.
Il faut tenir compte ensuite de la transmission de l'eau sur la distance de 12 cm séparant la boule de sodium du hublot d'observation.

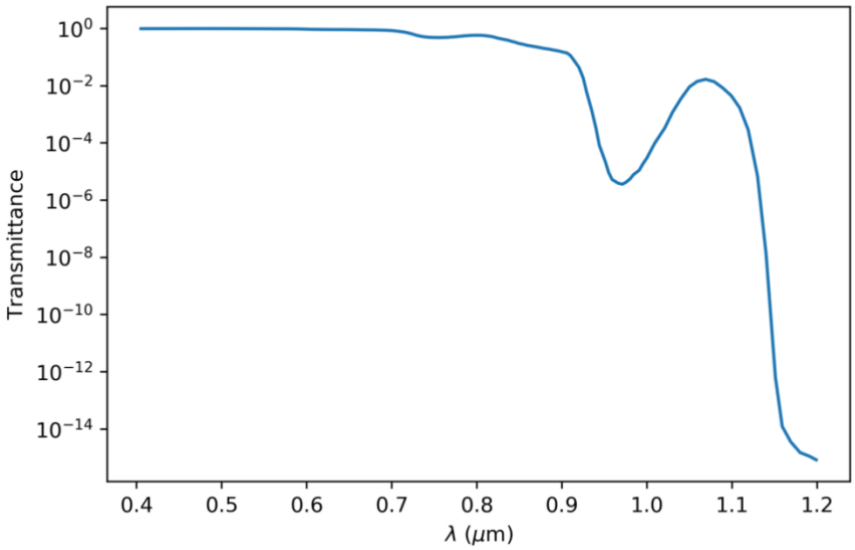


Figure 24. Transmission τ(λ) en fonction de la longueur d'onde d'une épaisseur de 12cm d'eau

On remarque sur la figure 24 que l'eau est pratiquement opaque pour λ > 1,15 µm.
En utilisant l'approximation de Wien, le signal reçu S se met sous la forme :

$$S=cte\cdot\varepsilon\cdot\tau(\lambda)\frac{\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right)-1}, \quad (10)$$

selon l'approximation $C_2 >> \lambda T$ on a :

$$\varepsilon\cdot\tau(\lambda)\cdot\lambda^{-5}\cdot\exp(-C_2/\lambda\cdot T) \quad (11)$$

avec C_2= 14,380 µm K, λ en µm.

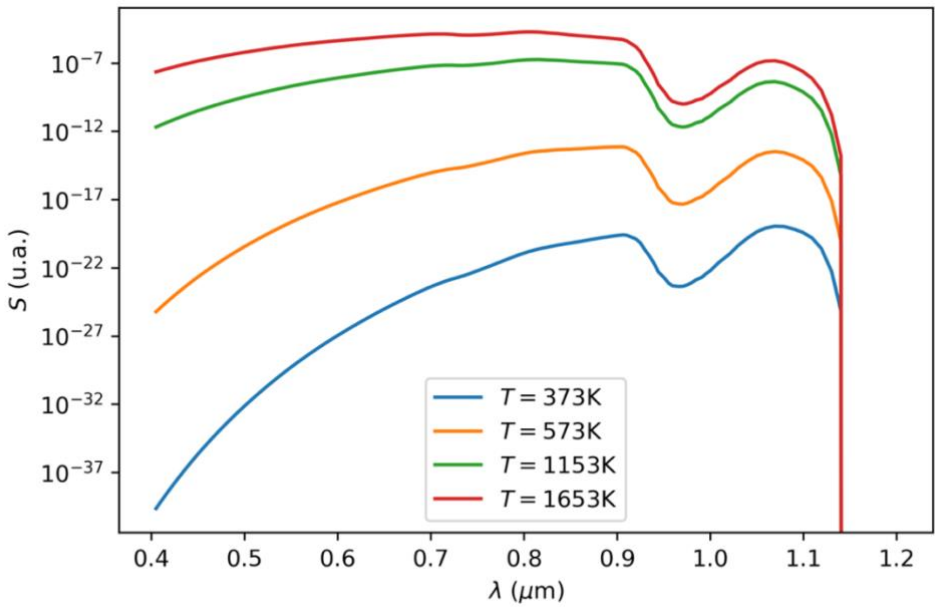


Figure 25. Produit Transmission· luminance eau

Sur la figure 25, on constate que toute la luminance émise par la boule de sodium à mesurer se concentre dans la bande 0,9 µm-1,15 µm. Un filtre optique passe haut (λ>0,9µm) à été placé avant la détection pour que le rayonnement mesuré ne comporte pas les photons à 589nm et 819 nm provenant de la surface du sodium.

Le type de détecteur choisi est le plus sensible dans ce domaine de longueurs d'onde: un detecteur Silicium refroidi à 100 K de réponse spectrale R(λ) comme capteur d'une caméra de Princeton Instruments type Spec-10 : 400B. Cette caméra comporte une matrice CCD silicium possédant 1340 pixels horizontaux x 400 pixels verticaux. Le bruit thermique propre au détecteur est de ±1 photoélectron sur chaque pixel, soit en tenant compte du rendement quantique du Silicium un bruit équivalent de $3 \cdot 10^{-19}$J à chaque prise de vue.
La réponse du détecteur au signal thermique s'écrit :

$$R_{total}=cte \cdot \varepsilon \cdot \tau(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \exp(-C_2/\lambda T) \qquad (12)$$

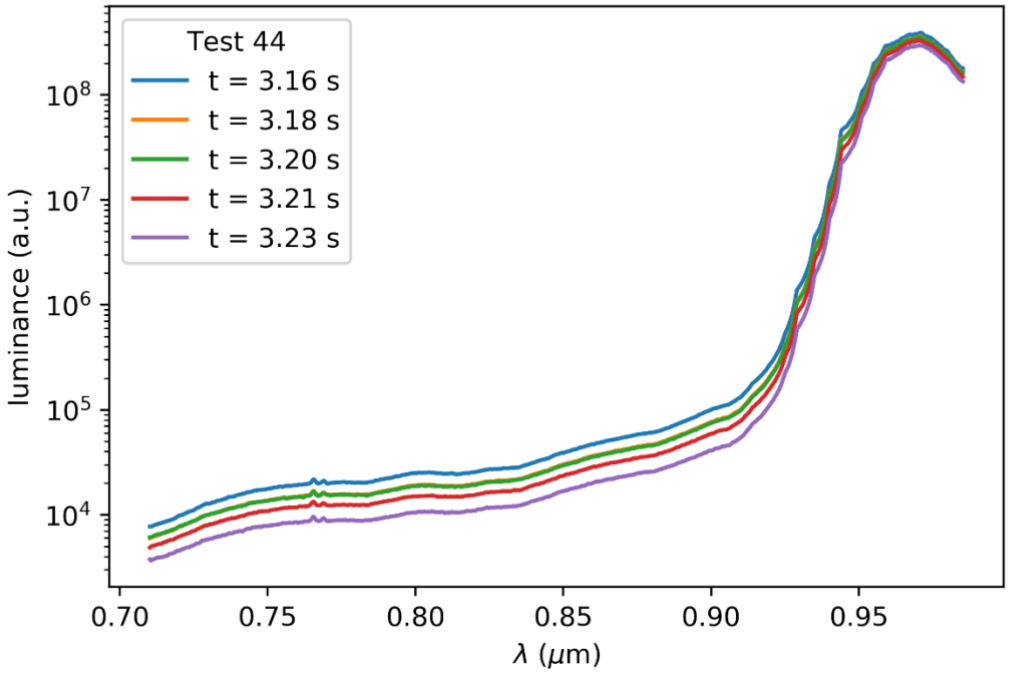


Figure 26. Exemple de spectres obtenus après la déflagration

La figure 26 montre que sur une mesure spectrale où les gaz sont portés à 1673 K
L'essentiel de la réponse du sytème de mesure se trouve entre 950 et 1000 nm. Le phénomène, comme le montre la figure précédente est encore plus marqué pour les plus basses températures.

Calcul de la proportion du rayonnement total traversant un hublot :
La matrice de la caméra reçoit le signal collecté par une lentille de focale 60 mm et de diamètre D= 50 mm et située à 12 cm du Sodium.
Le maître couple de la surface émettrice est $\pi(a)^2$.
Le rapport de cette surface apparente à la surface totale $4\pi a^2$ de la boule de rayon a est égal à : 0,25.
La lentille est placée à L=12cm de la surface de la boule (Cf. figure 27).
L'angle solide sous lequel un point du sodium voit la lentille est :

$$\Omega = \pi \cdot D^2/4 \cdot L^2 \quad (13)$$

La proportion R du rayonnement collecté par la lentille au rayonnement total émis par la boule est égale au rapport de cet angle solide à l'angle solide du demi- hémisphère sphère divisé encore par le rapport de la surface totale de la boule à sa surface apparente.

$$R = \frac{1}{4}\frac{\Omega}{2\pi} = \frac{1}{4}\frac{D^2}{8L^2} = 0{,}005. \quad (14)$$

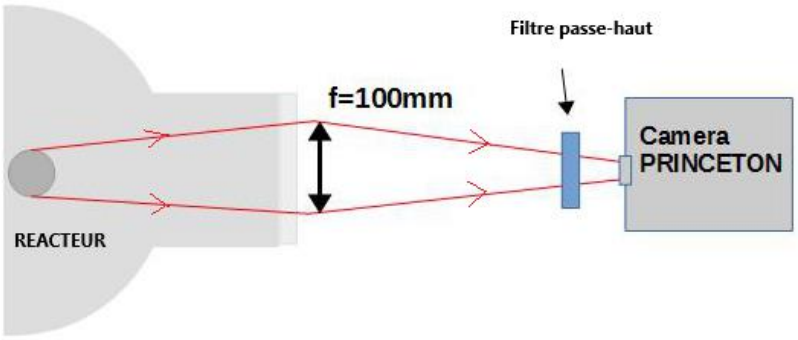


Figure 27. Schéma du montage optique

Le rayonnement traversant un hublot est donc de l'ordre du 1/200 du rayonnement total émis par le sodium.

2.2.1. Résultats bruts sur la température de surface

Le résultat avant étalonnage donne le profil du nombre de photoélectrons sur une ligne de la boule de sodium. La largeur d'une ligne observée sur la surface de sodium est d'environ 10 mm. Un pixel est saturé s'il reçoit plus de 65 000 photoélectrons.

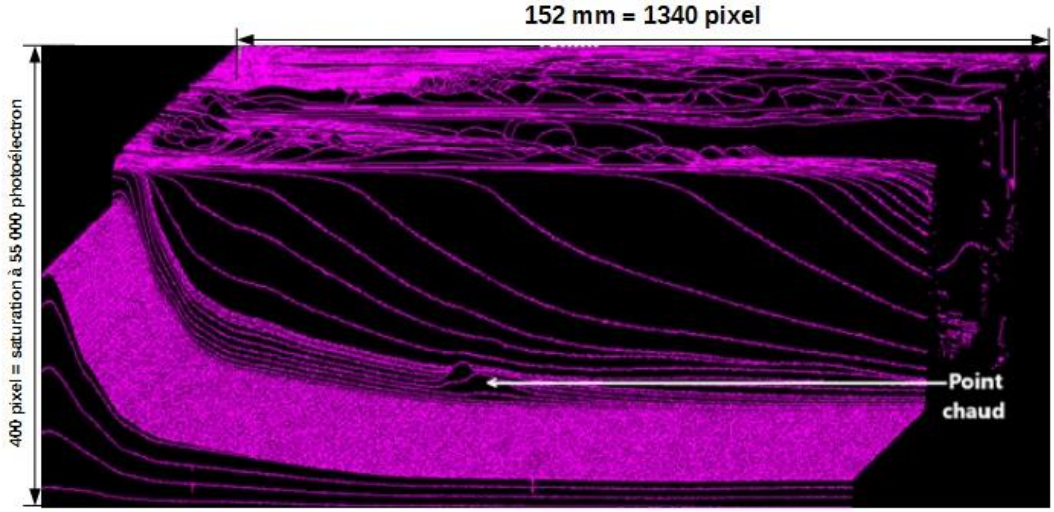


Figure 28. Nombre de photoélectrons (essai 29 : 1 ligne toutes les 9.37ms)

On remarque un point chaud qui apparaît puis s'éteint. Sur les figures 28 et 29, on observe une montée lente du nombre de photons en 10 périodes suivie d'une montée rapide en 10 périodes (94 ms) vers la déflagration.

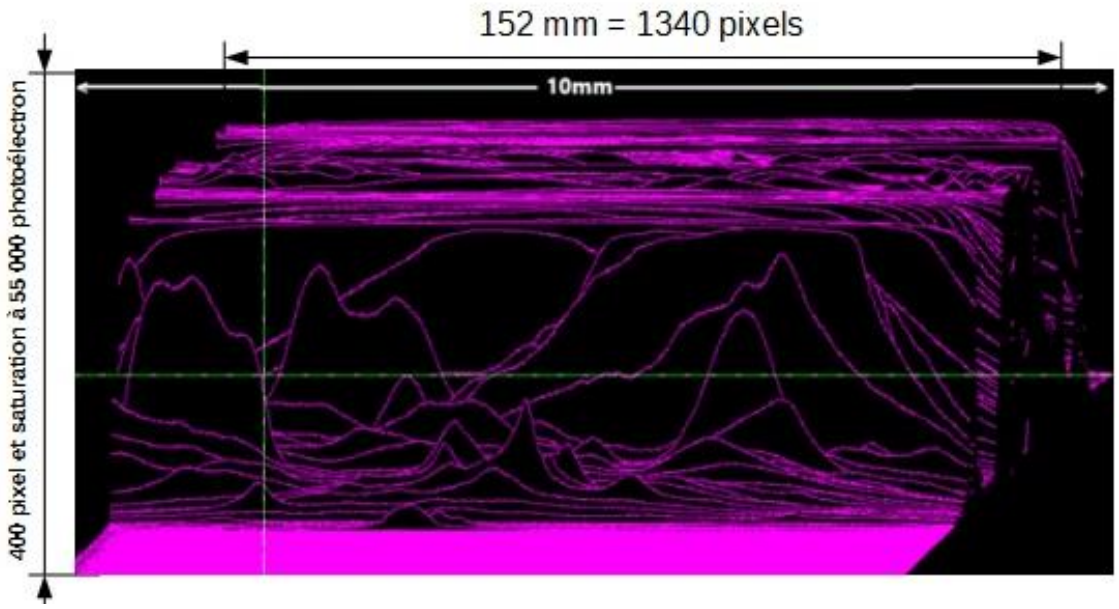


Figure 29. Essai 33 : 1 ligne par 14,37 ms

Dans cet essai, on observe une montée très chaotique jusqu'à la déflagration.

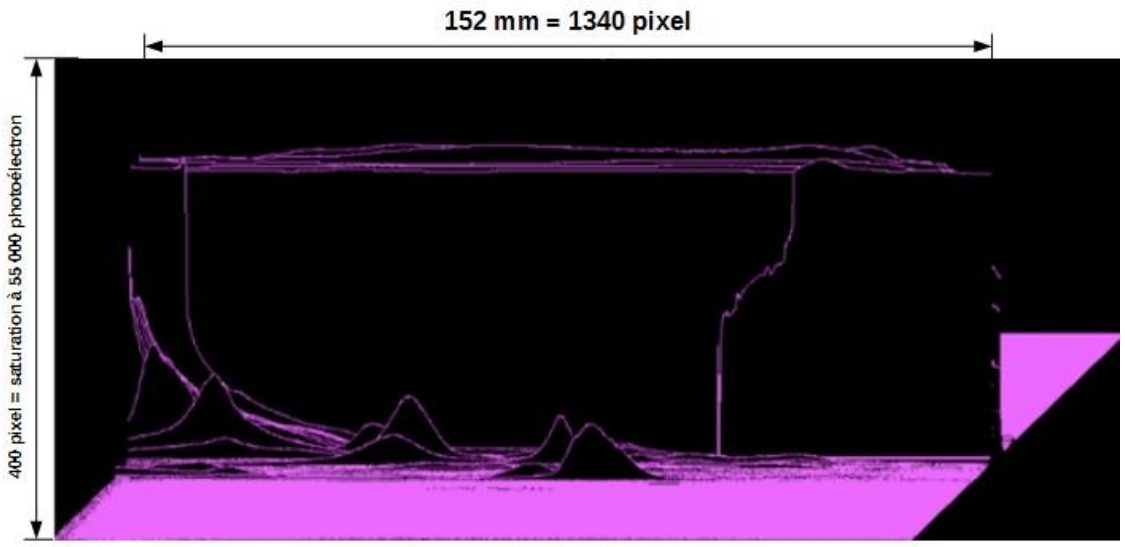


Figure 30. Essai 34 :1 ligne par 14,37 ms

Des points chauds s' **« allument et s'éteignent ».**

2.3. Résultats étalonnés

Nous avons étalonné l'ensemble du système de mesure avec deux corps noirs couvrant les gammes: de 293K jusqu'à 573 K et de 473 K jusqu'à 1873 K.
Les graphiques suivants montrent les lignes de température sur une largeur du détecteur de 10mm :

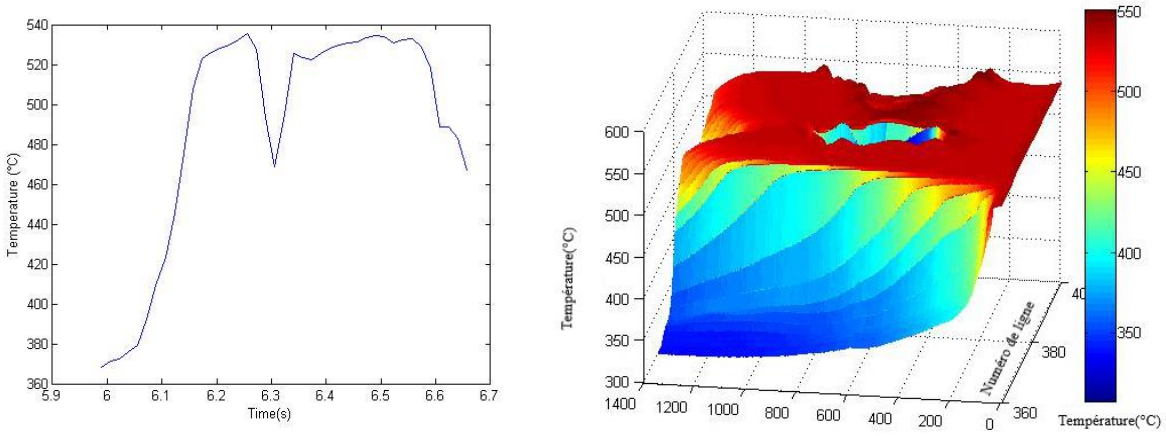


Figure 31.Coupe de la température au centre de la boule en fonction du temps (Essai 29) et évolution des lignes de température en fonction du temps.

Le pic à 6,25s correspond à des points chauds qui s'allument et s'éteignent (morceaux de sodium qui se détachent et se déplacent dans l'eau.

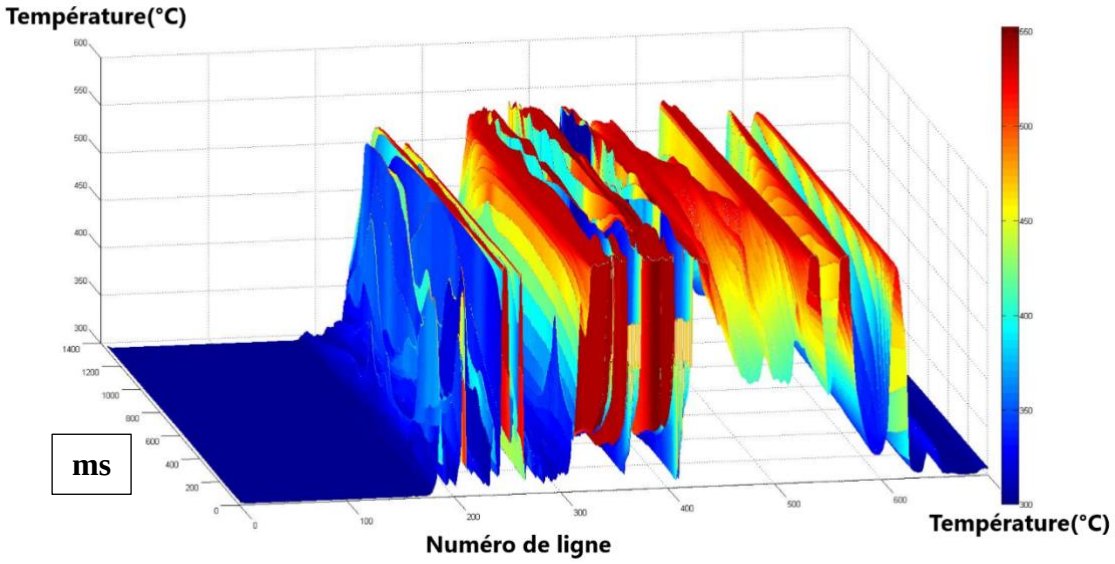


Figure 32. Essai 33 ; Température en °C en ordonnée. Abscisse en ms

Après la déflagration principale, on observe les déflagrations secondaires dû à la combustion de fragments de la boule éjectés à la première déflagration.

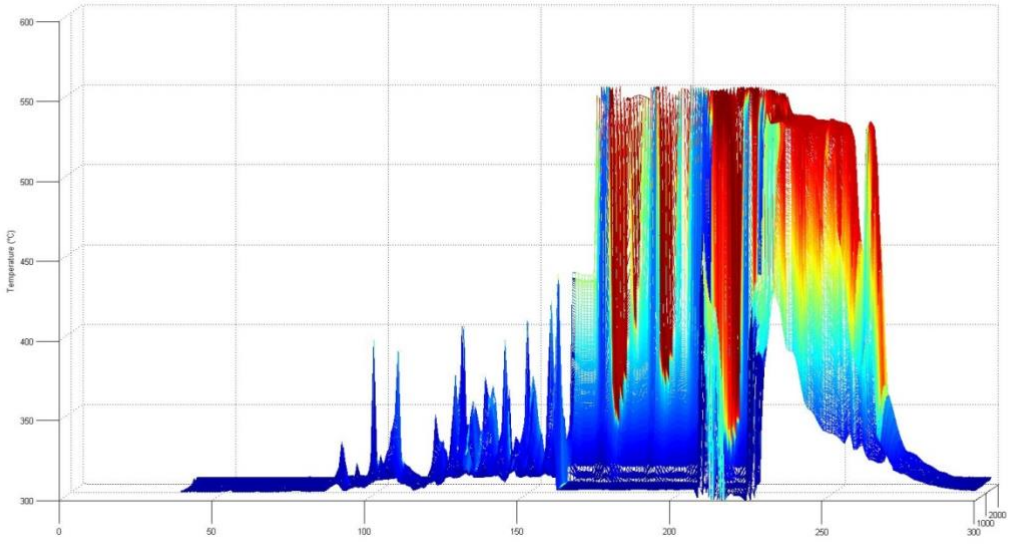


Figure 33. Evolution des lignes de température en fonction du temps

Des points de plus en plus chauds s'allument puis s'éteignent avant la déflagration finale.

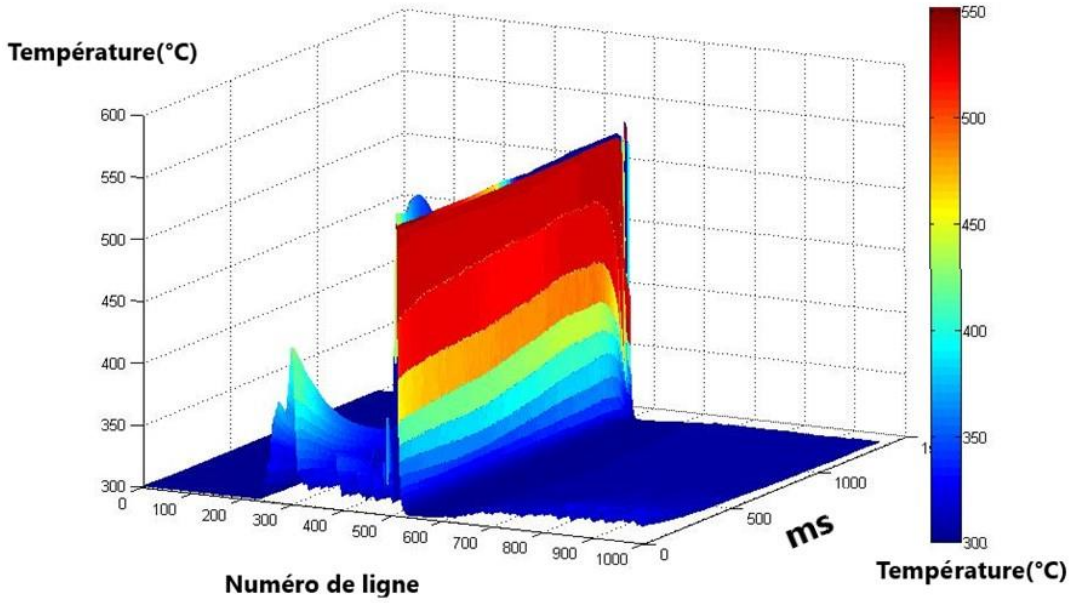


Figure 34. Essai 34 - Lignes de température en fonction du temps (1 ligne/14,37 ms)

Ce point de vue permet de montrer la décroissance très rapide (en 100 ms) de la température des produits de combustion dès que la déflagration s'est produite.
On verra au 2.6. suivant que la température de surface correspond aux températures enregistrées à l'intérieur de la boule avant la déflagration.

- Cependant, on observe des zones de combustion qui s'allument puis s'éteignent et sont de plus en plus nombreuses lorsqu'on se rapproche de la déflagration. A la surface du sodium dans ces zones de combustion, on trouve des températures de 573 K à 823 K. La température est plus forte quand la zone de combustion est plus grande. Dans l'essai 31, seul essai avec un temps d'acquisition de 1 ms et un diaphragme presque fermé pour ne pas saturer les détecteurs, on constate que la température d'une ligne avant la déflagration atteint 1156K qui est la température de vaporisation du sodium. Dans cet essai la température de surface passe en moins de 6,3 ms de 573 K à 1156 K. Il ne faut cependant pas en déduire forcément que la déflagration a eu lieu sur la face observée. Au § suivant, nous montrerons que le temps pour qu'un échelon de température soit transmis à 90% à un point distant de 6 mm est de 100 ms. Nous avons donc certainement observé dans la plupart des essais (au moins 8 fois sur 10) l'arrivée du front de température initié sur une autre face de la boule.

La température des zones de combustion peut atteindre 823 K alors que la surface de la boule ne dépasse pas 573 K avant la déflagration.

2.4. Mesure de Na vapeur

L'apparition de vapeur de sodium caractérise la réaction de combustion et on peut estimer que la production d'énergie est proportionnelle au nombre de photons émis. La figure ci-dessous représente les raies d'émission de la vapeur de sodium. L'axe de l'abscisse est gradué en angström ($\dot{A}$).

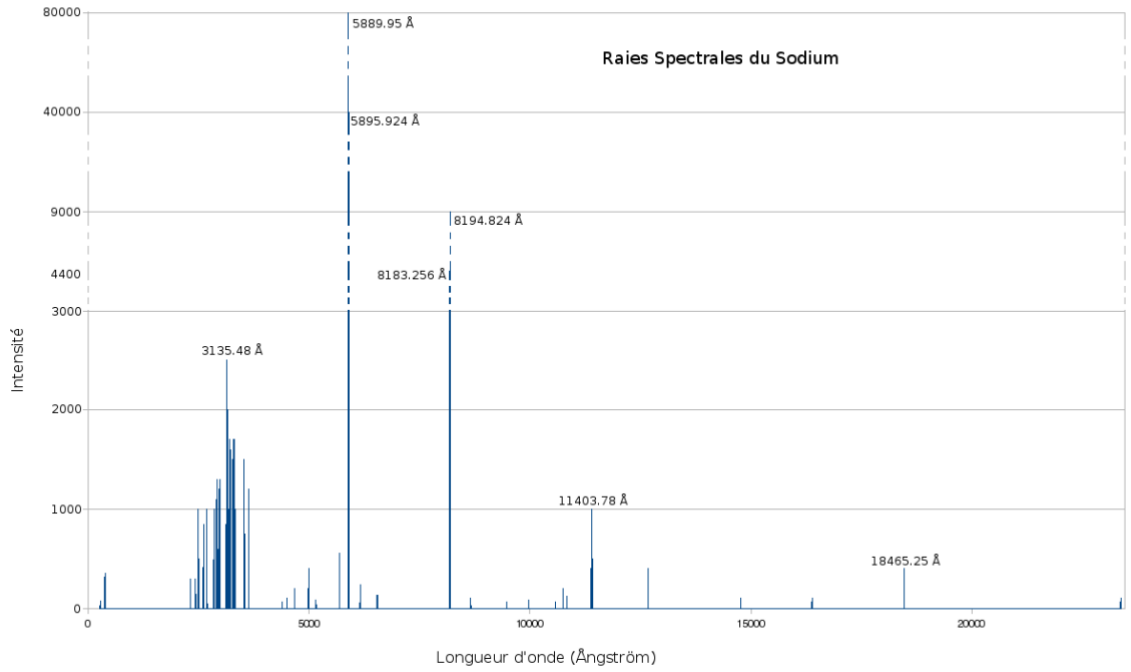


Figure 35. Raies spectrales de la vapeur du sodium [1]

Sur la figure 35 le spectre présente 3 raies principales : Doublet à 589,0 et 589,6 nm, 819,5 nm et 1140,3 nm. Nous avons choisi la raie la plus énergétique à λ=0,589µm.

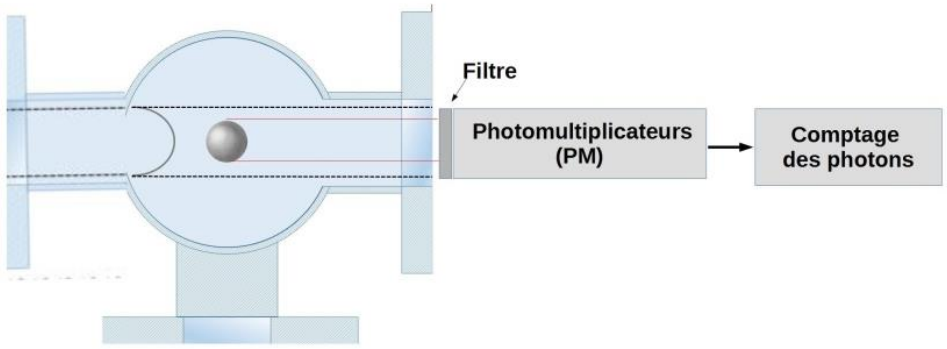


Figure 36. Schéma de montage PM + Comptage des photons

Le flux de photons est très faible. Nous avons donc utilisé le système de détection le plus sensible (figure 36) : un photomultiplicateur à cathode bialcaline et dont le rendement quantique est de 25 % avec un bruit d'obscurité de 10 coups/seconde. En comptant les photons émis, on a un bruit équivalent à 100 photons/seconde soit $\approx 100 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}$J $\approx 10^{-17}$W.

2.4.1. Résultats expérimentaux

Etudions deux essais caractéristiques de cette production de photons avant la déflagration.

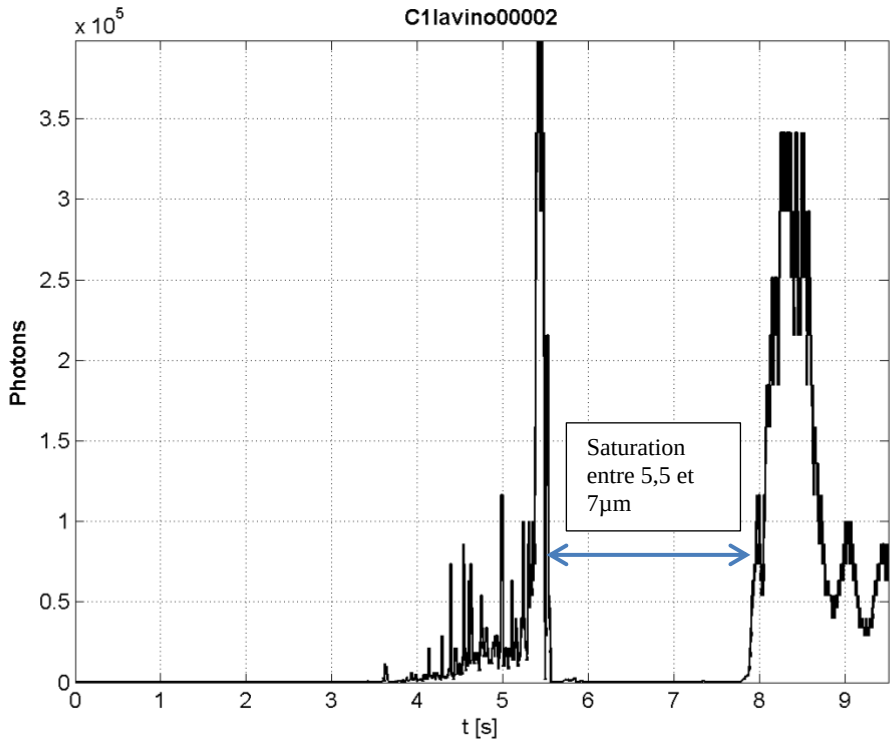


Figure 37. Photons Na vapeur (temps élémentaire de mesure : 0.01s) ; Essai 3 : Teau =324K ;

On constate une progression exponentielle du nombre de photons avant la déflagration.
Remarques :
- Le signal paraît être nul dans l'intervalle 5,5 s - 7,8 s mais en fait c'est le mode photons PM en comptage de photons qui est saturé par la juxtaposition de la réponse à chaque photoélectron.
- Avant la déflagration, le signal peut paraître bruité, ce qui n'est pas le cas, car le bruit sur le photomultiplicateur est particulièrement faible, de l'ordre de 1 photoélectron par 10^{-2}s. L'aspect chaotique signe en fait l'apparition de zones de combustion qui s'allument puis s'éteignent comme nous l'avons vu précédemment (figures 28 et 29).
- Sur tous les essais, nous notons qu'il y a production de photons correspondant à une production de vapeur de sodium en même temps qu'une augmentation de la pression dans le réacteur. Les photons et l'augmentation de pression dans le réacteur apparaissent 4,0 s avant la déflagration.

2.4.1.1. Représentation logarithmique

Cette représentation de la production de photons a plus de sens physique puisque les cinétiques des réactions de combustion et les lois de rayonnement font intervenir des fonctions exponentielles. Le caractère du flux de photons apparemment aléatoire et qui n'est pas, répétons-le, du bruit, est lissé. Au contraire, il apparaît (Cf. figures 38 et 39) un processus répétitif de production de photons qui pourra être modélisé puis interprété.

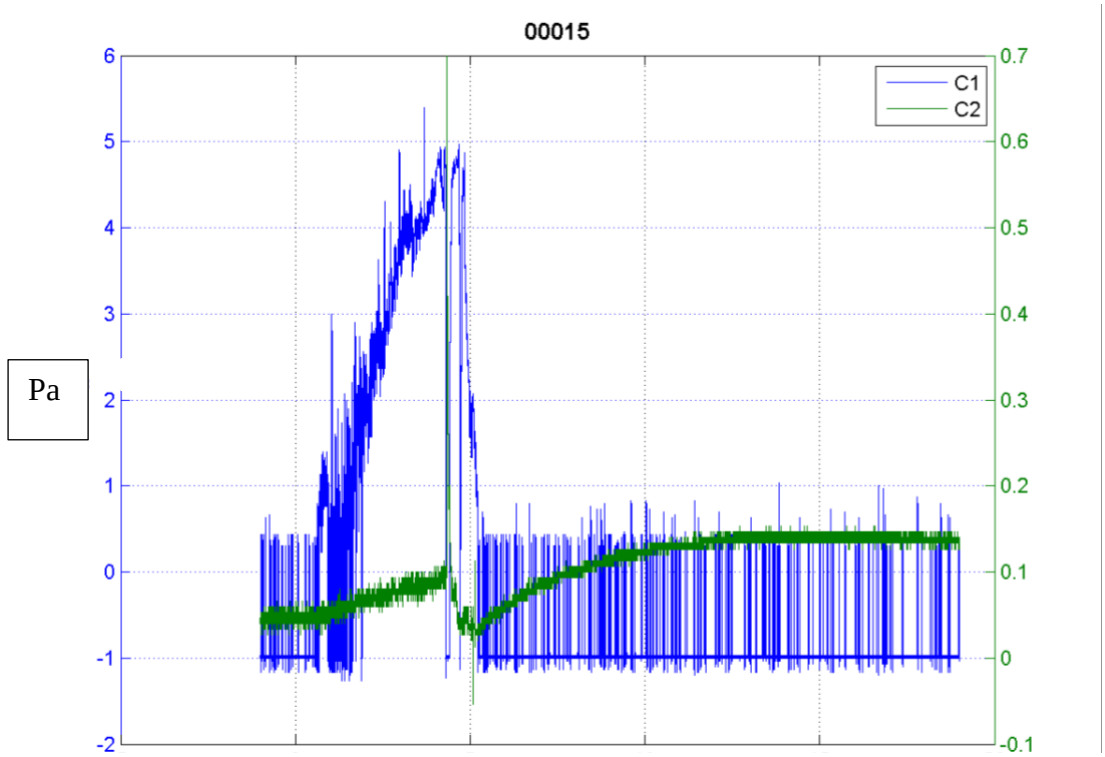


Figure 38. Essai 15 ; Teau =47°C ;

En ordonnée Log10 (nombre photons en fonction du temps) (C1 en bleu) . Superposition (C2 en vert) de la pression en U.A.

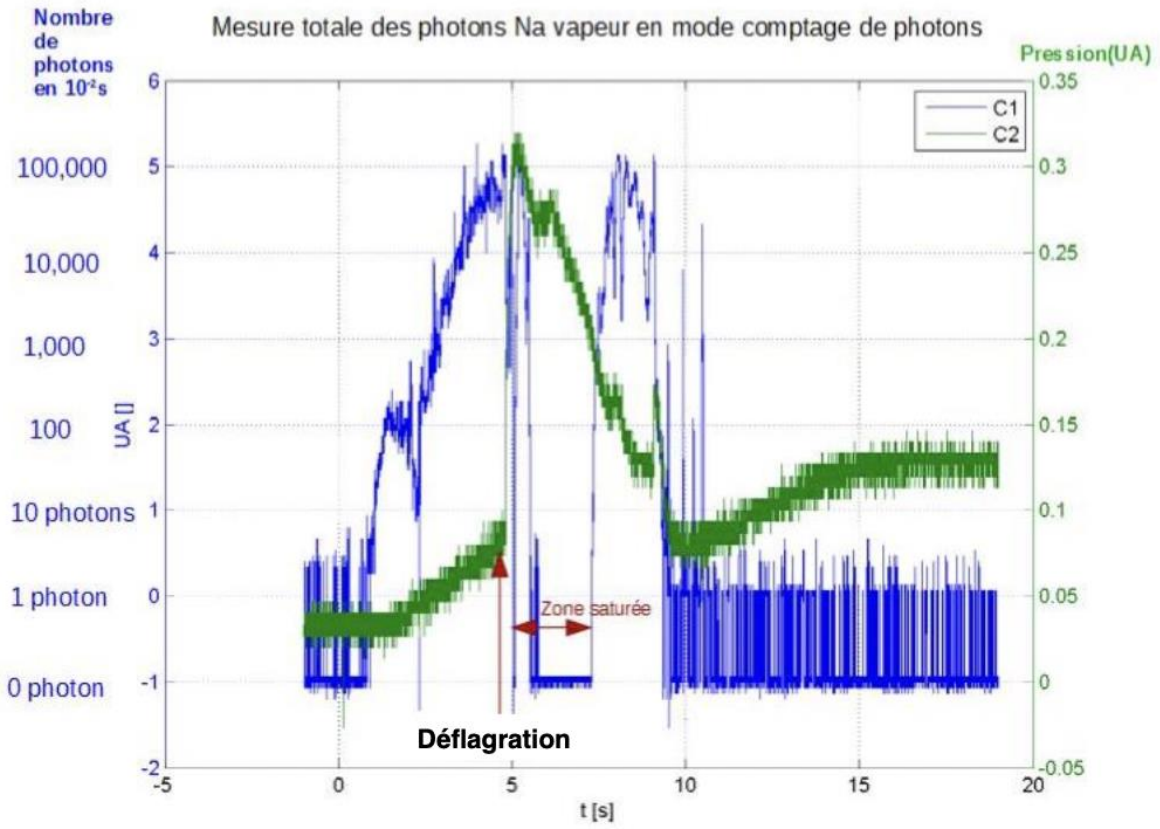


Figure 39.Mesure des photons Na vapeur et pression (Essai 5 : Teau=323K) ;

En bleu C1 : Log10 du nombre de photoélectrons par 10^{-2}s ; En vert C2 : Pression U.A

En prenant pour origine des temps la déflagration afin de pouvoir comparer avec d'autres essais, on peut noter deux coïncidences :
- La stagnation du nombre de photons produits entre t = -3,25 s et t = -2,75 s pourrait coïncider avec la saturation des sites à la surface du Sodium puis une désorption.
-Le creux de la production de photons entre t = -2,75 s et t = -2,50 s avant la déflagration coïncide en temps avec le palier de fusion.

2.4.1.2. Calcul du flux de photons émis

Le rendement quantique du photomultiplicateur est de 50% :
2 photons→1 photoélectron sur le photomultiplicateur
Mettons sous forme numérique la production de photoélectrons sur ces deux essais caractéristiques.
En englobant toute la phase où des photons sont émis, on peut faire l'approximation suivante du signal [Cf. chapitre 1 formule (1)] :
A t=0 : 100= A, e^{Bt}=A
A t=2,5s :100 000= A, e^{Bt} = 100 $e^{B*2,5}$; D'où B=2,76.

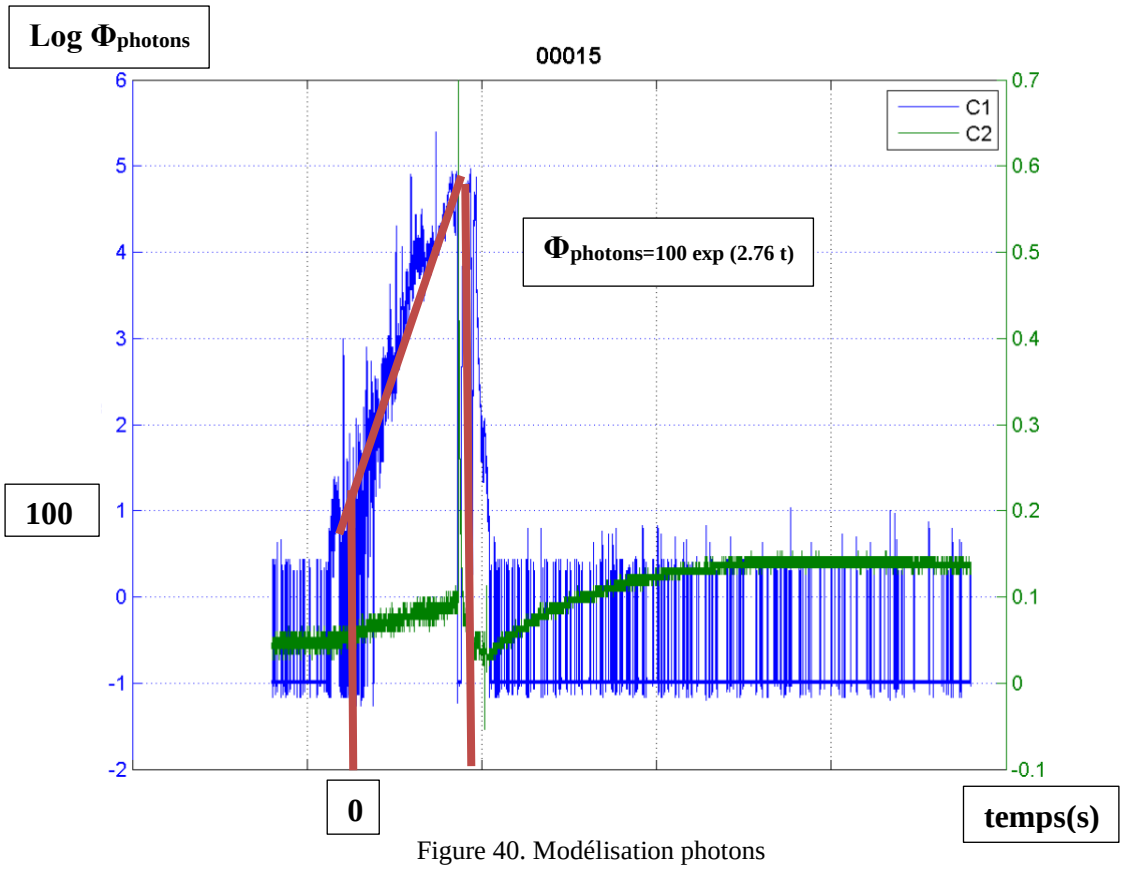


Figure 40. Modélisation photons

$\Phi_{photons}$ = 200 $e^{2,76t}$ photon/s pour un hublot.
On multiplie par 2 pour passer du nombre des photoélectrons à celui des photons.
Cette approximation se vérifie sur cinq décades.
L'émission de la boule est 200 fois supérieure à celle qui traverse un hublot. Le flux total de photons est alors :

$$\mathbf{\Phi Total = 40\ 000\ e^{2,76\ t}\ photon/s} \quad (15)$$

Avec t=0 : début de la production d'hydrogène ;
-t=4s: déflagration ;
En intégrant :

$$N_{Photons}\ Total = \int_0^4 40\ 000\ \cdot \exp(2,76 \cdot t)\, dt \quad (16)$$

$$\mathbf{N_{Photons} Total = 9,03 \cdot 10^8\ photons}$$

L'énergie apportée par la combustion excite l'électron sur la couche 3s, électron souvent appelé électron optique et le porte avec une énergie de 2,11 eV (1 eV= $1,6 \cdot 10^{-19}$ J) au niveau 3p. Cet électron ou un autre en revenant au niveau de base libère un photon de longueur d'onde λ = 589 nm.

La quantité d'énergie Q nécessaire pour créer cette émission de photons jusqu'à la déflagration est :

$$Q = (9,03 \cdot 10^8) \cdot 2,11 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})\ J$$

$$\mathbf{Q = 1,76 \cdot 10^{-18}\ J}$$

Cette quantité d'énergie est très faible par rapport à l'énergie apportée par la combustion du Sodium.
Cette expansion du nombre de photons est particulièrement rapide au début et est peut être ensuite tempérée par deux causes :

- Les photons émis se réfléchissent sur les bulles de gaz de plus en plus nombreuses
- La réaction sodium solide-eau liquide est remplacée par la réaction sodium liquide (eau liquide puis vapeur d'eau).

2.4.1.3. Recherche d'une loi de combustion générale

On prend comme cinétique de combustion la forme d'Arrhenius et on suppose que le flux de combustion est proportionnel au flux de photons Na à λ=589 nm.
En linéarisant la croissance de la température de la boule de sodium, on peut en première approximation mettre la production de photons sous la forme d'une loi d'Arrhenius (cf. équation 1) :

$$\text{Cte exp } (-\frac{A}{T}),$$

où A est le facteur pré-exponentiel (appelé aussi facteur de fréquence) tenant compte de la fréquence des collisions et des effets stériques.

2.4.1.4. Séparation des phases solide et liquide

En revenant plus précisément sur les figures 41 et 42 on voit que la croissance du nombre de photons peut être séparée en deux phases :

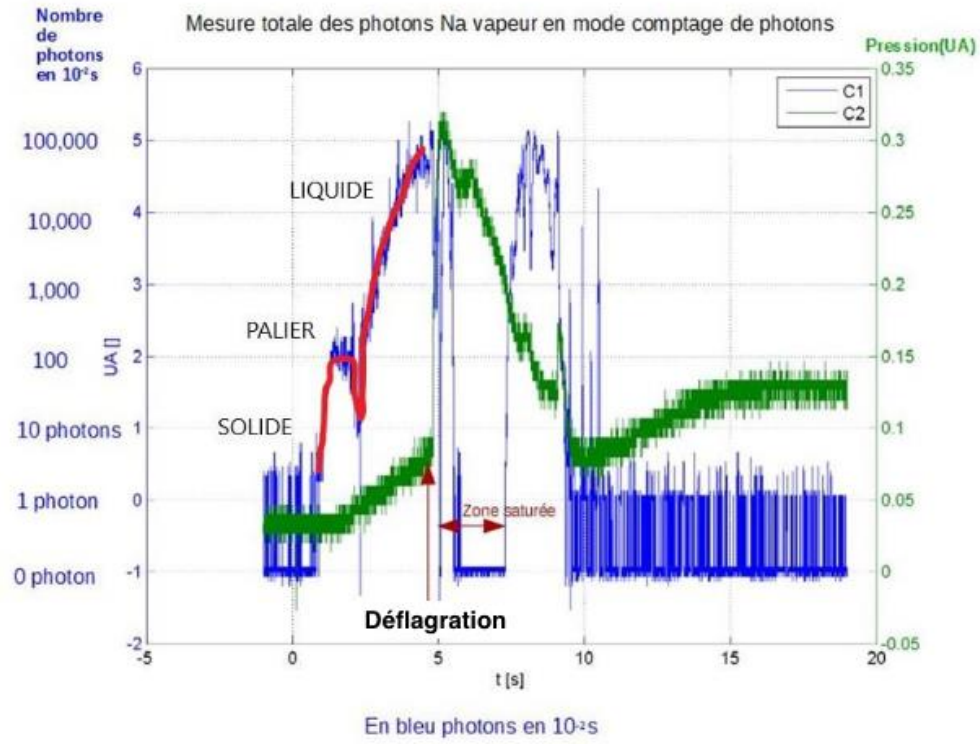


Figure 41. Lissage de la courbe de productions de photoélectrons (En bleu C1 : Log10 du nombre de photoélectrons par 10^{-2}s ; En vert C2 : Pression U.A.)

En prenant une nouvelle origine des temps au début de chaque phase, on peut écrire :
-Phase sodium solide:

$$\mathbf{Nphotons = 100 \cdot \exp(t/0{,}06)/s} \quad (17)$$

Ceci jusqu'au moment où le signal se stabilise juste avant la déflagration, peut-être à cause de la saturation des sites.

Phase palier : c'est le palier de fusion.

-Phase sodium liquide :

$$\mathbf{Nphotons = 1000 \cdot \exp(t/0{,}23)/s} \quad (18)$$

Le taux de croissance des photons dans la phase solide est 0,23/0,06 soit 4 fois plus fort que celui de la phase liquide.

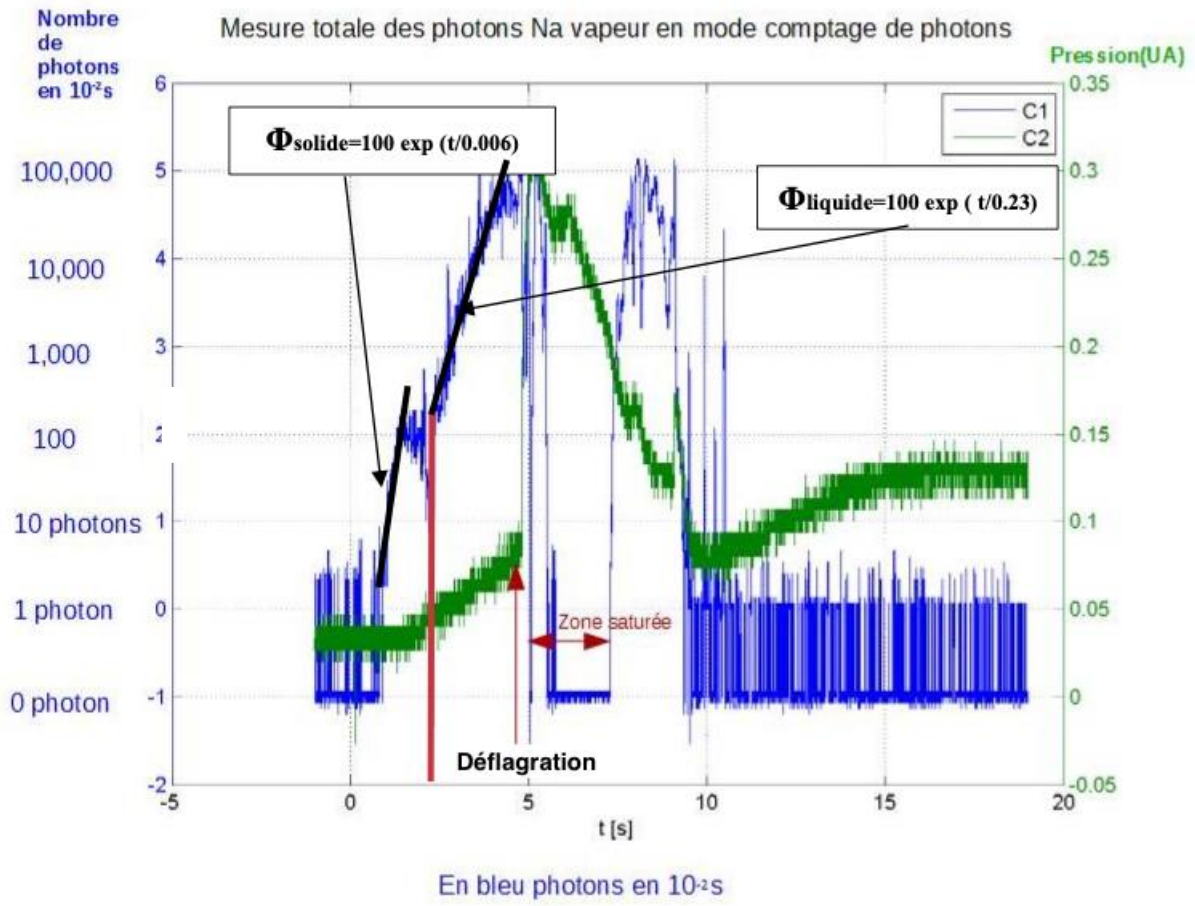


Figure 42. Modélisation photons

2.4.1.4.1. Combustion Sodium Solide

D'après la figure 42 (essai 44 choisi car étant le moins bruité) :
A T= 303 K : 1ph/10^{-2}s et à T= 361K : 100 ph/10^{-2}s (Pour T≥ 361K le flux de photons devient constant). On en déduit :

$$\Phi combustion\ Solide = B \exp(-10\,480/T) \quad (19)$$

Pour calculer B, servons nous de la montée en température dans l'essai 44, en pointant la température de l'eau d'immersion soit 58°C (331K) sur le zoom de la figure 36. Cette température correspond au point d'inflexion de la courbe. La température croit de 0,51K en 1,05ms soit un taux de croissance de 485K/s à 58°C (331K).

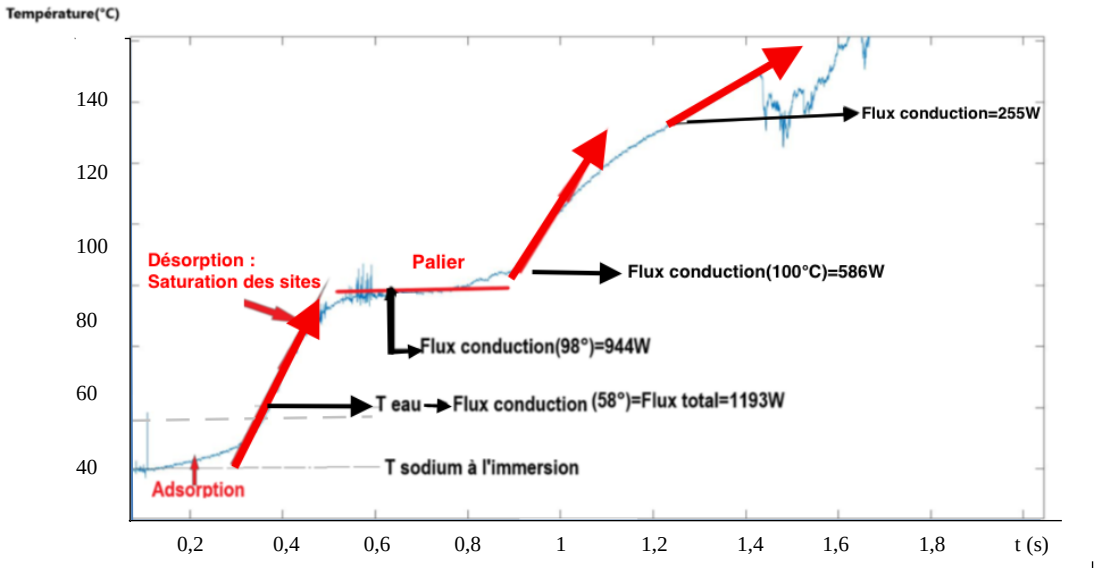


Figure 43. Zoom sur la mesure de température pour l'essai 44 (Teau= 58°C (331 K))

La quantité de chaleur pour faire augmenter la température de 1 K des 2 g de sodium est de 2,46 J. Le flux à 58°C (331 K) pour l'essai 44 est donc :
Φconduction(T =331 K) = 2,46 J/K.485 K/s= 1193 W
Ce flux est égal à Φcombustion car le flux de convection est nul puisque Teau = T Sodium ;

$$\Phi combustion\ (T = 331\ K) = 1193\ W$$

Et en reportant dans (23) :

$$\Phi combustion\ Solide(T) = 6{,}7 \cdot 10^{16} \exp(-10\,480/T) \quad (20)$$

avec 300 K ≤ T ≤ 361K.

Au-dessus de 361K, le flux de combustion décroît jusqu'au palier de fusion.
L'énergie totale qui serait fournie par ce flux de l'immersion du sodium à 303 K à la désorption vers 361 K est donnée par l'équation suivante.

$$Q_{Solide} = 6{,}7 \cdot 10^{16} \int_{303}^{361} \exp(-10\,480/T)\, dT \quad (21)$$

Remarque : Cette fonction serait intégrable analytiquement afin de calculer les quantités de chaleur.
$\int \exp(-A/T)\, dT = -A \int x^{-2} e^x\, dx$ en posant $x=-A/T$
$\int x^{-2}\exp(x)\, dx = -x^{-1}e^x dx + \ln x + x/1.1\,! + x^2/2,2\,! + ...$
Mais pour $x > 1$: la série est malheureusement divergente et il faudra faire une intégration numérique.

2.4.1.4.2. Combustion au palier de fusion

Revenons au palier de fusion mis en évidence sur l'essai 44 (figure 42).
La quantité de chaleur pour faire passer les 2 g de sodium de l'état solide à l'état liquide est : Q_{palier} = 236 J. Le palier dure environ 0,30 s pour l'essai 44, 0,22 s pour l'essai 35 et 0,16 s pour l'essai 37.
On en déduit qu'au palier de fusion du sodium :
Φconduction essai 44(T = 371 K) = 786 W
Φconduction essai 37 (T = 371 K) = 1475 W
Pour obtenir le flux de combustion, il faut ajouter le flux de convection. Avec une différence de température eau- Sodium de 40 K, le calcul explicité au §2.8.6. donne :

Φconvection (T = 371 K) = 150 W
D'où **:** Φcombustion essai 44(T = 371 K) = 936 W
Φcombustion essai 37 (T = 371 K) = 1 625 W

2.4.1.4.3. Combustion sodium liquide

D'après toujours la figure 42 et la figure 41 (essai 44) :
A T= 371 K → 10 ph/10^{-2}s et à T= 520 K → 100 000 ph/10^{-2}s (T déflagration)
On en déduit pour un hublot et en 10^{-2}s :

$$N \text{ photoélectrons} = 5{,}65 \cdot 10^{16} \exp(-11\,930/T) \quad (22)$$

Donc : **Φcombustion liquide = B exp(-11 930/T)**

Pour calculer B on utilise la valeur expérimentale du flux de conduction à l'issue du palier de fusion (Cf. figure 35). : Φconduction liquide (T =371+ε) =586 W
En y ajoutant la valeur de 26 W calculée au §2.8.4 du flux de convection :
Φcombustion liquide (371 K) +26 W +586 W = 612 W
D'où : B =$5{,}65 \cdot 10^{16}$

$$\textbf{Φcombustion liquide(T) = 5,65·10}^{\textbf{16}}\textbf{ exp (-11 980/T)} \quad (23)$$

A la déflagration, T = 513 K (240°C)
Φcombustion liquide (513 K) = $4{,}49 \cdot 10^6$ W
Remarque 1 : Avec un flux aussi intense, il faut aussi tenir compte de la transmission de la chaleur par conduction.

$$\Phi\text{combustion liquide} = k/e \cdot \Delta T, \quad (24)$$

où ΔT est différence de température sur une épaisseur e.
Pour une épaisseur de seulement 25 µm d'un diélectrique (soude, Na_2O…) on trouve une différence de température de l'ordre de la centaine de K. Pour le sodium, corps très conducteur, la différence sera de 50 K pour une épaisseur de 1mm.

Ces valeurs sont très élevées et les effets ne peuvent être évalués qu'en faisant des calculs en instationnaire avec un code de calcul en éléments finis comme Comsol car la propagation de la chaleur n'est pas instantanée.
Remarque 2 : Le calcul de l'énergie totale qui serait fournie par ce flux pour aller de la fusion du sodium à la déflagration est donné par la formule suivante :

$$\mathbf{Q_{Liquide} = 5{,}65 \cdot 10^{16} \int_{371}^{513} \exp(-11980/T)\, dT} \qquad (25)$$

Le résultat permettra soit de confirmer la croissance du flux de combustion ou au contraire de ne pas supposer que le flux de combustion est proportionnel au flux de photons à λ=589 nm.

2.4.1.4.4. Flux de convection

Il faut aussi tenir compte du flux de convection (§2.8.6) que l'on peut représenter approximativement par la formule suivante:

$$\Phi convection(\text{à } T > 100°C) \approx 150[1+(Tsodium - 100)/60\ ]\ W$$

Ce flux passe de 150 W à T=100°C à environ 525 W avant la déflagration à 250°C
On peut essayer d'estimer l'ordre de grandeur de la quantité de chaleur évacuée par convection jusqu'à la déflagration. Il faut une faire l'intégration du flux en n'ayant qu'une seule variable ,le temps t.
D'après les résultats des mesures par thermocouple on peut estimer que :
Tsodium (t) = 100 +150 t/3 avec t=0 à la fin du palier de fusion et t=3 s à la déflagration.
$\Phi convection(\text{à } T > 100°C) \approx 150[1+ 150t/180\ ]$

$$Qconvection = \int_0^3 150[1 + 150t/180\ ]dt = 1\,012\ J$$

Qconvection(de 100°C à 250°C) ≈ 1 012 J

2.4.1.5. Point de vue thermodynamique

Les formules numériques calculées à partir d'expériences peuvent occulter l'origine physique des phénomènes. La formule de Clapeyron met cette origine en évidence.
La pression de vapeur croît en effet suivant la forme exponentielle de la formule de Clapeyron :

$$Ps = Cte\ e^{-Lvaporisation\ /RT}$$

avec Lvaporisation = 96,96 kJ/mole R=8,32/mole.

D'où : $$\mathbf{P_S = Cte\ e^{-11\,653/T}} \qquad (26)$$

Comparons avec la production de photons de la vapeur de Sodium calculée au 2.4.1.4.1. et 2.4.1.4.3. :

Pour Na solide : $\Phi combustion\ Solide(T) = 6{,}7 \cdot 10^{16} \exp(-10\,480/T)$
Pour Na liquide : $\Phi combustion\ liquide(T) = 5{,}65 \cdot 10^{16} \exp(-11\,980/T)$

Il semble donc très probable que l'évolution de la production de photons corresponde à l'élévation de la pression de vapeur.
Si la production de photons correspond bien à la progression de la réaction, on peut en déduire que l'énergie apportée croît suivant la même progression de nature exponentielle. Cette énergie augmente la température du sodium et par suite la pression de vapeur saturante moteur de la réaction avec le sodium liquide croît puisqu'elle dépend de cette température. Si la somme des flux de convection et de conduction ne peut suivre le flux de combustion et évacuer la production de chaleur, le phénomène conduit à la déflagration.

- On constate que le flux de conduction diminue et devient relativement faible lorsqu'on s'approche de la déflagration. Par contre le flux de convection croit et atteint plus de 500 w. Pour l'essai 44 :
- A 100°C+ε : Q conduction + Qconvection = 586+ 150 = 736 W.
- A 250°C -ε : Q conduction + Qconvection = 255+500 = 755 W.

2.5. Radical OH°

Au cours des étapes de la réaction de formation de molécules de H_2O, des radicaux OH° sont formés. La présence de ces radicaux caractérise donc indirectement la formation d'hydrogène. On a mesuré la raie d'émission ou d'absorption qui se situe à λ=0,315 µm dans l'ultraviolet.

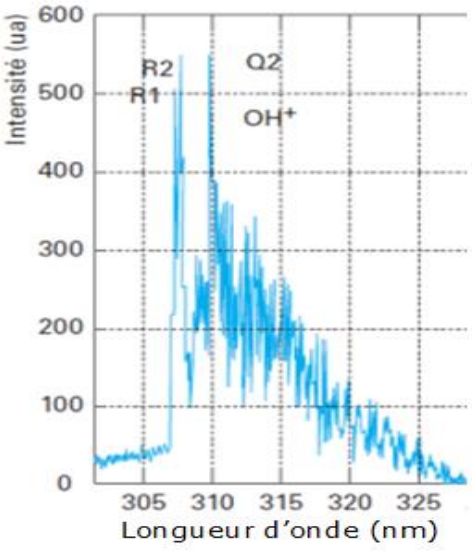


Figure 44. Raies du radical OH° [20]

2.5.1. Mesure de photons à λ=310nm

Mon but était de voir à quel moment de la réaction apparaissent des radicaux OH° caractéristiques d'une combustion conduisant à la formation de H_2O. Il n'y a pas de production perceptible de ces photons avant la déflagration.

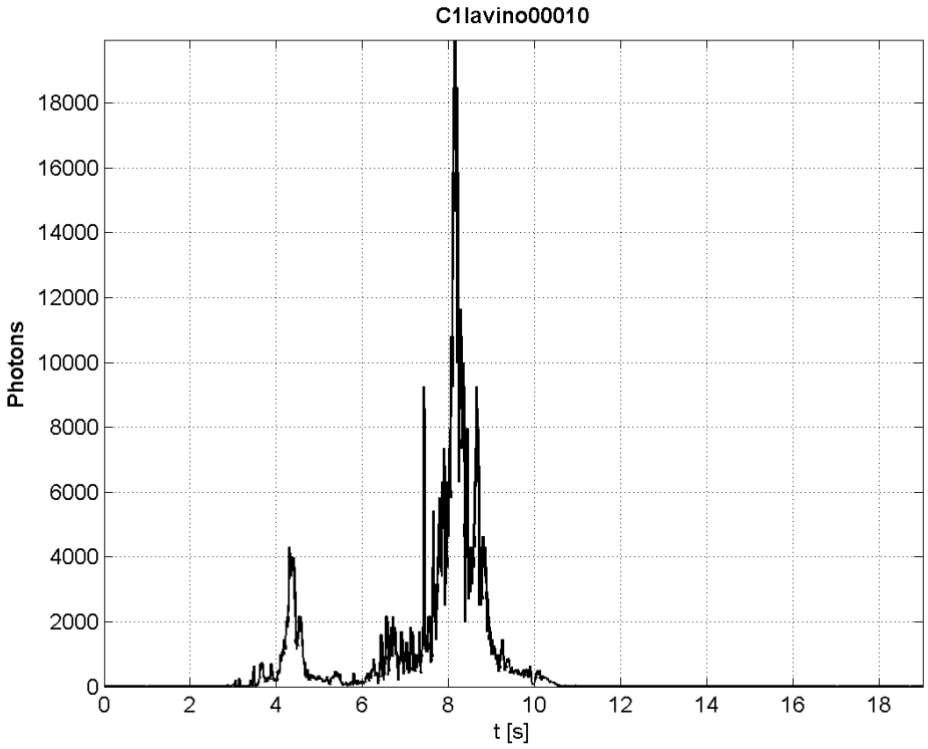


Figure 45. Nombre de photoélectrons par 10^{-2}s émis à λ=310nm

Nous n'avons pas eu le temps de faire une analyse spectroscopique, donc on ne peut faire pour le moment la différence entre les photons issus de Na vapeur et les photons caractéristiques du radical OH° qui ont tous les deux des longueurs d'onde situées autour de λ=310nm.
Sur la figure ci-dessous, nous avons comparé les émissions à λ=589 nm (Na) et λ=310 nm (OH°).

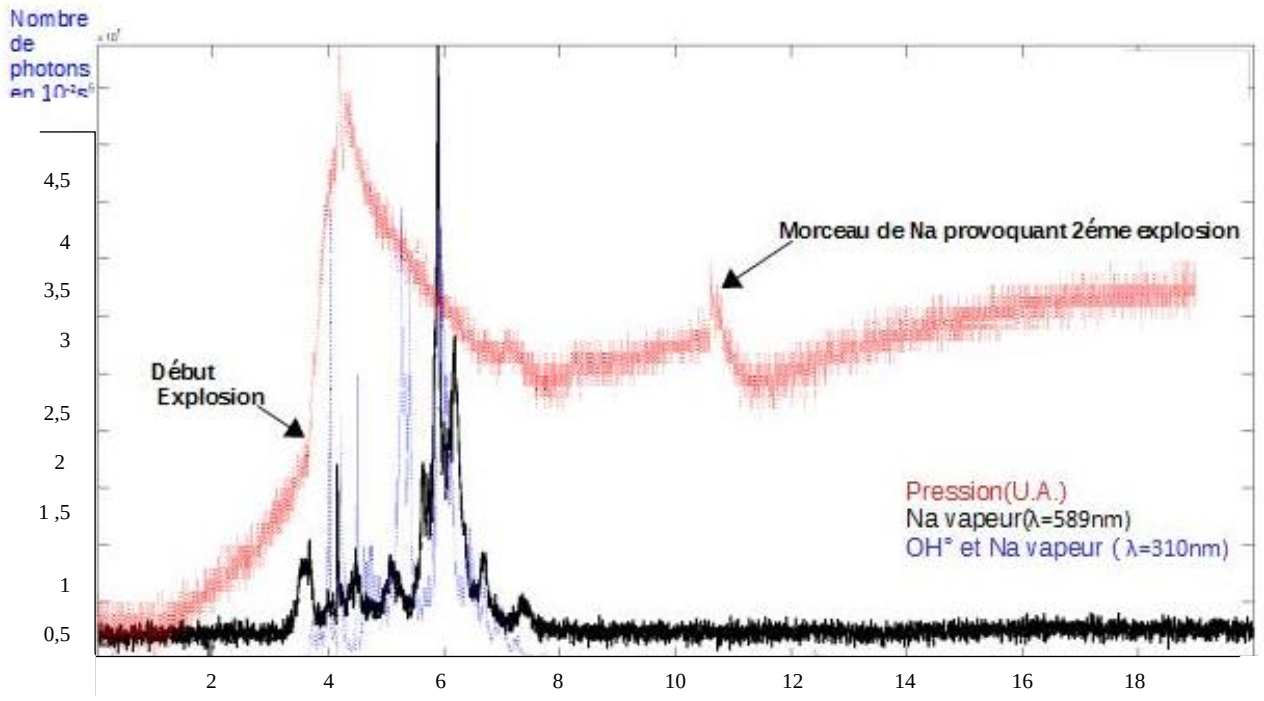


Figure 46. Comparaison des photons émis à λ = 310 nm et 589 nm

Remarque : Dans cet essai et aussi pour la moitié des essais, on constate de multiples petites déflagration après la déflagration principale. Des morceaux de sodium sont éjectés de la boule principale et retombent dans le champ de détection. Le processus de combustion repart avec une masse plus faible (sur cet essai 4 s après la première déflagration). On en déduit que la masse de la boule de sodium n'a pas été portée à la température de vaporisation sinon elle n'aurait pas pu se recondenser pour former un nouveau morceau compact.

2.6. Température au centre de la boule de sodium

La mesure est faite par un thermocouple de type K implanté au centre de la boule de sodium. La conductivité thermique et la diffusivité thermique du sodium qu'il soit sous forme solide ou liquide sont celles d'un conducteur et sont donc très bonnes.
La diffusivité thermique a du sodium est dans la gamme de température de 303 K à 573 K de l'ordre de $1 \cdot 10^{-4} m^2/s$.
Avec :

$$a = k/\rho C, \quad (27)$$

où k est la conductivité thermique, ρ sa masse volumique, et C sa capacité thermique massique.

On peut calculer le temps t pour qu'un échelon de température soit transmis au point à la distance x. On cherche l'ordre de grandeur et un calcul simple en monodimensionnel est suffisant.
Soit x = 6 mm un rayon de la boule à l'immersion et a sa diffusivité thermique. Calculons en instationnaire le temps pour que le pourcentage de la propagation d'un saut de température soit de 90% :

$$(\mathrm{erf}\ (x/2(at)^{0,5}) = 0{,}90 \text{ soit } 90\%) \rightarrow \quad t = 100 \text{ ms} \quad (28)$$

Ce **temps n'est pas du tout instantané** à l'échelle de la déflagration.
On peut donc considérer que, à part dans une couche de quelques microns d'épaisseur à la surface du sodium, la température au centre de la boule de sodium est représentative des variations relatives de la température à 10% près de tous les points de la boule de sodium à un instant donné à 100 ms près.

2.6.1. Résultats avant la déflagration

Quarante essais ont été effectués avec des masses de 2g et d'autres essais par le CEA de 1 à 4g. Les résultats représentés sur les figures ci-dessous sont sensiblement équivalents sauf pour l'essai 45 effectué à plus basse température de l'eau et qu'on a représenté avec la même échelle en temps.

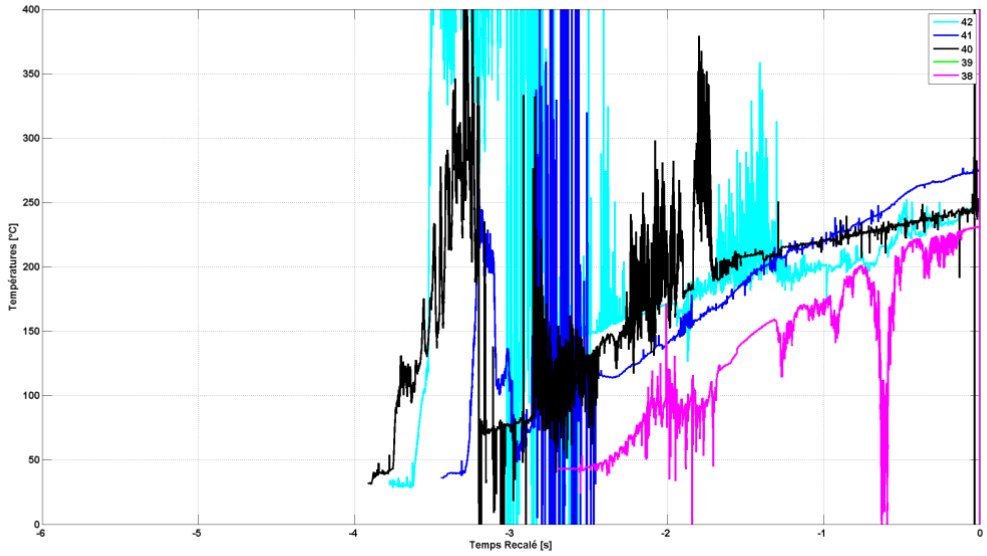


Figure 47. Température au cœur du sodium (Essais 38 à 42)

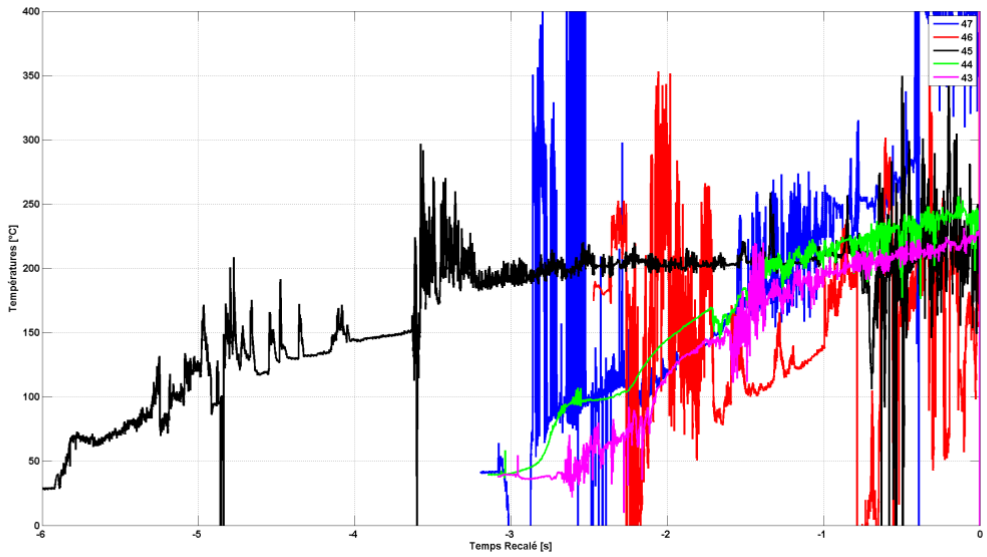


Figure 48. Température au cœur du sodium (Essais 43 à 48)

N° ESSAI	Teau-T°Sodium avant explosion	Commentaire
35	48 → 150°C à t=1,12s puis constant jusqu'à explosion à 3,16s	Palier de 0,22 s à 98°C à Tfusion Na
36	44 incohérent	
37	49 → 260	Palier de 0,16 s à 98°C à Tfusion Na
38	55 → 230	Palier bruité à 98°C à Tfusion Na
39	43 → 240	Pas enregistré
40	50 → 240	
41	54 275	Problème sur LAVINO
42	47 240	
43	52 → 220	
44	57 → 240	Palier de 0,25 s à 98°C à Tfusion Na
45	38 → 230 bruité	
46	55 bruité	
47	56 → Plus de 400	Pas d'explosion visible optiquement

Tableau 5. Récapitulatif des mesures par thermocouple

On constate une montée régulière de la température au cœur du sodium depuis 30°C (303 K) jusqu'à une valeur moyenne de 230°C (503 K) avant la déflagration.
Tous les essais ont été effectués en immergeant le sodium dans de l'eau dont la température était comprise entre 50°C (323 K) et 60°C (333 K).

Le bruit est dû aux connexions du thermocouple avec les câbles de compensation qui baignent dans le mélange complexe des produits de réaction. Ce point a été corrigé dans des essais ultérieurs.

L'essai 41(Teau =54 °C (327 K)) représenté ci-dessous est caractéristique d'une montée en température pratiquement linéaire et ici non bruitée. Le palier à 98°C (371 K) est lui malheureusement bruité.

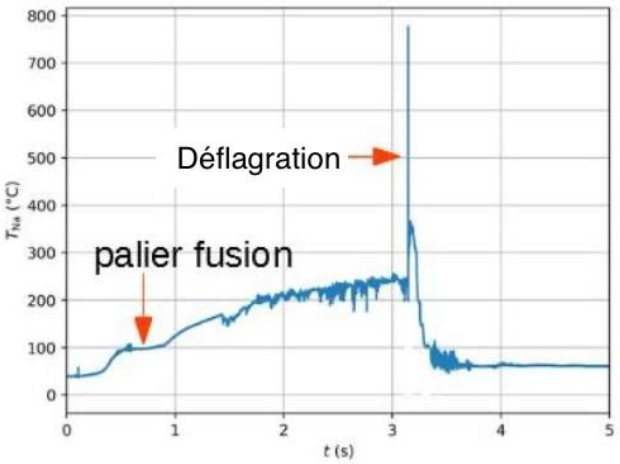


Figure 49. Un exemple de montée linéaire de la température entre 100°C (373 K) et 250°C (523 K)

2.6.2. Calcul du flux de conduction

A partir de la vitesse d'augmentation de la température, on peut, sachant qu'il faut 2,6 J pour augmenter de 1 K la température des 2g de sodium et 226 J pour la fusion, calculer le flux de conduction vers le sodium.

N° essai	45	40	41	38	44
Teau	308 K	323 K	327 K	328 K	331 K
A Teau				462w	1.193w
Palier fusion				552w	600 w -753w
373 K				185w	600w
Avant déflagration	Inf.10w	65w	138w	122w	86w
Durée palier				0,5s	≈0,3s
temps latence	6 s	3,9 s	3,5 s	2,8 s	3,2 s

Tableau 6. Flux de conduction vers sodium

Le flux après le palier de fusion diminue progressivement jusqu'à la déflagration. Ce flux de conduction avant la déflagration diminue aussi quand la température de l'eau d'immersion diminue. comme dans l'essai de NEWMAN [31] . On peut en déduire que dans les derniers instants avant la déflagration, le flux de combustion passe principalement en flux de convection pour élever la température de l'eau et en flux pour porter à ébullition l'eau au contact de la surface du sodium.
Le temps de latence diminue aussi avec la température de l'eau d'immersion.

2.6.3. Conclusion

Il est possible qu'une milliseconde avant la détonation la température s'approche ou atteigne la température de vaporisation en surface (Cf. figure 50, essai 31, ci-dessous). Les figures 136

et surtout 137 (Annexe) montrent que l'ensemble thermocouple et acquisition de données a un temps de réponse inférieur à 100 µs.

Le phénomène est instable et le temps de réponse du thermocouple conjugué à celui de l'acquisition de données entraine par inertie l'apparition de valeurs négatives.

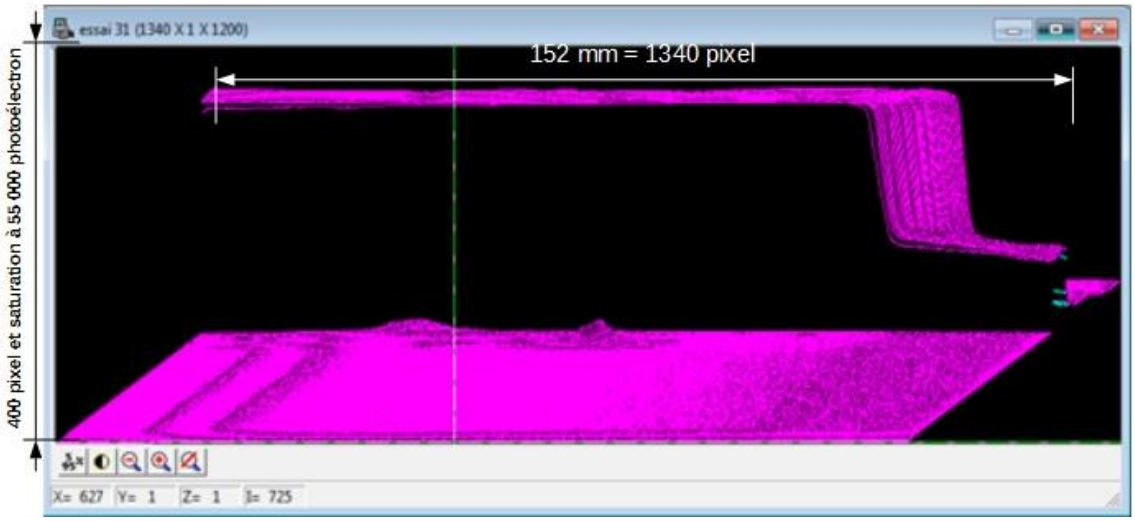


Figure 50. Essai 31 une ligne tous les 6,5ms ;

La distance entre la boule de sodium et le capteur de pression est de l'ordre de 20 cm. La vitesse de propagation de l'onde de choc avait été mesurée dans une expérience dédiée : elle est de l'ordre de 280 m/s. Il y a donc un retard d'environ 700 µs ce qui explique ou réduit le décalage thermocouple-pression.

Remarque : Pour que la température de la boule(1,4 g en moyenne avant la déflagration Cf.2.6.1.) monte de 250°C(523 K) à la température de vaporisation 883°C(1156 K), il faudrait lui fournir la quantité de chaleur :

$$Q = M\ Cp\ \Delta T = (1{,}2 \cdot 10^{-3}) \cdot 1{,}250 \cdot (883\text{-}250) = 960\ J \qquad (29)$$

Le temps pendant lequel pourrait s'effectuer cette montée en température est, d'après tous les essais, inférieur à quelques ms. Si la montée en température dure 200 µs, la puissance fournie par la combustion devrait être donc être supérieure à 5 mégawatts. Il faudrait aussi consommer approximativement 0,14g de sodium.

De toute façon, on sait par ailleurs, puisque le sodium se fragmente après la déflagration, que l'ensemble de la boule n'a pas pu atteindre la température de vaporisation du sodium.

2.6.4. Synthèse des mesures par thermocouple

L'essai 44 peut être considéré comme caractéristique de la montée en température avec un palier de fusion du sodium discernable sans ambiguïté.

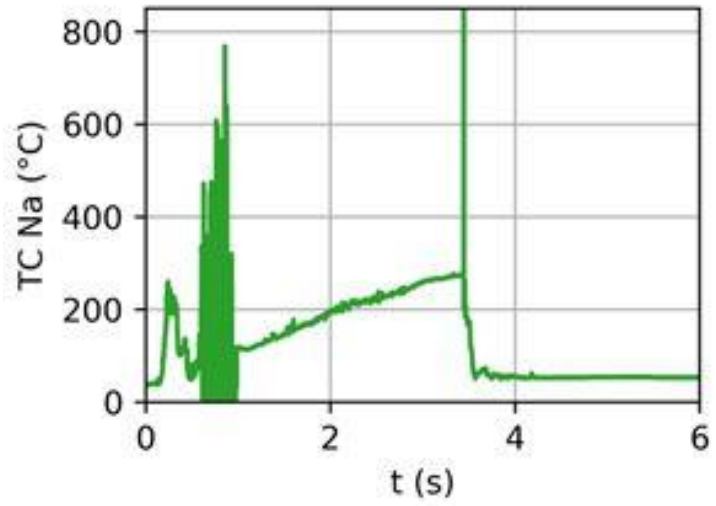


Figure 51. Essai 44, typique du phénomène : Teau = 57°C (330 K)

On peut distinguer cinq phases :

- Montée d'une durée de 0,5 s de façon exponentielle de la température du sodium solide de 303 K à la température d'immersion
- A Teau = 57°C (330 K) pour l'essai 44, la température croît de 0,51 K par milliseconde ce qui correspond à un flux de conduction de 1,193 kW vers le sodium.
- Un palier correspondant à la fusion a priori d'une durée de 0,25s (Essai 44). Le flux du sodium= 0,984 kW et pour l'essai 35 en 0,15 s, le flux du sodium=1,640 kW ;

Montée en 2,2 s de la température du sodium liquide de 98°C(371 K) à 503 K-513 K de façon pratiquement linéaire.

- Déflagration en quelques centaines de microsecondes suivie d'une montée très rapide à 880°C(1153 K) ou plus en quelques centaines de microsecondes et on atteint 1400°C(1673 K), valeur observée optiquement par spectroscopie (Cf.3.4)
- Décroissance de la température en une centaine de ms.

Remarque 1 :

En 1973 R.N NEWMAN et al. [31] ont mesuré à l'aide de deux thermocouples, l'un protégé, l'autre nu, la température interne de cubes de sodium de 2 à 15g immergés dans de l'eau (température non précisée) dans une enceinte ouverte. Le thermocouple protégé monte à des températures entre 250°C et 300°C en 4 s. Puis, et là il y a une différence avec les expériences réalisées au CEA en enceinte fermée, il se stabilise à ces températures pendant 4 s avant la déflagration. La différence essentielle avec l'expérience Lavino est la température de l'eau qui chez Newman est dite froide donc on peut supposer à 20°C.

C'est l'essai 45 à Teau = 38°C , essai bien différent des autres effecués avec une température de l'eau au dessus de 50°C. Cet essai se rapproche le plus de l'expérience de Newman.

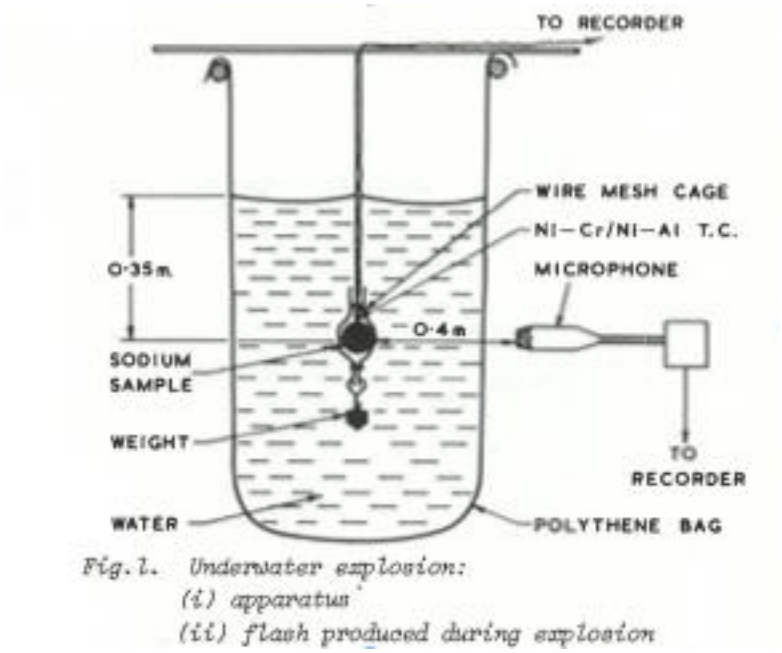


Fig. 1. Underwater explosion:
(i) apparatus
(ii) flash produced during explosion

Figure 52. Système de mesure utilisé par Newman[31]

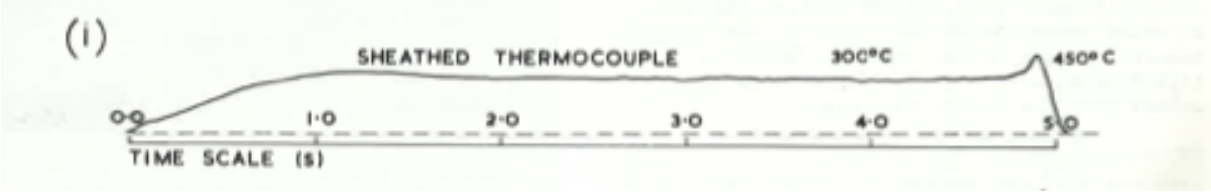


Figure 53. Mesure de thempèrature avec thermocouple par Newmann[31]

Remarque : On a noté que les constructeurs de lampes commerciales à basse pression de vapeur de sodium indiquaient qu'elles fonctionnaient à une température optimum de 533 K et à la pression de vapeur saturante de 0,4 Pa. Cette température est tout à fait comparable à la température avant la déflagration des expériences LAVINO.

2.7. Mesure de la pression

Les résultats des mesures de pression sont pratiquement identiques sur les nombreux essais. En effet on constate que les formes de montée en température sont très reproductibles. Ce sera de même pour la décroissance après la déflagration, en faisant évidemment abstraction des déflagrations secondaires dues à la combustion de fragments de sodium projetés au moment de la déflagration. Par contre on observe une forte dispersion des valeurs maximales de la pression, c'est-à-dire de la mesure de l'onde de choc créée par la déflagration. Imaginons cette onde de choc partant d'un point aléatoire de la sphère, traversant un grillage, se réfléchissant ou non sur les parois du réacteur pour atteindre enfin le capteur de pression

après un trajet jamais reproductible. L'expérience n'est certainement pas adaptée à la mesure d'une onde de choc.
Néanmoins on peut affirmer qu'il y a eu une **bonne répétabilité des expériences LAVINO** (les multiples essais montrent des montées en pression ayant le même comportement).

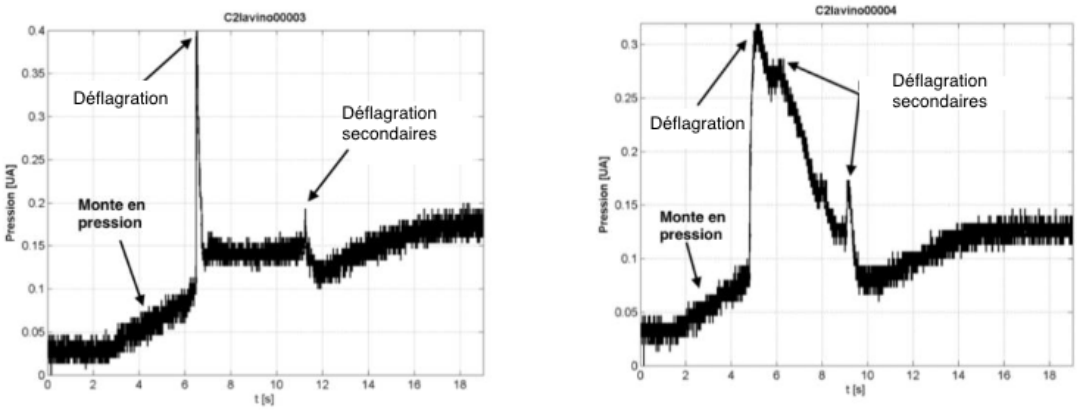


Figure 54. Exemple typique de signal de pression (essais 3 et 4)

L'exemple typique (essai 3 et 4) représenté sur la figure ci-dessus peut schématiquement être décomposé en 4 phases :

- De l'immersion du sodium jusqu'à un certain temps de latence : stabilité de la pression
- 2s avant la déflagration: montée de la pression pratiquement linéaire
- Déflagration : La pression monte à environ 2 bars, pression la plus probable s'il n'y avait pas d'obstacles sur le trajet de l'onde de choc.
- Décroissance progressive et stabilisation à une pression supérieure à la pression qu'on avait juste avant la déflagration.

Les combustions après la déflagration ne sont pas identiques car il y a dans la plupart des essais (exemple sur figure 52), sauf celui représenté ci-dessous, une fragmentation de la masse de sodium.

Ces combustions après la déflagration présentent un caractère aléatoire.
On constate que juste avant la déflagration, la pression dans le réacteur a très nettement augmenté. Ceci indique qu'une fraction importante de la réaction a eu lieu avant la déflagration.
Masse de sodium brûlée avant la déflagration **:**
Pour la première campagne d'essais, comme on ne connaissait que les valeurs relatives de la pression, on avait calculé la masse de sodium brûlée avant le déflagration par la formule :

$$M_{\text{brûlée avant déflagration}} = (p_{\text{avant déflagration}} - p_{\text{initiale}}) / (p_{\text{après combustion}} - p_{\text{initiale}}) \cdot M_{\text{initiale sodium}} \quad (30)$$

N'ayant malheureusement pas la température des gaz dans le réacteur, nous estimons que la stabilité de la pression de t = 6 s à t = 10 s indique que la température des gaz est constante.
Sur les essais de la première campagne d'essais, la moyenne de la masse brûlée était de 0,7 g sur les 2 g initiaux.

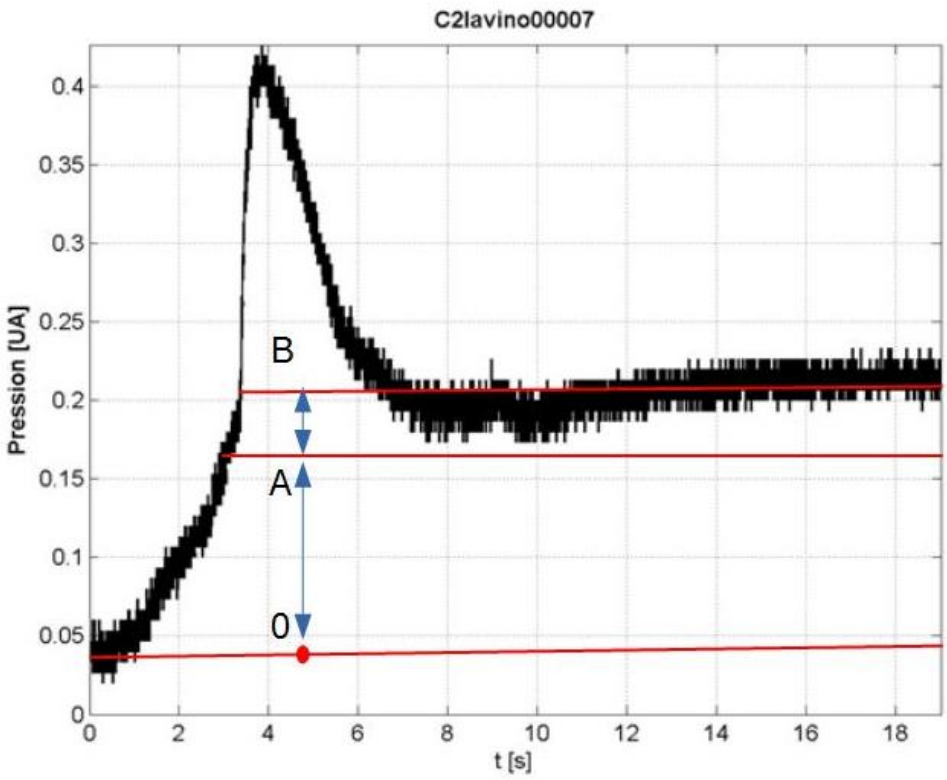


Figure 55. Essai 8 : Teau = 63°C ; Exemple atypique : combustion sans forte déflagration

L'essai numéro 8 montre cependant un cas atypique : La pression avant la déflagration monte pratiquement à la pression finale lorsque tout le sodium a été consommé On peut en déduire que sur cet essai, environ 90 % du sodium (rapport OA/OB) ont brûlé avant la déflagration et que l'énergie dégagée pendant la déflagration est 4 fois plus faible que dans la plupart des essais ; cet effet est peut-être dû à une température plus élevée de l'eau (8 K de plus).
Remarque: nous avons préféré utiliser uniquement les résultats des essais de la première campagne où il n'y avait pas de thermocouple implanté dans le sodium. En effet le trou percé pour faire pénétrer le thermocouple dans la boule de sodium peut favoriser un départ précoce de la déflagration d'où probablement les valeurs plus fortes de la masse brûlée que pour les essais 35 à 53.

2.8. Gaz H2O

La molécule d'eau est à la fois une des plus simples et la plus répandue des molécules polyatomiques du type toupie asymétrique et c'est principalement l'étude des spectres microondes et infrarouges de H_2O qui a permis d'interpréter les structures rotationnelles très complexes de ce type de molécule. De nombreux auteurs [P.Chellin][33] ont contribué à l'étude du spectre de cette molécule qui possède deux millions de niveaux d'énergie, c'est-à-dire de raies.

2.8.1. Propriétés géométriques

L'eau est une molécule triatomique symétrique non linéaire. Elle possède les propriétés de symétrie du groupe (C_{2v}), les propriétés géométriques non linéaires. Les propriétés géométriques de la configuration d'équilibre apparaissent sur la figure suivante :

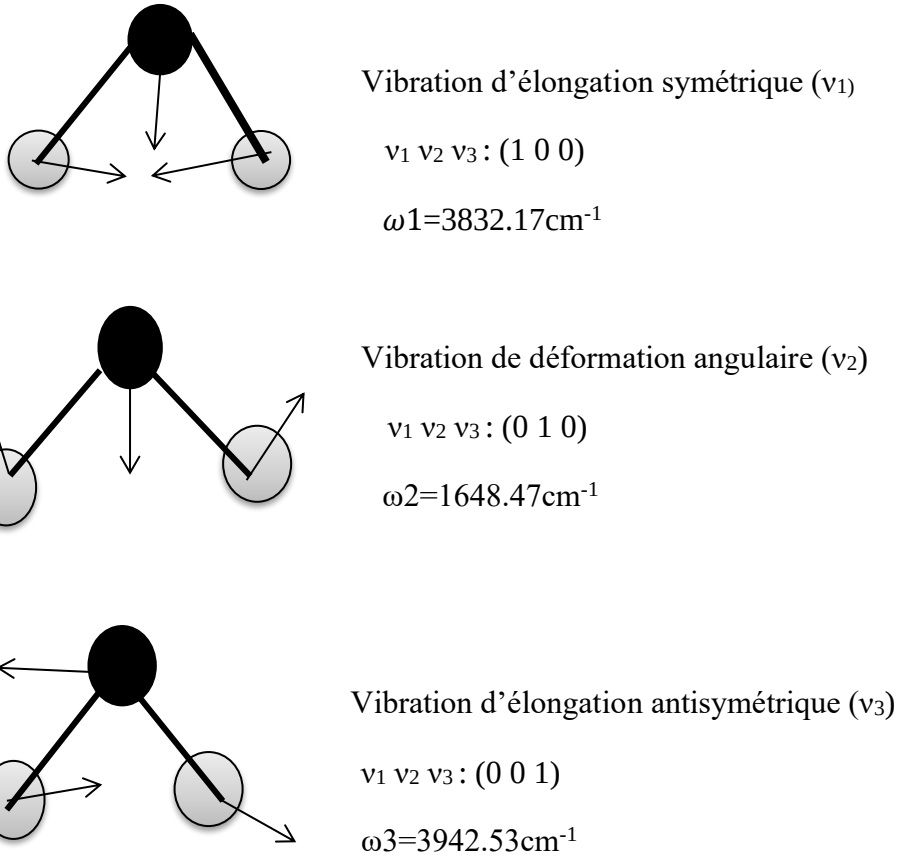


Figure 56. La vibration normale de la molécule H2O [7]

2.8.2. Moment dipolaire

L'eau est une molécule fortement polaire. Son moment dipolaire permanent est connu (μ=1,854 Debye), ainsi que le développement de la fonction dipolaire en fonction des coordonnées normales. On sait aussi calculer les éléments de matrice du moment dipolaire qu'on appelle aussi moments de transition.

2.8.3. Vibrations

Une molécule triatomique non linéaire symétrique possède trois modes normaux de vibration tous non dégénérés :

-une vibration d'élongation symétrique (ν_1) ;

- une vibration de déformation angulaire (ν_2) ;

- une vibration d'élongation antisymétrique (ν_3) ;

Pour H_2O les fréquences propres $\omega 1$ et $\omega 3$ des vibrations ν_1 et ν_3 ont des valeurs voisines et on observe en outre que la fréquence propre $\omega 2$ de la vibration ν_2 est de l'ordre de $\omega 1/2$ et $\omega 3/2$. Les états ($\nu_1\nu_2\nu_3$) ont donc des énergies voisines et peuvent être regroupés en polyades comportant (n+1)(n+2)/2 états susceptibles d'interagir (n étant le numéro de la polyade , n=0 ;1 ;2..). Les bandes correspondant à une polyade absorbent, en première approximation, dans la même région spectrale, notée $n\nu$ ou $n\nu+\delta$, selon que ν_2 est pair ou impair (ν dessine le quantum vibrationnel d'élongation des liaisons, et δ le quantum de déformation angulaire).

2.8.4. Structure rotationnelle des bandes de vibration

La molécule H_2O est du type toupie asymétrique : elle possède trois moments d'inertie principaux inégaux, $I_c > I_b > I_a$. Le plus grand moment d'inertie I_c correspond à l'axe des y ou axe c (perpendiculaire au plan de la molécule). Le plus petit moment d'inertie correspond à l'axe des x ou axe a.

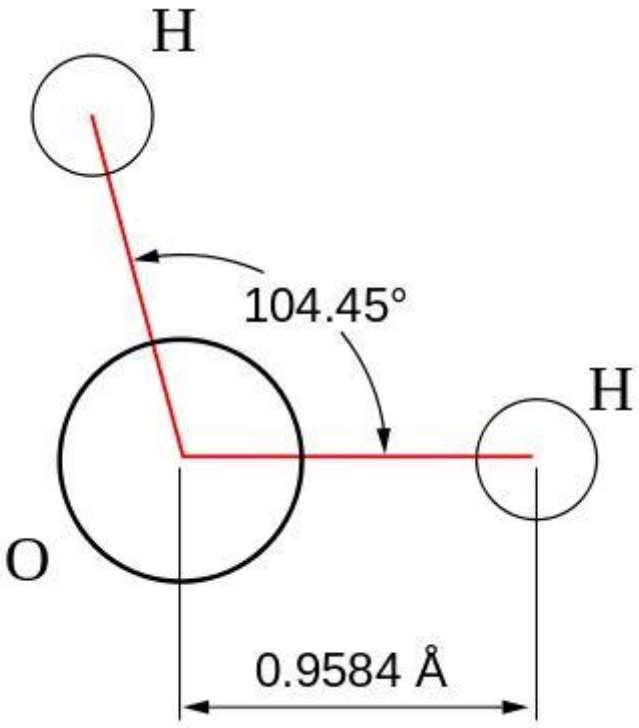


Figure 57. Paramètres géométriques de la molécule d'eau

Pour une molécule asymétrique, on distingue trois types de bande suivant que le moment de transition de vibration M est dirigé suivant l'axe a, suivant l'axe b ou suivant l'axe c. On parle respectivement de bande de type A, B, C. La molécule H_2O étant triatomique, triangulaire, M n'est jamais dirigé suivant l'axe c et seuls deux types de bandes sont à distinguer (bandes de type A et bandes de type B). Les bandes de vibration-rotation de type A correspondent à des transitions avec Δv_3 impair, les bandes de vibration rotation de type B correspondent à des transitions avec Δv_3 pair.

Intensité des principales bandes d'absorption dans l'IR :

du fait de l'opacité de l'eau liquide à partir de λ= 1 µm nous ne pourrons utiliser dans le proche infrarouge que les bandes à 0,92 µm et 0,82 µm et dans le domaine visible la bande 0,72 µm.

Remarque concernant l'effet RAMAN sur la vapeur d'eau :

Il y a aussi un effet Raman sur la vapeur d'eau comme l'explicite ci-dessous le texte et les figures publiées dans la référence [18]. La flèche verte montre une excitation à un état virtuel via une impulsion laser. La flèche jaune représente la lumière émise lorsque la molécule se détend radicalement à un niveau vibratoire dans l'état de la masse électronique.

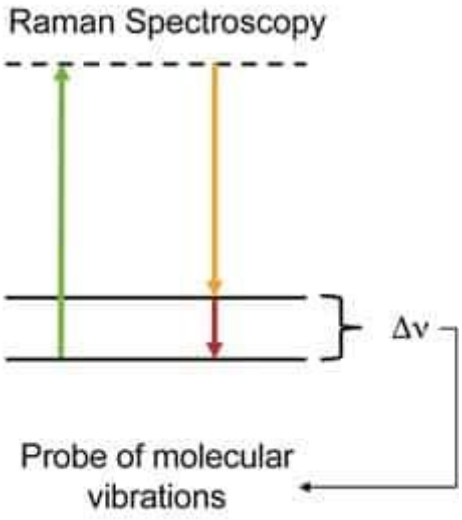


Figure 58. Effet Raman

C'est ce qui est mesuré par le détecteur et la différence entre les raies d'absorption et d'émission donne le spectre vibratoire de la molécule. En raison de son omniprésence dans la nature, la compréhension du réseau unique et complexe de liaisons hydrogène de l'eau a suscité un grand intérêt de la part de la communauté scientifique. Afin de démêler les changements subtils dans le spectre vibratoire de l'eau, les techniques à haute résolution sont inestimables, ce qui place la spectroscopie Raman à l'avant plan. [18]

2.8.5. Intensité d'absorption des raies

Les intensités d'absorption des raies dépendent de la probabilité de transition entre 2 niveaux d'énergie et du nombre de molécules qui étaient dans l'état initial de la transition considérée. L'expression de l'intensité d'absorption découle de lois qui sont valides uniquement lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. C'est dans ce cadre que nous nous plaçons.

2.8.5.1. Loi de distribution de Boltzmann

À l'équilibre thermodynamique, la population relative de molécules à la température absolue T occupant 2 niveaux d'énergie *Ei* et *Ef* est donnée par la distribution de Boltzmann :

$$\frac{N_f}{N_i} = \exp\left(-\frac{E_f - E_i}{k_B.T}\right) \qquad (31)$$

où N_f et N_i sont les nombres de particules respectivement pourvues des énergies E_f et E_i,

$k_B = 1{,}3806 \cdot 10^{-23}$ [J·K^{-1}] la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin.

À une valeur d'énergie E_f peut correspondre plusieurs configurations quantiques (définies par les nombres quantiques) au nombre de gf, le degré de dégénérescence du niveau d'énergie E_f.

En prenant en compte la dégénérescence des niveaux d'énergie, l'expression précédente devient:

$$\frac{N_f}{N_i} = \frac{g_f}{g_i} \exp\left(-\frac{E_f - E_i}{k_B \cdot T}\right) \quad (32)$$

La proportion de molécules dans la niveau énergétique E_f par rapport au nombre total des molécules présente N est donc :

$$\frac{N_f}{N} = \frac{g_f.\exp\left(-\frac{E_f}{k_B.T}\right)}{\sum_i g_i \cdot exp\left(-\frac{E_i}{K_B.T}\right)} = \frac{g_f.\exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right)}{Q_{TOT}(T)} \quad (33)$$

où $Q_{TOT}(T)$ est la fonction de partition totale.

2.8.5.2. Coefficient d'Einstein

Considérons pour simplifier un milieu formé d'atomes (ou de molécules) identiques avec seulement deux niveaux d'énergie : le niveau fondamental i et le niveau excité f, séparés par une énergie ΔE.

Nous nous intéressons aux transitions radiatives entres ces deux états.

Ces transitions ne se produisent pas uniquement à la fréquence $\nu_O = \frac{\Delta E}{h}$ mais également aux fréquences voisines de ν_O.[33]

Par conséquent les raies spectrales associées à ces transitions sont caractérisées par un profil de raie Φ(ν), piqué à la fréquence $\nu=\nu_o$, qui décrit l'efficacité des fréquences voisines de ν_o à induire ces transitions.

L'agitation thermique du gaz (mouvement brownien) produit par exemple un élargissement du profil par effet Doppler, car un atome en mouvement peut absorber un photon de fréquence légèrement différente de ν_o.

La largeur du profil est alors de l'ordre de :

$$\Delta \nu = \left(\frac{\nu_o}{c}\right)\sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (34)$$

Les 3 processus de transitions radiatives quantifiés par Einstein sont les suivants :

-L'émission spontanée qui est la désexcitation spontanée du niveau E_f vers le niveau E_i par l'émission d'un photon d'énergie E_f-E_i. Cette transition se produit même en l'absence d'un champ de rayonnement. Elle est caractérisée par le coefficient d'Einstein A_{if}, qui représente une probabilité de transition par unité de temps et est exprimé en s^{-1}. Ce coefficient ne dépend que des termes de couplages électromagnétiques entre les 2 niveaux quantiques i et f. L'évolution de la population totale N_f dans le niveau E_f évalue selon la loi :

$$\frac{dN_f}{dt} = - A_{fi} \cdot N_f \tag{35}$$

où A f i est le coefficient d'Einstein relatif à l'émission spontanée. C'est une probabilité par unité de temps et s'exprime donc en [s−1].

-L'absorption stimulée (ou excitation radiative) : Une molécule initialement dans le niveau i est excitée vers le niveau f par l'absorption d'un photon d'énergie Ef –Ei. La population totale Nf du niveau f évolue en fonction du temps suivant :

$$\frac{dN_f}{dt} = Bif \cdot \rho(\upsilon) \cdot Ni \tag{36}$$

où Bif est le coefficient d'Einstein d'absorption induite exprimé en [$cm^3\ J^{-1}\ s^{-2}$] et ρ(υ) est la densité spectrale volumique d'énergie en [$Jcm^{-3}s$].

-L'émission stimulée qui est le processus inverse de l'absorption stimulée : Lors de cette transition, l'atome absorbe un photon d'énergie ΔE et passe de l'état f à l'état i en émettant un deuxième photon identique à celui qu'il a absorbé. Le deuxième photon aura les mêmes caractéristiques que le photon incident : même fréquence, même phase, même polarisation et même direction de propagation. Le taux de désexcitation des molécules dans l'état f par émission induite est donnée par :

$$\frac{dN_f}{dt} = - Bfi \cdot \rho(\upsilon) \cdot Ni \tag{37}$$

Les 3 coefficients d'Einstein décrivant les probabilités de ces 3 processus sont reliés par les relations d'Einstein :

$$A_{fi} = \frac{8 \cdot \pi \cdot h \cdot \upsilon^3}{c^3} B_{fi} \tag{38}$$

$$g_i . B_{if} = g_f . B_{fi}. \tag{39}$$

Il est important de noter que ces relations ne dépendent ni de la température du gaz, ni du profil de la raie. Elles représentent des relations de bilan détaillé, c'est-à-dire des relations entre un processus microscopique quantique et son processus inverse, dans ce cas l'absorption et l'émission de rayonnement. La connaissance d'un seul des coefficients d'Einstein (à partir de calculs quantiques) permet ainsi de déterminer les 2 autres. Notons aussi que ces coefficients donnent la probabilité de transition par atome dans le niveau de départ (i ou f) considéré. Le

bilan net de ces 3 types de transitions va donc dépendre des densités de populations moyennes respectives dans les niveaux i et f.

2.8.5.3. Expression de l'intensité d'absorption

L'intensité d'absorption $S\sigma_0$ (T) correspondant à une ligne spectrale située en σ0 résultant d'une transition entre deux niveaux d'énergie *Ef* et *Ei* exprimés en $[cm^{-1}]$ est donnée par[33] :

$$S_{\sigma 0}^{N}(\mathrm{T}) = \frac{1}{N}(\mathrm{N_i}\cdot \mathrm{B_{if}} - \mathrm{N_f}\cdot \mathrm{B_{fi}})\frac{h\cdot\sigma 0}{c} \qquad (40)$$

et s'exprime en [cm−1(*molécules* cm−2)−1]. N est le nombre total de molécules par unité de volume et l'intensité d'absorption est définie pour une molécule de ce volume unité (ce qu'indique la notation avec l'exposant N). C'est le bilan entre l'absorption induite et l'émission stimulée d'un rayonnement incident. Les photons émis par émission spontanée ne sont pas pris en compte dans ce bilan car ils sont éparpillés dans toutes les directions [34].

2.8.5.4. Profils des raies

Les raies spectrales sont un phénomène qui demeura insoupçonné jusqu'aux premières études réalisées avec les prismes sur la décomposition de la lumière. La première observation d'une raie spectrale est celle de la raie d'émission du sodium, effectuée par Thomas Melvill en 1752. À l'aide d'un prisme, il observe la lumière de sels chauffés par une flamme et découvre une raie intense, jaune.

Si l'énergie du système diminue d'une quantité ΔE, un quantum de rayonnement électromagnétique, appelé photon, sera émis à la fréquence v donnée par la relation de Planck-Einstein : $\Delta E = h\cdot v$ où h est la constante de Planck. Inversement, si le système absorbe un photon de fréquence v, son énergie augmente d'une quantité hv. Comme l'énergie du système est quantifiée, il en est de même pour la fréquence des photons émis ou absorbés par le système. Ceci explique que le spectre d'un système quantique est constitué d'un ensemble de raies discrètes.

Un gaz chaud se refroidit en émettant des photons ; le spectre observé est donc constitué d'un ensemble de raies lumineuses sur un fond sombre. On parle alors de raies d'émission. Inversement, le gaz absorbe des photons et le spectre est constitué par un ensemble de raies sombres sur un fond lumineux : on parle alors de raies d'absorption.

L'expression précédente suppose que les raies d'absorption sont purement monochromatiques et localisées en nombre d'onde tel que :

$$\sigma_0 = (\mathrm{E_f}-\mathrm{E_i})/h\cdot c \qquad (41)$$

Les niveaux d'énergies impliqués dans les transitions résultant de l'interaction rayonnement-matière ont une certaine largeur, et par conséquent, des photons de nombre d'onde compris dans une bande étroite $\Delta\sigma$ centrée autour de σ_0 peuvent être émis ou absorbés lors de la

transition énergétique considérée. Il en résulte un élargissement des raies spectrales observées. L'élargissement des niveaux d'énergie peut avoir différentes origines. Il est dit homogène s'il est le même pour toutes les molécules du gaz ou inhomogène dans le cas contraire. L'élargissement est décrit par un profil f $[cm^{-1}]$ normalisé : $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\sigma - \sigma_0)\, d\sigma = 1$.

Les raisons de cet élargissement sont multiples :

- élargissement naturel : Cet élargissement est homogène et est lié à la durée de vie des niveaux d'énergie. Si l'énergie d'un niveau était parfaitement déterminée cela signifierait que la durée de vie du niveau serait infinie. La durée de vie étant finie, cela implique une incertitude ΔE sur l'énergie. La forme du profil correspondant est lorentzien.

-élargissement Doppler : toutes les molécules sont en mouvement dans toutes les directions, ce qui provoque un élargissement des raies spectrales. Comme la vitesse des particules dépend de leur température : plus la température du gaz est élevée, plus les différences de vitesse sont grandes, et plus les raies sont larges. Cet effet est typiquement 100 fois plus intense que l'élargissement naturel.

-élargissement collisionnel : les chocs entre les molécules absorbante et les autres molécules du milieu modifient légèrement leurs niveaux énergétiques, d'où l'élargissement des raies.

2.8.5.5. Profil de Voigt

Le profil de Voigt (figure 59) est le produit de convolution des deux profils : le profil d'élargissement par collision et le profil d'élargissement Doppler.

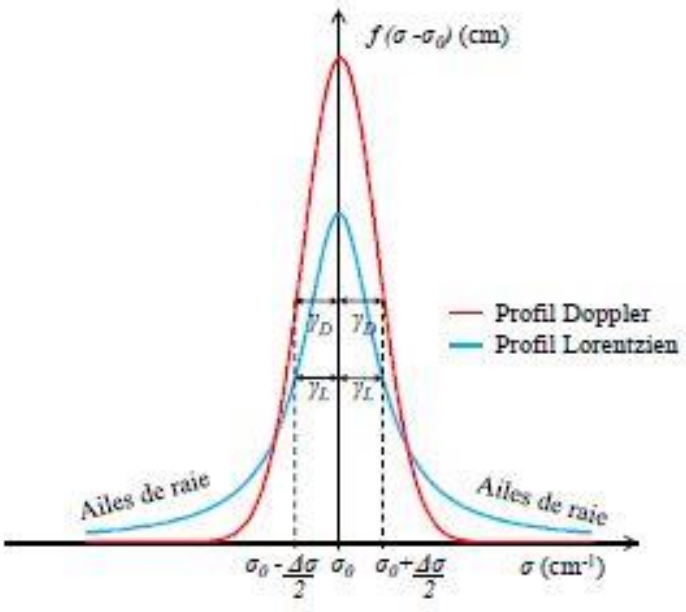


Figure 59. Comparaison des profils Doppler et Lorentzien [J.Lebedinsky]

Une **fonction de Voigt** est le produit de convolution d'une fonction gaussienne, d'une fonction lorentzienne et d'une distribution de Dirac. C'est donc une fonction de la forme :

$$f_v = f_D * f_L = \int_{-\infty}^{+\infty} f_d(\sigma - \sigma') f_L(\sigma') d\sigma' \quad (42)$$

2.8.6. Bases de données spectroscopiques

2.8.6.1. HITRAN

La base de données HITRAN (High-resolution TRANsmission) est le résultat d'un long travail initié par l'Air Force au Air Force Geophysics Laboratory (AFGL) à la fin des années 1960 afin d'établir une meilleure connaissance des propriétés de transmission IR de l'atmosphère. Il s'agit d'une compilation raie par raie d'un grand nombre de paramètres spectroscopiques de molécules d'intérêt atmosphérique : variété isotopique, position spectrale, intensité d'absorption, moment dipolaire, coefficients d'élargissement…Dans HITRAN, l'intensité d'absorption et les coefficients d'élargissement sont tabulés par convention à la température de référence Tref=296 K. L'ensemble des paramètres permet de simuler précisément la transmission et la luminance du lointain IR jusqu'au domaine UV. Leur utilisation s'est largement étendue non seulement aux domaines de la télédétection de l'atmosphère terrestre mais aussi aux études fondamentales de spectroscopie en laboratoire et aux études de régulation de combustion et de pollution. La base de données dans sa version de 1996 contient 37 espèces moléculaires. 49444 transitions sont répertoriées pour les quatre isotopes de H_2O, qui a été la première molécule introduite dans HITRAN, entre 0 et 22657 cm^{-1}.

2.8.6.2. HITEMP

HITRAN est reconnue depuis plus de trente ans comme la référence internationale des banques de paramètres spectroscopiques d'espèces gazeuses atmosphérique. Cependant, devant le développement croissant de la télédétection de sources chaudes telles que les flammes, les processus de combustion, les gaz d'échappement et les atmosphères stellaires, une base de donnees dédiée aux températures supérieures a été créée sous le nom de HITEMP (High Temperature Molecular Database) pour les molécules H_2O, CO_2 et CO. Aux températures élevées, le nombre de niveaux vibrationnels peuplés est significativement plus important que celui à 296 K. C'est pourquoi, dans la compilation HITEMP, de nombreuses transitions,

représentatives de plus hautes températures ont été ajoutées aux raies déjà présentes dans le HITRAN.

Dans les bases HITRAN et HITEMP, l'intensité d'absorption S_{fi} (T) d'une raie est donnée de façon standard en cm^{-1} / (molecule.cm^{-2}) à la température ambiante T_{ref} =296 K. A l'équilibre thermodynamique local et connaissant l'énergie du niveau inférieur de la transition énergétique (E_i), on obtient l'intensité de la raie à la température T par la formule :

$$S_{fi}=S_{fi}(T_{ref})\frac{Q(\mathrm{Tref})}{Q(T)}\exp\left[-\frac{h\cdot c\cdot \mathrm{Ei}}{k}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{\mathrm{Tref}}\right)\right]\left[\frac{1-\exp\left(-\frac{h\cdot c\cdot\sigma}{k\cdot T}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\cdot c\cdot\sigma}{k\cdot \mathrm{Tref}}\right)}\right] \quad (43)$$

où,

- E_i est l'énergie du niveau inférieur de la transition en J,
- $Q(T_{ref})$ est la fonction de partition à la température de référence,
- Q(T) est la fonction de partition à la température considérée,
- $S_{fi}(T_{ref})$ est l'intensité tabulée dans les banques de données spectroscopiques

2.8.6.3. Simulation

A partir de ces paramètres spectroscopiques, des codes de calcul de transfert radiatif ont été développés afin de modéliser la contribution des raies individuelles à l'absorption ou l'émission de rayonnement.

Dans notre étude, nous avons utilisé le code de calcul développé au laboratoire LEME par Robin Conseil [7]. Il s'agit d'un modèle raie par raie permettant de modéliser la transmission et la luminance atmosphérique directement à partir des paramètres tabulés dans les bases HITRAN. Ce code nous a permis notamment de simuler différentes bandes du spectre de la vapeur d'eau et de sélectionner alors trois intervalles d'étude autour de 0,72µm, 0,82µm et 0,94µm.

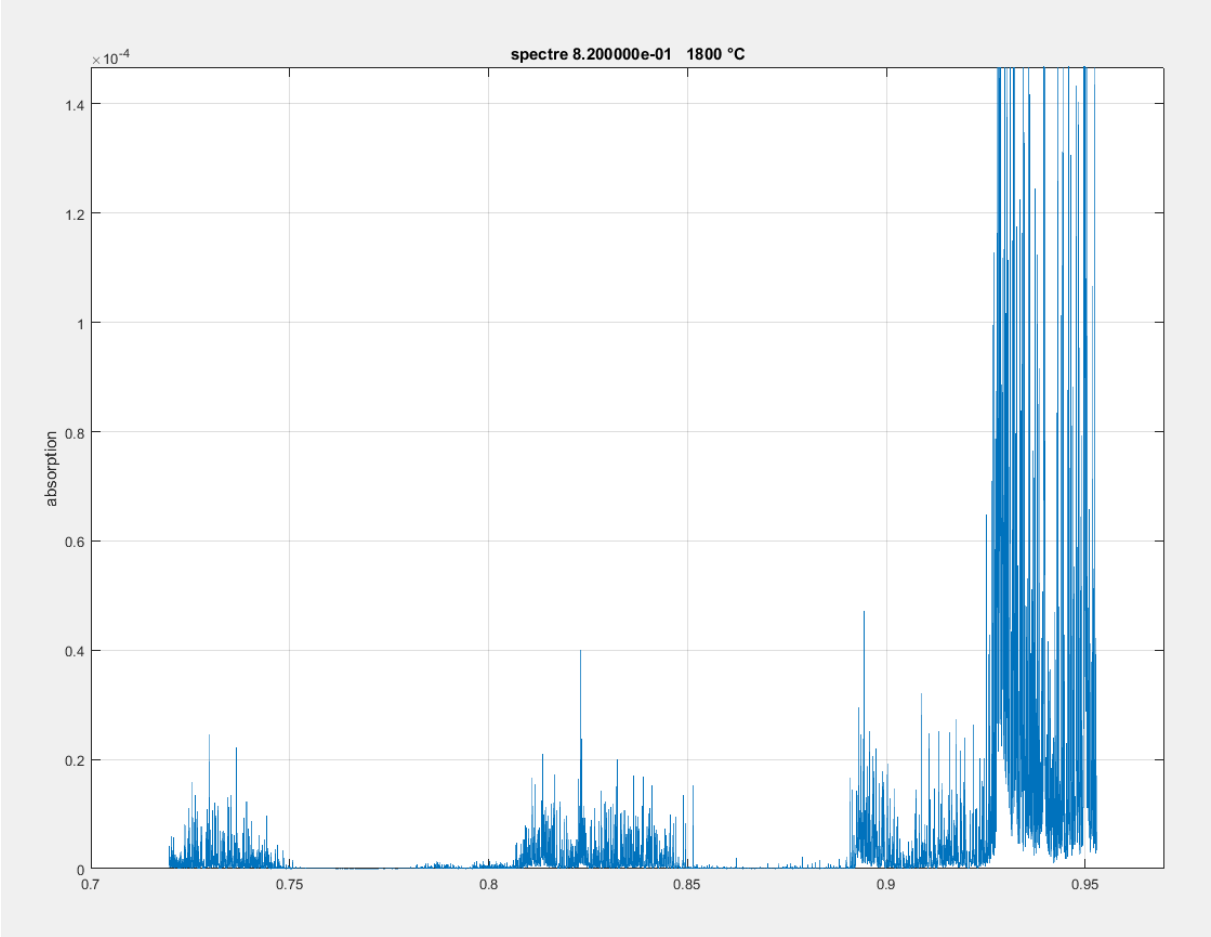


Figure 60. Raies de la vapeur d'eau (à haute température pour voir les trois premières bandes). Abscisse λ en µm

Il y a un très grand nombre de raies (environ un million). Chaque raie a une largeur due à l'effet Doppler et aux chocs entre les molécules. Il en résulte un profil appelé profil de Voigt (figure 59). La largeur de ce profil augmente avec la température. A T=300 K, la largeur à mi-hauteur appelée « largeur naturelle de la raie » est de l'ordre de 0,5cm^{-1}.

Pour faire les calculs, nous avons pris un pas de 0,01 cm^{-1} qui est suffisamment fin pour bien représenter chaque raie.

Sur les trois figures ci-dessous, nous avons calculé le facteur d'absorption pour chaque bande à 200°C (473 K). La conservation de l'énergie implique que ce facteur est égal au facteur d'émission.

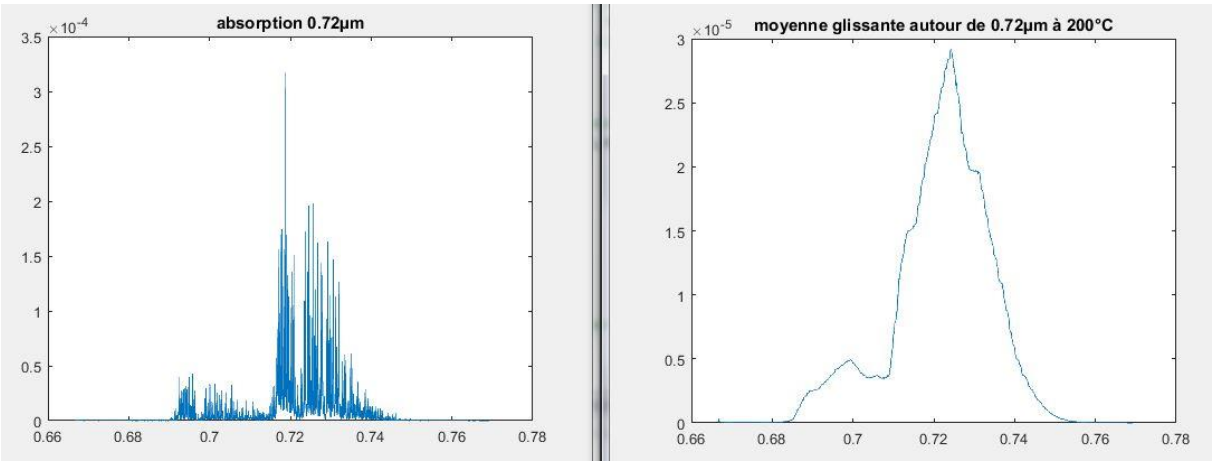


Figure 61.Profil de raie autour de 0.72 µm(gauche) + moyenne glissante autour de 0.72µm(droit). Abscisse λ en µm

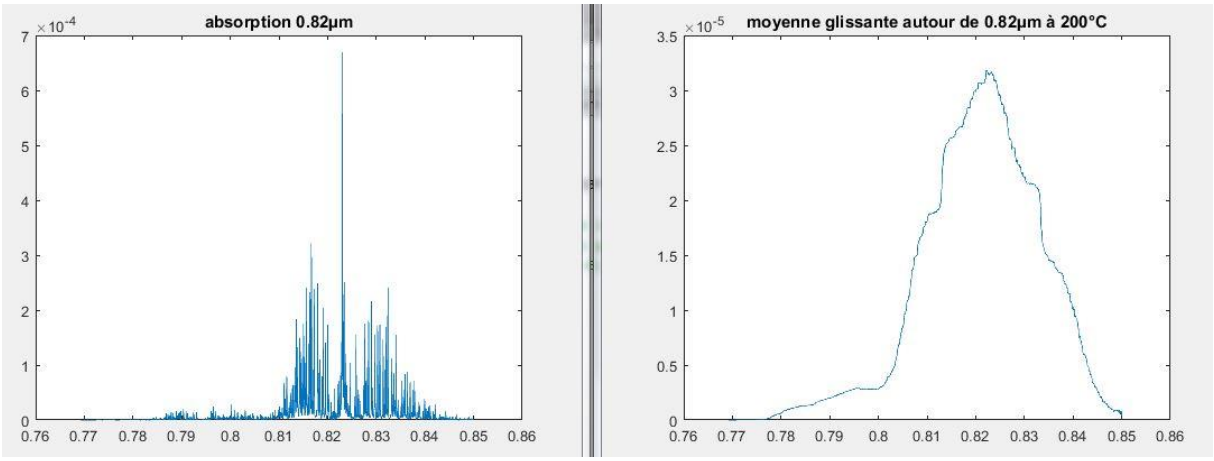


Figure 62. Profil de raie autour de 0.82µm (gauche) + moyenne glissante autour de 0.72µm (droit). Abscisse λ en µm

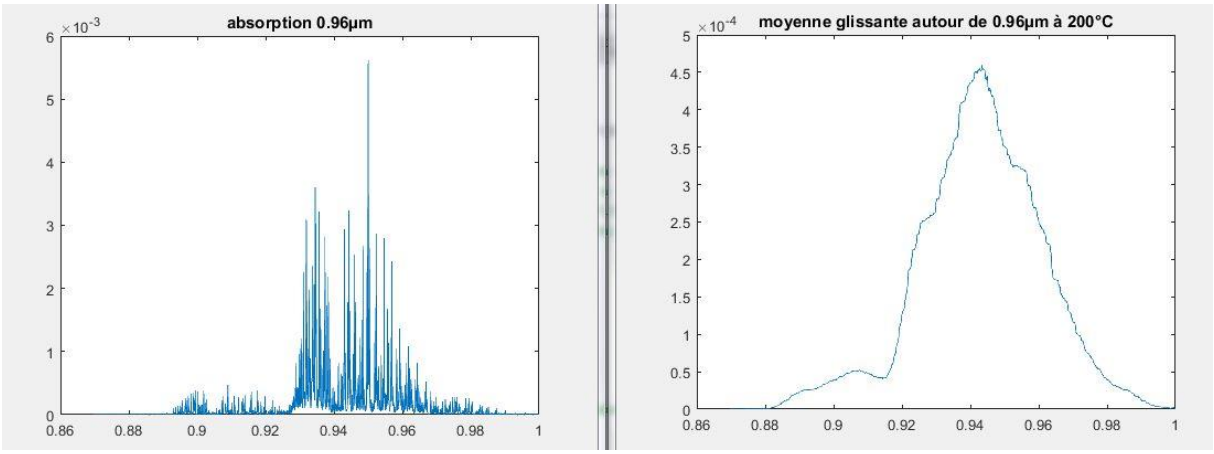


Figure 63. Profil de raie autour de 0.96 µm (gauche) + moyenne glissante autour de 0.96µm (droite). Abscisse λ en µm

Les trois moyennes glissantes permettent de mieux appréhender l'énergie reçue sur le dispositif spectroscopique que nous mettrons en œuvre.

Enfin nous avons calculé le spectre pour la température la plus basse de la vapeur d'eau soit 100°C (373 K).

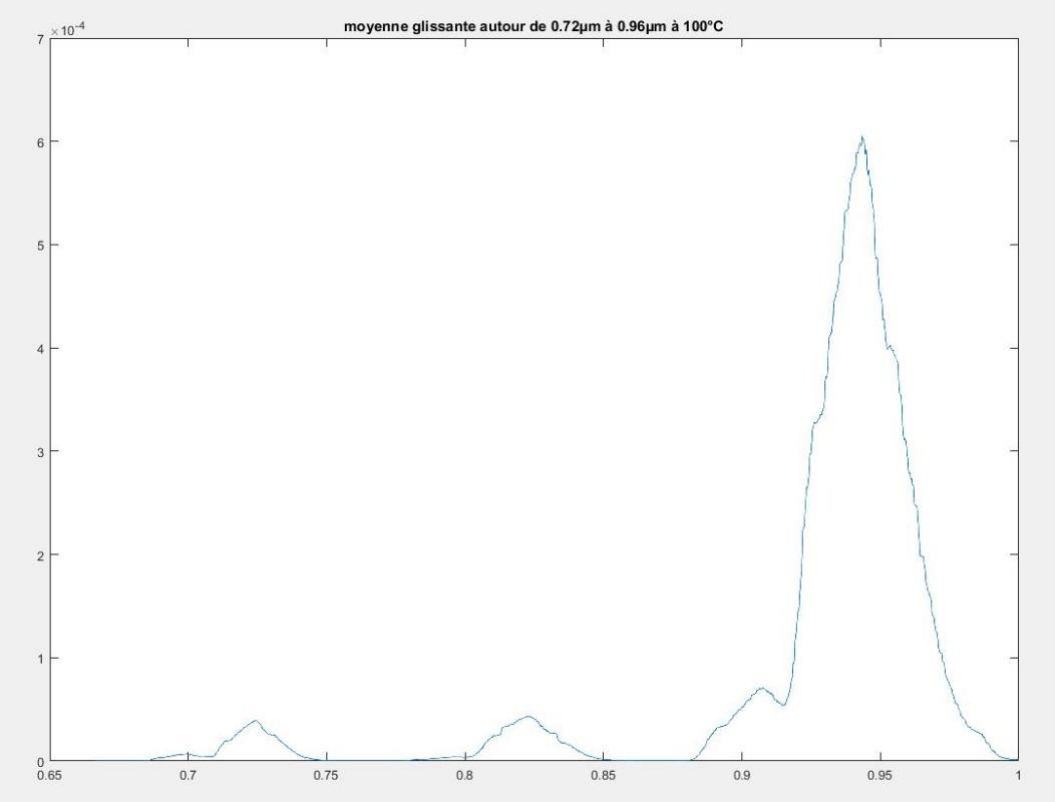


Figure 64. Raies de la vapeur d'eau à 100 °C (373 K) (moyenne glissante) Abscisse λ en µm

Nous avons ensuite fait la moyenne glissante sur le facteur d'absorption de chaque bande.

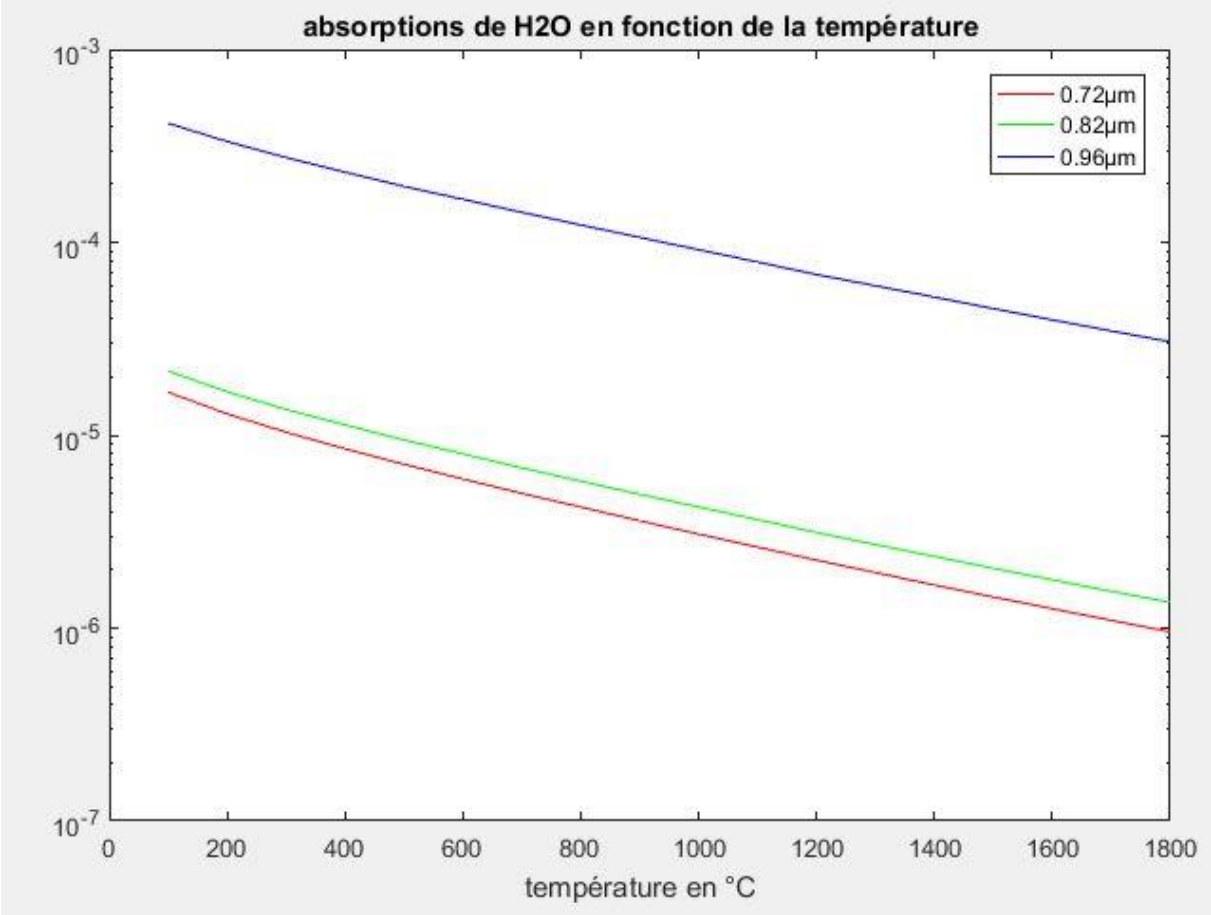


Figure 65. Facteur d'absorption intégré sur chacune des trois bandes en fonction de T. Conditions : épaisseur 5mm, p=1 atm

On remarque la décroissance très forte des facteurs d'absorption (ou d'émission) avec la température. Cette décroissance est due d'une part à la décroissance (en 1/Tk) de la densité de molécules et au fait que les niveaux d'énergie inférieurs se dépeuplent au profit des niveaux d'énergie supérieurs quand la température augmente.

Calcul du nombre de photons émis :

Le facteur d'absorption est égal au facteur d'émission (loi de Kirchoff traduisant la conservation de l'énergie).

Le nombre de photons émis dans une bande est :

$$N = \int \frac{L \cdot \lambda \cdot d\lambda}{Ephoton} \qquad (44)$$

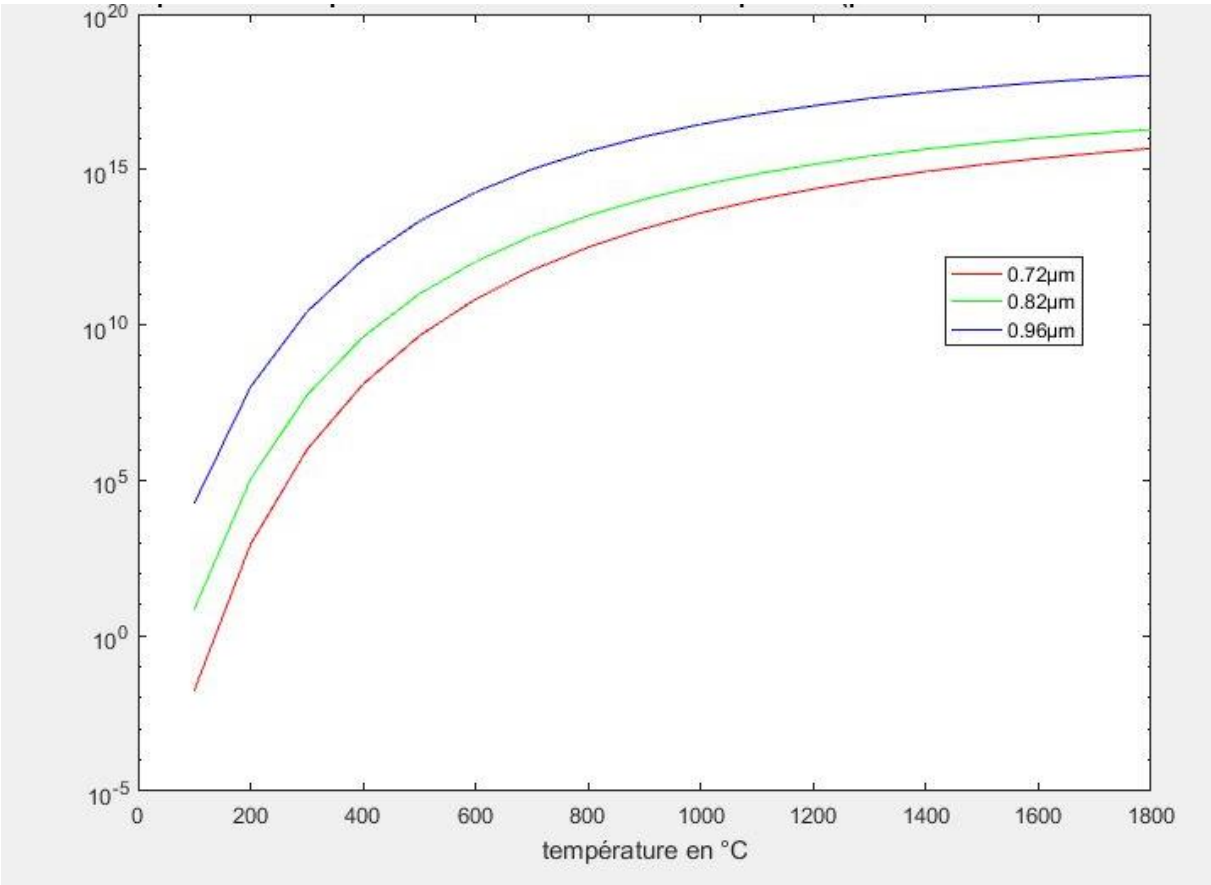


Figure 66. Nombre de photons émis par m2 dans 1 stéradian pour chaque bande. Conditions : épaisseur vapeur d'eau : 5mm, p=1 atm

Pour trouver la température minimum détectable par pyrométrie bichromatique, nous avons supposé une visée sur une surface de 1 cm^2 (figure 67).

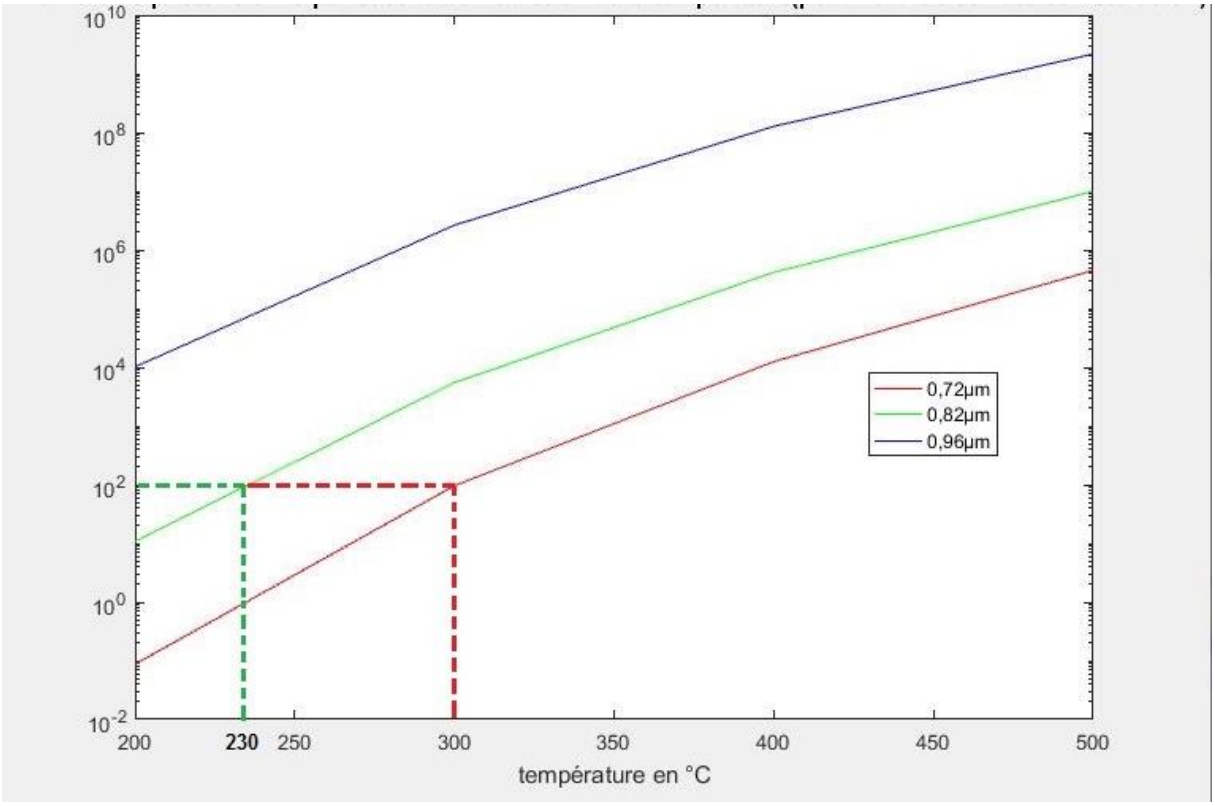


Figure 67. Nombre de photons émis par cm2 en 1s dans 1 stéradian pour chaque bande. Conditions : épaisseur vapeur d'eau 5 mm, p=1 atm.

Si nous considérons qu'il faut 100 photoélectrons pour avoir une mesure fiable :

La température à laquelle on détectera l'émission sera proche de100°C (373 K).

Pour une mesure de T bichromatique entre 0,92µm et 0,82µm Tmin=230°C (503 K).

Pour une mesure de T bichromatique entre 0,92µm et 0,72µm Tmin=300° (573 K).

2.9. H_2O Vapeur

Un changement de phase rapide de l'eau peut être un phénomène explosif engendrant une onde de pression sous l'effet de l'expansion volumique de la vapeur formée. Plusieurs types d'accidents font partie de cette catégorie de déflagration.

Dans le cas de la réaction sodium-eau, la réaction chimique s'ajoute à l'interaction thermique. La chaleur produite apporte une quantité supplémentaire, parfois significative, d'énergie pour la vaporisation explosive de l'eau.

La vaporisation brutale de l'eau est au centre du mécanisme explosif de la RSE. Il s'agit ici de s'intéresser aux mécanismes de changement brutal de phase de l'eau à l'instant du contact avec le sodium, c'est-à-dire après rupture du film de gaz protecteur.

Il est possible de calculer la température d'interface, à l'instant du contact, à partir de considérations thermodynamiques simples :

$$T_{int}=\frac{\sqrt{\varepsilon(Na)}\cdot T(Na)+\sqrt{\varepsilon(eau)}\cdot T(eau)}{\sqrt{\varepsilon(Na)}+\sqrt{\varepsilon(eau)}} \quad (45)$$

avec ε(Na)=émissivité du sodium à 585µm et ε(eau) à 720µm ,820µm ou 902µm.

2.9.1. Méthode d'acquisition des spectres d'émission de H_2O

A l'aide de la caméra matricielle Princeton, nous enregistrerons les spectres d'émission de la vapeur d'eau résolus dans le temps

Nous en déduirons par intégration l'énergie émise dans chaque bande et nous en ferons les rapports (figure 68).

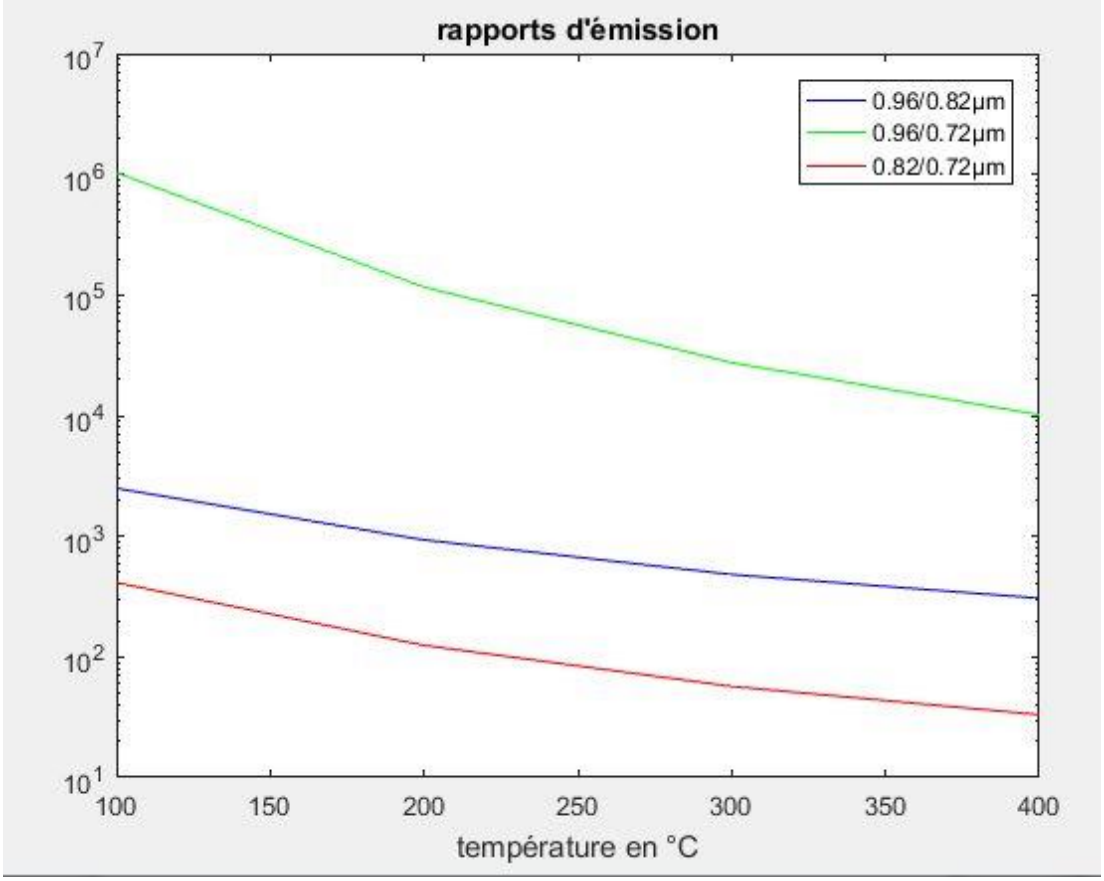


Figure 68. Rapport des rayonnements émis pour 3 couples de bandes d'émission de la vapeur d'eau

Le rapport de deux bandes varie rapidement avec T et permet ainsi de calculer la température de la vapeur d'eau avec une bonne précision. La meilleure sensibilité est obtenue avec le couple 0,96 µm/0,72µm.

Le rapport de l'énergie émise par deux bandes est :

$$R=Cte\ \exp\left[-14\,380\cdot(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)/T\right] \qquad (46)$$

où $(dR/R)dT=14380\cdot\ (1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)/T^2\,dT$ qui est la sensibilité relative S de la mesure à T.

Exemple : pour le couple 0,86µm/0,72µm on a à 200°C (473 K) d'où S=0,16%/°C.

Il faut aussi faire attention au fait que la bande à λ=0,82µm risque d'interférer avec une raie de la vapeur de sodium.

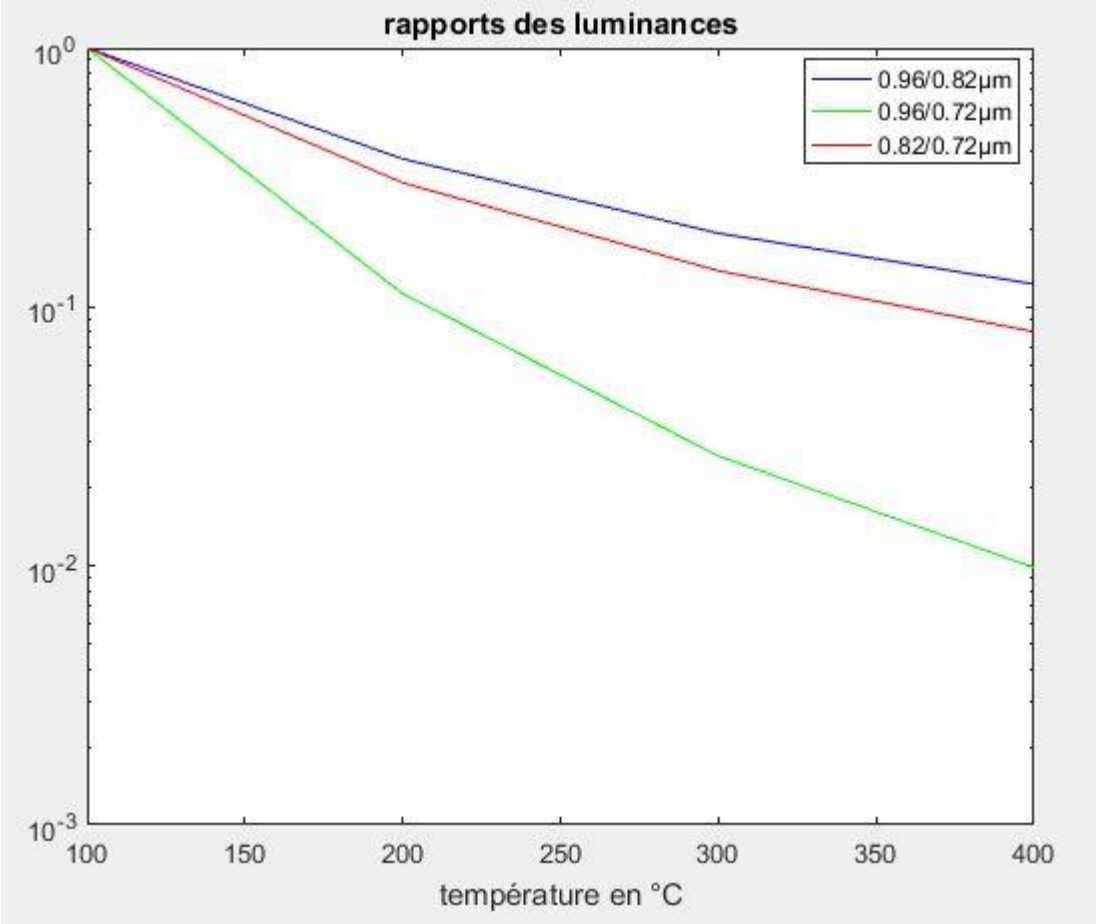


Figure 69. Rapports des luminances

Une fois la température calculée, on pourra à partir de l'intensité de chaque bande obtenir la masse de vapeur d'eau observée.

Remarque : Dans le cas où à λ= 0,82 µm, la raie d'émission du sodium serait de l'ordre de grandeur de la raie de l'eau, on calculerait la valeur de la raie du sodium et en la conjuguant avec la raie du sodium à λ=0,589 µm, on obtiendrait la valeur de la température de vapeur du sodium(qui peut être différente de la température de la vapeur d'eau dans ce phénomène instationnaire,voir plus loin dans 2.11.1.).

2.9.2. Simulation de l'Expérience LAVINO

-Avec un spectromètre à réseau et une caméra Princeton :

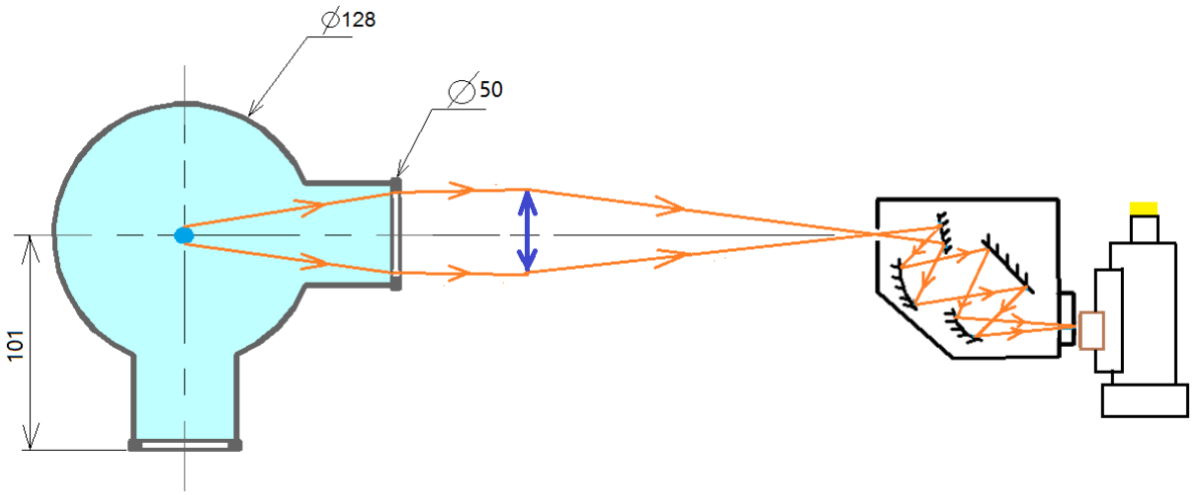


Figure 70. Schéma du banc de mesure avec spectromètre de type micro HR

Ce montage permet de faire une analyse spectrale d'une ligne de la boule de sodium et de son environnement proche.

Sur ce schéma les fentes d'entrée et de sortie du spectromètre sont horizontales. On aurait donc :

- sur l'axe X les longueurs d'onde,

- sur l'axe Y une dimension verticale sur la boule de sodium.

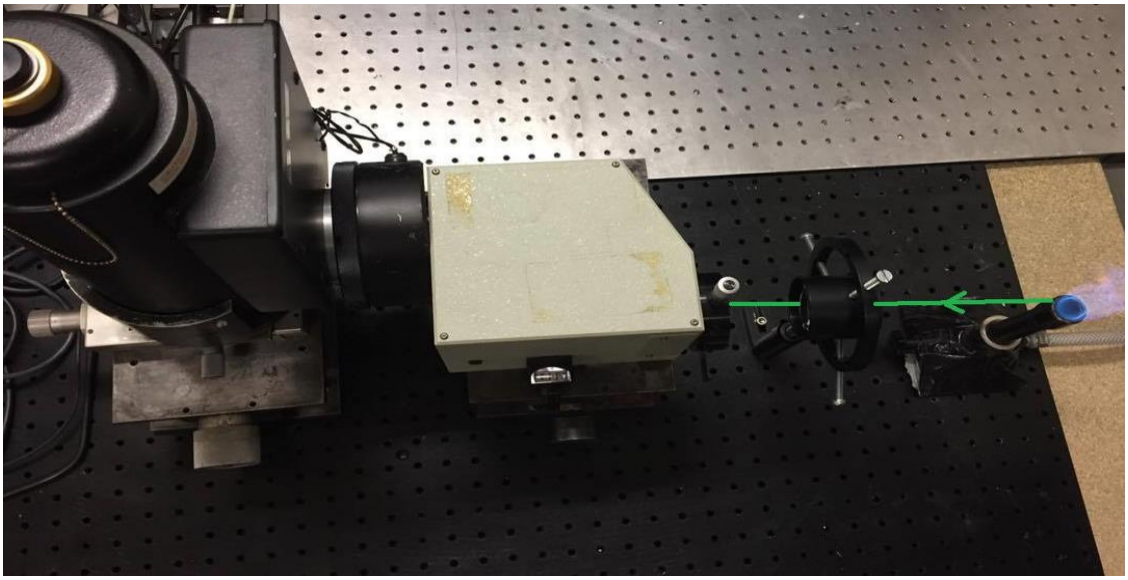


Figure 71. Schéma de montage des spectres d'émission de H2O (méthode camera Princeton + spectromètre

Mesure sur une ligne aux dimensions de l'expérience Lavino :

cette photographie du montage et le spectre obtenu sont caractéristiques de ce nous avons obtenu sur l'expérience Lavino.

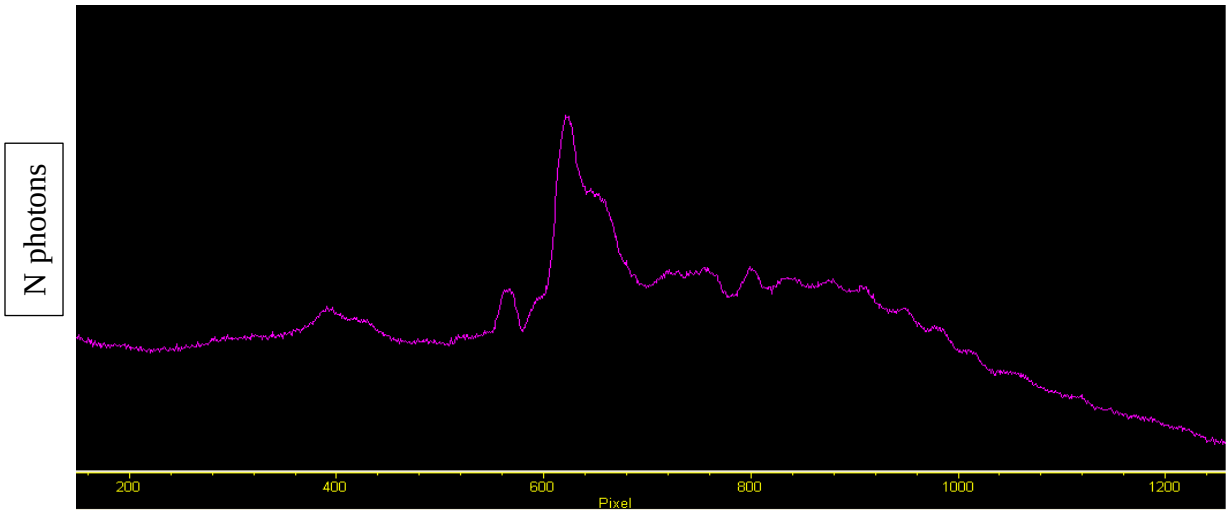


Figure 72. Résultat sur une seule ligne de la matrice du spectre de la vapeur d'eau spectre d'eau provenant de la flamme d'un bec Bunsen à 1050°C (1323 K).Temps de mesure 0.1s

Le résultat présenté ici est donc l'analyse spectrale d'un point de l'image de la flamme.

Nombre de photoélectrons 420 sur 1 pixel. 1pixel représente une surface visée : 20µm x 20µm.

- Avec mini spectromètre à réseau : Visée d'un point.

Nous avons refait l'expérience avec un petit spectromètre à réseau de Hamamatsu où le rayonnement est capté par une fibre optique ce qui limite l'observation à un point unique.

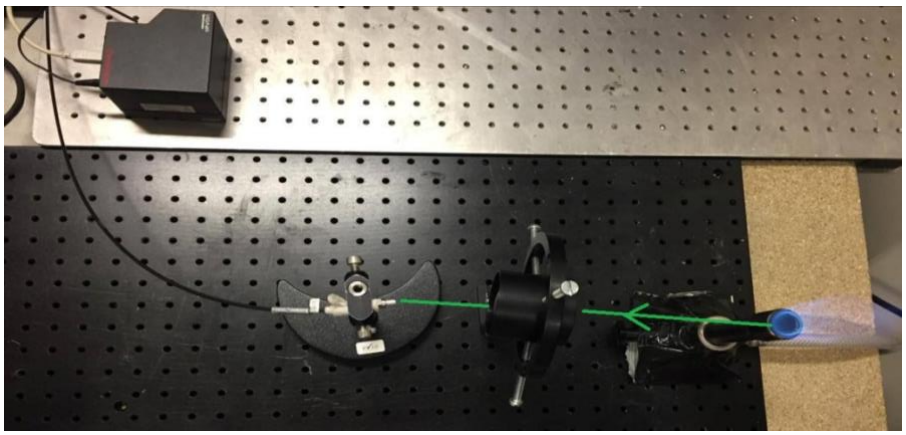


Figure 73. Schéma de montage des spectres d'émission de H2O

Mesure effectuée sur un point avec spectromètre à réseau avec fibre optique.

Sur la figure 74 centrée sur les raies de la vapeur d'eau, on observe les deux bandes d'émission caractéristiques (0,82 µm et 0,96 µm) de la vapeur d'eau.

Ce matériel pourrait être une alternative simplifiée au montage précédent.

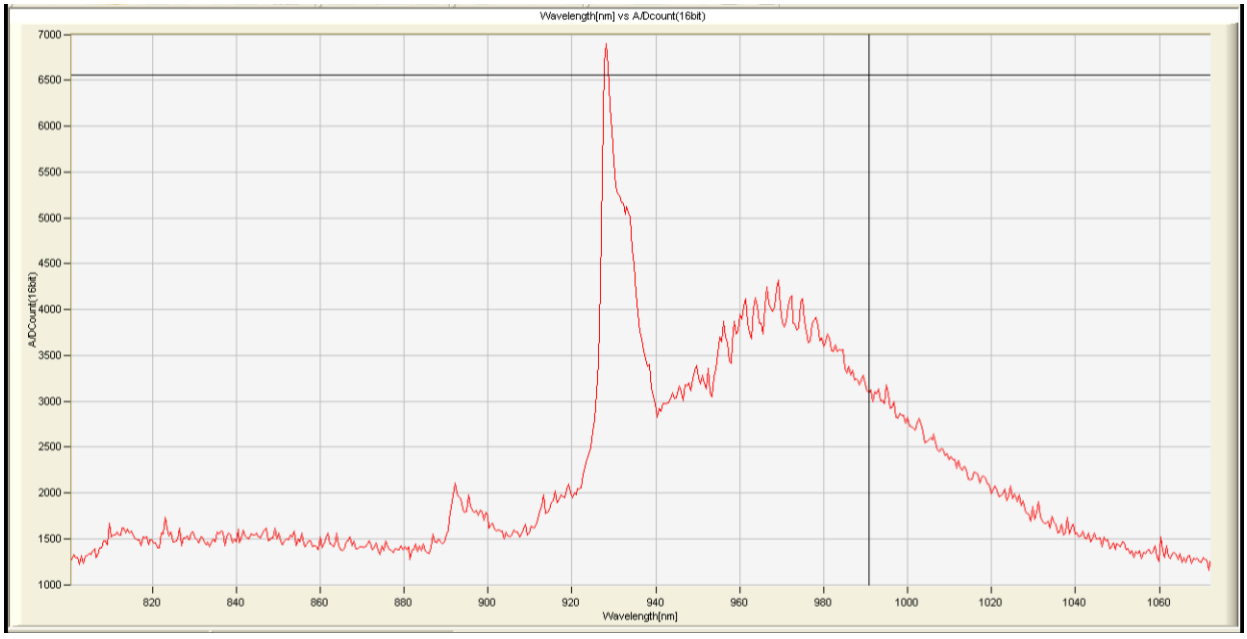


Figure 74. Résultat de spectre de vapeur d'eau (avec spectromètre à réseau avec fibre optique) Flamme bec Bunsen à 1050°C. Abscisse λ en nm

- Les formules qui seront utilisées pour obtenir la ligne de températures sont les suivantes :

Formules de bichromatisme :

à λ_1 : $L \approx \varepsilon_1 \tau_1 C_1 \lambda_1^{-5} \exp(-C_2/\lambda_1 T)$ (47)

λ_2 : $L \approx \varepsilon_2 \tau_2 C_2 \lambda_2^{-5} \exp(-C_1/\lambda_2 T)$ (48)

où ε_1 et ε_2 sont les émissivités pour λ_1 et λ_2, τ_1 et τ_2 sont les transmissions pour λ_1 et λ_2. C_1 et C_2 sont les concentrations locales de l'espèce par unité de volume, exprimées en [molécule cm^3].

$$R = \left(\frac{\lambda 1}{\lambda 2}\right)^{-5} = \frac{\varepsilon 1 \tau 1}{\varepsilon 2 \tau 2} \exp\left(\frac{-C2}{T}\left(\frac{1}{\lambda 1} - \frac{1}{\lambda 2}\right)\right) \quad (49)$$

Erreur de mesure $\Delta T = \frac{T^2}{C2}\frac{\lambda 1 \cdot \lambda 2}{\lambda 1 - \lambda 2} \ln\left(\frac{\tau 1}{\tau 2} \cdot \frac{\varepsilon 1}{\varepsilon 2}\right)$ (50)

Sensibilité : $\frac{dR}{R} = C_2 \frac{\lambda 2 - \lambda 1}{\lambda 1 \lambda 2}\frac{1}{T}\frac{dT}{T}$ (51)

2.9.3. Résultats en spectrométrie

Le spectromètre utilise comme détecteur une barrette de détecteurs Silicium Sincerity marque Horiba qui est beaucoup moins sensible que la caméra Princeton. La matrice n'est refroidie qu'à -50°C(223 K) ce qui conduit à un bruit propre 5 fois supérieur à celui de la matrice Princeton refroidie à l'azote liquide. Les spectres obtenus avant la déflagration n'émergent pas du bruit du système spectroscopique. La fréquence maximum d'acquisition est de 40 Hz soit un minimum de 25 ms entre chaque spectre. Il n'y a pas de spectre perceptible avant la déflagration :

On en déduit selon nos mesures effectuées sur une dizaine d'essais que les phénomènes liés à la déflagration durent moins de 25 ms.

2.9.3.1. Domaine de longueur d'onde autour de la raie de la vapeur du Sodium à λ = 589 nm

La figure montre la décroissance générale de la luminance et de la raie d'absorption du sodium depuis la déflagration (spectre représenté en bleu sur la figure 75).

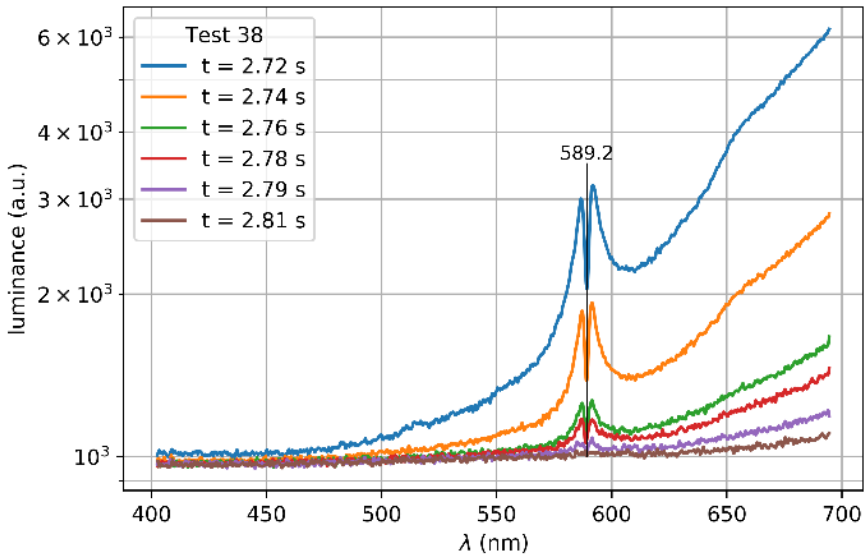


Figure 75. Spectres dans la bande 400nm< λ <700nm

Ces spectres montrent la décroissance du signal après la déflagration et l'absorption du rayonnement émis par les vapeurs de sodium.

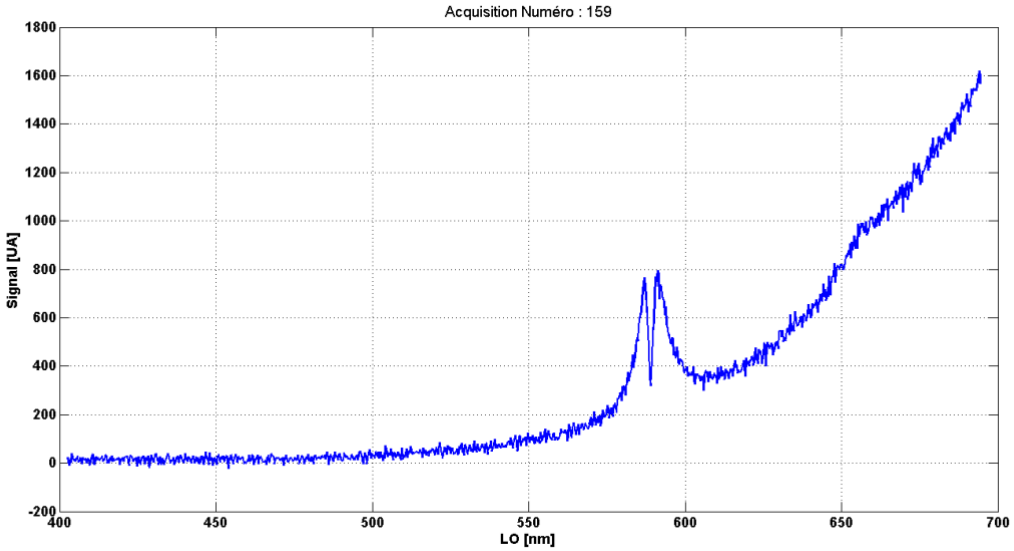


Figure 76. Spectre caractéristique d'une auto absorption

Ce spectre en cratère signe une auto-absorption dans la « flamme » :

Le profil Voigt de la largeur des raies est le produit des deux élargissements : l'un par effet Doppler et l'autre dit de Lorentz qui traduit la collision des molécules (cf. 2.8.5.5.). L'élargissement d'une raie augmente avec la température.

Ici le spectre d'émission est plus large que le spectre d'absorption. La couche centrale du jet issu de la déflagration est donc comme on pouvait s'y attendre plus chaude que la couche périphérique plus froide et qui absorbe le noyau de la combustion.

2.9.3.2. Domaine de longueur d'onde de 700 nm à 1000 nm

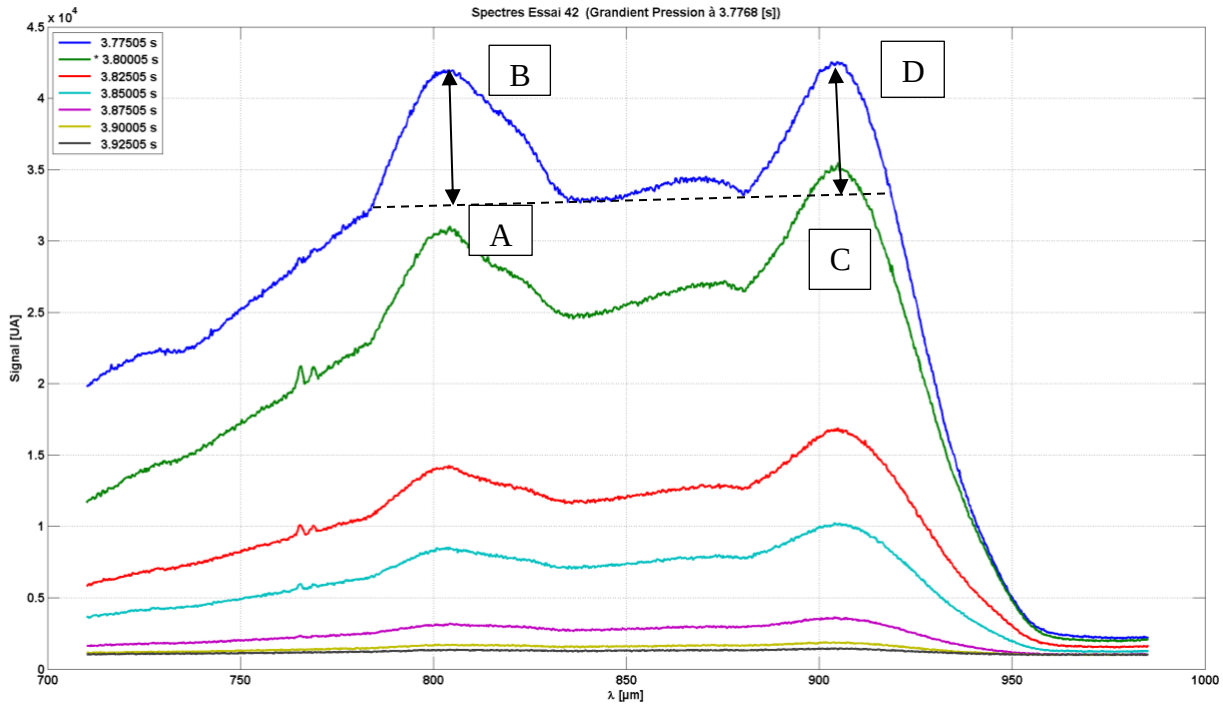


Figure 77. Spectres de l'essai 42 dans la bande 700nm<λ<1000nm. Abscisse λ en nm

Les spectres de la figure 77 sont bruts. Dans ce domaine de longueurs d'onde, ils doivent être corrigés de l'absorption de l'eau liquide pour calculer la température du jet.

Les deux « bosses » correspondent à l'émission de la vapeur d'eau.

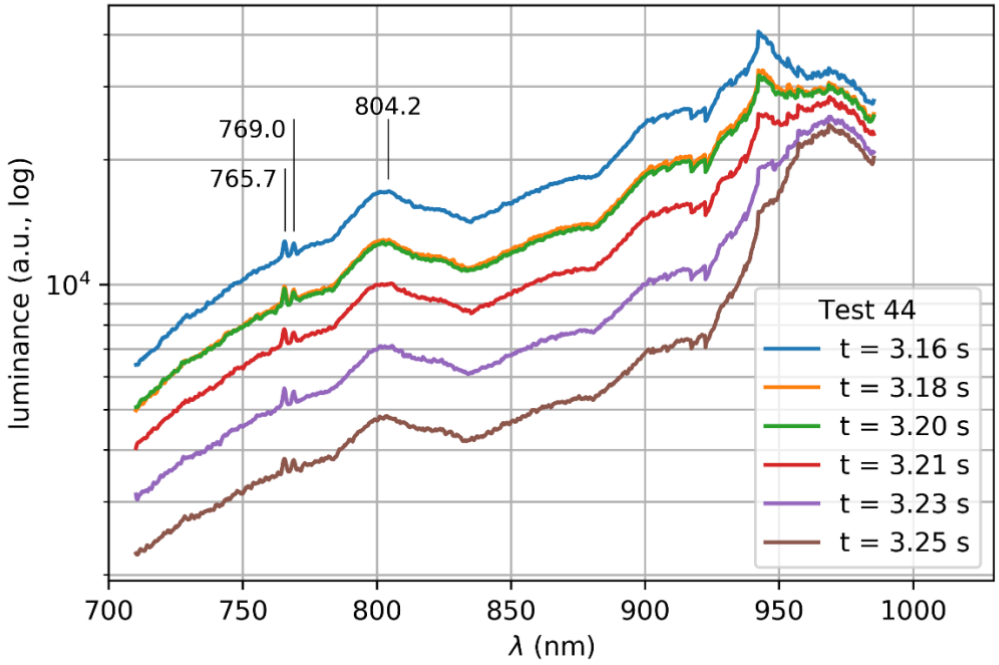


Figure 78. Spectre 44 corrigé en supposant une absorption par 4 cm d'eau.

Il y a un fond continu de corps noir. La forme du spectre se maintient après la déflagration en s'atténuant avec le temps.

On peut supposer que la surface active observée s'est fragmentée ou s'est réduite en brûlant.

Le spectre bleu apparaît peut-être au début de la déflagration et le spectre vert est peut-être au pic de pression. Sur la face observée dans cet essai 42 on est déjà dans la décroissance.

En faisant le rapport CD/AB des deux « bosses » de la figure 77, on peut déterminer par pyromètrie bichromatique la température de la vapeur d'eau. En appelant λ_1 et λ_2 les longueurs d'onde 805 nm et 904 nm et en corrigeant par le terme $\tau_{\lambda 2}/\tau_{\lambda 1}$ rapport de la transmission de 12 cm d'eau entre ces deux longueurs d'onde, on peut écrire :

$$\tau_{\lambda 2}/\tau_{\lambda 1}\ (CD/AB) = (\lambda_1/\lambda_2)^{-5}\exp(-14380/T(1/\lambda_1 - 1/\lambda_2)) \qquad (52)$$

On en déduit : **Tvapeur d'eau =1770 K =1497°C**

Résultat excellent qu'il faut faire ressortir.

Pour mieux interpréter, il faudrait augmenter la vitesse d'acquisition des spectres.

La résolution est montrée par l'apparition du doublet du potassium à λ = 769,9nm.

En supposant encore que l'émissivité des produits après la déflagration soit constante sur tout le spectre, L.David a fitté une fonction de Planck sur la partie du spectre où l'eau est

pratiquement transparente. Les raies d'émission de la vapeur d'eau ont été retranchées (figure 78) du spectre originel.

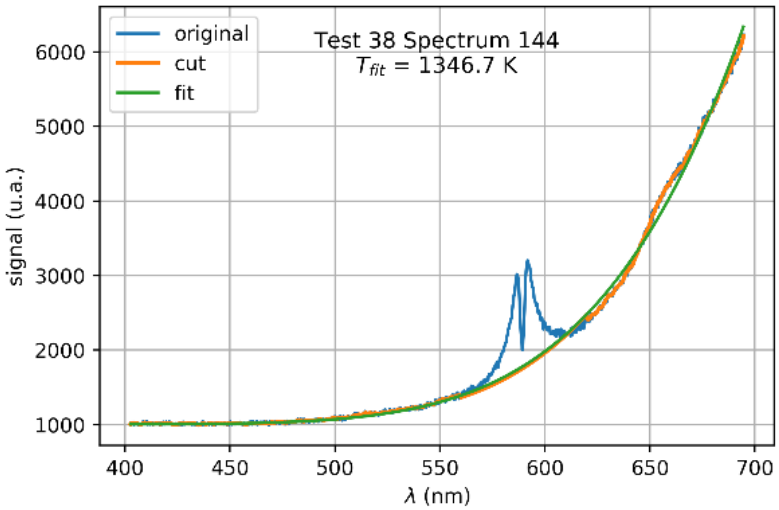


Figure 79. Ajustement d'une courbe de Planck au spectre expérimental

A une longueur d'onde donnée, la luminance croit exponentiellement avec la température. On est donc sensible uniquement au point porté à la plus haute température dans la zone visée.

Voici deux spectres successifs (écart de 25ms) :

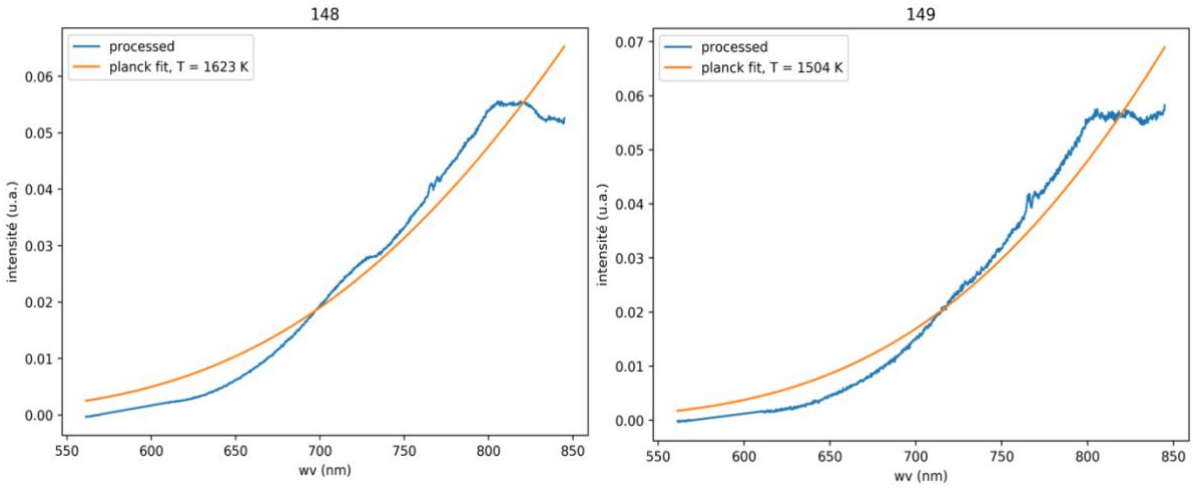


Figure 80. Deux spectres successifs

L'intensité des spectres décroit très rapidement à partir de la déflagration (figure 80). La température décroit de 4,8°C par milliseconde.

La température juste après la déflagration est proche de la température de vaporisation de la soude qui est à 1663 K. Cette température ne peut d'ailleurs pas être dépassée car la quantité de chaleur apportée par la combustion du sodium est suffisante pour atteindre 1 660 K mais ne pourra pas vaporiser toute la soude produite.

Donc : juste après la déflagration :

Tvapeur d'eau ≈ 1 770 K (1 497°C)

T NaOH ≈ 1 663 K (1 360 °C)

2.10. Mesure du coefficient de convection sodium-eau à partir de 100°C

Nous n'avons pas trouvé dans la litterature de publications donnant la valeur du coefficient de convection entre une surface portée à la température d'ébullition de l'eau et l'eau à une température plus basse.
A priori on peut s'interroger sur cette lacune concernant un sujet aussi important pour l'étude des échangeurs de température et tout particulièrement de la sécurité d'équipements thermiques. La raison est probablement due à ce que les expérimentateurs n'ont pas pu disposer d'un flux assez important pour maintenir une surface immergée au-delà de 100°C.
En effet nous avons cherché puis utilisé le moyen de chauffage commercialisé donnant le maximum de densité de puissance : une cartouche chauffante de diamètre 8 mm et de 40 mm de long. Alimentée sous 220 V, elle délivre une puissance de 200 W.
La température à la surface de la cartouche était mesurée par un thermocouple de contact CO1K de marque OMEGA. Un rototransformateur permettait de fournir une tension variable de 0 à 240 V.
Nous n'avons pas pu dépasser 100°C à la puissance maximum.
La surface de la cartouche était :

$$S=\Pi DL= 1{,}004\cdot10^{-3}m^2(10cm^2) \qquad (53)$$

Avec de d'eau à 60°C(expérience LAVINO) et une température de surface de 100°C, le flux Φ est :

$$\Phi=200\ W = hS\ (100-40)$$

D'ou h= 5 000 W/m^2.
C'est un coefficient d'échange très élevé.
Appliquons ce résultat à la boule de sodium immergée dans de l'eau à 60°C.
La surface de la boule est d'environ 7,5cm^2.
Le flux perdu par convection est donc à 100°C:

$$\Phi convection=7{,}5\cdot10^{-4}\cdot5\ 000\cdot(100-60)$$

$$\Phi convection\ (à\ 100°C)=150\ W$$

Nous n'avons pas pu augmenter la température de la surface pour trouver la valeur de h de 100°C à 250°C. En effet dans les cartouches chauffantes l'élément résistif est isolé avec une materiau qui devient conducteur électrique vers 800°C.
La densité de flux q de toutes les cartouches chauffantes commercialisées ne dépasse pas celle de la cartouche que nous avons utilisée.

$$q=P/S_{cartouche} = 2\cdot10^{-6}\ W/m^2$$

Cette densité de flux est trés élevée et il est probable que ce soit la raison pour laquelle personne n'ait essayé de la dépasser pour mesurer le coefficient de convection au dessus de 100°C.

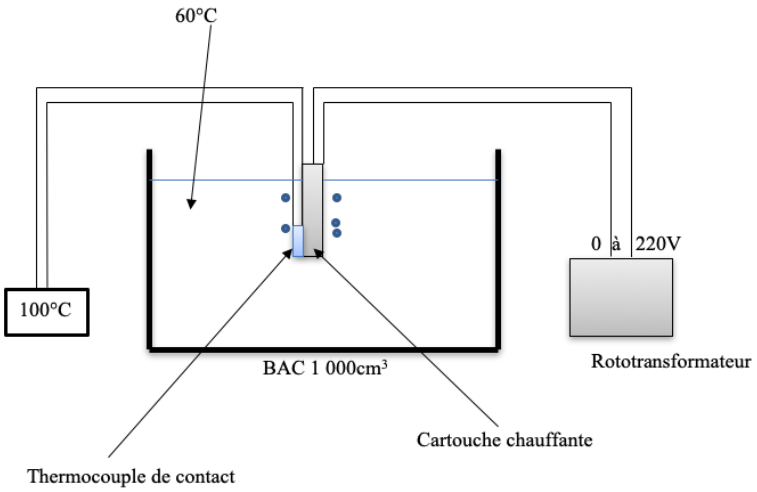


Figure 81. Mesure du coefficient de convection solide-eau

Pour les températures supérieures à 100°C, c'est-à-dire à partir de l'ébullition on peut proposer un ordre de grandeur réaliste pour h avec la formule :

$$h=6000\ [1+(Tsodium-100)/60\ ]\ W/m^2 \qquad (54)$$

D'où : Φconvection(à T> 100°C) = 150[1+(Tsodium -100)/60] W

Φconvection(à 250°C) = 525 W

Chapitres 3 . Modélisation, Mécanismes

3.1. Calcul des flux pendant la combustion

- Appelons « flux de combustion » le flux apporté par les différentes réactions faisant intervenir le sodium ou les produits obtenus dans des réactions secondaires.
- Le flux augmentant la température de la masse de sodium est apporté par conduction. Nous l'avons appelé : « flux de conduction ».
- Toute l'énergie évacuée par déplacement ou transformation de matière sera regroupée dans : « flux de convection ».
- Le flux de rayonnement permettra d'évacuer de la chaleur sans transport de matière ;

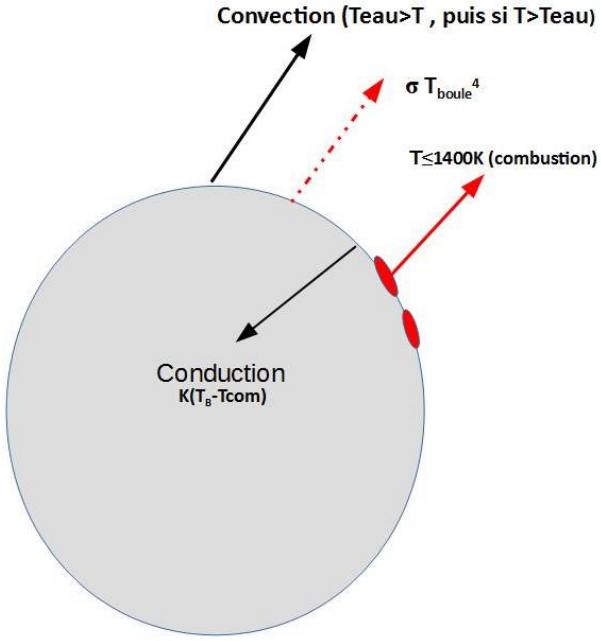


Figure 82. Schéma représentant les différents flux

Préliminaire : Flux de rayonnement ΦR(t)

Si x(t) = masse brûlée à l'instant t / masse initiale :
- Le facteur correspondant au rapport de la surface en combustion par rapport à la surface de la sphère peut s'écrire approximativement : $B(x)=x^{2/3}$

- Surface du sodium en dehors des zones de combustion :

$$R_1=\varepsilon_1\cdot\sigma\cdot S_1\cdot T(t)^4 \quad (55)$$

$$S_1\approx S_0[1-B(x)] \quad (56)$$

$$R_1(t)\approx\varepsilon_1\cdot\sigma\cdot S_0[1-B(x)]\ T(t)^4 \quad (57)$$

Où σ est la constante de Stefan-Boltzmann égale à $5{,}67\cdot10^{-8}$ [W m^{-2} K^{-4}].
En supposant que la surface extérieure reste constante :

$$S_0=4\Pi R^2 \quad (58)$$

Pour une masse initiale de 2g, on a R≈0,6cm.
Donc :

$$S_0=4{,}5\cdot10^{-4}\ m^2$$

- Notons ΦR_2 le flux provenant de la surface du sodium en combustion :

$R_2= \varepsilon_2 \cdot \sigma \cdot S_0 \cdot B(x) \cdot T_0^4$, avec $T_0 \approx 800$ K avant la déflagration.

$R_2=\varepsilon_2 \cdot 10{,}5 \cdot B(x)$

$$R(t) = \sigma \cdot S_0 \cdot [\varepsilon_1 [1 - B(x)]\, T(t)^4 + \varepsilon_2 \cdot 10{,}5 \cdot B(x)] \quad (59)$$

Le maximum de R(t) est à le déflagration et on trouve puisque ε_1 et ε_2 sont ≤ 1.

ΦR (avant déflagration) ≤10,5 W
Le flux de rayonnement est négligeable par rapport aux autres flux on n'en tiendra plus compte dans la suite des calculs de flux.

3.1.1. Calcul des flux en dessous de 100°C

3.1.1.1. Calcul du flux de photons en dessous de 100°C

On a vu aux 2.4.1.4.1. et 2.4.1.4.3. qu'il est probable qu'expérimentalement le flux de combustion soit proportionnel à la pression de vapeur saturante du sodium solide puis liquide. Pour plus de précision, on a pris ici, non pas la formule de Clapeyron mais les valeurs expérimentales de la pression de vapeur données par Alcock [34] :

$$\mathbf{\Phi(T)combustion\ solide \approx 6{,}18 \cdot 10^{16}\ e^{14{,}4-15220/T}\ W} \quad (60)$$

3.1.1.2. Flux de conduction

Ce flux est le moteur de la montée en température de la masse de sodium.

La masse à t est : $m(t)=m_o\,(1-x\frac{e^{\frac{t}{0,35}}}{e^{\frac{texp}{0,35}}})$

$$\text{Flux conduction} = m_o\,(1-x\frac{e^{\frac{t}{0,35}}}{e^{\frac{texp}{0,35}}})C_{p\ sodium}\, dT/dt\ W \quad (61)$$

t_{expl} = temps séparant le début de la production de photons du moment de le déflagration
x : proportion de la masse de Sodium initiale m_0 brûlée avant la déflagration.
Pour m_0= 2g :

$$\mathbf{\Phi_{conduction} = 2{,}46 \cdot (1-x\frac{e^{\frac{t}{0,35}}}{e^{\frac{texp}{0,35}}})\ dT/dt\ W} \quad (62)$$

3.1.1.3. Flux de convection

En convection naturelle on introduit le nombre de Grashof notée Gr [27] et le nombre de Rayleigh noté Ra à la place du nombre de Reynolds utilisé en convection forcée. Le nombre de Prandtl noté Pr introduit les propriétés du fluide.

$$Gr = (g\cdot\beta\cdot\Theta\cdot\rho^2\cdot d^3)/\mu^2 \quad (63)$$

$$Pr = (\mu\cdot Cp)/k \quad (64)$$

$$Ra = Gr\cdot Pr \quad (65)$$

Le nombre de Nusselt noté Nu est relié au coefficient de convection h par :

$$N_u = h\frac{d}{k} \quad (66)$$

Où d est la dimension caractéristique de la forme vue dans le sens de l'écoulement créé.

Une formule empirique [21] a été établie et qui est valable quels que soient Ra et la forme de l'obstacle :

$$N_u = h\frac{d}{k} = a\,(Gr\,Pr)^n = a\,(Ra)^n \quad (67)$$

a et n sont des coefficients empiriques.
Si : $5{,}10^2 > Ra > 10\text{-}3$ on prendra a=1,18 et n=1/8.

Cp sodium =1,230 $JKg^{-1}K^{-1}$,
μ_{eau} =1,3 10^{-3} Pa·s: Viscosité dynamique,
Pr_{eau} (280K à 293K et 274.75K à 283K) : Nombre de Prandtl de l'eau,
$\beta = 3\cdot 10^{-4}\ °K^{-1}$: coefficient de dilatation volumique de l'eau,
d ≈10mm dimension verticale de la sphère de sodium,
k_{eau}= 0,6 $Wm^{-1}K^{-1}$: conductivité thermique de l'eau à 303K,
$\theta = |T_{eau}-T_{surface}|$
$\rightarrow Gr \approx 1{,}37\cdot 10^3\,\theta$;
$Ra = Gr\cdot Pr \approx 6{,}85\cdot 10^3\theta$;
Par la formule générale de convection naturelle on a :
$Nu = 0{,}54\ Ra^{1/4}$;
$Nu = 4{,}9\cdot\theta^{1/4}$;
$h = 60\cdot Nu = 294\cdot\theta^{1/4}\ W/m^2K$.
Le flux de convection est donné par :

$$\Phi_{Convection} = h\cdot S\cdot\Theta \quad (68)$$

Avec $S = 4\pi\,(6\cdot 10^{-3})^2 = 4{,}5\cdot 10^{-4} m^2$: surface de la sphère.
On en déduit :

$$\mathbf{\Phi convection\ laminaire = 0{,}13\cdot\ \Theta^{5/4} = 0{,}13\ |\ T_{Sodium}\text{-}T_{eau}\ |^{5/4}} \quad (69)$$

Le sens du flux change lorsque la température du sodium atteint puis dépasse celle de l'eau. L'écoulement n'est pas laminaire mais turbulent comme on le constate sur mes vidéos. Dans la littérature on estime en général qu'il faut multiplier par 2 le flux[27].

$$\mathbf{\Phi convection\ turbulent = 0{,}26\ \Theta^{5/4} = 0{,}26\ |\ T_{Sodium}\text{-}T_{eau}\ |^{5/4}} \quad (70)$$

Nous retiendrons pour la suite des calculs que l'écoulement est turbulent.

Remarque : Pour une sphère on peut aussi utiliser la formule empirique :

$$Nu=2+0,589\ Ra^{0,25}/[1+(0,469/Pr)^{9/16}]^{4/9} \quad (71)$$

Les deux formules de Nu donnent des résultats qui ne différent que par le terme constant dans Nu. La différence relative est de 2% ce qui est négligeable**.**

Remarque : Ce calcul de convection n'a de sens que si la production de bulles d'hydrogène n'augmente pas les transferts par convection. C'est le cas lorsque la température du sodium ne dépasse pas 383 K. A partir de 373 K, il est probable que l'ébullition de l'eau soit l'effet prépondérant de transfert de chaleur.

3.1.1.4. Calcul du temps de latence

Le bilan des trois flux donne la montée en température de la boule de sodium :

$$\mathbf{\Phi conduction= 2,46\left(1-x\frac{e^{\frac{t}{0,35}}}{e^{\frac{texp}{0,35}}}\right)\ dT/dt\ [W]} \quad (72)$$

$$\Phi(T)\text{combustion solide} \approx 6,18\cdot 10^{16} e^{14,4-15220/T} \quad (73)$$

$$\Phi\ (T, Teau)\ \text{convection} = 0,26\ \left|\ Teau-T\ \right|^{5/4}\ W \quad (74)$$

-Si Teau > Tsodium
Φcombustion + Φconvection = Φconduction

-Si Tsodium > Teau on a :
Φcombustion - Φconvection = Φconduction

Pour le sodium liquide :

$$\Phi(T)\text{combustion liquide} \approx 1,6.10^{14}\ e^{12,79-14.518/T}\ w$$

Résolution de l'équation différentielle :

Posons Teau –T =y, il vient :

$$\mathbf{y'+ A\ exp(C-B/(Teau-y)) + D\ y^{5/4} = 0,} \quad (75)$$

où A,B,C et D sont des coefficients pour déterminer.

C'est une équation différentielle non linéaire qui ressemble mais n'est malheureusement pas du type Bernoulli qui a une solution analytique. Nous l'avons résolu numériquement en utilisant un programme Matlab adapté aux réactions chimiques.
De la température d'immersion à la fusion du sodium, le calcul (sans avoir fait aucune optimisation a posteriori) trouve à 20 % près le temps de latence observé dans les essais effectués pour la plupart dans de l'eau à 333 K et du sodium initialement à 303 K.
Comme dans les expériences, plus la température de l'eau est basse plus le temps de latence augmente (Figure 55).

On peut donc en déduire que le flux de convection calculé ainsi que le flux dû à la combustion (forme exponentielle déduite des expériences et normée au palier de fusion) ont tous les deux un sens physique. L'analyse de sensibilité de ces deux flux le montre.
Par contre, pour le calcul du temps s'écoulant entre la fin de la fusion du sodium à 371 K et la température de la déflagration, le programme donne une température du sodium qui monte trop rapidement par rapport à l'expérience. Il faudra pour T >371 K modifier la formule donnant le flux de combustion comme on le voit sur le figure 83.

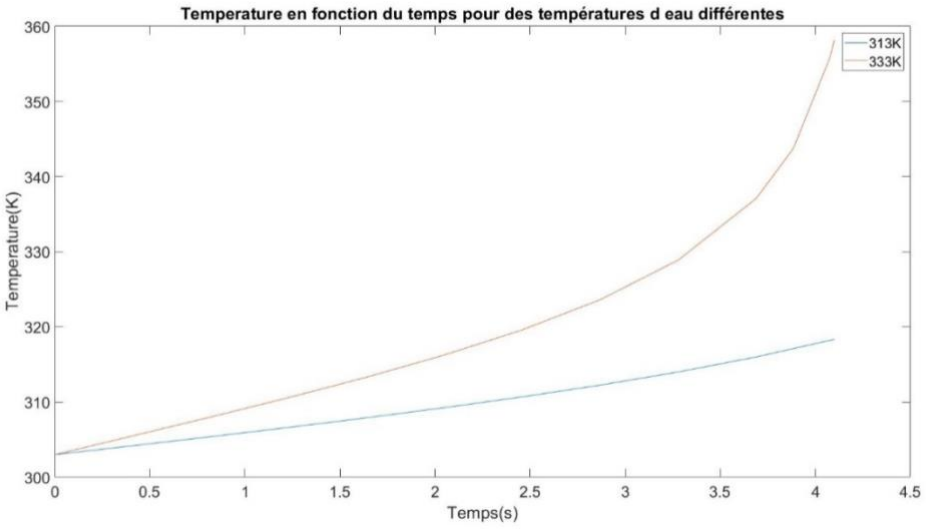


Figure 83. Comparaison de deux montées en température du sodium après immersion

Tsodium (t=0) =303K (30°C)
Teau= 313 K (40°C) →de 30°C à 40°C : t = 4 s
Teau= 333 K (60°C) →de 30°C à 60°C : t = 3,5 s

Ces deux courbes n'ont de sens que jusqu'à ce qu'on atteigne la température de l'eau où le sodium est immergé. Au-dessus de cette température le flux de convection s'inverse. Il faut changer dans l'équation différentielle le signe du flux de convection. Un premier calcul a été fait en supposant que la convection était laminaire. Les temps sont alors supérieurs aux valeurs expérimentales. Nous avons donc par la suite supposé que la convection était turbulente.

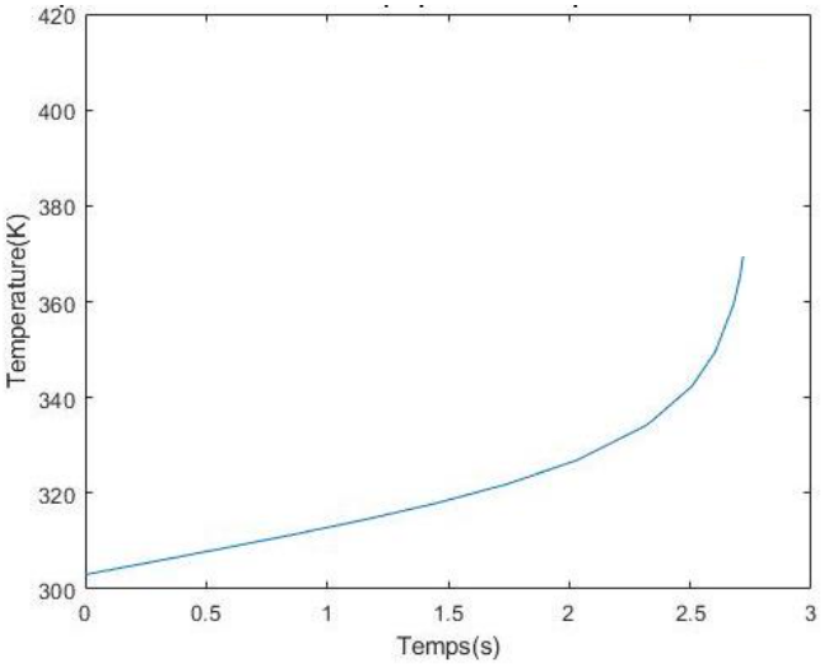


Figure 84. Teau 333 K, T de Na 371 K

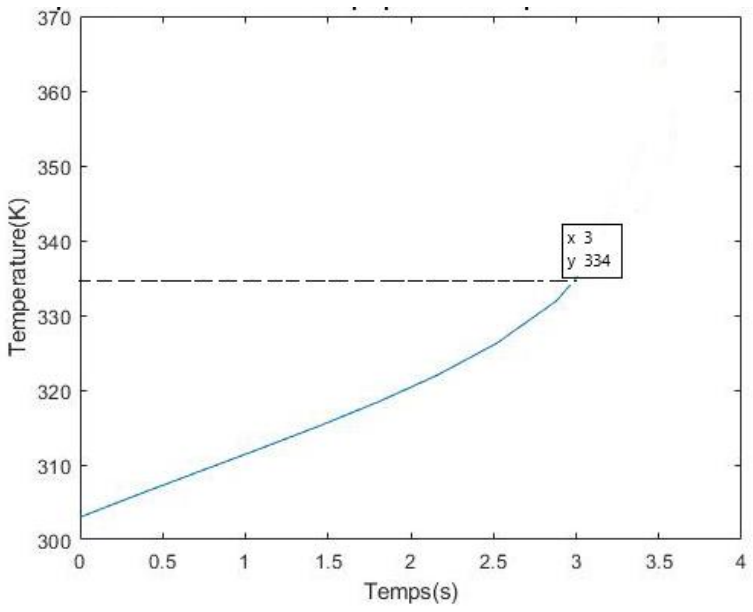


Figure 85.Teau = 333 K ; Température sodium de 303 K

Le tableau 7 ci-dessous permet de comparer les résultats de calcul aux valeurs expérimentales.

Teau	$T_{Sodium} \rightarrow T_{eau}$	$T_{eau} \rightarrow 371$ K	Palier fusion	371 K→523 K	Σ temps
35°C(308 K)	2,7 s	6,4 s			
40°C(313 K)	2,0 s	1,8s			
60°C(333 K)	2,35 s	0,45s	0,25 s	2s à partir expériences 60°C	5,1 s
38°C(311 K) essai 45					8 s
60°C(333K) plusieurs essais	≈ 2,3s	≈ 0,2s	0,5s	2 s	5 s

Tableau 7. Calculs des temps de croissance de la température

Conclusion : Les valeurs sont cohérentes avec les durées expérimentales de chaque phase de la réaction. Elles correspondent à un flux à de 1260 w à T_{Sodium} = 60°C (333 K) pour l'essai 44. Le palier de température est d'une durée mal définie de 0,25 s d'où un flux de conduction de 1100 W qui est plus bas qu'à T = 60°C.

3.1.2. Calcul des flux au dessus de 100°C

$$\Phi(T)\text{combustion liquide} \approx 1{,}6 \cdot 10^{14}\, e^{12{,}79-14.518/T}\ W$$

Pour le sodium liquide :

$$\Phi(T)\text{combustion liquide} \approx 1{,}6 \cdot 10^{14}\, e^{12{,}79-14.518/T}\ W$$

3.1.2.1. Calcul du flux de photons

Nous avons vu au §2.4.1.2 :

$$\Phi\text{Total} = 40\,000\, e^{t/0{,}35}\ \text{photon/s} \quad (76)$$

Avec t=0 : début de la production d'hydrogène

→ t=4s: déflagration

En intégrant :

$$N_{Photons}\ \text{Total} = \int_0^4 40.000 \exp\left(\frac{t}{0{,}35}\right) dt \quad (77)$$

$$N_{Photons}\text{Total} = 1{,}28 \cdot 10^{9}\ \text{photons}$$

La dynamique de ce flux de photons donne la dynamique du flux de combustion.

3.1.2.2. Calcul du flux dû à la combustion au dessus de 373 K en fonction du temps

On a brûlé: $m_o * \frac{p\ avant\ explosion - p\ initiale}{p\ finale - p\ initiale} = m_o \cdot x$ (78)

Après déflagration, il restera $m_o(1-x)$. On a brulé : $m_o x$ avec $m_o = 1/10$ mole
Donc (cf. équation (4)) l'énergie totale fournie avant la déflagration :

$$Q_{Totale} = 141000 \cdot \frac{1}{10} x$$
$$Q_{Totale} = x \cdot 14\ 100\ J$$

Soit Φ(t) le flux instantané émis :
Posons : $\Phi(t) = C\ e^{t/0,35}$
On cherche C :

$$14\ 100\ x = \int_{t=0}^{t} C e^{t/0,35} dt$$
$$14\ 100\ x = C \frac{1}{1/0.35}(e^{texp/0,35} - e^0)$$

D'où :

$$\mathbf{\Phi(t) = \frac{40.285 \cdot 10^3}{(1 - e^{-\frac{t}{0,35}})}\ W}$$

- <u>Comparaison avec les expérience :</u>

Calculons t pour aller d'une immersion à 303 K à la déflagration :

Prenons le cas où le quart du sodium a été brûlé avant la déflagration : x=0,25.
Il faut (voir paragraphe1.2.1 scénario 4.) Pendant la fusion qui dure environ 0,5s on perd par convection :

$$Q = h\Delta t = 150 \cdot 0,5 = 75\ J \quad (79)$$

Il faut 722 J pour que Na et H_2 passent de 303 K à 523 K, 1012 J seraient environ perdus par convection : au total 1809 J.

$$1809\ J = 0,09\ (e^{t/0,35} - 1)$$
$$\rightarrow \mathbf{t = 3,5\ s}$$

Cette valeur est tout à fait comparable aux résultats expérimentaux issus des expériences (essais 4 à 16) pour lesquels ce temps est de 4 s.

On peut remarquer que pour ces essais, la température de l'eau (323 K à 333 K) se trouve à mi-chemin entre la température d'immersion du sodium (298 K-303 K) et la température de fusion du sodium. La quantité de chaleur apportée par convection au sodium jusqu'à ce que ce sodium atteigne la température de l'eau est compensée par la quantité de chaleur perdue lorsque la température du sodium dépasse celle de l'eau. Globalement on peut donc négliger le flux de convection pour les températures en dessous de 371K.

3.1.3 Synthèse de la modélisation de la montée en température

La modélisation du flux de photons de vapeur de sodium a permis de modéliser le flux moteur de la réaction : les flux de combustion du sodium solide puis liquide.
La somme des flux de combustion, de conduction et de convection conduit à une équation différentielle reliant les deux variables : température du sodium et temps. Elle a été a été résolue en utilisant les éléments finis. Le temps de latence ainsi calculé pour passer de la température initiale du sodium à la température de fusion du sodium correspond aux valeurs expérimentales en temps et en température de l'eau d'immersion.
Au dessus de 100°C, bien que nous ne disposions pas d'une valeur incontestable du coefficient de convection, nous avons fait un calcul peut être sommaire mais qui nous donne le temps (environ 3 s) qui s'écoule entre la fin de la fusion du sodium et la déflagration. Ce temps en accord avec les expériences ne dépend pas sensiblement de la température de l'eau d'immersion.
Le temps global de latence , caractéristique globale du temps se déroulant entre l'immersion et la déflagration a ainsi été modélisé. Cette modélisation est en bon accord avec les résultats expérimentaux ce qui conforte le choix que nous avons fait des mécanismes de réaction.

3.2. Proposition de mécanismes de réaction

En commençant par l'immersion du sodium solide dans l'eau :

3.2.1. Adsorption

A la surface du sodium solide au contact de l'eau :
-dissociation de H_2O en H et OH qui se mettent sur des sites comme représenté sur la figure 86.

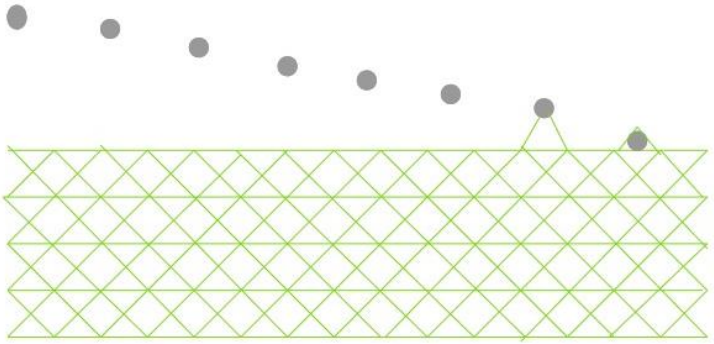


Figure 86. Représentation latérale de l'adsorption d'un atome sur une surface d'aluminium [35]

L'adsorption de l'eau est exothermique ce qui augmente par contre coup la tension de vapeur du sodium.
-Si H+H sont sur même site, il y a formation de H_2 ;
-De même si on a $OH+OH \rightarrow H_2O_2$;
H_2O_2 peroxyde d'hydrogène peut se dégager dans les bulles. Il est très sensible à la température. Sa décomposition est très exothermique ΔH =676 cal/g. Sa température d'ébullition (à la concentration de 100 %) est à 424 K.

Dans un réacteur, c'est la décomposition exothermique du peroxyde d'hydrogène concentré, déclenchée par contact avec un catalyseur, qui génère un jet d'oxygène et de vapeur d'eau à 873 K).

La dismutation met en évidence les propriétés oxydantes et réductrices du peroxyde d'hydrogène. La dismutation peut être décrite comme une réaction entre H_2O_2 oxydant et H_2O_2 réducteur.

La réaction de dismutation :

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2\ (\Delta H=-195{,}2\ \text{kJ/mole}), \quad (80)$$

est composée des deux demi-équations d'oxydoréduction suivantes :

$$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ H_2O\ (\text{où } H_2O_2 \text{ est l'oxydant}) \quad (81)$$

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^-\ (\text{où } H_2O_2 \text{ est le réducteu}) \quad (82)$$

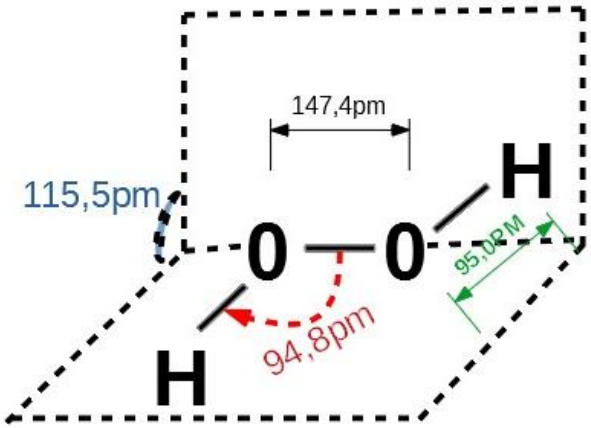


Figure 87. Molécule de peroxyde d'hydrogène

Dans la molécule H-O-O-H la liaison O-O est particulièrement faible.

La température monte. Conjointement, il y a probablement réaction de la vapeur saturante de Na solide avec l'eau liquide ou de sa vapeur saturante. Sur l'essai 44, on a constaté que le flux de conduction après être passé par un maximum (1193 W) à l'égalisation entre la température de l'eau et celle du sodium, décroît jusqu'à 944 W au palier de fusion. Il est possible que l'explication soit que comme le nombre de sites à la surface du sodium est fini, tous les sites sont saturés. Le mécanisme d'adsorption s'arrête et est au contraire remplacé par une désorption vers la phase gazeuse.

Pour les températures du sodium au-dessus du palier de fusion, on a deux candidats susceptibles d'amorcer ou de déclencher une déflagration:

-H_20_2 Peroxyde d'hydrogène : décomposition explosive à partir de 423 K (d'après Wikipédia) qui est aussi sa température d'ébullition. Le point éclair du peroxyde d'hydrogéné pur est à 380 K.

-NaH Hydrure de sodium

Il se produit dans une réaction secondaire du sodium sur l'eau :

$$2\ Na + NaOH \leftrightarrow Na_2O + NaH \quad (83)$$

$$Na + 1/2\ H_2 \leftrightarrow Na\ H \text{ avec } T_{fusion}\ NaH=425°C \quad (84)$$

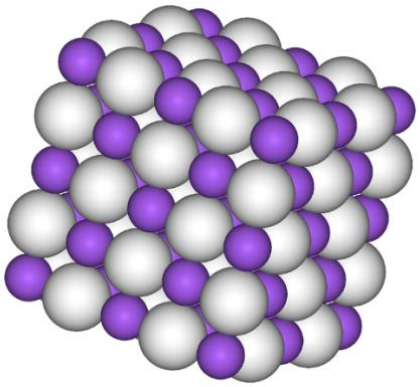


Figure 88. Hydrure de sodium [Wikipédia]

NaH solide se décompose en explosant à 698 K.
Comme pour H_20_2, la température pouvant enclencher leur déflagration existe dans les zones ponctuelles de combustion où T atteint 823 K.
On peut aussi penser aux ions H_30^+ et OH^-, mais étant donné les niveaux de concentration 10^{-7} à 293 K , on peut estimer que leur action est marginale.
Enfin il y a production de soude qui se dissocie dans l'eau en donnant des ions Na^+ et OH^- .

3.2.2. Isolation thermique par les bulles d'hydrogène

Le dégagement de bulles se comportant comme une isolation empêche l'évacuation du flux dégagé par la combustion et le phénomène devient explosif en moins d'une trentaine de millisecondes

3.2.3. Fragmentation par explosion Coulomb-Rayleigh

En contraste de phase, on a observé des trainées orthogonales à la surface du sodium.

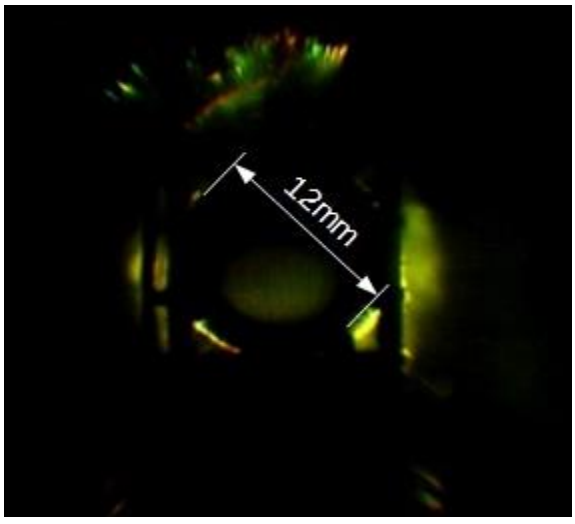


Figure 89. Boule de sodium visualisée en contraste de phase

Cet effet a été observé dans les explosions dites coulombiennes [30], [32].

3.2.3.1 Explosions de Rayleigh-Coulomb

On peut les interpréter par une émission thermoélectronique créée par l'énergie apportée à la surface du sodium par la réaction sodium liquide ou sodium vapeur avec l'eau
Comme le montre l'exemple représenté à la figure 65, la surface se déforme jusqu'à la fragmentation**.** La fragmentation se produit lorsque l'attirance électrostatique l'emporte sur la tension superficielle ce qui conduit à une instabilité de Rayleigh. [33]
Le phénomène est favorisé par la très forte électropositivité du sodium (0,93).

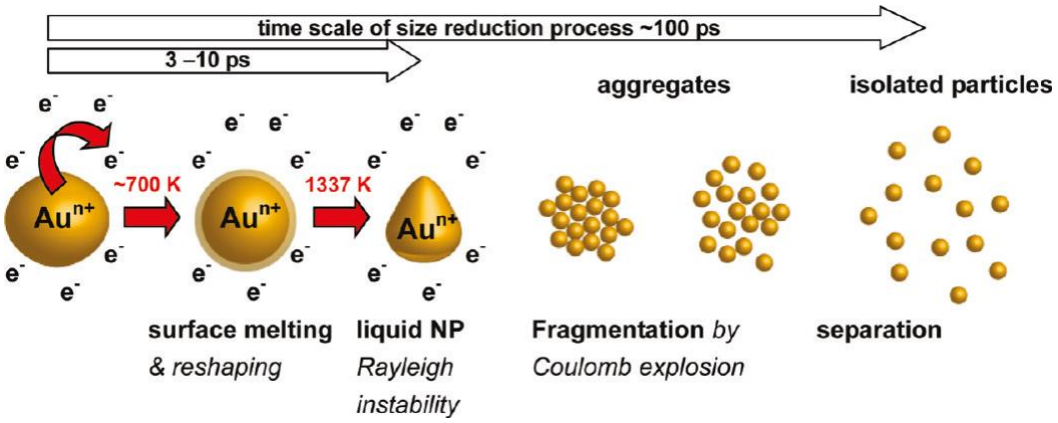


Figure 90. Exemple de fragmentation par explosion Coulomb-Rayleigh [33]

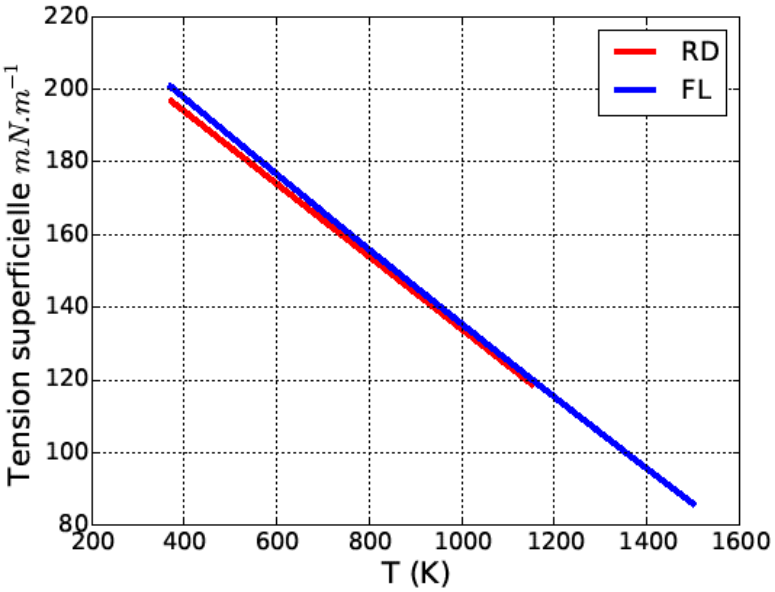


Figure 91. Tension superficielle du sodium [Fink & Leibowitz 1995]

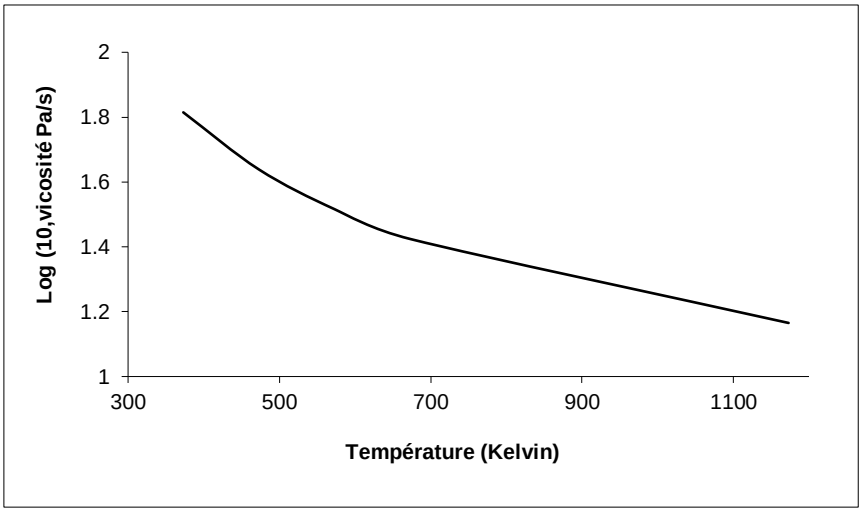


Figure 92. Viscosité dynamique du sodium [33]

La décroissance avec la température de la tension superficielle (figure 66) et de la viscosité (figure 67) sont relativement faibles et ne doivent pas être à l'origine de la déflagration.

Remarque : Nous avions observé des projections centrifuges caractéristiques d'explosions de Coulomb bien avant la déflagration. En fait il n'y a pas une interface entre le sodium et l'eau pure mais avec de l'eau de plus en plus chargée d'ions Na+ et OH^- et peut être NaH qui proviennent du sodium ayant réagi. Le phénomène n'est pas diphasique mais plutôt polyphasique.

3.2.3.2 Calcul des paramètres de fragmentation [30]

Pour l'expérience LAVINO il faut tenir compte de l'eau.
La tension superficielle de l'interface sodium-eau est donnée par la formule :

$$\gamma_{sodium\text{-}eau} = \gamma_{\underline{sodium}} + \gamma_{eau} - 2\,(\gamma_{sodium}\,\gamma_{eau})^{0,5} \quad (85)$$

On trouve :

$$\gamma_{sodium\text{-}eau} = 27,5\ N/m$$

Faisons le calcul pour une masse de 1g de Sodium, masse juste avant la déflagration.
Le potentiel nécessaire pour rompre la tension superficielle d'une sphère de rayon a est :

$$V_{min} = (4\Upsilon a/\varepsilon_0)^{0,5} \quad (86)$$

$$V_{min} = 26\ 800V$$

La charge d'une boule de 1g de sodium serait alors :

$$Q_{min} = (64\,\pi^2\,\varepsilon_0\,a^3)^{0,5} \quad (87)$$

$Q_{min}=1,9\ 10^{-7}C$ ou $Q= 1,12\ 10^{12}$ électrons.
Remarque : Nous avions observé des projections centrifuges caractéristiques d'explosions de Coulomb bien avant la déflagration. En fait il n'y a pas une interface entre le sodium et l'eau pure mais avec de l'eau de plus en plus chargée d'ions Na+ et OH^- et peut être NaH qui proviennent du sodium ayant réagi. Le phénomène n'est pas diphasique mais plutôt polyphasique.

.

3.2.3.3 Mesure du potentiel de la boule de Sodium

Plusieurs expériences ont été réalisées dans les locaux de LASUR.
Les essais ont été effectués dans une enceinte ouverte que nous avions prévue pour simuler LAVINO avec une configuration géométrique très proche.
La boule de sodium était suspendue par un fil au bâti qui est immergé par gravité dans l'eau. Deux rondelles isolantes empêchaient la boule lorsqu'elle est liquide de changer de position.
La masse de la mesure était prise sur le bâti immergé. Une électrode était implantée dans la boule de sodium. La boule est ainsi isolée du réacteur (contrairement à l'expérience LAVINO où la charge de la boule peut se décharger par contact avec la cage). Le voltage mesuré est donc la différence de potentiel entre la boule de sodium et un point situé à 20mm dans l'eau.

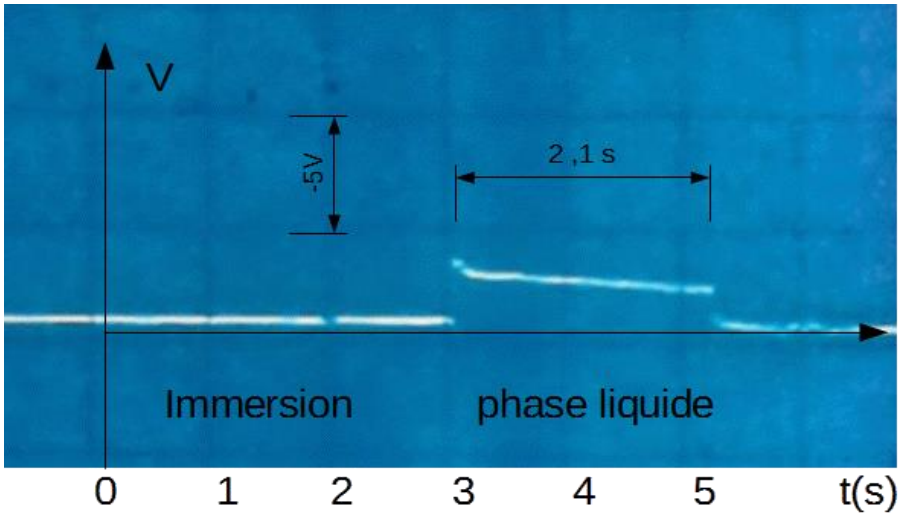


Figure 93. Mesure du potentiel boule de Sodium ; Teau =38°C ; Abscisse 1 carreau par s, ordonnée 1 carreau par -5V

La boule de sodium passe brusquement à un potentiel constant d'environ – 2 ,5V et pendant 2 ,1s. Ce temps correspond à la durée de la phase liquide du sodium. Le potentiel Redox de ($Na^+ + e^-$) est de 2,71 V. Il varie légèrement avec la température (NERNST) et doit certainement correspondre à la variation de potentiel observée.
L'expérience décrite ci-dessous avait pour but de corrélera variation de potentiel avec la température au centre de la boule.

Nous avons maintenant étudié 3 espèces de la R.S.E. (soude NaOH, Sodium et l'eau sous forme gazeuse et liquide), il nous reste à étudier l'hydrogène (H_2), qui est partialement intéressant pour la R.S.E mais aussi pour des applications en énergie propre.

Chapitre 4 . Détermination de la température et de la concentration de l'hydrogène par Effet RAMAN

4. Introduction

Au début de l'étude nous avions fait porter une grande partie de notre effort sur la détermination de la température et de la concentration de l'hydrogène en utilisant cet effet.

Le CEA pour des raisons de sécurité Laser n'a pas voulu que nous appliquions cette méthode sur l'expérience LAVINO.

Après cette décision, nous avons cependant continué à développer cette méthode qui nous paraît la seule susceptible de donner sans ambiguïté la température et la concentration de l'hydrogène et aussi, si on le souhaite, la température et la concentration de la vapeur d'eau.

4.1. Rappels sur les différentes méthodes de mesure

La température est la traduction macroscopique de l'agitation thermique des atomes et molécules [2]. Plus les particules d'un volume donné se déplaceront à des vitesses élevées et plus la température de ce volume sera importante. La température d'un volume ne peut être mesurée que si ce volume est à l'équilibre thermique, mécanique, chimique et radiatif. Autrement dit, un système est à l'équilibre thermodynamique lorsqu'il n'y a pas de flux macroscopique net d'énergie ou de matière entre le système et l'extérieur ni au sein du système. Les mesures de température et concentration d'une espèce en particulier peuvent être réalisées de façon intrusive ou non intrusive.

4.1.1. Les méthodes intrusives

Les méthodes intrusives utilisent des capteurs physiquement présents dans le milieu étudié. Elles sont sources de perturbation du milieu.

4.1.2. Les méthodes non-intrusives

Les méthodes de mesures non-intrusives utilisent la propagation d'une information. Ces méthodes ne perturbent pas le milieu étudié et permettent des temps de mesure plus courts. Il existe deux catégories de mesures non intrusives :

- les méthodes passives reposent sur l'analyse directe du milieu (par exemple son émission de rayonnement) ;

- les méthodes actives nécessitent l'utilisation d'une source externe (par exemple un faisceau laser ou une onde sonore) et reposent sur l'analyse des effets générés lors de l'interaction entre la source sur le milieu.

4.1.2.1. Méthodes passives

Les méthodes passives sont optiques et ne perturbent pas le milieu étudié. Elles ne nécessitent pas de sources externes. Elles se fondent sur l'émission de rayonnement intrinsèque du milieu analysé qui provient des molécules de gaz présentes. Ces derniers ayant une émission de rayonnement très fortement liée à leur température, ces méthodes sont utilisées pour déduire des profils de température et/ou de concentration. Elles permettent des mesures de températures élevées à partir d'un signal mesuré intégré le long de la ligne de visée et dépendent d'un grand nombre de paramètres. L'inversion est indispensable et difficile.

4.1.2.1.1. Mesures par spectroscopie d'émission

L'émission spectrale de rayonnement d'un gaz dépend du nombre d'onde σ [cm^{-1}], du profil de température, des profils de concentration des espèces émettant à σ, de la pression P, de l'épaisseur de la colonne de gaz étudiée et du coefficient d'absorption monochromatique.

Des profils simples de température et de concentration peuvent être obtenus à partir des spectres d'émission de la flamme via un programme d'inversion de l'équation du transfert radiatif.

4.1.2.2. Méthodes actives

Les méthodes actives s'articulent autour de l'interaction photon (incident)-matière. Les processus de diffusion, élastiques ou non, d'absorption ou d'émission [3] dépendent des caractéristiques physiques du milieu d'interaction. Pour que la méthode soit valable, il faut une source externe adaptée et connaître les lois régissant l'interaction entre le milieu étudié et ce qui provient de la source externe (photons, ondes acoustiques, etc).

Le paramètre clé de l'interaction photon-particule est la section efficace de diffusion, homogène à une surface. La section efficace traduit une probabilité d'interaction entre la particule et le photon.

Soit un flux unidimensionnel de particules ponctuelles dirigé vers un détecteur plan de surface Σ, orienté perpendiculairement au flux. Ce détecteur contient Nc noyaux cibles que l'on considère être des disques de rayon R. On peut aisément calculer la probabilité P qu'une particule donnée entre en collision avec une cible, c'est le rapport de la surface occupée par les

cibles à la surface totale du détecteur : $P = N_c \pi R^2/\Sigma$. On pose $\sigma = \pi R^2$ la surface d'un noyau cible. Le taux de collisions [38], c'est-à-dire le nombre de collisions observées par unité de temps, est :

$$\frac{dN}{dt} = F\ Nc\ \sigma \tag{88}$$

où $F = n_p \upsilon$, avec n_p la densité de particules dans le flux incident et υ leur vitesse moyenne. La probabilité d'interaction peut donc ici être quantifiée par la grandeur σ qui est la section d'une cible et a donc la dimension d'une surface.

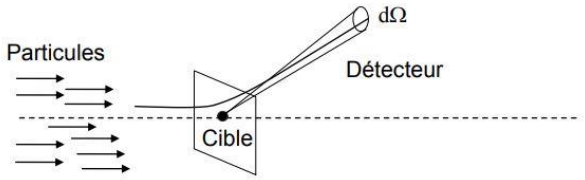


Figure 94. Interaction photon-particule

Il est également possible de ne prendre en compte que les réactions dont l'un des produits arrivent dans une zone angulaire dΩ autour d'un angle solide Ω (dΩ est en stéradians). Si on note dn le nombre de particules détectées dans cette zone élémentaire par unité de temps (dn est donc en s^{-1}), on peut alors définir la section efficace différentielle angulaire $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ par :

$$dn = F\ Nc\ \frac{d\sigma}{d\Omega}\ d\Omega \tag{89}$$

On a alors la relation :

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}\ d\Omega \tag{90}$$

Il y a plusieurs types de diffusion que nous allons examiner par ordre décroissant de section efficace et inversement par ordre croissant de difficulté de mesure.

La diffusion Rayleigh (cas particulier de la diffusion de Mie pour des particules beaucoup plus petites que la longueur d'onde de la lumière incidente) est généralement 10^{10} fois plus faible que la fluorescence. La diffusion Raman est encore plus faible d'un facteur 10^3 fois. L'intensité de la diffusion Mie varie fortement avec la taille et l'indice complexe de la particule diffusante.

Processus	Section efficace σ (cm²)
Fluorescence	10^{-16}
Diffusion Rayleigh	10^{-26}
Diffusion Raman	10^{-29}
Diffusion Mie	10^{-26} à 10^{-16}

Tableau 8. Comparaison entre différents processus de diffusion[3]

4.1.2.2.1. Fluorescence moléculaire

La **fluorescence** est une émission lumineuse provoquée par l'excitation des électrons d'une molécule (ou atome), généralement par absorption d'un photon immédiatement suivie d'une émission spontanée.

La vapeur d'iode par exemple, éclairée par un faisceau de lumière blanche, absorbe le vert et par synthèse soustractive la couleur émergeante apparait violette, tandis qu'elle réémet par fluorescence un rayonnement vert-jaune. A la température ordinaire, la molécule se trouve dans son état électronique fondamental et sur le niveau vibrationnel le plus bas ν''=0 (figure 95).

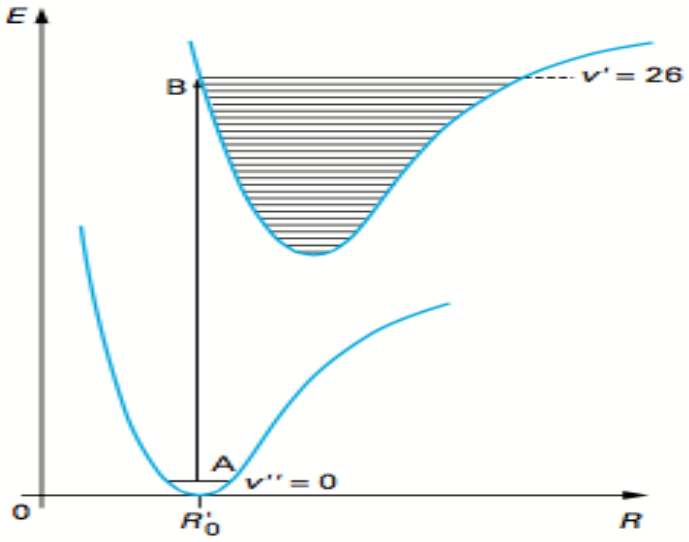


Figure 95. Transitions d'absorption de la vapeur d'iode [4]

L'absorption de la radiation incidente l'amène dans un état électronique excité. La fluorescence correspond au retour de la molécule à l'état électronique fondamental. Par ailleurs, chaque raie de fluorescence est un doublet du fait que le nombre quantique de rotation doit satisfaire, au cours de la transition, la règle de sélection $\Delta v=\pm 1$. La figure 86 représente le schéma des transitions. Une des raies de fluorescence a la fréquence de la radiation excitatrice, les autres ont des fréquences plus faibles.

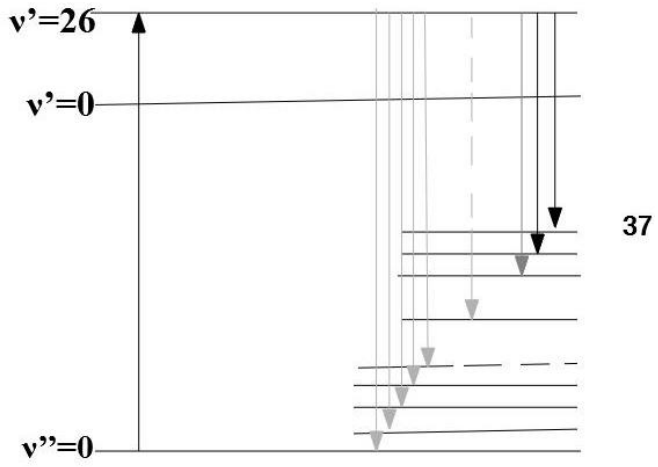


Figure 96. Transitions de fluorescence de la vapeur d'iode

En milieu gazeux, les fluorescences intenses ne se produisent qu'à de faibles pressions (les processus collisionnels pouvant, dans ce cas, être négligés). A la pression atmosphérique, la fluorescence vers l'état fondamental se fait généralement après désexcitation rapide par l'intermédiaire de processus collisionnels. Dans ce cas, l'intensité de fluorescence peut être réduite d'un facteur 10^3 à 10^5.

Dans le cas de LAVINO, la fluorescence qui devrait être générée par une source UV va se manifester sur chaque espèce (H_2O liquide, H_2O sous forme vapeur, NaOH sous forme solide, liquide, dissous dans l'eau, Na solide, liquide, vapeur) et il y a un risque certain de confusion entre les raies dues à la fluorescence et les émissions thermiques de chaque espèce.

Remarque: Les phénomènes de fluorescence ne peuvent exister qu'avec des photons incidents très énergétiques donc dans l'ultraviolet. Nous éviterons donc de choisir une excitation à λ= 355 nm issus du laser YAG triplé afin de ne pas créer de fluorescence dans les espèces générées par la réaction.

Nous n'avons donc pas retenu cette méthode de mesure pour LAVINO.

4.1.2.2.2. Diffusion élastique Rayleigh

La diffusion Rayleigh est fondée sur une diffusion élastique. Lorsqu'un rayonnement électromagnétique incident tombe sur un ensemble d'atomes ou de molécules, il peut être diffusé de façon spontanée à la même fréquence, sans interaction avec l'énergie interne des molécules. Le signal alors émis, dans un angle solide Ω, est proportionnel à la concentration volumique du milieu et donc inversement proportionnel à la température via la loi des gaz parfaits. Un paramètre essentiel du phénomène de diffusion Rayleigh est la section efficace de diffusion qui caractérise la sensibilité de l'interaction matière-rayonnement.

Cette méthode qui a l'avantage d'être simple, présente néanmoins plusieurs limitations.

En effet, le principal inconvénient de la diffusion Rayleigh est que le signal diffusé est faible. Le signal collecté est environ 10^9 fois plus faible que le signal laser incident. Il peut donc être facilement masqué par d'autres processus, tels que la diffusion de Mie sur des particules ou le rayonnement thermique du fond ou parasité par la lumière incidente non diffusée.

Par ailleurs, on peut mesurer la concentration volumique ce qui permet par l'équation d'état du gaz de remonter à la pression totale/partielle, mais on ne peut pas connaître les concentrations en espèces particulières du milieu gazeux sans faire varier la longueur d'onde autour de la raie d'absorption de chaque espèce.

C'est la raison pour laquelle dans l'étude précédente [1] nous avions approvisionné un oscillateur paramétrique optique (OPO) qui permet de faire varier la longueur d'onde du laser de mesure de 0,4 µm à 2,4 µm avec une très bonne résolution en longueur d'onde.

Dans le cas de l'expérience LAVINO, le phénomène est très instationnaire et l'OPO ne peut pas faire varier la longueur d'onde en moins d'un 1/100 de seconde. L'instabilité est si forte que dans ce laps de temps, on ne peut pas considérer que le phénomène soit stationnaire et les mesures n'auraient pas de sens.

Nous n'avons donc pas retenu ce phénomène physique pour Lavino.

4.1.2.2.3. Diffusion inélastique RAMAN

Le phénomène de diffusion non-linéaire a été prédit en 1923 et observé en 1928 par C.V. RAMAN. Cet effet du second ordre est très faible.

4.1.2.2.3.1. Rappels sur l'action d'un champ électrique $\vec{E}$ sur un milieu diélectrique [9]

L'action d'un champ électrique $\vec{E}$ sur un milieu non conducteur induit une polarisation P de ce milieu.

On utilise les définitions et notations suivantes :

$$\vec{p} = \chi \cdot \vec{E} \tag{91}$$

$\vec{p}$ est la polarisabilité.

La réponse à l'excitation est :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (1+\chi)\, \vec{E} \tag{92}$$

χ : susceptibilité qui est pour d'autres auteurs avec la notation α.

Donc :

$$\vec{P} = \bar{\bar{\alpha}} \cdot \vec{E} \tag{93}$$

où $$\bar{\bar{\alpha}} = \begin{matrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{matrix}$$

α est un tenseur de rang 2.

D'où : $\vec{P} = \varepsilon_0 (1+\chi)\, \vec{E}$ (94)

$$\overrightarrow{P} = \varepsilon_0 \cdot [\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 \quad + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \ldots] \tag{95}$$

Pour l'hydrogène, molécule homocentrique, le terme $\chi^{(2)}$ est nul.

Les effets non linéaires proviennent dans ce cas du terme $\chi^{(3)} \vec{E}^3$.

Les effets non linéaires ou inélastiques ne sont perceptibles qu'avec des champs $\vec{E}$ très intenses.

Remarque :

Le champ disruptif de l'air est d'environ 3000 V / cm = $3 \cdot 10^5$ V/m.

Le champ électrique instantané du laser est donc 30 millions de fois plus fort que le champ électrique continu qui amorcerait un éclair. Mais le plasma ne doit pas avoir le temps en quelques picosecondes de se propager et nous n'avons pas observé d'éclairs.

4.1.2.2.3.2. Principe de l'effet RAMAN

La diffusion Raman est un processus non linéaire qui dépend de la molécule sur laquelle le photon est diffusé. Cette dépendance est tant au niveau de la probabilité d'interaction (section efficace de diffusion Raman) qu'au niveau de la longueur d'onde du photon diffusé.

En mesurant [9] le signal diffusé sur l'ensemble des longueurs d'onde présentes dans le spectre de diffusion, la diffusion Raman peut être utilisée dans les mêmes configurations que la diffusion Rayleigh pour obtenir des profils de température dans des milieux gazeux. Cependant, l'intérêt majeur de cette méthode réside dans la possibilité d'analyser la température et la concentration de chacune des espèces présentes indépendamment les unes des autres. En effet, la longueur d'onde du signal diffusé subit un décalage par rapport au signal incident propre à chaque espèce. En choisissant un filtre adapté à la molécule que l'on cherche à analyser, il est possible d'obtenir sa concentration le long de la ligne laser [10].

Quand un système moléculaire ou atomique est excité par une lumière avec une énergie correspondant à l'énergie de séparation entre deux niveaux, nous avons une transition

résonante. Même si le rayonnement n'est pas accordé sur une transition, des effets de diffusion appelés diffusion Raman et Rayleigh peuvent être observés.

Si une molécule est soumise à un champ électrique $\vec{E}$, un moment dipolaire électrique P est induit dans la molécule :

$$P=\alpha \cdot E_o \cdot \cos(2\pi \nu_o t) \quad (96)$$

où α est la polarisabilité, E_o l'amplitude de vibration du champ et ν_o la fréquence de la source excitatrice (laser).

Si l'on considère de faibles déplacements nucléaires Δ, il est possible de développer la polarisabilité en série de Taylor autour de la position d'équilibre et on peut ainsi redéfinir le moment dipolaire par :

$$M=\alpha_o \cdot E_o \cdot \cos(2\pi \cdot \nu_o \cdot t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta q}\right)_0 q_o \cdot [\cos \cdot (2\pi \cdot (\nu_o+\nu_p)\, t) + \cos(2\pi \cdot (\nu_o-\nu_p) \cdot t)], \quad (97)$$

où q_o est la position d'équilibre et ν_p la fréquence de vibration du phonon.

Le premier terme représente la diffusion Rayleigh (le dipôle oscille à la même fréquence que le laser) tandis que le second et le troisième terme représentent respectivement la diffusion Raman anti-Stokes et Stokes.

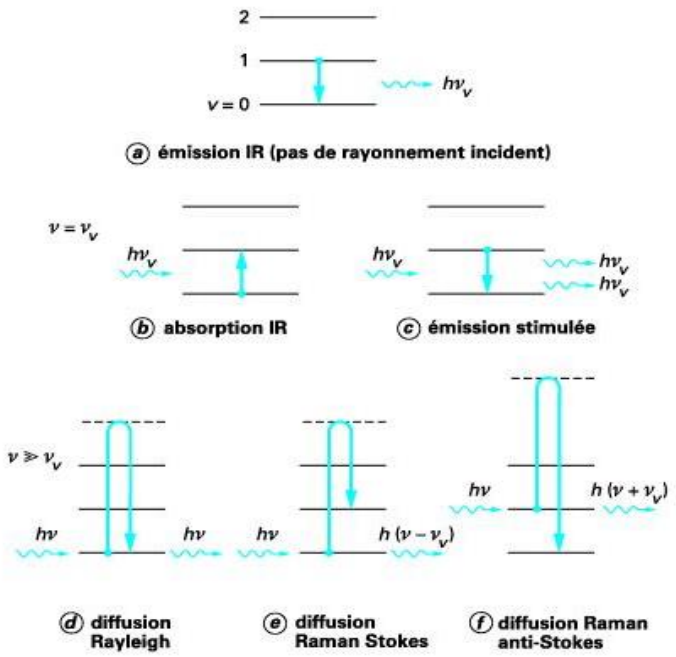


Figure 97. Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle [19]

De chaque côté de la raie Rayleigh ou raie d'excitation, il existe une raie satellite. Les composantes déplacées vers les basses fréquences (par rapport à la raie Rayleigh) sont appelées raies Stokes et celles déplacées vers les hautes fréquences sont désignées par raies anti-Stokes. Leur intensité représente généralement 1/1000 de l'intensité de la raie Rayleigh. Ce phénomène

appelé effet Raman a été observé expérimentalement en 1928 par C.V. Raman (prix Nobel 1930). L'effet Raman représente une diffusion inélastique. En mécanique quantique, des niveaux virtuels sont introduits pour servir de relais au phénomène de diffusion (figure 98).

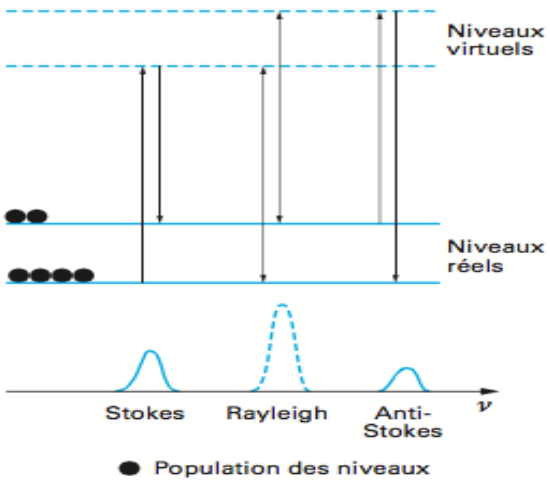


Figure 98. Diffusion Raman. [4]

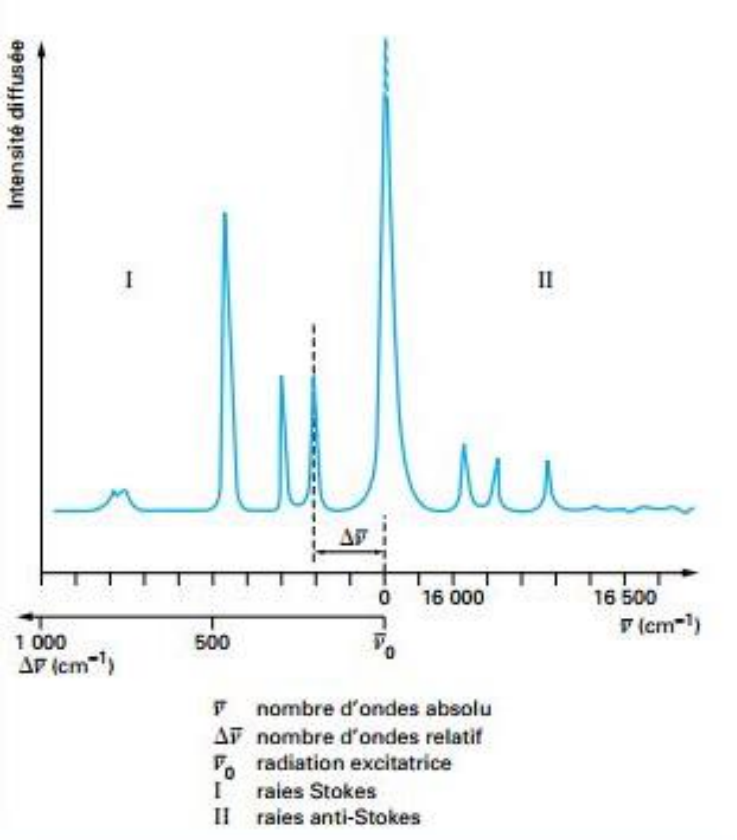


Figure 99. Diffusion Raman. [4]

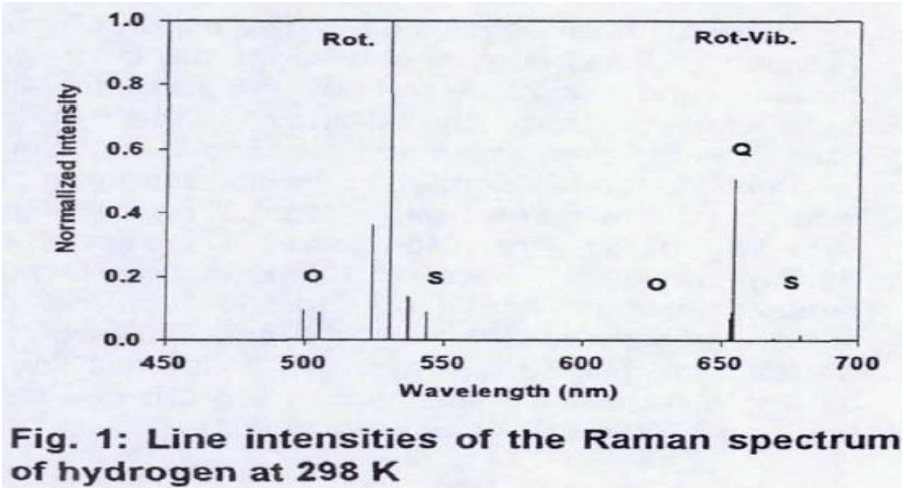


Figure 100. Spectre Raman d'hydrogène. Excitation par laser Argon 514nm [12]

La figure 100 présente le seul spectre RAMAN H_2 que j'ai trouvé dans la littérature.

A partir de l'équation (91), il est évident que l'effet Raman se produit seulement lorsque la polarisabilité change ($\alpha_0 \neq 0$). La diffusion Raman augmente pour les courtes longueurs d'onde et fait apparaitre des résonances lorsque l'on s'approche de niveaux réels.

L'effet Raman, dans le potentiel de l'oscillateur harmonique, conduit dans le cas de la vibration aux mêmes règles de sélection que dans un spectre infrarouge normal :

$$\Delta v = \pm 1$$

Les composantes Stokes et anti-Stokes sont donc déplacées en fréquence d'une valeur ν_c par rapport à la raie Rayleigh. A la température ambiante, la plupart des molécules sont dans le niveau vibrationnel le plus bas ($v=0$) et quelques-unes sont dans l'état $v=1$. L'intensité de la raie Stokes correspondant à la transition ($0 \rightarrow 1$) est beaucoup plus intense que celle correspondant à la raie Anti-Stokes ($1 \rightarrow 0$). En mécanique quantique, les intensités reflètent les populations des niveaux, alors que la mécanique classique prédit, dans ce cas, des intensités égales de ces deux composantes. On peut alors déterminer la température, par exemple, dans une flamme. A cause de l'anharmonicité du potentiel vibrationnel, l'espacement entre les niveaux vibrationnels n'est pas constant. Il en résulte l'apparition de plusieurs composantes Stokes séparées, provenant de différents niveaux vibrationnels. En utilisant les rapports entre ces composantes, la température peut être facilement déterminée (figure 101) [3].

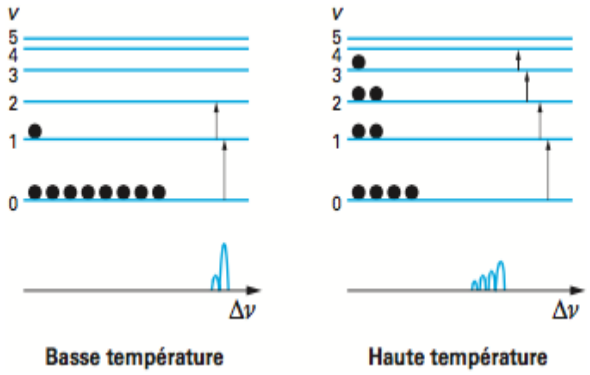


Figure 101. Existence des bandes chaudes dans les spectres Raman [4]

4.2.2.3.2. Décalage Raman

Les spectres Raman présentent le décalage en énergie des modes de vibration par rapport à la source d'excitation. Ce décalage est généralement présenté en nombre d'onde, qui sont des unités de longueur inverse (cm^{-1}). Afin de convertir le décalage Raman en longueur d'onde, on peut employer la formule :

$$\Delta\sigma\,(cm^{-1}) = \left(\frac{10^7}{\lambda_0\,(nm)} - \frac{10^7}{\lambda_1\,(nm)} \right) \tag{98}$$

où $\Delta\sigma$ est le décalage Raman en cm^{-1}, λ_0 la longueur d'onde d'excitation (en nm) et λ_1 le spectre Raman en longueur d'onde (en nm).

- Principaux avantages de la spectroscopie Raman :

* Analyse non destructive et caractéristique d'une molécule donnée, contrairement à la diffusion Rayleigh

* Possibilité de faire l'étude à travers des solutions aqueuses (l'eau diffuse peu en Raman).

- Principaux inconvénients :

***** Effet particulièrement faible

* Fluorescence de l'échantillon pouvant masquer l'effet RAMAN même si l'excitation s'effectue dans le proche infrarouge

* Sensibilité moins bonne qu'en infrarouge (FT Raman).

* Nécessité d'une source excitatrice produisant un champ électrique très intense

4.2. Molécule H_2

Le dihydrogène est la forme moléculaire de l'élément hydrogène qui existe à l'état gazeux aux conditions normales de température et de pression. Les molécules comportent deux atomes d'hydrogène; sa formule chimique est H_2. Le dihydrogène a une température de vaporisation de 20,27 K et une température de fusion de 14,02 K.

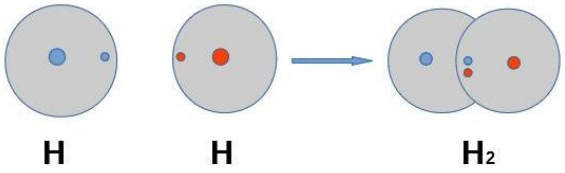


Figure 102. Molécule H_2

La molécule de dihydrogène est symétrique et ne possède donc pas de moment dipolaire. Son spectre d'émission ou de transmission ne présente donc pas de raies de rotation-translation comme les molécules H_2O, CO_2, ...L'hydrogène gazeux n'est pas toxique, n'a pas de couleur, d'odeur ou de goût.

4.2.1. Effet RAMAN sur H_2

L'hydrogène gazeux est composé de molécules diatomiques, symétriques et linéaires sans moment dipolaire permanent en raison de l'équilibre de l'électronégativité entre les deux atomes constitutifs identiques. L'hydrogène émettra des rayonnements Stokes et anti-Stokes qui peuvent être détectés et quantifiés. Le rayonnement Raman est une fonction de l'énergie photonique d'excitation ; par conséquent, les photons à fréquences plus élevées (longueurs d'onde plus faibles) sont préférables pour l'excitation. Le tableau 8 donne des sections transversales différentielles de diffusion de Raman pour les transitions vibratoires de la branche Q dans l'hydrogène et quatre autres espèces à deux longueurs d'onde que nous pourrions utiliser dans cette étude, ainsi que le changement Raman pour la branche Q pour toutes les espèces. De plus, la section transversale différentielle à λ=355 nm est environ sept fois supérieure à la section transversale à 532 nm [3].

		Section transversale de diffusion absolue différentielle par longueur d'onde d'excitation	
Molécule	Décalage Raman (cm^{-1})	λ=355 nm	λ=532 nm
H_2	4156	9,66 E-30	1,43 E-30
N_2	2331	2,31 E-30	3,97 E-30
O_2	1555	2,31 E-30	3,91 E-30
CO	2143	2,08 E-30	3,63 E-30
CO_2	1285	1,62 E-30	1,62 E-30
H_2O	3652	4,52 E-30	7,7 E-31

Tableau 9. Décalages Raman et sections transversales de diffusion différentielle absolue pour les bandes vibratoires de la branche Q à deux longueurs d'onde d'excitation[10]

Comme le montre le tableau 9, le décalage Raman pour l'hydrogène gazeux est significativement plus grand en nombre d'ondes que pour d'autres espèces.

Pour l'hydrogène l'effet Raman est 6,7 fois plus fort à λ= 355 nm qu'à λ=532 nm (on retrouve la loi de décroissance de la diffusion Rayleigh avec λ qui est en $1/\lambda^4$).

Mais les phénomènes de fluorescence qui parasiteraient les mesures Raman sont beaucoup plus faibles avec une excitation à 532 nm qu'à 355nm.

Par précaution, j'ai choisi donc une excitation à 532 nm qui correspond à l'émission d'un laser YAG doublé.

4.2.2. Sensibilité de l'effet Raman à la température

La spectroscopie Raman nécessite une détection extrêmement sensible à cause du très faible signal diffusé par l'échantillon. En plus il faut en général pouvoir discriminer le signal Raman du bruit de fond. Pour ces raisons, les études géologiques en spectroscopie Raman ont toujours été difficiles même à température ambiante. A haute température, vient se greffer un autre facteur limitant : celui de l'émission de rayonnement de l'échantillon lui-même.

La luminance du corps noir (flux de rayonnement émis par m^2 dans un angle solide d'un stéradian) est décrite par la loi de Planck :

$$L(\lambda, T) = \frac{2h \cdot C_2}{\lambda 5} \frac{1}{e^{\frac{hC2}{\lambda k}} - 1} \quad (99)$$

Cette loi représente la répartition statistique des électrons dans les niveaux d'énergie en fonction de la température et de la longueur d'onde. Dans un matériau à l'équilibre thermique qu'il soit à l'état solide, liquide ou gazeux, il y a continuellement excitation (par absorption d'énergie) et désexcitation d'un électron (par émission d'un photon).

Pour les solides les niveaux d'énergie sont si nombreux qu'ils forment une progression continue. Les spectres d'émission et d'absorption sont donc continus.

Pour les gaz, les niveaux d'énergie sont quantifiés et les transitions possibles entre les niveaux d'énergie sont régies par des sauts de nombres quantiques.

Enfin, la loi de Planck traduit la luminance à l'intérieur d'une cavité fermée en équilibre thermique. Pour les corps réels, la luminance est inférieure à celle du corps noir appelé pour cette raison radiateur parfait.

On introduit l'émissivité spectrale ε (λ, T) que l'on peut appeler plus justement facteur d'émission. Ce facteur est donc compris entre 0 et 1. La luminance du matériau réel (solide, liquide, gaz) s'écrit alors :

$$L(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \cdot L^{\circ}(\lambda, T) \quad (100)$$

où L° est la luminance du corps noir.

La conservation de l'énergie à l'équilibre thermique (loi de Kirchoff) implique que le facteur d'émission ε est égal au facteur d'absorption α.

Pour l'effet RAMAN, les densités de population des niveaux d'énergie (niveaux virtuels) suivent la loi de Planck. On a un effet de répartition de l'énergie des raies qui ne s'explique que par une interprétation quantique des phénomènes, contrairement à la théorie de mécanique classique.

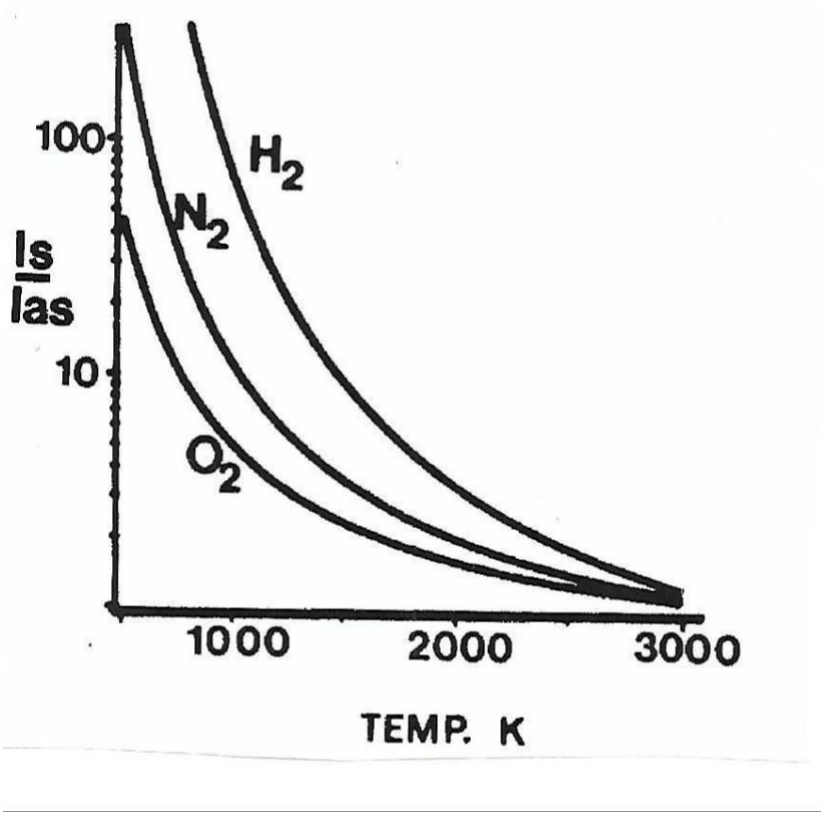


Figure 103.Rapport des intensités des raies Stokes et Anti stokes en fonction de la température pour 3 espèces différentes [11] (excitation à 0,514µm avec un laser continu Argon)

Le rapport des populations des niveaux d'énergie Stokes et Anti-Stokes suit la loi de Planck. La formule de ce rapport est donnée sur la figure 103.

Les raies Anti-Stokes sont donc toujours moins intenses que les raies Stokes correspondantes.

Elles deviennent inobservables dès que $\Delta\nu$ (états quantiques) devient important et/ou que la température s'abaisse.

La figure 104 montre une comparaison à T=2 000 K de l'intensité des raies Rayleigh, Stokes et Anti-Stokes.

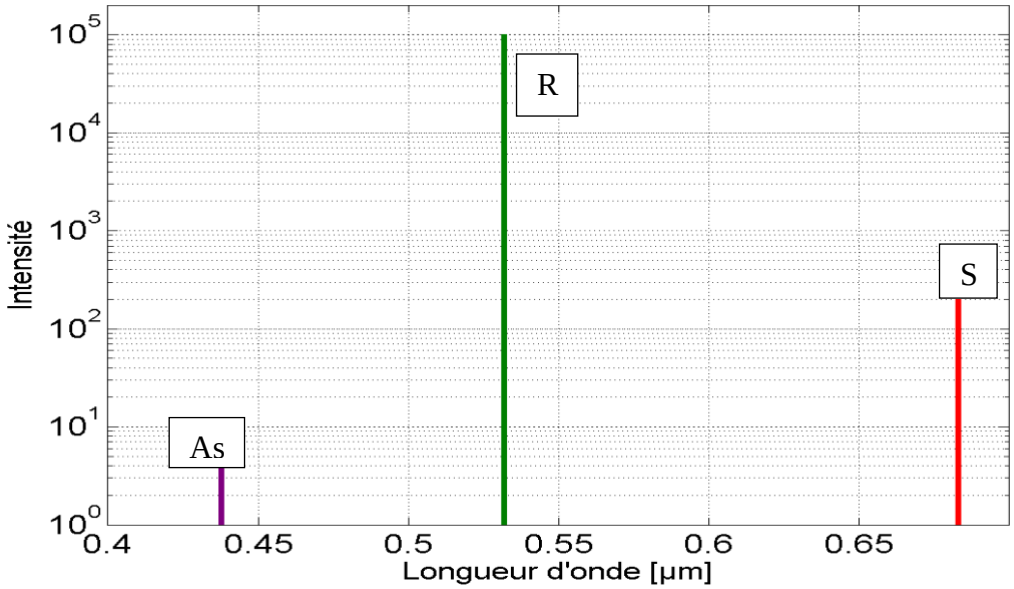


Figure 104. Diagramme des intensités des raies à T= 2000 K

Paramètre	Valeur prise	Commentaire
$\lambda_{antistokes}$	0,435[µm]	Longueur d'onde Anti stokes
λ_{stokes}	0,683[µm]	Longueur d'onde stokes
ν	$5{,}634 \cdot 10^{14}$Hz	Excitation
ν_r	$1{,}247 \cdot 10^{14}$Hz	Décalage RAMAN
σ	18796[cm^{-1}]	Excitation
σr	4160[cm^{-1}]	Décalage RAMAN
h	$6{,}62 \cdot 10^{-34}$[Js]	Constante de Planck
k	$1{,}38 \cdot 10^{-23}$[J/K]	Constante de Boltzmann
C	$3 \cdot 10^{8}$[m/s]	Célérité de la lumière dans le vide

Alors,

$$R(T) = \left(\frac{V-Vr}{V+Vr}\right)^4 \cdot e^{\frac{KcVr}{hT}} \quad (101)$$

Faisons : $\frac{R(1000K)}{R(2000K)} = e^{\frac{11\,858}{1000 \cdot 2000}}$

Donc : $R(T) = 0{,}104 \cdot e^{\frac{11\,858}{T}}$

D'où la sensibilité : $\frac{dR}{R} = \frac{11\,858}{T}\frac{dT}{T}$

Pour dT=10K à 1000K $\rightarrow \frac{\mathbf{dR}}{\mathbf{R}} = \mathbf{3}\ \% : \mathbf{c'est\ très\ sensible}$.

Ce sera cependant difficile à T=1000K, car il faut pouvoir de mesurer l'intensité Anti-Stokes, Ias, avec précision alors que l'intensité Stokes, Is, est 100 fois plus grand.

La luminance des raie Stokes et Anti Stokes augmente exponentiellement avec la température mais il y a un effet opposé dû au fait que la densité volumique des molécules diminue en 1/T.

La figure 105 montre la simulation de la croissance en fonction de la température.

Les deux raies croissent rapidement avec la température.

La figure 106 montre la simulation du rapport $I_{stokes}/I_{Antistokes}$.

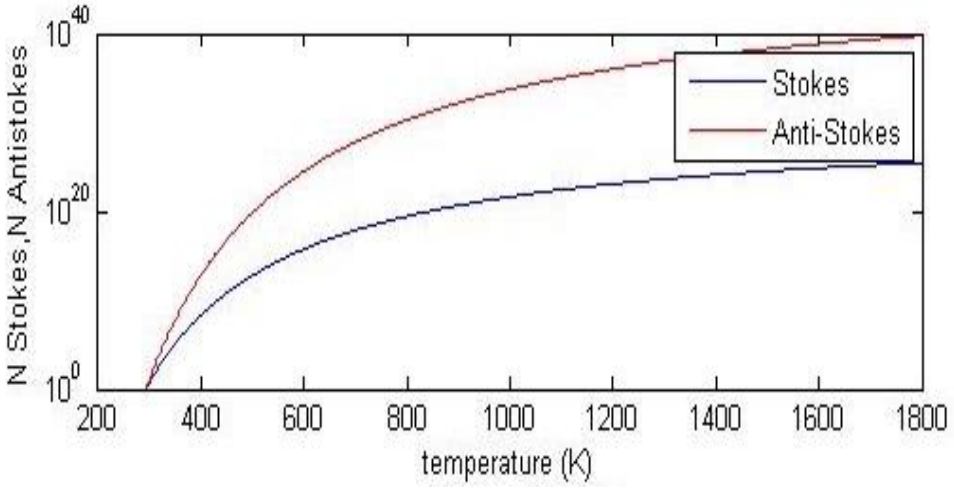


Figure 105. Sensibilité relative à T=300K de l'effet Raman à la température

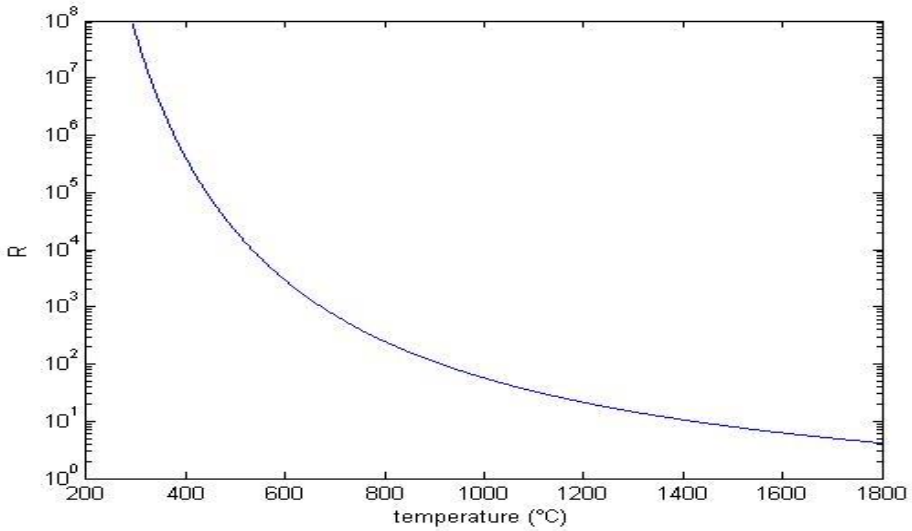


Figure 106. Rapport Istokes/IAnti-stokes

4.3. Source d'excitation

4.3.1. Lasers YAG

Le laser Nd:YAG (grenat d'yttrium-aluminium) dopé au néodyme (Nd :$Y_3Al_5O_{12}$) est un cristal utilisé comme milieu amplificateur pour les lasers utilisant des milieux solides. Le dopant, du néodyme triplement ionisé, remplace de manière typique l'yttrium dans la matrice cristalline, les deux éléments ayant une taille similaire. Généralement, le cristal hôte est dopé avec environ 1 % en masse de néodyme. Les lasers Nd:YAG sont pompés optiquement au moyen de lampes

flash ou de diodes laser. Ils constituent un des types les plus communs de laser, et sont utilisés dans de nombreuses applications. Les Nd:YAG émettent de la lumière avec une longueur d'onde typique de 1 064nm, dans l'infrarouge. Cependant, il existe des transitions autour de 940nm, 1 120nm, 1 320nm et 1 440nm. Les lasers Nd:YAG peuvent être utilisés en mode pulsé continu.

J'ai utilisé un laser YAG EKSPLA de très forte puissance instantanée (l'effet RAMAN est proportionnel au cube du champ électrique E^3). Nous avons choisi pour éviter l'apparition de fluorescences de l'utiliser en mode doublé. Il délivre à λ=0,532 µm des impulsions de 10 mJ d'une durée de 10 picosecondes à la fréquence de 10 Hz soit une puissance instantanée de 1 Gigawatt.

Une bonne approximation de la puissance d'un champ électromagnétique dans le vide est :

$P = \varepsilon_0 \cdot E^2$ (norme du vecteur de Poynting)

où ε_0 est la permittivité diélectrique ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ $F \cdot m^{-1}$).

Le faisceau du laser (si on ne le fait pas converger) a une section : S= 9 mm².

Pour cette surface S, on a une densité de puissance :

$$q = \frac{P}{S} = \varepsilon_0 \cdot E^2 \qquad (102)$$

Application : à λ= 532 nm (laser YAG doublé).

Impulsion d'énergie : Q = 10 mJ en 10 picoseconde.

Donc $P = 10^9$ W ;

Section du faisceau laser : S = 9 mm², en supposant un profil plat (en fait gaussien)

d'où : $E = 3,54 \cdot 10^{12}$ V/m.

4.3.2. Détection des signaux RAMAN

Pour l'acquisition des spectres, nous utilisons une caméra de Princeton Instruments type Spec-10:400B (Figure 107). Cette caméra est composée d'une matrice CCD de la marque EEV (EEV CCD36) possédant 1340 pixels horizontaux x 400 pixels verticaux. Chaque pixel est un carré de cote 20 µm. Elle possède une dynamique de 16 bits, ce qui permet dans le cas de nos mesures de détecter des flux très faibles avec un codage du signal sur 65536 niveaux et un bruit d'obscurité très stable d'environ 250 niveaux. La caméra est reliée à un contrôleur ST-133 d'acquisition et de gestion du détecteur, lui-même relié à un PC de contrôle utilisant le logiciel WinView. [16]

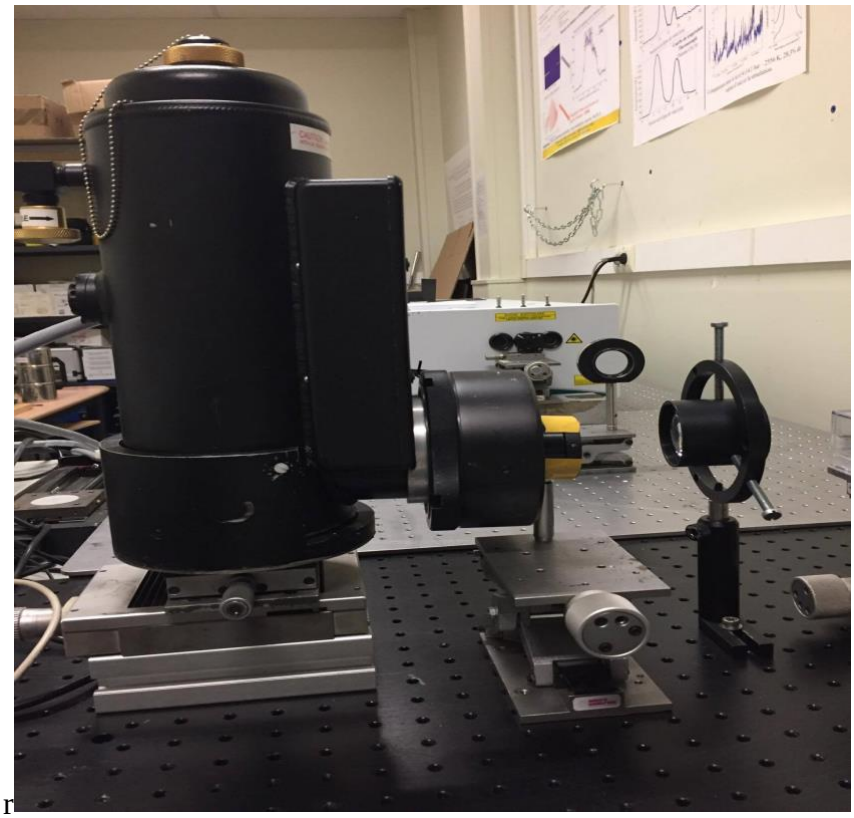
r

Figure 107. Montage de la caméra CCD Princeton Spec-10 :400 B

Le CCD est monté dans un cryostat permettant de maintenir le détecteur à une température cryogénique de - 98 °C (175 K) avec une stabilité de ±0,05°C (0,05K). Le cryostat assure une autonomie supérieure à 24 heures, ce qui permet de réduire fortement le bruit thermique propre au détecteur pendant toute la durée des essais. Un obturateur mécanique de 40 mm de large, interne à la caméra est placé devant le CCD. Il permet l'acquisition d'images ou de spectres sans aucune autre exposition du CCD jusqu'à une fréquence de 10Hz. Il faut cependant tenir compte du délai d'ouverture de l'obturateur qui est de 12 à 13 ms. La caméra possède une plage spectrale allant de l'ultra-violet vers 200 nm jusqu'au proche IR à 1080 nm. La figure 108 illustre l'efficacité quantique du CCD en fonction de la longueur d'onde. Le domaine de réponse de la caméra a été fourni par la société Princeton Instruments.

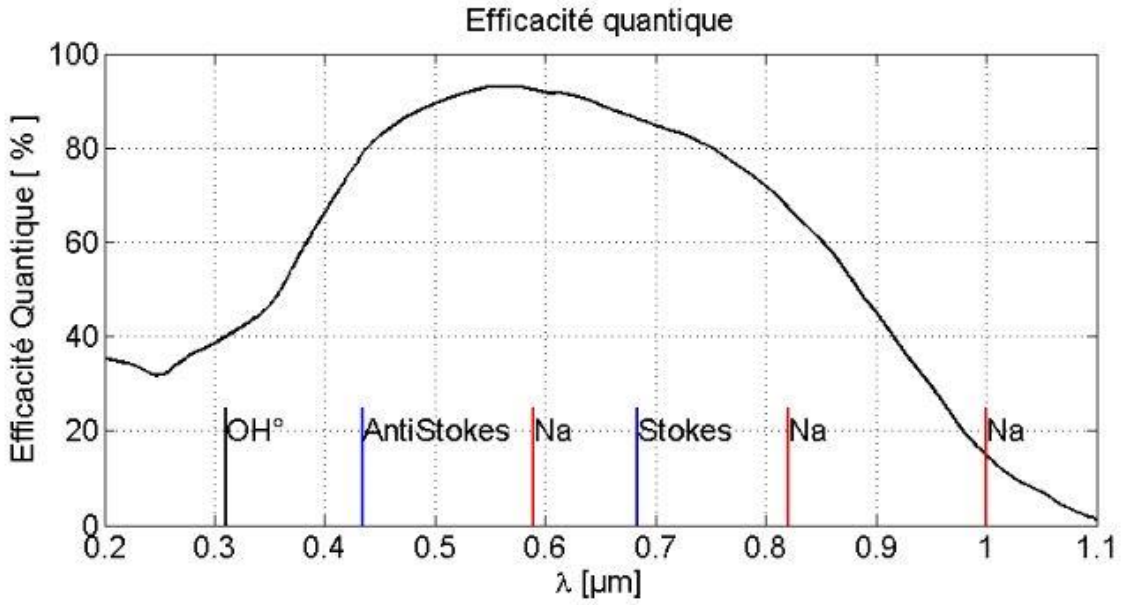


Figure 108. Efficacité quantique de la caméra LN/CCD 400 [7]. Raies d'émissions de Na et de OH° et raies Stokes et Anti-Stokes de l'hydrogène.

Nous avons dû trouver un compromis entre le temps d'exposition du CCD et la fréquence d'acquisition que nous souhaitions obtenir, qui est imposée par les temps de lecture et de nettoyage du CCD. Pour augmenter la fréquence d'acquisition des spectres et dans le même temps améliorer le rapport signal sur bruit, nous avons utilisé le mode binning vertical du logiciel WinView. Il s'agit de sommer l'intensité de plusieurs pixels en les regroupant.

4.4.Premier résultats laboratoire

Les figures 109 et 110 illustrent l'appareil expérimental utilisé pour effectuer les investigations de détection d'hydrogène de la diffusion Raman.

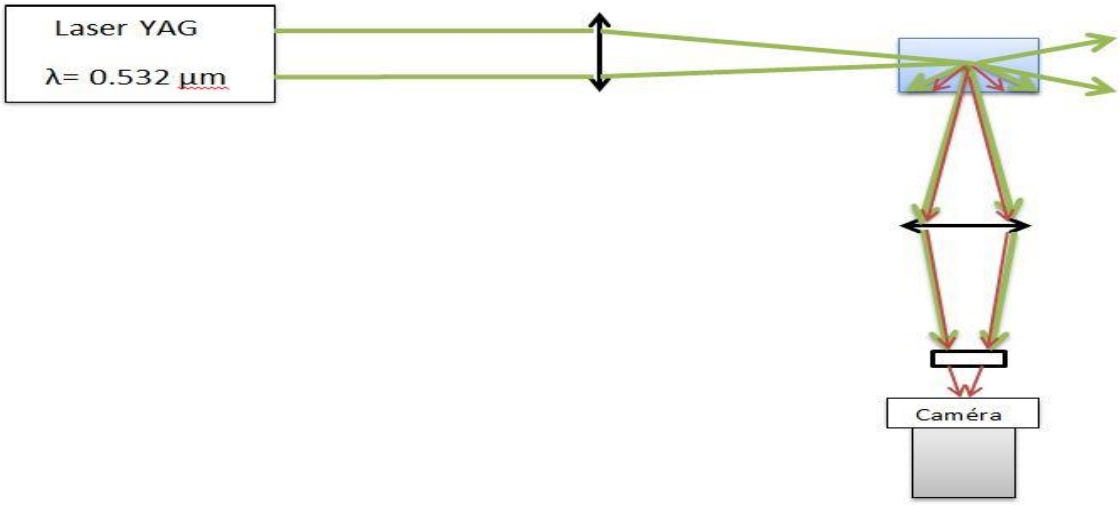


Figure 109. Schéma du système de mesure. Lentille f= 60mm montage 2f-2f.

Un faisceau laser passe au travers d'une cellule contenant de l'hydrogène. L'impulsion laser traverse la cellule et le signal diffusé latéralement est détecté par la caméra PRINCETON (voir 4.3.2.). J'ai utilisé un diaphragme de 2 mm de rayon. J'ai réduit le faisceau d'un facteur 3 avec une première lentille convergente de 20 cm de focale. Une seconde lentille convergente de 6 cm de focale collecte la lumière diffusée (Rayleigh + Raman). Deux filtres sont placés devant la caméra Princeton. Un filtre éjecteur (Notch) à λ=532 nm élimine la diffusion Rayleigh et un filtre à λ=680 nm élimine dans cette expérience tout photon qui n'est pas issu d'une diffusion Stokes de H_2. Les réflexions sur les parois de l'enceinte de confinement sont alors négligeables.

- Appareillages expérimentaux utilisés pour effectuer toutes les investigations de détection d'hydrogène de la diffusion Raman (Figures 110 et 111) :

Nous avons utilisé deux types de laser YAG doublés.

Figure 110 : laser Ekspla Picoseconde ; Impulsion 10mJ en 20 picosecondes.

Figure 111 : laser Quantel Nanoseconde ; Impulsion 200 mJ en 10 nanosecondes.

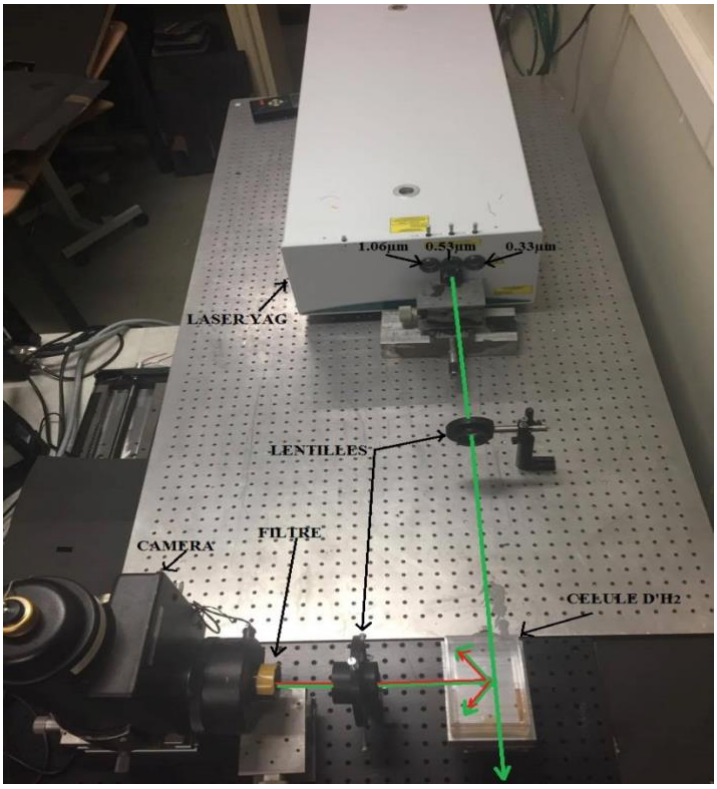


Figure 110. Montage optique avec laser picoseconde

A priori, le signal serait 20 fois plus grand avec le laser YAG de 200mJ. Mais la densité de champ électrique est 50 fois plus faible (200 mJ en 10 ns contre 10mJ en 10ps) qu'avec le laser picoseconde.

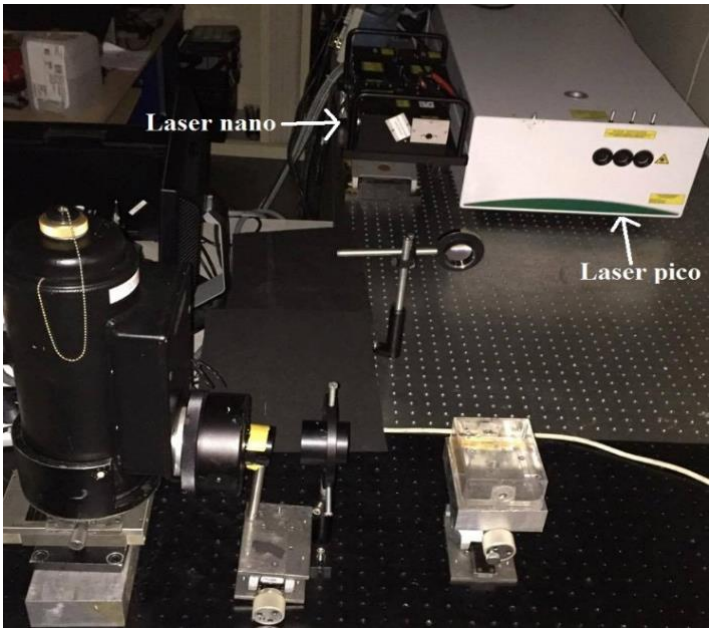


Figure 111. Montage optique avec laser nanoseconde

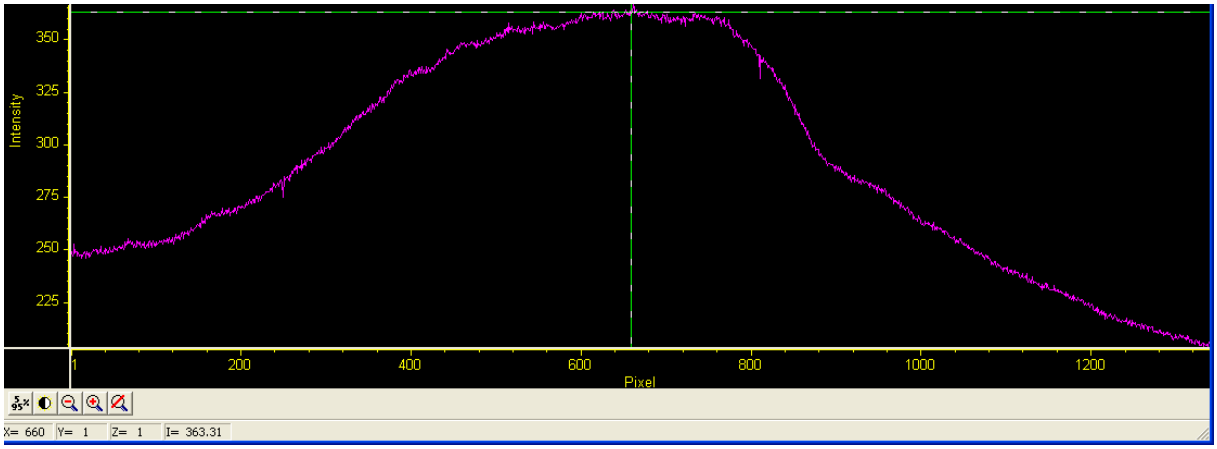


Figure 112. Profils STOKES. Hydrogène : p=1atm ; 3 mm épaisseur. Temps d'exposition :10 nanosecondes. Signal moyen au foyer de la lentille : 363 photoélectrons. Laser nano YAG 2 : 120 mJ en 10 ns (60% de la puissance maximum)

Le laser picosecondes avait donné dans les mêmes conditions 16 000 photoélectrons.

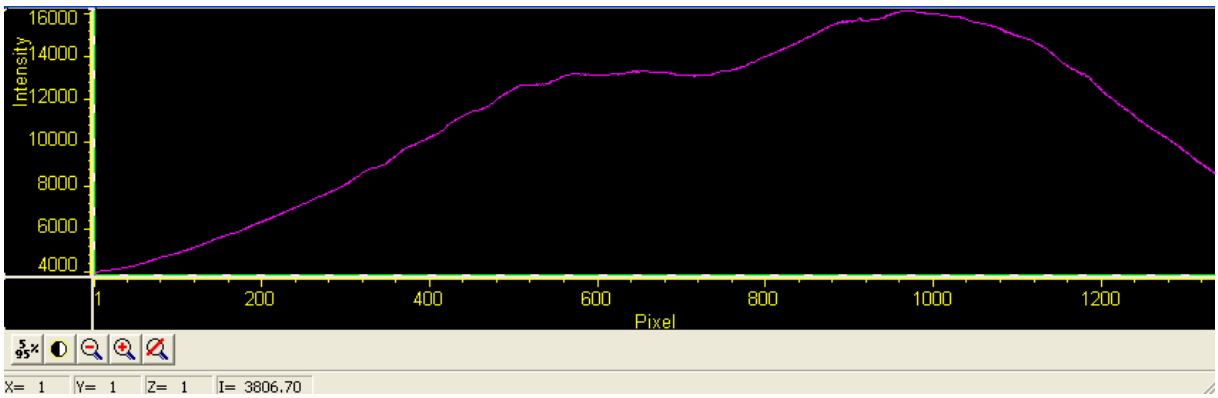


Figure 113. Profils STOKES. Hydrogène : p=1atm ; 3 mm épaisseur. Eclairement par une impulsion de10mJ pendant 20 picosecondes. Signal moyen au foyer de la lentille : 16 000 photoélectrons.

Il y a une différence importante entre l'efficacité RAMAN des deux lasers (YAG picoseconde et YAG nanoseconde) qui sont jumelés pour faire des mesures de champ de vitesses (Méthode PIV). L'intervalle de temps entre les illuminations des deux lasers peut être réduit à 100µs. On pourrait alors disposer d'une impulsion 2 fois plus forte à une fréquence de 14Hz soit avoir des impulsions à 30Hz.

Nous avons fait varier la puissance affichée du laser nanoseconde (figure 114) et nous avons été surpris de voir que le nombre de photons Stokes passait par un maximum à 40% de la puissance maximale du laser.

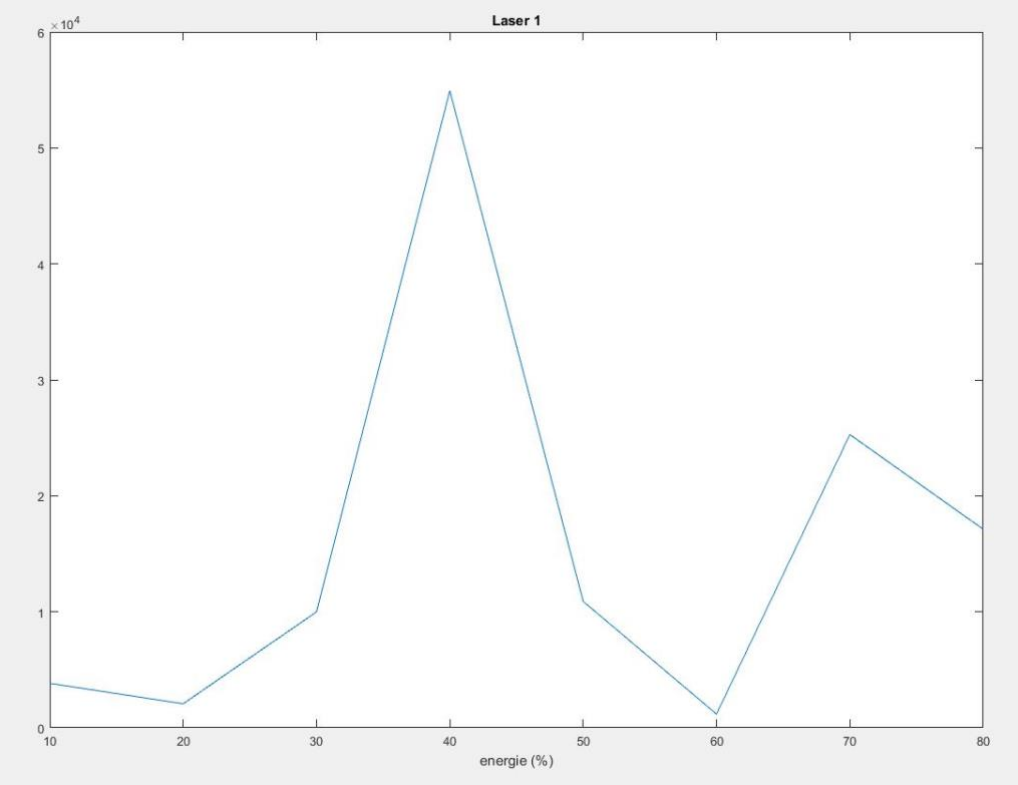


Figure 114. Nombre de photoélectrons au sur un point visé au foyer de la lentille en fonction de la puissance affichée sur la commande du laser nanoseconde

Il y a un maximum d'efficacité (40.000 photoélectrons) pour 40%, c'est à dire pour une impulsion de 80 mJ pendant 9 nanosecondes. Le potentiel disruptif est peut être alors atteint localement ce qui pourrait expliquer la chute de l'efficacité.

4.4.1. Imagerie bichromatique

Une imagerie bichromatique permettrait d'obtenir le champ de températures dans la combustion.

Nous avons repris les mêmes filtres optiques que pour les mesures RAMAN ce qui permet de comparer simultanément les deux méthodes de mesure.

Essai sur une flamme hydrogène-air (air fourni par un compresseur donc contenant des résidus huileux). Application à la mesure du champ de températures après la déflagration.

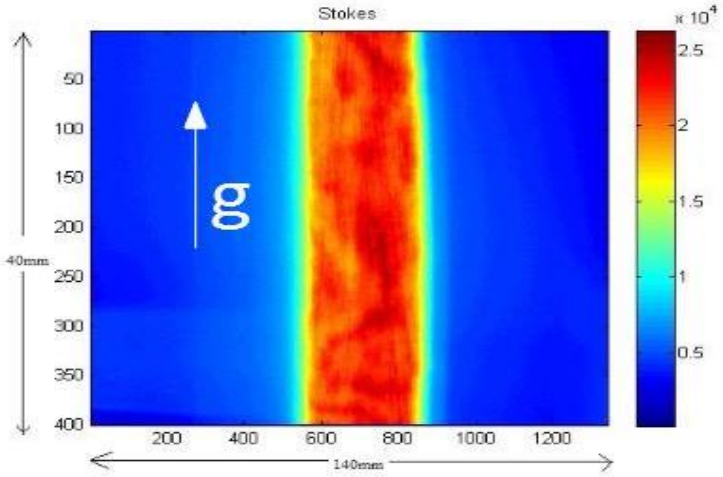


Figure 115. Emission à λ = 0,68 µm (λStokes)

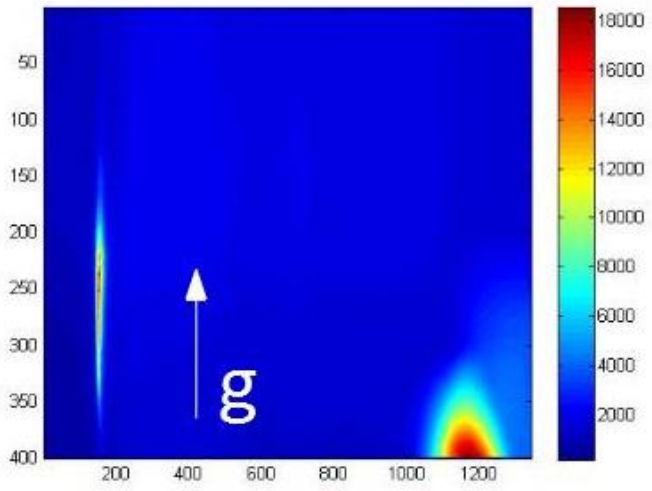


Figure 116. Emission à λ = 0,43 µm (λ Anti-Stokes)

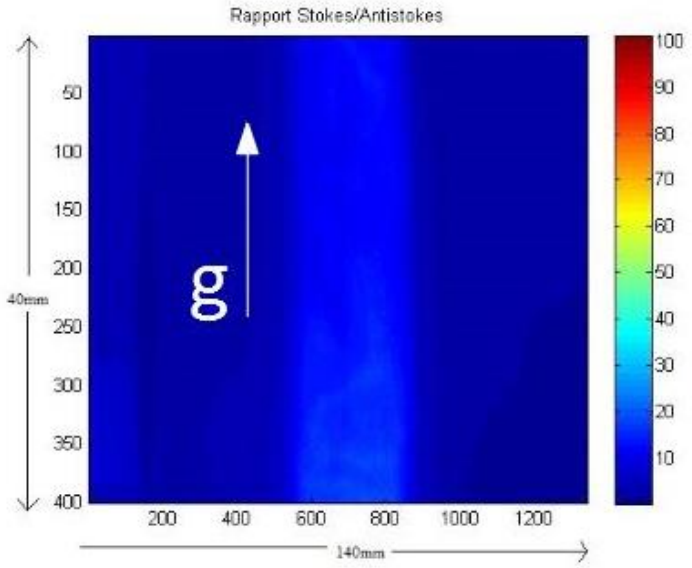


Figure 117. Rapport des émissions à 0,68 µm et 0,43µm (λ Stokes /λ Anti-Stokes)

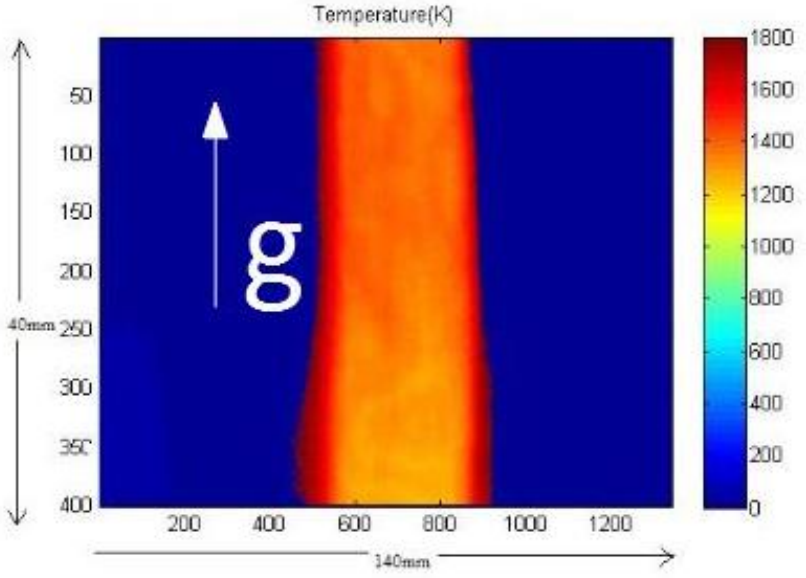


Figure 118. Température de la flamme par pyrométrie bichromatique

Cet essai a été effectué en novembre 2017 avec un laser YAG nanoseconde. Mais ce que nous avions observé, était certainement dû à l'émission de rayonnement des particules (particules carbonées provenant de la lubrification du compresseur) présentes dans l'air d'alimentation du brûleur. Cette émission thermique était prépondérante par rapport à la diffusion RAMAN sur les molécules d'hydrogène. Nous avions généré cet air à partir d'un compresseur et il y a toujours un peu d'huile de lubrification dans l'air ainsi fourni. On a alors une mesure bichromatique du champ de températures avec comme marqueurs les particules carbonées.

4.4.2. Résultats sur une flamme hydrogène-air (synthétique donc sans particules)

La figure 119 illustre l'appareil expérimental utilisé pour la détection d'hydrogène par diffusion Raman.

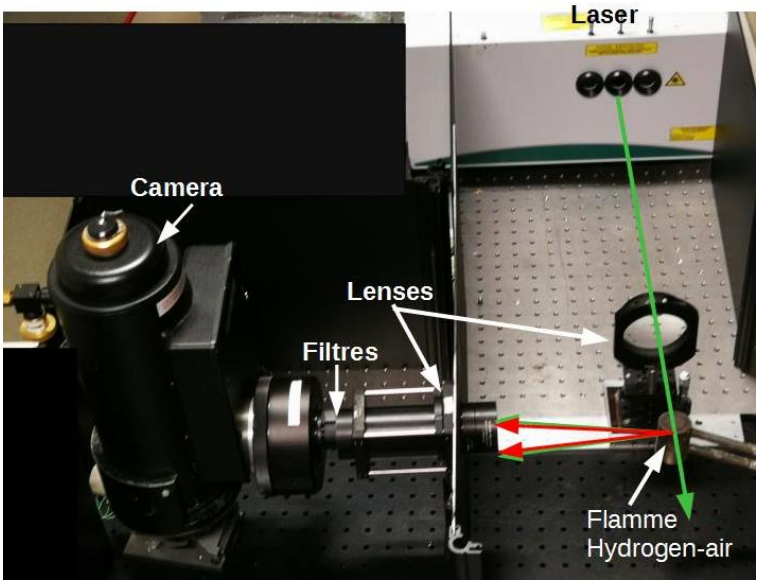


Figure 119. Montage optique

Lors d'une seconde expérience avec une flamme d'hydrogène-air, la situation est délicate avec l'utilisation d'une flamme d'hydrogène particulièrement déflagrante. Un mur perforé de la pièce permet une expérience en toute sécurité. La flamme était à l'extérieur. Le principe de la figure 109 a été retenu. Le rapport Stokes-Anti-Stokes nous a permis d'obtenir les températures pendant la durée d'exposition de la caméra et les lignes de Stokes les concentrations. Nous présentons nos résultats sur les figures suivantes.

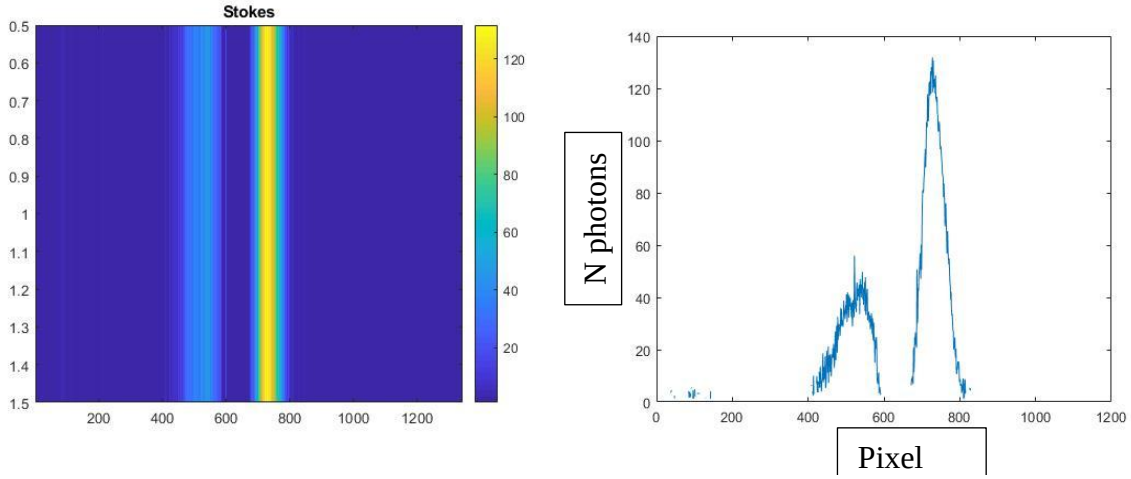


Figure 120.Profils Stokes. Hydrogène : p=1atm ; 3 mm épaisseur. Eclairement par une impulsion de10 mJ pendant 20 picosecondes. Signal moyen au foyer de la lentille : 132 photoélectrons. Droite : nombre de photons détectés par la matrice de CCD via les pixels

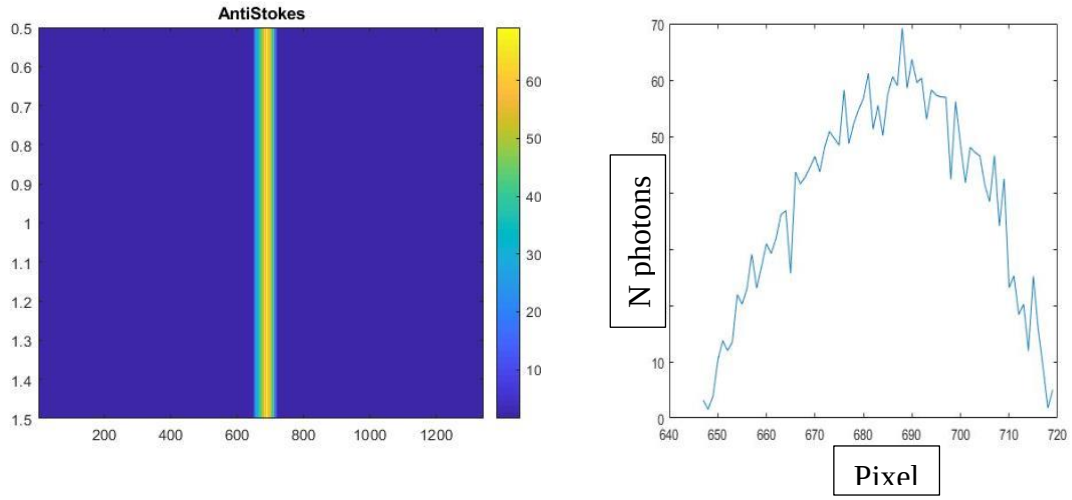


Figure 121.Profils Anti-Stokes. Hydrogène : p=1atm ; 3 mm épaisseur. Temps d'exposition : 10 nanosecondes. Signal moyen au foyer de la lentille : 67 photoélectrons. Droite: nombre de photons détectés par la matrice de CCD via les pixels

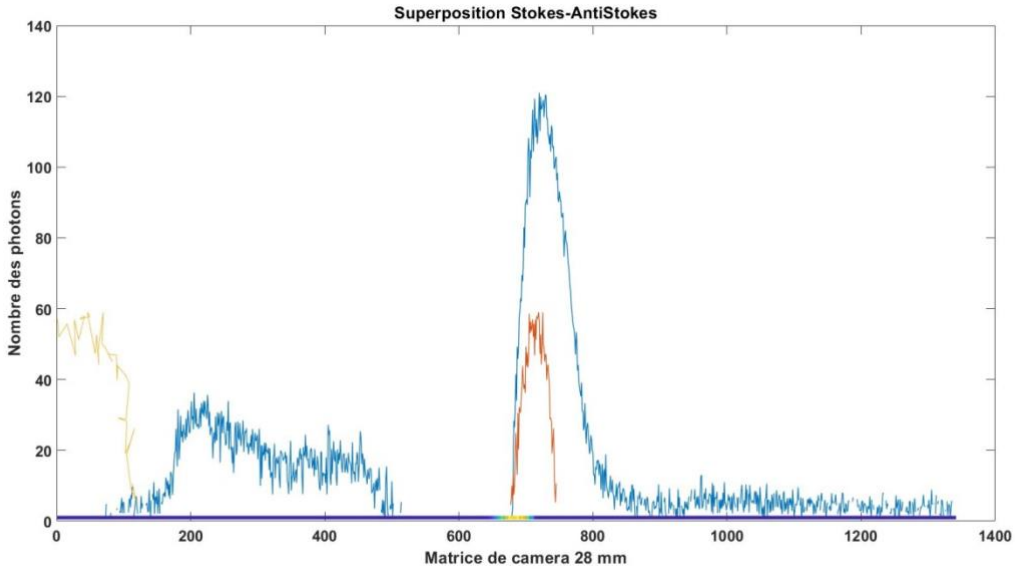


Figure 122. Superposition intensité Stokes/Anti Stokes

Le rapport Stokes/Anti-Stokes donne la température de l'hydrogène :

$$\frac{I_{stokes}}{I_{antistokes}} = \left(\frac{\nu-\nu_r}{\nu+\nu_r}\right)^4 e^{\frac{Kc\nu_r}{hT}} \quad (103)$$

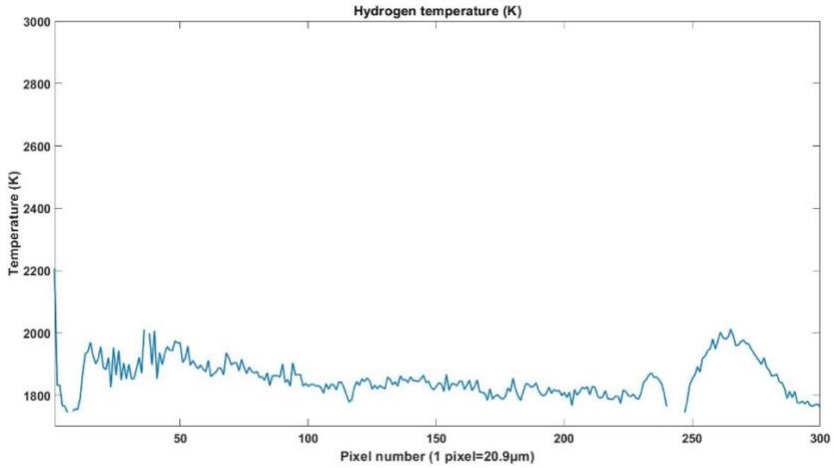


Figure 123. Température de la zone de combustion d'une flamme hydrogène-air(hauteur de flamme 90mm)

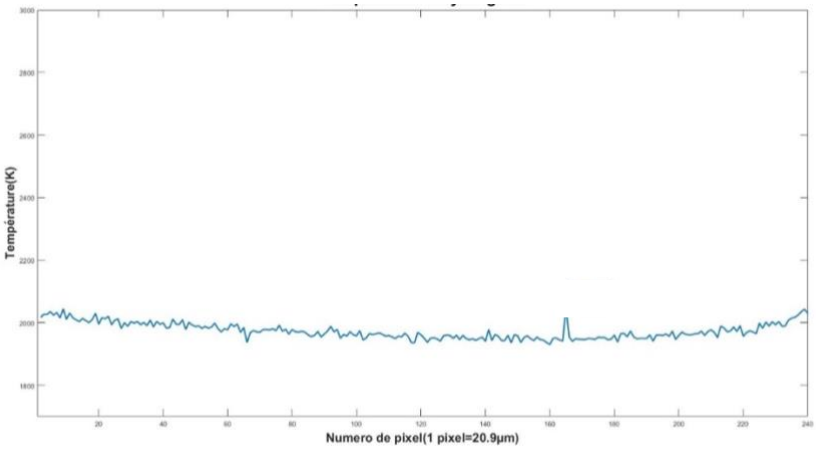


Figure 124. Température de la zone de combustion d'une flamme hydrogène-air (hauteur de flamme 100mm)

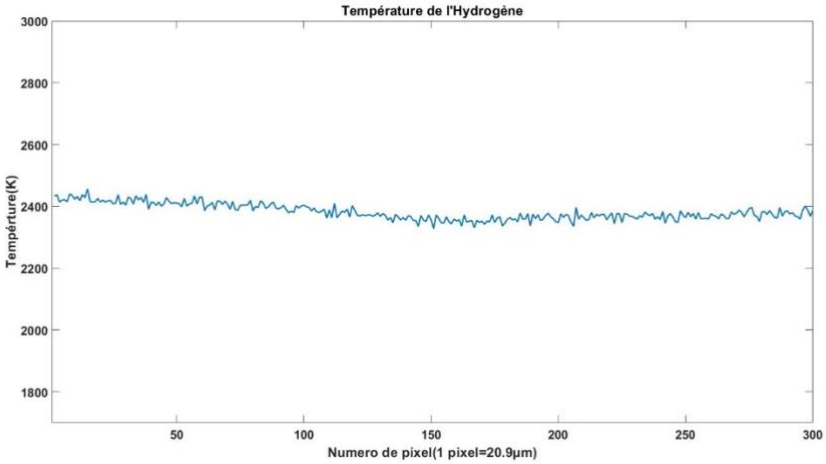


Figure 125. Température de la zone de combustion d'une flamme hydrogène-air (hauteur de flamme110mm)

Sur les figures 123,124 et 125 nous avons centré le laser YAG à trois hauteurs de flamme (90 mm, 100 mm et 110 mm). L'effet RAMAN permet donc de bien distinguer la présence et la température du comburant dans le jet.

Le résultat est tout à fait conforme aux modélisations de la combustion air-hydrogène. [36]

La carte de température du jet serait différente comme l'a montré l'essai avec le comburant contenant des particules carbonées. C'est l'intérêt de l'effet Raman qui sépare les effets de chaque constituant.

4.4.3. Résultats

- Les diffusions RAMAN donnent la température et la concentration de l'hydrogène.

On pourrait aussi par le même principe (Tableau des décalages RAMAN) déterminer la température et la concentration de la vapeur d'eau.

- Les images en émission donneront le champ des températures des particules présentes

Remarque : Originalité de la méthode :

La détermination de la température d'une combustion par cette méthode est **originale**. En effet nous avons trouvé plusieurs références bibliographiques décrivant la détection ou la mesure de concentration de l'hydrogène à distance à partir de la raie RAMAN Stokes mais aucune référence sur la mesure de température à partir du rapport des raies Stokes et anti-stokes.

4.4.4. Perspectives

En ce qui concerne les perspectives, l'objectif de notre étude est de détecter l'hydrogène à grande distance.

Si on pose que le rapport signal/bruit est égal à 1 on a :

$$\text{Signal par impulsion} = A \cdot \Omega \cdot Sv \cdot E \cdot pH_2 \qquad (104)$$

- où A est constante d'appareillage comprenant réponse du détecteur et transmission de l'optique (lentilles, filtres, ...),

- $\Omega=\Pi\cdot R^2/4\Pi\cdot L^2$ où R est rayon de l'optique de collection et L est distance optique,

- E est l'épaisseur,

- pH_2 est la pression partielle de l'hydrogène.

Etalonnage sur Hydrogène à p=1atm :

On a R_o=0,03m, L_o=0.12m, S_o=11 000 photoélectrons, E_o=2mm, bruit sur un pixel ±2 photoélectrons (So/bruit > 5000).

$S_{visée}$ = un pixel=30µm·30µm (grandissement égal à 1) ;

Proposition d'appareillage :

Le but serait de détecter sur une épaisseur de E_1= 0,1m avec une pression partielle d'hydrogène p H_2=1/10atm et à une distance L.

On cherche L.

On pourra sur une caméra type Princeton connaitre par calcul le signal sur l'équivalent d'un pixel.

$$\frac{S_1}{S_0}=\left(\frac{R_1}{R_0}\frac{L_0}{L_1}\right)^2\frac{p_{H_2}}{1atm}\frac{{E_1}^3}{E_0\,Spixel}=\frac{1}{5000}\frac{1}{\sqrt{N}} \quad (105)$$

$$L_1=\sqrt{\frac{{E_1}^3}{E_0.Spixel}\cdot\frac{p_{H_2}}{1}}\cdot\frac{R_1}{R_0}\cdot L_0\cdot\sqrt{5000\cdot\sqrt{N}}=23{,}5\cdot\sqrt{\frac{p_{H_2}}{1}}\cdot\frac{R_1}{R_0}\cdot L_0\sqrt{5000\cdot\sqrt{N}} \quad (106)$$

$$=4\,,45\cdot\sqrt{5000\cdot\sqrt{N}}$$

Donc pour le signal sur le bruit égal à 1 on a :

-pour 1 impulsion : L_1=314 m ;

-pour 10 impulsions : L_{10}=558 m ;

Si signal sur bruit est égal à 100(critère de confiance élevé):

-pour 1 impulsion : L_1=31,5m.

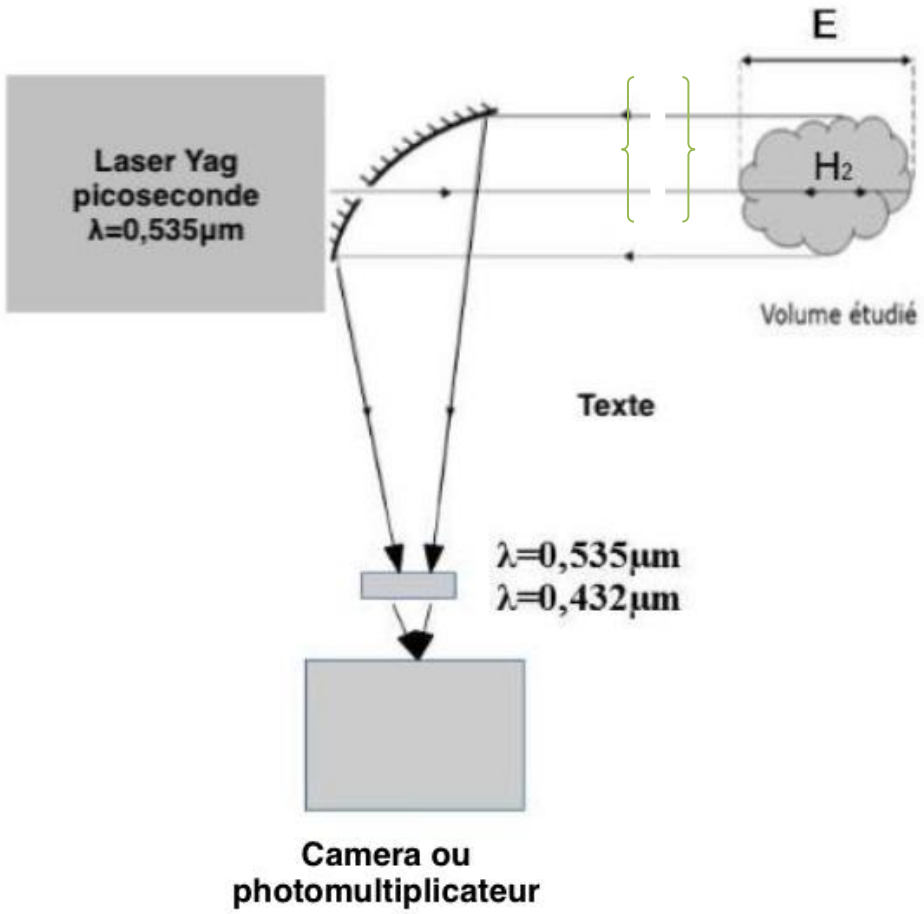


Figure 126. Montage LIDAR

Le système LIDAR représenté sur la figure 126, est une possibilité actuellement réalisable avec des matériels commercialisés. La concentration en hydrogène et la température pourraient alors être déterminées à des distances de l'ordre de cent mètres ce qui semble suffisant pour repèrer une fuite ou surveiller une combustion.

Conclusion et perspectives

Les problèmes de sécurité des installations énergétiques qu'elles soient nucléaires ou pour des systèmes de stockage d'énergies renouvelables prennent de plus en plus d'importance dans l'industrie et notre vie quotidienne.
On s'est d'abord intéressé dans le cadre d'une étude expérimentale et de modélisation entreprise avec le CEA Cadarache à comprendre le mécanisme mal connu de la réaction sodium-eau à partir de la détermination des champs de température et de concentration dans l'immersion dans un volume d'eau d'une boule de sodium. Les gaz dégagés sont la vapeur d'eau, la vapeur de sodium,l'hydrogène et le radical OH°. Nous avons montré que la cinétique de réaction caractérisée par un temps assez long de latence que nous avons modélisé, progresse comme la pression de vapeur du sodium solide puis liquide jusquà atteindre 250°C où se produit une désagrégation puis la déflagration qui est peut être du type de Coulomb. La température des effluents plafonne alors à 1400°C.

L'objectif principal de ma thèse a été de déterminer le mécanisme jusqu'ici mal connu de la réaction sodium-eau dont les principaux produits de réaction sont la soude, la vapeur d'eau, la vapeur de sodium et l'hydrogène.

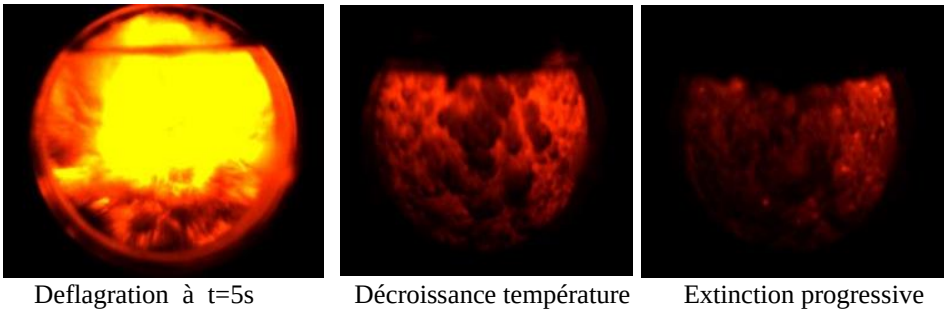
Résultats expérimentaux

Dans le cadre de cette étude réalisée avec le CEA pour la sureté de la filière à neutrons rapides, la réaction sodium-eau a été étudiée dans une configuration où des sphères de sodium de 2g sont immergées dans un excès d'eau. Plus de 50 essais ont été réalisés afin de vérifier la répétabilité des mesures de pression, températures, spectroscopiques et d'abord de visualisation.

Visualisation : des acquisitions vidéo ont été faites à des fréquences atteignant 44 000 images/s. Pour améliorer l'observation des réactions à l'interface sodium-eau nous avons réalisé des montages optiques en ombroscopie et en contrate de phase.



t=0 Immersion | Diminution taille de boule Dégagement boule | t ≤ 5s avant déflagration



Deflagration à t=5s | Décroissance température | Extinction progressive

Figure 127. Visualisation en ombroscopie de la réaction sodium-eau

Nous n'avons pas vu se créer de film gazeux autour de la boule de sodium, film que des publications précédentes supposaient nécessaire pour que la réaction ait lieu pour la mise en contact de la vapeur d'eau et de la vapeur de sodium . Il a donc fallu chercher ailleurs l'origine du mécanisme de réaction.

Pression

Dans un premier temps qui est de l'ordre de 5 s pour une immersion dans de l'eau à 50°C, la pression monte régulièrement à une proportion d'environ 1/3 de la différence de pression entre le début et la fin de la réaction.

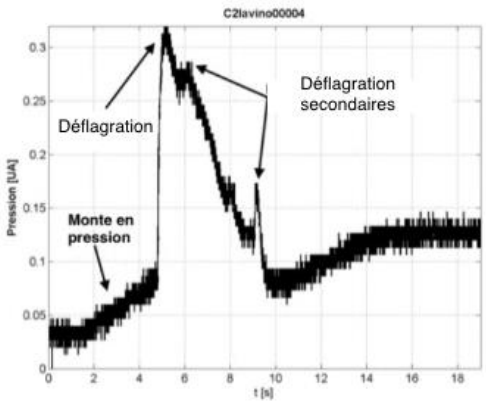


Figure 128. Exemple typique de signal de pression

On estime que pendant ce délai d'attente, environ 1/3 du sodium a brûlé et fourni l'énergie de la réaction.
Avant un pic de pression caractérisant la déflagration de la boule réactions conduisent à un emballement soudain caractérisé par un pic de pression important, après un délai de latence de quelques secondes.
On a constaté, par les mesures de pression réalisées au CEA ou tout simplement visuellement dans nos essais au laboratoire sur une enceinte ouverte, qu'il se produisait des déflagrations secondaires. Ces déflagrations sont dues à la projection de parties de la boule de sodium qui retombent ensuite dans l'eau. On en déduit que **la boule de sodium au moment de son démembrement ne peut pas avoir atteint la température de vaporisation** et donc être sous forme gazeuse comme le présuppose une modélisation qui ferait intrvenir la formation d'un film gazeux. Lorsque la boule se démembre, il ya une augmentation instantanée de la surface du sodium en contact avec l'eau et la réaction s'emballe.

Température et pyromètrie

La température de surface du sodium a été observée par pyrométrie. La combustion ne se produit pas sur toute la surface de sodium, mais localement, dans des zones qui s'enflamment à divers endroits puis s'éteignent.(fig.129)
Des vapeurs de sodium sont générées à partir de ces zones dont la température peut atteindre 700°C sans amener la totalité de la boule à la température d'ébullition malgrè la très bonne conductivité thermique du sodium. On a aussi déterminé que la surface de la boule qui n'était

pas dans les zones en combustion ne dépassait pas 250°C avant la déflagration.

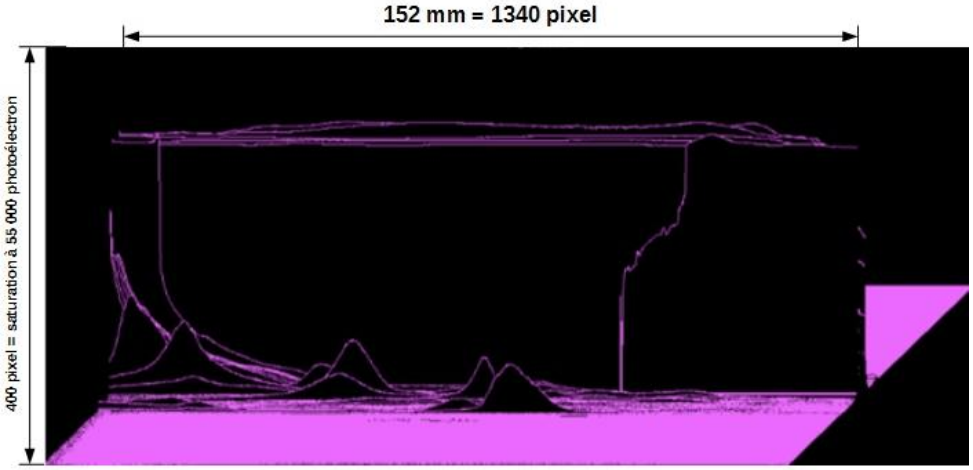


Figure 129. Apparition et disparition de zones de combustion. Une ligne chaque 14,37 ms

Après la déflagration, il y a une montée brusque de la température. Par pyromètrie bichromatique sur le spectre d'émission de la vapeur d'eau, on déduit que la température atteint mais ne dépasse pas **globalement la température de vaporisation de la soude soit 1390°C**. Le premier bilan thermique présenté au début de ce travail l'avait prévu. En effet l'énergie qui aurait été nécessaire pour vaporiser toute la soude formée et pouvoir ainsi dépasser 1390°C est supérieure à l'énergie fournie par la combustion du sodium.
La température au centre de la boule de sodium a été mesurée avec un thermocouple (fig .129) Après l'immersion la température de fusion de 98°C est atteinte au bout d'une seconde et est suivie par un palier de température (figure 130). L'observation du point de fusion du sodium au degré près nous a permis de valider la précision des mesures en dynamique.
La température du sodium monte ensuite pratiquement linéairement jusqu'à **la déflagration qui se produit entre 240°C et 260°C** . La température monte alors en moins de 100µs à environ 900°C puis décroît presque instantanément.

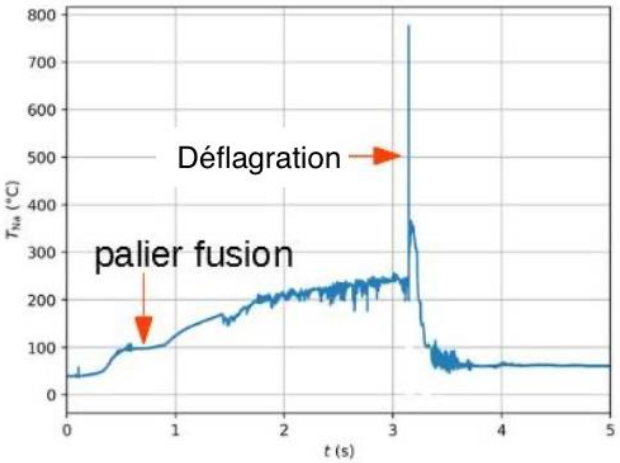


Figure 130.Température au centre de la boule de sodium ;

Essai 44, typique du phénomène (à t=0 imersion)

Modélisation

Le processus de combustion a été suivi par comptage des photons émis par la vapeur de sodium et suit l'augmentation de la pression dans le réacteur (figure 131).

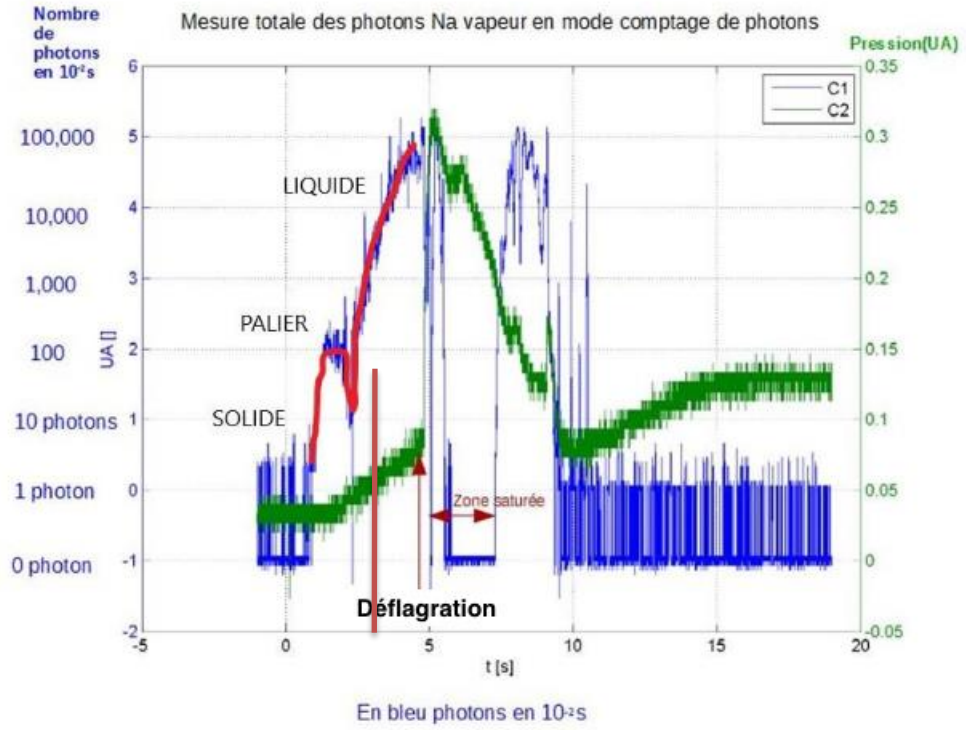


Figure 131. Modélisation du flux de photons

La modélisation du flux de photons de vapeur de sodium a permis de modéliser les flux moteurs de la réaction dûs au sodium solide puis liquide sur l'ensemble de la réaction (Figure 132).

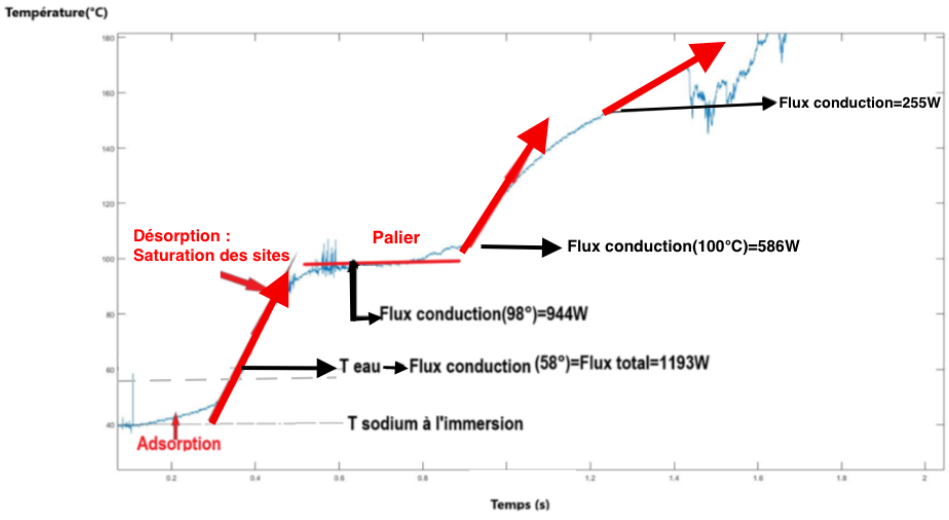


Figure 132. Zoom sur la mesure de température et les flux pour l'essai 44

La somme des flux de combustion, de conduction et de convection conduit à une équation différentielle reliant les deux variables : température du sodium et temps. Elle a été a été résolue en utilisant les éléments finis. Le temps ainsi calculé pour passer de la température initiale du sodium à la température de fusion du sodium correspond aux valeurs expérimentales. Sa diminution quand la température de l'eau d'immersion augmente est aussi quantifiée.
Au dessus de 100°C, nous avons fait un calcul qui nous donne le temps (environ 3 s) qui s'écoule entre la fin de la fusion du sodium et la déflagration. Ce temps en bon accord avec les expériences ne dépend pas sensiblement de la température de l'eau d'immersion.
Le temps dit de latence se déroulant entre l'immersion et la déflagration a ainsi été complétement modélisé. Le bon accord avec les résultats expérimentaux conforte les hypothèses que nous avions choisies pour les mécanismes de réaction.

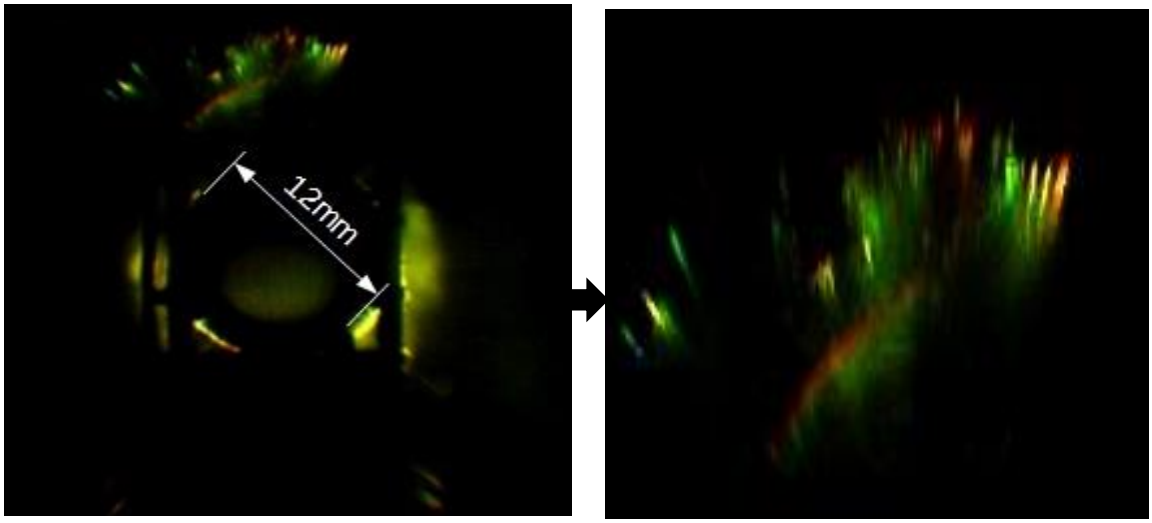
Mécanisme de réaction

- Le mécanisme de réaction sur le sodium solide est dû soit aux ions OH^- et H_3O^+, contenus dans l'eau et attirés par des sites sur le sodium (le sodium se charge positivement par l'émission de photons Na vapeur) soit à la réaction de l'eau avec la vapeur du sodium. On peut donc proposer qu'il y ait dans les premiers instants de la réaction un phénomène d'adsorption suivi par une désorption lorsqu'on se rapproche de la température de fusion.
- La production de photons de vapeur sodium que ce soit pour le sodium solide ou pour le liquide est proportionnelle à la tension de vapeur du sodium . Ces deux tensions de vapeur croissent en effet sensiblement au même taux : Cte $e^{\frac{-10480}{T}}$ et Cte $e^{\frac{-11653}{T}}$. C'est la loi de Clapeyron qui correpond à la loi de cinétique proposée par Arrhenius. Cette tension de vapeur atteint 0,4 Pa avant la déflagration qui se produit lorsque la température du sodium est de l'ordre de 250 °C (523 K). Nous retrouvons exactement cette pression et cette tempéraure dans les lampes à vapeur de sodium basse pression et ce n'est certainement pas une coïncidence fortuite.
- Pour expliquer le processus de démembrement, on peut aussi se pencher sur l'évolution du bilan thermique avec la température du sodium. Le flux de combustion augmente de façon exponentielle en fonction de la température en suivant une loi d'Arrhenius. Ce flux est compensé pour partie par le flux de conduction qui, pour simplifier, croît comme la différence de température entre la surface du sodium et le centre de la boule.
- Il faut y ajouter l'élévation de la température de l'hydogène formé ainsi que le flux de convection avec l'eau d'immersion. La croissance exponentielle du flux dû à la combustion ne peut en régime dynamique être compensée et finit par provoquer un déséquilibre « catastrophique »
- Il est aussi possible que des espèces comme H_20_2 et NaH formées pendant la réaction explosent localement et entrainent le démembrement puis la déflagration globale de l'ensemble de la boule de sodium.

- Une explosion du type de Coulomb est aussi plausible ou simplement concomitante avec les autres causes. En contraste de phase, on observe au cours de la combustion des trainées centrifuges qui évoquent des explosions du type de Coulomb (figure 128). Du sodium est certainement éjecté. Dans l'essai 65 fait par Lucas David (figure 130) avec un éclairage latéral et aussi dans l'experience VIPERE(figure 129) on a aussi observé

une surface hérissée qui pourrait être dûe à des projections de petits morceaux de sodium.

Il se peut que, au cours de la combustion et surtout dans les derniers instants avant la déflagration, la boule se charge jusqu'à atteindre le potentiel critique lui permettant de rompre la tension superficielle. Il y aurait alors fragmentation et accélération explosive de la combustion. Les quatre essais hors CEA n'ont pas pu montrer cette charge alors que le potentiel Redox de ($Na^+ + e^-$) soit -2,71 V était lui bien mesuré pendant les deux secondes de la phase liquide avant la déflagration (fig.66). Afin de privilégier la détermination de ce potentiel en supprimant des parasites, la mesure du potentiel passait par un filtre passe bas à 2 kHz ce qui a pu masquer des sauts évanescents du potentiel de la boule de sodium. L'expérience mériterait d'être refaite sans filtrage.



a) b)

Figure 133. a) En contraste de phase : trainées caractéristiques d'explosions du type Coulomb ; b)Agrandissement 4x de la zone caractéristique de l'explosion coulombienne.

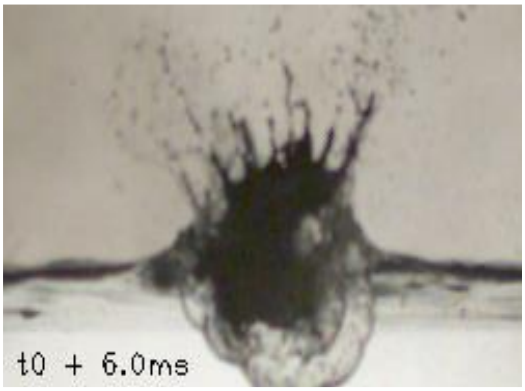


Figure 134. Expérience VIPERE

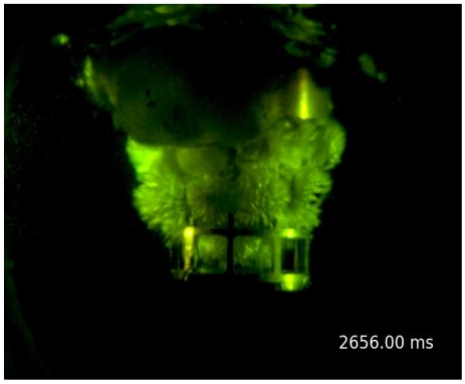


Figure 135. Essai 65[37]

Suggestions de compléments de l'étude du mécanisme de réaction

- Afin d'afiner le bilan thermique il faudrait mesurer avec une précision de l'ordre de 0,1°C l'évolution de la température de l'eau d'immersion .
- Toujours pour préciser un autre point du bilan thermique, il faudrait connaître le coefficient de convection surface-eau dans la gamme 100°C-260°C. L'expérimentation ne sera certainement pas facile.
- Un point crucial pour mieux comprendre et modéliser les étapes de la réaction serait de faire des essais à différentes températures de l'eau d'immersion dans la gamme 20°C à 98°C.
- Nous n'avons pas pu pour des problèmes liés aux normes de sécurité laser au CEA mettre en œuvre sur l'expérience Lavino notre méthode basée sur l'effet Raman. Cette méthode présentait un caractère novateur pour déterminer la température de l'hydrogène formé. Cette mesure aurait permis de connaître la température de l'hydrogène formé avant et après la déflagration. Le même dispositif pourrait permettre de déteminer la température de la vapeur .
- La présence ou non du radical OH°, signature de l'apparition d'une combustion, pourrait être facilement observée en faisant le spectre des raies d'émission autour de λ=0,31µm afin de séparer les raies provenant de la vapeur de Na de celles dues à OH°.
- Il serait intéressant d'aprofondir l'hypothèse que les explosions de Coulomb peuvent être à l'origine de la déflagration. On pourrait par exemple essayer de créer artificiellement des explosions du type de Coulomb en portant la boule de sodium à un potentiel et analyser son influence sur la dynamique de la réaction. Enfin le point essentiel consisterait à poursuivre la mesure de l'évolution du potentiel électrique du sodium avant la déflagration mais en privilégiant cette fois la résolution temporelle au voisinage de la déflagration.

Nous espérons que les retombées de notre étude pourront contribuer à la sureté d'applications industrielles telles que les échangeurs utilisant le sodium comme fluide caloporteur. Nous pensons évidemment aussi à la simulation de scénarios d'incidents lors de l'exploitation des réacteurs à neutrons rapides.

Revenons au début du montage des expériences pour Lavino :

Nous avions pu en exploitant l'effet RAMAN avec un laser picoseconde déterminer de façon quantitative la concentration et la température de l'hydrogène dans une combustion. Pour des raisons de sécurité Laser, le CEA n'avait pas voulu que nous mettions en œuvre sur l'expérience LAVINO.

Nous avons poursuivi ces études de combustion où l'originalité portait sur la mesure de température de l'hydrogène à partir du rapport des intensités des raies Stokes et antistokes. Nous avons ainsi déterminé la cartographie en température et concentrations d'une flamme d'hydrogène-air et retrouvé les résultats d'études numériques.

En ce qui concerne l'objectif de la télédétection d'une fuite de ce gaz (applications : véhicules propres, sécurité des installations de production et de stockage) nous proposons un montage expérimental dérivé de notre étude utilisant l'effet RAMAN en incluant un LIDAR et qui permet une détection à des distances de l'ordre de la centaine de mètres.

Ces deux applications de notre travail concernent le développement de la filière de l'hydrogène qui sera certainement un ou peut être même le combustible du futur. L'actualité renforce chaque jour cette probabilité. En effet il correspond au secteur « hydrogène pour les systèmes énergétiques » un des dix secteurs industriels d'avenir pour lesquels le gouvernement

a demandé un rapport à un collège d'experts présidé par le PDG d'Air Liquide, rapport qui a été remis le 7 février 2020…

Bibliographie

[1] OFFRET J.P. : Détermination des champs de température et de concentration dans un jet gazeux par mesures optiques couplées LIDAR et spectroscopiques. Direction : HERVE P., BAILLY Y., Thèse de l'Université Paris-Ouest Nanterre la Défense, 2 décembre 2015.

[2] GRISCH M., GICQUEL P., HERVE P. : Mesure des températures dans les gaz. Techniques de l'ingénieur. Traité mesure. R 2732 2009

[3] PETIT Alain : Théorie des spectres moléculaires ; Technique d'ingénieur ; 10 Mars 2012

[4] HOLLAS J.Michael: Spectroscopie ; Dunod, 1998.

[5] MARFAING OLIVIER : Contributions à la modélisation fine de la réaction sodium-eau ; Soutenue le 03-11-2014 à Paris 6 , dans le cadre de École doctorale Sciences mécaniques, acoustique, électronique et robotique de Paris ;

[6] RAMEL.D. :Etude des spectres d'émission de gaz à haute température et fortes pressions. Applications : au développement d'une boule de feu, Direction : HERVÉ P., Thèse de l'université Paris Ouest, soutenue 19 juin 2008.

[7] CONSEIL R. : Détermination par spectroscopie infrarouge et visible de champs de températures instationnaires de gaz. Applications aux champs de température des effluents des moteurs à combustion interne.
Direction : BAILLY Y., HERVE P., RAMEL D., Thèse de l'Université de Franche-Comté, soutenue 7 décembre 2011.

[8] Pierre PRUVOT : Spectrophotométrie de flammes. Gauthier-Villars; Editeur, 1972.

[9] Francois HACHE : Optique non linéaire ;CNRS Edition, 2017 .

[10] Jacques BARBILLAT al… Spectrométrie Raman Techniques de l'ingénieur Sept.1999

[11] ALLEN JOSEPH BAL ; Investigation of gaseous hydrogen leak detection using Raman scattering and laser-induced breakdown spectroscopy. A thesis presented to the graduate school of the University of Florida, 2005.

[12] Lecture-8-Raman Université de Princeton

[13] Win A. DE GROOT : The use of spontaneous Raman scattering for hydrogen leak detection , Win A. de Groot, NASA Report 195373, 1994

[14] Steven M.ADLER-GOLDEN a Laser Raman sensor for measurement of trace hydrogen gas 21 Feb 1992/vol 31 N°6 Applied Optics NaOH -.*Visualisation NaOH dissous*

[15] Maurice FRANCON : Le microscope à contraste de phase et microscope interférentiel. Editions du CNRS 1954.- *Granulomètrie particules NaOH*

[16] AKIKI Rony Caractérisation des champs de vitesse, de concentration et de tailles de particules d'huile dans un moteur. Direction : Hervé P., Thèse de l'université Paris Ouest La Défense, 17 novembre 2008.

[17] HERVE P : Procédé et appareil de mesure par voie optique, sans contact, de la granulométrie d'un nuage de particules ou de rugosité d'une surface. Brevet déposé en septembre 1987, extension USA en 1988.

[18] HERVE P : Procédé et dispositif pour déterminer la taille des particules microniques ou submicroniques à partir du taux de polarisation de la lumière diffusée. Déposé en mai 1995 par LASUR.

[19] R.N.NEWMAN, A.R.PUGH and C.A. SMITH : Explosive interaction between sodium and water and material wastage in the vincinity of leaks in sodium water heat exchanges; Berkeley nuclear laboratories

[20] L.YARIN, John F. FOSS(Eds.):Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics: Cameron Tropea , Alexan and material wastage in the vincinity of leaks in sodium water heat exchangesder.

[21] , Jean-Pierre PRENEL, Paul SMIGIELSKI : Mécanique des fluides - Visualisation par variation d'indice , Techniques de l'ingénieur , 10 juillet 1999 H_2O

[22] CHELIN P., Etude des propriétés radiatives de la vapeur d'eau à haute température et haute pression par diagnostic optique de la combustion H2/O2/N2, Direction : Hervé P., Thèse de l'université Paris Ouest La Défense et bourse CIFRE LASUR, 4 Avril 2003.

[23] CHELIN P., CAMY-PEYRET C., PINA V., ALKHOURY P., DAVIDENKO Y., Emission spectroscopy of hot water vapour from H2–air deflagrative combustion in a closed cylinder, Combustion and Flame, 140, PP.319-33

[24] RIZZUTO Tony :The Raman Spectrum of Water Note d'application Stellar Net inc OH°

[25] C.IZARRA: UV OH Spectrum used as molecular pyrometer J.Phys D Appl 33(2000) 1697-1704

[26] DOCQUIER.N, CANDELS Combustion Control and sensors: A Review Progress in Energy and Combustion Science Vol.28 n°2 p.107-150(2002

[27]COUTURE, L. *et al.* : Thermodynamique classique et propriétés de la matière. Dunod, 1980.

[28] Lucas DAVID, François BEUCHAMP, Alexandre ALLOU, Richard SAUREL, Paul GUIFFARD, Kevin DAUDIN: A small scale experiment and a simplified model to investigate the runaway of sodium-water reaction; Submitted on 10 Apr 2019.

[29] C.B.ALCOCK :Vapor pressureof the metallic elements. CRC Handbook of chemistry and Physics, 2002.

[30] Lord RAYLEIGH : Article original de 1882 : On the Equilibrium of Liquid Conducting Masse charged With Electricity. The London Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and journal of Science14:87,184-186

[31] R.N NEWMAN,A.R.PUGH,A.SMITH : Explosive interaction between sodium and water and material wastage in the vicinity of leaks in sodium water heat exchanges 1973

[32] P.E.MASON,F.UHLIG,V.VANEK,T BUTTERSACK,S.BAUERRECKER and P.JUNGWIRTH : Coulomb explosion during the early stages of the reaction of alkali metals with water," *Nat. Chem.*, vol. 7, no. 3, pp. 250–254, Mar. 2015.

[33] D.WERNER and al.Femto : Laser- Induced Size Reduction of Aqueous nanoparticles.Probe Spectroscopy Revealing Coulomb Explosion. J.Phys.Chem.C.2011.115 8503-8512

[34] C.B.ALCOCK : Vapor pressureof the metallic elements. CRC Handbook of chemistry and Physics,2002

[35] J.GLORIAN,L.CATOIRE ,S.GALIER, N.CESCO : Gas-surface thermochemistry and kinetics for Aluminium particle combustion .Proceedings of the Combustion Institute 35 (2015) 2439–2446

[36] A.MAMERI, IFEDIOUN, M.BOUMAZA : Simulation numérique d'une flamme d'hydrogène dans l'air . Confrontation avec l'expérience. Revue des energies renouvelables Vol.9 N°3 52006) 229

[37] Lucas DAVID : Sodium-water reaction: a heterogeneous runaway process; Thèse soutenu 4 décembre 2019 , Aix-Marseille Université.

[38] Ghislain FERRAN : Nouvelles méthodes numériques pour le traitement des sections efficaces nucléaires. Thèse soutenu : le 25 septembre 2014, préparée au sein de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN).

[39] Jean MOREAU - membre du Comité Scientifique de l'AEPN: Rapport Technique : Les Réacteurs à Neutrons Rapides, le sodium, le cycle du combustible : bilan de l'acquis, potentiel d'innovation et perspectives d'avenir.

[40] NIST-JANAF Thermochemical Tables ; NIST Standard Reference Database 13. Last Update to Data Content: 199

ANNEXES

A.Température de part et d'autre de la déflagration

Zoom sur les valeurs données par le thermocouple autour de la déflagration :

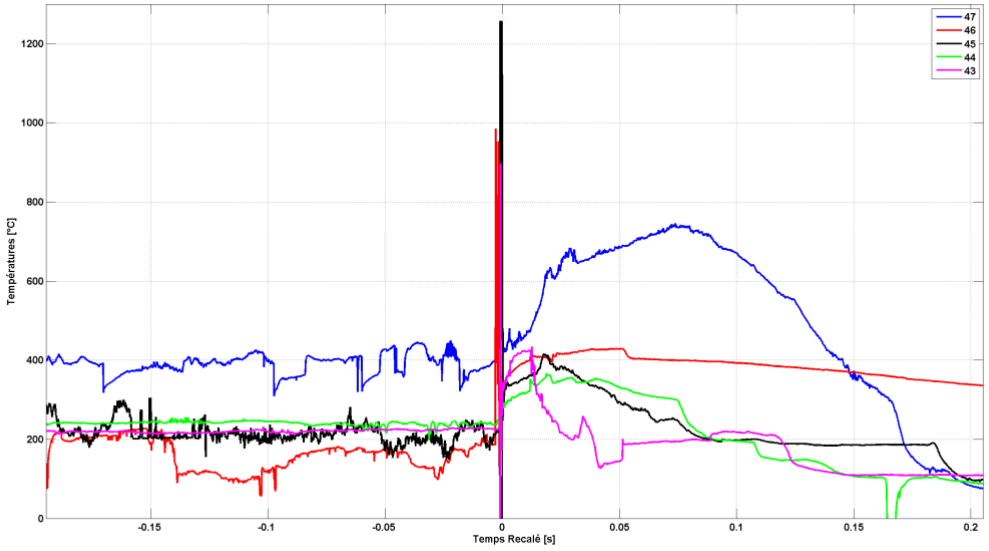


Figure 136. T thermocouple Temps : 200 ms de part et d'autre de la déflagration

La montée en température du thermocouple dure moins de 200 µs comme on le contate sur la figure suivante :

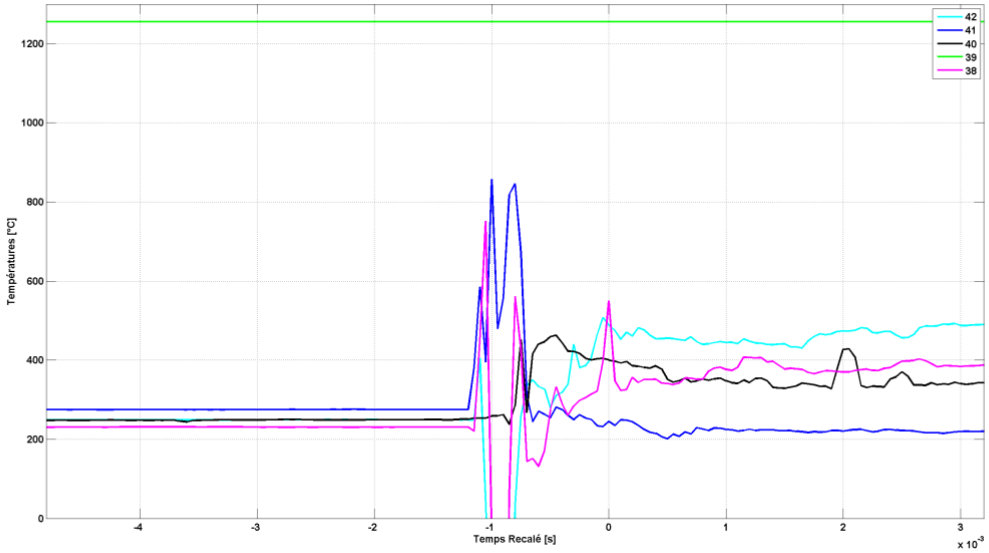


Figure 137. Zoom autour de la déflagration (1 unité= 1ms)