

### ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE PHYSIQUE

Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes NS3E, UMR 3208 ISL-CNRS-UNISTRA



## **Axel LE BRIZE**

soutenue le : 13 Février 2017

pour obtenir le grade de : Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline / Spécialité : Science des matériaux

## Etude de la nanostructuration de matériaux énergétiques multi-composants pour application aux poudres propulsives à sensibilités réduites

THESE dirigée par : M. SPITZER Denis	Dr. HDR, Directeur de Recherches à l'ISL, Université de Strasbourg
RAPPORTEURS : M. MUHR Hervé	Dr. HDR, Directeur de Recherches au CNRS, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés,
M. GILLARD Philippe	Professeur, Université d'Orléans
AUTRES MEMBRES DU JURY :	
M. IVANOV Dimitri	Dr. HDR, Directeur de Recherches au CNRS,
M. CROWTHER Nicolas	DrIng., Davey-Bickford SAS, Auxerre
M. LAFONTAINE Eric	Dr. HDR, Direction Générale de l'Armement, Paris

## Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mon directeur de thèse Denis SPITZER pour l'encadrement et la confiance qu'il m'a accordés au cours de ces trois années de thèse.

J'aimerais aussi remercier l'ensemble du personnel du laboratoire NS3E, tant pour leur contribution scientifique que pour leur soutien humain. En particulier, je suis reconnaissant envers Marc COMET pour sa précieuse expertise en matière de pyrotechnie ainsi que pour le temps accordé à la relecture de mes publications, Fabien SCHNELL pour les nombreuses images MEB qui ont servies à ces travaux, Cédric MARTIN pour son aide dans la préparation des essais pyrotechniques et Pierre GIBOT pour la justesse de ses conseils.

A Florent PESSINA, Benedikt RISSE, Jean-Edouard BERTHE, Lucia BLAS, Aymeric SEVE, Vincent PICHOT et Emeline LOBRY, autres pionniers de la nanostructuration par SFE de matériaux pas toujours coopératifs, j'adresse mes plus chaleureux remerciements. Leur avis et leur aide m'ont été d'un soutien inestimable pour la compréhension et l'amélioration du procédé SFE.

Je salue la bonne volonté et la patience infinie de mes collègues de bureau, de longue durée comme de passage, et de ceux avec qui j'ai partagé mes pauses café au cours de ces trois ans ; ces deux qualités auront certainement été mises à l'épreuve par mes blagues de qualité variable et mes piètres talents de jongleur de stylo.

Parmi le personnel extérieur au laboratoire, j'aimerais remercier les membres des groupes PEM et PCD-AA de l'ISL pour l'aide et les conseils qu'ils m'ont apportés au cours de la caractérisation de mes divers échantillons, Jean URBAN et l'équipe de l'atelier central de l'ISL sans qui la réalisation des nombreuses pièces nécessaires à l'amélioration des appareils de SFE aurait été autrement plus compliquée, ainsi que les photographes pour leur disponibilité et la qualité de leur travail.

En dehors du cercle professionnel, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien sans faille, aussi bien dans les situations de crises que dans les moments de réussite.

Enfin, je souhaite exprimer ma gratitude envers la Direction Générale de l'Armement, dont le soutien financier a permis de mener à bien cette thèse.

## Sommaire

Introduction générale	
Chapitre 1	
Poudres propulsives et nanotechnologies	7
1.1 Introduction aux poudres propulsives	8
1.1.1 Définitions des matériaux énergétiques	8
1.1.2 Classification des matériaux énergétiques	9
1.1.3 Performance et sécurité pyrotechnique	10
1.1.4 Critères d'évaluation des poudres propulsives	13
1.1.5 Histoire du développement des poudres propulsives	13
1.1.6 Méthodes de production	19
1.1.7 Limites de l'innovation	21
1.2 Nanotechnologie et balistique	21
1.2.1 Propriétés des nanomatériaux énergétiques	22
1.2.2 Méthodes par broyage	24
1.2.3 Méthode Sol-Gel	25
1.2.4 Méthodes par re-précipitation	26
1.2.5 Méthodes par fluides supercritiques	27
1.2.6 Méthodes par spray	31
1.2.7 Spray Flash Évaporation	33
1.2.8 Conclusion	34

## Chapitre 2

Elaboration de poudres propulsives par Spray Flash Evaporation	
2.1 Elaboration des échantillons	48
2.1.1 Description du procédé SFE	48
2.1.2 Matériaux et formulations	52
2.1.3 Paramètres	59
2.1.4 Protocole expérimental	62
2.2 Analyse des échantillons préparés	
2.2.1 Analyses spectroscopiques	65
2.2.2 Analyses structurales	72
2.2.3 Stabilité dans le temps	83
2.3 Conclusions	87

### Chapitre 3

Etude de formulations alternatives pour poudres propulsives insensibles	
3.1 Modification du plastifiant	94
3.1.1 Choix des plastifiants	94
3.1.2 Compositions à base de DNDA5 et de Me-NENA	97
3.1.3 Etude de la plastification par le Me-NENA et le DNDA5	98
3.1.4 Structure et vieillissement des échantillons	106
3.1.5 Stabilité thermique	110
3.1.6 Conclusions	112
3.2 Modification de la charge	115
3.2.1 Cristallisation et vieillissement du HMX	116
3.2.2 Plastification du HMX	122

3.2.3 Stabilité thermique	127
3.2.4 Conclusions	129
3.3 Conclusion	130
Chapitre 4	122
Caracterisations pyrotechniques	135
4.1 Expériences et choix des compositions	134
4.2 Mesures des vitesses de décomposition	135
4.2.1 Mode opératoire	135
4.2.2. Résultats des tirs	137
4.2.3 Conclusions	145
4.3 Mesure des pressions de décomposition	146
4.3.1 Mode opératoire	146
4.3.2 Résultats des tirs	147
4.3.3 Conclusions	149
4.4. Mesures des sensibilités	149
4.4.1 Mode opératoire	149
4.4.2 Résultats	150
4.4.3 Conclusions	153
4.5 Conclusion	153
Conclusion générale	157
Annexe A : Matériaux et méthodes	165
Annexe B : Glossaire	181

# Légendes des figures

Figure 1 – Illustrations des trois étapes principales du procédé classique de production d'une
poudre propulsive : malaxage du mélange contenant les différents ingrédients de la poudre
propulsive, laminage/calandrage puis extrusion20
Figure 2 – Schéma de fonctionnement du procédé SFE49
Figure 3 – Photographie du montage utilisé pour le procédé SFE50
Figure 4 - Applications du procédé SFE : différentes structures de nanocomposites binaires
déjà obtenus au laboratoire NS3E50
Figure 5 - Vue conceptuelle d'un mélange isotrope (sans tenir compte des interactions entre
les différents composés) des composants des poudres propulsives en solution : liant (vert),
plastifiant (beige) et charge (rouge)51
Figure 6 – Formule topologique de la nitrocellulose (R = H ou NO <sub>2</sub> )52
Figure 7 – Formules topologiques du DNDA5 (à gauche), DNDA6 (au milieu) et DNDA7 (à
droite)54
Figure 8 – Formule topologique du RDX56
Figure 9 - Analyse par DSC d'un échantillon de nitrocellulose, avec une rampe en
température de 1 °C/min60
Figure 10 – Spectres Raman de la nitrocellulose, du DNDA6 et du RDX65
Figure 11 – Spectres Raman des échantillons de poudres préparés66
Figure 12 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux67
Figure 13 – Evolution des spectres Raman des échantillons suivant leur composition. 68
Figure 14 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux : de 500 cm <sup>-1</sup> à
1200 cm <sup>-1</sup> 69
Figure 15 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux : de 1000 cm <sup>-1</sup> à
1700 cm <sup>-1</sup> 70
Figure 16 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux : de 2800 cm <sup>-1</sup> à
3200 cm <sup>-1</sup> 71
Figure 17 - Diffractogrammes d'échantillons de poudres obtenues par SFE et contenant de la
nitrocellulose, du DNDA6 et du RDX73
Figure 18 – Granulométrie d'un échantillon contenant 8% de nitrocellulose, 16% de DNDA6
et 76% de RDX75
Figure 19 – Granulométrie d'un échantillon contenant 12% de nitrocellulose, 24% de DNDA6
et 64% de RDX76

Figure 20 – Granulométrie d'un échantillon contenant 16% de nitrocellulose, 32% de DNDA6
et 52% de RDX76
Figure 21 – Granulométrie d'un échantillon contenant 20% de nitrocellulose, 40% de DNDA6
et 40% de RDX76
Figure 22 – Granulométrie d'un échantillon contenant 24% de nitrocellulose, 48% de DNDA6
et 28% de RDX77
Figure 23 - Dégradation d'une particule causée par le faisceau d'électron lors d'une prise
d'image en MEB78
Figure 24 - Schéma de comparaison entre deux échantillons pour analyse MEB, l'un préparé
sur substrat adhésif conducteur (à gauche) et l'autre préparé sur substrat verre (à droite)79
Figure 25 - Images MEB prises sur cinq échantillons préparés sur plaque de verre, avec un
grandissement de x1000080
Figure 26 - Images MEB prises sur un échantillon préparé sur plaque de verre et contenant
12% de nitrocellulose, 24% de DNDA6 et 64% de RDX, avec un grandissement de x5000 (à
gauche) et x50000 (à droite)80
Figure 27 - Images MEB prises sur un échantillon préparé sur plaque de verre et contenant
20% de nitrocellulose, 40% de DNDA6 et 40% de RDX, avec un grandissement de x5000 (à
gauche) et x50000 (à droite)81
Figure 28 - Agrégat imagé par MEB sur un échantillon préparé sur plaque de verre et
contenant 12% de nitrocellulose, 24% de DNDA6 et 64% de RDX, avec un grandissement de
x5000081
Figure 29 - Thermogrammes des échantillons de cinq formulations de poudres, avant
viellissement83
Figure 30 - Comparaison des thermogrammes des poudres propulsives avant et après
vieillissement84
Figure 31 - Vieillissement des échantillons de poudres et fusion du DNDA6, agrandissement
sur une gamme de températures allant de 0 °C à 80 °C85
Figure 32 – Comparaison des diffractogrammes de poudres peu après leur élaboration et après
un an de stockage86
Figure 33 – Comparaison des diffractogrammes de poudres peu après leur élaboration et après
un an de stockage – agrandissement sur la gamme d'angles 2-Theta allant de 10° à 19°87
Figure 34 – Schéma structural des échantillons de poudres propulsives à base de
nitrocellulose, de DNDA6 et de RDX élaborés par SFE : une matrice de nitrocellulose (en
vert) et de plastifiant (en beige), la charge (en rouge) cristallisant à part88

Figure 35 – Formule topologique de la molécule de DNDA5.	95
Figure 36 – Formule topologique de la molécule de Me-NENA.	96
Figure 37 - Spectres Raman des poudres propulsives à base de Me-NENA et con	mparaison
aux spectres de référence.	98
Figure 38 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des form	ulations à
base de Me-NENA : de 200 cm <sup>-1</sup> à 3200 cm <sup>-1</sup> .	99
Figure 39 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux de form	ulations à
base de Me-NENA : de 800 cm <sup>-1</sup> à 1200 cm <sup>-1</sup> .	100
Figure 40 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux de form	ulations à
base de Me-NENA : de 1200 cm <sup>-1</sup> à 1700 cm <sup>-1</sup> .	101
Figure 41 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des form	ulations à
base de Me-NENA : de 2800 cm <sup>-1</sup> à 3100 cm <sup>-1</sup> .	102
Figure 42 - Spectres Raman des poudres propulsives à base de DNDA5 et compar	raison aux
spectres de référence.	103
Figure 43 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des form	ulations à
base de DNDA5 : de 200 cm <sup>-1</sup> à 3200 cm <sup>-1</sup> .	103
Figure 44 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des form	ulations à
base de DNDA5 : de 800 cm <sup>-1</sup> à 1200 cm <sup>-1</sup> .	104
Figure 45 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des form	ulations à
base de DNDA5 : de 1200 cm <sup>-1</sup> à 1700 cm <sup>-1</sup> .	105
Figure 46 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des form	ulations à
base de DNDA5 : de 2800 cm <sup>-1</sup> à 3100 cm <sup>-1</sup> .	105
Figure 47 – Diffractogrammes d'échantillons contenant de la nitrocellulose, du Me	-NENA et
du RDX.	107
Figure 48 - Etude du vieillissement d'échantillons contenant de la nitrocellulose	e, du Me-
NENA et du RDX.	107
Figure 49 – Diffractogrammes d'échantillons contenant de la nitrocellulose, du DNI	DA5 et du
RDX.	108
Figure 50 - Etude du vieillissement d'échantillons contenant de la nitrocellulose, du	u DNDA5
et du RDX	109
Figure 51 - Courbes de DSC d'échantillons contenant de la nitrocellulose, du Me	-NENA et
du RDX	110
Figure 52 - Courbes de DSC d'échantillons contenant de la nitrocellulose, du DNI	DA5 et du
RDX	111

Figure 53 - Schéma structural des échantillons de poudres propulsives à base de
nitrocellulose, de Me-NENA et de RDX élaborés par SFE : une matrice de nitrocellulose (en
vert) et de plastifiant (en beige), la charge (en rouge) cristallisant à part113
Figure 54 - Schéma structural des échantillons de poudres propulsives à base de
nitrocellulose, de DNDA5 et de RDX élaborés par SFE : une matrice de nitrocellulose (en
vert) et de plastifiant (en beige), la charge (en rouge) ayant deux phases, l'une cristallisant à
part et l'autre en interaction avec la matrice114
Figure 55 – Diffractogramme du HMX micrométrique tel que délivré par le fournisseur117
Figure 56 – Diffractogramme du HMX obtenu par SFE et comparaison avec $\alpha$ -HMX et $\beta$ -
HMX117
Figure 57 - Diffractogramme du HMX obtenu par SFE et comparaison avec $\gamma$ -HMX et $\delta$ -
HMX118
Figure 58 - Diffractogrammes du HMX obtenus par SFE après différentes périodes de
stockage et comparaison avec l'échantillon micrométrique tel que délivré par le fournisseur.
119
Figure 59 - Diffractogrammes de cinq échantillons de poudres propulsives à base de
nitrocellulose, DNDA6 et HMX120
Figure 60 - Comparaison des diffractogrammes d'échantillons de poudres propulsives
contenant de la nitrocellulose, du DNDA6 et du HMX, avant et après vieillissement121
Figure 61 - Spectres Raman de poudres propulsives à base de HMX et comparaison aux
spectres de référence122
Figure 62 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à
base de HMX : de 200 cm <sup>-1</sup> à 3200 cm <sup>-1</sup> 123
Figure 63 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à
base de HMX : de 200 $\text{ cm}^{-1}$ à 500 $\text{ cm}^{-1}$ . 124
Figure 64 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à
base de HMX : de 800 cm <sup>-1</sup> à 1200 cm <sup>-1</sup> 125
Figure 65 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux de formulations à
base de HMX : de 1200 $\text{ cm}^{-1}$ à 1700 $\text{cm}^{-1}$ . 125
Figure 66 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à
base de HMX : de 2800 cm <sup>-1</sup> à 3100 cm <sup>-1</sup> 126
Figure 67 - Courbes de DSC de cinq échantillons contenant de la nitrocellulose, du DNDA6 et
du HMX128

Figure 68 – Schéma structural des échantillons de poudres propulsives à base de nitrocellulose, de DNDA6 et de HMX élaborés par SFE : une matrice de nitrocellulose (en vert) et de plastifiant (en beige), la charge (en rouge) cristallisant au sein de la matrice. 129 Figure 69 – Schéma représentant le dispositif de tir et le remplissage du tube. 136 Figure 70 – Photographies de la décomposition d'une composition Nitrocellulose / DNDA5 / RDX avec une densité de 22% de la DTM (à gauche), de 37% de la DTM (au milieu) et de 50% de la DTM (à droite). Figure 71 – Photographies de la décomposition d'une composition Nitrocellulose / DNDA6 / RDX avec une densité de 21% de la DTM (à gauche), de 36% de la DTM (au milieu) et de 63% de la DTM (à droite). Figure 72 – Photographies de la décomposition d'une composition Nitrocellulose / Me-NENA / RDX avec une densité de 22% de la DTM (à gauche), de 32% de la DTM (au milieu) et de 55% de la DTM (à droite). Figure 73 – Photographies de la décomposition d'une composition Nitrocellulose / DNDA6 / HMX avec une densité de 16% de la DTM (à gauche), de 25% de la DTM (au milieu) et de 36% de la DTM (à droite). 140 Figure 74 – Progression du front de réaction en fonction du temps pour chaque tir ayant résulté en une réaction de la poudre propulsive. \_\_\_\_\_\_142 Figure 75 – Photographies d'un tube après tir, endommagé par la décomposition du relai mais contenant encore la poudre. 143 Figure 76 – Photographies de la chambre de tir (à gauche) et du dispositif de mise à feu (à droite).\_\_\_\_\_146 Figure 77 – Photographie du dispositif d'amorçage après une mise à feu raté montrant les restes imbrulés du grain de poudre GBTu 125 (jaune, au centre) n'avant pas entièrement brulé et de l'échantillon (blanc, dispersé). 148 Figure 78 – Evolution de la pression au sein de la chambre de tir en fonction du temps. 149 Figure 79 – Formule topologique de la nitrocellulose (R=H ou NO<sub>2</sub>).\_\_\_\_\_166 Figure 80 - Formules topologiques du DNDA5 (à gauche), du DNDA6 (au milieu) et du DNDA7 (à droite). 167 Figure 81 – Formule topologique des nitroxyethylnitramines (R= groupement Méthyle, Ethyle, Propyle ou Butyle). \_\_\_\_\_ 169 Figure 82 – Formule topologique du RDX. \_\_\_\_\_ 170 Figure 83 – Formule topologique du HMX. 171 Figure 84 - Mouton de choc pour la mesure de sensibilité au choc. 175

Figure 85 – Appareil de Julius-Peters pour la mesure de sensibilité à la friction.	176
Figure 86 – OZM Research ESD2008 pour la mesure de sensibilité à l'étincelle.	176

# Légendes des tableaux

Tableau 1 - Compositions propulsives à base de nitrocellulose (26), (27), (28).	15
Tableau 2 - Compositions propulsives LOVA	17
Tableau 3 - Récapitulatif des formulations de poudres propulsives commerciales les	plus
courantes	_52
Tableau 4 – Sensibilités thermiques et mécaniques du RDX, du HMX, du CL-20 et du F	OX-
7	56
Tableau 5 – Récapitulatif des formulations étudiées.	_57
Tableau 6 – Propriétés thermiques de sept solvants d'intérêt pour le procédé SFE.	_58
Tableau 7 - Taille moyenne des cristallites pour les cinq formulations de poudres obte	nues
par SFE, calculées par la formule de Scherrer.	74
Tableau 8 – Granulométrie des échantillons de poudres propulsives observés par MEB.	77
Tableau 9 - Température de décomposition de cinq formulations de poudre propulsiv	es et
influence du vieillissement.	84
Tableau 10 – Température de fusion du DNDA6 pour des échantillons de poudres propuls	sives
après vieillissement.	_ 85
Tableau 11 – Caractéristiques physicochimiques des composés DNDA5 et DNDA6.	95
Tableau 12 - Caractéristiques physicochimiques de quatre plastifiants de la famille	des
nitroxyéthylnitramines.	_95
Tableau 13 – Propriétés thermiques et réactives des trois plastifiants énergétiques.	_96
Tableau 14 – Récapitulatif des formulations étudiées.	97
Tableau 15 - Point de fusion du plastifiant pour dix formulations de poudres propulsiv	ves à
base de Me-NENA ou de DNDA5.	111
Tableau 16- Température de décomposition pour dix formulations de poudres propulsiv	ves à
base de Me-NENA ou de DNDA5.	112
Tableau 17 - Récapitulatif des formulations à base de HMX étudiées.	116
Tableau 18 - Température des températures de décomposition de formulations à bas	e de
HMX et comparaison avec les échantillons contenant du RDX.	128
Tableau 19 - Composition de la poudre propulsive LOVA NL008 de la société Eurenco,	pour
le lot utilisé	136
Tableau 20 - Vitesse de réaction, densite, porosité et densité relative à la densité maxi	male
suivant les compositions.	140
Tableau 21 – Valeurs de référence pour les tests de sensibilités.	151

Tableau 22 - Sensibilités des échantillons testés au choc, à la friction et la déc	harge
électrostatique (ESD).	_152
Tableau 23 – Caractéristique du DNDA5, du DNDA6 et du DNDA7.	_168
Tableau 24 – Caractéristiques des composés NENA.	_169
Tableau 25 – Propriétés du RDX et du HMX.	_171
Tableau 26 – Densités des quatre polymorphes du HMX.	171

Introduction générale

Les poudres propulsives sont des matériaux énergétiques composites communément utilisés dans la propulsion de fusées et de munitions grâce à leurs propriétés pyrotechniques. L'emploi de matières énergétiques s'accompagne naturellement de nombreuses questions de sécurité vis-à-vis de leur production, de leur stockage et de leur mise en œuvre. En réponse à ces problématiques, un pan de la pyrotechnie s'est construit autour du développement de poudres propulsives relativement insensibles, désignées par les appellations MURAT (pour *MUnitions à Risques ATtenués*) ou LOVA (pour *LOw Vulnerability Ammunition*) (1), (2).

La notion de sensibilité d'un matériau énergétique recouvre sa réponse à des stimuli mécaniques variés accidentels ou voulus tels que des chocs, des frottements ou des décharges électrostatiques, susceptibles de déclencher la réaction du matériau, avec des conséquences potentiellement désastreuses (3). Elle intègre aussi la stabilité thermique, la stabilité chimique, ainsi que la stabilité mécanique et structurale de la poudre pouvant être soumise à des températures extrêmes sur des périodes prolongées lors de son stockage. Cette dernière considération recouvre aussi l'aspect essentiel de la stabilité des performances en fonction de la température, c'est-à-dire de la fiabilité et de la répétabilité de la réaction de la poudre sur une gamme de température la plus étendue possible. Ces matériaux sont en effet amenés à être utilisés à des températures les plus extrêmes rencontrées sur Terre, aussi bien dans le froid des régions polaires que dans la chaleur des zones tropicales.

Afin d'obtenir ces poudres à sensibilités réduites, deux principes sont exploités. Le premier d'entre eux est l'emploi de matières premières relativement insensibles, ainsi que l'utilisation de plastifiants capables de renforcer la stabilité de la poudre sans impacter ses performances énergétiques.

Le second axe d'amélioration est la réduction de la granulométrie de ces poudres. La réduction de la taille des particules permet en général de diminuer leur sensibilité à des stimuli mécaniques (4). De plus, en diminuant le nombre et les dimensions des défauts et des impuretés chimiques ou structurales susceptibles d'agir comme catalyseurs de la réaction de décomposition, l'élaboration de matériaux nanocomposites homogènes à très petite échelle, favorise la fiabilité et la stabilité des poudres.

Cette thèse propose, pour la première fois, de compléter les travaux de recherche effectués sur ces deux axes principaux en étudiant la nanostructuration, par le procédé de Spray Flash Evaporation (SFE) récemment inventé et développé au laboratoire NS3E (5), de poudres propulsives formulées à partir de matériaux offrant des propriétés de performances et de

stabilités élevées. L'objectif de cette approche est l'élaboration de poudres propulsives nanométriques, insensibles et fiables à travers une large gamme de température.

Cette étude comporte donc deux volets. L'un est centré sur le procédé utilisé et possède une vocation principalement applicative et pratique. L'autre est axé sur les formulations employées et la compréhension fondamentale des mécanismes chimiques et physiques d'interaction entre les différents constituants des poudres composites élaborées et à l'origine des propriétés recherchées.

D'un point de vue applicatif, cette thèse a pour objectifs :

- L'application du procédé de Spray Evaporation Flash, jusqu'alors appliqué à des compositions au plus binaires, aux poudres propulsives, ceci étant l'occasion d'étudier l'applicabilité de cette technique à des compositions ternaires mettant en œuvre des matériaux aux caractéristiques dimensionnelles disparates (tels qu'un polymère et une molécule de faible masse molaire),
- L'adaptation et l'extension de ce procédé à diverses formulations, dans l'optique d'approfondir la compréhension pratique et le savoir-faire disponible sur cette technique afin d'y apporter les perfectionnements et les optimisations possibles,
- La caractérisation de poudres propulsives nanométriques, de leurs effets et de leurs spécificités par rapport à des poudres de granulométrie plus grossière, y compris par le développement de techniques d'analyses adaptées.

Dans un aspect de recherche fondamentale, ces travaux visent à :

 Étudier les effets des divers composants de ces poudres sur les propriétés du mélange, notamment concernant les interactions intermoléculaires et les mécanismes de plastification,  Analyser l'effet d'un procédé d'élaboration possédant une cinétique extrêmement rapide sur les caractéristiques de matériaux énergétiques, en particulier au regard de leur cristallisation et de leur stabilité dans le temps,

Pour répondre à ces objectifs, le présent manuscrit traitera de ces thèmes selon l'organisation suivante :

Le chapitre 1 présente une étude bibliographique qui porte sur le contexte de ces travaux de thèse. Y sont expliquées les notions-clés de pyrotechnie permettant l'étude des matériaux énergétiques, adjointes d'un état de l'art sur les moyens employés pour l'élaboration des poudres propulsives à sensibilité réduite. Ceci inclut dans un premier temps une présentation des compositions de poudres propulsives à l'étude. Ce chapitre détaille ensuite l'intérêt des nanomatériaux énergétiques et les différentes techniques existantes permettant de les élaborer, ainsi que les raisons ayant amenées à choisir d'utiliser le procédé de Spray Flash Evaporation (SFE).

Le **chapitre 2** décrit l'élaboration de poudres propulsives par le procédé SFE. La description technique du procédé ainsi que le choix des paramètres et des matériaux y sont traités. La caractérisation chimique et structurale des premiers échantillons est présentée, notamment centrée sur la plastification de la nitrocellulose et ses mécanismes. Différentes analyses de granulométrie sont présentées, visant à déterminer la taille des particules obtenues ainsi que la technique d'analyse la plus adaptée à ces échantillons.

Le **chapitre 3** est consacré à l'élaboration et la caractérisation de formulations alternatives à celles déjà étudiées, à la fois pour répondre à des manquements perçus lors des analyses précédentes et pour étendre l'étude du procédé à des matériaux et des structures nanocomposites plus complexes à mettre en œuvre.

Le **chapitre 4** détaille la caractérisation pyrotechnique des poudres propulsives élaborées au cours de ces travaux. Cette étude se concentre sur les poudres contenant les plus grandes concentrations en charge parmi celles élaborées, celles-ci étant les plus similaires aux compositions LOVA commerciales. L'influence de la composition et de la taille des particules sur la sensibilité et les performances de combustion des poudres est étudiée. La problématique de l'allumage des matériaux énergétiques insensible est abordée.

La **conclusion** générale récapitule l'ensemble des résultats obtenus lors de cette thèse, et détaille les perspectives de recherches ouvertes par ces avancées.

Les **annexes** rappellent et décrivent les matériaux et les méthodes utilisés au cours de ces travaux, ainsi que les abréviations et les acronymes employés dans ce manuscrit.

## Références

1. Direction Générale de l'Armement. *Instruction dga/ipe n° 260*. juillet 1993.

2. North Atlantic Treaty Organization. *Nato standardization agreement (stanag) on the policy for introduction and assessment of insensitive ammunitions*. 1998. 4439.

3. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. Explosives. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007, pp. 131-132.

4. Armstrong, R. W., Ammon, H.L., Elban, W.L et Tsai, D.H. Investigation of hot spot characteristics in energetic crystals. *Thermochimica Acta*. 2002, Vol. 384, pp. 303–313.

5. Spitzer, D., Risse, B., Schnell, F., Pichot, V., Klaumünzer, M. et Schaefer, M. R. Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications. *Scientific Reports*. 2014, Vol. 4, 6575.

# Chapitre 1

**Poudres propulsives et nanotechnologies** 

### 1.1 Introduction aux poudres propulsives

La pyrotechnie a pendant longtemps été un domaine restreint, marqué principalement par les expérimentations sur des compositions incendiaires telles que le feu grégeois ainsi que par la découverte de la poudre noire au milieu du huitième siècle. Ce n'est qu'un millénaire plus tard, avec l'apparition de la chimie en tant que science empirique, que le domaine de la pyrotechnie prendra réellement son essor. La découverte de la nitrocellulose au dix-huitième siècle (1), (2), (3) suivie de celles d'explosifs puissants comme le trinitrotoluène (TNT) (4) ou le tétranitrate de pentaérythritol (PETN) (5), introduisent de nouvelles applications. Des compositions aux propriétés contrôlées pour des applications définies voient le jour, telles que des charges explosives performantes pour le forage (6), des matériaux à la combustion modérée pour la propulsion d'objets (7) ou enfin des compositions peu énergétiques spécialisées dans la production de lumière (8) ou de fumée (9).

La diversification des matériaux pour la pyrotechnie a appelé à scinder le terme « explosifs » en trois catégories : les explosifs, les poudres propulsives et les compositions pyrotechniques. L'ensemble de ces produits est regroupé sous l'appellation de matériaux énergétiques.

#### 1.1.1 Définitions des matériaux énergétiques

La littérature décrit les matériaux énergétiques de différentes manières :

- Une substance utilisée dans l'objectif de produire un effet pratique au travers d'une explosion ; elle-même définie comme l'expansion soudaine de gaz dans un volume nettement supérieur à celui d'origine, accompagnée de la production d'effets mécaniques violents (10).
- Une substance qui, exposée à un stimulus approprié, libère une grande quantité de chaleur et de pression au travers d'une réaction de décomposition exothermique et autoalimentée (11).
- Une substance solide ou liquide, pure ou mélangée à d'autres, qui se trouve dans un état métastable et est capable pour cette raison de subir une réaction chimique rapide sans la participation de réactifs extérieurs comme l'oxygène atmosphérique (12).

Au travers de ces définitions, il est possible d'identifier trois caractéristiques majeures des matériaux énergétiques : la quantité d'énergie emmagasinée dans la matière via sa structure

chimique, la vitesse de la réaction de décomposition et enfin, les quantités d'énergie et de produits gazeux libérées lors de la combustion. C'est donc la violence et l'intensité de cette décomposition qui permettent de différencier les matériaux énergétiques, par rapport aux combustibles ordinaires mais aussi entre eux.

#### 1.1.2 Classification des matériaux énergétiques

De nombreux systèmes ont été proposés pour catégoriser les matériaux énergétiques, que ce soit selon leurs propriétés, leurs applications, leurs compositions chimiques ou les procédés nécessaires à leur production. La plupart de ces systèmes présentent un intérêt restreint, étant plus souvent pensés pour encadrer le travail du législateur ou de l'ingénieur de production que celui du scientifique. La classification la plus générale et communément applicable se base sur le régime de décomposition d'un matériau comme facteur discriminant, cette dernière influence directement les effets et les applications de la substance.

Il est possible de distinguer trois régimes différents pour la réaction de décomposition d'un matériau énergétique : la détonation, la déflagration et la combustion.

Une **détonation** se caractérise par une vitesse de réaction supérieure à celle du son dans le matériau et le couplage de la réaction chimique à une onde de choc. La réaction est propagée par l'intense gradient de température et de pression formé au niveau du front de réaction et les produits de décomposition, majoritairement gazeux, se déplacent dans le même sens que celui-ci. Ceci crée une zone de surpression au niveau du front de réaction, suivie d'une zone de dépression. L'onde de choc ainsi formée s'accompagne d'un « effet brisant » extrêmement violent, causant la dégradation ou la destruction des objets situés dans la zone d'effet. Les matériaux à l'origine de ce type de phénomène sont classifiés comme **explosifs** (12).

Il est plus difficile de définir une déflagration et une combustion. Dans les deux cas, la réaction de décomposition est plus lente que la vitesse du son dans le matériau. Elle est propagée à l'aide de la chaleur libérée par la réaction et le flux des produits de décomposition est dirigé dans le sens opposé du front de réaction. La distinction majeure entre les deux régimes se situe au niveau de la vitesse de décomposition :

- Une déflagration est suffisamment rapide pour que le flux des produits (gazeux) de réaction crée un effet de souffle (parfois appelé « effet fusant »). Cet effet mécanique génère une poussée suffisante pour mettre en mouvement un objet et les matériaux exploitant ce phénomène sont nommés **poudres propulsives** ou propergol (7).
- A l'inverse, une combustion est suffisamment lente pour ne produire aucun effet de souffle notable. Une telle réaction est employée pour générer de la chaleur, du bruit, de la fumée ou du son et les matériaux destinés à ces usages sont appelé compositions pyrotechniques (9).

Ces trois régimes de décomposition et les trois catégories de matériaux qui leur sont associées offrent ainsi une première description d'une composition énergétique, décrivant dans les grandes lignes ses propriétés, ses effets et ses applications. Le régime de décomposition n'est toutefois pas une propriété fixe de la matière : il dépend de paramètres situationnels ou de contexte tels que la méthode de mise à feu ou l'état du matériau. La description des propriétés réactives d'un matériau énergétique nécessite de prendre en compte d'autres données telles que sa stabilité thermique, sa sensibilité ou sa balance en oxygène.

#### 1.1.3 Performance et sécurité pyrotechnique

L'initiation de la décomposition d'un matériau énergétique se fait au travers du phénomène de point chaud. Un point chaud est une zone du matériau qui, suite à un stimulus, possède une température considérablement plus élevée que celle du reste de la matière ou du matériau. Ce phénomène peut provenir du type d'excitation, par exemple une impulsion LASER n'échauffant que la surface autour du point visé, ou d'inhomogénéités du matériau lui-même qui concentrent les contraintes en un point, comme le cisaillement du matériau aux joints de grains ou la compression adiabatique d'une inclusion d'air (13). Si cet échauffement localisé amène la matière au-dessus d'une température seuil, la réaction de décomposition s'amorce autour du point chaud avant de se propager au reste de la matière. Dès lors, il est important de considérer les propriétés thermiques et les propriétés de résistance mécanique d'un matériau énergétique.

#### Stabilité thermique

La décomposition des matériaux énergétiques est un phénomène directement lié à la température de la matière. Chaque substance possède une température de décomposition à partir de laquelle la réaction de décomposition s'amorce spontanément. Toutefois, une exposition prolongée à des températures hautes mais encore inférieures à ce seuil peut suffire à enclencher un début de décomposition qui, suivant les cas, peut se transmettre au reste de la matière et initier une réaction violente.

A l'inverse, des températures basses peuvent affecter la structure d'un matériau, soit au travers d'un changement de phase cristalline ou d'un changement d'état. Les propriétés pyrotechniques de la matière étant directement liées à sa morphologie, ceci peut avoir des conséquences graves.

Dans le cadre d'applications militaires, il est considéré qu'un matériau énergétique doit supporter des températures allant de -50 °C à +70 °C, ceci correspondant aux écarts de températures rencontrés sur les différents théâtres d'opération possibles (14), (15).

#### Sensibilité

Dans le cadre de la pyrotechnie, le terme de sensibilité décrit les valeurs seuil de résistance ou de comportement d'un matériau vis-à-vis de quatre types de stimuli :

- L'impact causé par une chute,
- La **friction**, que ce soit du matériau sur lui-même (dans le cadre d'une poudre en grains, par exemple) ou avec un élément étranger,
- La décharge électrostatique, particulièrement celle provoquée par l'électricité statique générée par le corps humain, en contact avec le matériau énergétique considéré,
- L'onde de choc d'une détonation proche.

Suivant la méthode utilisée pour déterminer ces valeurs (dépendante des normes locales), la sensibilité peut correspondre au seuil en dessous duquel le matériau ne réagit pas, à la valeur à laquelle la probabilité de réaction est de 50% ou à la probabilité de décomposition pour une valeur référence. En Europe, la première de ces méthodes est généralement préférée. Les tests

permettant de déterminer ces sensibilités sont décrits dans l'annexe A.

#### Balance en oxygène

Comparée à une combustion classique, la décomposition d'un matériau énergétique possède généralement une cinétique extrêmement rapide, ce qui réduit ou élimine complétement la participation de l'oxygène ambiant dans la réaction. Dès lors, la quantité d'oxygène contenu de façon intrinsèque dans le matériau est une donnée cruciale qui influe à la fois sur les performances attendues, et sur la nature des produits de décomposition.

La balance en oxygène représente la quantité d'oxygène libérée lors de la réaction de décomposition par la conversion complète de la matière énergétique en molécules de faible masse telles que CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>0, SO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16). Elle est exprimée sous la forme d'un pourcentage massique. Si la quantité d'oxygène contenu dans le matériau est inférieure à celle nécessaire pour compléter la réaction d'oxydation, la balance en oxygène est négative et correspond alors à la quantité d'oxygène en carence. Pour une molécule de formule  $C_aH_bN_cO_d$  et de masse moléculaire M, la balance en oxygène (exprimée en %) est calculée selon la formule suivante :

$$OB = \frac{1600 * \left(d - 2 * a - \frac{b}{2}\right)}{M}$$

Une valeur positive met en évidence une déficience en matière combustible et donc une perte de performance par rapport à la valeur idéale de 0%. A l'inverse, une balance en oxygène négative indique que l'oxygène intrinsèque à la molécule est insuffisant pour assurer une oxydation complète, ce qui modifie la nature des produits de réaction.

Ceci a une influence majeure sur les effets et les applications d'un matériau énergétique. Par exemple, l'émission de particules solides sous forme de fumée est essentielle au bon fonctionnement d'une composition pyrotechnique fumigène mais représente une perte sèche de performances pour une poudre propulsive, dont l'efficacité dépend entièrement de la poussée générée par la formation de produits gazeux. Pour les poudres propulsives, le volume de gaz libéré pour une masse donnée de poudre est donc un point de comparaison notable.

#### 1.1.4 Critères d'évaluation des poudres propulsives

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'intérêt s'est porté principalement sur l'étude des poudres propulsives. A titre de rappel, ces matériaux sont définis par leur vitesse de déflagration, inférieure au seuil nécessaire à la création d'une onde de choc mais suffisante pour produire un effet de souffle et donc de poussée.

Le respect de cet intervalle de performance se doit d'être absolu : la combustion trop lente ou la détonation d'une poudre propulsive s'accompagne de la dégradation du matériel de mise à feu et de risques inacceptables pour les opérateurs.

Dans un deuxième temps, la fiabilité d'une poudre propulsive implique nécessairement une résistance et une constance lors de sa mise en œuvre sur le terrain, c'est-à-dire la meilleure stabilité possible lorsque la poudre propulsive est soumise à des températures différentes ou des sollicitations mécaniques intenses.

Pour répondre à ces besoins, la composition des poudres propulsives inclut divers matériaux dont les spécificités ont fortement évoluées avec le temps.

#### 1.1.5 Histoire du développement des poudres propulsives

#### Poudre noire

Les premiers développements dans le domaine de la propulsion pyrotechnique ont commencé avec la poudre noire, un mélange de charbon, de soufre et de salpêtre. Elle fut découverte en Chine, où elle est référencée pour la première fois dans le *Zhenyuan Miaodao Yaolue*, un écrit daté d'environ 850 après J.C. (17). Toutefois, la première mention d'une composition exacte n'apparaît à l'écrit qu'en 1044 dans le *Wujing Zongyao* ("Recueil des Techniques Militaires Essentielles"), un état de l'art militaire qui mentionne une formulation contenant (18) :

- 23,0% à 25,2% de charbon,
- 19,4% à 26,5% de soufre,
- 55,4% à 55,5% de salpêtre.

La poudre noire est documentée en Europe pour la première fois en 1267 avec les travaux du moine anglais Roger Bacon. Dans son traité *Opus Majus* ("*Grand Ouvrage*"), ce dernier décrit l'usage pour la préparation de pétards d'une composition (19) contenant :

- 31,25% de charbon,
- 31,25% de soufre,
- 37,5% de salpêtre.

L'application, en Europe, de la poudre noire aux armes à feu ne se fera que quelques décennies plus tard, le procédé apparaissant dans des récits de bataille dès 1320. La composition de la poudre noire évoluera régulièrement au cours des siècles suivants avant de se stabiliser, pour une formulation à usage militaire, à un rapport optimal (20) de :

- 15% de charbon,
- 10% de soufre,
- 75% de salpêtre.

Bien que largement obsolète aujourd'hui d'un point de vue militaire, la poudre noire est toujours utilisée dans certaines applications civiles en tant qu'amorce, comme fumigène ou pour des opérations de forage. Elle présente l'avantage de brûler relativement lentement à une vitesse d'environ 500 m/s, sans risque de détonation dans des conditions d'opération normales (20). Toutefois, la poudre noire est aisément amorcée par un choc, un frottement ou une étincelle. Elle est aussi très sensible à l'humidité, ce qui rend sa mise à feu difficile en l'absence de précautions d'emploi particulières. Elle a enfin la propriété de se décomposer en produisant de grandes quantités de fumée, principalement sous la forme de fines particules solides qui représentent environ 56% de la masse des produits de réaction (19). Cette dernière particularité réduit considérablement la poussée générée par la poudre et accélère l'usure des tubes des canons.

#### Poudres sans fumée

Les problèmes liés à l'utilisation de la poudre noire comme méthode de propulsion sont résolus par l'invention de la première poudre sans fumée stable par Paul Vieille en 1884 (21). Cette composition à base de nitrocellulose remplace dès lors la poudre noire dans la quasitotalité des applications militaires. Outre la nitrocellulose, les composants récurrents en sont la nitroglycérine, la nitroguanidine et le dinitrate de diéthylèneglycol, ainsi que des stabilisants comme l'éthyle centralite ou des additifs lubrifiants comme le graphite. Selon le nombre d'espèces énergétiques employées, une poudre sans fumée est désignée comme poudre à simple, double ou triple base (7). Des exemples de formulations militaires sont fournis dans le Tableau 1.

Ces poudres propulsives souffrent toutefois de problèmes persistants de performance et de stabilité. En particulier, la nitroglycérine possède des inconvénients majeurs en terme de sensibilité au choc avec un seuil de 0,2 J (22) mais aussi de stabilité thermique (23) (fusion à 13,5 °C et ébullition à 125 °C) et de stabilité chimique. Sur ce dernier point, la nitroglycérine (24) comme la nitrocellulose (25) ont été remarquées pour leur tendance à se décomposer de manière exothermique et auto-catalytique en présence d'acides. Ces défauts complexifient sensiblement la production, le stockage, l'entretien et l'utilisation de ces poudres et des munitions qui les contiennent, ce qui a poussé la recherche en la matière à s'orienter vers des compositions moins sensibles.

Doudro propulsivo	M1	MA	M3OA2	M9	M30	JA2	PAP
Poudre propuisive	IVIII	1014					7993
Nitrocellulose	83,11	88,00	27,00	57,75	28,00	59,50	88,00
Nitroglycérine	0	0	22,50	40,00	22,50	14,90	0
Nitroguanidine	0	0	46,25	0	47,70	0	0
Dinitrotoluène	9,77	7,82	0	0	0	0	0
Dibutylphtalate et	5.07	2.02	0	0	0	0	0
diphénylamine	3,87	2,95	0	0	0	0	0
Ethyl Centralite	0	0	1,50	0,75	1,50	0,70	1,00
Nitrate de potassium	0	0	2,75	1,50	0	0	1,00
Cryolite	0	0	0	0	0,30	0	0
Dinitrate de	0	0	0	0	0	24.90	0
diéthylèneglycol	0	0	0	U	U	24,00	U
Oxyde de magnésium	0	0	0	0	0	0,05	0
Graphite	0	0	0	0	0	0,05	0
Acétyl citrate de	0	0	0	0	0	0	10.00
triéthyle	0	U	V	U	U	V	10,00
Autres	1,25	1,25	0	0	0	0	0

Tableau 1 - Compositions propulsives à base de nitrocellulose (26), (27), (28).

#### Poudres LOVA

La sensibilité des munitions à base de poudres sans fumée est un sujet récurrent en matière de sécurité pyrotechnique : 507 explosions imprévues ont été recensées à travers le monde entre 1979 à 2013 sur des sites de stockage de munitions (29). Sur les 380 cas où les causes de l'incident ont été identifiées :

- 14,0% sont dus à la détérioration des munitions avec le temps,
- 12,9% sont la conséquence de dégâts mécaniques ayant entraîné la mise à feu,
- 8,9% sont liés à des conditions climatiques extrêmes.

Ceci correspond à 136 incidents (plus d'un tiers des cas élucidés) mettant en cause de manière directe les stabilités chimique, thermique, mécanique ou électrique des munitions stockées.

Il est dès lors compréhensible que la recherche en matière de stabilité des munitions soit une priorité pour les acteurs de la Défense. En France, ceci est représenté et encadré par l'accord de normalisation OTAN n°4439 (paru en 1998 puis mis à jour en 2009) (15) et par la doctrine MURAT (MUnitions à Risques ATtenués), formulée en 1993 (14) puis étoffée au début des années 2010 (30), (31), (32). Ces documents détaillent les spécifications attendues de munitions à sensibilités réduites, ainsi que leur usage au sein des forces armées, en vue :

- d'améliorer la survivabilité des personnels ainsi que celle des systèmes d'armement,
- de réduire les risques et les frais associés au stockage, à la manutention et au transport de munitions,
- et de maintenir les performances au niveau requis par les forces armées.

Pour atteindre ces objectifs, la recherche dans le domaine s'est orientée vers des compositions, dites LOVA pour « *LOw Vulnerability Ammunition* » (voir Tableau 2), à base de composants à la fois plus stables et plus performants que ceux employés jusqu'alors (33). Ces composants peuvent être distingués en trois catégories : les liants, les plastifiants et les charges.

Poudre LOVA	XM39 (27)	Kumari (34)	Sanghavi (35)
Nitrocellulose	4,00	10,00	10,00 - 15,00
RDX et HMX	76,00	75,00	70,00 - 75,00
Acétate de cellulose	0	0	8,50
Acétate butyrate de cellulose	12,00	0	0
Acétyl citrate de triéthyle	7,60	0	0
Tetraazido malonate et Tetraazido glutarate	0	6,00	0
Glycidyl azide polymer	0	0	6,00
Ethyle Centralite	0,40	0	0
Carbamite	0	0	0,50
Nitrate de potassium	1,00	1,00	2,75
Noir de carbone	0	1,00	1,00

Tableau 2 - Compositions propulsives LOVA.

Le liant est un polymère dont le rôle est d'assurer la cohésion et la résistance mécanique à la poudre. Le polymère inerte le plus couramment utilisé est le HTPB (*hydroxy terminated polybutadiene*) (36) mais, de façon à conserver les meilleures performances pyrotechniques possibles, il est souhaitable de remplacer les liants inertes par un polymère énergétique. Il s'agit alors le plus souvent de nitrocellulose (37), qui présente l'avantage d'être peu chère et très facile d'accès. L'alternative la plus probable à la nitrocellulose est le *Glycidyl Azide Polymer* (GAP) (38), (39), (40), (36), (41), (42), (43), qui offre une nette amélioration des performances pyrotechniques tout en étant sensiblement plus stable. D'autres liants énergétiques à l'étude sont le *nitrate de polyglycidyle* (GLYN) (39), (36), (43), (44), le *polynitropolyphenylene* (PNP) (39) ainsi que les copolymères à base de *3,3-bis-(azidomethyl)oxetane* (BAMO), *3-nitratomethyl-3-methyl oxetane* (NIMMO) et *3-azidomethyl-3-methyl oxetane* (AMMO) (38), (41), (42), (43).

Les plastifiants ont pour rôle de gélatiniser le liant, ce qui facilite la mise en forme de la poudre, et permet d'améliorer les stabilités mécanique, chimique et thermique du matériau. La

matrice créée par le liant et le plastifiant a aussi pour effet d'empêcher la transition de la déflagration vers la détonation lors de la mise à feu de la poudre (7), lui permettant ainsi d'assurer son rôle de propulsion. De nombreux plastifiants conventionnels sont utilisés, comme l'acétate de polyvinyle (45), dans le cas des liants, il est préférable d'utiliser des plastifiants énergétiques afin de maximiser les performances de la poudre. De nombreux composés sont à l'étude pour remplir ces fonctions, à commencer par les esters de nitrate comme le *trinitrate de triméthyloléthane* (TMETN), le *dinitrate de triéthylène glycol* (TEGDN), le *dinitrate d'éthylène glycol* (EGDN) ou le trinitrate de butanetriol (BTTN) (36), (46). Les méthylène dinitramine linéaires (DNDA) (40), (47), (48), le *2,2-dinitro-1,3-bis-nitrooxy-propane* (NPN) (49) ainsi que les *nitroxyéthyle nitramines* (NENA) (36), (50), (51), (52) ont aussi été utilisés pour leurs propriétés plastifiantes. Enfin, le GAP a aussi été employé en tant que plastifiant de la nitrocellulose (35), à la condition que le degré de polymérisation soit suffisamment faible (moins de 500 monomères par chaîne polymérique) pour donner à la molécule la mobilité nécessaire pour pénétrer les fibres de nitrocellulose et interagir avec elles.

La charge est un explosif relativement insensible appelé à fournir la majeure partie de son énergie de décomposition à la poudre. L'usage en tant que charge de la *cyclotrimethylènetrinitramine* (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, aussi appelé RDX, Hexogène ou Cyclonite) permet de remplacer les matériaux utilisés jusqu'alors par un composé plus stable à la fois mécaniquement et thermiquement. En effet, son seuil de sensibilité au choc est de 5,6 J (53), sa température de fusion se situe à 205 °C et sa température de décomposition à 217 °C (54). Il permet aussi d'améliorer les performances de la poudre, puisque le RDX libère une plus grande quantité de gaz de décomposition (903 L/kg) que la nitroglycérine (716 L/kg) ou la nitrocellulose (871 L/kg) (55), ce qui augmente la poussée générée pour une même masse de poudre. Il est à noter que le RDX est amené à être remplacé par des charges plus performantes et plus stables, mais pour l'heure notablement plus coûteuses à produire, comme la *cyclotetramethylèneteranitramine* (HMX, C4H<sub>8</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>) (56), l'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>) (57) ou le 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) (58).

La présence en faibles quantités d'additifs spécifiques est aussi à noter. Il s'agit souvent de stabilisants comme la 1,3-diéthyl-1,3-diphénylurée (Centralite I), la 1,1-diphényl-3-méthylurée (Akardite II) ou la diphénylamine (DPA), qui préviennent la dégradation de la poudre en neutralisant l'acidité ou l'humidité résiduelle (7), (59), (49). Le noir de carbone est

parfois utilisé comme lubrifiant, facilitant les étapes de production, de remplissage, de conditionnement et de mise en forme documentées ci-après.

#### 1.1.6 Méthodes de production

La production des poudres propulsives actuelles suit une méthode générale dont les détails sont ajustés pour correspondre aux matériaux mis en œuvre (voir Figure 1). Steinberger et Drechsel (60) décrivent un procédé général en cinq étapes :

- La première étape est le mélange des composants par malaxage, en présence d'alcool ou d'acétone pour mouiller la poudre. Cette étape a une utilité triple: tout d'abord, elle assure la répartition homogène des composants dans la poudre. Ensuite, l'énergie mécanique déployée par le malaxeur permet de séparer les fibres de nitrocellulose, qui resteraient autrement inaccessibles au plastifiant. Enfin, la chaleur et la présence de solvant facilitent le processus de plastification de la nitrocellulose.
- Il s'ensuit une étape de laminage et de calandrage de la pâte obtenue afin de parfaire l'homogénéisation du mélange et le mettre en forme pour la suite du procédé.
- La pâte est extrudée puis découpée pour obtenir des granules correspondant à la géométrie désirée par le fabriquant.
- Les granules ainsi obtenues sont ensuite séchées à l'étuve pour évaporer le solvant résiduel.
- Enfin, les granules sont apprêtées avec un enduit de graphite dans le but de limiter l'accumulation de charges électrostatiques lors des opérations de manutention à venir. Une fois les granules prêtes, différents lots sont mélangés ensemble pour harmoniser d'éventuelles variations entre lots et assurer la reproductibilité du procédé.

La majeure partie des poudres propulsives sont manufacturées selon le même principe, qu'il s'agisse de poudres sans fumée traditionnelles (61) ou LOVA (62), bien qu'il soit nécessaire d'adapter le procédé aux matériaux. Certains polymères comme le GAP nécessitent l'ajout d'un agent durcisseur pendant le malaxage (33), tandis que des produits particulièrement instables comme la nitroglycérine demandent de travailler en présence importante de solvant. Toutefois, dans le cas spécifique des mélanges nitrocellulose/nitroglycérine, la société Dott. Mariano Pravisani & C. décrit une méthode de mélange alternative (63). La nitrocellulose est

broyée en présence d'eau pour former une pulpe. La nitroglycérine est alors injectée dans l'émulsion aqueuse lors d'une étape d'imprégnation et de gélatinisation. Une fois l'imbibition complète, la suspension est centrifugée pour ne garder qu'une pâte de nitrocellulose plastifiée par la nitroglycérine. Ce matériau est alors prêt pour les opérations déjà mentionnées de séchage et de mise en forme.



Figure 1 – Illustrations des trois étapes principales du procédé classique de production d'une poudre propulsive : malaxage du mélange contenant les différents ingrédients de la poudre propulsive, laminage/calandrage puis extrusion.

Il convient de préciser que les procédés décrits ci-dessus concernent principalement la production de poudres propulsives utilisées dans les munitions. La préparation de propergols solides pour fusée fait intervenir des matériaux et une étape de mélange semblables aux procédés documentés précédemment mais emploient des étapes de mise en forme différentes pour s'accommoder de la nature du projectile (64). La pâte obtenue par mélange est directement coulée dans le moteur de la fusée, qui sert alors de moule. L'ensemble est ensuite séché et recuit au four puis usiné pour obtenir la géométrie souhaitée.
## 1.1.7 Limites de l'innovation

Les procédés industriels de production de poudres propulsives ont peu évolués depuis l'invention de la poudre sans fumée, la plupart des innovations dans le domaine se concentrant sur des questions de sécurité et de rendement. Comme il a pu être remarqué au cours des paragraphes précédents, la recherche de performances améliorées s'est surtout effectuée par le biais de nouveaux matériaux et de nouvelles compositions. Toutefois, ceux-ci ne suffisent plus à assurer des progrès majeurs dans le domaine. La plupart des composés étudiés récemment ne proposent que des améliorations modestes par rapport aux formulations actuelles, sans commune mesure avec les ruptures opérées par l'emploi de la nitrocellulose puis des compositions LOVA. Il se pose la question économique du prix lié à ces nouveaux matériaux, souvent le fruit d'une chimie complexe. Ceci fait que les matériaux les plus utilisés aujourd'hui sont ceux qui formaient déjà la base de l'industrie pyrotechnique au début du siècle dernier.

Pour répondre à ce défi, une autre voie de recherche s'est développée, visant à modifier les procédés de production eux-mêmes pour garantir des poudres à la structure à la fois plus fine et plus stable. Ces nouvelles techniques reposent sur l'essor des nanotechnologies et, plus précisément, des méthodes de préparation de nanoparticules.

## 1.2 Nanotechnologie et balistique

Les techniques de nanostructuration ont un champ d'application large en pyrotechnie, puisque les performances d'une formulation sont largement dépendantes de son état physique. Au travers de la réduction de la taille des particules et via l'optimisation du conditionnement, il est possible de produire des effets notables sur le comportement de la poudre au niveau de son allumage et de sa combustion.

## 1.2.1 Propriétés des nanomatériaux énergétiques

## Influence sur la stabilité

La nanostructuration d'un matériau énergétique a des effets majeurs sur sa stabilité sous l'effet de différents stimuli. Lorsque la taille de particule d'un matériau énergétique est réduite, la quantité et la taille des défauts intra-particules diminuent. En conséquence, la formation de points chauds sous l'effet de contraintes extérieures est rendue plus difficile et la stabilité de la matière s'en trouve améliorée (65), (66). Liu (67) montre que le HMX perd sa sensibilité au choc par nanostructuration, bien que la réponse à la friction devienne plus intense. D'après les études de Wuillaume *et al.* (68) et qui portent sur un composite de nitrate d'ammonium, de phloroglucinol et de nitrophloroglucinol, la sensibilité à la friction du mélange nanostructuré diminue sensiblement par rapport à la même composition micrométrique, sans que la réponse au choc ne soit affectée. A l'inverse, les travaux de Redner *et al.* (69) décrivent des échantillons de nano-RDX obtenus par broyage ou par RESS (*Rapid Expansion of Supercritical Solutions*) dont la sensibilité au choc est moindre que celle de la matière micrométrique, alors que leurs sensibilités à la friction et à l'étincelle restent inchangées. Selon Li et Brill, la sensibilité à la friction du CL-20 est réduite sous la forme de composites nanométriques (70).

En contrepartie, la stabilité thermique des nanomatériaux énergétiques est amoindrie à cause de leur taille réduite, qui a pour effet d'augmenter l'énergie de surface de chaque particule. Ceci est visible par une diminution de la température de décomposition observable sur les explosifs nanométriques. Ainsi, Huang *et al.* (71), ont pu remarquer un décalage vers les valeurs basses du pic de décomposition du FOX-7. De même, Pei *et al.* (72), ont pu montrer que le nano-HMX se décomposait à une température inférieure de 6 °C à celle du micro-HMX. Un décalage similaire de 10 °C a été mis en évidence sur le TATB par les travaux de Yang *et al.* (73).

## Influence sur les performances

La réduction de taille d'un matériau énergétique a également des effets notables sur ses performances pyrotechniques, en termes de vitesse de décomposition et de facilité de mise à feu.

Les combustions de deux poudres de RDX non tassées, l'une d'une taille de particules moyenne de 50 nm et l'autre de 50  $\mu$ m, ont été analysées par Pivkina *et al.* (74). Ces expériences montrent que la poudre nanométrique atteint des vitesses de combustion deux fois supérieures à celles de la poudre micrométrique. Huang *et al.* (75), expliquent ce phénomène par la surface spécifique plus élevée des nanoparticules, facilitant la réaction de décomposition et le transfert d'énergie nécessaire à sa propagation. Cette interprétation est corroborée par les observations de Berner, Zarko et Talawar (76).

Concernant la réactivité des nanomatériaux, Stepanov (77) a étudié la réactivité de particules de RDX d'un diamètre moyen de 500 nm obtenues par la technique de cristallisation par expansion rapide dans un solvant supercritique («Rapid Expansion in Supercritical Solvents», ou «RESS») et a montré que leur diamètre critique (l'épaisseur ou le diamètre nécessaire pour un explosif pour pouvoir soutenir une détonation stable d'un bout à l'autre de l'échantillon) est moitié moindre que celui d'un RDX commercial d'une taille moyenne de particules de 5 µm. Ceci facilite fortement la mise en œuvre de ces compositions en permettant de miniaturiser les systèmes et d'employer des masses réduites de matière pour un résultat équivalent.

#### Influence sur la mise en forme

L'emploi de nanomatériaux présente des avantages supplémentaires pour le produit fini, concernant les paramètres de mise en forme et de tenue mécanique. Pichot *et al.* (78) montrent que des échantillons d'hexolite, composés pour 60% de RDX et 40% de TNT, répondent mieux à la compression lorsque la taille des particules diminue. Bien que la densité du matériau fin (50 nm à 300 nm de diamètre) ne soit que légèrement supérieure à celle de l'hexolite microstructurée (5  $\mu$ m à 100  $\mu$ m), l'homogénéité des échantillons est nettement améliorée, avec des variations de densité quasiment nulles sur les charges nanostructurées. Ces dernières présentent également une meilleure cohésion. L'obtention par compression d'un échantillon possédant une porosité fermée requiert l'application d'une pression de 220 MPa

pour la matière microstructurée et seulement 100 MPa pour une poudre nanostructurée. Les auteurs remarquent aussi que, malgré les contraintes thermiques et mécaniques auxquelles sont soumis les échantillons, la taille des particules reste stable.

De même, Talawar *et al.* (79) montrent que le TATB offre de meilleures performances mécaniques lorsqu'il se présente sous la forme de particules fines (de 2 à 5  $\mu$ m) que sous une forme plus grossière (55  $\mu$ m). Cette amélioration consiste en une densité augmentée de 7,6% ainsi qu'une élongation avant rupture et une contrainte maximale en compression supérieures de 17%.

Ainsi, les nanomatériaux énergétiques présentent une combinaison intéressante de hautes performances et de basses sensibilités, deux propriétés généralement considérées mutuellement exclusives. En cela, la nanostructuration de substances énergétiques ouvre des perspectives dépassant la simple amélioration des matériaux existants et crée ainsi une véritable rupture. La recherche en la matière peut s'appuyer sur l'engouement général pour les nanotechnologies, de nombreuses techniques permettant la préparation de nanomatériaux ayant vu le jour.

## 1.2.2 Méthodes par broyage

La préparation de nanomatériaux par broyage se fait en plaçant la composition à broyer dans un récipient contenant des billes faites d'un matériau dur tel que le dioxyde de zirconium (ou zircone) ou l'acier. La mise en mouvement à grande vitesse du récipient permet de broyer les particules sous l'action mécanique de ces billes. L'efficacité du broyage peut être améliorée en dispersant d'abord la composition dans une solution contenant des tensioactifs. Ce traitement dure de quelques heures à quelques jours suivant la dureté du matériau traité (80), (81).

Cette technique est utilisée pour la préparation de composés d'intérêt pharmaceutique tels que le lactose, permettant ainsi de réduire les dimensions des cristaux à une taille médiane de 85,6  $\mu$ m (82). Ce procédé a été adapté aux matériaux énergétiques par Redner *et al.* (69). Son travail décrit l'obtention de particules de RDX d'une taille moyenne de 310 nm, avec une taille de cristallites de 65 à 70 nm, à partir de RDX micronique possédant une taille moyenne de particules de 30  $\mu$ m. D'après l'auteur, les particules obtenues ont une surface lisse et une distribution en taille uniforme. De même, Patel *et al.* (83), décrivent la production de particules de CL-20 et de RDX par broyage humide. Des lots de 30 g de ces matières

explosives ont été dispersés dans l'eau dé-ionisée, puis broyés en présence d'un surfactant (l'alcool polyvinylique) et d'un dispersant (l'isobutanol). Les particules ainsi obtenues présentent des tailles allant de 200 nm à 2  $\mu$ m. Les auteurs mettent aussi en avant l'usage de ce même procédé pour la préparation de nano-HMX (84), obtenant des particules de 300 nm à 1,3  $\mu$ m de diamètre tout en exerçant un grand contrôle sur leur morphologie.

Le principal avantage des techniques de broyage est la productivité élevée du procédé, le volume de matière qu'il est possible de traiter par lot étant considérable. Ceci présente un intérêt moindre dans le cadre de la synthèse de composés énergétiques, la réglementation limitant les quantités mises en œuvre à un instant donné. Il est à noter que cette méthode ne permet pas d'obtenir des produits de qualité élevée, du fait de la pollution occasionnée par l'abrasion des additifs de broyage, des impuretés qui peuvent malheureusement aussi sensibiliser les explosifs broyés. De plus, le broyage s'effectuant de façon inhomogène, les distributions en taille obtenues sont généralement irrégulières et relativement larges (85).

## 1.2.3 Méthode Sol-Gel

Le procédé Sol-Gel est une technique chimique qui utilise par exemple la propriété des solutions d'orthosilicate de tétraéthyle  $Si(OC_2CH_3)_4$  de former par réticulation un réseau solide tridimensionnel poreux. Par dispersion dans une telle solution, il est possible de piéger un matériau sous forme de nanoparticules dans les pores du réseau en formation. Un traitement chimique ou thermique permet alors de retirer la silice et d'isoler les particules obtenues.

Une des principales barrières posées par les techniques Sol-Gel est la tendance des particules solides, y compris de tailles infimes, à sédimenter avant que le gel ne prenne, ce qui nuit à l'homogénéité du produit final. Tillotson *et al.* (86) sont parvenus à dépasser cet obstacle en exploitant la capacité de certains gels à reformer un gel monolithique à partir de fragments. En découpant un gel déjà formé à l'aide d'un mixeur puis en reformant le gel en présence de matière énergétique avant d'éliminer le solvant, cette équipe a pu obtenir des xerogels uniformes contenant jusqu'à 80% en masse de RDX.

La méthode sol-gel a été particulièrement employée pour la formation de matériaux énergétiques composites. En effet, l'équipe d'Ingale décrit avoir utilisé le procédé pour obtenir des particules de RDX de 10 à 30 nm dans une structure composite RDX-Silice (87), ainsi que des particules de TNT d'une taille de cristallite moyenne de 41 nm dispersées dans des grains

de silice de 280 à 443 nm (88). D'autres nanocomposites énergétiques à base de perchlorate d'ammonium et de RDX ont été obtenus par Chen *et al.* (89) sous la forme d'agrégats présentant des tailles de cristallites allant de 67 à 204 nm et des pores d'un diamètre de 2 à 90 nm. Enfin, Li et Brill (70) détaillent l'élaboration de gels monolithiques présentant des pores de tailles microniques et submicroniques et contenant du CL-20 ainsi qu'un polymère de structure (GAP ou nitrocellulose).

Bien que permettant d'obtenir des particules fines, le procédé sol-gel est limité par sa complexité, par sa trop grande durée et par la séparation nécessaire du produit en divers lots (à l'inverse d'une technique de production en continu). Ceci affecte négativement la productivité et le rendement de la méthode. De plus, la contamination du produit final par la silice est probable et parfois inévitable, ce qui nuit considérablement aux performances pyrotechniques des échantillons ainsi préparés.

## 1.2.4 Méthodes par re-précipitation

La précipitation assistée par interaction solvant / anti-solvant s'appuie sur la différence de solubilité d'un composé dans deux fluides différents pour obtenir une précipitation rapide accompagnée d'une nucléation forte. Une solution diluée est préparée et filtrée pour éliminer la matière non-dissoute. Elle est ensuite mélangée rapidement, soit par injection soit par transvasement, dans un large excès d'anti-solvant sous agitation. Ceci provoque la nucléation et la croissance de cristaux, amenant à la précipitation de particules de petite taille.

Kumar, Siril et Soni (90) détaillent la préparation de nano-RDX en utilisant l'acétone comme solvant et l'eau comme anti-solvant. Des analyses de diffusion dynamique de la lumière et de microscopie électronique à balayage indiquent que ces particules sont dispersées sous forme d'agrégats, avec un diamètre moyen allant de 38 nm à 393 nm. Une expérience similaire conduite par les mêmes auteurs a permis de transférer ces résultats à l'élaboration de particules de  $\beta$ -HMX d'une taille moyenne de 30 nm à 385 nm suivant le solvant utilisé (91).

Une variante de ce procédé consiste à mélanger le solvant et l'anti-solvant par nébulisation, à l'aide d'une buse micrométrique pour favoriser la formation de gouttelettes de petite taille. Ceci est apparent dans les travaux de Yang *et al.* (73), dans lesquels du nano-TATB (triaminotrinitrobenzène) est obtenu par vaporisation d'une solution d'acide sulfurique concentrée dans un flux d'eau ultra-pure agissant comme anti-solvant. Une analyse par diffraction des rayons X montre que les cristaux obtenus mesurent entre 27 nm et 41 nm de

diamètre. Des travaux similaires réalisés par An *et al.* (92), aboutissent à des cristaux de nano-HMX d'un diamètre médian de 81 nm.

Ce procédé de recristallisation peut également être accompagné d'un traitement par ultrasons. L'exposition aux ultrasons suffit d'elle-même à affiner la granulométrie d'une poudre mais, comme le montrent les travaux de Kaur *et al.* (93), il est nécessaire de combiner les ultrasons avec une autre méthode de recristallisation pour obtenir des granulométries réellement fines. A partir d'un échantillon de HNS dont les particules mesurent entre 0,1  $\mu$ m et 409  $\mu$ m (avec une moyenne à 90  $\mu$ m), les auteurs ont obtenu des poudres de 0,1  $\mu$ m à 26  $\mu$ m (avec une moyenne à 5  $\mu$ m) par dispersion à l'aide d'une sonde à ultrasons. Toutefois, la même matière recristallisée par le procédé solvant / anti-solvant possède des diamètres de 0,05  $\mu$ m à 3  $\mu$ m, avec une moyenne inférieure au micron. En combinant ces deux techniques de façon à contrôler par ultrasons la nucléation des particules deux-tiers inférieures à celle obtenues par simple recristallisation, tout en réduisant la polydispersité de la poudre.

Il est possible de voir que les techniques de re-précipitation offrent un grand degré de contrôle à l'utilisateur sur les divers paramètres opératoires. Toutefois, ces techniques ne permettent qu'une productivité faible avec des installations à l'échelle du laboratoire. Ceci provient de la séparation des produits en lots et de l'impossibilité d'adapter ce procédé à une production continue de nanomatériaux.

## 1.2.5 Méthodes par fluides supercritiques

L'état supercritique correspond à un état de la matière aux propriétés intermédiaires entre le liquide et le gaz, obtenu en portant une substance au-delà d'une température et d'une pression critiques dépendant de l'espèce chimique. Les propriétés particulières de ces fluides les rendent intéressants comme support pour la micronisation de particules. Pour ce faire, trois méthodes existent, utilisant la matière supercritique soit comme solvant via le procédé RESS ou comme anti-solvant à l'aide des procédés PCA *(Precipitation with Compressed Antisolvent)* et GAS (*Gas Anti Solvant*).

Le fluide le plus couramment utilisé est le CO<sub>2</sub> supercritique. Il bénéficie d'un point critique bas (31 °C et 73 bars) et d'une toxicité très faible, ce qui rend sa mise en œuvre aisée et bon marché. La solubilité de la plupart des matériaux (notamment énergétiques) dans le CO<sub>2</sub> supercritique est très faible, ce qui constitue un handicap certain. Un autre fluide notable est l'eau supercritique. Il s'agit d'un excellent solvant pour les matières organiques et, à l'inverse, d'un excellent anti-solvant pour les substances inorganiques. Ce fluide est néanmoins considérablement plus difficile à produire, du fait d'un point critique élevé (374 °C et 218 bars). De nombreux solvants de laboratoires courants (alcanes, alcools et cétones de faible masse molaires) sont aussi employés à l'état supercritique.

## Procédé RESS

Le procédé RESS est une technique de micronisation dans laquelle un composé est dissout sous hautes température et pression dans un fluide supercritique. La solution passe ensuite au travers d'une buse et la chute de pression occasionnée provoque la précipitation soudaine du matériau, ce qui forme des particules de taille infime. Du fait de son expansion lors de l'évaporation, le solvant piégé à l'intérieur des cristaux formés passe d'un état supercritique à un état normal, brisant les cristaux de l'intérieur et facilitant l'obtention de particules fines.

Le procédé RESS est étudié par l'industrie pharmaceutique pour la création de produits médicamenteux de taille infime, par exemple avec les travaux de Türk, qui décrivent la préparation de particules de 160 nm à 320 nm à partir de sitosterol, de griséofulvine ou d'ibuprofène (95). D'autres études ont abouti à l'obtention par RESS d'aiguilles de caféine d'une longueur inférieure à 5  $\mu$ m (96) ; ou à la préparation d'acide méfénamique avec une taille moyenne variant entre 1,85  $\mu$ m et 10,44  $\mu$ m selon les conditions opératoires (97). Le procédé RESS a été appliqué aux matériaux énergétiques, notamment par l'équipe de Teipel, qui a obtenu des particules de TNT d'une taille moyenne de 3,5  $\mu$ m (98), ainsi que des particules de NTO de 540 nm (99). Une granulométrie plus fine encore a été obtenue par Stepanov (100), qui cite des diamètres allant de 110 à 220 nm pour des particules de RDX.

Le procédé RESS est aussi applicable à la micro-encapsulation de principes actifs, comme démontré par Matsuyama *et al.* (101). En s'appuyant sur les différences de pouvoir de solvatation entre fluides classiques et fluides supercritiques, cette équipe est parvenue à former des particules de divers composés pharmaceutiques enrobés d'une couche polymérique selon un schéma cœur-coquille. Des travaux similaires de la part d'He *et al.* 

(102), ont abouti à l'obtention d'hexogène recouvert de polystyrène, avec un cœur de 42 nm de diamètre et une taille de particule totale d'environ 150 nm.

Une variation du procédé appelée RESS-AS (*Rapid Expansion of a Supercritical Solution into an Aqueous Solution*) a permis à Essel *et al.* (103), d'élaborer des nanoparticules de RDX de 30 nm. Cette technique consiste à effectuer l'expansion de la solution supercritique non pas dans l'air mais dans une solution aqueuse de dispersant, limitant ainsi l'agglomération des particules nouvellement formées.

## Procédé PCA

Le procédé PCA repose sur la combinaison de la solubilité des composés organiques dans la plupart des solvants organiques, de la miscibilité de ces solvants organiques dans les fluides supercritiques et de l'insolubilité des composés organiques dans la plupart des fluides supercritiques. Il est dès lors possible de dissoudre un composé puis de le faire précipiter de manière rapide en mélangeant le solvant d'origine avec un fluide supercritique.

L'appareillage nécessaire à cette technique est décrit par Tavares Cardoso *et al.* (104). Une chambre de précipitation est remplie d'anti-solvant supercritique puis, la solution contenant la matière à traiter est diffusée dans cette chambre à l'aide d'une buse à orifice micrométrique. Le précipité est récolté par filtration sur un fritté, puis le mélange solvant/anti-solvant est séparé par dépressurisation, ce qui permet de récupérer les fluides pour traitement.

Cette méthode a principalement été utilisée pour la préparation de produits d'intérêt pharmaceutique tels que la griséofulvine, obtenue sous forme d'aiguilles d'une taille comprise entre 14,5  $\mu$ m et 79,8  $\mu$ m (105). Des particules de minocycline (104), (106) d'un diamètre moyen de 253 nm, ainsi que des particules de lysozyme d'une taille comprise entre 10 nm et 50 nm (107) ont aussi été rapportées. Des explosifs ont également été préparés par PCA. Reverchon, Kröber et Teipel décrivent la préparation de particules de 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one d'une taille de 120 ± 30 nm (108), ainsi que des particules d'hexogène, d'octogène et d'hexanitrostilbène avec des diamètres moyens respectifs de 16,6  $\mu$ m, de 2,3  $\mu$ m et de 3,5  $\mu$ m (99).

Le procédé est compatible avec la préparation de polymère, puisque Dixon, Johnston et Bodmeier décrivent l'obtention de sphères de polystyrène d'un diamètre moyen allant de 100 nm à 20 µm suivant les conditions opératoires (109). Enfin, Kluge *et al.* (110), indiquent être

parvenu à faire co-précipiter la phénytoïne et la poly-(vinyl pyrrolidone) (PVP) par PCA, obtenant soit une co-formulation amorphe, soit des cristaux de phénytoïne revêtus de PVP.

La variété de solvants compatibles avec le procédé est démontrée par ces études, puisque les produits suivants ont été employés : l'éthanol, le chlorure de méthylène, le diméthylesulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone, le chloroforme, le méthacrylate de méthyle et le toluène. En revanche, le dioxyde de carbone supercritique est le seul anti-solvant utilisé.

## Procédé GAS

Le procédé GAS fait appel à la miscibilité des fluides supercritiques dans la plupart des solvants de laboratoire pour former des particules ultrafines. Une solution contenant la matière à cristalliser est préparée à partir d'un solvant à température ambiante. Cette solution est ensuite mise sous pression et est chauffée puis mélangée à un fluide supercritique dans lequel le matériau traité n'est pas soluble (111). La présence de l'anti-solvant et la montée en pression permettent de dépasser le seuil de saturation de la solution et de provoquer un phénomène de nucléation. Les particules ainsi formées sont récupérées par filtration.

Muhrer *et al.* (112), décrivent l'obtention de particules de taille paramétrable à partir d'un composé pharmaceutique non mentionné, en utilisant l'éthanol comme solvant et le dioxyde de carbone comme anti-solvant. En modifiant la vitesse à laquelle l'anti-solvant est ajouté à la solution, le diamètre moyen des particules varie de 360 nm à 8,1 µm. Un autre composé d'intérêt pharmaceutique, le lobenzarit de disodium, a été nanostructuré via le procédé GAS par l'équipe d'Amaro-González (113), avec des tailles de particules moyennes allant de 210 nm à 1,8 µm suivant les conditions opératoires.

Dans le cadre de la pyrotechnie, Teipel, Förter-Barth et Krause détaillent la préparation de particules de  $\beta$ -HMX dont le diamètre moyen est de 65  $\mu$ m et de 90  $\mu$ m, selon qu'elles aient été dissoutes dans l'acétone ou dans la  $\gamma$ -butyrolactone (114). L'anti-solvant employé est le dioxyde de carbone. De façon similaire, Kim *et al.* (115), ont réussi à obtenir des particules de  $\beta$ -HMX d'une taille médiane de 15,4  $\mu$ m par dissolution dans la  $\gamma$ -butyrolactone puis reprécipitation par ajout de dioxyde de carbone. Cette dernière équipe a aussi produit des particules sphériques de RDX de 360 nm à 2,48  $\mu$ m de diamètre par ce procédé (116).

L'avantage premier de ces techniques, outre la fínesse des particules obtenues, est le contrôle important dont dispose l'utilisateur sur les paramètres de cristallisation, et donc sur la morphologie et la taille du produit final. Il est aussi notable que les particules obtenues ne contiennent pas de traces de solvant et que le procédé est compatible avec une opération en continu. Toutefois, du fait des quantités de fluides supercritiques mises en œuvre et de l'appareillage nécessaire, il s'agit de méthodes onéreuses, qui de ce fait n'ont jamais réellement été commercialisées jusqu'à présent. Les risques liés à l'utilisation de très hautes pressions sont aussi à prendre en compte, notamment dans le cas de l'élaboration de nanomatériaux énergétiques. De plus, dans le cas précis du procédé RESS, la nécessité d'amener le solvant à un état supercritique limite fortement la variété de solvants utilisables, et donc celle des matières compatibles. Enfin, ces techniques ne se prêtent pas à la micronisation simultanée de différentes espèces chimiques, ce qui rend l'élaboration de matériaux composites impraticable ou du moins peu contrôlable en termes de composition des différentes formulations.

## **1.2.6 Méthodes par spray**

La technique de Spray Drying est une méthode de production de nanoparticules en continu mettant en jeu une solution vaporisée à l'aide d'une buse à orifice micrométrique dans une chambre de séchage parcourue par un flux laminaire de gaz chaud. Le solvant s'évapore rapidement et les particules de petites tailles ainsi créées sont entraînées par le flux vers un système de récupération. Ce dernier est généralement un séparateur électrostatique mais, dans le cas de particules sensibles aux différences de potentiel (application d'une haute tension minimale de 5 kV) comme les matériaux énergétiques, un séparateur cyclonique ou un filtre sont préférés. Le solvant évaporé est filtré par la suite et, suivant les cas, récupéré par condensation ou relâché dans l'environnement.

Les dimensions des produits ainsi obtenus sont notablement fines. Hotchkiss *et al.* (117), détaillent la préparation de nano-TATB par nébulisation. Une solution de diméthylsulfoxyde contenant l'explosif est portée à 85 °C et à 10000 kPa avant d'être vaporisée dans une chambre d'atomisation balayée par un flux d'azote à 80 °C. Les particules obtenues ont une taille moyenne de 228 nm. Une autre étude par Schafroth *et al.* (118), décrit la préparation de principes actifs médicamenteux sous la forme de particules d'un diamètre médian inférieur au micron. De même, Qiu *et al.* (119), ont obtenu des microparticules de RDX d'un diamètre

inférieur à 5 µm par Spray Drying, des analyses par diffraction des rayons X révélant que ces particules sont des agglomérats de cristaux d'environ 200 nm de diamètre.

Patel *et al.*, expliquent avoir utilisé le Spray Drying pour l'enrobage de nanoexplosifs à base de RDX, CL-20 (83) ou HMX (84) par l'alcool polyvinylique. Ils justifient ce choix par l'homogénéité de la couche obtenue ainsi que par l'absence de mûrissement des particules énergétiques lors du procédé, obtenus grâce à la cinétique rapide du procédé.

Une alternative au séchage par un flux de gaz chaud consiste à employer un champ électrique. Dans cette méthode dite d'électrospray, une différence de potentiel constante est appliquée entre la buse et une plaque métallique. L'utilisation d'un solvant conducteur permet ainsi de charger la surface des gouttelettes en sortie de buse et, par répulsion électrostatique, de limiter fortement les phénomènes d'agrégation. Ce procédé a été utilisé par Radacsi *et al.* (120), pour produire des particules de RDX de 400 nm de diamètre moyen.

L'intérêt principal de ces techniques repose dans leur facilité de mise en œuvre et de leur coût d'exploitation relativement faible. Toutefois, dans le cadre des matériaux énergétiques, le procédé est limité par l'efficacité des cyclones et des systèmes de filtration pour la récupération de particules de taille infime. La séparation de nanoparticules dans un flux se fait idéalement par un procédé de précipitation électrostatique, avec un rendement nettement supérieur ainsi qu'un seuil de coupure (ou *« cut-off » en anglais)* inférieur permettant de récupérer des particules de tailles plus réduites. Toutefois, cette technique n'est pas exploitable pour la récupération de matériaux énergétiques. En effet, son principe repose sur l'application d'un fort champ électrique pour séparer les particules. Les tensions mises en jeu (5 à 10 kV), en induisant des arcs électriques entre les électrodes, créent des risques majeurs d'accident pyrotechnique.

## 1.2.7 Spray Flash Évaporation

Le Spray Flash Evaporation (SFE) est une technique fondée sur le principe de l'évaporation flash, à mi-chemin entre le spray-drying et le procédé RESS. Cette technique a été inventée et développée au laboratoire NS3E par Risse et Spitzer (121). Elle a pour l'instant, fait l'objet du dépôt d'une grappe de plusieurs brevets et le laboratoire NS3E est actuellement le seul laboratoire à maîtriser et à pratiquer cette technique. Dans le cadre de la synthèse de nanoparticules par spray, la rapidité à laquelle se produit l'évaporation du solvant influe directement et significativement sur la taille finale du produit obtenu. Cette vitesse dépend

elle-même de l'énergie thermique fournie au solvant. Le procédé SFE utilise un solvant sous pression, ce qui permet de préchauffer la solution au-delà de sa température d'ébullition à pression ambiante et ainsi de maximiser l'énergie thermique mise en jeu. Ceci permet aussi d'accélérer considérablement la cinétique du procédé en apportant à la solution l'énergie thermique nécessaire à son évaporation avant le spray, à l'inverse d'un procédé de spraydrying dans lequel l'évaporation est soumise à la cinétique du transfert thermique entre la solution et le flux de gaz chaud. Les vitesses d'évaporation ainsi obtenues conduisent à l'obtention de particules extrêmement fines, sans avoir à s'encombrer de la mise en œuvre d'un fluide supercritique.

L'appareillage d'élaboration est construit autour d'un montage en deux parties, la première consistant en un réservoir sous pression contenant la solution et la seconde en une cuve d'évaporation sous vide primaire, la différence de pression entre les deux zones facilitant l'évaporation. Entre ces deux ensembles se trouve le système de chauffage puis une buse à cône creux de diamètre micrométrique, dont le profil de jet réduit la taille des gouttelettes. Les particules sont récupérées dans deux séparateurs cycloniques montés en parallèle situés entre la cuve et la pompe à vide. Un système de vannes offre la possibilité d'isoler un des cyclones de façon à récolter le produit sans interrompre le flux de matière, assurant ainsi une élaboration en continu.

La technique a été principalement appliquée à l'élaboration de divers matériaux énergétiques. Risse *et al.*, mentionnent la préparation d'une charge d'hexolite (mélange de RDX et de TNT) par SFE (122) d'une masse de 35 g avec un rendement de 3 g/h. Des analyses d'imagerie par MEB révèlent que les particules obtenues mesurent entre 100 à 200 nm, tandis que des études par DRX confirment que le produit obtenu est effectivement composé de RDX et de TNT cristallins, sans co-cristallisation des deux matériaux. Les mêmes auteurs ont aussi décrit l'élaboration de particules de  $\beta$ -HMX d'un diamètre médian de 116 nm à l'aide du procédé SFE (123), ainsi que l'obtention d'un mélange de  $\beta$ -HMX et de cire avec une taille de particule médiane de 130 nm. Une étude faite par Pessina, Schnell et Spitzer (124) analyse l'ajustement des dimensions de particules RDX obtenues par SFE via l'ajout de polymère dans la solution-mère. Ces dimensions varient ainsi d'un diamètre moyen de 500 nm pour le matériau à 160 nm pour un mélange RDX-PVP (polyvinyl pyrrolidone) et à plus de 5 µm pour une formulation RDX-PEG (polyéthylène glycol). La formation de nanoparticules de 2-oxo-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (K6, un dérivé du RDX) a aussi été rapportée (125), dont le diamètre moyen est de 76 nm et dont la taille de cristallite se situe à 40 nm. Enfin, des cocristaux de TNT/CL-20 et de HMX/CL-20 ont été décrits par Spitzer *et al.* (126), avec des dimensions allant de 59 nm à 111 nm, en suivant des productions horaires atteignant 8 g/h.

Le procédé SFE a aussi été exploité pour la préparation de principes actifs d'intérêt pharmaceutique. Ainsi, Spitzer *et al.* (126), décrivent deux mélanges cocristallins : l'un à base de caféine et d'acide oxalique, et l'autre à base de caféine et d'acide glutarique. De même, Klaumünzer *et al.* (127), utilisent le procédé SFE pour préparer des nanoparticules d'oxyde de zinc à base d'un précurseur en solution, l'acétate de Zinc dihydraté [Zn(CH<sub>3</sub>CHOO)<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O]. La mesure par diffusion dynamique de la lumière montre que ces particules ont une taille de seulement 21 nm.

Le procédé SFE présente ainsi l'avantage d'être adaptable. Il est compatible avec un large panel d'espèces chimiques organiques ou inorganiques, ainsi qu'avec une variété de solvants. Il permet aussi la mise en œuvre aisée de mélanges. Le système présente toutefois les mêmes limitations au niveau de la récupération des particules par séparation cyclonique ou par filtration qu'évoquées précédemment dans le cadre des techniques de spray.

## **1.2.8** Conclusion

L'élaboration de poudres propulsives nanostructurées appelle à la préparation de compositions ternaires (voire plus) homogènes et contrôlées impliquant des matériaux aux sensibilités et propriétés chimiques diverses, pour des lots allant de la centaine de milligrammes à la centaine de grammes. Ceci requiert un système :

- Capable de mettre en œuvre plusieurs espèces chimiques simultanément,
- Compatible avec la gamme la plus large possible de composés et de solvants,
- Compatible avec des matériaux sensibles,
- Garantissant la pureté des compositions préparées,
- De préférence, capable d'une production continue.

Ces critères limitent le champ des possibilités aux procédés de Spray Drying et de Spray Flash Evaporation. De ces deux techniques, la seconde a été préférée pour ce travail de thèse. D'un point de vue technique, elle présente l'avantage d'aboutir à des tailles plus fines que le Spray Drying. D'un point de vue scientifique, la technique est relativement nouvelle et la préparation de compositions complexes par Spray Flash Evaporation reste inexplorée, les études existantes se limitant à des systèmes au plus binaires. En cela, le procédé SFE est un meilleur support pour l'étude de la préparation de poudres propulsives innovantes.

## Références

1. **Braconnot, H.** De la transformation de plusieurs substances végétales en un principe nouveau. *Annales de Chimie et de Physique*. 1833, Vol. 52, pp. 290–294.

2. Schönbein, C. F. Notiz über eine veränderung der pflanzenfaser und einiger andern organischen substanzen. *Bericht über die Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel.* 1846, Vol. 7, 26-27.

3. —. Ueber schiesswolle. Bericht über die Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel. 1846, Vol. 7, 27.

4. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. TNT. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH, 2007, pp. 336-339.

5. —. PETN. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH, 2007, pp. 250-252.

Department of the Army. Explosives and demolitions. *Engineer Soldier's Handbook*.
 1969, pp. 84-105.

7. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. Propellant. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH, 2007, p. 266.

 Kosanke, K. L., Kosanke, B. J. et Jennings-White, C. Lecture Notes for Pyrotechnic Chemistry - Pyrotechnic Literature Series. Whitewater : Journal of Pyrotechnics, Inc., 2004.
 Vol. 2. ISBN 1-889526-16-9.

9. Ellern, H. Military ad civilian pyrotechnics. New York : Chemical publishing company, inc., 1968.

10. Bailey, A. et Murray, S. G. The Chemistry and Physics of Explosives. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. Londres : Brassey's, 1989, pp. 1-2.

11. Agrawal, J. P. Definition. High Energy Materials. Weinheim : WILEY-VCH, 2010, p. 2.

12. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. Explosives. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007, pp. 131-132.

13. Liebenberg, D. H., Armstrong, R. W. et Gilman, J. J. Structure and Properties of *Energetic Materials*. Pittsburg : Materials Research Society, 1992. Vol. 296.

14. Direction Générale de l'Armement. Instruction dga/ipe n° 260. juillet 1993.

15. North Atlantic Treaty Organization. *Nato standardization agreement (stanag) on the policy for introduction and assessment of insensitive ammunitions*. 1998. 4439.

16. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. Oxygen Balance. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH, 2007, pp. 240-241.

17. Chase, K. W. Firearms : A Global History to 1700. Cambridge : Cambridge University Press, 2003.

18. Needham, J. chapter Military technology : The Gunpowder Epic. *Science and Civilisation in China : Chemistry and Chemical Technology*. Cambridge : Cambridge University Press, 1987, Vol. 5.

19. Davis, T. L. "Black Powder". *The Chemistry of Powder and Explosives*. s.l.: Angriff Press, 1992, pp. 28–51.

20. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. Black Powder. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007, pp. 35–36.

21. Davis, T. L. Early History of Colloided Powders. *The Chemistry of Powder and Explosives*. s.l. : Angriff Press, 1992, pp. 292–294.

22. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. Nitroglycerin. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007, pp. 223-226.

23. Davis, T. L. Nitroglycerin. *The Chemistry of Powder and Explosives*. s.l. : Angriff Press, 1992, pp. 206-207.

24. Urbański, T. Glycerol Trinitrate (Nitroglycerine). *Chemistry and Technology of Explosives*. s.l.: Pergamon Press, 1965, Vol. II, pp. 47-48.

25. —. Chemical Properties of Nitrocellulose. *Chemistry and Technology of Explosives*. s.l. : Pergamon Press, 1965, Vol. II, pp. 293–301.

26. Altizer, E. M., Lusk, P.D., Toggweiler, R. O., Worrell, W. J., Moy, S. M., Lopez, L. R., Hui, P. Y., Rutkowski, J. J., Prezelski, J. et Cirincione, R. Dinitrotoluene (dnt)-free single base propellant. EP 1077910 A2 US, Avril 1999.

27. Schroeder, M. A., Beyer, R. A., Cohen, A., Fifer, R. A. et Pesce-Rodriguez, R. A. *Condensed-phase processes during solid propellant: Preliminary depth-profiling studies on xm39, ja2, m9, m30, and hmx2.* s.l. : Army Research Laboratory, 1994. Technical report.

28. Eldredge, N. Presentation to the committee. s.l. : Picatinny Arsenal, 2001.

29. Berman, E. G. et Reina, P. Unplanned explosions at munitions sites (uems) : Excess stockpiles as liabilities rather than assets. s.l. : Small arms Survey, 2014. Technical report.

#### 30. Direction Générale de l'Armement. Instruction def/dga/insp/ipe n°211893. juillet 2011.

31. —. Instruction def/dga/insp/ipe n° 1184. décembre 2012.

32. —. Instruction def/dga/insp/ipe n° 1187. décembre 2013.

33. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. LOVA-Gun Propellant. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007.

34. Kumari, D., Yamajala, K. D. B., Singh, H., Sanghavi, R. R., Asthana, S. N., Raju, R. et Banerjee, S. Application of azido esters as energetic plasticizers for lova propellant formulations. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2013, Vol. 38, pp. 805–809.

35. Sanghavi, R. R., Kamale, P. J., Shaikh, M. A. R., Shelar, S. D., Kumar, K. et Singh,
A. Hmx based enhanced energy lova gun propellant. *Journal of Hazardous Materials*. 2007,
Vol. 143, pp. 532–534.

36. Badgujar, D. M., Talawar, M. B., Asthana, S. N. et Mahulikar, P. P. Advances in science and technology of modern energetic materials : An overview. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, Vol. 151, pp. 289–305.

37. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. Nitrocellulose. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007, pp. 220-222.

38. Sikder, A. K. et Sreekantha, R. Review on energetic thermoplastic elastomers (etpes) for military science. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2013, Vol. 38, pp. 14–28.

39. Agrawal, J. P. Recent trends in high energy materials. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1998, Vol. 24, pp. 1–30.

40. *New Direction in Gun Propellant System Technology*. Asthana, S. N. s.l. : Russian-Indian Workshop, 2014.

41. **Provatas, A.** *Energetic polymers and plasticisers for explosive formulations – a review of recent advances.* s.l. : Defence Science and Technology Organisation, 2000. Technical report.

42. Talawar, M. B., Sivabalan, R., Mukundan, T., Muthurajan, H., Sikder, A. K., Gandhe, B. R. et Rao, A.S. Environmentally compatible next generation green energetic materials (gems). *Journal of Hazardous Materials*. 2009, Vol. 161, pp. 589–607.

43. Agrawal., J. P. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2005, Vol. 30, 5, pp. 316–328.

44. **Zhang**, **Z.** Polyglycidyl nitrate (pgn)-based energetic thermoplastic polyurethane elastomers with bonding functions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015.

45. Stepanov, V., Pratel, R. B., Mudryy, R. et Hongwei, Q. Investigation of nitraminebased amorphous energetics. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2015.

46. Bhowmik, D., Sadavarte, V. S., Pande, S. M. et Saraswat, B. S. An energetic binder for the formulation of advanced solid rocket propellants. *Central European Journal of Energetic Materials*. 2015, Vol. 12, 1, pp. 145–158.

47. **Spitzer, D., Wanders, B., Schäfer, M. R. et Welter, R.** Molecular structures of seven methylenedinitramines with plasticising abilities. *Journal of Molecular Structure*. 2003, Vol. 644, pp. 37–48.

48. Insensitivity aspects of NC bonded and DNDA plasticizer containing gun propellants.Bohn, M. A. et Mueller, D. Karlsruhe : 37th International Annual Conference of the Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, 2006.

49. Wingborg, N. et Eldsäter, C. 2,2-dinitro-1,3-bis-nitrooxy-propane (npn) : A new energetic plasticizer. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2002, Vol. 27, pp. 314–319.

50. Damse, R. S., Omprakash, B., Tope, B. G., Chakraborthy, T. K. et Singh, A. Study of n-n-butyl-n-(2-nitroxyethyl)nitramine in rdx based gun propellant. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, Vol. 167, pp. 1222–1225.

51. Chakraborthy, T. K., Omprakash, B., Raha, K. C. et Singh, A. A study on gun propellants based on butyl-nena. *Journal of Energetic Materials*. 2004, Vol. 22, 1, pp. 41–53.

52. Izsák, D. et Klapötke, T. M. Characterization of the energetic plasticizer methyl-nena. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2011, Vol. 637, 14-15, pp. 2135–2141.

53. Elbeih, A., Zeman, S. et Pachman, J. Effect of polar plasticizers on the characteristics of selected cyclic nitramines. *Central European Journal of Energetic Material*. 2013, Vol. 10, 3, pp. 339–349.

54. **Hussain, G. et Rees, G. J.** Thermal decomposition of rdx and mixtures. *Fuel.* 1995, Vol. 74, 2, pp. 273–277.

55. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007.

56. Bachmann, W. E. et Sheehan, J. C. A new method of preparing the high explosive rdx. *Journal of the American Chemical Society.* 1949, Vol. 5, pp. 1842–1845.

57. Nielsen, A. T. Caged polynitramine compound. US5693794 A 2 décembre 1997. Octroi.

58. Latypov, N. V. et Bergman., J. Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene. *Tetrahedron*. 1998, Vol. 54, pp. 11525–11536.

59. Klerk, W. P. C. de. Assessment of stability of propellants and safe lifetimes. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2015, Vol. 40, pp. 388 – 393.

60. **Steinberger, R. et Drechsel, P. D.** Manufacture of Cast Double-Base Propellant. [auteur du livre] C. Boyars et K. Klager. *Propellants Manufacture, Hazards, and Testing.* s.l.: American Chemical Society, 1969, pp. 1–28.

61. **Department of Environment.** *Chemical Works - Explosives, Propellants and Pyrotechnics Manufacturing Works.* 1995.

62. Patterson, J., Shapira, N. I., Brown, J., Duckert, W. et Polson, J. *c* - *volume i* - *the military explosives & propellants*. s.l. : American Defense Preparedness Association, 1976. Technical report.

63. Dott. Mariano Pravisani & C. Srl. Plants and Machinery for Chemical Industries. 2013.

64. Missile Technology Control Regime. Annex Handbook.

65. Armstrong, R. W., Ammon, H.L., Elban, W.L et Tsai, D.H. Investigation of hot spot characteristics in energetic crystals. *Thermochimica Acta*. 2002, Vol. 384, pp. 303–313.

66. **Spitzer, D., Comet, M., Baras, C., Pichot, V. et Piazzon, N.** Energetic nano-materials : Opportunities for enhanced performances. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2010, Vol. 71, pp. 100–108.

67. Liu, J., Jiang, W., Li, W., Wang, L., Zeng, J., Li, Q., Wang, Y. et Yang, Q. Effect of drying conditions on the particle size, dispersion state, and mechanical sensitivities of nano HMX. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2014, Vol. 39, pp. 30–39.

68. Wuillaume, A., Beaucamp, A., David-Quillot, F. et Eradès, C. Formulation and characterizations of nanoenergetic compositions with improved safety. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2014, Vol. 39, pp. 390 – 396.

69. Redner, P., Kapoor, D., Patel, R., Chung, M. et Martin D. *Production and characterization of nano-RDX*. s.l. : RDECOM-ARDEC Picatinny, 2006. U.S. Army Report NJ 07806-5000.

70. Li, J. et Brill., T. B. Nanostructured energetic composites of cl-20 and binders synthesized by sol gel methods. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2006, Vol. 31, 1.

71. Huang, B., Qiao, Z., Nie, F., Cao, M., Su, J., Huang, H. et Hu, C. Fabrication of FOX7 quasi-three-dimensional grids of one-dimensional nanostructures via a spray freeze-drying technique and size-dependence of thermal properties. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, Vol. 184, pp. 561–566.

72. **Pei, C.** Preparation and characterization of nano structured HMX. *Nanoscience*. 2006, Vol. 11, 3, pp. 234–237.

73. Yang, G., Nie, F., Huang, H., Zhao, L. et Pang, W. Preparation and characterization of nano-TATB explosive. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2006, Vol. 31, 5, pp. 390–394.

74. Pivkina, A., Ulyanova, P., Frolov, Y., Zavyalov, S. et Schoonman, J. Nanomaterials for heterogeneous combustion. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2004, Vol. 29, 1, pp. 39-48.

75. Huang, B., Cao, M., Nie, F., Huang, H. et Hu, C. Construction and Properties of Structure- and Size-controlled Micro/nano-Energetic Materials. *Defence Technology*. 2013, Vol. 9, pp. 59-79.

76. Berner, M. K., Zarko, V. E. et Talawar, M. B. Nanoparticles of Energetic Materials: Synthesis and Properties. *Combustion, Explosion, and Shock Waves.* 2013, Vol. 49, 6, pp. 625–647.

77. **Stepanov, V.** *Production of Nanocrystalline RDX by RESS: Process Development and Material Characterization.* Newark : New Jersey Institute of Technology, 2008. PhD Thesis.

78. **Pichot, V., Comet, M., Risse, B. et Spitzer, D.** Detonation of nanosized explosive : New mechanistic model for nanodiamond formation. *Diamond & Related Materials*. 2015, Vol. 54, pp. 59–63.

79. Talawar, M. B., Agarwal, A. P., Anniyappan, M., Gore, G. M., Asthana, S. N. et Venugopalan, S. Method for preparation of fine tatb (2-5 mm) and its evaluation in plastic bonded explosive (PBX) formulations. *Journal of Hazrdous Materials*. 2006, Vol. 137, 3, pp. 1848–1852.

80. Liversidge, G. G. Surface modified drug nanoparticles. 5,145,684 US, 1992.

81. Liversidge, E. M., Liversidge, G. G. et Cooper, E. R. Nanosizing : A formulation approach for poorly water-soluble compounds. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2003, Vol. 18, 2, pp. 113–120.

 Steckel, H., Markefka, P., teWierik, H. et Kammelar, R. Effect of milling and sieving on functionality of dry powder inhalation products. *International Journal of Pharmaceutics*. 2006, Vol. 309, pp. 51–59.

83. Patel, R. B., Stepanov, V., Swaszek, S. Surapaneni, A. et Qiu, H. Investigation of CL-20 and RDX Nanocomposites. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2016, Vol. 41, pp. 114–119.

84. —. Investigation of HMX-Based Nanocomposites. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2015, Vol. 40, pp. 210–214.

85. **Muller, R. H., Jacobs, C. et Kayser, O.** Nanosuspensions as particulate drug formulations in therapy : Rationale for development and what we can expect for the future. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2001, Vol. 17, 1, pp. 3–19.

 Tillotson, T. M., Hrubesh, L. W., Simpson, R. L., Lee, R. S., Swansiger, R. W. et Simpson, L. R. Sol-gel processing of energetic materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998, Vol. 225, pp. 358–363.

87. Ingale, S. V., Sastry, P. U., Wagh, P. B., Tripathi, A. K., Tewari, R., Jayakrishnan, V.
B., Phapale, S. B., Rao, P. T., Wasnik, R. D., Bhattacharya, B. et Gupta, S. C. Preparation of nano-structured rdx in a silica xerogel matrix. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2013, Vol. 38, pp. 515–519.

88. Ingale, S. V., Wagh, P. B., Tewari, R. et Gupta, S. C. Nanocrystalline trinitrotoluene (TNT) using sol–gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010, Vol. 356, pp. 2162–2167.

89. Chen, R., Luo, Y., Sun, J. et Li, G. Preparation and properties of an AP/RDX/SiO2 nanocomposite energetic material by the sol-gel method. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2012, Vol. 37, pp. 422–426.

90. Kumar, R., Siril, P. F. et Soni, P. Preparation of Nano-RDX by Evaporation Assisted Solvent-Antisolvent Interaction. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* 2014, Vol. 39, pp. 383–389.

91. —. Tuning the particle size and morphology of high energetic material nanocrystals. *Defense Technology*. 2015, Vol. 11, pp. 382-389.

92. An, C., Li, H., Guo, W., Geng, X. et Wang, J. Nano Cyclotetramethylene Tetranitramine Particles Prepared by a Green Recrystallization Process. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2014, Vol. 39, pp. 701–706.

93. Kaur, J., Arya, V. P., Kaur, G., Raychaudhuri, T. et Lata, P. Evaluation of Ultrasonic Treatment for the Size Reduction of HNS and HMX in Comparison to Solvent-Antisolvent Crystallization. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2012, Vol. 37, pp. 662–669.

94. Sivabalan, R., Gore, G. M., Nair, U. R., Saikia, A., Venugopalan, S. et Gandhe, B. R. Study on ultrasound assisted precipitation of CL-20 and its effect on morphology and sensitivity. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, Vol. A139, pp. 199–203.

95. Türk, M., Hils, P., Helfgen, B., Schaber, K., Martin H.-J. et Wahl, M. A. Micronization of pharmaceutical substances by rapid expansion of supercritical solutions (RESS) : Experiments and modeling. *Particle & Particle Systems Characterization*. 2002, Vol. 19, pp. 327–335.

96. Ksibi, H., Subra, P. et Garrabo, Y. Formationof fine powders of caffeine by RESS. *Advanced Powder Technology*. 1995, Vol. 6, 1, pp. 25-33.

97. Hezave, A. Z. et Esmaeilzadeh, F. Micronization of drug particles via RESS process. *Journal of Supercritical Fluids*. 2010, Vol. 52, pp. 84–98.

98. Teipel, U., Förter-Barth, U., Gerber, P. et Krause, H. H. Formation of particles of explosives with supercritical fluids. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 1997, Vol. 22, pp. 165–169.

99. Teipel, U., Kröber, H. et Krause, H. H. Formation of energetic materials using supercritical fluids. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2001, Vol. 26, pp. 168–173.

100. Stepanov, V., Krasnoperov, L. N., Elkina, I. B. et Zhang, X. Production of nanocrystalline rdx by rapid expansion of supercritical solutions. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2005, Vol. 30, 3, pp. 178 - 183.

101. Matsuyama, K., Mishima, K., Hayashi, K.-I., Ishikawa, H., Matsuyama, H. et Harada, T. Formation of microcapsules of medicines by the rapid expansion of a supercritical solution with a nonsolvent. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, Vol. 89, pp. 742–752.

 He, B., Stepanov, V., Qiu, H. et Krasnoperov, L. N. Production and Characterization of Composite Nano-RDX by RESS Co-Precipitation. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*.
 2010, Vol. 35, pp. 1-7.

103. Essel, J. T., Cortopassi, A. C., Kuo, K. K., Leh, C. G. et Adair, J. H. Formation and characterization of nano-sized rdx particles produced using the RESS-AS process. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2002, Vol. 37.

104. Tavares Cardoso, M. A., Monteiro, G. A., Cardoso, J. P., Prazeres, T. J. V., Figueiredo, J. M. F., Martinho, J. M. G., Cabral, J. M. S. et Palavra, A. M. F. Supercritical antisolvent micronization of minocycline hydrochloride. *Journal of Supercritical Fluids*. 2008, Vol. 44, pp. 238–244.

105. Bakhbakhi, Y., Asif, M., Chafidz, A. et Ajbar, A. H. Supercritical antisolvent synthesis of fine griseofulvin particles. *Advanced Powder Technology*. 2013, Vol. 24, pp. 1006–1012.

106. Tavares Cardoso, M. A., Geraldes, V., Cabral, J. M. S. et Palavra, A. M. F. Characterization of minocycline powder micronized by a supercritical antisolvent (SAS) process. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2008, Vol. 46, pp. 71-76.

107. Fusaro, F., Kluge, J., Mazzotti, M. et Muhrer, G. Compressed CO 2 antisolvent precipitation of lysozyme. *Journal of Supercritical Fluids*. 2009, Vol. 49, pp. 79–92.

108. Reverchon, E. et Adami, R. Nanomaterials and supercritical fluids. *Journal of Supercritical Fluids*. 2006, Vol. 37, pp. 1-22.

109. **Dixon, D. J., Johnston, K. P. et Bodmeier, R. A.** Polymeric Materials Formed by Precipitation with a Compressed Fluid Antisolvent. *Materials, Interfaces and Electrochemical Phenomena.* 1993, Vol. 39, 1, pp. 127-139.

110. Kluge, J., Fusaro, F., Muhrer, G., Thakur, R. et Mazzotti, M. Rational design of drug–polymer co-formulations by CO 2 anti-solvent precipitation. *Journal of Supercritical Fluids*. 2009, Vol. 48, pp. 176–182.

111. Krukonis, V. J., Gallagher, P. M. et Coffey, M. P. Gas Anti-Solvent Recrystallization *Process. 5,360,478* US, 1 Novembre 1994.

112. Muhrer, G., Mazzotti, M. et Müller, M. Gas antisolvent recrystallization of an organic compound. Tailoring product PSD and scaling-up. *Journal of Supercritical Fluids*. 2003, Vol. 27, pp. 195-203.

113. Amaro-Gonzalez, D., Mabe, G., Zabaloy, M. et Brignole, E. A. Gas antisolvent crystallization of organic salts from aqueous solutions. *Journal of Supercritical Fluids*. 2000, Vol. 17, pp. 249–258.

114. **Teipel, U., Förter-Barth, U. et Krause, H. H.** Crystallization of HMX-Particles by Using the Gas Anti-Solvent-Process. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* 1999, Vol. 24, pp. 195-198.

115. Kim, S.-J., Lee, B.-M., Lee, B.-C., Kim, H.-S., Kim, H. et Lee, Y.-W. Recrystallization of cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) using gas anti-solvent (GAS) process. *Journal of Supercritical Fluids*. 2011, Vol. 59, pp. 108-116.

116. Lee, B.-M., Kim, D. S., Lee, Y.-H., Lee, B.-C., Kim, H.-S., Kim, H. et Lee, Y.-W. Preparation of submicron-sized RDX particles by rapid expansion of solution using compressed liquid dimethyl ether. *Journal of Supercritical Fluids*. 2011, Vol. 57, pp. 251-258.

117. Hotchkiss, P. J., Wixom, R. R., Tappan, A. S., Rosenberg, D. M. et Zelenok, M. D. Nanoparticle Triaminotrinitrobenzene Fabricated by Carbon Dioxide Assisted Nebulization with a Bubble Dryer. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2014, Vol. 39, pp. 402–406.

118. Schafroth, N., Arpagaus, C., Jadhav, U. Y., Makne, S. et Douroumis, D. Nano and microparticle engineering of water insoluble drugs using a novel spray-drying process. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*. 2012, Vol. 90, pp. 8-15.

119. Qiu, H., Stepanov, V., Di Stasio, A. R., Surapaneni, A. et Lee, W. Y. Investigation of the crystallization of RDX during spray drying. *Powder Technology*. 2015, Vol. 274, pp. 333–337.

120. Radacsi, N., Stankiewicz, A. I., Creyghton, Y. L. M., van der Heijden, A. E. D. M. et ter Horst, J. H. Electrospray Crystallization for High-Quality Submicron-Sized Crystals. *Chemical Engineering & Technology*. 2011, Vol. 34, 4, pp. 624–630.

121. **Risse, B.** *Continuous crystallization of ultra-fine energetic particles by the Flash-Evaporation Process.* s.l. : Université de Lorraine, 2012.

122. Risse, B., Spitzer, D., Hassler, D., Schnell, F., Comet, M., Pichot, V. et Muhr, H. Continuous formation of submicron energetic particles by the flash-evaporation technique. *Chemical Engineering Journal*. 2012, Vol. 203, pp. 158–165.

123. **Risse, B., Schnell, F. et Spitzer, D.** Synthesis and desensitization of nano-β-HMX. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2014, Vol. 39, pp. 397–401.

124. **Pessina, F., Schnell, F. et Spitzer, D.** Tunable continuous production of RDX from microns to nanoscale using polymeric additives. *Chemical Engineering Journal*. 2016.

125. Blas, L., Klaumünzer, M., Pessina, F., Braun, S. et Spitzer, D. Nanostructuring of pure and composite-based K6 formulations with low sensitivities. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2015, Vol. 40, pp. 938-944.

126. Spitzer, D., Risse, B., Schnell, F., Pichot, V., Klaumünzer, M. et Schaefer, M. R. Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications. *Scientific Reports*. 2014, Vol. 4, 6575.

127. Klaumünzer, M., Schlur, L., Schnell, F. et Spitzer, D. Continuous crystallization of ZnO nanoparticles by spray flash evaporation versus batch synthesis. *Chemical Engineering* & *Technology*. 2015, Vol. 38, 8, pp. 1477–1484.

## Chapitre 2

# Elaboration de poudres propulsives par Spray Flash Evaporation

Ce chapitre décrit l'élaboration de poudres propulsives nanostructurées à l'aide du procédé de Spray Flash Evaporation (SFE), un procédé inventé par B. Risse et D. Spitzer au laboratoire NS3E, jusqu'alors employé uniquement pour des compositions binaires. L'objectif en est donc de démontrer l'applicabilité de la technique aux poudres propulsives, en élaborant des échantillons :

- de composition ternaire contenant les matières premières dans des proportions similaires à celles souhaitées pour la formulation de matrices de poudres propulsives,
- au sein d'un mélange suffisamment intime pour développer les interactions intercomposant nécessaires à la cohésion de l'ensemble,
- sous la forme de particules de taille réduite et homogène.

Un intérêt très important est aussi d'obtenir des matrices de poudres propulsives avec un taux de plastification de la nitrocellulose au moins égal à celui des poudres propulsives microstructurées et obtenues avec les techniques classiques évoquées précédemment en supprimant par la même occasion les étapes de malaxage et de calandrage.

## 2.1 Elaboration des échantillons

De manière à obtenir des échantillons de poudres propulsives les plus représentatifs possibles des capacités de la technique, une attention particulière a été apportée au choix des formulations et des paramètres expérimentaux. Ceci demande d'abord d'expliquer le fonctionnement de la méthode d'élaboration choisie.

## 2.1.1 Description du procédé SFE

Le principe du procédé SFE repose sur le phénomène d'évaporation flash. La température d'ébullition d'un liquide augmente avec la pression, ce qui permet de surchauffer un solvant au-delà de sa température d'ébullition à pression atmosphérique. L'énergie thermique ainsi emmagasinée puis libérée violemment par une chute soudaine de la pression et de la température du milieu, provoque un phénomène d'évaporation quasi instantanée appelée « évaporation flash ». Le procédé SFE inventé et développé au laboratoire NS3E (1) utilise cet effet pour disperser une solution sous forme de gouttelettes extrêmement fines et séparer le solvant du soluté, obtenant ainsi le soluté sous la forme de nanoparticules.

L'appareillage comporte deux sections : la première à haute pression et la seconde à basse pression (voir Figure 2 et Figure 3). La partie sous haute pression est composée de deux réservoirs, l'un contenant la solution à évaporer et l'autre contenant uniquement du solvant pur. Ces deux réservoirs sont reliés par un système de vannes trois-voies à une buse munie d'un orifice de diamètre micrométrique. Celle-ci est dotée d'un système de régulation en température consistant en un collier chauffant, un thermocouple et un boîtier de régulation informatique. La buse est fixée à l'arrière d'une chambre d'atomisation qui marque le début de la section sous basse pression. Cette chambre est reliée par des vannes à vide à un jeu de deux séparateurs cycloniques parallèles, eux-mêmes connectés à une pompe à vide.



Figure 2 – Schéma simplifié de fonctionnement du procédé SFE.

Lors du fonctionnement de l'appareil, la solution est mise sous pression dans les réservoirs. Elle est ensuite chauffée à l'intérieur de la buse puis dispersée dans la chambre d'atomisation, préalablement placée sous vide primaire (entre 5 et 20 mbar). La chute soudaine de température et de pression provoque l'évaporation flash du solvant. L'intensité du phénomène entraîne la dispersion des gouttelettes de solvant et la cristallisation du soluté sous forme de particules fines. Ces particules sont entraînées par le flux en direction de la pompe à vide et sont récupérées par les séparateurs cycloniques.

Les cyclones opèrent en parallèle, l'un relié au circuit et l'autre isolé par la fermeture des vannes à vide. Dans le cas où le cyclone en cours d'utilisation viendrait à se boucher sous l'effet de l'accumulation de produit à l'intérieur, il est possible de l'isoler de la section sous vide pour le vider. L'autre séparateur est alors branché au circuit, permettant ainsi le fonctionnement en continu du procédé.



Figure 3 – Photographie du montage utilisé pour le procédé SFE.

Le procédé SFE a auparavant déjà été utilisé pour l'élaboration de compositions binaires sous de multiples formes (voir Figure 4) : nanocomposites cristallins, semi-cristallins ou amorphes, système cœur-coquille et nanococristaux (2).



Figure 4 – Applications du procédé SFE : différentes structures de nanocomposites binaires déjà obtenus au laboratoire NS3E.

Au cours de ce travail de thèse, ce procédé a été employé, pour la première fois, pour la préparation de poudres propulsives, c'est à dire pour la nanocristallisation de matrices composites intégrant un nombre de composés supérieur à deux et dont la composition est détaillée ci-après. La Figure 5 détaille l'ensemble des constituants tels qu'ils sont présents dans la solution de départ utilisée dans le procédé SFE. Cette solution comporte outre le solvant (représenté pour simplifier par un continuum bleu), le liant, le plastifiant et la charge énergétique en faisant ici abstraction de toute interaction intermoléculaire entre ces différentes entités (cas d'un mélange isotrope).



*Figure 5 – Vue conceptuelle d'un mélange isotrope (sans tenir compte des interactions entre les différents composés) des composants des poudres propulsives en solution : liant (vert), plastifiant (beige) et charge (rouge).* 

## 2.1.2 Matériaux et formulations

La composition des poudres propulsives commercialisées à l'heure actuelle a été décrite dans le chapitre précédent (voir section *Histoire du développement des poudres propulsives*). Les formulations les plus communes sont résumées de manière succincte dans le Tableau 3.

Composition	Nitrocellulose	Nitroglycérine	Plastifiants	Charges
Poudres à base simple	~ 90 %	0 %	~ 10 %	0 %
Poudres à base double	~ 45 %	~ 45 %	~ 10 %	0 %
Poudres LOVA	~ 10 %	0 %	~ 15 %	~ 75 %

Tableau 3 – Récapitulatif des formulations de poudres propulsives commerciales les plus courantes.

Dans l'objectif de conserver un degré de similarité avec de potentielles applications, les compositions étudiées dans ce travail de thèse s'inspirent de celles rencontrées dans les poudres LOVA en cours de production – soit environ 10 % de liants, 15 % de plastifiants et 75 % de charges. Le choix des composés utilisés pour chacun de ces rôles est détaillé dans les pages qui suivent.

## Choix du liant

La diversité des liants utilisés dans la préparation de poudres propulsives est limitée, facilitant le choix d'un composé. Bien que des molécules telles que le *Glycidyl Azide Polymer* (GAP), le *Nitrate de Glycidyle* (GLYN) ou le *Polynitro Polyphénylène* (PNP) soient à l'étude (3), leur prix est extrêmement élevé. Ceci provient autant des voies de synthèses, encore en cours d'optimisation, que des quantités produites. En conséquence, la nitrocellulose est encore aujourd'hui le liant utilisé de façon quasi universelle dans l'étude et la préparation de poudres propulsives (4), (5). Le choix du liant à utiliser s'est donc porté sur cette molécule (voir Figure 6), pour des raisons à la fois pratique, scientifique et financière.



Figure 6 – Formule topologique de la nitrocellulose ( $R = H \text{ ou } NO_2$ ).

La nitrocellulose présente toutefois un certain nombre de défauts. Un de ses défauts les plus importants est la variation de propriétés du composé d'un lot à l'autre. La cellulose est un

polymère d'origine végétale dont les caractéristiques (notamment en termes de longueur de chaînes) ne sont pas entièrement contrôlées et pour lequel le procédé de purification n'est pas parfaitement maîtrisé (6). De plus, la réaction chimique de nitration permettant de transformer la cellulose en nitrocellulose est particulièrement délicate, limitant un peu plus la constance et l'homogénéité des performances. De ce fait, une attention particulièrement a été apportée pour s'assurer que l'ensemble des travaux menés au cours de cette thèse soit effectué à partir d'un unique lot de nitrocellulose.

Le taux de nitration de la molécule, défini comme la proportion en masse d'azote contenue dans un monomère, possède une influence forte sur sa mise en œuvre. A mesure que celui-ci augmente, la solubilité du polymère dans la plupart des solvants de laboratoire diminue (7). En contrepartie, la réactivité et les performances pyrotechniques augmentent. Une valeur intermédiaire de 12,5 %N a été choisie pour le lot utilisé. Ceci correspond à la limite basse pour une application militaire et représente un compromis entre la facilité de mise en œuvre de la nitrocellulose à usage civil (contenant environ 10,5 %N) et les performances du coton-poudre (contenant 13,5 %N) (8). De plus, la nitrocellulose à 12,5 %N est celle qui globalement présente un degré de plastification optimal en moyenne, c'est à dire pour l'ensemble des plastifiants étudiés.

Une dernière précaution nécessaire à l'emploi de la nitrocellulose est son stockage humide. La nitrocellulose pure et sèche est un produit instable, indépendamment de sa sensibilité. Ceci provient de la présence résiduelle d'acide nitrique provenant du procédé de production, resté piégé dans les fibres malgré les étapes de lavage à l'eau. Ces traces peuvent amorcer une réaction d'estérification avec les groupements hydroxyle résiduels du polymère. Cette réaction est exothermique et susceptible de s'emballer, amenant à la combustion accidentelle de la matière. Afin d'éviter de tels incidents, la nitrocellulose est entreposée à l'état humide, un seuil de 25 % de la masse totale en eau devant être respecté (9). Ceci ajoute une étape de séchage contrôlé préalable à toute utilisation du matériau.

Le choix du liant étant effectué, nous avons ensuite déterminé les plastifiants les plus adaptés à la formulation de la poudre.

## Choix du plastifiant

De façon à amoindrir leur sensibilité, les compositions LOVA utilisent couramment des plastifiants non énergétiques tels que l'acétate de cellulose (10), l'acétate butyrate de cellulose ou l'acétylcitrate de triéthyle (11). Néanmoins, du fait même de leur absence de potentiel pyrotechnique, ces molécules impactent négativement les performances de la poudre en consommant une partie de l'énergie de réaction pour leur propre combustion. Le remplacement de ces composés par des matériaux énergétiques est donc une étape logique dans la quête des performances requises par la nouvelle génération de poudres propulsives. Ces molécules ont donc été privilégiées dans le cadre de ce travail de thèse.

Parmi les plastifiants énergétiques décrits au chapitre précédent (voir section *Histoire du développement des poudres propulsives - Poudres LOVA*), une attention particulière a été apportée aux méthylène dinitramine linéaires de la famille DNDA, notamment au mélange DNDA57 (voir Figure 7) (12), (13). Ce mélange se compose de trois molécules : le DNDA5 (*2,4-dinitro-2,4-diazapentane*), le DNDA6 (*2,4-dinitro-2,4-diazahexane*) et le DNDA7 (*2,4-dinitro-2,4-diazaheptane*).



Figure 7 – Formules topologiques du DNDA5 (à gauche), DNDA6 (au milieu) et DNDA7 (à droite).

Les travaux de Müller et Langlotz (14), (15) sur ce mélange ont mis en évidence des propriétés de stabilisation thermique d'un intérêt particulier pour la préparation de poudres LOVA. Des séries de tests de combustion en enceinte manométrique ainsi que des tirs en armes de poudres propulsives incorporant du DNDA57 et effectués à des températures allant de -50 °C à 70 °C ont montré des profils de vivacité dynamique et de pression et des vitesses de projectile sensiblement identiques.

Ces poudres ont été comparées avec la poudre commerciale JA2, composée de nitrocellulose, de nitroglycérine, de dinitrate de diéthylène glycol et d'éthyle centralite (11). Des mesures de pression et de vitesse en sortie de bouche ont été effectuées lors de tirs de contrôle en canon de 75 mm avec la poudre JA2 et avec des poudres propulsives à base de nitrocellulose, de DNDA57 et de RDX. Ces essais ont confirmé l'effet stabilisant du DNDA57 sur la vitesse de combustion des poudres propulsives.

Les études menées à l'ISL par D. Spitzer *et al.* (16), (17), (18), (19) sur le mélange DNDA57 démontrent qu'il s'agit d'un bon plastifiant de la nitrocellulose. De plus, ces travaux indiquent une différence de pouvoir plastifiant entre les trois composants du mélange. Ainsi, le DNDA7 est identifié comme un mauvais plastifiant, ayant tendance à migrer puis recristalliser en dehors de la matrice de la poudre et nuisant ainsi à la résistance mécanique des échantillons préparés. A l'inverse, le DNDA5 et le DNDA6 sont d'excellents plastifiants de la nitrocellulose, le second étant meilleur que le premier.

Ces propriétés de plastification et de stabilisation thermique font du DNDA6 un candidat idéal pour la préparation de poudres propulsives LOVA et ont donc motivé le choix de ce composé comme plastifiant pour les expériences qui suivent.

#### Choix de la charge

La majeure partie de l'énergie développée par la poudre de type LOVA est fournie par la charge, ce qui rend le choix de ce composé central dans la détermination des performances du mélange. Les charges le plus souvent utilisées dans les compositions insensibles sont le *Cyclotriméthylènetrinitramine* (RDX), le *Cyclotétraméthylènetétranitramine* (HMX), le *Hexanitrohexaazaisowurtzitane* (CL-20) et le *1,1-diamino-2,2-dinitroéthène* (FOX-7). Trois critères ont été sélectionnés pour départager ces composés, par ordre d'importance : leur sensibilité, la pression de gaz libérée par leur décomposition et leur mise en œuvre.

La sensibilité de ces composés est le critère prioritaire : la charge constitue la majeure partie d'un mélange dont l'objectif principal est d'être insensible. En cela, la comparaison des stabilités thermiques et des sensibilités mécaniques (20), (21), (22), (23), (24) de ces quatre composés est révélatrice (voir Tableau 4). Il est possible de remarquer que le Cl-20 est nettement plus sensible que les autres produits étudiés. A l'inverse, le FOX-7 est très peu sensible mécaniquement et le HMX est particulièrement stable en température. Ceci permet d'écarter le CL-20 du choix, sa sensibilité le plaçant à la limite de ce qu'il est possible de considérer comme « relativement insensible ».

Nom	RDX	HMX	CL-20	FOX-7
Température de fusion (°C)	205	280	N/A	N/A
Température de décomposition (°C)	217	287	228	240
Sensibilité au choc (J)	5,6	6,4	4,1	11,3
Sensibilité à la friction (N)	120	95	64	> 350

Tableau 4 – Sensibilités thermiques et mécaniques du RDX, du HMX, du CL-20 et du FOX-7.

Bien que le FOX-7 soit intéressant du fait de sa grande stabilité thermique et de sa faible sensibilité mécanique, il l'est moins du point de vue des performances énergétiques. En effet, le volume de gaz libéré par sa décomposition est de 779 L/kg, bien en-deçà des valeurs offertes par le RDX (903 L/kg) et le HMX (902 L/kg) (20). Le volume de gaz libéré influe directement sur la poussée générée par la poudre propulsive, et donc sur les performances de celle-ci. Le FOX-7 est donc moins adapté à cette application que le RDX et le HMX.

Enfin, bien que le HMX soit apparemment plus intéressant que le RDX du fait d'une stabilité thermique largement supérieure, ses performances sont dépendantes du contrôle exact de sa symétrie cristalline. En effet, le HMX existe sous la forme de quatre polymorphes (nommés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ ), tous stables à température ambiante (25), (26). La phase  $\beta$  est celle qui offre les meilleures performances énergétiques (vitesse de détonation maximale), du fait d'une densité plus élevée. De fait, la maîtrise de ce polymorphisme est d'une importance majeure pour s'assurer des propriétés des poudres étudiées. A l'inverse, le RDX ne présente qu'une seule phase stable à température ambiante. Cette fiabilité supplémentaire le rend plus indiqué dans le cadre d'une première approche de la préparation de poudre propulsive par SFE, motivant son choix en tant que charge pour les études à suivre (voir Figure 8).



Figure 8 – Formule topologique du RDX.
# Compositions étudiées

Les composés choisis pour la préparation de poudres propulsives LOVA ont été incorporés dans des proportions similaires à celles trouvées dans la littérature. D'après les travaux menés à l'ISL par Spitzer *et al.* (27), le ratio nitrocellulose / DNDA6 idéal se trouve à 1/2 en masse, pour la nitrocellulose 12,5 %N employée. La composition des poudres à préparer a été adaptée en conséquence, menant à une formulation contenant :

- 8 % en masse de nitrocellulose sèche,
- 16 % en masse de DNDA6,
- 76 % en masse de RDX.

Néanmoins, pour mettre en avant l'influence de chaque composant sur les propriétés du mélange, ainsi que pour évaluer la compatibilité du procédé SFE avec des compositions plastifiées, des formulations alternatives ont été préparées. Dans ce but le ratio nitrocellulose / DNDA6 est gardé constant, tandis que la teneur du mélange en charge est modifiée pour obtenir les cinq formulations détaillées dans le Tableau 5.

Ces cinq compositions ont ensuite été élaborées sous forme de poudres nanométriques à l'aide du procédé SFE, une opération qui demande d'abord de dissoudre les composés dans un solvant adapté.

Formulation	Nitrocellulose	DNDA6	RDX
n°1	8 %	16 %	76 %
n°2	12 %	24 %	64 %
n°3	16 %	32 %	52 %
n°4	20 %	40 %	40 %
n°5	24 %	48 %	28 %

Tableau 5 – Récapitulatif des formulations étudiées.

# Choix du solvant

Le choix du solvant employé dans le procédé SFE repose sur trois critères majeurs : sa capacité à solubiliser les différents composés employés, sa compatibilité avec le procédé SFE et sa facilité de mise en œuvre.

L'intérêt d'un solvant vis-à-vis du procédé SFE réside dans sa capacité à participer au phénomène d'évaporation flash. Ainsi, il doit idéalement posséder une température d'ébullition et une enthalpie de vaporisation basses de façon à s'évaporer le plus rapidement possible. Simultanément, une capacité calorifique élevée est souhaitable de manière à pouvoir emmagasiner le plus possible d'énergie lors de l'étape de montée en température et en pression. La restitution de cette énergie lors de l'évaporation flash permet de s'assurer de la pulvérisation des gouttes en gouttelettes de petite taille. Les travaux de Risse *et al.* (28) menés au laboratoire NS3E ont permis d'identifier plusieurs solvants adaptés au procédé SFE (voir Tableau 6). Cette étude utilise une dernière grandeur, dite coefficient d'évaporation, représentant la capacité du solvant à s'évaporer lors du spray. Celle-ci est calculée à partir de la température d'ébullition, de l'enthalpie de vaporisation et de la capacité calorifique, pour une buse chauffée à 160 °C.

Parmi ces solvants, seuls l'acétate d'éthyle et l'acétone se démarquent pour leur capacité à solubiliser la nitrocellulose. De ces deux produits, l'acétate d'éthyle possède un meilleur coefficient d'évaporation et solubilise les fibres de nitrocellulose plus rapidement que l'acétone. Néanmoins, certains matériaux d'intérêts pour la suite de ces travaux, en particulier le HMX, ne sont pas solubles dans l'acétate d'éthyle. Pour cette raison, le choix du solvant utilisé pour ces expériences s'est porté sur l'acétone.

Nom	Température d'ébullition (°C)	Capacité calorifique (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Enthalpie de vaporisation (kJ mol <sup>-1</sup> )	Coefficient d'évaporation
Acétone	56,2	119,95	29,1	0,801
Méthyl tert- butyl éther	55,2	170,38	27,94	1,000
Acétate d'éthyle	77,0	163,91	31,94	0,893
Acétate de méthyle	56,9	132,62	30,32	0,843
Ether diéthylique	34,4	161,98	26,52	1,000
Formiate de méthyle	31,7	107,93	27,92	0,828
Propanal	48,0	122,04	28,31	0,875

*Tableau 6 – Propriétés thermiques de sept solvants d'intérêt pour le procédé SFE.* 

La facilité de mise en œuvre du solvant intègre les exigences matérielles liées à son utilisation et aux ajustements à effectuer pour s'assurer de sa compatibilité chimique avec les pièces de l'appareil. Ceci comprend notamment l'utilisation de matériaux adaptés, tout particulièrement concernant les joints de l'appareil de SFE, ainsi que les mesures de protection à mettre en place lors de son utilisation. Toutefois, les études précédemment menées au laboratoire NS3E ayant été faites sur l'acétone, aucune adaptation supplémentaire du bâti ou des locaux n'a été nécessaire.

# 2.1.3 Paramètres

Les propriétés physiques des composés choisis impliquent un certain nombre de contraintes sur les paramètres de manipulation en SFE. En effet, le procédé SFE a jusqu'alors été employé pour des composés de masse moléculaire réduite, montrant des températures de décomposition significativement élevées et donc une grande stabilité thermique. L'emploi de la nitrocellulose, polymère énergétique moins stable thermiquement relativement aux autres composés employés, ainsi que du DNDA6, molécule dont la température de fusion est proche de la température ambiante, demande d'effectuer des ajustements sur les caractéristiques techniques de la buse et les consignes de température et de pression.

#### Température de la buse

La température de la buse est un paramètre très important, puisque c'est cette donnée qui détermine principalement l'intensité du phénomène d'évaporation flash. Néanmoins, la gamme de valeurs disponibles est très étroite. En effet, des analyses par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) effectuées sur la nitrocellulose pure (le composé le plus sensible thermiquement parmi ceux utilisés) montrent que celle-ci se décompose à des températures relativement basses (voir Figure 9). Un début de réaction est visible vers 141 °C, suivi de la décomposition quasi-totale du matériau à 149 °C.

A l'inverse, des températures trop basses peuvent perturber le phénomène d'évaporation flash. L'apparition du phénomène d'évaporation flash est détectable au-dessus d'une certaine température de la buse à partir de laquelle on détecte l'élargissement du cône du spray sous l'effet de l'évaporation rapide du solvant, jusqu'à atteindre un angle d'environ 170 degrés à haute température, pour une buse émettant un cône de spray d'environ 45 degrés à température ambiante. Lors des expériences effectuées sur ces solutions, il a été observé que ce phénomène d'élargissement n'apparaissait qu'à partir d'une température de buse supérieure à 130°C.



Figure 9 – Analyse par DSC d'un échantillon de nitrocellulose, avec une rampe en température de 1 °C/min.

Pour cette raison, la température de chauffage de la buse a été fixée à 140 °C. Cette valeur permet de s'assurer de la présence du phénomène d'évaporation flash, tout en évitant la dégradation thermique de la nitrocellulose. Du fait de la différence de cinétique entre les analyses de DSC (effectuées avec une rampe de 1 °C/min) et celle du SFE (la solution ne restant que quelques fractions de seconde dans la buse et n'atteignant la température de consigne que très légèrement en amont du spray), il est improbable que cette température suffise à décomposer la nitrocellulose en solution. Toutefois, pour s'assurer du bon respect de cette température de consigne, la buse est préchauffée avec un spray d'acétone technique avant le passage de la solution. Ceci permet de laisser le temps au système de chauffage de se stabiliser et limite aussi les écarts de températures pendant l'expérience à  $\pm 1$  °C.

#### Diamètre de la buse

Le diamètre de la buse influe sur la taille des gouttelettes produites par le spray, une buse de diamètre plus fin permettant des gouttelettes plus petites. Ceci se traduit par une légère réduction de la taille des particules obtenues (28).

L'effet du diamètre de la buse sur le débit de la solution est plus tangible et significatif. L'utilisation d'une buse plus large se traduit par une nette augmentation du débit, posant le problème du dimensionnement de la chambre d'atomisation et de la pompe à vide qui maintient le vide primaire dans la chambre d'atomisation. Dans la configuration de l'appareil utilisé pour ce travail de thèse, l'utilisation d'une buse d'un diamètre supérieur à 80  $\mu$ m provoque la formation d'un brouillard à l'intérieur de la chambre, ce qui réduit sensiblement la chute de pression nécessaire au phénomène d'évaporation flash. Ce phénomène est provoqué par la différence de débit entre la buse et la pompe à vide, cette dernière étant dimensionnée pour une installation à l'échelle d'un prototype de laboratoire.

De plus, un débit élevé complique la régulation en température du liquide. L'emploi d'un collier chauffant plus puissant, bien que possible, amène des risques de surchauffe locale. La gamme de températures acceptables étant extrêmement limitée, un débit plus faible est largement préférable. Ces facteurs ont amené à choisir des buses d'un diamètre de 60  $\mu$ m, ce qui correspond au plus petit diamètre disponible.

Ces buses sont néanmoins fragiles et susceptibles de se boucher, du fait d'impuretés micrométriques ou de changements brusques de pression ou de débit. L'utilisation de la nitrocellulose dans les formulations, fait courir le risque que des fibres non solubilisées soient présentes en solution. Par mesure de précaution contre l'occlusion de la buse pendant les expériences, des filtres ont été placés entre les réservoirs et la buse.

## Pression à l'entrée de la buse

Des travaux précédents sur le procédé SFE (28) ont montré que la pression du liquide au niveau du spray joue un rôle sur la taille des particules obtenues, au travers de deux mécanismes concurrents. A mesure que la pression augmente, l'homogénéité et la qualité du cône de spray s'améliorent, ce qui facilite l'obtention de particules fines. A l'inverse, l'augmentation de débit et donc de pression à l'intérieur de la chambre d'atomisation ralentit

l'évaporation du solvant et favorise la croissance des particules. De fait, l'influence de la pression du liquide sur les produits obtenus est d'une importance limitée.

La pression nominale d'utilisation des buses utilisées se situe entre 50 et 65 bar d'après le fabricant (29). Toutefois, les études antérieures effectuées au laboratoire NS3E (28) ont montrés que ces buses acceptaient des pressions de 40 à 70 bar. De façon à limiter les risques dus aux hautes pressions, et notamment à réduire les variations de pression dans le circuit (« coups de bélier ») pouvant endommager la buse, la pression de consigne choisie est la plus faible possible, soit 40 bar.

#### Température du bâti

Un système de colliers chauffants permet d'ajuster la température des parois du bâti entre la buse et les séparateurs cycloniques. Ceci vise à faciliter l'évaporation de certains solvants dont la température d'ébullition serait trop élevée pour permettre leur dissociation complète du soluté lors de l'évaporation flash. L'acétone se trouvant dans cette catégorie, ce système offre une option intéressante pour le contrôle du produit obtenu.

En pratique, il s'avère que cette technique est incompatible avec les composés utilisés. En effet, le DNDA6 présente une température de fusion de 31,6 °C (16). L'utilisation de parois chauffées, même légèrement au-dessus de la température ambiante, amène à l'obtention de produit sous forme partiellement liquide dans le cyclone. Ceci n'est bien évidemment pas compatible avec l'objectif souhaité de produire des nanoparticules. En conséquence, les parois du bâti de SFE ont été conservées à température ambiante pour ces expériences.

#### 2.1.4 Protocole expérimental

De manière à répondre aux choix et aux contraintes décrits précédemment, les protocoles suivants ont été mis en place, encadrant la préparation de poudres propulsives par SFE.

#### Préparation des solutions

La solution de matière énergétique à pulvériser est préparée en trois étapes. La première consiste à sécher la nitrocellulose, puisque celle-ci est humidifiée avec au moins 25 % de sa

masse en eau pendant le stockage. Ceci est fait à l'étuve à 80 °C pendant une durée d'une heure.

La nitrocellulose sèche est alors pesée puis dispersée dans de l'acétone de qualité HPLC (pure à 99,8%). La dissolution complète des fibres de nitrocellulose dans l'acétone demande plusieurs jours. Cette durée peut être réduite à 24 heures par l'ajout d'une agitation magnétique à 500 tours par minute. Une fois la solution de nitrocellulose prête, l'ajout du plastifiant et de la charge est effectué. Le DNDA6 et le RDX sont ajoutés simultanément à la solution et celle-ci est replacée sous agitation pendant 4h.

Pour la plupart des opérations d'élaboration de poudres propulsives, les solutions sont préparées avec 250 mL de solvant et une concentration de 1% en masse de matière énergétique. Dans le cadre de la préparation de quantités plus élevées que d'ordinaire, en vue d'analyses demandant plusieurs grammes de produit, les solutions sont préparées à une concentration massique de 2 % et un volume de 500 mL. Ceci permet de minimiser le temps nécessaire aux opérations de SFE.

#### Spray Flash Evaporation

La solution énergétique ainsi préparée est versée dans l'un des réservoirs de l'appareil de SFE. Le second réservoir est rempli d'acétone technique et sert à la mise en fonctionnement, à l'équilibrage thermique ainsi qu'au nettoyage du cristalliseur SFE. Le remplissage terminé, ces deux réservoirs sont mis sous pression.

Une fois le vide fait dans la chambre d'atomisation, le système de chauffe est mis en fonctionnement et la buse est branchée au réservoir d'acétone technique. La montée en température s'effectue donc sous flux constant d'acétone, avec un débit similaire à celui de l'essai à mener.

Une fois la température stabilisée au niveau de la consigne, la buse est connectée au réservoir contenant la solution de matière énergétique. L'atomisation de la solution s'effectue en continu. Dans le cas où le cyclone utilisé serait encombré, le flux de matière serait redirigé vers un second cyclone, permettant ainsi d'isoler et de vider le premier avant de le replacer dans le circuit.

A la fin de la synthèse, le chauffage est éteint et la buse est reconnectée au réservoir d'acétone pour faciliter le refroidissement. Afin d'éviter de redissoudre le produit, le flux d'acétone est redirigé vers le cyclone vide ou non utilisé.

Dans les conditions d'utilisation décrites, et même si l'objet de cette étude n'a pas été la réalisation d'un quelconque scale-up, ce protocole permet d'obtenir environ un gramme de matière par essai, soit une production d'environ 3 g/h.

Du fait des difficultés liées à la récupération par séparation cyclonique de nanoparticules, le rendement massique de ces opérations n'atteint que 50% pour les poudres étudiées. Cette valeur peut descendre à 20% dans le cas de particules particulièrement fines, ce qui est le cas pour les essais effectués sur la nitrocellulose ou le RDX purs. Il est à noter que ces valeurs ont été obtenues à l'aide du bâti pilote utilisé tout au long de ces travaux de thèse. De façon à limiter les facteurs influençant les propriétés des échantillons préparés, cet appareil n'a pas bénéficié de l'ensemble des modifications et améliorations qui ont été apportées à la technique SFE, en parallèle de cette étude.

Les échantillons de poudres ainsi préparés ont ensuite été analysés à l'aide de plusieurs techniques pour en déterminer les propriétés chimiques et physiques.

# 2.2 Analyse des échantillons préparés

La caractérisation des échantillons de poudres propulsives préparés par SFE a été effectuée en trois temps. Tout d'abord, des analyses de spectroscopies ont été menées pour déterminer les compositions et pour identifier les interactions chimiques présentes au sein des composites élaborés. Ensuite, des études de diffraction et de microscopie électronique ont été effectuées pour observer la structure et la granulométrie des poudres. Enfin, des analyses thermiques ont permis de déterminer le vieillissement des échantillons.

## 2.2.1 Analyses spectroscopiques

La composition des échantillons a été étudiée par spectroscopie Raman selon le protocole détaillé en annexe. Trois échantillons contenant chacun des composés de référence ont été étudiés par spectroscopie Raman. Les spectres correspondants sont rapportés dans la Figure 10. Les spectres des composés de référence montrent des signaux entre 200 cm<sup>-1</sup> et 1700 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'entre 2700 cm<sup>-1</sup> et 3200 cm<sup>-1</sup>. Pour cette raison, les analyses ont été menées sur une gamme de nombres d'onde allant de 200 cm<sup>-1</sup> à 3200 cm<sup>-1</sup>.



Figure 10 – Spectres Raman de la nitrocellulose, du DNDA6 et du RDX.

La corrélation entre les bandes visibles sur les spectres et les modes de vibrations qui leurs correspondent a été effectuée à l'aide de la littérature disponible sur la spectroscopie Raman (30), et de travaux publiés sur la nitrocellulose (31), (32) et le RDX (33). Le spectre du DNDA6 a été analysé par comparaison avec les bandes similaires des deux autres composés. Les abréviations suivantes ont été employées pour désigner les modes de vibration : v pour les vibrations d'étirement et  $\delta$  pour les déformations de cisaillement.

#### Composition chimique

Les spectres obtenus (voir Figure 11) montrent des variations notables d'un échantillon à l'autre et par rapport aux références. Ces changements peuvent être causés par deux phénomènes : l'évolution des concentrations relatives de chaque composé suivant les formulations, ainsi que la présence d'interactions intermoléculaires dans les échantillons préparés. Pour différencier l'influence de ces deux causes, les spectres expérimentaux ont été comparés avec des spectres théoriques correspondant à un mélange sans interactions.



Figure 11 – Spectres Raman des échantillons de poudres préparés.

Ces spectres théoriques ont été obtenus par addition des signaux de références mesurés séparément sur les trois constituants du mélange. Ces signaux ont été normalisés puis pondérés, suivant la concentration relative des composés dans la formulation étudiée, avant d'être ajoutés. Ainsi, le spectre théorique de la composition contenant 76% en masse de RDX correspond à l'addition de 8% de l'intensité du spectre normalisé de la nitrocellulose pure, 16% de l'intensité du spectre normalisé du RDX pur.

De fait, ces spectres théoriques correspondent au signal d'un mélange physique entre les trois composants, dans lequel aucune interaction intermoléculaire n'aurait lieu. Par comparaison

entre ces données théoriques et les résultats expérimentaux (voir Figure 12), il est donc possible d'isoler les modifications de signal apportées par la préparation du mélange de celles provoquées par les changements de composition. Les résultats de ces analyses ont fait l'objet de la publication d'un article dans le *Central European Journal of Energetic Materials* (34).



Figure 12 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux.

Il est possible de suivre l'évolution des spectres lorsque la concentration relative des composés évolue (voir Figure 13). Ceci se remarque principalement sur certaines bandes caractéristiques de la nitrocellulose, qui sont très visibles dans les échantillons riches en polymère et qui n'apparaissent pas dans les spectres des échantillons riches en RDX. Ces bandes sont :

- la bande située à 1286 cm<sup>-1</sup> et correspondant au mode de vibration  $v(N-NO_2)$ ,
- la bande située à 1663 cm<sup>-1</sup> et correspondant au mode de vibration  $v_{as}(NO_2)$ ,
- la bande v(CH) de la nitrocellulose à 2882 cm<sup>-1</sup>.

A l'inverse, le mode de vibration  $v_{as}(NO_2)$  du RDX, représenté par deux bandes en Raman (à 1512 cm<sup>-1</sup> et à 1542 cm<sup>-1</sup>), est masqué par la bande du mode de vibration similaire du DNDA6 (à 1542 cm<sup>-1</sup>) lorsque la concentration en RDX du mélange est faible.



Figure 13 – Evolution des spectres Raman des échantillons suivant leur composition.

Ces évolutions indiquent que les compositions des échantillons préparés par SFE sont en adéquation avec les compositions des solutions préparées.

En observant les différences entre les spectres théoriques et expérimentaux, il est possible de mettre en évidence les interactions intermoléculaires ayant lieu dans ces mélanges. Du fait de la teneur comparativement faible des formulations en nitrocellulose, les bandes caractéristiques du liant sont pour la plupart masquées par les signaux plus intenses du DNDA6 et du RDX. Il est toutefois possible d'effectuer plusieurs observations.

#### Comportement de la nitrocellulose dans le mélange

Une bande située à 820 cm<sup>-1</sup> (voir Figure 14) et correspondant au mode de vibration v(C-O-C) de la nitrocellulose est visible dans le spectre du mélange, bien qu'absente du spectre de la nitrocellulose de référence. De plus, la préparation des échantillons s'accompagne d'un décalage de 5 cm<sup>-1</sup> de la bande située à 1130 cm<sup>-1</sup>, associée au mode v(C-O) du cycle pyranose, vers des énergies de vibration plus intenses. Ces deux résultats se traduisent par une diminution de la gêne stérique au niveau des cycles pyranose de la nitrocellulose, un signe que les chaînes interagissent moins entre elles dans le mélange que sous forme pure.



Figure 14 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux : de 500 cm<sup>-1</sup> à 1200 cm<sup>-1</sup>.

Cela met en évidence l'effet plastifiant du DNDA6 et indique que cette action n'implique pas les cycles pyranose eux-mêmes mais les groupes fonctionnels leur étant attachés. En effet, une atténuation de la vibration  $\delta$ (C-OH) à 1427 cm<sup>-1</sup> est visible sur les spectres des échantillons de poudre (voir Figure 15). Il en est conclu que le plastifiant interagit principalement avec les groupes hydroxyle de la nitrocellulose.

#### Comportement du DNDA6 dans le mélange

Concernant le spectre Raman du DNDA6, il est intéressant d'étudier le mode de vibration v(C-N-C). L'asymétrie de la molécule crée une différence d'énergie entre les deux chaînes C-N-C, ce qui se traduit par une double bande à 845 cm<sup>-1</sup> et 863 cm<sup>-1</sup> dans le spectre du composé pur. Une seule bande est visible dans les spectres des poudres formulées, à 852 cm<sup>-1</sup>. Ceci montre l'existence d'une interaction intermoléculaire impliquant un groupe fonctionnel participant dans les deux chaînes C-N-C, c'est-à-dire le groupe méthylène central du DNDA6.

Les groupes méthylène ne sont généralement pas considérés comme des donneurs potentiels dans le cadre de liaisons hydrogène, mais Gill et Nauflett (35) ont constaté que la présence de groupes nitramine électro-attracteurs activait le groupe méthylène central des molécules de la famille DNDA. De fait, plusieurs bandes correspondant aux modes de vibration des groupes méthylène disparaissent lors de la préparation des échantillons (voir Figure 16). Ces bandes sont liées aux vibrations  $\delta$ (CH<sub>2</sub>) (à 1427 cm<sup>-1</sup> et 1472 cm<sup>-1</sup>) et v(C-H) (à 2970 cm<sup>-1</sup>, 2998 cm<sup>-1</sup> et 3029 cm<sup>-1</sup>).



Figure 15 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux : de 1000 cm<sup>-1</sup> à 1700 cm<sup>-1</sup>.

De façon similaire, les spectres des poudres obtenues par SFE montrent que les bandes situées à 1048 cm<sup>-1</sup> et 1086 cm<sup>-1</sup> sont décalées de 5 cm<sup>-1</sup> dans le sens des faibles nombres d'onde. La

bande placée à 1150 cm<sup>-1</sup> disparaît quant à elle entièrement. Ces bandes sont associées au mode de vibration v(N-C-N) du DNDA6, qui est donc de moindre énergie dans le mélange. De plus, les bandes liées au mode de vibration combiné  $\delta$ (CH<sub>2</sub>) + v(N-NO<sub>2</sub>) du DNDA6 indiquent aussi une diminution de l'énergie de vibration, celle à 975 cm<sup>-1</sup> étant atténuée et celle à 944 cm<sup>-1</sup> subissant un fort décalage de 10 cm<sup>-1</sup> en direction des énergies faibles.



Figure 16 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux : de 2800 cm<sup>-1</sup> à 3200 cm<sup>-1</sup>.

Ces résultats montrent que la plastification de la nitrocellulose par le DNDA6 est due à la formation de liaisons hydrogène entre le groupe méthylène central du DNDA6 (en tant que donneur) et les groupes hydroxyle résiduels de la nitrocellulose.

#### Comportement du RDX dans le mélange

Peu de modifications ont été remarquées au niveau des bandes attribuées au RDX dans les spectres étudiés et ce malgré leur forte intensité. Le seul mode de vibration affecté par les étapes de mélange est la déformation de courbure dans le plan du cycle de la molécule. Les cinq bandes associées ; situées à 415 cm<sup>-1</sup>, 465 cm<sup>-1</sup>, 589 cm<sup>-1</sup>, 606 cm<sup>-1</sup> et 669 cm<sup>-1</sup>, subissent un léger décalage de 2 cm<sup>-1</sup> vers des énergies plus élevées. Ceci provient d'une gêne stérique atténuée au niveau des molécules de RDX. Ceci est probablement une conséquence de la

nanostructuration des poudres par le procédé SFE, qui s'accompagne d'une réduction en taille des cristallites et donc d'une augmentation de la proportion de molécules de surface des cristallites dont la vibration est plus libre.

A la lumière de ces résultats, il est prouvé que le RDX n'a peu ou pas d'interactions avec les autres composants des poudres obtenues. Ceci peut provenir d'une cristallisation du RDX en dehors de la matrice formée par la nitrocellulose et le DNDA6. Une telle structure aurait pour conséquence une surface de contact considérablement réduite entre le RDX et la matrice, limitant les interactions intermoléculaires possibles à la surface des grains de charge.

#### Conclusions

Ces études de spectroscopie ont montré que les échantillons obtenus contenaient bien les trois composés utilisés dans les formulations et ceci dans des proportions compatibles aux proportions relatives de départ, excluant par la même occasion, toute ségrégation éventuellement provoquée par le procédé SFE. De plus, il a été mis en évidence que la nitrocellulose est plastifiée par le DNDA6, selon un mécanisme mettant en jeu l'alcane central du plastifiant et les groupements hydroxyles du liant. Ce mécanisme n'ayant pas été décrit auparavant, nos travaux ont ici fait l'objet de la publication d'un article (34).

La présence de cristaux au sein d'une matrice amorphe signifie l'introduction de joints de grains et de défauts cristallins. Ces aspérités sont susceptibles de former des points chauds et de réduire la stabilité des poudres obtenues. Il est donc important d'affiner l'étude de la structure de ces échantillons, ce qui a été fait par diffraction des rayons X.

## 2.2.2 Analyses structurales

#### Analyse structurale par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes présentés ici ont été traités de manière à retirer la ligne de base ainsi que la contribution due à la matière amorphe (porte-échantillon et composés sous forme non cristalline). Ils ont été de plus normalisés pour faciliter la comparaison entre les compositions (voir Figure 17). L'appareil de DRX utilisé ne dispose d'aucun dispositif permettant de filtrer les raies K $\alpha_2$  du cuivre et celles-ci n'ont pas été retirées par traitement informatique.



Figure 17 - Diffractogrammes d'échantillons de poudres obtenues par SFE et contenant de la nitrocellulose, du DNDA6 et du RDX.

Les échantillons ont été préparés dans des porte-échantillons adaptés à l'étude de matériaux énergétiques. Les diffractogrammes de référence ont été obtenus à partir d'échantillons de RDX et de DNDA6 identiques à ceux employés dans la préparation des solutions pour SFE. La nitrocellulose utilisée étant amorphe, aucun signal distinct ne lui est attribuable et le diffractogramme lui correspondant n'a donc pas été incorporé aux figures.

Il est possible de constater que tous les pics apparaissant sur les diffractogrammes des échantillons correspondent aux pics du RDX de référence. Aucun pic supplémentaire n'est visible. Par conséquent, les échantillons étudiés sont constitués de cristaux de RDX ainsi que d'une matrice amorphe contenant de la nitrocellulose et du DNDA6, ce qui corrobore les résultats précédemment obtenus par spectroscopie Raman.

Ces mesures de diffraction permettent de calculer la taille des cristallites, par le biais de la formule de Scherrer :

$$\tau = \frac{k \times \lambda}{\sqrt{(H^2 - s^2) \times \cos(\theta)}}$$

Où

• τ est la taille moyenne du domaine cristallin, en Ångström,

• k est un facteur de forme sans dimension dépendant de la forme des cristallites,

- $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X incidents, en Ångström,
- H est la largeur à mi-hauteur du pic étudié, en radians,

s est un facteur de compensation de l'élargissement des pics dû aux défauts de l'instrument, sans dimension,

•  $\theta$  est l'angle de Bragg du pic étudié, en degrés.

Les résultats ainsi obtenus sont rapportés dans le Tableau 7 :

Composition	8/16/76	12/24/64	16/32/52	20/40/40	24/48/28
Taille (nm)	$71,0 \pm 14,7$	$65,2 \pm 15,0$	$65,5 \pm 14,9$	$64,9 \pm 14,8$	61,4 ± 12,4

Tableau 7 – Taille moyenne des cristallites pour les cinq formulations de poudres obtenues par SFE, calculées par la formule de Scherrer.

Le fort écart-type observé est une conséquence normale de l'usage de la formule de Scherrer, d'utilité plus qualitative que quantitative. Plus particulièrement, cette formule est adaptée au calcul de la taille moyenne d'un domaine cristallin, tandis que le RDX cristallise sous forme orthorhombique. Les incertitudes observées sont donc dues au fait d'attribuer une taille moyenne à un objet dont la croissance n'est pas égale dans toutes les dimensions.

Cette étude donne néanmoins plusieurs éléments de comparaison entre les formulations analysées. Il est possible de noter une tendance à la réduction de taille des cristallites avec la diminution de la concentration en RDX du mélange. Ceci s'explique par une croissance limitée des cristaux du fait des quantités réduites de matière et de la présence renforcée d'autres espèces chimiques environnantes.

La taille des cristallites reste toutefois sensiblement la même d'une formulation à l'autre, passant de 71,0 nm à 61,4 nm alors que la concentration en RDX du mélange varie de 76% à 28%. Les cristallites sont en tout cas d'un diamètre inférieur à 100 nm, ce qui permet de les identifier comme nanométriques. La nanostructuration des poudres formulées par le procédé SFE a donc bien été permise.

Néanmoins, cette analyse ne renseigne que sur la taille des cristallites et non sur celle des particules. La structure de ces poudres propulsives, sous forme de cristaux de RDX accompagnés d'une matrice amorphe, pose la question de l'organisation à plus grande échelle du matériau. Pour étudier ceci, des analyses de microscopie électronique à balayage ont été

effectuées.

# Analyse structurale par microscopie électronique à balayage

Du fait des dimensions des poudres nanostructurées par le procédé SFE, la technique d'imagerie retenue pour les observer a été la microscopie électronique à balayage (MEB). Cette méthode offre l'avantage d'atteindre des grandissements élevés tout en contrôlant l'énergie apportée à l'échantillon par le faisceau d'électrons.

Afin d'éviter de dégrader les échantillons sous le faisceau d'électrons, ceux-ci ont été préparés par dépôt sur des substrats adhésifs puis métallisés. Une couche d'or épaisse de quelques Angström a été déposée sur ces échantillons par pulvérisation cathodique. Ceci permet de favoriser l'évacuation des charges électriques et de la chaleur, facilitant la prise d'image. Ces échantillons ont ensuite été observés par microscopie électronique à balayage.

La taille des particules a été mesurée par comptage manuel à l'aide du logiciel ImageJ sur des images obtenues à un grandissement de x5000. Ce grandissement offre un compromis favorable entre :

- le nombre de particules visibles, pour lequel une valeur élevée est nécessaire à l'obtention d'une mesure de granulométrie fiable,
- la résolution de l'image, devant être haute pour garantir la précision des mesures,
- l'énergie apportée à l'échantillon par le faisceau d'électrons, directement liée à la qualité de l'image et risquant de détériorer, sinon détruire, la zone à imager.



Figure 18 – Granulométrie d'un échantillon contenant 8% de nitrocellulose, 16% de DNDA6 et 76% de RDX.



Figure 19 – Granulométrie d'un échantillon contenant 12% de nitrocellulose, 24% de DNDA6 et 64% de RDX.



Figure 20 – Granulométrie d'un échantillon contenant 16% de nitrocellulose, 32% de DNDA6 et 52% de RDX.



Figure 21 – Granulométrie d'un échantillon contenant 20% de nitrocellulose, 40% de DNDA6 et 40% de RDX.



Figure 22 – Granulométrie d'un échantillon contenant 24% de nitrocellulose, 48% de DNDA6 et 28% de RDX.

Il a été possible d'obtenir une courbe de granulométrie fiable, calculée à partir de plus de 500 mesures, sur la formulation contenant 8% de nitrocellulose, 16% de DNDA6 et 76% de RDX (voir Figure 18). Cette étude donne une taille de particule moyenne de 370 nm (voir Tableau 8). Néanmoins, du fait de l'agrégation des particules, les granulométries obtenues sur les autres formulations ont été calculées avec moins de 300 particules, ce qui ne permet pas de considérer ces résultats comme fiables (voir Figure 19, Figure 20, Figure 21 et Figure 22).

Formulation	76% RDX	64% RDX	52% RDX	40% RDX	28% RDX
Taille moyenne des	370	430	558	456	347
particules (nm)	570	150	220	100	517

Tableau 8 – Granulométrie des échantillons de poudres propulsives observés par MEB.

En effet, les amas denses de particules observés rendent l'analyse impraticable : outre l'imprécision de mesure causée par l'empilement des particules les unes sur les autres, ces amas favorisent l'accumulation localisée de charge électrique tout en diminuant la capacité de l'échantillon à évacuer la chaleur. Ceci augmente les risques de dégradation de l'échantillon lors de la prise d'image et réduit le contraste qu'il est possible d'obtenir, réduisant encore plus la précision des mesures.

De ce fait, deux problèmes majeurs se présentent lors de l'analyse de ces images de microscopie, le premier étant l'incertitude des mesures et le second étant la fragilité des échantillons. Concernant la précision des mesures, le grandissement de x5000 employé lors de

cette étude offre une résolution de 16,45 nm/pixel, ce qui se traduit par une marge d'erreur minimale de  $\pm$  32,9 nm sur chaque mesure effectuée. Bien qu'adaptée à la caractérisation de particules de grande taille, cette erreur est considérablement proche des dimensions des particules les plus fines. Ceci fausse les mesures de tailles concernant les particules nanométriques, qui sont les plus intéressantes dans le cadre de ces travaux.

Des images prises à un grandissement supérieur permettraient d'améliorer la qualité des mesures. Néanmoins, il n'est pas possible d'augmenter le grandissement au-delà des valeurs utilisées du fait de la nature énergétique des échantillons. L'échauffement local causé par le faisceau d'électron nécessaire à la prise d'image tend à amorcer la décomposition des particules étudiées. Le phénomène est accentué par l'augmentation du grandissement, celui-ci s'accompagnant de l'augmentation de l'intensité du faisceau. Malgré les paramètres utilisés dans ces travaux et les précautions prises pour préserver les échantillons, ceux-ci subissent des détériorations locales lors de l'analyse, telles que celles visibles en Figure 23.



Figure 23 – Dégradation d'une particule causée par le faisceau d'électron lors d'une prise d'image en MEB.

Dès lors, il a été nécessaire d'adapter les techniques d'imagerie pour accroître à la fois le grandissement des images et la stabilité des particules étudiées.

# Microscopie électronique à balayage sur échantillons fins

De manière à limiter ces dégradations, des échantillons ont été préparés sur des substrats en verre fin plutôt que sur des substrats adhésifs conducteurs, selon le protocole suivant :

- Une quantité minime de la poudre à analyser est déposée sur un couvre-objet de microscopie nettoyé au préalable à l'éthanol,
- Un deuxième couvre-objet propre est posé sur le premier de façon à pouvoir disperser la poudre sur les deux surfaces par friction entre les deux plaques,
- Les plaques sont ensuite séparées et l'une d'entre elle est coupée en deux à l'aide d'un diamant (une plaque entière étant trop grande pour être imagée par MEB),
- L'échantillon est enfin métallisé par pulvérisation cathodique puis observé par MEB.

Cette méthode a permis la préparation d'échantillons finement dispersés formant une couche moins épaisse qu'auparavant (voir Figure 24). Ceci permet d'utiliser des tensions plus élevées, la vitesse élevée des électrons primaires leur permettant de traverser l'échantillon. Ainsi, la majorité de l'énergie est dispersée dans le substrat et l'effet de dégradation thermique est atténué. L'utilisation d'un faisceau plus puissant permet de plus d'améliorer la résolution des images obtenues.



Figure 24 – Schéma de comparaison entre deux échantillons pour analyse MEB, l'un préparé sur substrat adhésif conducteur (à gauche) et l'autre préparé sur substrat verre (à droite).

Cette technique a été exploitée pour imager des échantillons correspondants aux cinq formulations de poudres avec une résolution améliorée (voir Figure 25). Il a été possible d'obtenir un grandissement de x50000 sans endommager les surfaces analysées, soit dix fois plus que précédemment (voir Figure 26 et Figure 27). Ceci a permis d'identifier deux populations de particules : la première est constituée de particules d'un diamètre situé entre 150 nm et 1 µm, tandis que la deuxième contient des grains nanométriques de forme quasi sphérique et d'un diamètre allant de 60 nm à 105 nm. Le faible nombre de particules visibles sur les images n'a toutefois pas permis d'effectuer une analyse statistique de la granulométrie des particules de ces échantillons.



Figure 25 – Images MEB prises sur cinq échantillons préparés sur plaque de verre, avec un grandissement de x10000.



Figure 26 – Images MEB prises sur un échantillon préparé sur plaque de verre et contenant 12% de nitrocellulose, 24% de DNDA6 et 64% de RDX, avec un grandissement de x5000 (à gauche) et x50000 (à droite).



Figure 27 – Images MEB prises sur un échantillon préparé sur plaque de verre et contenant 20% de nitrocellulose, 40% de DNDA6 et 40% de RDX, avec un grandissement de x5000 (à gauche) et x50000 (à droite).

Les images à fort grandissement effectuées sur des particules de grande taille montrent que celles-ci sont des agrégats de particules plus fines (voir Figure 28). Les grains de taille inférieure sont agrégés entre eux par une matrice amorphe faisant office de liant. Ce comportement correspond de façon logique aux caractéristiques des formulations préparées, l'utilisation de la nitrocellulose et d'un plastifiant étant principalement motivée par le soutien mécanique apporté au matériau en termes de cohérence et de mise en forme.



Figure 28 – Agrégat imagé par MEB sur un échantillon préparé sur plaque de verre et contenant 12% de nitrocellulose, 24% de DNDA6 et 64% de RDX, avec un grandissement de x50000

Néanmoins, la question se pose de la fidélité des échantillons préparés sur plaque de verre par rapport aux poudres obtenues par SFE. La friction de la matière entre les deux plaques permet de séparer les agrégats mais peut aussi causer des altérations significatives de la structure du matériau. Ceci pourrait être à l'origine de la forme sphérique des particules observées,

probablement constituées d'un unique cristal orthorhombique de RDX enrobé d'une fine couche de nitrocellulose plastifiée mise en forme par l'opération de friction. De fait, il n'est pas souhaitable d'exploiter cette technique d'imagerie au-delà de l'aspect qualitatif pour lequel elle a été conçue.

Ces résultats confirment néanmoins l'existence des cristaux nanométriques détectés lors des analyses de diffraction des rayons X, ainsi que leur agrégation sous forme de particules de taille submicronique, ce qui était l'objectif de l'expérience.

## Conclusion

La nanostructuration souhaitée des échantillons a été menée avec succès, puisque des poudres contenant des particules nanométriques et submicroniques ont été obtenues. Ces particules se présentent sous la forme d'agrégats contenant une matrice amorphe ainsi que des cristallites nanométriques. Toutefois, l'inhomogénéité apparente de cette structure binaire (RDX cristallin plus structure amorphe contenant la nitrocellulose et le DNDA6) amène à se poser la question de la stabilité de ces échantillons sur des périodes étendues.

# 2.2.3 Stabilité dans le temps

L'analyse de la structure des échantillons montre que ceux-ci contiennent une part importante de matrice amorphe dont la stabilité revêt une importance majeure dans le cadre de la conservation de ces poudres sur de longues durées. Dès lors, il est nécessaire d'étudier autant que possible la bonne tenue dans le temps de ces poudres.

Le laboratoire ne disposant pas d'une étuve adaptée au vieillissement des échantillons préparés, la méthode choisie pour analyser l'évolution des poudres dans le temps est l'analyse d'anciens échantillons après une période de stockage d'un an. Leur conservation s'est effectuée dans des enceintes de stockage pyrotechnique maintenues à une température de 20 °C. Ces échantillons vieillis ont ensuite été comparés à des échantillons de formulation identique préparés récemment pour observer l'influence du temps sur leur structure.

#### Evolution du mélange

Ces études ont d'abord été effectuées par calorimétrie différentielle à balayage, cette technique permettant de vérifier deux informations cruciales : la présence ou non d'une fusion du DNDA6, marquée par un pic endothermique vers 31,6 °C ; ainsi que la température de décomposition des échantillons. Les données de calorimétrie ont été obtenues avec une pente de montée en température de 2 °C/min, les résultats étant rapportés en Figure 29 et en Figure 30.



Figure 29 – Thermogrammes des échantillons de cinq formulations de poudres, avant viellissement.

Un pic exothermique situé vers -27 °C est visible sur chaque thermogramme. Ce pic n'est pas en lien avec les échantillons mais provient des creusets utilisés pour ces expériences. En effet, ces creusets sont constitués d'acier austénitique recouvert d'une fine couche d'or. L'acier employé par le constructeur est peu stable à basse température (36), (37) et est susceptible de subir un changement de phase de l'austénite vers la martensite dans ces conditions (38), causant ce pic parasite. Des creusets en aluminium sont généralement employés pour éviter cette complication, mais ceux-ci ne sont pas adaptés à l'analyse de matériaux énergétiques. Les gaz générés par la décomposition de l'échantillon imposent l'emploi d'un creuset en acier hermétiquement scellé pour des raisons de sécurité.

De plus, les protocoles de calibration et de mesure de l'appareil de DSC utilisé ne permettent pas d'ajuster l'analyse à la masse exacte de ces creusets en acier, beaucoup plus lourds que les creusets standards en aluminium. Le léger écart de masse entre le creuset contenant l'échantillon et la référence est à l'origine de la dérive observée sur certaines lignes de base. Ce signal faisant parti de l'erreur instrumentale, il a été retiré manuellement des données et est absent des thermogrammes présentés par la suite.



Figure 30 – Comparaison des thermogrammes des poudres propulsives avant et après vieillissement.

La température de décomposition des échantillons a été calculée par la méthode des tangentes, sur la base du premier pic exothermique visible. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 9. Il est possible de remarquer que la température de décomposition des échantillons ayant suivi les opérations de vieillissement est systématiquement inférieure à celle des échantillons frais équivalents.

Formulation	76% RDX	64% RDX	52% RDX	40% RDX	28% RDX
Température de	178.9	178 1	170.6	160.2	162 1
décomposition (°C)	170,7	170,1	170,0	100,2	102,1
Température de					
décomposition après	171,9	163,7	162,4	159,1	159,7
vieillissement (°C)					

Tableau 9 – Température de décomposition de cinq formulations de poudre propulsives et influence du vieillissement.

La température de décomposition d'un matériau est fonction de la taille des particules, des interactions chimiques entre les constituants et de la stabilité thermique de chaque composé. Ce dernier paramètre étant constant, l'évolution constatée ici dénote donc la modification de la structure générale des échantillons, soit de leur granulométrie soit de la qualité de la plastification. Ceci pointe ainsi vers une migration du plastifiant au sein des échantillons.

De plus, il est possible de remarquer qu'un pic endothermique apparaît après vieillissement (voir Figure 31) à des températures décrites dans le tableau suivant.

Formulation	76% RDX	64% RDX	52% RDX	40% RDX	28% RDX
Température de fusion du DNDA6 (°C)	30,7	30,7	30,6	30,4	30,4

Tableau 10 – Température de fusion du DNDA6 pour des échantillons de poudres propulsives après vieillissement.

Cette modification du comportement des poudres est causée par la fusion du DNDA6. L'absence de ce phénomène concernant les échantillons récemment élaborés est la conséquence de la plastification de la nitrocellulose par le DNDA6. Ce mécanisme chimique stabilise les deux molécules et les maintient à l'intérieur de la matrice amorphe. L'apparition de ce pic de fusion signifie donc qu'une partie du DNDA6 a exsudé puis a cristallisé au dehors de cette matrice.



Figure 31 – Vieillissement des échantillons de poudres et fusion du DNDA6, agrandissement sur une gamme de températures allant de 0 °C à 80 °C.

Enfin, la position et le profil des pics exothermiques survenant pendant la décomposition des échantillons varient notablement selon qu'ils aient été élaborés récemment ou non. Une analyse de la composition des échantillons par déconvolution des pics a été effectuée, dans l'objectif de déterminer l'influence des composés sur la réaction de combustion et d'en déduire d'éventuels changement structuraux tels qu'une perte de plastifiant par exsudation. Toutefois, les pics de décomposition des matières premières se sont révélés trop rapprochés pour obtenir des résultats exploitables sur les mélanges ternaires.

Ces analyses de DSC indiquent donc que la structure des échantillons a évolué lors de leur stockage prolongé. De façon à confirmer ces résultats des analyses de DRX ont été effectuées.

#### Evolution de la structure

Les échantillons précédemment étudiés par DSC ont été observés par diffractions des rayons X. La comparaison des diffractogrammes obtenus précédemment avec ceux obtenus après la période de stockage (voir Figure 32) montre la présence de DNDA6 cristallin.

Ceci est particulièrement remarquable à la présence du pic à un angle 20 de 11° (voir Figure 33), caractéristique du DNDA6 et très visible sur les diffractogrammes des échantillons vieillis (en jaune), bien qu'absent des diffractogrammes d'origine (en noir). D'autres pics du DNDA6 sont visibles à travers ces échantillons. A l'inverse, les pics caractéristiques du RDX sont restés inchangés avec le temps et aucun pic non identifié (pouvant être attribué à la nitrocellulose) n'a été repéré.



Figure 32 – Comparaison des diffractogrammes de poudres peu après leur élaboration et après un an de stockage.



Figure 33 – Comparaison des diffractogrammes de poudres peu après leur élaboration et après un an de stockage – agrandissement sur la gamme d'angles 2-Theta allant de 10° à 19°.

Ces résultats confirment que le DNDA6 a cristallisé en dehors de la matrice plastifiée pendant la période de stockage. Ce phénomène s'explique principalement par le caractère labile de la liaison hydrogène entre le plastifiant et la nitrocellulose qui favorise la mobilité du plastifiant au sein du mélange. Les molécules de DNDA6 se retrouvant dissociées de la nitrocellulose ont alors tendance à cristalliser. Une piste à suivre serait donc d'étudier l'application d'autres molécules plastifiantes aux compositions préparées, de façon à réduire ce phénomène de recristallisation.

# **2.3 Conclusions**

Les expériences décrites dans les pages précédentes avaient pour objectif d'obtenir des échantillons de poudres propulsives nanostructurés en utilisant le procédé SFE. Ceci a été accompli au travers du choix de formulations incorporant des matériaux aux propriétés intéressantes, ainsi que de conditions opératoires adaptées. Les échantillons ainsi obtenus ont

été analysés par diverses techniques de spectroscopie et de microscopie pour déterminer leur structure. Il a été découvert que ces poudres se constituaient de cristaux de RDX nanométriques entourés d'une matrice amorphe de nitrocellulose plastifiée et agrégés au sein de particules submicroniques. De plus, le mécanisme de plastification de la nitrocellulose par le DNDA6 a été mis en évidence, celui-ci impliquant des liaisons H entre le groupement méthylène central du plastifiant et les groupements hydroxyles de la nitrocellulose (voir Figure 34).



Figure 34 – Schéma structural des échantillons de poudres propulsives à base de nitrocellulose, de DNDA6 et de RDX élaborés par SFE : une matrice de nitrocellulose (en vert) et de plastifiant (en beige), la charge (en rouge) cristallisant à part.

Néanmoins, les observations effectuées sur la stabilité dans le temps de ces échantillons montrent que le DNDA6 tend à recristalliser légèrement (les enthalpies de fusion présentes dans les thermogrammes de DSC étant somme toutes faibles) en dehors de ce mélange au bout d'un an. Ceci pose un problème de sécurité et est une conséquence du choix des matériaux. De ce fait, nous avons considéré dans la suite de ce travail de thèse d'autres formulations de poudres propulsives en employant des matériaux aux propriétés similaires et potentiellement plus aptes à poursuivre l'objectif recherché.

# Références

1. Risse, B., Hassler, D. and Spitzer, D. Preparation of nanoparticles by flash evaporation. US 2015/0000846 A1 Janvier 01, 2015.

2. Spitzer, D., Risse, B., Schnell, F., Pichot, V., Klaumünzer, M. et Schaefer, M. R. Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications. *Scientific Reports*. 2014, Vol. 4, p. 6575.

3. Agrawal, J. P. Recent trends in high energy materials. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1998, Vol. 24, pp. 1–30.

4. Meyer, R., Köhler, J. and Homburg, A. Propellant. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-, 2007, p. 266.

5. —. LOVA-Gun Propellant. Explosives. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007.

6. Miles, F. D. Technical Processes of Nitration. *Cellulose Nitrate*. Londres : Oliver and Boyd, 1955, pp. 45-49.

7. Dow Wolff Cellulosics. Walsroder Nitrocellulose. Product Range Leaflet.

8. Miles, F. D. The Reaction of Cellulose and Nitric Acid. *Cellulose Nitrate*. Londres : Oliver and Boyd, 1955, pp. 42-45.

9. Meyer, R., Köhler, J. and Homburg, A. Nitrocellulose. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007, pp. 220-222.

Sanghavi, R. R., Kamale, P. J., Shaikh, M. A. R., Shelar, S. D., Kumar, K. et Singh,
A. Hmx based enhanced energy lova gun propellant. *Journal of Hazardous Materials*. 2007,
Vol. 143, pp. 532–534.

11. Schroeder, M. A., Beyer, R. A., Cohen, A., Fifer, R. A. et Pesce-Rodriguez, R. A.. Condensed-phase processes during solid propellant: Preliminary depth-profiling studies on xm39, ja2, m9, m30, and hmx2. s.l. : Army Research Laboratory, 1994. Technical report.

 Tartakovsky, V. A., Ermakov, A. S., Sigai, N. V. et Varfolomeeva, O. N. Synthesis of N,N'-dialkylmethylenebis(nitramines) from N-alkylsulfamates. *Russian Chemical Bulletin*.
2000, Vol. 49, 6, pp. 1079-1081. Tartakovsky, V. A., Ermakov, A. S., Koroban, V. A., Alimov, F. R. et Sigai, N. V.
Preparation of n,n'-dialkyl methylenebisnitramines. *Russian Chemical Bulletin*. 1993, Vol. 42, 11, pp. 1916-1917.

14. Temperature Independent Gun Propellants Based On NC And DNDA For IM Ammunition. Müller, D. and Langlotz, W. s.l.: Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, 2009.

15. Langlotz, W. and Müller, D. Propellant powder for barrelled weapons. WO1998034891 A1 Août 13, 1998.

 Spitzer, D., Wanders, B., Schäfer, M. R. et Welter, R. Molecular structures of seven methylenedinitramines with plasticising abilities. *Journal of Molecular Structure*. 2003, Vol. 644, pp. 37–48.

 Spitzer, D., Braun, S., Schäfer, M. R. et Ciszek, F. Comparative crystallization study of several linear dinitramines in nitrocellulose-based gels. *Propellants Explosives Pyrotechnics*.
Vol. 28, 2, pp. 58-64.

 Spitzer, D., Ritter, H. and Braun, S. Étude du comportement thermique de dinitramines linéaires à propriétés plastifiantes. s.l. : Institut franco-allemand de recherche de Saint-Louis, 2001. Rapport Interne. ISL-S-R 111/2001.

19. Spitzer, D., Ritter, H., Braun, S., Grune, D. et Baschung, B. Étude de la gélatinisation de la nitrocellulose par des dinitramines linéaires et élaboration de nouvelles poudres propulsives. s.l. : Institut franco-allemand de recherche de Saint-Louis, 2001. Rapport Interne. ISL-S-PU 615/2001.

20. Meyer, R., Köhler, J. and Homburg, A. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007.

21. Hussain, G. and Rees, G. J. Thermal decomposition of rdx and mixtures. *Fuel.* 1995, Vol. 74, 2, pp. 273–277.

22. Sikder, A. K. and Sikder, N. A. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications. *Journal of Hazardous Materials A*. 2004, Vol. 112, pp. 1-15.

23. Anniyappan, M., Talawar, M. B., Gore, G. M., Venugopalan, S. et Gandhe, B. R. Synthesis, characterization and thermolysis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) and its salts. *Journal of Hazardous Materials B*. 2006, Vol. 137, pp. 812–819.

24. Trzcinski, W. A., Cudzilo, S. Chylek, Z. et Szymanczyk, L. Detonation properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (DADNE). *Journal of Hazardous Materials*. 2008, Vol. 157, pp. 605–612.

25. Lee, B.-M., Kim, S.-J., Lee, B.-C., Kim, H.-S., Kim, H. et Lee, Y.-W. Preparation of Micronized  $\beta$ -HMX Using Supercritical Carbon Dioxide as Antisolvent. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2011, Vol. 50, pp. 9107–9115.

26. Svensson, L., Niqvist, J. O. and Westling, L. Crystallization of HMX from gbutyrolactone. *Journal of Hazardous Materials*. 1989, Vol. 13, p. 103.

27. **Spitzer, D. and Schäfer, M. R.** *Investigation of the DNDA-Nitrocellulose Interaction: Determination of Complexes by DSC and FT-IR Spectroscopy.* s.l. : Institut franco-allemand de recherche de Saint-Louis, 2004. Rapport Interne. PU 638/2004.

28. **Risse, B.** *Continuous crystallization of ultra-fine energetic particles by the Flash-Evaporation Process.* s.l. : Université de Lorraine, 2012.

29.Plantfog.FoggingNozzlesandNozzle-Accessories.[Online]http://www.plantfog.at/HD\_E/Preisliste\_HD-Duesen\_E.htm.

30. Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. Chichester : John Wiley & Sons, LTD, 2004.

31. Kovalenko, V. I., Mukhamadeeva, R. M., Maklakova, L. N. et Gustova, N. G. Interpretation of the IR spectrum and structure of cellulose nitrate. *Journal of Structural Chemistry*. 1993, Vol. 34, 4, pp. 59-66.

32. Moore, D. S. and McGrane, S. D. Comparative infrared and Raman spectroscopy of energetic polymers. *Journal of Molecular Structure*. 2003, Vols. 661-662, pp. 561-566.

33. Infante-Castillo, R., Pacheco-Londoño, L. C. and Hernández-Rivera, S. P. Monitoring the  $\alpha \rightarrow \beta$  solid-solid phase transition of RDX with Raman spectroscopy: A theoretical and experimental study. *Journal of Molecular Structure*. 2010, Vol. 970, pp. 51-58.

34. Le Brize, A. and Spitzer, D. Plasticization of Submicron-Structured LOVA Propellants by a Linear Dinitramine. *Central European Journal of Energetic Materials*. 2016, Vol. 13, 3, pp. 547-556.

35. Gill, R.C. and Nauflett, G.W. New Plasticizer for Nitropolymers. 4,457,79 US, 1984.

36. **Outokumpu Stainless AB.** Handbook of Stainless Steel. Avesta : Sandvikens Tryckeri AB, 2013.

37. —. Standard Cr-Ni-Mo Stainless Steels. Avesta : Centrum Tryck AB, 2006.

38. **Pawlak, S. J.** Austenite stability in the high strength metastable stainless steels. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2007, Vol. 22, 2, pp. 91-94.
# Chapitre 3

# Etude de formulations alternatives pour poudres propulsives insensibles

Dans ce chapitre, l'emploi de matières énergétiques alternatives à celles précédemment utilisées est examiné, dans le double objectif de dépasser les limites de performances mises en évidence par les résultats précédents, ainsi que d'étudier le comportement de différentes formulations lors de leur élaboration par SFE.

Cette étude se concentrera d'abord sur les plastifiants pouvant se substituer au DNDA6 dans ces compositions LOVA afin de s'affranchir des problèmes de stabilité de ce dernier. Dans un deuxième temps, le remplacement du RDX par une charge plus performante et plus stable sera considéré, ceci permettant d'observer la cristallisation de matériaux polymorphes élaborés par SFE. Pour les raisons financières et logistiques évoquées au début du chapitre précédent, aucune alternative à la nitrocellulose n'a été étudiée.

# 3.1 Modification du plastifiant

Le plastifiant utilisé jusqu'ici au cours de ces travaux est le DNDA6. Cette molécule a été choisie parmi d'autres en raison de deux propriétés majeures : son excellent pouvoir plastifiant (47) vis-à-vis de la nitrocellulose, ainsi que sa capacité à stabiliser la vitesse de combustion (2), (3) d'une poudre propulsive et cela indépendamment de la température extérieure (voir section 2.1.2. *Choix du plastifiant*) ou de la température de stockage de la poudre. Toutefois, les résultats obtenus dans le chapitre précédent indiquent que le DNDA6 souffre d'une faible stabilité dans la matrice de la poudre et tend à recristalliser en dehors des échantillons. Ceci est une conséquence de sa faible interaction avec les cycles pyranose de la nitrocellulose, induisant finalement la cristallisation du plastifiant. Ce phénomène posant des problèmes de sécurité liés à la sensibilité accrue de ces compositions, il est dès lors nécessaire de considérer des alternatives au DNDA6.

#### 3.1.1 Choix des plastifiants

Les composés à même de remplacer le DNDA6 doivent présenter une stabilité thermique et temporelle plus élevées que celui-ci, tout en répondant aux critères initiaux de stabilisation de la combustion et de plastification de la nitrocellulose. Ces prérequis ont permis d'identifier le DNDA5 comme une alternative potentielle (voir Figure 35). Ce plastifiant avait été considéré au chapitre précédent puis écarté en raison de son pouvoir plastifiant légèrement inférieur (4), (5) à celui du DNDA6. Il présente approximativement la même aptitude que ce dernier à

stabiliser la réaction de décomposition indépendamment de la température extérieure, ainsi qu'une stabilité thermique supérieure (voir Tableau 11).



Figure 35 – Formule topologique de la molécule de DNDA5.

Nom	DNDA6	DNDA5
Masse molaire (g/mol)	178,1	164,1
Température de transition vitreuse (°C)	- 58,3	- 44,4
Point de fusion (°C)	31,6	54,4
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,42	1,50

Tableau 11 – Caractéristiques physicochimiques des composés DNDA5 et DNDA6.

Le phénomène de stabilisation de la combustion observé avec les plastifiants de la famille DNDA a aussi été constaté sur des échantillons contenant des nitroxyéthylnitramines (NENA). Les travaux de Simmons (6) ont montré que ces composés, utilisés en tant que plastifiant au sein de poudres propulsives à base de nitrocellulose, amélioraient leur stabilité thermique, leur sensibilité et leurs performances propulsives vis-à-vis de compositions utilisant la nitroglycérine et le dinitrate de diéthylène glycol comme plastifiants. Les composés de ce type les plus couramment étudiés sont les dérivés méthyl, éthyl, propyl et butyl, dont les propriétés sont détaillées dans le Tableau 12.

Nom	Me-NENA	Et-NENA	Pr-NENA	Bu-NENA
Masse molaire (g/mol)	165,1	179,1	193,2	207,2
Balance en oxygène (%)	- 43,6	- 67,0	- 87,0	- 104,0
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1.53	1.32	1.264	1.211
Point de fusion (°C)	38	1	- 2	- 28

Tableau 12 – Caractéristiques physicochimiques de quatre plastifiants de la famille des nitroxyéthylnitramines.

Ces composés ont déjà été utilisés en remplacement de plastifiants non énergétiques dans des poudres de type LOVA par les équipes de Chakraborthy (7), de Simmons (8) et de Izsák (9). Parmi ces quatre composés, la méthyl-nitroxyéthylnitramine (Me-NENA) possède les meilleures caractéristiques de combustion et de stabilité thermique, la rendant la plus intéressante pour ces travaux (voir Figure 36).



Figure 36 – Formule topologique de la molécule de Me-NENA.

Le DNDA5 et le Me-NENA présentent l'avantage supplémentaire par rapport au DNDA6 d'avoir de meilleures performances réactives, avec une balance en oxygène plus proche de l'équilibre et une vitesse de détonation plus élevée (9), (10) (voir Tableau 13 – Propriétés thermiques et réactives des trois plastifiants énergétiques.Tableau 13). Ceci permet donc d'améliorer la réactivité des poudres propulsives par rapport à celle des compositions basées sur le DNDA6. Ce dernier point sera traité de façon plus approfondie au cours du chapitre suivant.

Nom	DNDA6	DNDA5	Me-NENA
Masse molaire (g/mol)	178,1	164,1	165,1
Température de transition vitreuse (°C)	- 58,3	- 44,4	/
Point de fusion (°C)	31,6	54,4	38
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,42	1,50	1,53
Balance en oxygène (%)	- 80,8	- 58,5	- 43,6
Vitesse de détonation (m/s)	6420	7280	8050

Tableau 13 – Propriétés thermiques et réactives des trois plastifiants énergétiques.

#### 3.1.2 Compositions à base de DNDA5 et de Me-NENA

De façon à comparer le plus précisément possible les différents composés, des formulations similaires à celles déjà analysées au chapitre précédent ont été utilisées, en employant le DNDA5 et le Me-NENA en tant que plastifiant. Des poudres de deux compositions différentes ont donc été élaborées par le procédé SFE, l'une contenant le DNDA5 et l'autre le Me-NENA. Chacune a été déclinée en cinq concentrations relatives différentes, comme détaillé dans le Tableau 14.

Formulation	Nitrocellulose	DNDA5 ou Me-NENA	RDX
n°1	8 %	16 %	76 %
n°2	12 %	24 %	64 %
n°3	16 %	32 %	52 %
n°4	20 %	40 %	40 %
n°5	24 %	48 %	28 %

Tableau 14 – Récapitulatif des formulations étudiées.

Les plastifiants utilisés sont fortement solubles dans l'acétone et n'ont pas d'incompatibilité chimique notable avec les autres composés ou avec l'appareillage du SFE. De ce fait, le protocole de manipulation encadrant l'élaboration de ces poudres est resté inchangé par rapport aux expériences d'élaboration des poudres précédentes.

Du fait du rôle des composés étudiés, les premières analyses effectuées ont portées sur la caractérisation de la plastification de la nitrocellulose par le DNDA5 et le Me-NENA, à l'aide de la technique de spectroscopie Raman sur des échantillons de poudres élaborés par SFE.

# 3.1.3 Etude de la plastification par le Me-NENA et le DNDA5

Analyse des formulations contenant le Me-NENA

Les cinq formulations de poudres propulsives contenant de la nitrocellulose, du Me-NENA et du RDX ont été analysées par spectroscopie Raman sur une gamme de nombre d'onde allant de 200 cm<sup>-1</sup> à 3200 cm<sup>-1</sup>. Cette gamme correspond à la plage de données significatives telle qu'observée sur les spectres de référence (voir Figure 37).

L'analyse de la plastification de la nitrocellulose par le Me-NENA a été menée par le biais de la comparaison entre les spectres expérimentaux et des spectres théoriques obtenus par la somme pondérée des spectres de référence (voir Figure 38). Cette méthode permet de mettre en évidence les interactions intermoléculaires créées par le mélange des trois composés ensemble.



Figure 37 – Spectres Raman des poudres propulsives à base de Me-NENA et comparaison aux spectres de référence.



Figure 38 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à base de Me-NENA : de 200 cm<sup>-1</sup> à 3200 cm<sup>-1</sup>.

Les spectres obtenus montrent que les bandes liées à la vibration v(C-N) du Me-NENA, situées à 819 cm<sup>-1</sup>, 861 cm<sup>-1</sup> et 976 cm<sup>-1</sup>, sont atténuées dans les conditions expérimentales par rapport aux spectres théoriques (voir Figure 39). Cette observation s'étend à la vibration v(C-N-C) du Me-NENA située à 1176 cm<sup>-1</sup> ainsi que les bandes liées aux vibrations v<sub>sym</sub> (NO<sub>2</sub>) des groupements nitramine (à 1240 cm<sup>-1</sup>) et nitrate (à 1288 cm<sup>-1</sup>) (voir Figure 40). Enfin, la bande vers 1635 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration v<sub>asym</sub> (O-NO<sub>2</sub>) de la molécule montre elle aussi une énergie vibrationnelle amoindrie. Ces évolutions de l'énergie de vibration de la molécule s'expliquent par une gêne stérique accrue lors de l'élaboration du mélange.



Figure 39 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux de formulations à base de Me-NENA :  $de \ 800 \ cm^{-1} \ a \ 1200 \ cm^{-1}.$ 

La vibration  $v_{asym}$  (CH<sub>3</sub>) du groupement méthyle du Me-NENA, normalement visible à 3048 cm<sup>-1</sup>, disparaît entièrement dans la poudre propulsive (voir Figure 41). A l'inverse, la bande à 2976 cm<sup>-1</sup> associée à la vibration  $v_{asym}$  (CH<sub>2</sub>) du groupement méthylène porteur du groupement nitrate se trouve renforcée dans le mélange, notamment lorsque la concentration relative du plastifiant augmente. Cette disparité indique qu'une interaction intermoléculaire a lieu au niveau du groupement méthyle de la molécule. La nature de cette interaction est la même que celle précédemment observée avec le DNDA6 : la proximité du groupement nitramine électroattracteur active la réactivité du groupement méthyle, permettant la formation de la liaison hydrogène.



Figure 40 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux de formulations à base de Me-NENA : de 1200 cm<sup>-1</sup> à 1700 cm<sup>-1</sup>.

L'intensité des bandes associées à la nitrocellulose est particulièrement faible sur ces échantillons, du fait de l'obstruction causée par les spectres plus intenses du Me-NENA et du RDX. Toutefois, une bande située à 1070 cm<sup>-1</sup> est notablement intéressante. Cette bande, liée au mode de vibration v(C-O), est quasiment invisible sur les spectres théoriques et apparaît considérablement renforcée dans les conditions expérimentales. Néanmoins, cette bande peut correspondre à trois groupements différents au sein de la molécule: le cycle pyranose des monomères, le pont éther des monomères ou les groupements nitrates (ou hydroxyles) situés à l'extérieur du cycle pyranose. Dès lors, et en l'absence d'autres bandes visibles permettant d'identifier précisément la source de cette évolution, il est difficile d'en déduire des informations précises sur les interactions ayant lieu entre la nitrocellulose et le plastifiant. Néanmoins, la plastification de la nitrocellulose par le DNDA6 se fait par le biais d'une liaison hydrogène entre le groupement méthylène du DNDA6 et les groupements hydroxyles de la nitrocellulose. Comme la plastification de la nitrocellulose par le Me-NENA, il est très probable que cette interaction soit aussi une liaison hydrogène avec les groupements

hydroxyles de la nitrocellulose.



Figure 41 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à base de Me-NENA : de 2800 cm<sup>-1</sup> à 3100 cm<sup>-1</sup>.

Ces résultats montrent que la plastification de la nitrocellulose par le Me-NENA a bien lieu. Comme dans le cas du DNDA6, aucune interaction entre le RDX et les autres composants de la poudre n'a été observée.

#### Analyse des formulations contenant le DNDA5

De la même manière que pour les compositions à base de Me-NENA, il est nécessaire d'étudier l'effet plastifiant du DNDA5 dans ces compositions. Ceci a été effectué par spectroscopie Raman, en balayant une gamme allant de 200 cm<sup>-1</sup> à 3200 cm<sup>-1</sup> et en comparant les spectres obtenus avec les spectres de référence (voir Figure 42**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) ainsi qu'avec des spectres théoriques calculés à partir de ces références (voir Figure 43).



Figure 42 – Spectres Raman des poudres propulsives à base de DNDA5 et comparaison aux spectres de référence.



Figure 43 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à base de DNDA5 : de 200 cm<sup>-1</sup> à 3200 cm<sup>-1</sup>.

L'étude de ces spectres entre 800 cm<sup>-1</sup> et 1700 cm<sup>-1</sup> montre des changements de l'énergie de vibration du DNDA5 (voir Figure 44 et Figure 45). Les bandes situées à 1138 cm<sup>-1</sup> et 1145 cm<sup>-1</sup> sont fusionnées en une bande apparaissant à 1134 cm<sup>-1</sup>, soit une différence de 4 cm<sup>-1</sup> à 11 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes correspondent au mode de vibration v(N-C-N) du DNDA5. Ceci indique donc une réduction significative de l'énergie vibrationnelle de l'alcane central de la molécule, en accord avec les observations de Gill et Nauflett (11) selon qui ce groupement constitue la zone active du DNDA5 lors des interactions de plastification de la nitrocellulose.

Ceci est corroboré par le décalage de 4 cm<sup>-1</sup> vers des énergies plus faibles de la bande observable à 854 cm<sup>-1</sup>, correspondant au mode de vibration v(C-N-C) du DNDA5 ; ainsi que par le déplacement similaire des signaux liés à la vibration v(C-H) du DNDA5 situés à 2995 cm<sup>-1</sup> et 3043 cm<sup>-1</sup> (voir Figure 46).



*Figure 44 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à base de DNDA5 : de 800 cm<sup>-1</sup> à 1200 cm<sup>-1</sup>.* 

A l'inverse, les bandes liées au mode de vibration v(N-C-N) du RDX, visibles à 1026 cm<sup>-1</sup>, 1217 cm<sup>-1</sup> et 1250 cm<sup>-1</sup>, sont accentuées dans les spectres des poudres et légèrement décalées de 2 cm<sup>-1</sup> à 4 cm<sup>-1</sup> vers des énergie plus hautes. De même, la bande apparaîssant à 1510 cm<sup>-1</sup> est plus intense dans le mélange. Ce signal correspond au mode de vibration  $v_{asym}(NO_2)$  du RDX.



*Figure 45 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à base de DNDA5 : de 1200 cm<sup>-1</sup> à 1700 cm<sup>-1</sup>.* 



Figure 46 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à base de DNDA5 : de 2800 cm<sup>-1</sup> à 3100 cm<sup>-1</sup>.

L'intensité de ces changements d'énergie vibrationnelle, comparée à ce qui avait été observé auparavant sur des compositions à base de RDX comportant du DNDA6, indique que ce phénomène n'est pas uniquement la conséquence d'une diminution de la gêne stérique causée par la réduction en taille des particules par le procédé SFE. Bien que ces résultats ne permettent pas de mettre en évidence l'existence d'une interaction particulièrement concernant le RDX, celui-ci semble subir des modifications importantes de sa structure en présence de DNDA5. La littérature fait état de l'existence d'un cocristal DNDA5 / HMX (12). Il est donc possible que les changements observés ici sur le RDX soit liés à la formation d'un cocristal DNDA5 / RDX.

Les analyses de spectroscopie Raman montrent donc que la plastification de la nitrocellulose par le DNDA5 s'opère selon un mécanisme identique à celui décrit par Gill et Nauflett (11) et observé au chapitre précédent sur les poudres contenant du DNDA6. Les compositions Nitrocellulose / DNDA5 / RDX semblent néanmoins contenir du RDX présent sous une forme différente de ce qui a été constaté jusque-là. De façon à vérifier cette hypothèse ainsi qu'à étudier la stabilité dans le temps des poudres préparées, des analyses de DRX ont été menées.

#### 3.1.4 Structure et vieillissement des échantillons

La stabilité des échantillons sur une période prolongée est la principale raison ayant motivé cette étude. Pour vérifier que les plastifiants choisis répondent bien à l'exigence de stabilité dans le temps, les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X après leur élaboration, puis une seconde fois après un an de stockage.

#### Structure des poudres à base de Me-NENA

Les cinq formulations de poudres propulsives à base de Me-NENA ont été analysées par DRX à des angles 2-Theta allant de 10° à 45°. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en Figure 47.



Figure 47 – Diffractogrammes d'échantillons contenant de la nitrocellulose, du Me-NENA et du RDX.

Il est possible de remarquer que seule la signature du RDX est visible sur les diffractogrammes des échantillons récemment préparés. Ceci correspond aux observations déjà faites au chapitre précédent sur les compositions à base de DNDA6, et indique que l'usage de ces autres composés n'influence pas la cristallisation du RDX. Les poudres sont donc ici aussi constituées d'une structure hétérogène comprenant une matrice de nitrocellulose plastifiée, amorphe, enrobant des cristaux de RDX.



Figure 48 – Etude du vieillissement d'échantillons contenant de la nitrocellulose, du Me-NENA et du RDX.

Les analyses de vieillissement ont été effectuées sur deux échantillons, l'un contenant 16% en masse de Me-NENA (soit le minimum étudié au cours de ces travaux) et l'autre contenant

48% en masse de Me-NENA (ce qui représente la concentration maximale étudiée). Le comportement de ces deux échantillons est notablement différent. L'échantillon le plus riche en plastifiant montre des traces de recristallisation du Me-NENA, visibles au travers de l'apparition de pics supplémentaires sur les diffractogrammes et correspondant aux pics caractéristiques du Me-NENA pur (voir Figure 48). A l'inverse, l'échantillon le moins riche en plastifiant ne présente aucun signe d'évolution avec le temps.

Cette variation de comportement peut s'expliquer par la différence de concentration en plastifiant entre ces deux formulations. La migration et la recristallisation du Me-NENA à l'intérieur de ces poudres peuvent être influencées par des surconcentrations locales ou un excès du composé dans la composition, dont l'effet serait naturellement amplifié au sein d'échantillons riches en plastifiant.

#### Structure des poudres à base de DNDA5

De la même manière que précédemment, les échantillons contenant de la nitrocellulose, du DNDA5 et du RDX ont été analysés par DRX. En plus d'observer la présence ou non d'une évolution de la structure avec le temps, ces manipulations ont pour objectif de vérifier l'hypothèse soulevée par les analyses de spectroscopie Raman concernant la structure du RDX dans ces échantillons.



Figure 49 – Diffractogrammes d'échantillons contenant de la nitrocellulose, du DNDA5 et du RDX.

Comme auparavant dans le cas du DNDA6 et du Me-NENA, la comparaison de ces diffractogrammes avec ceux des références montre que le RDX se présente sous forme cristalline tandis que le plastifiant est amorphe.

Néanmoins, et contrairement aux cas précédemment étudiés, sept pics supplémentaires à ceux du RDX sont visibles sur ces diffractogrammes (voir Figure 49). Ceux-ci ne correspondent ni aux composants de la poudre, ni aux signatures d'impuretés potentielles telles que le HMX ou d'autres plastifiants. Les analyses de spectroscopie Raman ayant montré l'existence de modifications au niveau du RDX, ces pics mettent en évidence une interaction intermoléculaire entre le RDX et le DNDA5 sous la forme d'un cocristal. L'interprétation des diagrammes de diffraction des différentes formulations de poudres, donnent, pour le cocristal une taille de cristallite de 73 nm  $\pm$  14 nm, donc voisine de celle des cristallites de RDX (68 nm  $\pm$  17 nm).



Figure 50 - Etude du vieillissement d'échantillons contenant de la nitrocellulose, du DNDA5 et du RDX.

Les études de vieillissement ont été menées sur les deux échantillons contenant les concentrations extrêmes du plastifiant DNDA5 (voir Figure 50). Ces échantillons à base de DNDA5 ne présentent aucun signe d'évolution avec le temps, les diffractogrammes étant quasiment identiques malgré la période de stockage. Ceci confirme que ces échantillons correspondent donc aux formulations les plus stables que nous avons étudiées jusqu'ici.

#### 3.1.5 Stabilité thermique

Le dernier enjeu du remplacement du DNDA6 par d'autres plastifiants est d'assurer la stabilité thermique de ces poudres élaborées par SFE. Afin de confirmer ou non la validité de ces alternatives, il est donc nécessaire de procéder à des études de DSC. Le comportement thermique de ces échantillons a été enregistré sur une gamme de température allant de -80 °C à 300 °C avec une rampe de montée en température de 2 °C/min, en accord avec le protocole déjà employé pour l'étude du DNDA6. Les résultats de ces analyses sont détaillés dans la Figure 51 et dans la Figure 52.



Figure 51 – Courbes de DSC d'échantillons contenant de la nitrocellulose, du Me-NENA et du RDX.



Figure 52 – Courbes de DSC d'échantillons contenant de la nitrocellulose, du DNDA5 et du RDX.

Contrairement à ce qui avait été observé avec le DNDA6, un pic endothermique de fusion du plastifiant est visible sur chacune des courbes présentées ici. Les points de fusion ainsi déterminés sont détaillés dans le Tableau 15.

Formulation	16% Me-	24% Me-	32% Me-	40% Me-	48% Me-
Formulation	NENA	NENA	NENA	NENA	NENA
Point de fusion (°C)	34,8	34,6	34,1	34,1	34,0
Formulation	16%	24%	32%	40%	48%
Formulation	DNDA5	DNDA5	DNDA5	DNDA5	DNDA5
Point de fusion (°C)	45,0	43,8	40,8	39,0	38,4

Tableau 15 – Point de fusion du plastifiant pour dix formulations de poudres propulsives à base de Me-NENA ou de DNDA5.

L'absence de fusion du plastifiant observée sur les compositions à base de DNDA6 est due à l'utilisation d'un ratio nitrocellulose/plastifiant idéal. La présence d'un pic de fusion du plastifiant sur les thermogrammes des poudres à base de DNDA5 et de Me-NENA provient d'un excès de plastifiant. Ceci peut donc être corrigé en ajustant les formulations pour mieux prendre en compte la différence de pouvoir plastifiant entre ces composés.

Ceci permet néanmoins d'observer l'effet de la taille des particules sur leur point de fusion. En effet, les points de fusion observés sont notablement plus bas que ceux proposés par la littérature (4), (5), (6), (8). Ceci montre que la matrice de la poudre se trouve sous forme de particules plus fines, le point de fusion des nanoparticules étant plus bas que celui de particules micrométriques. Ce phénomène a déjà été documenté dans la littérature lors de l'étude de divers matériaux énergétiques (13), (14), (15). Ce résultat confirme que le procédé SFE permet l'obtention de matrices propulsives dans lesquelles les ingrédients sont sous forme de nanoparticules, ce que les analyses de DRX (par nature limitée à l'étude de composés cristallins) ne pouvaient pas vérifier.

Les températures de décomposition (voir Tableau 16) de ces échantillons sont légèrement inférieures à celles des échantillons de poudres à base de DNDA6, sans que cette diminution ne puisse être considérée comme majeure. Ceci est dû à la meilleure stabilisation de la nitrocellulose par le DNDA6, facteur qui avait motivé le choix au chapitre précédent de ce plastifiant par rapport au DNDA5 et au Me-NENA.

	16% Me-	24% Me-	32% Me-	40% Me-	48% Me-
Formulation	NENA	NENA	NENA	NENA	NENA
Température de	1727	160 /	167 /	164.0	165 1
décomposition (°C)	1/2,/	109,4	107,4	104,0	103,1
Formeralation	16%	24%	32%	40%	48%
ronnulation	DNDA5	DNDA5	DNDA5	DNDA5	DNDA5
Température de	DNDA5	DNDA5	DNDA5	DNDA5	DNDA5

Tableau 16- Température de décomposition pour dix formulations de poudres propulsives à base de Me-NENA ou de DNDA5.

#### **3.1.6 Conclusions**

Deux plastifiants, le DNDA5 et le Me-NENA, ont été étudiés comme alternatives au DNDA6 dans les compositions de poudres propulsives LOVA élaborées par SFE. L'objectif de cette étude était de résoudre les problèmes de stabilité dans le temps rencontrés avec le DNDA6, sans compromettre ni le processus de plastification de la nitrocellulose ni les performances de combustion stables typique du DNDA6.

Les résultats ont montrés que le DNDA5 et le Me-NENA remplissent ces critères de mise en œuvre et de stabilité. Une amélioration de la stabilité des poudres sur la durée a été remarquée, par rapport aux performances offertes par le DNDA6. Le vieillissement des échantillons pourrait être encore amélioré par un changement du liant utilisé.



Figure 53 – Schéma structural des échantillons de poudres propulsives à base de nitrocellulose, de Me-NENA et de RDX élaborés par SFE : une matrice de nitrocellulose (en vert) et de plastifiant (en beige), la charge (en rouge) cristallisant à part.

La structure des poudres à base de Me-NENA est similaire à celle de poudres contenant du DNDA6 (voir Figure 53). A l'inverse, il a été observé que l'emploi du DNDA5 cause de plus des modifications importantes de la structure, avec la formation d'un cocristal entre le DNDA5 et le RDX (voir Figure 54).

Ang et Pisharath ont émis l'hypothèse que cette diffusion du plastifiant au cours du temps serait amplifiée, sinon causée, par le choix de la nitrocellulose utilisée (16). Le taux de nitration de la nitrocellulose influence fortement la capacité du polymère à retenir un plastifiant. Ainsi, l'usage d'une nitrocellulose contenant 12,6 % d'azote augmente la diffusivité du Methyl-NENA par rapport à une nitrocellulose contenant 13,25 % d'azote. Cette augmentation est comparativement plus marquée que celle observée, dans les mêmes conditions, pour l'Ethyl-NENA. Ce dernier est de même plus affecté par ce changement que ne l'est le Butyl-NENA.



Figure 54 – Schéma structural des échantillons de poudres propulsives à base de nitrocellulose, de DNDA5 et de RDX élaborés par SFE : une matrice de nitrocellulose (en vert) et de plastifiant (en beige), la charge (en rouge) ayant deux phases, l'une cristallisant à part et l'autre en interaction avec la matrice.

Dans cette étude, les auteurs ont émis l'hypothèse que la structure plus polaire de la nitrocellulose contenant 12,6% d'azote, ainsi que sa capacité supérieure à former des liaisons hydrogène, soient la cause de ce phénomène. Les résultats présentés ici ont montré que la plastification de la nitrocellulose s'effectue par le biais d'une liaison hydrogène faisant intervenir les groupements hydroxyles du polymère. Le nombre de ces groupements est plus élevé lorsque le taux de nitration est faible, ce qui signifie qu'un lot de nitrocellulose contenant 12,6 % d'azote est plus aisément plastifié qu'un autre contenant 13,25 % d'azote. En facilitant les interactions avec le plastifiant, ces liaisons hydrogène favorisent le déplacement de celui-ci d'une chaîne polymérique à l'autre, entraînant sa migration au sein de la poudre. Les plastifiants de masse molaire plus élevée étant aussi moins polaires du fait de chaînes carbonées plus longues, ceux-ci sont moins affectés par ce phénomène.

La nitrocellulose avec laquelle l'ensemble de ces travaux de thèses ont été effectués possède un taux de nitration de 12,5%. En conséquence et bien que cette hypothèse n'ait pas pu être testée en laboratoire, il serait donc possible d'améliorer la stabilité des échantillons par l'emploi d'une nitrocellulose possédant un taux de nitration plus élevé. Un autre axe d'amélioration consiste à étudier le remplacement du RDX par une charge plus stable et plus performante.

# 3.2 Modification de la charge

Les compositions analysées au chapitre précédent sont basées sur le RDX, une charge sélectionnée pour sa stabilité mécanique, thermique et chimique, pour sa facilité de mise en œuvre et pour ses caractéristiques propulsives. Si aucun problème majeur n'a été identifié au cours des analyses menées, il est toutefois notable que d'autres composés potentiellement plus performants ont été considérés : le HMX, le FOX-7 et le CL-20.

Parmi ces trois composés, deux ont été écartés pour leurs caractéristiques inférieures à celle du RDX. Le CL-20, bien qu'extrêmement énergétique, pose un souci non négligeable en terme de sécurité en raison de sa sensibilité comparativement élevée à tout type de stimuli. A l'inverse, le FOX-7 est appréciablement moins sensible que le RDX et a été remarqué pour sa capacité à former des interactions chimiques avec les autres composants des poudres. Cette propriété pourrait répondre à un des défauts du RDX, à savoir, en général, son absence d'interactions chimiques avec la matrice. Néanmoins, les performances propulsives du FOX-7 sont sensiblement inférieures à celles du RDX.

Par comparaison, le HMX présente des caractéristiques, à tout point de vues supérieures à celles du RDX. L'amélioration la plus remarquable porte sur la stabilité thermique. Toutefois, le HMX est un composé polymorphe, ce qui avait motivé le choix du RDX en tant que charge, ce pour des raisons de simplicité de mise en œuvre par le procédé SFE. L'expérience acquise au cours des travaux précédents permet désormais d'étudier le HMX et son adéquation à la formulation de poudres LOVA fines.

A des fins de comparaison, les poudres propulsives élaborées au cours de ces travaux sont basées sur des compositions similaires à celles utilisées au chapitre précédent (voir Tableau 17). La cristallisation du HMX au cours de ces expériences étant la principale inconnue ici, l'analyse de ce phénomène par diffraction des rayons X a été menée en priorité.

Formulation	Nitrocellulose	DNDA6	HMX
n°1	8 %	16 %	76 %
n°2	12 %	24 %	64 %
n°3	16 %	32 %	52 %
n°4	20 %	40 %	40 %
n°5	24 %	48 %	28 %

Tableau 17 - Récapitulatif des formulations à base de HMX étudiées.

## 3.2.1 Cristallisation et vieillissement du HMX

La cristallisation du HMX au cours du procédé SFE a été étudiée en deux temps. Les analyses ont d'abord été menées sur le HMX pur, puis des formulations complètes de poudres propulsives ont été analysées.

### Cristallisation du HMX pur

Le HMX est un composé polymorphe pouvant se présenter sous les quatre phases :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  (17), (18). Seules les phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont stables à température ambiante. La phase  $\beta$  est à la fois la forme thermodynamiquement stable du matériau et sa phase la plus intéressante d'un point de vue pyrotechnique. Il s'agit en effet de la forme la plus dense et la moins sensible du composé, assurant les meilleures performances de détonation et de sécurité. A l'inverse, il est important d'éviter la formation de la phase  $\delta$  du composé, celle-ci étant significativement plus sensible que les autres au choc, à la friction et à l'électricité statique.

Le lot de HMX Classe E de la société Dyno Nobel utilisé au cours de ces travaux est présenté par le fournisseur comme étant composé à plus 98% de  $\beta$ -HMX, le reste étant entièrement composé de RDX résiduel. Aucune trace des autres polymorphes du HMX n'est observée. De façon à vérifier ces données, un échantillon de ce HMX de granulométrie micrométrique (ciaprès désigné  $\mu$ -HMX) a été analysé par DRX (voir Figure 55).

Il est possible de constater que le diffractogramme de cet échantillon correspond effectivement à la signature du  $\beta$ -HMX, mis à part des écarts d'intensité pouvant être attribués à la préparation de l'échantillon de DRX. Aucune trace d'autres composés cristallins ou d'autres polymorphes du HMX n'est visible.



Figure 55 – Diffractogramme du HMX micrométrique tel que délivré par le fournisseur.

Un échantillon de ce même HMX a été dissous à 1% en masse dans l'acétone de qualité HPLC et pulvérisé par le procédé SFE selon le même protocole que celui employé pour l'élaboration de compositions propulsives. Cet échantillon (appelé n-HMX pour nano HMX) a ensuite été analysé par DRX et comparé aux formes  $\alpha$  et  $\beta$  du HMX (voir Figure 56) ainsi qu'aux formes  $\gamma$  et  $\delta$  (voir Figure 57).



Figure 56 – Diffractogramme du HMX obtenu par SFE et comparaison avec  $\alpha$ -HMX et  $\beta$ -HMX.



Figure 57 - Diffractogramme du HMX obtenu par SFE et comparaison avec  $\gamma$ -HMX et  $\delta$ -HMX.

Aucune correspondance n'est remarquée entre la signature de l'échantillon et celle des formes connues du HMX, ou d'une combinaison de celles-ci. Ce diffractogramme a de plus été comparé à ceux des produits susceptibles d'être présents en tant qu'impureté dans le HMX. Il s'agit du RDX principalement, celui-ci étant un sous-produit de la réaction de synthèse du HMX, mais aussi de molécules utilisées lors de ces travaux : DNDA5, DNDA6, DNDA7, Me-NENA et CL-20. La signature observée ne correspond à aucune d'entre elles.

Toutefois, l'analyse de ce même échantillon après une durée de stockage permet de révéler que le composé recristallise avec le temps pour former du  $\beta$ -HMX (voir Figure 58). Au bout de deux mois, les pics caractéristiques de ce dernier apparaissent dans le diffractogramme de l'échantillon, tandis que les signaux observés auparavant sont atténués. Après huit mois de stockage, les signaux d'origine ont quasiment disparus, remplacés par ceux du  $\beta$ -HMX.

Ce phénomène montre que le composé obtenu par le procédé SFE est effectivement du HMX, obtenu sous une forme différente de celles précédemment observées. Ceci est rendu possible par la flexibilité de la molécule de HMX. Ce composé a été remarqué pour sa grande capacité à cristalliser ou co-cristalliser avec une large gamme de matériaux (12), (19), adaptant sa structure cristalline au composé avec lequel il est apparié. Cette capacité à cristalliser sous des morphologies variées, combinée avec la cinétique particulièrement rapide du procédé SFE expliquerai l'obtention d'une phase de HMX non identifiée. L'hypothèse de l'influence de la cinétique du procédé sur la morphologie du produit est par ailleurs renforcée par la

recristallisation de cette phase cinétiquement stable en la phase  $\beta$  thermodynamiquement stable.



Figure 58 – Diffractogrammes du HMX obtenus par SFE après différentes périodes de stockage et comparaison avec l'échantillon micrométrique tel que délivré par le fournisseur.

Toutefois, l'emploi d'additifs est aussi propice à influencer la cristallisation du HMX, il est dès lors nécessaire d'étudier celle-ci dans le cadre d'une poudre propulsive complète.

#### Cristallisation de poudres propulsives à base de HMX

Cinq formulations de poudres propulsives à base de nitrocellulose, de DNDA6 et de HMX ont été analysées par DRX. Les résultats de ces analyses sont détaillés en Figure 59.

Les diffractogrammes obtenus sur ces échantillons montrent que le HMX cristallise en phase  $\gamma$  lors de l'élaboration de poudres propulsives par SFE. Ceci s'explique par la double influence du procédé et de la formulation. La cristallisation des particules lors de l'évaporation-flash est un phénomène extrêmement rapide, la formation d'une phase cinétiquement stable est donc privilégiée. De plus, la présence d'impuretés chimiques (en

l'occurrence, la nitrocellulose et le DNDA6) perturbe la cristallisation habituelle du HMX, qui diffère donc de celle du composé pur.



Figure 59 – Diffractogrammes de cinq échantillons de poudres propulsives à base de nitrocellulose, DNDA6 et HMX.

Ce dernier point est appuyé par l'étude des diffractogrammes des échantillons contenant 40% et 28% de HMX. Les pics caractéristiques du  $\gamma$ -HMX y sont fortement altérés et les pics d'intensité relativement faible ne sont pas distinguables du bruit de fond lié à la mesure. Ceci montre que la croissance des cristaux de HMX est fortement perturbée lorsque la concentration en nitrocellulose et en plastifiant est élevée. Moins la concentration relative en HMX est grande, plus ce dernier est dispersé et moins il est cristallin.

La phase  $\gamma$  du HMX n'étant pas stable à température ambiante d'après la littérature (18), de nouvelles analyses de DRX ont été effectuées sur ces échantillons après une période de vieillissement d'un an (voir Figure 60).

Il est possible d'observer une tendance du composé à recristalliser, bien que l'effet de ce phénomène dépende de la composition. Les diffractogrammes des échantillons contenant 76%

et 52% en masse de HMX évoluent avec le temps pour laisser apparaître des pics appartenant au  $\beta$ -HMX. Ce phénomène est nettement plus marqué sur l'échantillon le plus riche en HMX.



Figure 60 – Comparaison des diffractogrammes d'échantillons de poudres propulsives contenant de la nitrocellulose, du DNDA6 et du HMX, avant et après vieillissement.

La formation de  $\beta$ -HMX n'a pas lieu dans le cas de l'échantillon contenant 28% de HMX. En revanche, les pics caractéristiques de la phase  $\gamma$  du composé apparaissent plus nettement après une période de stockage, alors qu'ils sont très peu visibles sur le diffractogramme de l'échantillon récemment préparé.

Dans tous les cas, les diffractogrammes après vieillissement montrent un pic très intense typique du DNDA6. Ceci prouve que le remplacement de la charge de RDX par le HMX n'a pas eu d'effet stabilisant significatif sur le plastifiant.

Il ressort de ces travaux que la présence de la nitrocellulose et du plastifiant agit comme un retardant de la cristallisation du HMX. La charge cristallise prioritairement sous sa phase  $\gamma$  en présence de nitrocellulose et de DNDA6 avant de se transformer en  $\beta$ -HMX. La cinétique de cette transformation de phase apparaît ralentie par l'augmentation de la concentration relative en nitrocellulose et en DNDA6. En dessous d'un seuil de 40% en masse de HMX, la cristallisation initiale de la charge en  $\gamma$ -HMX est perturbée au point que seules certaines directions de croissance sont visibles sur les diffractogrammes, le HMX restant en partie amorphe. La recristallisation de cette phase amorphe au cours du temps mène dans ce cas à la formation de la phase  $\gamma$  et la transformation vers la phase  $\beta$  n'est alors pas observée au cours

de la période de vieillissement appliquée.

#### **3.2.2 Plastification du HMX**

Les modifications du comportement de cristallisation du HMX observés par DRX pourraient être la conséquence d'une interaction chimique intermoléculaire entre les composants de la poudre. Dans l'objectif d'identifier une telle interaction, les échantillons de poudres propulsives à base de HMX ont été analysés par spectroscopie Raman (voir Figure 61 et Figure 62). Les protocoles de manipulation sont identiques à ceux précédemment utilisés. Aucun échantillon de  $\gamma$ -HMX pur n'étant disponible, le diffractogramme de référence du HMX a été obtenu à partir du lot de HMX micrométrique procuré auprès de la société Dyno-Nobel et servant à la préparation des solutions utilisée en SFE. Il se présente donc sous la phase  $\beta$ -HMX.



Figure 61 – Spectres Raman de poudres propulsives à base de HMX et comparaison aux spectres de référence.

L'analyse des spectres Raman sur une gamme de nombre d'onde allant de 200 cm<sup>-1</sup> à 800 cm<sup>-1</sup> <sup>1</sup> met en évidence le changement de phase du HMX déjà observé par DRX (voir Figure 63) En effet, de nombreuses bandes du HMX situées entre 200 cm<sup>-1</sup> et 500 cm<sup>-1</sup> changent considérablement entre les spectres théoriques et expérimentaux. Ces bandes correspondent aux vibrations à l'échelle moléculaire, telles que la déformation de courbure du cycle, et sont lourdement influencer par l'encombrement stérique de la molécule. La transformation depuis la phase  $\beta$  vers la phase  $\gamma$  ayant lieu pendant l'évaporation flash est donc à l'origine de ces évolutions du spectre.



*Figure 62 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à base de HMX : de 200 cm<sup>-1</sup> à 3200 cm<sup>-1</sup>.* 

Les bandes affectées sont situées à 231 cm<sup>-1</sup>, 284 cm<sup>-1</sup>, 362 cm<sup>-1</sup>, 416 cm<sup>-1</sup> et 437 cm<sup>-1</sup>, toutes visibles sur les spectres théoriques et absentes des spectres expérimentaux. Elles sont remplacées par de nouvelles bandes situées à 236 cm<sup>-1</sup>, 404 cm<sup>-1</sup>, 460 cm<sup>-1</sup> et 484 cm<sup>-1</sup>.

L'étude des spectres Raman montre de plus que la plastification de la nitrocellulose par le DNDA6 a bien lieu (voir Figure 64). En effet, la double bande (à 847 cm<sup>-1</sup> et 863 cm<sup>-1</sup>) attribuées à la vibration v(C-N-C) du DNDA6 fusionne en une seule bande située vers 850 cm<sup>-1</sup>. Le mode de vibration v(N-C-N), représenté par une bande à 1156 cm<sup>-1</sup>, disparaît entièrement du spectre. Les bandes correspondant au mode de vibration  $\delta$ (CH<sub>2</sub>), placées à 1427 cm<sup>-1</sup> et 1472 cm<sup>-1</sup>, sont fortement atténuées dans le mélange (voir Figure 65). Enfin, la bande visible à 947 cm<sup>-1</sup> subit un décalage de 5 cm<sup>-1</sup> vers les valeurs d'énergies

vibrationnelles plus faibles. Cette bande est liée au mode de vibration combiné  $\delta(CH_2) + \nu(N-NO_2)$ . Ces phénomènes sont identiques à ceux étudiés au chapitre précédent et mettent en évidence des mécanismes déjà observés dans le cas des poudres propulsives à base de nitrocellulose, de DNDA6 et de RDX.



Figure 63 - Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à base de HMX : de 200 cm<sup>-1</sup> à 500 cm<sup>-1</sup>.



*Figure 64 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à base de HMX : de 800 cm<sup>-1</sup> à 1200 cm<sup>-1</sup>.* 



*Figure 65 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux de formulations à base de HMX : de 1200 cm<sup>-1</sup> à 1700 cm<sup>-1</sup>.* 

Cette action du DNDA6 s'accompagne de plusieurs évolutions notables des bandes caractéristiques du HMX. Il est notamment possible d'observer la disparition des bandes liées aux modes de vibration v(C-N-C) à 837 cm<sup>-1</sup>,  $\delta$ (CH<sub>2</sub>) + v(N-NO<sub>2</sub>) vers 954 cm<sup>-1</sup> et v(C-N) à 1172 cm<sup>-1</sup> et 1191 cm<sup>-1</sup>. A l'inverse, une nouvelle bande apparaît à 1227 cm<sup>-1</sup>, associée à la vibration v(C-N) du HMX. Ceci indique que la vibration du cycle de la molécule de HMX possède une énergie vibrationnelle significativement différente dans les poudres, par rapport à la référence. L'origine de ce phénomène pourrait être une interaction entre le HMX et le DNDA6 ou la nitrocellulose. Toutefois, la cause la plus probable en est la différence d'énergie de vibration entre le  $\gamma$ -HMX de l'échantillon et le  $\beta$ -HMX de la référence, celle-ci étant due à aux écarts de densité et de symétrie cristalline entre ces deux phases.



Figure 66 – Comparaison des spectres Raman théoriques et expérimentaux des formulations à base de HMX :  $de \ 2800 \ cm^{-1} \ a \ 3100 \ cm^{-1}.$ 

La disparition des bandes à 1352 cm<sup>-1</sup> et à 1370 cm<sup>-1</sup>, toutes deux attribuées au mode de vibration  $v(N-NO_2)$ , confirme cette hypothèse. De même, le décalage de 10 cm<sup>-1</sup> vers des énergies de vibration plus élevées des bandes situées à 3031 cm<sup>-1</sup> et 3040 cm<sup>-1</sup> est accompagné de l'apparition d'un nouveau signal à 3064 cm<sup>-1</sup> (voir Figure 66). Ces bandes correspondent à la vibration v(C-H) du HMX, indiquant que l'énergie vibrationnelle des alcanes de la molécule est plus élevée suite au mélange des composés. Il apparaît que les groupements nitramine du HMX font partie d'une interaction chimique avec un autre composant de la poudre. La nature de cette interaction est probablement une liaison de type hydrogène entre ces nitramines et l'alcane central du DNDA6, identifié comme étant le site actif de la plastification de la nitrocellulose.

Ces résultats confirment les hypothèses faites à la suite des analyses par DRX. Une interaction chimique, probablement une liaison hydrogène entre le HMX et le DNDA6, prend place entre le DNDA6 et le HMX, influençant la cristallisation et l'évolution dans le temps de ce dernier. De plus, le remplacement du RDX par le HMX n'a pas modifié le mécanisme de plastification de la nitrocellulose par le DNDA6. Des analyses par DSC ont été menées pour étudier les effets de ce phénomène sur la stabilité thermique de la poudre propulsive.

#### **3.2.3 Stabilité thermique**

Une des propriétés pour lesquels le HMX représente une amélioration potentielle par rapport au RDX est sa stabilité thermique plus élevée. De façon à vérifier l'influence de cette caractéristique sur les performances des poudres propulsives, les échantillons préparés ont été analysés par DSC (voir Figure 67). Les données de calorimétrie ont été obtenues avec une pente de montée en température de 2 °C/min.



Figure 67 - Courbes de DSC de cinq échantillons contenant de la nitrocellulose, du DNDA6 et du HMX.

Au vu de ces résultats, il apparaît que la décomposition de la poudre n'est pas uniforme lorsque celle-ci est chauffée. Les courbes de DSC obtenues comportent en effet plusieurs pics séparés, correspondant à la décomposition des différents matériaux constitutifs de l'échantillon. Ce phénomène avait déjà été constaté au chapitre précédent sur des échantillons contenant au moins 40% de leur masse en plastifiant. Il est ici significativement plus marqué, y compris pour des compositions riches en charge. L'effet de cette décomposition en plusieurs parties sur la température de décomposition peut être observé dans le Tableau 18.

Formulation	76% HMX	64% HMX	52% HMX	40% HMX	28% HMX
Température de décomposition (°C)	168,7	160,0	159,0	158,0	154,5
Formulation	76% RDX	64% RDX	52% RDX	40% RDX	28% RDX
Température de décomposition (°C)	178,9	178,1	170,6	160,2	162,1

 Tableau 18 – Température des températures de décomposition de formulations à base de HMX et comparaison avec les échantillons contenant du RDX.
Les poudres contenant du HMX se décomposent à des températures entre 8°C et 10°C plus basses que celles contenant du RDX, malgré la température de décomposition plus élevée du HMX par rapport au RDX. Les thermogrammes des poudres à base de HMX présentent deux pics exothermiques séparés de décomposition. Le premier est celui de la nitrocellulose, qui se décompose sans entraîner la réaction du HMX, celui-ci étant plus stable que le RDX. La décomposition du HMX a lieu à plus haute température et correspond au second pic exothermique.

Ce phénomène peut s'expliquer par la présence d'interactions chimiques entre le DNDA6 et le HMX. Du fait de ce phénomène, il est possible que la présence du HMX dans ces poudres perturbe en partie la plastification de la nitrocellulose, conduisant ainsi à la réduction de la stabilité thermique du mélange.

#### **3.2.4 Conclusions**

Le remplacement du RDX par le HMX, plus stable et plus énergétique a été étudié. Les résultats des analyses effectuées sur des poudres propulsives contenant de la nitrocellulose, du DNDA6 et du HMX montre que la cristallisation de ce dernier est fortement dépendante de la composition du mélange. Au sein des poudres propulsives, le HMX cristallise sous sa phase  $\gamma$ , la croissance de celle-ci étant perturbée à forte concentrations en nitrocellulose et plastifiant. Une transformation de phase a lieu au cours du temps pour former la phase  $\beta$ . Ce processus est ralenti par l'augmentation de la concentration en plastifiant.



Figure 68 – Schéma structural des échantillons de poudres propulsives à base de nitrocellulose, de DNDA6 et de HMX élaborés par SFE : une matrice de nitrocellulose (en vert) et de plastifiant (en beige), la charge (en rouge) cristallisant au sein de la matrice.

Les analyses de DRX et de spectroscopie Raman montrent que le HMX et la matrice de nitrocellulose plastifiée, ont une interaction plus forte que ce qui avait été observé sur des compositions à base de RDX (voir Figure 68). Le mélange ne profite néanmoins pas de la stabilité thermique élevée du HMX, sa température de décomposition étant limitée par celle de la nitrocellulose.

### **3.3 Conclusion**

L'objectif de ce chapitre était de déterminer des matériaux alternatifs au DNDA6 et au RDX pour l'élaboration de poudres propulsives LOVA par le procédé SFE, dans le but de répondre aux problèmes de stabilité dans le temps observés sur ces échantillons. Les deux plastifiants choisis, le DNDA5 et le Me-NENA, induisent effectivement une stabilité des poudres supérieure au cours du temps par rapport au DNDA6. Cette amélioration se fait au prix d'une légère baisse de la stabilité thermique, conséquence de leur effet stabilisant plus faible. De plus, l'emploi du DNDA5 influe sur la structure du RDX utilisé dans ces poudres en causant la formation d'une phase cristalline non identifiée. Cette dernière peut correspondre à un cocristal DNDA5 / RDX ou des cristaux de RDX pur dont la symétrie cristalline aurait été perturbée par l'interaction avec le DNDA5.

Un autre objectif de cette étude était l'évaluation de matériaux aux performances pyrotechniques supérieures à celles du DNDA6 et du RDX. C'est notamment le cas des deux plastifiants considérés mais aussi celui de l'explosif HMX, dont la viabilité en tant que charge au sein de ces poudres a été étudiée. La cinétique du procédé SFE influence grandement la cristallisation du HMX mais il a été constaté que l'utilisation de la nitrocellulose et du DNDA6 stabilisait ce dernier dans sa phase  $\gamma$ . Une recristallisation de la charge vers la phase  $\beta$ , plus stable et plus intéressante d'un point de vue énergétique, a lieu au cours du temps. La stabilité thermique de ces poudres à base de HMX est néanmoins légèrement plus faible que celle de poudres contenant du RDX.

L'étude des performances de ces poudres propulsives alternatives passe par une analyse de leurs propriétés pyrotechniques : sensibilité, vitesse de décomposition et mécanisme d'allumage. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

## Références

 Spitzer, D., Wanders, B., Schäfer, M. R. et Welter, R. Molecular structures of seven methylenedinitramines with plasticising abilities. *Journal of Molecular Structure*. 2003, Vol. 644, pp. 37–48.

 Temperature Independent Gun Propellants Based On NC And DNDA For IM Ammunition.
Müller, D. et Langlotz, W. s.l. : Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, 2009.

Langlotz, W. et Müller, D. Propellant powder for barrelled weapons. WO1998034891 A1
13 Août 1998.

4. Spitzer, D., Ritter, H., Braun, S., Grune, D. et Baschung, B. Étude de la gélatinisation de la nitrocellulose par des dinitramines linéaires et élaboration de nouvelles poudres propulsives. s.l. : Institut franco-allemand de recherche de Saint-Louis, 2001. Rapport Interne. ISL-S-PU 615/2001.

 Spitzer, D., Ritter, H. et Braun, S. Étude du comportement thermique de dinitramines linéaires à propriétés plastifiantes. s.l. : Institut franco-allemand de recherche de Saint-Louis, 2001. Rapport Interne. ISL-S-R 111/2001.

6. *Thermochemistry of nena plasticizers*. **Simmons, R. L.** Karlsruhe : 25th International annual conference of the Fraunhofer Institut fur Chemische Technologie , 1994.

7. Chakraborthy, T. K., Omprakash, B., Raha, K. C. et Singh, A. A study on gun propellants based on butyl-nena. *Journal of Energetic Materials*. 2004, Vol. 22, 1, pp. 41-53.

8. Nenas – new energetic plasticizers. Simmons, R. L. 1994.

9. Izsák, D. et Klapötke, T. M. Characterization of the Energetic Plasticizer Methyl-NENA. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2011, Vol. 637, 14-15, pp. 2135–2141.

Türker, L. Velocity of Detonation - A Mathematical Model. *Acta Chimica Slovenica*.
2010, Vol. 57, pp. 288–296.

11. Gill, R.C. et Nauflett, G.W. New Plasticizer for Nitropolymers. 4,457,79 US, 1984.

12. Landenberger, K. B. et Matzger, A. J. Cocrystals of 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazevelooctane (HMX). *Crystal Growth & Design*. 2012, Vol. 12, p. 3603–3609.

13. Huang, B., Qiao, Z., Nie, F., Cao, M., Su, J., Huang, H. et Hu, C. Fabrication of FOX-7 quasi-three-dimensional grids of one-dimensional nanostructures via a spray freeze-drying technique and size-dependence of thermal properties. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, Vol. 184, pp. 561–566.

14. Pei, C. Preparation and characterization of nano structured HMX. *Nanoscience*. 2006, Vol. 11, 3, pp. 234–237.

15. Yang, G., Nie, F., Huang, H., Zhao, L. et Pang, W. Preparation and characterization of nano-TATB explosive. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2006, Vol. 31, 5, pp. 390–394.

16. Ang, H. G. et Pisharath, S. Energetic plasticizers for high performance. *Energetic Polymers*. Weinheim : Wiley-VCH, 2012, pp. 188-189.

17. Lee, B.-M., Kim, S.-J., Lee, B.-C., Kim, H.-S., Kim, H. et Lee, Y.-W. Preparation of Micronized  $\beta$ -HMX Using Supercritical Carbon Dioxide as Antisolvent. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2011, Vol. 50, pp. 9107–9115.

18. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. Octogen. *Explosives*. Weinheim : Wiley-VCH, 2007, pp. 237-239.

19. Lin, H., Zhu, S.-G., Zhang, L., Peng, X.-H., Chen, P.-Y. et Li, H.-Z. Intermolecular Interactions, Thermodynamic Properties, Crystal Structure and Detonation Performance of HMX/NTO Cocrystal Explosive. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2013, Vol. 113, pp. 1591-1599.

# Chapitre 4

# **Caractérisations pyrotechniques**

L'étude des matériaux énergétiques ne saurait se passer de la caractérisation de leur comportement pyrotechnique. Ceci inclut des analyses de performances, concernant les paramètres principaux liés à la réaction de combustion ou plus généralement de décomposition, ainsi que des études de sécurité englobant la détermination des sensibilités à divers types de sollicitation.

Ce chapitre détaille les expériences et les études qui ont été effectuées dans ce cadre : les mesures de vitesse de réaction par caméra ultra-rapide, les tirs en bombe manométrique et les tests de sensibilités à différentes formes de sollicitations (choc, friction et décharge électrostatique). Du fait des quantités limitées de matière disponible, ces essais ont été faits à petites échelles et n'ont pour certains, qu'une valeur qualitative.

### 4.1 Expériences et choix des compositions

Les études pyrotechniques qui suivent ont été menées sur un nombre restreint de formulations, comprenant uniquement les compositions contenant 76 % en masse de charge, soit le maximum étudié. Ce choix est fondé sur trois critères, le premier est d'ordre logistique, le second est d'ordre applicatif et le troisième est d'ordre statistique. Les tests pyrotechniques sont par nature destructifs et consomment des quantités importantes de matière. Le RDX et le HMX sont des produits commerciaux simples d'approvisionnement, à l'inverse des plastifiants DNDA5, DNDA6 et Me-NENA (synthétisés à l'ISL) ou de la nitrocellulose (dont les propriétés varient fortement d'un lot à l'autre). Privilégier l'étude d'une formulation contenant 76% de charges est une manière efficace de garantir l'obtention de résultats fiables et d'éviter la pénurie de produits difficilement remplaçables.

De plus, les poudres propulsives de type LOVA décrites dans la littérature contiennent entre 70% et 76% en masse de charge. Par définition, la charge est le composé le plus énergétique d'une formulation et donc celui apportant les performances réactives les plus élevées lors de la combustion. Les échantillons contenant 76% en masse de charge sont donc ceux qui se rapprochent le plus des compositions industrielles actuellement commercialisées, ce qui leur confère une valeur applicative supérieure.

Enfin, il est important de signaler que les dispositifs utilisés pour caractériser la combustion de matériaux énergétiques ont été conçus pour des produits sous forme pulvérulente. En effet, le remplissage des tubes de tirs et des creusets de test, d'un diamètre de 3 mm, doit être

homogène de façon à obtenir une densité apparente constante et des résultats fiables. Comme les formulations ayant une teneur élevée en plastifiant possèdent une consistance similaire à celle d'une pâte, le remplissage précis des récipients de test est impraticable. Ces échantillons ne peuvent donc pas être testés de cette manière.

Pour ces raisons, il a été décidé de limiter ces caractérisations aux quatre compositions suivantes :

- 8% Nitrocellulose, 16% DNDA6, 76% RDX,
- 8% Nitrocellulose, 16% DNDA5, 76% RDX,
- 8% Nitrocellulose, 16% Me-NENA, 76% RDX,
- 8% Nitrocellulose, 16% DNDA6, 76% HMX.

## 4.2 Mesures des vitesses de décomposition

La vitesse de décomposition des poudres préparées par SFE a été déterminée à l'aide de tirs en tube observés par caméra ultra-rapide.

### 4.2.1 Mode opératoire

La technique de mesure utilisée pour ces expériences consiste à initier la poudre testée à l'intérieur d'un tube transparent servant de guide à la réaction. Ce tube consiste en un cylindre de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) d'une longueur de 150 mm, percé dans le sens de la longueur par un canal de 3 mm de diamètre. Le remplissage de ces tubes a été opéré selon le protocole suivant :

- Le tube est obturé d'un côté par un morceau d'adhésif puis rempli de poudre.
- Ce remplissage s'effectue par étapes successives, le volume rempli et la masse ajoutée étant mesurés à intervalles réguliers pour contrôler la densité de la poudre tout au long du canal.
- La densité est ajustée régulièrement (si besoin) par compaction à l'aide d'un piston.
- Le tube est rempli de poudre sur 130 mm, puis de relai d'amorçage sur 15 mm et enfin de thermite d'allumage sur 5 mm (voir Figure 69).



Figure 69 – Schéma représentant le dispositif de tir et le remplissage du tube.

Les tubes ainsi préparés sont mis à feu dans une enceinte sécurisée et la réaction est suivie à l'aide d'une caméra ultra-rapide fonctionnant à une fréquence de 200 000 images par seconde. Un dispositif d'allumage électrique synchronisé sur la caméra permet de faciliter la prise d'image. L'exploitation des enregistrements vidéo ainsi obtenus permet de suivre le déplacement du front de réaction au cours du temps, de déterminer la vitesse de la réaction de décomposition et d'en tirer des conclusions sur le mécanisme de réaction du matériau.

L'allumage des poudres préparées nécessite l'utilisation d'un système d'allumage adapté. Des tests préliminaires ont été effectués sur une composition LOVA commerciale (poudre NL008 produite par la société Eurenco, dont la composition est détaillée en Tableau 19). L'allumeur électrique a été complété par un relai d'une épaisseur de 5 mm de thermite composée d'un mélange nanométrique d'oxyde de cuivre et d'aluminium, suivi de 15 mm d'une thermite contenant un mélange massique 50 / 50 de sulfate de bismuth et d'aluminium nanométriques. Ce système n'a pas suffi à déclencher la combustion de la composition LOVA.

Rôle	Composé	Concentration (%)
Liant	Nitrocellulose	< 10
Plastifiants	Acétate butyrate de cellulose	< 10
	Tributylcitrate	< 10
Stabilisant	Centralite I	< 2
Agent de mise en forme	Graphite	< 1
Charge	RDX	> 70

Tableau 19 – Composition de la poudre propulsive LOVA NL008 de la société Eurenco, pour le lot utilisé.

Un second système a été employé, dans lequel l'étage de nanothermite nCuO/nAl a été secondé par un relai de RDX micronique pur, d'une épaisseur de 15 mm. Bien que la réaction de la nanothermite ait réussi à se propager au RDX micronique, la transition vers la décomposition de la poudre propulsive NL0008 n'a pas eu lieu. Il est supposé que les

dimensions du RDX micronique nuisent à sa capacité à transmettre la réaction. Un matériau nanométrique dispose d'un diamètre critique plus faible et d'une meilleure homogénéité, permettant de faciliter la transition depuis la déflagration de la nanothermite vers une détonation capable d'initier la décomposition d'une poudre LOVA.

En conséquence, ce relai de RDX micronique a été remplacé par une composition de granulométrie nanométrique de type NSTEX (pour *NanoStructured Thermite and EXplosive*), combinant la facilité d'allumage de la thermite avec l'énergie d'une poudre. Ce type de composition a été développé au laboratoire par M. Comet *et al.* (1) pour faciliter la mise en détonation d'explosifs relativement insensibles sans l'emploi d'un détonateur contenant de l'explosif primaire. Ceci correspond donc aux besoins de ces tests, pour lequel il est nécessaire d'initier la décomposition d'une poudre LOVA à partir de la déflagration de l'allumeur. Le relai d'amorçage ainsi utilisé est composé pour un tiers de sa masse de nanothermite nCuO/nAl et pour deux tiers de sa masse de la poudre à tester. Ce mélange est agité au moyen d'un vortex de façon à assurer une grande homogénéité à la composition.

Pour chaque composition, trois taux de compression ont été testés. Le premier correspond à la poudre foisonnante, le remplissage étant effectué de manière à limiter autant que possible les chocs et les vibrations pouvant tasser le produit. Une seconde série de mesures est faite à la densité maximale qu'il a été possible d'obtenir par la méthode de compaction manuelle utilisée. Le remplissage du tube s'est alors fait par étapes successives, la poudre étant à chaque étape tassée puis compactée à l'aide d'un piston jusqu'à l'arrêt de la course de ce dernier. Une troisième série de mesures est effectuées avec une densité intermédiaire correspondant à la moyenne des deux premières valeurs, le ratio entre la hauteur de la colonne de poudre et la masse introduite dans le canal étant ajusté à chaque étape de remplissage pour obtenir cette densité prédéterminée.

#### 4.2.2. Résultats des tirs

Les résultats de ces tirs sont présentés sous la forme de montages contenant les images prises au moment de l'allumage (instant  $t_0$ ) ainsi qu'à intervalles réguliers jusqu'à la fin de la réaction. Cette dernière est déterminée soit par la sortie du front de réaction hors du tube, soit par l'arrêt de sa progression dans le tube.

Chaque montage correspond à une composition, tirée à trois valeurs de densité différentes. Ces valeurs sont exprimées sous la forme du pourcentage de la Densité Théorique Maximale (DTM) de la poudre, calculée à partir des densités théoriques de chaque composé de référence selon la formule suivante :

$$DTM = \frac{1}{\sum_{i} \frac{W_i}{d_i}}$$

Où wi est la fraction massique du composé i et di est la densité du composé i.

La composition Nitrocellulose / DNDA5 / RDX (voir Figure 70) réagit de la façon suivante : la nanothermite déflagre (de t<sub>0</sub> à t<sub>0</sub> +20  $\mu$ s) et transmet la réaction au relai, qui détone (t0 + 40  $\mu$ s) et entraîne la détonation de la poudre (de t<sub>0</sub> + 60  $\mu$ s à t<sub>0</sub> + 80  $\mu$ s). Ce phénomène de détonation a lieu pour les trois densités de poudres étudiées.



Figure 70 – Photographies de la décomposition d'une composition Nitrocellulose / DNDA5 / RDX avec une densité de 22% de la DTM (à gauche), de 37% de la DTM (au milieu) et de 50% de la DTM (à droite).

Pour les tirs menés sur les compositions Nitrocellulose / DNDA6 / RDX (voir Figure 71) et Nitrocellulose / Me-NENA / RDX (voir Figure 72), on observe un comportement similaire. Un échec de mise en détonation constaté sur le tir de la composition la plus dense.



Figure 71 – Photographies de la décomposition d'une composition Nitrocellulose / DNDA6 / RDX avec une densité de 21% de la DTM (à gauche), de 36% de la DTM (au milieu) et de 63% de la DTM (à droite).



Figure 72 – Photographies de la décomposition d'une composition Nitrocellulose / Me-NENA / RDX avec une densité de 22% de la DTM (à gauche), de 32% de la DTM (au milieu) et de 55% de la DTM (à droite).

Cette absence de réaction de la poudre est aussi constatée lors des tirs des échantillons contenant de la Nitrocellulose, du DNDA6 et du HMX (voir Figure 73), pour les deux échantillons tassés et compactés. Une détonation est observée sur le tir de l'échantillon en poudre libre, selon le même mécanisme de transition de la déflagration de l'allumeur vers la détonation de la poudre que précédemment observé.



Figure 73 – Photographies de la décomposition d'une composition Nitrocellulose / DNDA6 / HMX avec une densité de 16% de la DTM (à gauche), de 25% de la DTM (au milieu) et de 36% de la DTM (à droite).

Les valeurs de densité de chaque composition et les vitesses mesurées lors des essais sont rassemblées dans le Tableau 20.

Composition	DTM	Densité	Porosité (% de	Densité (% de	Vitesse de réaction
	$(g/cm^3)$	$(g/cm^3)$	la DTM)	la DTM)	(m/s)
8% Nitrocellulose		0,35	79,24	20,76	2219
16% DNDA6	1,69	0,60	64,21	35,79	3325
76% RDX		1,06	37,16	62,84	-
8% Nitrocellulose		0,37	78,06	21,94	3137
16% DNDA5	1,71	0,64	62,53	37,47	4080
76% RDX		0,85	50,09	49,91	4987
8% Nitrocellulose		0,38	77,60	22,40	2367
16% Me-NENA	1,71	0,55	67,87	32,13	3329
76% RDX		0,95	44,66	55,34	-
8% Nitrocellulose		0,28	84,12	15,88	2690
16% DNDA6	1,78	0,45	74,61	25,39	-
76% HMX		0,64	63,97	36,03	-

Tableau 20 – Vitesse de réaction, densite, porosité et densité relative à la densité maximale suivant les compositions.

Les vitesses de réactions ont été mesurées en traçant l'évolution de la distance parcourue par le front de réaction en fonction du temps écoulé depuis l'allumage, chaque point correspondant à une prise d'image. La vitesse de la réaction de décomposition des compositions testées correspond à la pente de la courbe dans la dernière partie du graphique, qui représente le déplacement du front de réaction dans l'échantillon.

Le tracé de ces courbes de vitesses (voir Figure 74) montre l'existence de trois régimes de décomposition, correspondants aux trois étages du tube de tir :

- Un régime lent et irrégulier lié à la déflagration de la thermite d'allumage,
- Une forte accélération de la réaction, correspondant à une transition de la déflagration vers la détonation au niveau du relai de NSTEX,
- Un régime rapide et régulier produit par la détonation de la poudre propulsive.





Figure 74 – Progression du front de réaction en fonction du temps pour chaque tir ayant résulté en une réaction de la poudre propulsive.

#### Influence de la densité sur la réaction

Il est possible de remarquer que la propagation de la réaction du relai vers la poudre n'a pas eu lieu lors de certains essais, même sur une courte distance. Ceci concerne spécifiquement les poudres dont le taux de compaction est élevé. Ceci peut s'observer à la fois sur les montages présentés précédemment (voir Figure 70, Figure 71, Figure 72 et Figure 73) mais aussi sur les photographies des tubes faites après tirs (voir Figure 75). Sur ces images, il est possible de voir que, malgré l'ouverture du canal de remplissage lors de la décomposition du relai, la poudre contenue à l'intérieur a conservé la mise en forme donnée par les opérations de compression.

La détonation du relai se propage par le biais d'une onde de choc dont l'énergie initie la réaction du matériau au niveau du front d'onde. L'absence de réaction signifie donc que le transfert d'énergie entre l'onde de choc et l'échantillon n'a pas été suffisant pour initier la réaction. Ceci peut provenir de deux sources : soit l'énergie d'activation de l'échantillon est plus élevée que l'énergie fournie par le relai, soit le transfert d'énergie entre l'onde de choc et la matière a été perturbé.

L'augmentation de la densité des échantillons par compaction entraîne une augmentation de la vitesse du son dans le matériau et donc une propagation plus rapide de l'onde de choc qui ne s'appliquera pas suffisamment longtemps à la poudre pour permettre sa détonation. En revanche, pour une densité moindre, l'onde de choc générée par le relai interagira plus longtemps avec le matériau en entraînant sa détonation.



Figure 75 – Photographies d'un tube après tir, endommagé par la décomposition du relai mais contenant encore la poudre.

La densité influe aussi sur la vitesse de la réaction de décomposition. Comme décrit précédemment, une onde de choc se déplace plus rapidement dans un matériau dense. La réaction de détonation étant couplée à cette onde de choc, il est logique que le front de réaction progresse plus rapidement si le front d'onde est accéléré. De ce fait, la vitesse de détonation de l'échantillon augmente lorsque la densité augmente, ce qui a été observé sur les échantillons testé.

#### Influence de la composition sur la réaction

La densité n'est pas le seul facteur influant sur la réactivité des poudres étudiées, leur composition jouant un rôle majeur sur leurs propriétés. Ceci est particulièrement notable dans le cas des poudres contenant du HMX. Malgré leur densité faible (causée par une meilleure dispersion du HMX), ces poudres sont moins sensibles à l'onde de choc que les poudres contenant du RDX, l'allumage ayant échoué même avec des densités comparativement faibles. Dans le cas où la détonation a eu lieu, la poudre à base de HMX a de plus atteint une vitesse de décomposition supérieure à celle de la poudre Nitrocellulose / DNDA6 / RDX de densité similaire.

Ce deuxième effet s'explique par la différence de vitesse de détonation entre le HMX ( $V_d = 9100 \text{ m/s}$ ) et le RDX ( $V_d = 8700 \text{ m/s}$ ). La sensibilité plus faible des poudres à base de HMX a pour origine la différence d'énergie d'activation entre ces différentes formulations. Le HMX ( $T_f = 280^{\circ}\text{C}$  et  $T_d = 287^{\circ}\text{C}$ ) possède une stabilité thermique supérieure à celle du RDX ( $T_f = 205^{\circ}\text{C}$  et  $T_d = 217^{\circ}\text{C}$ ). L'énergie à apporter à la poudre pour déclencher sa réaction est donc supérieure en présence de HMX.

Ces observations ne s'appliquent pas aux plastifiants. La vitesse de détonation élevée du Me-NENA se traduit effectivement par des poudres à la combustion plus rapide que celle contenant du DNDA6. En revanche, ces deux formulations détonent significativement plus lentement que les poudres contenant du DNDA5. Pourtant, le DNDA5 ( $V_d = 7280$  m/s) pur se décompose plus lentement que le Me-NENA pur ( $V_d = 8050$  m/s).

Les analyses de DRX effectuées au chapitre précédent sur des poudres contenant le DNDA5 ont montré la présence d'une phase cristalline non identifiée. Celle-ci correspond soit à un cocristal DNDA5 / RDX, soit à une phase du RDX dont la symétrie cristalline aurait été fortement perturbé par une interaction avec le DNDA5. Les impuretés cristallines agissent comme des points chauds au sein des matériaux énergétiques (3), (4). Elles favorisent le transfert d'énergie depuis l'onde de choc générée par le système d'allumage vers la poudre propulsive et initient la décomposition. Cette phase cristalline observée en DRX jouerait donc le rôle de catalyseur de la réaction de décomposition des échantillons contenant du DNDA5, en augmentant leur sensibilité à l'amorçage et en amplifiant les effets de celui-ci.

#### Influence de l'amorçage

Un autre point d'intérêt concerne le régime de décomposition des produits testés. Chaque tir réussi a permis la détonation de la poudre. Ce phénomène entraîne la formation d'une onde de choc et d'un effet brisant dangereux pour le matériel et les personnels situés à proximité. Ce comportement n'est dès lors pas souhaitable pour une poudre propulsive dont l'utilisation implique la proximité d'un opérateur et de matériel de tir.

Cet effet est attribué à la méthode d'initiation ou d'allumage. Les NSTEX (1) sont des matériaux qui ont été développés pour produire une transition de la déflagration à la détonation, et transmettre cette détonation à un explosif secondaire. L'architecture du système dans lequel les poudres ont été étudiées est comparable à celle utilisée pour la mise en détonation de comprimés de *tétranitrate de pentaérythritol* (PETN, aussi appelé Pentrite).

Par le choix des NSTEX, le système d'amorçage a été volontairement surdimensionné de façon à limiter les échecs de tirs. Le régime de décomposition d'un matériau énergétique étant dépendant en partie de la méthode d'amorçage utilisée, il est possible que le système employé soit trop puissant pour obtenir l'effet souhaité. D'autres types de tests pyrotechniques sont dès lors nécessaires pour déterminer le comportement des échantillons.

### 4.2.3 Conclusions

Des mesures de vitesse de décomposition par tirs en tube ont été effectuées sur quatre compositions de poudres propulsives, à trois taux de compaction différents. Les résultats de ces essais montrent que la densité des échantillons joue un rôle prépondérant dans leurs caractéristiques de décomposition. Lors de ces tirs, les poudres les plus denses se sont montrées plus difficiles à allumer, mais aussi plus réactives et rapide en cas de mise en détonation.

Le remplacement du RDX par le HMX a permis de diminuer la sensibilité de la poudre à l'onde de choc, tandis que l'utilisation du DNDA5 comme plastifiant augmente la réactivité de la composition tant du point de vue de la vitesse de détonation que de la facilité à déclencher la réaction. Les difficultés rencontrées concernant l'allumage des poudres et la détonation de la poudre lors des tirs réussis montrent à la fois la faible sensibilité à l'onde de choc de ces compositions et l'importance de disposer d'un système d'allumage adapté.

### 4.3 Mesure des pressions de décomposition

De façon à évaluer la pression générée par la décomposition des poudres préparées par SFE, des tirs en bombe manométrique ont été effectués. Sachant que nous ne disposions pas des masses requises pour des tests statistiquement représentatifs, l'objectif de ces tests était de vérifier que la pression réellement générée par la décomposition des poudres était du même ordre que la pression théoriquement calculée. Ces essais ont été faits avec l'aide de M. Chiroli et P. Eberhardt, spécialistes en balistique intérieure à l'Institut franco-allemand de recherche de Saint-Louis.

#### 4.3.1 Mode opératoire

Le principe du tir en bombe manométrique consiste à mesurer l'évolution de la pression à l'intérieur d'une enceinte fermée, lors de la mise à feu d'un matériau énergétique.

La chambre de tir consiste en une douille 308W d'un volume de 2,162 cm<sup>3</sup>, modifiée pour y ajouter un capteur de pression ainsi qu'un dispositif de mise à feu (voir Figure 76). Ce dernier consiste en un fil chaud en Constantan, alliage métallique composé de 55% de cuivre et de 45% nickel dont la résistivité est quasiment indépendante de la température. Ce fil chaud permet d'allumer un fragment de grain de poudre commerciale GBTu125, dont les propriétés de combustion sont connues. La déflagration de cette poudre sert à transmettre la réaction à l'échantillon, constitué de 180 mg de l'échantillon sous forme de poudre libre.



Figure 76 – Photographies de la chambre de tir (à gauche) et du dispositif de mise à feu (à droite).

De façon à limiter les risques lors de ces tirs, une simulation numérique des effets de la combustion a été menée au préalable. Cette pré-analyse a été effectuée par M. Chiroli à l'aide du code de calcul *ICT-Thermodynamic Code* (version 2014), conçu pour prédire le

comportement thermodynamique des matériaux énergétiques ainsi que leurs performances en combustion. Les résultats de cette simulation indiquent une pression maximum attendue d'environ 122 MPa pour les compositions utilisées.

Les échantillons testés comportent 180 mg de poudre foisonnante, déposés sur le grain de poudre GBTu125. Pour chacune des quatre compositions étudiées, trois tirs ont été réalisés.

#### 4.3.2 Résultats des tirs

Lors des expériences menées avec la formulation Nitrocellulose / DNDA6 / HMX, un seul essai a montré une réaction de la poudre LOVA. Dans le cas des deux autres tirs, le système d'amorçage n'a pas permis l'ignition de l'échantillon.

Il a été suspecté que la poudre se soit tassée lors des opérations de mise en place du système. D'une manière similaire au phénomène observé lors des tirs en tubes, cette densité élevée aurait pu limiter la propagation de la réaction. La configuration de la chambre de tir ne permettant pas d'installer une chaîne pyrotechnique plus performante, et les quantités de matière pyrotechnique disponibles n'étant pas suffisantes pour effectuer des tests dans une enceinte de plus grand volume, il a été décidé d'augmenter la porosité de l'échantillon. Deux tirs supplémentaires ont été effectués, un soin particulier étant apporté pour disperser la poudre et éviter les chocs susceptibles de la compacter. L'allumage de l'échantillon a échoué lors de ces deux essais complémentaires.

Parmi les tirs réalisés sur les trois formulations à base de RDX, avec une bonne dispersion de l'échantillon de poudre, aucun n'a fonctionné en raison de l'échec de l'allumage.

Il est à noter que, dans le cas de certains tirs, le grain de poudre commerciale servant d'allumeur a pu être récupéré en partie, la combustion s'étant arrêtée. Les photographies prises sur le système d'amorçage après tirs (voir Figure 77) montrent que le grain de poudre GBTu125 n'a pas entièrement brûlé et que l'échantillon testé (dont seule une petite portion est visible sur les images) n'a pas réagi. En dispersant la chaleur et les gaz de réaction au travers de sa porosité sans lui-même contribuer à la réaction, l'échantillon de poudre a pu étouffer la réaction de l'allumeur et empêcher la propagation de la décomposition.



Figure 77 – Photographie du dispositif d'amorçage après une mise à feu raté montrant les restes imbrulés du grain de poudre GBTu 125 (jaune, au centre) n'ayant pas entièrement brulé et de l'échantillon (blanc, dispersé).

La mesure de la pression à l'intérieur de la chambre lors de l'essai réussi (voir Figure 78) montre que la pression maximale atteinte lors de cet essai est de 127,7 MPa, proche de la valeur de 122 MPa obtenue par simulation. Cette donnée isolée n'apporte pas d'informations concrètes sur le comportement thermodynamique des compositions préparées mais il est possible d'obtenir certains renseignements de l'évolution de cette pression au cours du temps.

L'échantillon étant déposé sous forme de poudre libre sur le grain de poudre servant d'allumeur, il est possible de considérer que sa dimension la plus grande correspond au rayon de la chambre de tir, c'est-à-dire 5,98 mm. Le temps écoulé entre le début de la combustion de l'échantillon et le moment où le maximum de pression est atteint (marquant la fin de la réaction) est de 1,18 ms. Ces données permettent d'estimer la vitesse de réaction à 5 m/s, une valeur de l'ordre de celles attendues dans le cadre d'une déflagration. Cette vitesse est largement inférieure à celles mesurées lors des tirs en tubes, situées entre 2 km/s et 5 km/s.



Figure 78 – Evolution de la pression au sein de la chambre de tir en fonction du temps.

La différence principale entre ces deux méthodes de mesures se trouve dans les spécifications de la chaîne pyrotechnique. La chaîne pyrotechnique utilisée dans les bombes manométriques (fil chaud puis poudre propulsive micrométrique commerciale) est par nature plus lente et moins énergétique que celle employée dans les tubes (détonateur puis nano-thermite puis mélange NSTEX nanométrique). Cette différence d'énergie libérée s'est traduite par une différence de comportement majeure lors de la décomposition de la poudre.

S'il est possible que l'effet souhaité de déflagration ait été obtenu, la fiabilité du système d'amorçage à base de poudre GBTu125 est très faible. Le fait qu'un seul échantillon ait réagi pourrait s'expliquer par l'inhomogénéité locale soit de l'échantillon, soit du grain de poudre servant d'allumeur. Une hypothèse plus probable est liée à la géométrie du système, et notamment de la poudre tirée. Les poudres propulsives commerciales sont conditionnées sous forme de granules percées, le profil de ces perçages définissant le mode de décomposition des grains de poudre. Si une telle mise en forme n'a pas pu être réalisée ici pour des raisons techniques, il semble acquis que les variations de densité et de porosité de la poudre d'un essai à l'autre aient une grande influence sur le comportement du matériau lors de l'initiation de la réaction. L'emploi de grains à la porosité définie pourrait faciliter l'amorçage en

favorisant la transmission de chaleur vers la poudre, selon un phénomène similaire à celui remarqué auparavant lors des tirs en tubes. De plus, une meilleure circulation des gaz de réaction pourrait éviter le phénomène d'étouffement constaté au niveau de l'allumeur.

#### 4.3.3 Conclusions

Les mesures de pression de décomposition des poudres propulsives élaborées par SFE ont été considérablement perturbées par de nombreux échecs d'allumage. Néanmoins, les résultats obtenus sur le seul tir réussi permettent d'estimer que le régime de réaction de la poudre est celui de la déflagration. Ces multiples incidents de tir ont pour origine l'inadéquation du système d'allumage composé d'un fil chaud et d'un grain de poudre propulsive micronique. Ceci pourrait être résolu par l'utilisation d'un relai de poudre nanostructurée, ou par le remplacement du fil chaud. Ceci aurait toutefois nécessité l'emploi d'une chambre de tir plus grande et spécialement adaptée, ce que les masses disponibles de poudres propulsives élaborées par SFE ne permettent pas.

Si les poudres préparées par SFE se sont révélées peu sensibles à l'allumage causé par une chaîne pyrotechnique, il est aussi important d'étudier leurs sensibilités à d'autres formes communes de sollicitations.

### 4.4. Mesures des sensibilités

### 4.4.1 Mode opératoire

De façon à déterminer le comportement des échantillons vis-à-vis de stimulations de nature accidentelle, des tests de sensibilités ont été menés. Ces mesures évaluent les sensibilités des poudres à l'impact, à la friction et à la décharge électrostatique.

Pour chaque série de mesure, la valeur seuil retenue est définie comme la valeur la plus élevée pour laquelle aucun départ n'est constaté au cours de six essais. Ceci permet d'obtenir des données fiables et statistiquement significatives tout en limitant les quantités de matières consommées au cours des mesures. Les procédures de mesure des seuils de sensibilités sont décrites en Annexe A.

Les valeurs minimum et maximum, mesurables grâce à ces méthodes sont détaillées dans le Tableau 21. Ce tableau comporte aussi les valeurs seuils qu'il est nécessaire d'atteindre pour pouvoir considérer un matériau comme relativement insensible, telles que définies par les études de sécurité pyrotechnique en vigueur à l'ISL. Ces valeurs seuils correspondent à la réglementation européenne sur le transport sur voies publiques des matériaux énergétiques.

Valeurs notables	Sens. Choc (J)	Sens. Friction (N)	Sens. ESD (mJ)
Minimum mesurable	1,6	5	0,14
Maximum mesurable	49,6	360	9996
Seuil de classification explosif sensible	> 2,0	> 50	> 156

Tableau 21 – Valeurs de référence pour les tests de sensibilités.

### 4.4.2 Résultats

Les seuils de sensibilités obtenus ont été répertoriés dans le Tableau 22. La composition des poudres semble avoir peu d'influence sur les seuils de sensibilités. En effet, même si les valeurs obtenues peuvent varier du simple au double d'une composition à l'autre, la signification de ces valeurs d'un point de vue pratique est inchangée. Les résultats obtenus, comparés aux valeurs seuils utilisées pour définir un explosif secondaire (voir Tableau 21), permettent d'effectuer les constats suivants :

- Les quatre compositions ne sont que légèrement au-dessus du seuil retenu de sensibilité aux impacts, en permettant tout de même de les considérer comme relativement insensibles,
- Les poudres obtenues sont particulièrement insensibles aux frottements, indépendamment de la formulation,
- Malgré les variations constatées d'une composition à l'autre, la sensibilité à la décharge électrostatique reste toujours largement supérieure à la valeur seuil définie auparavant.

Composition	Sens. Choc (J)	Sens. Friction (N)	Sens. ESD (mJ)
8% Nitrocellulose, 16% DNDA6, 76% RDX	3,0	216	1799
8% Nitrocellulose, 16% DNDA5, 76% RDX	3,5	240	1249
8% Nitrocellulose, 16% DNDA6, 76% RDX	2,1	216	1496
8% Nitrocellulose, 16% DNDA6, 76% HMX	4,0	252	996

Tableau 22 – Sensibilités des échantillons testés au choc, à la friction et la décharge électrostatique (ESD).

Les effets de la nanostructuration et de l'ajout de plastifiant sur les sensibilités à la friction et à l'étincelle sont en accord avec la littérature sur le domaine (3), (5), (6), (7), (8), c'est à dire que les poudres nanostructurées sont mois sensibles.

A l'inverse, la sensibilité à l'impact de ces poudres est supérieure à celle des produits microniques purs, celles-ci étant de 5,6 J pour le RDX et de 6,4 J pour le HMX. Ceci correspond aussi à un comportement observé dans la littérature. Les travaux de Stepanov *et al.* (9) montrent que le phénomène de désensibilisation causé par la réduction en taille des particules atteint un effet optimal pour certains diamètres. Dans cette étude, des échantillons de nano-RDX de granulométrie submicrométrique (de 200 nm à 500 nm) préparés par le procédé RESS sont testés et comparés au composé micronique d'une taille de particule moyenne de 4  $\mu$ m. Les résultats montrent qu'une désensibilisation maximale se produit pour des diamètres d'environ 500 nm, les échantillons plus fins devenant plus sensibles avec la réduction de la taille des particules.

Ce phénomène de sensibilisation du RDX par nanostructuration a été aussi noté par Pessina *et al.* (10). Leurs travaux sur les nanoparticules de RDX montrent que le nano-RDX pur tend à être plus sensible que le même composé de taille micronique. Toutefois, l'emploi d'additifs polymériques comme la *polyvinyl pyrrolidone* (PVP) ou le *polyéthylène glycol* (PEG)

désensibilise ce nano-RDX. Les valeurs seuils de réaction au choc, à la friction et à la décharge électrostatique de ces compositions sont supérieures à celles mesurées pour le RDX micronique pur. Ces résultats indiquent qu'il serait donc possible d'employer un additif adapté pour compenser l'augmentation de la sensibilité au choc de ces échantillons.

#### 4.4.3 Conclusions

Les sensibilités au choc, à la friction et la décharge électrostatique des échantillons de poudres propulsives submicroniques élaborées par SFE ont été mesurées. Ces analyses montrent que ces poudres sont particulièrement insensibles à la friction et à la décharge électrostatique, mais aussi plus sensible au choc que le RDX et le HMX pur. Ces résultats sont en accord avec la littérature publiée sur ce sujet et suggèrent la nécessité de modifier les formulations pour désensibiliser ces poudres au choc.

### **4.5 Conclusion**

Les différents tests pyrotechniques présentés dans ce chapitre ont permis de mettre en évidence une partie des mécanismes régissant la désensibilisation des poudres LOVA. La nanostructuration de ces poudres a permis de diminuer leurs sensibilités à la friction et à la décharge électrostatique par rapport au RDX et au HMX pur mais le seuil de sensibilité à l'impact est légèrement abaissé. Bien que la sensibilité au choc des poudres obtenues reste supérieure aux valeurs seuils définies par la législation, il serait souhaitable à l'avenir d'étudier la stabilisation de ces poudres vis-à-vis des chocs, en investiguant les effets de divers additifs. Le PEG et la PVP présentés auparavant représentent un axe de recherche possible. Toutefois, l'utilisation d'un polymère énergétique tel que le GAP serait préférable du point de vue des performances réactives.

En ce qui concerne les essais de tirs en tubes et en bombe manométrique, l'emploi de matériaux thermiquement stables et peu sensibles sous une forme dense permet de maximiser la vitesse de la réaction de décomposition tout en diminuant les risques d'une mise en réaction accidentelle provoquée par une onde de choc. En contrepartie, cette relative insensibilité à l'onde de choc réduit considérablement l'allumage volontaire de ces poudres.

Quand une réaction de la poudre a été obtenue, celle-ci a pris la forme d'une déflagration lorsque l'allumage a été effectué à l'aide d'un fil chaud et d'un relai de poudre propulsive. Une détonation a été observée lors de l'emploi d'un allumeur électrique et d'un relai à deux étages : le premier contenant une thermite nanométrique et le second contenant une composition NSTEX à base de nanothermite et de poudre propulsive nanométrique.

Ces tests ont aussi permis de souligner l'importance de l'amorçage dans le comportement en décomposition de la poudre. Le système d'amorçage idéal doit fournir une énergie suffisante à la poudre pour permettre de la faire réagir avec une grande fiabilité. Cette énergie doit néanmoins être délivrée de façon proportionnée, un surdimensionnement du relai menant à la détonation de la poudre plutôt qu'à sa déflagration. Le développement d'un système d'allumage répondant à ces critères présente un axe de recherche intéressant pour de futurs travaux.

## Références

1. Comet, M., Martin, C., Klaumünzer, M., Schnell, F. et Spitzer, D. Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives. *Applied Physics Letters*. 2015, Vol. 103.

2. Spitzer, D., Wanders, B., Schäfer, M. R. et Welter, R. Molecular structures of seven methylenedinitramines with plasticising abilities. *Journal of Molecular Structure*. 2003, Vol. 644, pp. 37–48.

3. Armstrong, R. W., Ammon, H.L., Elban, W.L et Tsai, D.H. Investigation of hot spot characteristics in energetic crystals. *Thermochimica Acta*. 2002, Vol. 384, pp. 303–313.

4. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007.

5. Spitzer, D., Comet, M., Baras, C., Pichot, V. et Piazzon, N. Energetic nano-materials : Opportunities for enhanced performances. *Journal of Physics and Chemistry of Solid*. 2010, Vol. 71, pp. 100–108.

6. Liu, J., Jiang, W., Li, W., Wang, L., Zeng, J., Li, Q., Wang, Y. et Yang, Q. Effect of drying conditions on the particle size, dispersion state, and mechanical sensitivities of nano HMX. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2014, Vol. 39, pp. 30-39.

7. Wuillaume, A., Beaucamp, A., David-Quillot, F. et Eradès, C. Formulation and characterizations of nanoenergetic compositions with improved safety. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2014, Vol. 39, pp. 390-396.

8. Li, J. et Brill., T. B. Nanostructured energetic composites of cl-20 and binders synthesized by sol gel methods. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2006, Vol. 31, 1.

9. **Stepanov, V.: al.** Production and Sensitivity Evaluation of Nanocrystalline RDX-based Explosive Compositions. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2011, Vol. 36, 3, pp. 240-246.

10. **Pessina, F., Schnell, F. et Spitzer, D.** Tunable continuous production of RDX from microns to nanoscale using polymeric additives. *Chemical Engineering Journal.* 2016, Vol. 291, pp. 12-19.

**Conclusion générale** 

Le développement des poudres propulsives insensibles répond à un besoin des forces armées de disposer de munitions sures, fiables et efficaces en toutes conditions climatiques ou logistiques.

Les travaux menés sur la désensibilisation de poudres propulsives se sont principalement orientés vers la voie chimique, celle de la synthèse de molécules nouvelles combinant à la fois des sensibilités réduites et des performances énergétiques élevées. Ces travaux ont connu un certain succès au travers du développement de molécules prometteuses comme le GAP, le GLYN ou le FOX-7 (1), (2), (3). Toutefois, le coût de ces composés innovants signifie que les matériaux énergétiques standards de l'industrie pyrotechnique militaires (4), (5) sont toujours la nitrocellulose (découverte en 1833), la nitroglycérine (découverte en 1847), le RDX (découvert en 1898) et le HMX (découvert en 1949). En l'absence de véritable rupture technologique sur le plan des matériaux, il est nécessaire de s'intéresser aux procédés d'élaboration des poudres pour désensibiliser ces dernières. Ceci passe par l'emploi des nanotechnologies, la réduction de la granulométrie d'un matériau énergétique permettant d'améliorer ses propriétés énergétiques tout en diminuant sa sensibilité.

L'application des nanotechnologies aux matériaux énergétiques s'est traduite par le développement de procédé d'élaboration de nanomatériaux organiques, pour certains inspirés de techniques utilisées dans l'industrie pharmaceutique. Toutefois, les poudres propulsives sont par nature des matériaux complexes, contenant au moins trois composants dont l'un est un polymère. Cette spécificité rend de nombreux procédés inadaptés à l'élaboration de poudres propulsives nanostructurées. Ceci a conduit certaines équipes à se porter sur le mélange à l'échelle macrométrique de nanomatériaux énergétiques ou sur l'emploi d'additifs nanométriques pour des poudres micrométriques.

En cela, le procédé de Spray Flash Evaporation (SFE) inventé et développé au laboratoire NS3E (6) possède un potentiel certain dans le cadre de l'élaboration de poudre propulsives nanostructurées. Ce procédé permet de nanostructurer des composés énergétiques de nature variée (dont des polymères) à partir d'une solution contenant les multiples constituants d'une poudre propulsive, obtenant ainsi un mélange à l'échelle nanométrique, de nanomatériaux énergétiques.

Au cours de ces travaux de thèses, l'élaboration de poudres propulsives par le procédé SFE a fait l'objet de plusieurs études, dans l'objectif d'obtenir des poudres propulsives nanométriques, insensibles aux sollicitations les plus courantes et stables à travers une large

gamme de température. Ceci a été recherché au travers de la combinaison d'un procédé de nanostructuration performant et de matériaux insensibles. En particulier, l'incorporation dans ces poudres nanométriques de plastifiants notés dans la littérature pour leur capacité à stabiliser la vitesse et la pression de décomposition indépendamment de la température a représenté le principal sujet d'étude. À l'issue de ces travaux, les résultats-clés suivants peuvent être soulignés :

- Le procédé SFE a été adapté à l'élaboration de poudres propulsives dont la composition contient de la nitrocellulose, du DNDA6 et du RDX. Ces travaux de thèse montrent donc que le SFE permet la nanocristallisation avec succès de poudres propulsives. La granulométrie de ces poudres a été déterminée par des analyses de MEB et de DRX, montrant qu'elles sont constituées de cristaux de RDX nanométriques et d'une matrice amorphe de nitrocellulose plastifiée, l'ensemble étant agrégé au sein de particules submicroniques. De plus, des analyses de DRX et de DSC ont montré que ces poudres évoluaient avec le temps, le plastifiant cristallisant après quelques mois.
- Le mécanisme de plastification de la nitrocellulose par le DNDA6 a été mis en évidence par spectroscopie Raman. Celui-ci fait intervenir une liaison hydrogène entre le groupement méthylène central de la molécule de DNDA6 et les groupements hydroxyles de la nitrocellulose. Cette interaction est rendue possible par la présence de deux groupements nitramines électro-attracteurs encadrant le groupement méthylène et l'activant pour lui permettre de participer à une liaison hydrogène en tant que groupe donneur.
- Des formulations de poudres propulsives contenant d'autres plastifiants tels que le DNDA5 et le Me-NENA ont été élaborées par SFE, ce qui a permis d'améliorer la stabilité dans le temps de ces poudres, conjuguée cependant avec une légère baisse de la stabilité thermique. La caractérisation de ces échantillons a mis en évidence la présence d'un cocristal DNDA5-RDX dans les compositions contenant de la nitrocellulose, du DNDA5 et du RDX.
- Des poudres propulsives contenant du HMX, une charge polymorphe, en remplacement du RDX ont été élaborées. Leur analyse a montré que le HMX

cristallisait sous sa phase  $\gamma$  en présence de nitrocellulose et de DNDA6. Cette phase, bien qu'instable à température ambiante, est stabilisée par les autres composants de la poudre et se transforme sur une période de plusieurs mois en sa phase  $\beta$ thermodynamiquement stable. Dans le cas de formulations contenant 40 % en masse de HMX ou moins, la transformation de phase  $\gamma \rightarrow \beta$  n'a pas été observée.

- La caractérisation des sensibilités et de la vitesse de réaction des poudres préparées a été effectuée. De manière générale, les poudres obtenues sont très peu sensibles à la friction et à la décharge électrostatique mais à la limite des seuils de sensibilité au choc retenus par la réglementation. Elles sont de plus difficiles à allumer avec les moyens mis en œuvre au cours de ces tests. Les poudres contenant de la nitrocellulose, du DNDA6 et du HMX se sont distinguées comme particulièrement peu sensibles à l'onde de choc. A l'inverse, les échantillons plastifiés par le DNDA5 sont plus réactifs que les autres compositions testées, à la fois en termes de facilités d'allumage et de vitesse de réaction.
- Un parallèle a été noté entre la structure des échantillons et leur réactivité. Ainsi, les compositions à base de Nitrocellulose / DNDA6 / RDX ont une structure et des performances réactives similaires à celles composées de Nitrocellulose / Me-NENA / RDX. Les structures plus ou moins cristallines observées sur les formulations à base de DNDA5 ou de HMX se sont traduites par une modification de la réactivité lors des études pyrotechniques. Ces résultats sont toutefois à nuancer, les tests pyrotechniques s'étant limités à un choix restreint aux formulations de type LOVA (forte teneur de charges) plutôt qu'à toute la gamme de compositions étudiées.

À la suite de ces travaux, plusieurs questions restent en suspens.

La première d'entre elle concerne l'allumage de ces poudres. S'il est très intéressant de disposer de poudres très résistantes à la mise à feu voire à la détonation accidentelle, il est néanmoins essentiel de pouvoir initier leur déflagration de façon fiable lorsque l'opérateur le souhaite. Le développement de systèmes d'allumage fiables, sûrs et adaptés à l'utilisation faite de ces poudres est donc une nécessité. Un tel système doit permettre de déclencher la déflagration des poudres propulsives LOVA sans risque de détonation et en limitant au

minimum les échecs de mise à feu. Les essais de tir menés pendant cette thèse indiquent qu'il est possible de transmettre la déflagration d'une poudre propulsive commerciale à la poudre LOVA, et que l'emploi de matériaux nanométriques améliore considérablement la fiabilité du système. Dès lors, le système d'allumage souhaité pourrait prendre la forme d'une composition nanométrique de type NSTEX (7), employant une charge moins énergétique que celles employées au cours de ces travaux (constituées principalement de RDX ou de HMX).

L'élaboration et la caractérisation de formulations de poudres propulsives comportant de nouveaux matériaux énergétiques représentent un deuxième axe d'étude. En particulier, l'emploi de plastifiants à la diffusivité faible est une priorité pour améliorer la stabilité dans le temps des poudres propulsives nanostructurées. Des composés tels que le Butyl-NENA possèdent une mobilité dans la poudre plus faible du fait de la présence de longues chaînes carbonées (8), (9). Toutefois, cette même spécificité réduit aussi leur pouvoir plastifiant vis-àvis de la nitrocellulose et leurs performances de réactivité pyrotechnique. L'emploi de plastifiants comme le *N,N',2-trinitro-N,N'-diméthyl-2-azapropan-1,3-diamine* (ORDX) ou le *N,N',2,4-tetranitro-N,N'-diméthyl-2,4-diazapentan-1,5-diamine* (OHMX) peut répondre à ce problème (10). Ces composés ont une masse molaire plus élevée que les molécules utilisées durant ces travaux de thèse, tout en possédant des caractéristiques de densité, vitesse de détonation et pression de décomposition supérieure. Leur structure est de plus très similaire à celle du DNDA5, ce qui permet d'envisager de bonnes propriétés plastifiantes pour des poudres à base de nitrocellulose.

Le procédé SFE a par ailleurs été adapté à plus grande échelle au cours d'autres travaux menés au laboratoire NS3E. Le rendement horaire significativement supérieur de ces nouvelles installations, par rapport à l'appareillage employé durant cette thèse, permet de produire les quantités nécessaires à certaines caractérisations qui n'ont pas pu être effectuées pendant les travaux présentés dans ce manuscrit. L'étude statistique par tirs en bombe manométrique à grande échelle du comportement des poudres propulsives élaborées par SFE est donc une possibilité. Ces travaux seront menés sur des compositions sélectionnées selon leur intérêt.

Une quatrième perspective de recherche est la compréhension et l'optimisation des mécanismes de cristallisation des poudres propulsives élaborées par SFE, notamment pour les compositions contenant du DNDA5 ou du HMX. La nature de la phase cristalline obtenue en présence de DNDA5 et de RDX devrait être étudiée à l'échelle nanométrique. Des techniques en cours d'acquisition au laboratoire NS3E impliquant le couplage de la microscopie à force

atomique (AFM) et du Raman et Raman exalté de surface (TERS) seront dédiées à cette étude. Une étude portant sur les concentrations relatives de la nitrocellulose, du DNDA5 et du RDX pourrait permettre d'éliminer cette phase sans nuire à la plastification de la nitrocellulose ou, à l'inverse, d'obtenir un matériau ne consistant que de cette phase et de la matrice de nitrocellulose plastifiée. Concernant les formulations contenant du HMX, le contrôle de la cristallisation de ce dernier permettrait de stabiliser la phase  $\gamma$  obtenue par SFE sur des périodes prolongées, ou d'élaborer directement la phase  $\beta$  en s'affranchissant de la durée nécessaire à la transformation de phase. Ceci peut être effectué par l'ajustement de la concentration relative des composés au sein de la poudre ou par l'emploi d'additifs.

Découlant logiquement du contrôle de la cristallisation, un dernier axe de recherche ouvert par ces travaux consiste en l'amorphisation de poudres propulsives par le procédé SFE. L'obtention de poudres propulsives entièrement amorphes permettrait de réduire à l'extrême les possibilités de formation de points chauds au sein du matériau énergétique. La sensibilité d'une telle composition s'en retrouverait considérablement diminuée. De plus, l'homogénéité d'une poudre propulsive ne comportant pas de ségrégation physique entre le liant, le plastifiant et la charge, ceux-ci étant mélangé à l'échelle nanométrique par le procédé SFE, assurerait une réactivité pyrotechnique contrôlée et stable d'un lot à l'autre. La cristallisation des constituants de la poudre peut être inhibée par l'emploi d'une charge et d'additifs adaptés dont les interactions limiteraient la possibilité de formation de cristaux de charge pure. Le contrôle de la cinétique d'évaporation du solvant vis-à-vis de celle de la cristallisation des composés pourrait aussi permettre de contrôler la cristallinité des produits. L'optimisation approfondie des formulations et des paramètres d'élaboration par SFE permettrait ainsi d'obtenir des poudres propulsives d'une stabilité et d'une fiabilité extrêmes.

# Références

1. Agrawal, J. P. Recent trends in high energy materials. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1998, Vol. 24, pp. 1–30.

2. Sikder, A. K. and Sreekantha, R. Review on energetic thermoplastic elastomers (etpes) for military science. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2013, Vol. 38, pp. 14–28.

3. Latypov, N. V. and Bergman., J. Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene. *Tetrahedron*. 1998, Vol. 54, pp. 11525–11536.

4. Meyer, R., Köhler, J. and Homburg, A. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007.

5. Patterson, J., Shapira, N. I., Brown, J., Duckert, W. et Polson, J. State-of-the-art : *Military explosives and propellants production industry - volume i - the military explosives & propellants.* s.l. : American Defense Preparedness Association, 1976. Technical report.

6. Spitzer, D., Risse, B., Schnell, F., Pichot, V., Klaumünzer, M. et Schaefer, M. R. Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications. *Scientific Reports*. 2014, Vol. 4, p. 6575.

7. Comet, M., Martin, C., Klaumünzer, M., Schnell, F. et Spitzer, D. Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives. *Applied Physics Letters*. 2015, Vol. 103.

8. Chakraborthy, T. K., Omprakash, B., Raha, K. C. et Singh, A. A study on gun propellants based on butyl-nena. *Journal of Energetic Materials*. 2004, Vol. 22, 1, pp. 41–53.

9. Damse, R. S., Omprakash, B., Tope, B. G., Chakraborthy, T. K. et Singh, A. Study of n-n-butyl-n-(2-nitroxyethyl)nitramine in rdx based gun propellant. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, Vol. 167, pp. 1222–1225.

10. Tepla, R. Chemie lineárních polynitraminů. Brno : s.n., 2008.
# Annexe A – Matériaux et méthodes

## Matériaux

## Nitrocellulose

### Historique

La nitrocellulose (voir Figure 79) figure parmi les matières énergétiques les plus utilisées dans l'industrie pyrotechnique du fait de son prix faible et de sa grande disponibilité. Elle a été découverte pour la première fois par Braconnot, en tant que produit de réaction de l'acide nitrique avec des fibres végétales (1). C'est toutefois Schönbein qui met au point le premier procédé de fabrication (2), (3). Du fait de l'instabilité du produit et des risques d'explosions encourus pendant la production, la nitrocellulose ne sera finalement utilisée qu'après l'invention par Vieille d'une méthode de production sûre (4).



Figure 79 – Formule topologique de la nitrocellulose (R=H ou NO<sub>2</sub>).

#### Degré de nitration

Le degré de nitration de la nitrocellulose représente la quantité d'azote contenue dans un monomère et, par extension, le nombre de groupes alcools d'un cycle pyranose qui ont été substitués par des groupements nitro lors du procédé de production (181). Certaines valeurs seuils sont décrites ci-après :

Mononitrate : 6,76 % N

Dinitrate : 11,12 % N

Trinitrate : 14,15 % N

La valeur maximale théorique de 14,15 % est extrêmement difficile à atteindre en pratique. La plupart des nitrocelluloses utilisées pour l'industrie pyrotechnique ont un degré de nitration d'au moins 12,5 % et plus généralement 13,5 % (181). Du fait de son origine végétale et de l'influence majeur du taux de nitration sur le comportement de la matière, les propriétés de la nitrocellulose varient grandement d'un lot à l'autre. Il est en conséquence difficile de définir précisément les caractéristiques de ce matériau. Ainsi, la nitrocellulose est soluble dans l'acétone et l'acétate d'éthyle ainsi que, à des degrés de nitration inférieurs à 10.5 %, dans l'éthanol et les esters (182). Elle est insoluble dans l'eau à toutes teneurs en azote (7).

#### Stabilité

Les températures caractéristiques du polymère semblent être particulièrement sensibles aux spécificités du lot utilisé. Zhanning (8) mesure la température de transition vitreuse à 195 °C, celle de la fusion à 290 °C et celle de la décomposition à 328 °C. Au contraire, Nielson (9) indique que la transition vitreuse a lieu à 53 °C tandis que les travaux de Sorokin *et al.* (10), ne mettent en évidence aucune transition avant le début de la décomposition.

De la même manière, la sensibilité de la nitrocellulose varie fortement selon sa préparation. Il est toutefois utile de noter que ce matériau est entreposé humidifié avec au moins 25 % de sa masse en eau (7).

#### DNDA

#### Historique

Les molécules désignées par le nom DNDA, sont des méthylène dinitramines linéaires, dont les plus utilisées sont le DNDA5 (*2,4-dinitro-2,4-diazapentane*), le DNDA6 (*2,4-dinitro-2,4-diazahexane*) et le DNDA7 (*3,5-dinitro-3,5-diazaheptane*). Ces molécules sont représentées dans la Figure 80 :



Figure 80 – Formules topologiques du DNDA5 (à gauche), du DNDA6 (au milieu) et du DNDA7 (à droite).

La synthèse du DNDA5 a été présentée pour la première fois par Chang et Orndoff (11) en 1984, la molécule étant alors dénommée DMMD (pour *dimethymethylene dinitramine*). Des procédés similaires aboutissant à diverses méthylènedinitramines ont par la suite été décrits par Tartakovskii (187), Emans (13) et Knott (14). Chacune de ces méthodes utilise la réaction de l'acide sulfurique concentré avec des nitramines primaires pour former le produit final souhaité.

Le mélange DNDA57, contenant à la fois du DNDA5, du DNDA6 et du DNDA7, a été utilisé comme plastifiant de la nitrocellulose par Langlotz *et al.* (190). La poudre propulsive élaborée à partir de ce mélange a été étudiée lors de tirs d'essai sur une plage de température allant de - 50 °C à +70 °C et fut remarquée pour ses valeurs presque constantes de pression maximum et vitesse initiale lors des mises à feu.

Les trois composants du mélange DNDA57 ont des propriétés notablement différentes (47), (17) qui sont résumées dans le Tableau 23 :

Nom	DNDA5	DNDA6	DNDA7
Masse molaire (g/mol)	164,1	178,1	192,17
Température de transition vitreuse (°C)	- 44,4	- 58,3	-10,1
Point de fusion (°C)	54,4	31,6	75,0
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,50	1,42	1,38
Balance en oxygène (%)	- 58,5	- 80,8	-99,9

Tableau 23 – Caractéristique du DNDA5, du DNDA6 et du DNDA7.

Les travaux de Spitzer *et al.* (47), (192) montrent que ces trois molécules possèdent des propriétés plastifiantes très différentes. Du fait de la grande quantité de matière noncristallisée, le DNDA6 est significativement supérieur aux autres en termes de stabilisation de la nitrocellulose. A l'inverse, les poudres contenants du DNDA7 voient apparaître des problèmes de cristallisation du plastifiant à l'extérieur du mélange lors du vieillissement. En conséquence, il est supposé que les propriétés du DNDA57 mises en évidence par Langlotz *et al.* (190), proviennent principalement du DNDA6 et qu'il serait souhaitable de n'utiliser que cette molécule afin de limiter les inhomogénéités dues à l'utilisation d'un plastifiant à plusieurs composants.

### NENA

Les nitroxyéthylnitramines (voir Figure 81) sont connues comme des plastifiants efficaces de la nitrocellulose depuis 1949 (19). Le groupe fonctionnel –R présent dans les dérivés NENAs les plus courants, sont des groupes méthyle, éthyle, propyle ou butyle.



Figure 81 – Formule topologique des nitroxyethylnitramines (R= groupement Méthyle, Ethyle, Propyle ou Butyle).

D'après les travaux de Simmons (20), les NENAs offrent une amélioration des sensibilités et des performances propulsives d'une poudre. Cette dernière propriété vient en partie de la masse moléculaire faible des produits de réaction, qui augmente le volume de gaz généré lors de la combustion. De plus, selon Langlotz (190), l'utilisation des NENAs comme plastifiants, maintient constant les paramètres de combustion (notamment, la pression maximale et la vitesse initiale atteintes) lorsque la température extérieure varie. A titre d'exemple, le Bu-NENA a été utilisé par Chakraborthy (21) pour remplacer des plastifiants traditionnels comme le dibutyl phtalate ou le dinitrotoluène tout en augmentant les performances énergétiques et mécaniques du matériau et en diminuant ses sensibilités.

Les propriétés de divers dérivés NENAs sont présentées dans le Tableau 24 (22), (23) :

Nom	Me-NENA	Et-NENA	Pr-NENA	Bu-NENA
Masse molaire (g/mol)	165.1	179.1	193.2	207.2
Point de fusion (°C)	38	1	-2	-27
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	1,53	1,32	1,26	1,21
Balance en oxygène (%)	-43,6	-67,0	-87,0	-104,0
		6		

Tableau 24 – Caractéristiques des composés NENA.

Bien que des températures de transitions vitreuses exactes n'aient pas été trouvées, l'équipe de Manning (24) décrit une poudre propulsive plastifiée par 9 % en masse d'Ethyl-NENA et

dont la transition vitreuse a lieu à -68 °C, soit 46 °C de moins que la poudre conventionnelle utilisée comme référence.

#### RDX

La Cyclotrimethylènetrinitramine ( $C_3H_6N_6O_6$ ), plus couramment appelé RDX, Hexogène ou Cyclonite, figure parmi les explosifs modernes les plus répandus (voir Figure 82). Ce matériau a été découvert en 1898 par Henning (25) et était supposé servir de médicament avant d'être reconverti en explosif. Le RDX a été produit et utilisé en grande quantité depuis le début de la Seconde Guerre Mondiale et est toujours très employé aujourd'hui du fait de ses propriétés intéressantes (voir Tableau 25) (26), (27), (28). Il s'agit en effet d'un explosif à la fois plus puissant que le TNT et relativement insensible.



Figure 82 – Formule topologique du RDX.

Ses solubilités dans l'acétone, l'acétate d'éthyle et la dimethylformamide sont élevées (29) alors que celles dans l'éther et l'éthanol sont faibles et celle dans l'eau très basse.

#### HMX

La Cyclotetramethylènetetranitramine (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>) a été découverte par Bachmann en tant que sous-produit de la synthèse du RDX (30). Cet explosif est aussi appelé HMX, Octogène ou Homocyclonite et est très utilisé dans les applications demandant des charges de forte brisance (voir Figure 83). En effet, d'après le Tableau 25, le HMX est un explosif plus puissant et plus stable thermiquement que le RDX, tout en restant relativement insensible (26), (27), (31), (32). Le HMX est hautement soluble dans la diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde et la cyclohexanone. Il est soluble dans l'acétone et insoluble dans l'eau (33).



*Figure 83 – Formule topologique du HMX.* 

Nom	RDX	HMX
Masse molaire (g/mol)	222,1	296,2
Balance en oxygène (%)	-21,6	-21,6
Densité maximale (g/cm <sup>3</sup> )	1,82	1,96
Vitesse de détonation (m/s)	8750	9100
Volume de gaz libéré (L/kg)	903	902
Température de fusion (°C)	205	280
Température de décomposition (°C)	217	287
Sensibilité au choc (J)	5,6	6,4
Sensibilité à la friction (N)	120	95

Tableau 25 – Propriétés du RDX et du HMX.

Le HMX existe sous la forme de quatre polymorphes nommés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  (33), (34). Parmi ces formes cristallines, la phase  $\beta$  est la plus dense (voir Tableau 26) et, par conséquent, celle possédant la plus forte brisance, ce qui la rend particulièrement intéressante pour des applications énergétiques. La maîtrise du polymorphe obtenu par synthèse revêt donc une grande importance dans l'obtention d'un matériau aux propriétés optimales.

Phase	А	β	γ	δ
Densité à 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	1,87	1,96	1,82	1,78

Tableau 26 – Densités des quatre polymorphes du HMX.

## Méthodes

#### **Spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse qui emploie la diffusion inélastique de la lumière monochromatique par la matière. Le faisceau d'une source LASER émettant à une longueur d'onde appartenant au spectre visible est dirigé sur l'échantillon. Ce faisceau interagit avec l'échantillon en polarisant le nuage électronique autour des noyaux, créant un "état virtuel" instable qui réémet le photon après un très court délai. Des capteurs orientés perpendiculairement à la direction du faisceau LASER permettent d'observer cette lumière diffusée par l'échantillon. La lumière diffusée est produite par deux phénomènes. Dans le premier cas, seuls les électrons sont déplacés par l'excitation et l'énergie du photon réémis est identique à celle du photon incident. Ce phénomène est nommé diffusion Rayleigh et concerne la majeure partie de la lumière diffusée. Le deuxième type de diffusion, nommé diffusion Raman, a lieu lorsqu'une partie des photons (dans une proportion d'un pour 10<sup>6</sup>-10<sup>8</sup> (35)) induisent un mouvement des noyaux atomiques, auquel cas la lumière réémise aura une énergie différente de celle incidente. La fréquence de ce photon émis est alors  $v_0 + v_m$ , où  $v_0$ est la fréquence de l'onde incidente tandis que  $v_m$  est une fréquence de vibration de la molécule, associée au mouvement des noyaux atomiques à l'origine du phénomène. La mesure de l'écart entre la fréquence de la lumière diffusée par l'échantillon et la fréquence du faisceau incident permet ainsi de déterminer les fréquences de vibration de la molécule et d'en déduire des informations sur sa structure et sur les interactions intramoléculaires ou intermoléculaires auxquelles elle participe.

L'appareil utilisé lors de cette thèse est un microscope Renishaw InVia avec un LASER de longueur d'onde 514 nm.

## Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant d'imager en haute résolution des échantillons. Un faisceau d'électrons est créé par un à canon à électrons, puis accéléré et guidé par des lentilles électroniques vers la surface à analyser. Du fait de leur interaction avec celle-ci, ces électrons incidents génèrent des électrons secondaires qui sont dirigés vers un capteur. Leur énergie renseigne alors sur la

topographie de l'échantillon ce qui permet, par balayage de la surface, d'en reconstituer une image.

De manière à éviter de perturber le flux d'électrons, la chambre d'analyse est placée sous vide. De plus, pour éviter que la surface ne se charge et chauffe sous l'effet du faisceau, il est nécessaire de la recouvrir d'une fine couche conductrice d'environ 10 nm d'or. De fait, la préparation de l'échantillon doit être minutieuse de façon à éliminer les impuretés et les traces de graisses ou d'eau (susceptibles de s'évaporer et de polluer la chambre d'observation). Cette technique permet d'atteindre des résolutions de l'ordre de la dizaine de nanomètres, bien que de telles images soient très difficiles à faire sur des échantillons énergétiques qui auront tendance à se décomposer du fait de l'énergie du faisceau nécessaire à leur obtention. Les microscopes utilisés dans le cadre de ces travaux sont un ZEISS DSM 982 Gemini et un FEI Nova NanoSEM 450.

### Diffractométrie de rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX, ou XRD pour *X-Ray Diffraction*) est une technique de caractérisation de matériaux cristallins. Un faisceau de rayons X est diffusé dans toutes les directions de l'espace par le nuage électronique des atomes rencontrés. Dans la matière amorphe, ces ondes diffusées se neutralisent mutuellement alors qu'une structure cristalline verra l'émergence d'interactions constructives permettant l'émission de signaux forts dans des directions spécifiques. Lors d'une mesure, l'échantillon à analyser est placé dans un porte-échantillon adapté de façon à présenter une surface plane. Un faisceau de rayons X est généré et dirigé sur l'échantillon en rotation à un angle d'incidence qui varie au cours de la mesure et les rayons diffractés sont ensuite analysés par un capteur en déplacement. Les données ainsi recueillies permettent non seulement d'identifier la composition de la matière étudiée mais aussi de calculer la taille des cristallites et de déterminer la structure du cristal. Le matériel utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur LinxEye.

## Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC, pour *Differential Scanning Calorimetry*) est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer le comportement thermodynamique d'un échantillon sur une gamme de températures donnée. Une petite quantité de matière à analyser, environ 1 mg, est placée dans un creuset qui est ensuite fermé hermétiquement et placé à côté d'un creuset identique vide, lui-aussi fermé hermétiquement, servant de référence. Ces deux creusets sont placés dans un compartiment dont la température est ajustable, augmentant régulièrement jusqu'à une valeur prédéfinie selon des paramètres choisis par l'utilisateur. La différence d'échanges de chaleur entre ces deux creusets est mesurée pendant cette montée en température. Cet écart renseigne sur les transitions de phase, les réactions et décompositions ayant lieu au sein de l'échantillon étudié, ce qui permet d'obtenir diverses données comme les températures de fusion, d'ébullition, de transition vitreuse et de décomposition, ainsi que les enthalpies associées à ces changements d'état de la matière. L'instrument utilisé dans le cadre de ces travaux est une Q1000 DSC de TA instruments.

### Tests de sensibilité au choc

Pour mesurer la sensibilité au choc d'une substance, 10 mg de celle-ci sont placés dans un anneau d'acier fermé de chaque côté par des cylindres, chacune de ces pièces ayant des proportions étalonnées. Ce dispositif est maintenu par un socle et placé dans une enceinte de façon à se situer en dessous d'un rail gradué. Ce dernier permet de positionner un poids de 1 kg ou 5 kg à une hauteur allant de 15 cm à 100 cm au-dessus de l'ensemble contenant le matériau énergétique. Le rail permet aussi de s'assurer que le poids, une fois lâché à l'aide d'un mécanisme à levier, vienne percuter verticalement le socle en transmettant l'intégralité de son énergie cinétique à la substance à tester, permettant d'examiner une gamme de valeurs allant de 1,56 J à 50 J.

La valeur seuil de sensibilité au choc est donnée par six essais avec la même masse et la même hauteur sans entraîner de réaction. Une réaction positive du matériau peut être confirmée par le bruit, l'odeur et les résidus qu'elle produit.



Figure 84 - Mouton de choc pour la mesure de sensibilité au choc.

## Test de sensibilité à la friction

La sensibilité à la friction d'un matériau énergétique est déterminée à l'aide d'un dispositif de Julius-Peters consistant en une plaque de céramique de rugosité étalonnée sur laquelle est placé 3 mg de matière, ainsi que d'un doigt de céramique qui vient frotter sur cette plaque à l'endroit du dépôt. La force de contact entre les deux pièces est réglée par un système de levier et de poids. Il existe neufs poids différents pouvant être fixés au levier à six positions marquées par des crans, ce qui permet de mesurer des valeurs de friction entre 5 N et 360 N.

La valeur seuil de sensibilité à la friction est donnée par six essais avec le même poids à la même position sans entraîner de réaction. Une réaction positive du matériau peut être confirmée par le bruit (typiquement, un crépitement), la présence de résidus (changement de couleur du dépôt ou de la plaque) ou visuellement par la production d'étincelles.



Figure 85 – Appareil de Julius-Peters pour la mesure de sensibilité à la friction.

## Test de sensibilité à l'étincelle

La sensibilité à l'étincelle d'un matériau (aussi nommée sensibilité ESD, pour ElectroStatic Discharge) est mesurée en remplissant un godet en silicone avec la substance et en le plaçant à une distance prédéfinie entre deux électrodes. Une étincelle est alors formée à travers le matériau par la décharge d'un condensateur dont la capacité et la tension d'alimentation ont été réglées au préalable. Ce système permet de délivrer entre 0,15 mJ et 10J. La valeur seuil de sensibilité au choc est donnée par six essais avec la même capacité et tension sans entraîner de réaction. Une réaction positive du matériau peut être confirmée par le bruit causé, par la présence de résidus dans le matériau, par l'éjection de matière hors du godet ou, dans le cas de substances particulièrement réactives, par l'éclatement du godet.



Figure 86 – OZM Research ESD2008 pour la mesure de sensibilité à l'étincelle.

# Références

1. **Braconnot, H.** De la transformation de plusieurs substances végétales en un principe nouveau. *Annales de Chimie et de Physique*. 1833, Vol. 52, pp. 290–294.

2. Schönbein, C. F. Notiz über eine veränderung der pflanzenfaser und einiger andern organischen substanzen. *Bericht über die Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel.* 1846, Vol. 7, 26-27.

3. —. Ueber schiesswolle. Bericht über die Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel. 1846, Vol. 7, 27.

4. Davis, T. L. The Early History of Colloided Powders. *The Chemistry of Powder and Explosives*. s.l. : Angriff Press, 1992, pp. 292–294.

5. Miles, F. D. Cellulose Nitrate. s.l. : Oliver and Boyd, 1955.

6. Dow Wolff Cellulosics. Walsroder Nitrocellulose. Product Range Leaflet.

7. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. Nitrocellulose. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007, pp. 220-222.

8. **Zhanning, J.** The glass transition temperature measurement of nitrocellulose by torsional braid analysis. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1992, Vol. 17, pp. 34–37.

9. Nielson, L. E. *Mechanical Properties of Polymers*. . s.l. : Reynold Publishing Corporation, 1962.

10. Sorokin, G. A., Tisunin, I. V. et Fominych, E. N. Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya B. 1969, Vol. 11, 7, pp. 522–525.

11. Chang, M. S. et Orndoff, R. R. Synthesis of dimethylmethylene nitramine. US Patent 4476322 Octobre 1984.

Tartakovsky, V. A., Ermakov, A. S., Koroban, V. A., Alimov, F. R. et Sigai, N. V.
 Preparation of n,n'-dialkyl methylenebisnitramines. *Russian Chemical Bulletin*. 1993, Vol. 42, 11, pp. 1916-1918.

13. Emans, H.G., Lichtblau, L. et Schirra, R. Method for producing dnda. WO Patent App. PCT/EP2001/010,023 2002.

14. **Knott, T.** *Method for producing dinitro-diaza-alkanes and intermediate products thereof. US Patent 6670506* Decembre 2003.

15. Langlotz, W. et Müller, D. Propellant powder for barrelled weapons. WO1998034891 A1 13 août 1998.

 Spitzer, D., Wanders, B., Schäfer, M. R. et Welter, R. Molecular structures of seven methylenedinitramines with plasticising abilities. *Journal of Molecular Structure*. 2003, Vol. 644, pp. 37–48.

17. **Ritter, H., Braun, S. et Ciszek, F.** Heat of explosion qex of linear nitramines with azido and nitrato groups : Non-linear behavior. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 2012, Vol. 17, pp. 558–562.

 Spitzer, D., Braun, S., Schäfer, M. R. et Ciszek, F. Comparative crystallization study of several linear dinitramines in nitrocellulose-based gels. *Propellants Explosives Pyrotechnics*.
 2003, Vol. 28, 2, pp. 58-64.

19. Wright, G.F. et Chute, W.J. Nitramines and their preparation. US Patent 2 461 582 1949.

20. *Thermochemistry of nena plasticizers*. **Simmons, R. L.** Karlsruhe : 25th International annual conference of the Fraunhofer Institut fur Chemische Technologie , 1994.

21. Chakraborthy, T. K., Omprakash, B., Raha, K. C. et Singh, A. A study on gun propellants based on butyl-nena. *Journal of Energetic Materials*. 2004, Vol. 22, 1, pp. 41–53.

22. Nenas – new energetic plasticizers. Simmons, R. L. 1994.

23. Izsák, D. et Klapötke, T. M. Characterization of the energetic plasticizer methyl-nena. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2011, Vol. 637, 14-15, pp. 2135–2141.

24. Manning, T. G., Turci, J., Mezger, M. J. et Strauss, B. Insensitive energetic compositions, and related articles and systems and processes. US Patent 5567912 Octobre 1996.

25. Henning, G. F. German Patent 104280. Juillet 1898.

26. Meyer, R., Köhler, J. et Homburg, A. *Explosives*. 6e. Weinheim : Wiley-VCH Co. KGaA, 2007.

27. Elbeih, A., Zeman, S. et Pachman, J. Effect of polar plasticizers on the characteristics of selected cyclic nitramines. *Central European Journal of Energetic Material*. 2013, Vol. 10, 3, pp. 339–349.

28. Hussain, G. et Rees, G. J. Thermal decomposition of rdx and mixtures. *Fuel*. 1995, Vol. 74, 2, pp. 273–277.

29. Sitzmann, M. E. et Foti, S. C. Solubilities of explosives - dimethylformamide as general solvent for explosives. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1975, Vol. 20, 1, pp. 53–55.

30. Bachmann, W. E. et Sheehan, J. C. A new method of preparing the high explosive rdx. *Journal of the American Chemical Society*. 1949, Vol. 5, pp. 1842–1845.

31. Sanghavi, R. R., Kamale, P. J., Shaikh, M. A. R., Shelar, S. D., Kumar, K. et Singh,
A. Hmx based enhanced energy lova gun propellant. *Journal of Hazardous Materials*. 2007,
Vol. 143, pp. 532–534.

32. **Maycock, J. N., Pai Verneker, V. R. et Rouch Jr., L. L.** Physico-chemical properties of 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazacyclooctane (HMX). *physica status solidi (b).* 1969, Vol. 36, pp. 843–847.

33. Lee, B.-M., Kim, S.-J., Lee, B.-C., Kim, H.-S., Kim, H. et Lee, Y.-W. Preparation of Micronized  $\beta$ -HMX Using Supercritical Carbon Dioxide as Antisolvent. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2011, Vol. 50, pp. 9107–9115.

34. **Svensson, L., Nyqvist, J. O. et Westling, L.** Crystallization of HMX from γbutyrolactone. *Journal of Hazardous Materials*. 1986, Vol. 13, p. 103.

35. **Smith, W. E. et Dent., G.** *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach.* s.l. : John Wiley and Sons, Ltd, 2005.

# Annexe B – Glossaire

- AFM Atomic Force Microscopy, Microscopie à Force Atomique
- AMMO 3-AzidoMethyl-3-Methyl Oxetane, C5H9N3O
- Akardite II 1,1-diphényl-3-méthylurée, C14H13N3O2
- BAMO 3,3-Bis-(AzidoMethyl)Oxetane, C5H8N6O
- Bu-NENA Buthyl-NitroxyEthylNitrAmine, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>
- BTTN 1,2,4-ButaneTriol TriNitrate, Trinitrate de Butanetriol, C4H7N3O9
- Centralite I 1,3-diéthyl-1,3-diphénylurée, C15H16N2O
- CL-20 China Lake n°20, Hexanitrohexaazaisowurtzitane, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>
- **DADNE** 1,1-DiAmino-2,2-DiNitroEthene, voir FOX-7
- δ (mode de vibration Raman) déformations de cisaillement
- DNDA5 2,4-DiNitro-2,4-DiAzapentane, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>
- DNDA6 2,4-DiNitro-2,4-DiAzahexane, C4H10N4O4
- DNDA7 2,4-DiNitro-2,4-DiAzaheptane, C5H12N4O4
- DNDA57 Mélange de DNDA5, DNDA6 et DNDA7
- **DPA** DiPhénylAmine, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N
- DRX Diffraction des Rayons X
- DSC Differential Scanning Calorimetry, Calorimétrie Différentielle à Balayage
- DTM Densité Théorique Maximale
- EGDN Ethylene Glycol DiNitrate, Dinitrate d'Ethylène Glycol, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>
- Et-NENA Ethyl-NitroxyEthylNitrAmine, C4H9N3O5
- **FOX-7** *FOA defence research establishment eXplosive n*°7, 1,1-diamino-2,2-dinitroéthène, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>
- GAP Glycidyl Azide Polymer, (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O)<sub>n</sub>
- GAS Gas Anti Solvant

GLYN - GLYcidyl Nitrate, Nitrate de Glycidyle, C3H5NO4

HMX – High Melting point eXplosive, Cyclotétraméthylènetétranitramine, Octogène, C4H8N8O8

HNIW – HexaNitrohexaazaIsoWurtzitane, voir CL-20

 $HNS - HexaNitroStilbene, C_{14}H_6N_6O_{12}$ 

**HPLC** – *High Performance Liquid Chromatography*, Chromatographie en phase liquide à haute performance

HTPB – Hydroxy Terminated PolyButadiene, Polybutadiène Hydroxytéléchélique, (C4H6)n

ISL – Institut franco-allemand de recherche de Saint-Louis

K6 - 2-oxo-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane, C3H6N6O7

LOVA - Low Vulnerabilité Ammunition, Munition à risques atténués

MEB – Microscopie Electronique à Balayage

MURAT – MUnition à Risques ATténués

Me-NENA – Méthyl-NitroxyEthylNitrAmine, C3H7N3O5

NIMMO – 3-NItratoMethyl-3-Methyl Oxetane, C5H9NO4

NPN - 2,2-dinitro-1,3-bis-nitrooxy-propane, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>

NS3E – Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes, UMR ISL-CNRS-UNISTRA 3208

**NSTEX** – NanoStructured Thermites and EXplosives

v (mode de vibration Raman) - vibrations d'étirement

OHMX – N,N',2,4-tetranitro-N,N'-diméthyl-2,4-diazapentan-1,5-diamine, C5H12N8O8

 $\label{eq:order__order_order_order$ 

OTAN – Organisation du Traité Atlantique Nord

**PCA** – Precipitation with Compressed Antisolvent

PEG – PolyEthylène Glycol, (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>

PETN – PentaErythritol TetraNitrate, Tétranitrate de Pentaérythritol, Penthrite, C5H8N4O12

PMMA – PolyMethylMethAcrylate, poly(méthacrylate de méthyle), (C5O2H8)n

PNP – Poly Nitro polyPhénylène, (C<sub>6</sub>HN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub>

Pr-NENA – Propyl-NitroxyEthylNitrAmine, C5H11N3O5

**PVP** – PolyVinyl Pyrrolidone, (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub>

**RDX** – *Research Department eXplosive*, Cyclotriméthylènetrinitramine, Cyclonite, Hexogène, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>

**RESS** – Rapid Expansion of Supercritical Solutions

**RESS-AS** – Rapid Expansion of a Supercritical Solution into an Aqueous Solution

**SFE** – Spray Flash Evaporation

**TATB** – *TriAminoTrinitroBenzene*, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>

TERS - Tip Enhanced Raman Scattering, Diffusion Raman Exaltée par Effet de Pointe

TEGDN – TriEthylene Glycol DiNitrate, Dinitrate de Triéthylèneglycol, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

TMETN - TriMethylolEthane TriNitrate, Trinitrate de Triméthyloléthane, C5H9N3O9

TNT - TriNitroToluène, 1-méthyl-2,4,6-trinitrobenzène, C7H5N3O6



# Axel LE BRIZE



Physique et Chimie-Physique

# Etude de la nanostructuration de matériaux énergétiques multicomposants pour application aux poudres propulsives à sensibilités réduites

# Résumé

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont porté sur l'élaboration et la caractérisation de poudres propulsives à sensibilités réduites. Ceci a été effectué par l'utilisation de matériaux énergétiques relativement insensibles ainsi que par l'emploi du procédé de Spray Evaporation Flash (SFE). Ce dernier a permis d'obtenir des poudres nanostructurées de composition ternaire.

La caractérisation de ces poudres propulsives par spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence le mécanisme de plastification de la nitrocellulose par les plastifiants employés. Des analyses de microscopie électronique à balayage ont été menées pour étudier la granulométrie de ces échantillons. Leur caractérisation par diffraction des rayons X a permis d'étudier leur structure et leur cristallisation. Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage, des essais de tirs en tubes et en bombe manométrique, ainsi que des mesures de sensibilités à divers types de sollicitations, ont permis de montrer que les poudres obtenues sont particulièrement insensibles.

**Mots-clés :** Spray Evaporation Flash, Poudres Propulsives, Nanomatériaux, Désensibilisation.

# Résumé en anglais

The PhD thesis presented in this manuscript focused on the elaboration and characterization of propellants with reduced sensitivities. This was accomplished by the use of relatively insensitive energetic materials, in conjunction with the application of the Spray Flash Evaporation (SFE) process. The latter made it possible to obtain nanostructured propellants of ternary composition.

The characterization of these propellants by Raman spectroscopy revealed the mechanisms ruling the plasticization of nitrocellulose by the plasticizers used. Scanning electron microscopy analyzes were conducted to determine the particle size of these samples. Their characterization by X-ray diffraction allowed to study their structure and their crystallization. These propellants were shown to be particularly insensitive through analyses by differential scanning calorimetry, pyrotechnic tests in tubes and manometric vessels as well as sensitivity measurements to various types of solicitations.

Keywords : Spray Flash Evaporation, Propellants, Nanomaterials, Desensitization.