

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE PHYSIQUE

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

THÈSE présentée par :

Mazheva GUILLEVIC

soutenue le : **16 décembre 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : **Science des Matériaux**

**Elaboration de composites
énergétiques à base de nanodiamants,
étude des propriétés réactives en
fonction de leur morphologie**

THÈSE dirigée par :

M. PICHOT Vincent

Dr. HDR, Attaché de recherches ISL, Saint-Louis

RAPPORTEURS :

M. SOULARD Laurent

M. GACOIN Thierry

Dr., Directeur de recherches CEA-DAM Île-de-France

Dr. HDR, Directeur de recherches Ecole Polytechnique, Palaiseau

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. GADIOU Roger

M. LAFONTAINE Eric

Mme. LAMY Peggy

Prof., IS2M, Mulhouse

Dr. HDR, Direction Générale de l'Armement, Paris

Dr., Direction Générale de l'Armement, Bourges

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à Messieurs Christian de VILLEMAGNE et Thomas CZIRWITZKY de m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein de l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL) et de réaliser mes travaux dans de bonnes conditions.

Merci à la DGA-AID et à l'ISL d'avoir financé ce projet et de m'avoir donné la possibilité de travailler sur un sujet aussi passionnant.

Je tiens à remercier chaleureusement chaque membre du jury d'avoir accepté de participer à ma soutenance de thèse. Je remercie Messieurs Laurent SOULARD et Thierry GACOIN de m'accorder de leur temps pour évaluer mes résultats en tant que rapporteurs. Je remercie Madame Peggy LAMY ainsi que Messieurs Éric LAFONTAINE et Roger GADIOU de bien vouloir discuter de mes travaux en tant qu'examineurs.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Denis SPITZER, directeur du laboratoire Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E – UMR 3208 CNRS/ISL/Unistra), de m'avoir fait confiance et de m'avoir accueillie au laboratoire NS3E pour ces trois années enrichissantes.

Ma plus profonde gratitude va à Monsieur Vincent PICHOT pour ces trois années où il a dirigé ma thèse et partagé son savoir-faire avec un enthousiasme et un soutien précieux. Toujours présent si besoin tout en me laissant une grande autonomie, je ne pouvais espérer meilleur encadrement pour m'épanouir en tant que chercheuse. Ce travail d'équipe était extrêmement enrichissant non seulement du point de vue scientifique mais aussi en ce qui concerne les valeurs transmises.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes qui ont contribué à l'avancée du projet :

Un grand merci à Monsieur Philippe FIOUX pour le temps consacré aux nombreuses caractérisations par XPS et l'aide indispensable apportée dans la compréhension de la morphologie de nos particules.

Merci à Monsieur Lionel BORNE de m'avoir gentiment donné accès à la caméra ultrarapide à balayage de fente et permis de réaliser des gap-tests.

Merci à Messieurs Éric FOUSSON, Dejan SIMICIC, Alexandre KOLB, Cyril WURTHLIN et James COOPER pour les sympathiques discussions et/ou les expériences réalisées en commun.

Un grand merci à Messieurs Marc GENETIER et Gérard BAUDIN pour leur aide si précieuse dans la détermination des vitesses de détonation théoriques.

Merci beaucoup à Messieurs Roger GADIOU, Luc DELMOTTE et Cyril VAULOT pour les discussions intéressantes et les caractérisations par RMN solide.

Merci également à Monsieur Fabrice CISZEK ainsi que Mesdames Silke BRAUN et Barbara BASCHUNG de m'avoir permis de réaliser des mesures en bombe calorimétrique.

Merci à Monsieur Julien GLORIAN pour les travaux de simulation qu'il a menés.

Merci à Monsieur Fabien SCHNELL pour les nombreux clichés MEB.

Merci à Monsieur Pierre GIBOT d'avoir pris le temps de me former à l'utilisation de certains appareils.

Merci à Monsieur Marc COMET pour son aide pour les mesures de vitesses de décomposition en tubes de PMMA et les discussions qui s'ensuivent.

Merci à Madame Christelle NICOLLET et Monsieur Dominique STEHLIN de m'avoir fourni les explosifs, détonateurs et relais nécessaires à la réalisation de mes expériences.

Merci à Monsieur Sébastien PETER pour son efficacité lorsque nous avons rapidement eu besoin de tubes usinés pour réaliser les gap-tests.

Merci à Monsieur Jakob HÜBNER pour les analyses en Raman TERS.

Merci à Messieurs Nicolas PINEAU et Laurent SOULARD pour leur agréable accueil au CEA-DAM, pour les passionnantes discussions et pour les mots d'encouragement.

Merci à Monsieur Éric LAFONTAINE pour le suivi de ma thèse et pour tous les mots de soutien.

Merci à Monsieur Loïc VIDAL pour les images TEM.

Merci à Monsieur Michael SCHÄFER d'avoir investi son temps pour le remplissage fastidieux des capillaires avec le matériau énergétique.

Merci à Monsieur Franck OUDOT pour son aide pour la préparation des pastilles comprimées d'explosif.

Merci à toutes les personnes côtoyées tout au long de ces trois années et qui ont rendu ce temps agréable : Jean-Édouard BERTHE, Virginie GOETZ, Laurent SCHLUR, Urelle BIAPO, Jean-Baptiste COTY, Cédric MARTIN, Vincent CHARLOT, Pierre AGOSTINI, Morgane GUERCHOUX, Denis PRÜSSING, Chloé SIMET, Emeline LOBRY, Karine BONNOT, Axel LE BRIZE, Florent PESSINA, Jean-Philippe BRACH, Martin KLAUMÜNZER, Valériane GAXOTTE, Cédric SCHWARTZ, Guillaume GALLAND, Yan BUSBY, Guillaume THOMAS.

Merci pour votre gentillesse ! Bon courage aux suivants !

Table des Matières

Remerciements

Introduction générale	1
Chapitre I : État de l'art – Bibliographie	5
1. Généralités pyrotechniques	5
A. Phénomènes de combustion, déflagration, détonation	5
B. Explosifs primaires et secondaires	7
C. Le RDX, puissant explosif secondaire	8
2. Nécessité de la désensibilisation des explosifs	9
A. Formation d'un point chaud	10
B. Mise en forme d'un explosif secondaire	11
C. Introduction d'un polymère ou d'une cire	13
D. Structuration de l'explosif	14
E. Modification chimique et/ou morphologique	14
F. Introduction de particules solides non énergétiques	15
3. Utilisation des NDs en pyrotechnie – Intérêt en tant qu'agent désensibilisant	16
A. Introduction de NDs dans une composition pyrotechnique	16
B. Introduction de NDs dans une thermitite	17
C. Introduction de NDs dans un explosif secondaire	17
D. Le ND, « matériau énergétique » de nouvelle génération	18
4. Synthèse de nanodiamants (NDs)	19
A. Synthèse de NDs par détonation	20
B. Structure des NDs	24
C. Purification et chimie de surface des NDs	25
D. Désagrégation et mise en suspension des NDs	27
E. Propriétés des NDs	31
F. Fonctionnalisation de surface des NDs	34
5. Importance de la structuration	35
6. Références	40

Chapitre II : Suspensions de NDs – Préparation de composites	49
1. NDs synthétisés par détonation	49
A. Synthèse par détonation	49
B. Pureté, taille et chimie de surface des NDs	50
2. Préparation d'une suspension de NDs	53
A. Choix du solvant	53
B. Suspension de NDs dans l'acétone – Optimisation	55
3. Préparation de composites à base de NDs et de RDX	59
A. Cristallisation ultrarapide par le procédé Spray Flash Evaporation (SFE)	59
B. Cristallisation lente par évaporation contrôlée du solvant	64
C. Mélange physique	64
4. Caractérisation de l'explosif témoin (nano-RDX) et des composites énergétiques (ND-RDX)	65
A. Difficultés de caractérisation : Exemple du nano-RDX	65
B. Caractérisation des composites ND-RDX – Mise en évidence de la présence des deux constituants	67
C. Caractérisation des composites ND-RDX – Morphologie apparente	70
5. Références	75
Chapitre III : Composites à base de NDs – Structuration en cœur-coquille	79
1. Particules composites ND-RDX de structure cœur-coquille	79
A. Morphologie et distribution en taille du composite ND-RDX	79
B. Mesure de surface spécifique des composites ND-RDX	82
C. Mise en évidence de la structure cœur-coquille par XPS	85
D. Spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe	92
2. Le ND, germe de cristallisation pour la formation de particules cœur-coquille	97
A. Rôle des fonctions de surface du ND	98
B. Influence de l'énergie de surface du ND	101
C. Autres pistes d'étude du ND en tant que germe de cristallisation	103
D. Mesure de force d'adhésion par AFM	104
3. Références	110

Chapitre IV : Désensibilisation	113
1. Effet des NDs sur les seuils de sensibilité du RDX	113
A. Présentation des appareils de mesure	113
B. Formation de points chauds	116
C. Amélioration des seuils de sensibilité grâce à l'ajout de NDs	117
2. Effet de l'homogénéité et de la taille des grains de RDX	126
3. Influence de la nature de l'additif	129
4. Références	136
Chapitre V : Réactivité des composites à base de ND et de RDX	139
1. Réactivité des composites ND-RDX	139
A. Vitesse de décomposition du ND-RDX (tubes de PMMA)	139
B. Mesures en bombes calorimétriques	142
C. Densification par compression et effet sur la morphologie	145
D. Dispositif expérimental – Chaîne pyrotechnique	148
2. Vitesse de détonation du RDX – matériau témoin	152
A. Modèle Chapman-Jouguet de la détonation	152
B. Vitesse de détonation expérimentale et calculée du RDX	155
3. Vitesse de détonation du composite ND-RDX	157
A. Vitesse expérimentale et calculée du ND-RDX	157
B. Vitesse de détonation dans une autre configuration	162
4. Effet de la présence des NDs sur la réactivité	163
A. Effet de la présence de particules solides sur la vitesse de détonation	163
B. Devenir des NDs au passage de l'onde de choc	165
5. Références	171
Conclusion générale	175
Annexes	179

Introduction générale

Introduction générale

Financée conjointement par l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL) et l'Agence de l'Innovation de Défense (AID-DGA), cette thèse a entièrement été effectuée à l'ISL au sein du laboratoire Nanomatériaux pour des Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E) d'octobre 2016 à la fin 2019.

Le projet porte sur l'association de nanodiamants (NDs) à un matériau énergétique dans le but de garantir la sûreté d'emploi du matériau dans le cadre de son application future. Pouvoir utiliser un matériau énergétique sans risque de dégradation accidentelle tout en maintenant ses propriétés réactives constituerait un avantage crucial tant pour le domaine militaire que civil. Les matériaux énergétiques étant utilisés quotidiennement notamment en génie civil et pour la fabrication de générateurs d'airbag, il est primordial de pouvoir garantir la sûreté des utilisateurs en limitant le risque de dégradation accidentelle des produits.

Lorsqu'un explosif est soumis à une décharge électrostatique ou à une sollicitation mécanique (impact ou friction) l'énergie libérée est localement convertie en chaleur. Un « point chaud » se forme au sein du matériau. Lorsque l'échauffement atteint un certain seuil, une réaction de décomposition est initiée à ce point. Si l'apport d'énergie est suffisant pour permettre à la réaction de s'auto-entretenir, le matériau complet se décompose, autrement dit il explose.

Désensibiliser un matériau énergétique implique donc de réussir à réduire la probabilité de formation de points chauds. La méthode de désensibilisation actuelle décrite dans la littérature fait appel à un additif moins énergétique (→ désensibilisation limitée) ou une cire (→ perte de performance).

Le ND est un candidat idéal et novateur pour la désensibilisation car il joue le rôle de dissipateur thermique. Les défauts à la surface du ND (fonctions oxygénées et résidus de carbone graphitique sp^2) permettent une dissipation de chaleur à sa surface tandis que son cœur sp^3 de meilleure conductivité thermique permet une diffusion homogène de la chaleur dans l'échantillon à l'échelle macroscopique. **En d'autres termes, l'association de NDs avec un explosif permet de désensibiliser celui-ci vis-à-vis de stimuli externes, limitant ainsi le risque d'une décomposition accidentelle du matériau composite.**

Expérimentalement, les NDs sont introduits en tant que germes de cristallisation dans le procédé de synthèse afin de les enrober par le matériau énergétique parfaitement cristallisé. Les NDs constituent ainsi le noyau d'une particule de type cœur-coquille. Tirant profit de la grande surface spécifique offerte par les NDs de taille 2-6 nm, la surface d'échange entre les deux constituants est considérable. La dispersion des NDs au sein du composite permet une multiplication des interfaces.

Il apparaît clairement que la sensibilité et la réactivité des échantillons sont intimement liés à **l'arrangement des constituants et que celui-ci conditionne le comportement pyrotechnique du composite**. Le matériau cœur-coquille à base de NDs obtenu dans le cadre de cette thèse montre une **très nette désensibilisation à l'impact, au choc et à la décharge électrostatique tout en maintenant la même réactivité que le matériau énergétique pur**. Aussi s'avère-t-il très prometteur pour des applications futures.

Plan du manuscrit

La présente étude s'intéresse à l'élaboration d'un matériau composite jusqu'à l'évaluation de ses propriétés pyrotechniques. Le plan du manuscrit raconte le cheminement des travaux ayant menés à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la structuration du composite et dans la modification de ses caractéristiques réactives.

Le **premier chapitre** de ce manuscrit fait l'état de l'art des travaux pertinents publiés sur les thématiques abordées au cours du projet. Tout d'abord les notions pyrotechniques clés sont expliquées : le phénomène de détonation, la différence entre explosifs primaires et secondaires, la désensibilisation d'explosifs. Quelques systèmes désensibilisés – à base de NDs ou non – sont décrits à titre d'exemple. On y trouve aussi un aperçu des différentes méthodes de synthèse de NDs, principalement la méthode par détonation d'explosifs. De façon plus détaillée sont décrites les stratégies visant à purifier et désagréger les NDs avant leur mise en suspension ainsi que les modifications de la chimie de surface pouvant être envisagées (fonctionnalisation). Une part importante est également accordée à la structuration des nanomatériaux en particules de type cœur-coquille.

Le **deuxième chapitre** est consacré à la synthèse des composites à base de NDs. Tout d'abord des suspensions stables de NDs sont préparées dans l'acétone pour leur utilisation ultérieure dans les

procédés de cristallisation envisagés. Ensuite, les nanodiamants mesurant 5 nm sont associés à un explosif secondaire choisi comme référence, le RDX (également connu sous le nom de cyclonite ou hexogène). Finalement des particules composites de type ND-RDX (ND= cœur, RDX= coquille) sont élaborées en variant les proportions de chaque constituant avec l'objectif de pouvoir relier la morphologie structurale et le comportement énergétique du matériau final au gradient de teneur en NDs. Les résultats des trois méthodes de préparation employées sont comparés : mélange physique, évaporation lente, procédé *Spray Flash Evaporation*. Seule la dernière permet l'obtention de structures cœur-coquille avec un cœur de type ND enrobé de RDX.

Dans le **troisième chapitre** la spectrométrie photo-électronique X (XPS) combinée à d'autres techniques de caractérisation apporte la preuve de cette morphologie. En raison de la fragilité du matériau énergétique qui se décompose facilement sous faisceau électronique ou champ magnétique, des méthodes peu courantes et originales sont appliquées pour analyser l'interface cœur-coquille et évaluer les forces d'adhésion entre les deux constituants : Spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS) et mesures des forces d'adhésion par microscopie à force atomique (AFM).

Des études comparatives entre différents systèmes sont réalisées afin d'éclaircir la manière dont les NDs initient la croissance et la cristallisation du RDX. Des NDs de tailles diverses (5 nm et 50 nm) sont introduits en tant que germes de cristallisation pour estimer l'influence de l'énergie de surface. Des NDs possédant d'autres fonctions de surface (NDs se trouvant dans le commerce, NDs hydrogénés, NDs partiellement graphitisés,...) sont également étudiés dans le but d'améliorer la cohésion cœur-coquille (par des liaisons hydrogènes par exemple).

Le **quatrième chapitre** s'articule autour de la désensibilisation. Les seuils de sensibilité à l'impact, à la friction, à la décharge électrostatique et au passage d'une onde de choc des composites sont significativement augmentés. Les défauts de surface des NDs dissipent la chaleur et la bonne conductivité thermique de leurs cœurs assure sa diffusion homogène dans le matériau. Cet effet est accru dans le cas de particules de type cœur-coquille où les nanodiamants sont enrobés par le matériau énergétique, les transferts de chaleur entre les constituants étant alors exacerbés par la surface d'échange considérable.

Afin de mettre en évidence les caractéristiques du matériau ND – RDX sur lesquelles repose la désensibilisation, il est comparé avec d'autres composites contenant des nanoparticules de silice ou de graphite par exemple, ou bien en faisant varier le ratio carbone sp^3 / résidus sp^2 en surface des NDs.

Le **dernier chapitre** concerne l'évaluation des propriétés réactives du composite ND-RDX préparé par mélange physique et par évaporation flash. Des charges sont préparées par compression sans altérer la morphologie du composite. Les vitesses de détonation sont mesurées en disposant des sondes à court-circuit à plusieurs distances connues le long de la charge. Malgré la présence de 10 à 20% en masse de NDs la réactivité du RDX est maintenue pour l'échantillon cœur-coquille. Il est particulièrement intéressant de noter que les vitesses mesurées expérimentalement sont en bonne adéquation avec les vitesses théoriques calculées. La tendance est maintenue lorsque les composites sont initiés sous d'autres conditions expérimentales (léger confinement). Ces résultats permettent de conclure quant à l'influence de la morphologie (cœur-coquille ou non) et de l'homogénéité sur la réactivité du composite. Pour finir, une réflexion est menée au sujet du sort des NDs lors du passage de l'onde de détonation, ainsi que sur leur contribution éventuelle à la réaction exothermique.

Dans les **annexes** sont décrites les techniques de caractérisation usuelles, placées en fin de manuscrit pour ne pas perturber la continuité de la lecture. En revanche, certaines techniques originales spécifiques à cette étude sont tout de même présentées dans le manuscrit (Interférométrie phase Doppler (PDPA), spectrométrie photo-électronique X (XPS), spectroscopie Raman exacerbée par effet de pointe (TERS), tests de sensibilités, dispositif de mesure d'une vitesse de détonation).

CHAPITRE I

État de l'art - Bibliographie

Chapitre I : État de l'art – Bibliographie

1. Généralités pyrotechniques

A. Phénomènes de combustion, déflagration, détonation

Toute explosion se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord la réaction doit être initiée. Ensuite une déflagration croissante se met généralement en place. Il s'ensuit une phase de transition à la détonation et finalement la propagation de cette dernière. Ce processus peut se résumer par le schéma suivant :

Initiation (formation de points chauds) → (Déflagration) → Transition → Détonation

La détonation correspond à une libération rapide d'énergie accompagnée d'une onde de choc qui se propage de manière supersonique dans le milieu. La compression du milieu engendre une perturbation de ses propriétés physiques. Ainsi, la densité du milieu s'en trouve modifiée et un fort gradient de température et de pression est généré au passage de l'onde. Le milieu traversé sera plus chaud aux points où la pression est maximale à cause de l'échauffement du gaz comprimé. Comme l'illustre le schéma de la *Figure I-1*, la pression au point A de l'onde est plus importante qu'au point B. Suivant le même raisonnement, la pression au point B est plus élevée qu'en C. Cette situation crée une zone de surpression au niveau du front de l'onde suivie d'une zone de dépression. On parle de discontinuité du milieu.

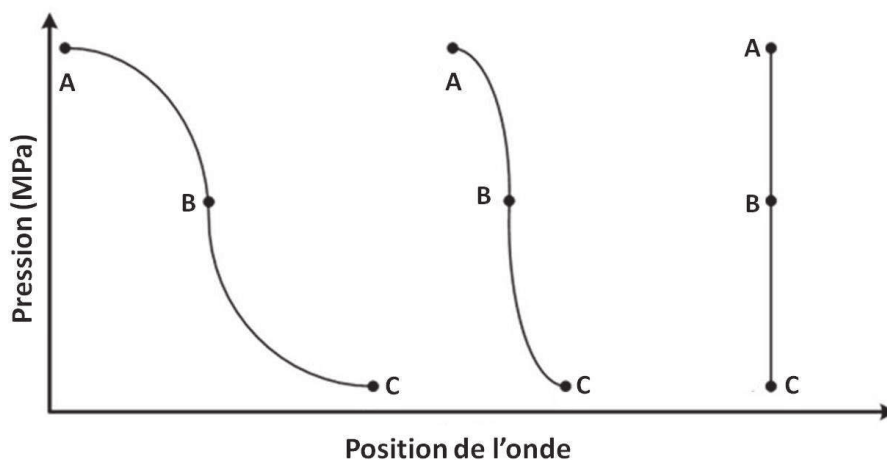


Figure I-1. Représentation schématique de la formation d'une onde de choc dans un milieu (Cooper 1996).

En ce qui concerne la célérité du son c , elle est proportionnelle à la variation de la pression sur la variation de la densité du milieu à entropie (S) constante (Eveillard 2013):

$$c = \left(\frac{dP}{d\rho} \right)_S^{\frac{1}{2}}$$

La célérité de l'onde sonore est donc dépendante de la pression régnant dans le milieu traversé. La grande variation de pression entraîne de ce fait un gradient d'accélération de l'onde. En se référant à la *Figure I-1*, la célérité de l'onde est bien plus élevée au point A qu'au point C. Puisque la vitesse de l'onde augmente plus rapidement en A qu'en B ou en C, l'aspect du front de l'onde est modifié. L'onde de compression se transforme alors en une onde plane qualifiée d'onde de choc. Il y a une transition brutale des propriétés thermodynamiques du milieu avant et après le front de l'onde (Cooper 1996, Meyer 2007, Klapötke 2015).

La propagation de l'onde de choc à travers le milieu s'accompagne d'une intense dissipation d'énergie, elle s'atténue donc rapidement. Pour que la propagation d'une onde de choc dans un milieu reste stable, elle doit être entretenue par un afflux constant d'énergie. Cette énergie peut provenir soit de la transformation chimique des explosifs de départ en produits de réaction, soit d'un apport extérieur (initiation par impact).

On distingue trois modes de décomposition chimique des matériaux énergétiques : la combustion, la déflagration et la détonation.

La **combustion** est une réaction d'oxydation de la matière à partir de l'oxygène de l'air. Elle se propage par conduction de la chaleur à une vitesse relativement faible de l'ordre du millimètre voire du mètre par seconde.

La **déflagration** est une décomposition chimique dont le front de réaction se propage moins vite que la vitesse du son dans le matériau ($10-1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). La chaleur est transférée par convection dans la porosité du matériau. Les produits de réaction (gaz chauds) génèrent une onde de pression qui accompagne le front réactionnel, mais ils se déplacent dans le sens opposé à la propagation de la réaction. La transition de la déflagration à la détonation dépend de la nature de l'explosif et du confinement. La réaction peut en effet s'accélérer si la pression et la température augmentent.

Dans le cas de la **détonation**, le passage de l'onde de choc est immédiatement suivi par une décomposition très violente de la matière présente par combustion. La détonation se propage à une vitesse supersonique ($1-10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$) dans le matériau. Les gaz produits dans la zone de réaction sont éjectés dans la direction opposée à l'avancement du front de l'onde. Contrairement à une

combustion classique qui se déroule avec un excès d'oxydant, c'est-à-dire avec l'oxygène fourni par l'air, le ratio combustible/oxydant impliqué dans la réaction est ici imposé par la composition initiale de l'explosif. Les réactions chimiques mises en jeu aboutissent aux mêmes produits que la combustion, autrement dit aux gaz CO, CO₂, N₂, CH₄, NH₃, NO, et autres. L'expansion des gaz génère une détente qui suit immédiatement le front de l'onde (onde de Taylor) (Figure I-2).

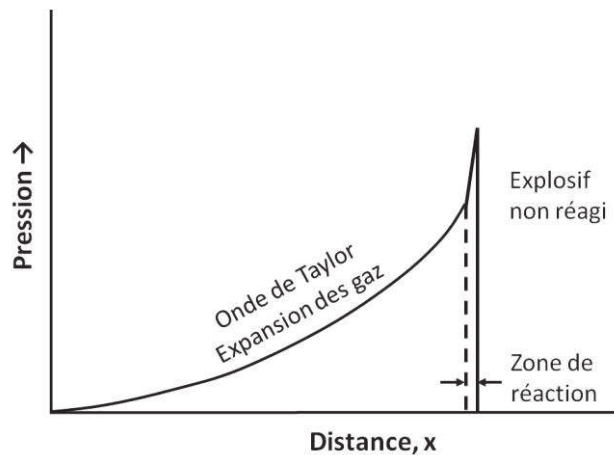


Figure I-2. Profil de pression d'une onde de choc générée par une détonation (Cooper 1996).

B. Explosifs primaires et secondaires

Les explosifs sont des composés chimiques qui renferment une quantité importante d'énergie chimique. Lorsqu'un explosif réagit (détoné) cette énergie est libérée sous forme de chaleur (réaction exothermique) et de produits de réaction (gaz sous pression). Il existe deux catégories d'explosifs : les primaires et les secondaires.

Les **explosifs primaires** sont très sensibles aux stimuli externes et peuvent facilement être initiés par un impact, une friction, une étincelle ou une flamme de faible énergie. Ils transitent immédiatement en détonation (sans passer par la déflagration) avec une vitesse de décomposition moins élevée néanmoins que les explosifs secondaires (2 à 6 km.s⁻¹). Leur principale application se trouve donc dans les dispositifs servant à initier des explosifs secondaires.

Les **explosifs secondaires** sont plus sûrs à manipuler car plus stables vis-à-vis des sollicitations mécaniques, électriques et thermiques. Moins sensibles que les explosifs primaires, ils sont bien plus puissants. Les vitesses de détonation sont de l'ordre de 5 à 10 km.s⁻¹.

C. Le RDX, puissant explosif secondaire

Le RDX (Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, $C_3H_6N_6O_6$) sélectionné comme matériau de référence dans le cadre de ces travaux appartient justement à la classe des explosifs secondaires (Figure I-3). Couramment appelé hexogène ou cyclonite, il doit son sigle à son développement dans les années 1920 sous l'appellation « *Research Department explosive* » (Chuzeville 2017). Pendant la seconde guerre mondiale, le RDX joua un rôle décisif dans la victoire des Alliés. Au début, les navires de ravitaillement traversant l'Atlantique étaient systématiquement coulés par les sous-marins allemands dont le blindage n'avait rien à craindre des charges à base de TNT (trinitrotoluène, $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$) des Alliés. À partir de 1943, du RDX fut produit en masse aux USA pour atteindre 570 tonnes par jour à la fin de la guerre. À masse égale, les compositions à base de RDX et de TNT sont plus puissantes que le TNT seul et peuvent percer les coques des sous-marins. Cette avancée technique explique le retournement de situation en faveur des Alliés dans la Bataille de l'Atlantique à partir de 1943 (Baxter 2018).

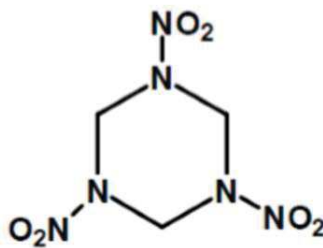


Figure I-3. À gauche, cristal de RDX. Au centre, formule développée de la molécule de RDX. À droite, poudre de RDX nanométrique.

Synthétisé pour la première fois par G.F. Henning en 1899, le RDX était initialement destiné à des fins médicales en cardiologie en raison de ses propriétés vasodilatatrices. Il existe aujourd'hui deux procédés de synthèse industriels : le procédé Woolwich qui mène à un RDX d'excellente pureté et le procédé Bachmann qui autorise une production à fort rendement mais dont le RDX contient jusqu'à 10% de HMX (octogène $C_4H_8N_8O_8$ – *High Melting point explosive*).

La phase orthorhombique α est la phase cristalline la plus stable du RDX sous conditions ambiantes. D'autres phases peuvent néanmoins se former à pression élevée (Brady 2018).

Le RDX figure parmi les explosifs les plus puissants et les plus utilisés à travers le monde tant pour les applications civiles que militaires. En effet, cet explosif est très performant (vitesse et pression de détonation élevées) tout en étant chimiquement stable. La puissance d'un explosif est désignée par son facteur d'efficacité relative et est exprimée en équivalent massique de TNT. En

d'autres termes, l'efficacité massique d'un explosif est comparée à celle du TNT. Plus le facteur d'efficacité est grand (1 pour le TNT ; 1,2 pour le RDX), plus l'explosif est puissant. Ainsi, il faut seulement 0,833 kg de RDX (1/1,2) pour que la détonation libère la même quantité d'énergie que 1 kg de TNT.

Les caractéristiques principales du RDX sont les suivantes (Agrawal 2007) :

- Masse moléculaire : 222,12 g.mol⁻³
- Température de fusion : 202-205 °C
- Température de décomposition : 213 °C
- Densité théorique maximale (DTM) : 1,80-1,82
- Vitesse de détonation : 8 600 m.s⁻¹ (pour une densité théorique maximale) (Chapitre V, 2, A)
- Pression de détonation : 338 kbars (pour une densité théorique maximale) (Chapitre V, 2, A)
- Balance en oxygène : -21,6 %

$BO (\%) = \frac{1600*(a-2b-\frac{c}{2})}{M}$ avec a, b et c respectivement le nombre d'atomes d'oxygène, de carbone et d'hydrogène dans la molécule considérée

- Chaleur d'explosion : 5 297 J.g⁻¹
- Diamètre critique (diamètre de l'objet pyrotechnique en dessous duquel la détonation ne peut plus être initiée) : 1 à 5 mm pour des particules comprises entre 90 et 450 μm (Khasainov 1997, Hamate 2007)

2. Nécessité de la désensibilisation des explosifs

Le RDX fait partie des explosifs les plus employés, mais étant relativement sensible, il est souvent associé à un autre explosif ou une cire. Dans le domaine militaire, lorsqu'une munition est tirée par un canon, elle subit une accélération considérable alors que le matériau énergétique qu'elle contient encaisse le choc du recul lors de la mise à feu. Une partie de l'énergie du choc peut lui être transférée à ce moment, et le moindre défaut au sein de l'explosif risque d'être à l'origine de la création d'un point chaud provoquant l'initiation prématurée de la munition. De plus, si les conditions de stockage ne sont pas optimales ou que la munition est soumise à une température élevée, ce risque d'initiation accidentelle s'accroît encore. Dans le cas d'une composition à base de RDX et de TNT soumise à une température ambiante extrême, il peut y avoir ségrégation de phase puis exsudation du TNT. Le choc généré par le recul du canon peut alors initier les zones riches en RDX (Cartwright 2009). Pour toutes ces raisons, la désensibilisation d'un matériau énergétique – le

RDX dans le cas présent – est d'un intérêt crucial. Les munitions militaires tout comme les dispositifs civils doivent pouvoir résister aux chocs, que ceux-ci proviennent d'une explosion ou d'un impact de projectile (Figure I-4).



Figure I-4. L'impact d'un jet de charge creuse sur un obus de 155 mm LU211-IM n'a pas déclenché de réaction accidentelle, montrant le caractère insensible de la munition (Guillemin 2008), Matière Détonante Extrêmement Peu Sensible (MDEPS).

A. Formation d'un point chaud

Dans la plupart des situations, une réaction de décomposition a pour origine un « point chaud ». Une énergie mécanique ou électrique y est localement convertie en chaleur. Dès que la température critique du point chaud est atteinte, une réaction de décomposition est initiée et se développe à partir de ce point. Lorsque l'énergie chimique générée dans ce volume excède l'énergie dissipée par perte de chaleur, la réaction s'auto-entretient et s'amplifie. Ainsi, il suffit d'élever la température d'un petit volume d'explosif pour provoquer son initiation et sa décomposition partielle ou complète.

Plusieurs mécanismes de formation des points chauds sont proposés dans la littérature. Par exemple, ils peuvent résulter de la compression adiabatique d'une poche de gaz piégée dans le matériau ou bien d'un échauffement visqueux ou plastique de la matrice entraînant un effondrement de la cavité. Ils peuvent aussi être créés par une friction ou un impact entre deux surfaces, une friction entre particules d'explosif et/ou particule d'additifs ajoutés à l'explosif. Un cisaillement adiabatique localisé ou un échauffement se produisant aux empilements de dislocations sont également des risques potentiels (Carroll 1972, Frey 1980, Field 1992). Le mécanisme impliqué dépend des caractéristiques du matériau telles que sa porosité inter- /intra-particulaire, la taille des

cavités (Borne 2008), la densité apparente des cristaux, ainsi que leur taille et leur forme, la présence de défauts internes (Borne 1999, 2002), d'impuretés ou d'additifs (Hall 1977, Borne 2006).

Bien que la formation d'un point chaud soit une nécessité thermodynamique à l'initiation d'un explosif, il est toutefois primordial d'en limiter la formation lorsque l'on cherche à désensibiliser un matériau énergétique face aux stimuli extérieurs.

B. Mise en forme d'un explosif secondaire

En introduisant un liant ou un additif non énergétique, ou bien en contrôlant les caractéristiques du matériau telles que la taille, la forme et les défauts internes du cristal, il est possible de réduire sa sensibilité c'est-à-dire d'augmenter son seuil de tolérance vis-à-vis de sollicitations extérieures.

D'un point de vue pratique, deux méthodes sont appliquées au niveau industriel avec l'objectif de réduire la sensibilité du matériau : la mise en forme de l'explosif polymérisé (PBX pour *Plastic Bonded Explosive*) ou par la technique coulée-fondue.

❖ Mise en forme de l'explosif polymérisé

Dans le premier cas, un explosif secondaire en poudre – RDX, HMX, TATB (triaminotrinitrobenzène $C_6(NO_2)_3(NH_2)_3$), PETN (tétranitrate de pentaérythritol $C(CH_2ONO_2)_4$),... – est associé à un « plastique » c'est-à-dire une matrice polymère. Le premier PBX, du RDX inclu dans une matrice de polystyrène, a été synthétisé en 1952 aux USA. Par la suite, de nombreux autres polymères ont été utilisés : polybutadiène à terminaisons hydroxy (HTPB), polyuréthane, téflon, viton, polyéther,... (Akhavan 2004).

Le liant peut également être une macromolécule énergétique de type polymère d'azote de glycidyle (GAP), 3-nitratométhyl-3-méthyl oxétane (NIMMO),...

Les polymères non énergétiques peuvent être remplacés par ces polymères et plastifiants énergétiques pour limiter la vulnérabilité de l'explosif vis-à-vis d'une initiation accidentelle tout en assurant le maintien ou l'augmentation de sa performance énergétique. Des charges oxydantes (perchlorate d'ammonium) ou réductrices (aluminium) peuvent être ajoutées pour renforcer l'effet de souffle.

Le PBX permet la mise en forme de l'explosif et l'amélioration de ses propriétés mécaniques. En effet, le liant polymère assure la cohésion de l'ensemble lors de la mise en forme et procure entre autres une meilleure absorption des chocs. Le taux de chargement en explosif est élevé dans le

matériau final (64 à 90% en masse). Souvent le polymère est thermodurcissable, il n'est donc pas possible de refondre le matériau pour récupérer l'explosif (lors d'une démilitarisation par exemple).

❖ **Mise en forme par la technique coulée-fondue**

Dans le deuxième cas, le matériau énergétique est mis en forme par la technique coulée-fondue. L'explosif granulaire est dispersé dans une matrice fondue, souvent du TNT qui présente l'avantage d'être stable et peu sensible à l'état fondu. Des additifs peuvent être ajoutés pour améliorer la stabilité de la suspension ou les propriétés mécaniques du matériau final. Une fois les espèces fusibles (TNT et additifs) portées à une température légèrement supérieure à leur point de fusion, l'explosif secondaire pulvérulent non-fusible à cette température est ajouté. La granulométrie des espèces solides incorporées varie de 1 à 800 μm (Siviour 2004, Guillemin 2006). Les nanomatériaux sont beaucoup plus difficiles à mettre en œuvre par cette technique car la taille des particules a une grande influence sur la viscosité dynamique. Le matériau final peut être refondu si besoin, ses propriétés thermiques le permettent.

Ainsi, toutes les compositions usuelles à base de RDX contiennent des additifs. C'est le cas de la composition classique B. Celle-ci est préparée par coulée-fondue depuis 1940 en ajoutant 1% de cire au RDX/TNT 60/40.

Il faut souligner que le degré de désensibilisation qui peut être atteint dépend fortement de la nature chimique de l'explosif concerné, ainsi que de la nature des impuretés dues au procédé de fabrication. Un autre facteur important est le degré de compaction du matériau lors de sa mise en forme par compression. Il faut également tenir compte des caractéristiques granulaires telles que la densité, la taille des grains, la morphologie, etc.... De plus, l'adjonction d'un ingrédient non énergétique n'entraîne pas nécessairement la diminution de la sensibilité vis-à-vis d'une agression. Dans certains cas, bien au contraire, cela accentue la sensibilité du composé. Il s'ensuit qu'un choix judicieux parmi tous les paramètres indiqués ci-dessus s'impose lors d'une démarche de désensibilisation.

Différentes techniques pour désensibiliser un explosif secondaire sont reportées dans la littérature :

- l'introduction d'un polymère dans le composé
- la structuration du matériau
- la modification des caractéristiques chimiques et/ou morphologiques du matériau
- l'introduction de particules solides dans le composé

C. Introduction d'un polymère ou d'une cire

La méthode de désensibilisation la plus courante consiste à introduire un polymère ou une cire dans l'explosif. Celui-ci ne s'en trouve pas seulement désensibilisé, mais la cire sert aussi de liant permettant de réduire la friabilité des charges préparées par compression, voire de lubrifiant dans le cas des charges préparées par le procédé coulée-fondue.

Une cire est d'autant plus intéressante qu'elle est capable d'absorber la chaleur. Son enthalpie de fusion ne doit être ni trop faible (pour éviter que la cire n'exsude de la charge), ni trop élevée (afin de ne pas empêcher son incorporation au cours du processus de coulée-fondue). De plus, si une enthalpie importante contribue à une désensibilisation significative, elle présente l'inconvénient de rendre l'initiation de l'explosif très difficile. On distingue les cires paraffines (alcane linéaires, $20 \leq C \leq 40$) des cires microcristallines (hydrocarbures ramifiés, plus visqueux et de masse moléculaire bien plus élevée que les paraffines) (*Harris 1977*).

L'effet désensibilisant de la cire s'explique par deux phénomènes : d'une part elle absorbe la chaleur ce qui limite la formation de points chauds et d'autre part elle empêche le contact intime entre particules d'explosif.

La littérature donne de nombreux exemples où un polymère est associé à un matériau énergétique avec l'objectif de désensibiliser ce dernier.

Ainsi le Viton[®], un fluoroélastomère, améliore la stabilité thermique tout en diminuant la sensibilité à l'impact et à la friction de l'explosif auquel il est ajouté (*Wagh 2015*).

Le polyéthylène aussi est très souvent employé dans le but de désensibiliser le RDX à la décharge électrostatique ainsi que d'augmenter sa résistance à une sollicitation mécanique (impact, friction). Le polyéthylène joue alors le rôle d'un liant en améliorant la tenue de l'explosif mis en forme par compression. En ce qui concerne la sensibilité au choc, elle diminue si la quantité de cire est suffisamment importante, mais elle augmente avec la densité de la charge (*Wilson 1978*).

Une autre étude utilise une résine mélamine-formaldéhyde qui permet de réduire la sensibilité à l'impact et d'augmenter en même temps la stabilité thermique des explosifs secondaires (*Yang 2015*). Dans ces cas, la résine est polymérisée *in situ* sur des cristaux de RDX, de HMX ou de Cl-20 (HNIW – HexaNitrohexaazaisoWurtzitane, $C_6H_6N_{12}O_{12}$), enrobant ainsi de manière homogène les particules d'explosifs. Un composé contenant 3% en masse de polymère montre une légère augmentation de la température de décomposition, mais le plus important est que la sensibilité à l'impact se trouve divisée par 2 – et parfois par 3, selon la nature de l'explosif – par rapport au matériau pur ou au mélange physique. Sous échauffement la couche de résine agit comme un

tampon en protégeant l'explosif sous-jacent grâce à sa bonne résistance thermique et en dissipant une partie de l'énergie incidente de l'impact. La structuration revêt une importance capitale. Le simple mélange physique du polymère avec l'explosif ne mène quant à lui qu'à des produits inhomogènes pour lesquels aucun effet désensibilisant n'a pu être observé.

Un autre bel exemple reporté par An *et al.* illustre l'importance de l'homogénéité du matériau final (An 2009). Du RDX est dispersé dans de l'eau, tandis que du TNT seul ou du TNT et un polymère (nommé HP-1) se trouvent dans un mélange d'éthanol et d'éther. Les deux solutions sont ensuite mélangées. Le TNT seul forme une couche discontinue à la surface du RDX. En revanche, une couche dense ayant une bonne cohésion avec la surface de RDX se forme dans le cas du TNT/polymère. L'introduction de 2,5% en masse de TNT et de 0,5% en masse de polymère diminue considérablement le seuil de sensibilité du RDX à l'impact (57%) et à la friction (54%). D'après les auteurs, la chaleur d'explosion mesurée pour le composite (5 552,5 kJ.kg⁻¹) est similaire à celle du RDX pur. Ils estiment donc que la réactivité du RDX serait maintenue. Dans ce contexte, il faut signaler qu'il n'existe que très peu d'exemples dans la littérature où les auteurs apportent la preuve expérimentale vérifiant l'influence de leur stratégie de désensibilisation sur la réactivité du matériau.

D. Structuration de l'explosif

Pour augmenter l'homogénéité d'un échantillon, il faut maîtriser sa structuration. Li *et al.* dissolvent du CL-20 dans l'acétate d'éthyle et le font ensuite cristalliser dans la porosité d'une mousse de graphène par évaporation lente du solvant (Li 2015). Seulement 2% en masse de graphène permettent déjà de réduire le seuil de sensibilité à l'impact (4,5 J contre 2 J pour le CL-20 pur) et à la friction (252 N contre 108 N pour le CL-20 pur). Seule la sensibilité à la décharge électrostatique est augmentée (le seuil passe de 0,72 J à 0,13 J) car le graphène est un bon conducteur électrique. La vitesse de détonation du composite, estimée par calcul, est maintenue à 9 687 m.s⁻¹ (9 762 m.s⁻¹ pour le CL-20 pur).

E. Modification chimique et/ou morphologique

Pour éviter l'introduction d'une cire qui risque de poser un problème d'homogénéité ou le recours à un additif non énergétique, la modification directe des caractéristiques de l'explosif (par exemple la taille des particules, la morphologie, les défauts cristallins,...) peut parfois apporter une solution. Par exemple, le HMX sous forme de particules de taille moyenne de 50 nm reliées entre elles se révèle nettement moins sensible à l'impact que le HMX conventionnel (Yongxu 2005).

De même, la recristallisation du RDX donne des particules sphéroïdes, très pures (pureté 99.9%) à la densité apparente plus élevée ($1,811 \text{ g.cm}^{-3}$) (Wang 2017). Grâce à la réduction du nombre de défauts cristallins et la morphologie plus isotrope du matériau, la formation de points chauds est limitée et la sensibilité est divisée par 5 par rapport au RDX commercialisé dont les cristaux mesurent autour de $100 \mu\text{m}$.

Dans une autre étude, les terminaisons NO_2 du RDX sont transformées en groupes NO (Iyer 1982). D'après ces chercheurs, la fragmentation sous choc de la liaison N- NO_2 génèrerait un radical NO_2^* très réactif qui faciliterait l'initiation du matériau. La liaison N-NO étant bien plus forte que la liaison N- NO_2 , le RDX deviendrait de ce fait moins sensible.

F. Introduction de particules solides non énergétiques

L'ajout d'une quantité variable de particules solides non-énergétiques est aussi un moyen pertinent qui permet de concevoir un matériau avec une sensibilité modulable et de l'adapter à une propriété souhaitée. L'effet de l'agent désensibilisant dépend de sa nature chimique, de son affinité avec le matériau énergétique tout autant que de sa taille, sa densité et sa dureté (Bowers 1973, Fuzellier 2000).

Une étude particulièrement intéressante sur ce sujet a été effectuée par W.S. Wilson *et al.* (Wilson 1984). Des particules de graphite, d'hématite (Fe_2O_3) et de carbure de silicium (SiC) sont introduites dans une composition RDX / cire polyéthylène. Les particules de SiC ont une taille moyenne de 30, 40, 60 et $190 \mu\text{m}$ et une dureté similaire à celle du diamant (9,5 sur l'échelle de Mohs). La désensibilisation à l'impact est maximale pour une quantité introduite de SiC de 6 à 12% en masse. Pour des quantités inférieures à 6% la composition est par contre sensibilisée à l'impact. Les meilleurs résultats en termes de désensibilisation sont obtenus avec les plus petites particules. La sensibilité au choc va en diminuant avec des quantités croissantes d'additif : l'explosif est « dilué ». Cependant la vitesse de détonation des composites se voit affectée par la présence des particules non énergétiques.

Sur la base de cette étude, ainsi que sur les résultats de travaux précédemment réalisés au laboratoire NS3E, l'utilisation de NDs en tant qu'agent désensibilisant dans un explosif paraissait tout à fait pertinente.

3. Utilisation des NDs en pyrotechnie – Intérêt en tant qu'agent désensibilisant

Il existe quelques rares exemples dans la littérature où les NDs sont introduits dans une composition propulsive en tant qu'agent réducteur ou associés à un explosif comme additif désensibilisant. Ces études prouvent sans ambiguïté le grand intérêt des NDs pour le domaine de la pyrotechnie.

A. Introduction de NDs dans une composition pyrotechnique

Le motif principal d'utiliser le ND en tant que réducteur dans une composition pyrotechnique réside dans sa densité élevée, ainsi que dans sa bonne stabilité et sa conductivité thermique. De plus son oxydation ne libère que des espèces gazeuses non toxiques. En outre sa combustion est plus lente (cinétique d'oxydation de $0,8 \text{ mm.s}^{-1}$) et donc mieux contrôlable que celle d'un réducteur classique comme l'aluminium.

M. Comet *et al.* introduisent des NDs par mélange liquide (éther de pétrole) dans une composition à base de chlorate de potassium (Comet 2009). Le ND y est censé jouer le rôle d'un agent réducteur tandis que le chlorate de potassium agit en tant qu'oxydant. Ce dernier n'étant pas un explosif, la réactivité ne peut donc provenir que de la synergie entre les constituants. Si l'énergie apportée par sollicitation laser est de faible intensité, le ND dissipe la chaleur vers l'extérieur et rend le mélange peu sensible thermiquement. Toutefois, si l'énergie est suffisante, la bonne conductivité thermique des NDs permet une diffusion homogène de la chaleur à travers tout le matériau via les NDs et la combustion se déroule de manière optimale. Suivant le même raisonnement, l'augmentation de la teneur en NDs entraîne une meilleure désensibilisation à l'impact car ils autorisent une diffusion homogène de la chaleur au sein de l'échantillon. Le composé reste néanmoins sensible à la friction (à l'exception des échantillons à faible teneur en NDs) en raison de l'extrême dureté de la phase minérale (Pichot 2009). Le mode de combustion de ces compositions a donné lieu à une étude supplémentaire (Comet 2014). Pour une mise en forme par compression de force modérée, la porosité interstitielle des NDs favorise la convection des espèces gazeuses rejetées par la combustion et donc la propagation de la réaction. La combustion est régulière et continue. En soumettant le composé à une compression ou dans le cas d'une faible teneur en NDs, les particules de chlorate ne sont plus uniformément recouvertes par une couche de NDs et ces derniers peuvent pénétrer dans le chlorate plus mou au moment de la compression. L'espace interstitiel est alors

moins disponible pour la convection des espèces gazeuses et la combustion, moins bien entretenue, devient pulsée.

B. Introduction de NDs dans une thermitite

Une thermitite est un couple oxydo-réducteur qui libère une température pouvant aller jusqu'à 7 000 K lors de sa décomposition (*Fischer 1998*). L'association d'un oxyde avec un métal facilement oxydable est souvent utilisée. Bien que de nature très énergétiques, les thermitites ne sont pas considérées comme explosifs car leur décomposition ne génère que peu de gaz et elles ne font que brûler ou déflagrer (*Comet 2006*). Afin de préparer la nano-thermitite, les NDs sont associés par mélange liquide à des particules d'oxyde de bismuth dans de l'acétonitrile puis à des particules d'aluminium par mélange physique. Les NDs entourant l'oxydant (Bi_2O_3) forment une barrière énergétique en séparant les constituants (Bi_2O_3 et Al) et contribuent ainsi à limiter la réactivité de la composition. La vitesse de combustion reste tout de même satisfaisante avec $254 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour 1,2% en masse de NDs introduits. De plus, la sensibilité de la thermitite est fortement réduite. Le seuil de sensibilité à la friction passe de 5 N à 100 N pour 1% en masse de NDs ajoutés. Avec 1,8% en masse de NDs dans la composition, le seuil de sensibilité à la décharge électrostatique est multiplié par 20 (*Pichot 2015*).

C. Introduction de NDs dans un explosif secondaire

La littérature fait aussi état de NDs associés avec des explosifs secondaires. Dans ce cas de figure, des particules de RDX recouvertes de NDs voient leur stabilité thermique améliorée en même temps que leur réactivité. Cependant, au-delà de 30% en masse de NDs, la barrière énergétique que représentent ces derniers devient trop importante et met un frein à la réactivité (*Tong 2014*). L'influence de la teneur en NDs sur la réactivité étant conséquente, l'idée de faire varier le ratio ND/RDX dans la présente étude paraissait très intéressante en vue de déterminer l'effet sur les propriétés pyrotechniques du composite.

Doherty *et al.* préparent des charges à base de NDs et d'ADN (dinitramidure d'ammonium $[\text{NH}_4]^+[\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$) (Doherty 2000). Tout d'abord les NDs sont mis en suspension dans le méthanol, l'ADN y est dissout, puis l'ajout d'un contre-solvant (chlorure de méthylène) permet de faire cristalliser l'ADN à la surface des NDs. Les charges sont ensuite mises en forme par la méthode coulée-fondue et confinées dans des tubes de PMMA ou d'acier. Les charges contiennent entre 7 et

9% en masse de NDs et leur densité est plus faible (70-74%) que pour le matériau énergétique pur (95%). Ces charges permettent d'obtenir une vitesse de détonation supérieure ou comparable à celle de l'explosif pur, ce dernier étant plus dense et/ou dans une configuration confinée.

D. Le ND, « matériau énergétique » de nouvelle génération

Un travail original de l'Army Research Laboratory basé sur les mathématiques appliquées propose de tirer profit du potentiel énergétique des liaisons chimiques au sein des NDs (Mattson 2009). Les auteurs démontrent qu'une légère modification de la structure superficielle peut entraîner une modification infime des longueurs des liaisons au sein du ND. Les petites compressions au sein du cristal ainsi générées ont pour conséquence une énorme augmentation de la pression à l'intérieur de la particule. Celle-ci emmagasine une immense quantité d'énergie chimique par le biais de ces liaisons sous contrainte. La rupture de la surface suite à un impact ou une collision générerait la relaxation soudaine de la pression interne. Il en découlerait la destruction de la structure diamant accompagnée de la libération extrêmement violente d'une importante quantité d'énergie (Figure I-5).

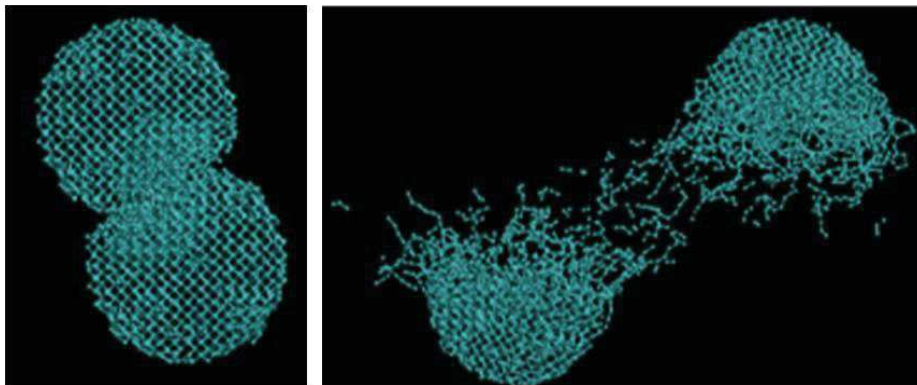


Figure I-5. Collision entre deux NDs à une vitesse de 20 km.s^{-1} (à gauche) entraînant la destruction complète de la structure diamant (à droite) et la libération brutale de l'énergie interne (Mattson 2009).

Se fondant sur ce phénomène, appelé SBER pour *Structural Bond Energy Release*, l'article en question perçoit les NDs comme un « matériau énergétique » de nouvelle génération.

4. Synthèse de nanodiamants (NDs)

En milieu naturel, la présence de NDs a été mise en évidence dans les météorites (chondrites). Leur origine et leur mécanisme de formation sont incertains, mais ce sont les NDs naturels les plus petits (2,6 - 2,8 nm) connus à présent (*Ott 2009*). Des NDs sont également observés dans les cratères formés par l'impact de météorites. Dans ce cas c'est l'onde de choc créée au moment de la collision qui cause la transformation des matériaux contenant du carbone présents à cet endroit (*Ohfuji 2015*).

Parmi les procédés de synthèse connus il n'y en a que trois qui servent à la production de NDs commercialisés (*Mochalin 2012*):

❖ La synthèse par détonation d'explosifs

La détonation d'une charge explosive – souvent un mélange de RDX et de TNT – génère une pression et une température importantes pendant un temps très court. Ces conditions sont propices à la formation de carbone sous la forme diamant. Le carbone se condense dans l'onde de détonation. (*Fousson 2000, Vul' 2014*)

❖ L'ablation laser

Une cible de graphite, par exemple, est immergée dans un liquide et irradiée par un laser pulsé de forte intensité (*Ogale 1992*). Des bulles se forment au sein du liquide par évaporation du matériau et du liquide qui l'entoure. L'effondrement de ces bulles génère une pression de quelques gigapascals (GPa) et d'une température de près de 1 000 °C, ce qui permet la formation de nanodiamants (*Shaw 1999, Pearce 2004*). Les particules ainsi produites sont cependant deux fois plus chères que celles préparées par détonation.

❖ La synthèse HPHT (Haute Pression Haute Température)

Cette technique sert à fabriquer des cristaux de taille submicronique et de qualité gemme. Les germes de diamant sont en contact avec du carbone pur et un catalyseur métallique. Sous l'élévation de la pression et de la température ($P = 5-7 \text{ GPa}$, $T = 1\,300-1\,800 \text{ °C}$) (*Abbaschian 2005*), le métal entre en fusion et dissout le carbone qui se dépose sur les germes diamants. La taille des cristaux de diamant est ensuite réduite par broyage mécanique dans un moulin à billes (*Boudou 2009*). Cette méthode est néanmoins difficile à adapter à une production à grande échelle.

La littérature fait état de bon nombre de méthodes alternatives applicables quant à la synthèse de NDs :

- ❖ **La compression par onde de choc** d'un précurseur carboné, du graphite par exemple, permet de former des NDs de taille micrométrique (*Chen 2004*). Les agrégats ainsi obtenus sont constitués de cristallites d'une taille moyenne de 10 nm.
- ❖ **La chlorination de carbures** (*Welz 2003*). Un traitement gazeux à base de chlorure, d'un composé SiC par exemple, permet de lui retirer le Si.
- ❖ **L'irradiation ionique** de graphite (*Daulton 2001*).
- ❖ **L'irradiation électronique** d'oignons (*Banhart 2002*).
- ❖ **La cavitation ultrasonique**. L'effondrement des bulles de cavitation génère instantanément une température et une pression suffisamment élevées pour former des NDs (*Galimov 2004*).
- ❖ **La croissance en phase vapeur**. Ce type de dépôt chimique en phase vapeur est appelé CVD pour *Chemical Vapour Deposition*. Un plasma est généré sous vide par sollicitation micro-onde d'un gaz carboné (des molécules de méthane CH₄ par exemple). L'hydrogène est libéré tandis que le carbone – plus lourd – se dépose sur une plaquette diamant. On fait ainsi croître un film de diamant polycristallin et hautement pur (*Lee 1999*).

Parmi toutes les méthodes disponibles, c'est la fabrication de NDs par détonation d'explosifs qui est retenue dans le cadre de ce projet. En effet, ceux-ci sont faciles à produire en grande quantité et peu coûteux si l'on veut comparer leurs propriétés à celles des NDs disponibles sur le marché. Les NDs produits au laboratoire mesurent de 4 à 5 nm avec une faible polydispersité en taille, en plus d'une chimie de surface très riche qui leur confère un potentiel de surface élevé. Pour toutes ces raisons, le ND synthétisé par détonation est une brique de construction idéale dans l'élaboration de nano-composites.

A. Synthèse de NDs par détonation

Dans les années 1960, des chercheurs soviétiques se sont aperçus de la présence de NDs dans les suies de détonation. Les résultats de leurs recherches concernant ces **NDs issus de la détonation d'explosifs** ont d'abord été gardés secret pour des raisons de confidentialité. Il fallait attendre 1988 que les premiers travaux fussent publiés (*Greiner 1988*) et c'est seulement vers 1990

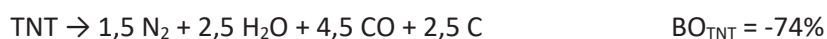
que la production industrielle de NDs commença à prendre de l'ampleur pour atteindre plusieurs tonnes par an (Volkov 1990, Danilenko 2004).

Dans ce type de procédé, le carbone intrinsèquement présent dans l'explosif constitue la matière première. La détonation d'explosifs secondaires riches en carbone génère une onde de choc durant quelques microsecondes accompagnée d'une pression de 20 à 30 GPa ainsi que d'une température comprise entre 2 700 et 3 700 °C (Zou 2009). De cette façon, **la pression et la température nécessaires à la formation du diamant** à partir des atomes de carbone sont atteintes lors de la détonation elle-même. La faible durée de l'explosion est responsable de la petite taille des NDs obtenus. En effet, la pression et la température chutent après un laps de temps inférieur à la microseconde alors que les conditions thermodynamiques ne sont favorables à la formation de NDs que pendant cette même durée. Pour cette raison, les cristaux formés restent de taille nanométrique. Les suies sont de faible densité et contiennent en général entre 40 et 85 % de NDs.

La plupart du temps l'explosif utilisé est un mélange d'hexogène (RDX) et de trinitrotoluène (TNT) appelé hexolite. L'hexolite commerciale est bon marché, assez pure et surtout très puissante. Les suies les plus riches contiennent environ 80% de NDs et sont obtenues à partir de RDX/TNT au ratio massique de 60/40 (Fousson 2000).

La balance en oxygène (BO) d'un explosif, exprimée en pourcentage massique, constitue un paramètre clé. Si un explosif a une $BO > 0$, le matériau est un oxydant car il contient de l'oxygène en excès par rapport à la quantité nécessaire pour oxyder tous ses éléments combustibles lors de l'explosion.

Si la BO est négative, la quantité d'oxygène est insuffisante pour que la totalité du carbone soit libérée sous forme de CO_2 ou de CO. Le carbone excédentaire se retrouve ainsi à l'état libre, c'est le cas notamment pour le RDX et le TNT.



Ce carbone élémentaire se condense naturellement dans son état le plus stable qui est déterminé par la température et la pression rencontrées lors de la détonation. Pour obtenir des NDs, il faut donc utiliser un explosif de base puissant capable d'assurer la stabilité thermodynamique des conditions nécessaires à la formation du carbone diamant. Aussi l'association du RDX et du TNT se révèle idéale (Vul' 2014).

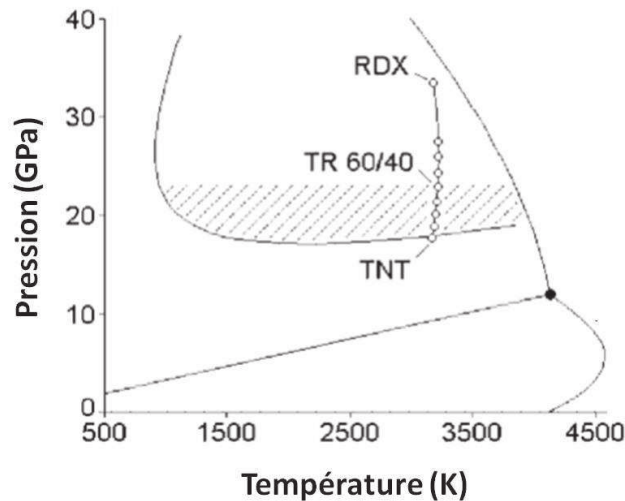


Figure I-6. Paramètres de détonation (pression, température) d'hexolites avec différentes teneurs en RDX et en TNT (Teipel 2005).

Pour finir, il est important de noter que les pressions et températures générées par la détonation d'un mélange RDX/TNT sont idéales pour la cristallisation de carbone diamant à partir de la coalescence du carbone liquide. Plus la teneur en RDX est importante, plus la détonation génère des conditions thermodynamiques favorables à la condensation du carbone sous forme diamant (Zerilli 1996). L'utilisation d'hexolite RDX/TNT 60/40 pour la préparation de NDs est donc un choix judicieux (Figure I-6).

Les premiers travaux sur les NDs par détonation se focalisaient sur la compréhension du mécanisme de synthèse et l'augmentation de la fraction atomique du carbone de l'explosif pouvant être transformé en diamant. Une attention particulière était accordée à l'optimisation de la séparation des NDs de la suie de détonation. En parallèle, des recherches étaient menées sur la transition de phase ND \leftrightarrow graphite, ce qui permet de mettre en évidence des structures carbonées de type oignons et fullerènes dans la phase intermédiaire (Vul' 2014).

Le mécanisme de formation des NDs dans l'onde de détonation n'est pas complètement élucidé à ce jour, mais la littérature propose quelques pistes intéressantes qui peuvent se résumer de la manière suivante (Danilenko 2005, Mochalin 2012). Lors de la détonation les explosifs se décomposent sous forme gazeuse (CO_2 , CO , N_2 , H_2O). Les atomes de carbone coalescent et forment des gouttelettes de carbone liquide. Lorsque la température et la pression diminuent les gouttelettes cristallisent en diamant, puis croissent et s'agglomèrent. La croissance s'arrête lorsque les conditions thermodynamiques tombent en dessous de la courbe de transition diamant \leftrightarrow graphite.

D'après le diagramme de phase du carbone, le graphite est la phase la plus stable à basse pression tandis que le diamant est plus stable à pression élevée. Le carbone devient liquide si la

température dépasse 4 500 K. En revanche, la transition liquide s'opère à une température plus faible si le graphite ou le diamant considéré est à l'échelle nanométrique. C'est pour cette raison que le carbone peut condenser sous forme liquide puis cristalliser lors de la synthèse des NDs.

Les conditions thermodynamiques atteintes lors de la détonation de l'hexolite 60/40 permettent la condensation du carbone élémentaire sous la forme liquide avant de cristalliser avec la chute progressive de la pression et de la température (Figure I-7). Après la détonation, les conditions thermodynamiques évoluent de la phase carbone liquide vers la phase diamant puis graphite.

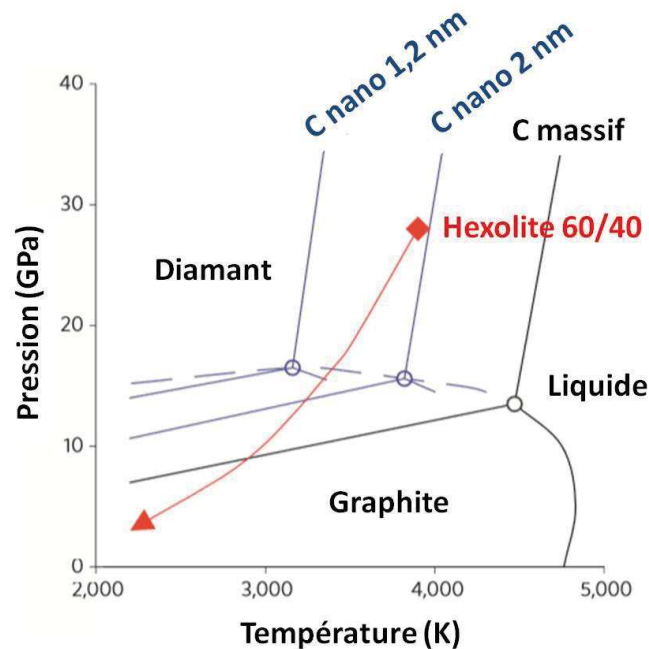


Figure I-7. Diagramme de phase du carbone massif (en noir) et du carbone nanométrique (en bleu). Le diagramme de phase dépend de la taille des particules de carbone (1,2 nm, 2 nm). La détonation d'une hexolite RDX/TNT 60/40 génère une pression et une température qui permettent la condensation du nanocarbone sous forme liquide puis sa cristallisation (Mochalin 2012). La courbe rouge représente la détente des gaz de détonation.

Après la détonation, l'expansion des produits gazeux entraîne une chute drastique de la pression tandis que la température résiduelle reste très importante. Ces conditions thermodynamiques correspondent à la zone de stabilité du graphite ce qui induit une transformation réversible du diamant en graphite. De ce fait il est nécessaire de refroidir rapidement les produits lors de la synthèse. Pour cela, la charge explosive peut être plongée dans une poche d'eau ou de glace (Donnet 2000, Amin 2009).

Pour limiter au maximum les réactions secondaires entre produits de détonation et l'oxydation du carbone condensé par l'oxygène de l'air, certains chercheurs utilisent une cuve

remplie de gaz inerte (N₂, Ar, CO₂). Le rendement en NDs s'en trouve diminué (35%) mais en contrepartie il y a peu d'impuretés (Aleksenskii 1999).

B. Structure des NDs

Le carbone a une structure électronique de type $1s^2 2s^2 2p^2$. Il possède donc quatre électrons de valence disponibles pour former des liaisons. Comme la différence d'énergie entre les orbitales s et p est faible, plusieurs types d'hybridations (sp , sp^2 et sp^3) sont possibles et peuvent mener à plusieurs types de liaisons. Le carbone est l'unique élément permettant autant d'hybridations. Il en résulte de nombreuses structures possibles : diamant (sp^3), tubes (sp^2), graphène (sp^2), oignons (sp^2), carbyne (sp),... qui ont toutes des propriétés fort intéressantes.

Lorsque le carbone est hybridé sp^3 , ses trois orbitales sp^3 sont orientées vers les sommets d'un tétraèdre. On parle alors d'hybridation tétragonale. Dans un réseau tridimensionnel cubique de type diamant, le carbone se trouve donc dans une configuration tétraédrique stable et forme 4 liaisons π covalentes autour de lui.

On considère généralement que les NDs issus de la détonation sont construits en trois couches (Figure I-8) :

- Le cœur d'environ 4-6 nm de diamètre est constitué de carbone sp^3 de type diamant cristallisé en maille cubique face centré et contient 70 à 90% des atomes de carbone total.
- La couche intermédiaire est composée de carbone amorphe et de carbone graphitique sp^2 . Cette couche non homogène d'une épaisseur comprise entre 0,4 et 1 nm contient 10 à 30% des atomes de carbone total.
- La couche superficielle est définie par ses nombreuses fonctions de surface, principalement des terminaisons oxygénées ou azotées.

Tandis que l'oxygène est majoritairement localisé en surface, les NDs issus de la détonation contiennent également 2 à 3 % d'azote réparti dans la totalité de la particule (Pichot 2010, Vlasov 2010).

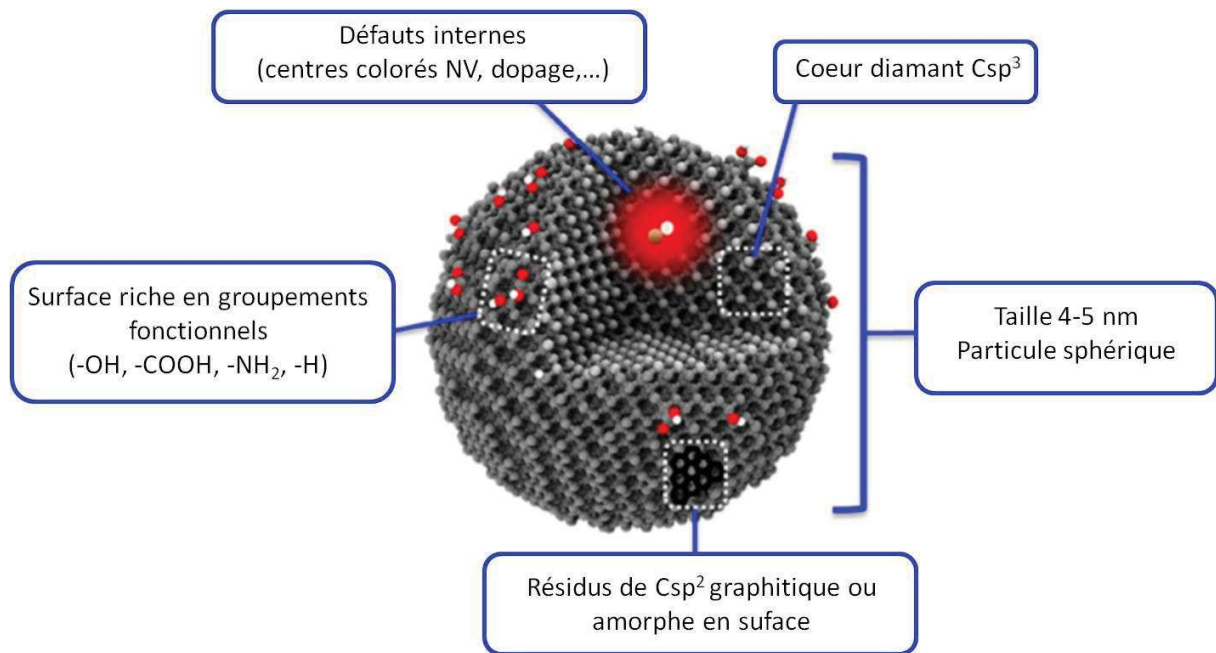


Figure I-8. Représentation schématique de la structure d'un nanodiamant issu de la détonation (Nunn 2017).

C. Purification et chimie de surface des NDs

Les NDs obtenus par détonation ont de nombreux défauts structuraux et contiennent de l'oxygène, de l'azote et des métaux. Ils sont enrobés d'une couche de carbone amorphe ou graphitique incrustée d'impuretés métalliques issues de la méthode de synthèse (érosion de la chambre de détonation, utilisation d'un détonateur métallique pour initier la charge explosive, par exemple).

D'une manière générale, les NDs sont soumis à un traitement acide et/ou à une oxydation thermique pour éliminer les impuretés minérales ainsi que les espèces carbonées indésirables (Figure I-9). Ce protocole permet de préserver le C sp³ tout en brisant les liaisons C-C plus faibles en surface. Le genre de traitement employé aura une influence considérable sur l'état final de la surface du ND car il conditionne sa fonctionnalisation.

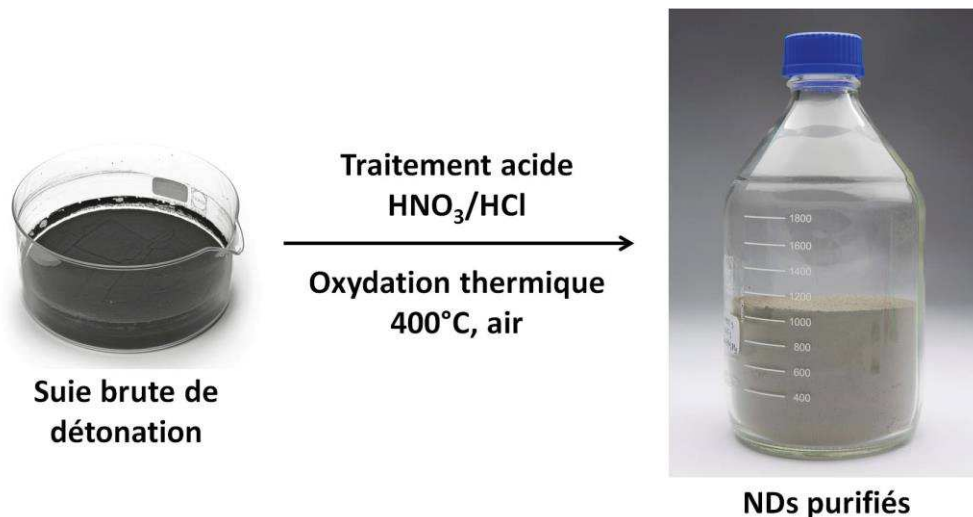


Figure I-9. Aspect des nanodiamants présents dans la suie de détonation avant et après purification.

L'acide chlorhydrique HCl est souvent utilisé pour dissoudre les impuretés métalliques (oxydes métalliques et métaux de transition), bien que la purification soit limitée au sein des agrégats. La présence résiduelle de Fe, Al, Ca, Zn et Cu est préoccupante pour les applications futures car certains de ces métaux sont toxiques, para- ou ferromagnétiques ou ont une activité catalytique. Afin de s'affranchir du carbone non-diamant, des acides permettant d'oxyder le carbone et de saturer la surface du ND en fonctions carboxyliques sont employés. Il s'agit principalement de l'acide nitrique HNO₃ – utilisé sous pression dans l'industrie – mais aussi de l'acide sulfurique H₂SO₄, l'acide perchlorique HClO₄ ou bien un mélange de plusieurs de ces acides. Le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ associé au H₂SO₄ (mélange piranha) ou au HNO₃ a également prouvé son efficacité. Il a aussi été démontré que l'ajout de trioxyde de chrome CrO₃ et autres chromates permet d'augmenter le pouvoir oxydant des acides cités bien que cela comporte le risque d'introduire des impuretés Cr.

Il reste ensuite les oxydes inertes (SiO₂, TiO₂) très difficiles à éliminer car ils ne se dissolvent pas dans les acides. On peut utiliser des alcalis (hydroxydes de sodium NaOH, de potassium KOH ou de lithium LiOH) qui contiennent souvent eux-mêmes un taux important d'impuretés, ou bien de l'acide fluorhydrique HF extrêmement dangereux.

Si l'utilisateur privilégie une surface hydroxylée, des réducteurs comme le borane BH₃ ou un hydruure de type LiAlH₄ peuvent être employés après l'étape de carboxylation (*Shenderova 2006, Petit 2013, Osswald 2014*).

L'oxydation du carbone peut aussi s'effectuer en phase gaz grâce à un traitement thermique ou plasma. La méthode la plus courante est l'oxydation sous air de la poudre sèche de NDs. Dès 400 °C l'oxygène de l'air devient un oxydant idéal vis-à-vis du carbone sp². Le carbone amorphe et graphitique est alors converti en CO et en CO₂, tandis que la surface du ND est enrichie en fonctions

oxygénées. Il faut toutefois limiter la température (≤ 450 °C) et la durée d'exposition afin d'éviter l'oxydation complète du ND. Il reste donc toujours des résidus indésirables (*Pichot 2008, Osswald 2014*).

Le traitement par plasma apporte une solution à ce problème car le plasma active les molécules de gaz pour les rendre plus réactives afin de mieux homogénéiser le traitement de surface. Par exemple, il est possible de traiter les suies sous ozone généré par décharge coronale. Bien que très efficace, cette méthode reste pourtant onéreuse (*Petrov 2007*).

L'utilisation de gaz autres que l'air ou l'ozone permet de créer des fonctions de surface spécifiques. Une atmosphère contenant de l'hydrogène, du fluor, du chlore ou de l'ammoniaque entraînera respectivement l'hydrogénation (-H), la fluoration (-F), la chloration (-Cl) ou l'amination (-NH₂) de la surface du ND. De cette façon, un film de NDs peut être enrichi en fonctions terminales -NH₂ par simple traitement plasma sous NH₃. On génère ainsi une surface aminée qui sera un excellent support de base pour toute application ultérieure dans le domaine des bio-capteurs (*Artemenko 2015*). Un traitement plasma sous O₂, H₂ ou N₂ assisté par micro-ondes (*Stanishevsky 2015*) aura pour conséquence une oxygénation, une hydrogénation ou un enrichissement en azote de la surface du ND – en plus d'une graphitisation au-delà de 1 103 K dans le cas de l'azote.

De nombreuses stratégies visant à améliorer la purification des suies de détonation tout en maîtrisant la chimie de surface du ND sont rapportées dans la littérature. Le traitement acide effectué à hautes pression et température sous sollicitation micro-ondes fait baisser de manière drastique la concentration en impuretés métalliques (120 fois moins d'impuretés que dans le ND initial commercialisé) (*Mitev 2014*). *Spitsyn et al.* réduisent à leur tour le taux d'impuretés métalliques (Al, Cr, Si, Fe) grâce à un traitement sous gaz Cl₂ à 850°C (*Spitsyn 2006*). D'autres études confirment que l'oxydation thermique, le traitement acide en présence de H₂O₂ ou le traitement plasma sous O₂ ou N₂ à pression atmosphérique permettent d'éliminer le carbone amorphe et les impuretés métalliques. En même temps la taille des agrégats se trouve diminuée de 10 à 20%. De plus, ce traitement augmente la charge de surface des NDs et améliore leur stabilité en suspension (*Mitev 2007, Gibson 2009*).

D. Désagrégation et mise en suspension des NDs

Les NDs issus des suies de détonation sont dans un état d'agrégation très important dû à la graphitisation et la présence de ponts éthers entre les particules (ND-O-ND). Or, la dispersion des

NDs est un prérequis indispensable à leur utilisation qui nécessite souvent la préparation de suspensions colloïdales stables. Bien que différents protocoles aient été développés pour « casser » les agrégats, la nature de l'agrégation et le mécanisme impliqué dans la désagrégation ne sont pas encore complètement élucidés. Une suspension aqueuse de NDs bruts contient des particules unitaires (4-5 nm), des agrégats primaires (100-200 nm), ainsi que de gros agrégats secondaires (> 1000 nm). Les NDs y forment un ensemble fractal. En effet, les agrégats secondaires sont composés d'agrégats primaires qui sont à leur tour constitués de plus petits mesurant entre 20 et 60 nm. La centrifugation permet de se débarrasser des agrégats secondaires, mais des méthodes plus agressives sont nécessaires pour réduire les agrégats primaires à une taille inférieure à quelques dizaines de nanomètres. Un traitement par ultrasons ou un broyage à billes arrivent à isoler des fractions ayant une taille d'environ 4 nm. Ce palier dans le processus de désagrégation s'explique par la force variable des différentes liaisons au sein des agrégats. En effet, la cohésion des agrégats secondaires est assurée par des interactions faibles de type van der Waals alors qu'elles sont de nature électrostatique ou covalente à l'intérieur des agrégats plus petits (Vul' 2014).

La désagrégation et la préparation de suspensions colloïdales stables étant une préoccupation majeure dans le domaine, la littérature est peu avare en exemples d'optimisation des protocoles.

Parmi les méthodes les plus pertinentes il faut citer les suivantes :

❖ La désagrégation mécanique par broyage à billes

Il s'agit là d'une voie sèche. Les poudres de diamant sont fractionnées par broyage dans un moulin à billes (Ozawa 2007). Les inconvénients majeurs de ce procédé mécanique résident dans la formation de carbone sp^2 à la surface du diamant par échauffement lors du broyage et dans l'introduction d'impuretés de Zr provenant des billes qui sont extrêmement difficiles à éliminer.

❖ Désagrégation par sonotrode

Une désagrégation supplémentaire peut être obtenue par sonotrode (Williams 2010), mais ce traitement entraîne également la graphitisation de la surface suite à l'élévation de la température sous sollicitation ultrasonore. Par ailleurs, des impuretés provenant de la sonde elle-même sont introduites.

❖ Fractionnement par centrifugation

Naturellement le fractionnement par centrifugation se prête à la réduction de la taille des particules en suspension, mais il ne s'agit pas d'une méthode de désagrégation à proprement parler (*Koniakhin 2018*).

❖ Modification de la chimie de surface du ND

La stabilité de la suspension colloïdale dépend du potentiel de surface des NDs. Or le potentiel de surface est lié à la nature des fonctions de surface.

Une modification visant à augmenter le potentiel de surface des NDs aura donc pour effet bénéfique d'augmenter leur dispersibilité. Si les fonctions de surface sont majoritairement oxygénées (OH, COOH) la particule est chargée négativement, tandis qu'un ND hydrogéné possédant des terminaisons -CH présente un potentiel de surface positif (*Fujishima 2005*). Les fonctions de surface du ND interagissent avec le milieu liquide qui l'entoure. Le ND s'entoure d'une « double couche électrique » qui contient des ions en interaction avec ses fonctions de surface ainsi que d'un nuage d'ions non liés (*Yoshikawa 2015*). Le potentiel de surface – également nommé potentiel zêta – correspond à la différence de potentiel qui existe entre la surface de la particule et la couche ionique en interaction directe avec les fonctions de surface (*voir Annexe 1 – mesure du potentiel zêta*). Que ce potentiel soit négatif ou positif, à partir d'un certain seuil il empêche l'adhésion des particules entre elles. Lorsque les doubles couches électriques interagissent, elles se repoussent sous l'effet Coulomb (*Everett 1988*). Autrement dit la barrière d'énergie potentielle est assez haute pour empêcher les particules de se rapprocher jusqu'à la distance critique où les forces attractives de van der Waals pourraient exercer leur influence.

Il ne faut pas perdre de vue que le potentiel de surface et l'état d'agrégation dépendent du pH, de la conductivité et de la concentration ionique. Après purification des diamants à l'acide, le taux d'ions métalliques restants est faible et les lavages à l'eau ultrapure permettent de remonter vers un pH proche de 5. Les suspensions de NDs dans l'eau ayant un point isoélectrique (potentiel de surface nul) autour de pH=2, la suspension est donc très stable pour un pH proche de 5-7. Après une étape de centrifugation, les NDs se récupèrent facilement (*Vul' 2014*).

Ainsi, le potentiel de surface des NDs est fortement dépendant de la nature des fonctions de surface et de leur comportement sous différentes conditions de pH. Dans le cas des NDs hydrogénés (potentiel positif) et NDs oxygénés (potentiel négatif), il peut varier de - 60 à + 40 mV et assure une excellente stabilité colloïdale aux particules en suspension dans l'eau (*Hees 2011*).

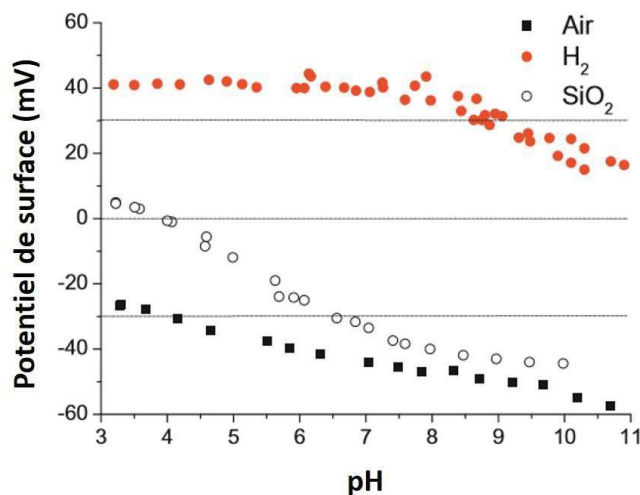


Figure I-10. Potentiel de surface de NDs hydrogénés (en rouge), de NDs oxygénés (en noir) et de particules de SiO₂ (en blanc) en suspension dans l'eau (Hees 2011).

À présent il est communément admis que les techniques de purification et de désagrégation donnent accès à des NDs de 4-5 nm dans le cas d'une synthèse par détonation et de 10-20 nm lorsqu'il s'agit d'une synthèse HPHT (Nunn 2017).

Récemment de nouvelles techniques ont permis de réduire encore davantage la taille des particules unitaires.

Stehlik *et al.* ont ainsi isolé des NDs de 1,1 nm préparés par synthèse HPHT, oxydés sous air à 450 °C, traités par sonotrode (1h) puis centrifugés (Stehlik 2015).

Etzold *et al.* reportent une méthode originale où la surface des NDs est « rognée » par une alternance de cycles d'oxydation sous air et de réduction sous H₂. La taille des NDs a pu être réduite de manière contrôlée de 5,2 à 4,8 nm après 15 cycles d'oxydation (Etzold 2014) (Figure I-11).

Le laboratoire NS3E a développé une autre méthode en utilisant pour la première fois au monde des charges d'hexolite nanostructurées (Pichot 2013) grâce à un procédé de cristallisation novateur (Spray Flash Evaporation (SFE)). La détonation de ces charges mène à des NDs de 2-4 nm maximum.

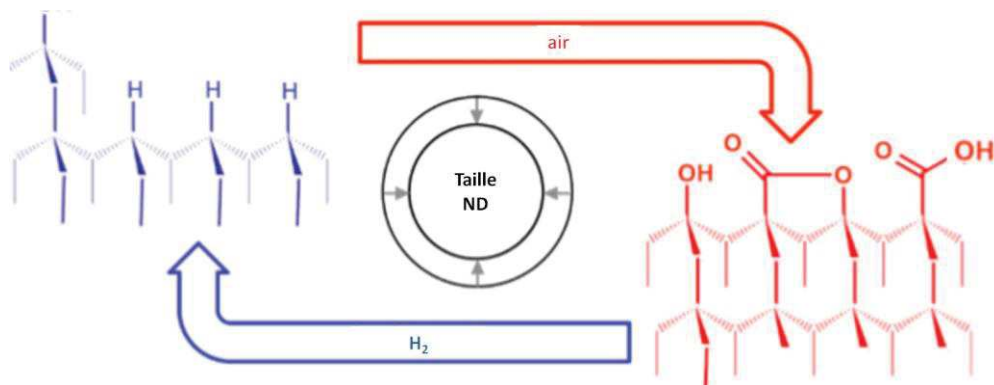


Figure I-11. Cycles successifs d'oxygénation sous air et de réduction sous flux de H_2 visant à réduire la taille des NDs en rognant leur surface (Etzold 2014).

Maîtriser la préparation de NDs unitaires et le procédé des suspensions stables sont les acquis essentiels qui ont réellement contribué à l'essor du domaine et suscité l'intérêt des industriels pour ce matériau. Les applications à base de NDs se sont multipliées à partir du début des années 2000 où une attention toute particulière a été apportée à la modification de la surface des NDs pour élargir la gamme de ses propriétés (Vu' 2014). Dès lors, les NDs sont devenus de véritables briques de construction pour l'élaboration de matériaux nanocomposites destinés à l'électronique et à la catalyse. Ils sont actuellement employés comme marqueurs et vecteurs thérapeutiques en médecine, aussi bien que comme adsorbants sélectifs. Introduits dans les compositions polymères, les huiles lubrifiantes et les systèmes magnétiques, ils améliorent les propriétés de ces derniers. Ils peuvent être utilisés sous forme pulvérulente, en suspension ou bien en tant que film sur un substrat.

E. Propriétés des NDs

Les NDs sont particulièrement intéressants du fait que le cœur et la surface ont des propriétés différentes. Le cœur est chimiquement stable tandis que la surface est hautement réactive.

Selon l'application visée, on va tirer profit des propriétés du cœur ($C sp^3$), de la chimie de surface (présence de $C sp^2$ et de groupements fonctionnels) ou des deux. Par exemple, c'est le carbone sp^2 à la surface des NDs qui permet une adsorption dans le spectre visible (couleur noire) et un changement dans les propriétés rhéologiques (viscosité). En raison de la petite taille des NDs, la surface joue un rôle majeur et gouverne les interactions à l'interface entre le ND et le milieu. La

chimie de surface du ND est très versatile. Elle lui confère des propriétés électroniques exceptionnelles et autorise sa fonctionnalisation, entre autres.

Les principales caractéristiques physico-chimiques des NDs sont les suivantes :

- Extrême dureté (10 sur l'échelle de Mohs).
- Masse volumique réelle élevée ($\rho = 3,18 \text{ g.cm}^{-3}$ expérimentalement).
- Isolant électrique (résistivité $\approx 10^7 \Omega.\text{cm}$, *Kondo 2013* ; conductivité $\approx 10^{-7} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, *Piña-Salazar 2019*).
- Bonne conductivité thermique ($500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ contre $2\,000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le diamant massif à 293 K) (*Comet 2014*).
- Faible coefficient d'expansion thermique ($1.10^{-6} - 1,06.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 298 K) (*Jacobson 2019*). Un matériau nanostructuré à base de ND ne perd pas sa cohésion sous choc thermique.
- Semi-conducteur (bande interdite 6 eV contre 5,5 eV pour le diamant massif) (*Pawlak 2013*, *Sasagawa 2008*). Transparent de l'UV à l'IR, indice de réfraction élevé ($\approx 2,4$) (*Nunn 2017*).
- Biocompatible et non toxique.

De ces caractéristiques découlent des champs d'applications divers :

❖ Applications mécaniques

Le ND est utilisé comme additif dans les systèmes abrasifs à base de diamant. Les propriétés mécaniques s'en trouvent améliorées de 50% et la présence de ND permet en outre de dissiper la chaleur générée dans la zone de coupe (*Dolmatov 2001*). En raison de leur résistance chimique et mécanique, les NDs sont également ajoutés à différents polymères pour rendre ces derniers plus résistants à l'usure (*Jahromi 2012*). Le matériau composite peut alors être utilisé dans un environnement agressif (transport maritime, industrie chimique,...) car la présence de NDs diminue sa perméabilité aux solvants, sels ou acides.

Incorporés dans une céramique ou dans un polymère ils augmentent sa dureté (*Mochalin 2011*). L'ajout de 20% en masse de NDs dans un film à base de fibres de polyamide double sa dureté et quadruple la valeur du module d'Young (*Behler 2009*). Les NDs peuvent aussi être métallisés (Cu, Zn, Sn, Au, Ag, Cr,...) et incorporés dans le mécanisme d'une machine soumise à des conditions extrêmes. Lorsqu'ils sont introduits dans un alliage métallique, la conductivité thermique de leur matrice est augmentée (*Mizuuchi 2011*, *Vul' 2014*, *Nunn 2017*). Pour finir, le ND améliore les propriétés tribologiques des huiles lubrifiantes. En effet, sous l'action abrasive des NDs la surface enduite devient très lisse et les frottements diminuent (*Tao 1996*, *Chou 2008*).

❖ Applications optiques

Les propriétés de photoluminescence des NDs proviennent de leurs défauts cristallographiques. L'azote incorporé dans la structure cristalline en tant qu'atome substitutionnel est l'impureté la plus commune. Dans les NDs préparés par détonation l'azote est intrinsèquement présent à cause du précurseur explosif. Les NDs peuvent ensuite être dopés (lacunes, atomes de bore, de silicium,...) pour améliorer leurs propriétés électriques et optiques. Un atome d'azote (N) substitutionnel associé à une lacune cristallographique (V pour *vacancy*) forment un complexe appelé centre coloré. Ces centres NV ont une luminescence rouge ($\lambda = 670$ nm) lorsqu'ils sont excités dans le vert. Il existe également des centres SiV (1 atome de silicium associé à une lacune) qui émettent dans le proche IR. Les tissus vivants absorbent très peu à ces longueurs d'onde, la profondeur de pénétration de la lumière dans l'organisme est donc maximale. Pour cette raison elles constituent une gamme idéale pour l'imagerie médicale ; on parle de « fenêtre thérapeutique » (Rondin 2012, Nunn 2017).

En plus de leur intérêt en tant que marqueurs pour l'imagerie biomédicale, la résonance magnétique et la photoluminescence des centres NV en font des candidats idéaux pour la magnétométrie haute résolution, les capteurs de champs électriques à l'échelle atomique et le calcul quantique.

❖ Applications biomédicales

Les NDs sont non toxiques, chimiquement, mécaniquement et thermiquement inertes. Ils ont une grande capacité de sorption (adsorption, désorption) en raison de leur surface spécifique importante. Dans le domaine biomédical le ND est employé comme vecteur thérapeutique ou comme plateforme pour l'excrétion de substances indésirables (métaux lourds, produits du métabolisme). De plus, les propriétés optiques de ses centres NV sont particulièrement intéressantes pour l'imagerie médicale *in vivo* du fait qu'elles permettent de résoudre le problème de toxicité des *quantum dots* (cf. applications optiques) (Vul' 2014).

En ce qui concerne la vectorisation thérapeutique, il s'agit d'accrocher un principe actif – de manière réversible par interaction électrostatique par exemple – aux fonctions de surface du ND. Les détails de la fonctionnalisation sont exposés ci-après.

F. Fonctionnalisation de surface des NDs

La carboxylation (ND-COOH), l'hydroxylation (ND-OH), l'hydrogénation (ND-H), la graphitisation de surface (« bucky diamond »), l'amination (ND-NH₂) et la fluorination (ND-F) font partie des modifications de surface des NDs les plus courantes. Ensuite, d'autres greffages - covalents ou non - sont possibles afin d'adapter spécifiquement le ND à son application future (*Krueger 2012*). Les nouvelles fonctions de surface se fixeront au ND de différentes manières : liaison covalente, électrostatique, hydrogène, etc. Il en résultera soit une monocouche de fonctionnalisation autour du ND, soit un matériau de type cœur-coquille.

Des NDs silanisés (Si en surface) par exemple servent de précurseurs à la formation de composites polymères. Ces NDs modifiés sont hydrophobes et se dispersent de manière stable dans des solvants non polaires tels que le chlorure de méthylène (*Duffy 2015*).

De nombreux travaux ont pour objectif de fonctionnaliser les NDs ou d'y greffer un surfactant de type ODA (octadécylamine) ou OLA (oleyamine) pour augmenter leur **capacité de dispersion dans les solvants organiques** polaires de type butanone, tétrahydrofurane ou acétone (*Li 2010*).

Les NDs à la surface enrichie en fonctions oxygénées (OH et COOH) se dispersent de manière optimale dans une matrice de résine époxy. Le composite obtenu est léger et se trouve renforcé. Ainsi son module d'Young est multiplié par 2,5 par rapport à la résine brute (30% en masse de NDs), tandis que sa résistance à la traction augmente de 1,5 fois avec seulement 1% en masse de NDs ajoutés. **L'interaction covalente forte entre les deux constituants** permet un transfert optimal de la sollicitation mécanique à laquelle est soumise le polymère vers les NDs qui sont plus résistants mécaniquement (*Haleem 2015*).

L'interaction entre les constituants d'un composite peut aussi être de nature électrostatique. La doxorubicine, utilisée en chimiothérapie, peut ainsi être adsorbée à la surface des NDs. Dans l'eau les NDs ont un potentiel de surface négatif alors que la doxorubicine est chargée positivement en raison de sa terminaison -NH₃⁺. Or la répulsion électrostatique entre particules de même nature est plus importante que l'attraction entre les deux composés. Un sel (NaCl) est donc ajouté à la suspension pour augmenter la force ionique et promouvoir **l'adsorption électrostatique** puisque la présence des anions Cl⁻ appauvrit les terminaisons NH₃⁺. La quantité de doxorubicine adsorbée sur les NDs évolue ainsi de 0,5% à 10% en masse. Le phénomène est totalement réversible et le médicament est libéré par désalinisation (*Huang 2007*). Dans une autre étude, les NDs sont associés

à du polyéthylène imine chargé positivement en milieu aqueux. Le matériau obtenu présente un intérêt certain en optique pour la protection contre une agression laser (Pichot 2019).

Des interactions hydrophobes existent également. La miramistine, agent antiseptique chargé positivement, peut très bien interagir avec un ND chargé lui aussi positivement par **interaction hydrophobe** entre le carbone graphitique à la surface du ND et la partie hydrophobe de la miramistine. Lorsque le composite entre en contact avec une protéine (albumine), un échange s'opère à la surface du ND et la miramistine est libérée (Chernysheva 2015).

Une autre étude montre que certaines enzymes immobilisées à la surface de NDs maintiennent une activité identique à celles des enzymes libres, tout en assurant en plus une meilleure stabilité thermique et chimique. Dans le cas présent la surface des NDs est d'abord enrichie en fonctions oxygénées par traitement acide, puis fonctionnalisée de manière covalente par HNS (hexanitrostilbène) afin de créer un point d'ancrage pour l'enzyme (Wei 2010).

Dans un autre cas, des NDs pré-fonctionnalisés avec du polyéthylène imine (PEI) sont ensuite associés à l'amoxicilline. Une **liaison hydrogène** se forme entre les fonctions amines du PEI et les COOH de l'antibiotique. Cette interaction est mise en évidence par le déplacement de la bande de vibration IR correspondant aux hydroxyles de $1\ 800$ à $1\ 580\text{ cm}^{-1}$. En absence de PEI l'interaction électrostatique entre des NDs simplement hydrogénés ou des NDs purs ne suffit pas à fixer l'amoxicilline (Rouhani 2016).

5. Importance de la structuration – cœur-coquille

Les technologies modernes nécessitant sans arrêt de nouveaux nanomatériaux pouvant répondre à des besoins spécifiques, des structures composites originales ont vu le jour dans les années 1980 à 1990. Les composites de type cœur-coquille sont des matériaux nanostructurés multifonctionnels qui s'imposèrent rapidement dans le domaine de la catalyse et du secteur biomédical en tant que vecteur thérapeutique, biocapteur ou pour l'imagerie médicale (Chaudhuri 2012, Gawande 2015, El-Toni 2016, Mukherji 2016).

Au sein de ces architectures, un matériau interne (cœur) est enrobé par un matériau de nature différente (coquille). La nature des constituants du cœur et de la coquille peut varier (inorganique-inorganique, inorganique-organique, organique-inorganique, organique-organique). Il y a trois façons de procéder pour arriver à des composites cœur-coquille. On peut d'abord synthétiser le cœur puis former la coquille (*ship in a bottle*), ou tirer profit d'une coquille poreuse pour y

introduire ultérieurement un cœur (*bottle around a ship*), ou bien fabriquer les deux simultanément *in situ*. Les particules sont classées en fonction de leur morphologie apparente (Figure I-12) :

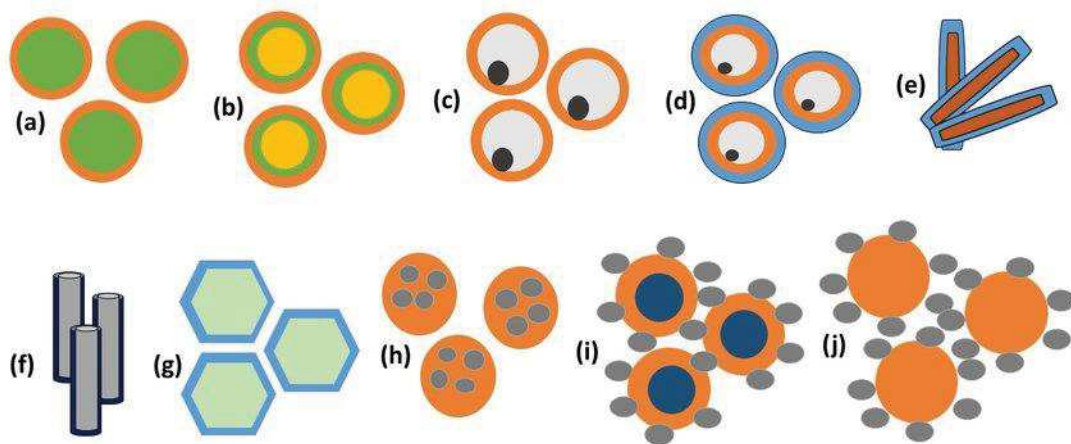


Figure I-12. Schéma représentant les différentes morphologies existantes de particules cœur-coquille (Shukla 2019).

- a) Cœur unique enrobé d'une coquille unique (*core-shell*)
- b) Cœur unique enrobé d'une coquille multicouche
- c) Particule à coquille creuse (*yolk-shell*)
- d) Particule à coquille creuse multicouche
- e) f) g) Cœur de morphologie variable (*bâtonnet, tube, plaquette hexagonale,...*) enrobé d'une coquille
- h) Cœur multiple enrobé d'une coquille unique (*rattle-shell*)
- i) Particules cœur-coquilles servant de support à d'autres particules
- j) Cœur enrobé d'une coquille non continue

❖ Les particules cœur-coquille

Toutes ces structures possèdent un cœur enrobé d'une couche continue ou poreuse. Le cœur peut être un oxyde métallique ou bien une particule de métal noble (Au, Pt, Ag, Ni, Co, Fe) obtenue par réduction du précurseur métallique. Un revêtement métallique est réalisé par décomposition d'un précurseur organométallique. Les méthodes sol-gel, Stöber ou hydrothermale permettent, quant à elles, de recouvrir le cœur d'une couche d'oxyde métallique (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ,...) ou de silice (SiO_2). La versatilité de cette architecture permet d'envisager de multiples autres combinaisons, par exemple à base de polymères ou de nanoparticules de carbone pour ne citer que deux possibilités.

Minati *et al.* rapportent la formation d'un cœur-coquille où le ND est recouvert d'une couche continue d'or. Les NDs sont en suspension dans l'eau puis le précurseur HAuCl_4 est réduit par l'agent

réducteur $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$ afin de faire croître l'or à la surface du ND. Le ND préalablement dopé au silicium possède ainsi des centres SiV dont 70% de la fluorescence sont maintenus après dorure. De plus, la couche d'or dote le composite de résonance plasmonique (*Minati 2015*).

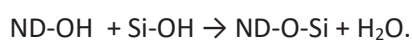
Les fonctions de surface du ND peuvent aussi être utilisées pour interagir avec un précurseur organo-métallique. Si celui-ci contient du fer ou du cobalt, des nano-particules magnétiques de Fe et de Co se forment à la surface des NDs après destruction thermique de la partie organique (*Gubin 2007*).

La présence de la coquille modifie les propriétés du cœur ou elle en ajoute d'autres. Par exemple, une particule magnétique utilisée pour éliminer les cellules cancéreuses par hyperthermie ne peut être utilisée dans un organisme vivant que si elle est enrobée d'un polymère ou de silice poreuse qui la rend biocompatible. On peut ainsi améliorer la stabilité thermique, la biocompatibilité ou la dispersibilité d'une particule. De même, en catalyse, une coquille de silice poreuse autorise la diffusion des réactifs vers le cœur tout en protégeant les propriétés (sélectivité, activité) de ce dernier, lui assurant sa stabilité à long terme. Inversement, si c'est la coquille qui présente une activité catalytique, sa structuration sur un support (le cœur) permet de la stabiliser, préserver sa porosité et d'augmenter sa surface spécifique.

Parmi leurs nombreuses propriétés optiques intéressantes, les NDs présentent une grande photostabilité, une longue durée de vie de fluorescence ainsi que des centres NV qui émettent un maximum vers 680 nm. À cette longueur d'onde la profondeur de pénétration de la lumière dans les tissus vivants est maximale, ce qui est d'un intérêt crucial pour l'imagerie médicale. Afin d'éviter l'agrégation des NDs en milieu physiologique, une fonctionnalisation de leur surface est nécessaire (*Neburkova 2017*). Une première stratégie consiste à recouvrir le ND par un polymère biocompatible et hydrophile de type polyéthylène glycol (PEG), un dérivé méthacrylate ou un polyglycérol (PG). Le choix du polymère peut être étendu aux protéines (albumine de sérum bovin ou humain par exemple), aux polysaccharides et aux acides nucléiques. Le polymère est lié au ND de manière covalente via un pont ester ou amide.

Si on privilégie une liaison électrostatique, des polymères chargés positivement du type polyéthylène imine (PEI) ou poly(hydrochlorure) d'allylamine (PHA) sont des options judicieuses. On peut ensuite ajouter des marqueurs ou des récepteurs sélectifs aux cellules cancéreuses.

Une autre voie a pour objectif de préparer un cœur-coquille à base de silice. La couche de silice est formée grâce à la méthode Stöber par polycondensation entre des silanols (TEOS : tétraéthoxysilane ou APTES : aminopropyltriéthoxysilane) et les fonctions $-\text{OH}$ des NDs.



Non seulement les NDs parviennent ainsi à une bonne stabilité colloïdale dans le milieu physiologique, mais une autre étude montre qu'une couche de silice poreuse à la surface des NDs

permet de préserver leurs propriétés optiques, la structuration cœur-coquille ne nuisant aucunement à la luminescence des centres NV (*von Haartman 2013*).

En résumé on peut dire que la nature de l'interface entre les deux constituants est un paramètre clé pour la propriété finale du matériau composite. La fonctionnalisation du cœur est parfois nécessaire pour construire une coquille stable. Augmenter l'affinité chimique ou électrostatique entre les constituants permet d'améliorer la cohésion du matériau final.

❖ La particule à coquille creuse (*hollow core-shell*)

Après formation de la coquille, le cœur est éliminé par traitement thermique ou chimique. Le matériau central – souvent un polymère organique, un polymère inorganique non métallique, ou bien un surfactant qui forme une micelle – sert de gabarit à la formation d'une particule creuse de taille et de morphologie contrôlée. Ces particules ont une grande capacité de stockage (par exemple pour un principe actif) et peuvent servir de nano-réacteur pour une réaction catalytique.

❖ Structures cœur-coquille multi-constituants

Afin de combiner les avantages d'un espace de stockage et d'un cœur avec une propriété propre, des particules de type cœur-vide-coquille sont synthétisées (*yolk-shell*). Celles-ci peuvent contenir plusieurs cœurs séparés en leur centre (*rattle core-shell*) ou former une coquille multicouche. Ces structures sont pour la plupart élaborées par gravure chimique sélective ou par calcination.

Yang *et al.* proposent une anode pour les batteries lithium-ion de la structure suivante : Si-vide-SiO₂-vide-C. Les vides sont obtenus par gravure sélective du SiO₂ au moyen d'acide fluorhydrique. Le carbone contribue à augmenter la conductivité, le SiO₂ renforce mécaniquement le système en empêchant la dégradation du Si tout en étant perméable aux ions Li⁺, tandis que les vides ont leur utilité en permettant l'expansion du silicium lors de la lithiation (*Yang 2015*).

La méthode LBL (*Layer-By-Layer*) se prête également à la synthèse de structures cœur-coquille multicouches. Un diamant est graphitisé en surface par recuit sous haute température et sous vide, puis traité par acide afin de former de l'oxyde de graphène qui aura des terminaisons –COOH. Il est ensuite immergé alternativement dans des solutions aqueuses contenant du PEI (-NH³⁺) ou de l'acide polyacrylique (-COO⁻). Les couches successives s'assemblent par interaction électrostatique et par liaisons hydrogènes. Le matériau décrit ci-dessus est destiné à la dépollution des eaux usées (*Zhao 2017*).

Ces différentes morphologies offrent des propriétés novatrices pour une vaste gamme d'applications. Soit la synergie entre les constituants améliore la performance d'un système existant, soit une nouvelle propriété émerge de leur combinaison. La principale difficulté réside dans la production de particules de taille contrôlée et homogènes en morphologie, cette caractéristique étant primordiale pour toute application.

Dans ce chapitre, quelques bases du domaine de la pyrotechnie ont été abordées afin de faciliter l'approche des phénomènes et enjeux qui surgiront au fil de cette étude. Tout d'abord le choix du matériau énergétique de référence s'est arrêté sur le RDX. Les méthodes existantes pour désensibiliser un explosif vis-à-vis de certaines sollicitations mécaniques en inhibant la formation de points chauds sont ensuite passées en revue. Parmi celles-ci l'introduction de particules solides et la modification de la morphologie du matériau semblent être les pistes les plus pertinentes. Le nanodiamant se distingue des autres particules solides dans la mesure où il présente tous les prérequis nécessaires à la désensibilisation effective d'un matériau énergétique et à une utilisation en tant que brique de construction dans une structure originale de type cœur-coquille. La chimie de surface et la mise en suspension des NDs ont été évoquées en lien avec leur incorporation dans une matrice explosive avec les techniques d'élaboration utilisées. Enfin, une revue bibliographique résume les différents moyens applicables pour obtenir des structures cœur-coquille, ainsi que les propriétés inhérentes à celles-ci. L'utilisation de NDs en tant que germes de cristallisation pour la croissance de particules cœur-coquille semble particulièrement prometteuse.

Dans le chapitre suivant, la préparation des suspensions de NDs est présentée. L'élaboration des matériaux composites à base de NDs et d'explosif est également abordée. La morphologie de chaque échantillon obtenu est discutée en relation avec sa méthode de préparation.

6. Références

A

Abbaschian R., Zhu H., Clarke C., High pressure – high temperature growth of diamond crystals using split sphere apparatus, *Diam. Relat. Mater.*, **2005**, 14, 11, 1916-1919.

Agrawal J.P., Hodgson R.D., *Organic Chemistry of Explosives*, John Wiley & Sons, Chichester, England, **2007**.

Akhavan J., *The Chemistry of Explosives*, 2nd Ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2004**.

Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Vul' A.Ya, Siklitskii V.I., The structure of diamond nanoclusters, *Phys. Solid State*, **1999**, 41, 4, 668-671.

Amin M.H., Mottalebizadeh A.A., Borji S., Influence of cooling medium on detonation synthesis of ultradispersed diamond, *Diam. Relat. Mater.*, **2009**, 18, 611-614.

An C.-W., Li F.-S., Song X.-L., Wang Y., Guo X.-D., Surface coating of RDX with a composite of TNT and an energetic-polymer and its safety investigation, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2009**, 34, 400-405.

Artemenko A., Kozak H., Biederman H., Choukourov A., Kromka A., Amination of NCD films for possible application in biosensing, *Plasma Process. Polym.*, **2015**, 12, 336-346.

B

Banhart F., Structural transformations in carbon nanoparticles induced by electron irradiation, *Phys. Solid State*, **2002**, 44, 3, 399-404.

Baxter C.F., *The Secret History of RDX: The Super Explosive that Helped Win World War II*, 2018, Lexington KY: University Press of Kentucky, **2018**.

Behler K.D., Stravato A., Mochalin V., Korneva G., Yushin G., Gogotsi Y., Nanodiamond-polymer composite fibers and coatings, *ACS Nano*, **2009**, 3, 2, 363-369.

Borne L., Mory J., Schlessler F., Reduced Sensitivity RDX (RS-RDX) in pressed formulations: respective effects of intra-granular pores, extra-granular pores and pore sizes, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2008**, 33, 1, 37-43.

Borne L., Patedoye J.-C., Spyckerelle C., Quantitative characterization of internal defects in RDX crystals, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **1999**, 24, 255-259.

Borne L., Beaucamp A., *Effects of explosive crystal internal defects on projectile impact initiation*, 12th International Symposium on Detonation, San Diego, California, USA, **2002**.

Borne L., Ritter H., HMX as an impurity in RDX particles: effect on the shock sensitivity of formulations based on RDX, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2006**, 31, 6, 482-489.

Boudou J.-P., Curmi P.A., Jelezko F., Wrachtrup J., Aubert P., Sennour M., Balasubramanian G., Reuter R., Thorel A., Gaffet E., High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds, *Nanotechnology*, **2009**, 20, 235602, 1-11.

Bowers R.C., Romans J.B., Zisman W.A., Mechanisms involved in impact sensitivity and desensitization of RDX, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1973**, 12, 1, 2-13.

Brady J.J., Argirakis B.L., Gordon A.D., Lareau R.T., Smith B.T., Polymorphic phase control of RDX-based explosives, *App. Spectrosc.*, **2018**, 72, 1, 28-36.

C

Carroll M.M., Holt A.C., Static and dynamic pore collapse relations for ductile porous materials, *J. Appl. Phys.*, **1972**, 43, 4, 1626-1636.

Cartwright M., Delany P., Design and operation of a small scale set back force simulator and its use in investigation into Composition B fillings subjected to hot gun scenarios, *Cent. Eur. J. Energ. Mat.*, **2009**, 6, 1, 103-117.

Chaudhuri R.G., Paria S., Core/Shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 2373-2433.

Chen P., Huang F., Yun S., Structural analysis of dynamically synthesized diamonds, *Mater. Res. Bull.*, **2004**, 39, 11, 1589-1597.

Chernysheva M.G., Myasnikov I. Yu., Badun G.A., Myramistin adsorption on detonation nanodiamonds in the development of drug delivery platforms, *Diam. Relat. Mater.*, **2015**, 55, 45-51.

Chou C.C., Lee S.H., Rheological behaviour and tribological performance of a nanodiamond-dispersed lubricant, *J. Mater. Process. Tech.*, **2008**, 201, 542-547.

Chuzeville V., *Amorçage en detonation des explosifs hétérogènes de type coulé fondu : Etablissement de corrélations entre microstructure et réactivité*, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, **2017**.

Comet M., Pichot V., Siegert B., Spitzer D., Moeglin J.-P., Boehrer Y., Use of nanodiamonds as a reducing agent in a chlorate-based energetic composition, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2009**, 34, 166-173.

Comet M., Spitzer D., Des thermites classiques aux composites interstitiels métastables, *L'Act. Chim.*, **2006**, 299, 20-25.

Comet M., Pichot V., Schnell F., Spitzer D., Oxidation of detonation nanodiamonds in a reactive formulation, *Diam. Relat. Mater.*, **2014**, 47, 35-39.

Cooper P.W., *Explosives Engineering*, Wiley – VCH, Weinheim, **1996**.

D

Danilenko V.V., On the history of the discovery of nanodiamond synthesis, *Phys. Solid State*, **2004**, 46, 4, 595-599.

Danilenko V.V., Specific features of synthesis of detonation nanodiamonds, *Combust., Explos., Shock Waves*, **2005**, 41, 5, 577-588.

Daulton T.L., Kirk M.A., Lewis R.S., Rehn L.E., Production of nanodiamonds by high-energy ion irradiation of graphite at room temperature, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **2001**, 175-177, 12-20.

Doherty R.M., Forbes J.W., Lawrence G.W., Deiter J.S., Baker R.N., Ashwell K.D., Sutherland G.T., Detonation velocity of melt-cast ADN and ADN/nanodiamond cylinders, *AIP Conf. Proc.*, **2000**, 505, 1, 833-836.

Dolmatov V. Yu., Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications, *Russ. Chem. Rev.*, **2001**, 76, 339-360.

Donnet J.B., Fousson E., Wang T.K., Samirant M., Baras C., Pontier Johnson M., Dynamic synthesis of diamonds, *Diam. Relat. Mater.*, **2000**, 9, 887-892.

Duffy E., Mitev D.P., Thickett S.C., Townsend A.T., Paull B., Nesterenko P.V., Assessing the extent, stability, purity and properties of silanised detonation nanodiamond, *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 357, 397-406.

E

El-Toni A.M., Habila M.A., Puzon Labis J., AlOthman Z.A., Alhoshan M., Elzatahry A.A., Zhang F., Design, synthesis and applications of core-shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures, *Nanoscale*, **2016**, 8, 2510-2531.

Etzold B.J.M., Neitzel I., Kett M., Strobl F., Mochalin V.N., Gogotsi Y., Layer-by-Layer Oxidation for Decreasing the Size of Detonation Nanodiamond, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 11, 3479-3484.

Eveillard S., *Propagation d'une onde de choc en présence d'une barrière de protection*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, **2013**.

Everett D.H., *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, London, **1988**.

F

Field J.E., Hot spot ignition mechanisms for explosives, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 489-496.

Fischer S.H., Grubelich M.C., *Theoretical energy release of thermites, intermetallics and combustibles metals*, 24th International Pyrotechnics Society Seminar, Monterey, California, **1998**.

Fousson E., *Formation de diamants par voies dynamiques et leur caractérisation*, Thèse de doctorat, Institut franco-allemand de Saint-Louis, Saint-Louis, **2000**.

Frey R.B., *The initiation of explosive charges by rapid shear*, Report ADA090391, Army Ballistic Research Lab, Aberdeen Proving Ground MD, **1980**.

Fujishima A., Einaga Y., Rao T.N., Tryk D.A., *Diamond Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, BKC, Tokyo, **2005**.

Fuzellier H., Comet M., Étude synoptique des explosifs, *L'Act. Chim.*, **2000**, 7-8, 4-11.

G

Galimov É.M., Kudin A.M., Skorobogatskii V.N., Plotnichenko V.G., Bondarev O.L., Zarubin B.G., Strazdovskii V.V., Aronin A.S., Fisenko A.V., Bykov I.V., Barinov A.Yu., Experimental corroboration of the synthesis of diamond in the cavitation process, *Dokl. Phys.*, **2004**, 49, 3, 150-153.

Gawande M.B., Goswami A., Asefa T., Guo H., Biradar A.V., Peng D.-L., Zboril R., Varma R.S., Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 7540-7590.

Gibson N., Shenderova O., Luo T.J.M., Moseenkov S., Bondar V., Puzyr A., Purtov K., Fitzgerald Z., Brenner D.W., Colloidal stability of modified nanodiamond particles, *Diam. Relat. Mater.*, **2009**, 18, 620-626.

Greiner N.R., Philips P.S., Johnson J.D., Diamonds in detonation soot, *Nature*, **1988**, 333, 6172, 440-442.

Gubin S.P., Popkov O.V., Yurkov G.Yu., Nikiforov V.N., Koksharov Yu. A., Eremenko N.K., Magnetic nanoparticles fixed on the surface of detonation nanodiamond microgranules, *Diam. Relat. Mater.*, **2007**, 16, 1924-1928.

Guillemin J.-P., *Rhéologie de suspensions concentrées de matériaux énergétiques recyclables – Modélisation du temps de coulée*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, **2008**.

Guillemin J.P., Werckerle A., Brunet L., Bonnefoy O., Thomas G., Application d'un modèle de viscosité à la coulée d'explosifs : modélisation du temps, *Rhéologie*, **2006**, 10, 40-48.

H

Haleem Y.A., Liu D., Chen W., Wang C., Hong C., He Z., Liu J., Song P., Yu S., Song L., Surface functionalization and structure characterizations of nanodiamond and its epoxy based nanocomposites, *Composites Part B*, **2015**, 78, 480-487.

Hall P.E., Coley G.D., *The effect of grit on the powder impact sensitivity of explosives*, special publication ARLCD.SP.77004, Proceedings of the Conference of Standardisation of Safety and Performance Tests for Energetic Materials, ARRADCOM, Dover, New Jersey, USA, 1, **1977**, 457-479.

Hamate Y., A computational study of microstructure effects on shock ignition sensitivity of pressed RDX, *AIP Conf. Proc.*, **2007**, 955, 923-926.

Harris J., Thermal characteristics of desensitizing waxes for explosive compositions, *Thermochim. Acta*, **1977**, 18, 125-145

Hees J., Kriele A., Williams O.A., Electrostatic self-assembly of diamond nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, 509, 12-15.

Huang H., Pierstorff E., Osawa E., Ho D., Active nanodiamond hydrogels for chemotherapeutic delivery, *Nano Lett.*, **2007**, 7, 11, 3305-3314.

I

Iyer S., Explosive desensitization studies via chemical group modification. Nitroso-derivatives of RDX and 3-Amino TNT, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **1982**, 7, 37-39.

J

Jacobson P., Stoupin S., Thermal expansion coefficient of diamond in a wide temperature range, *Diam. Relat. Mater.*, **2019**, 97, 107469.

Jahromi F.H., Katbab A.A., Nanodiamond-based PP/EPDM thermoplastic elastomer composites: microstructures, tribo-dynamic, and thermal properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 125, 1942-1950.

K

Khasainov B.A., Ermolaev B.S., Presles H.-N., Vidal P., On the effect of grain size on shock sensitivity of heterogeneous high explosives, *Shock waves*, **1997**, 7, 89-105.

Klapötke T.M., *Chemistry of High-Energy Materials*, 3rd Ed., Walter de Gruyter, Berlin/Boston, **2015**.

Kondo K., Neitzel I., Mochalin V.M., Urai J., Yuasa M., Gogotsi Y., Electrical conductivity of thermally hydrogenated nanodiamond powders, *J. Appl. Phys.*, **2013**, 113, 214307.

Koniakhin S.V., Besedina N.A., Kirilenko D.A., Shvidchenko A.V., Eidelman E.D., Ultracentrifugation for ultrafine nanodiamond fractionation, *Superlattice. Microst.*, **2018**, 113, 204-212.

Krueger A., Lang D., Functionality is key: Recent progress in the surface modification of nanodiamond, *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22, 890-906.

L

Lee S.-T., Lin Z., Jiang X., CVD diamond films: nucleation and growth, *Mater. Sci. Eng.*, **1999**, 25, 4, 123-154.

Li C.-C., Huang C.-L., Preparation of clear colloidal solutions of detonation nanodiamond in organic solvents, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **2010**, 353, 52-56.

Li Z., Wang Y., Zhang Y., Liu L., Zhang S., CL-20 hosted in graphene foam as high energy materials with low sensitivity, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 98925-98928.

M

Mattson W.D., Balu R., Rice B.M., Ciezak J.A., *Exploiting unique features of nanodiamonds as an advanced energy source*, Report ARL-TR-4783, US Army Research Laboratory, **2009**.

Meyer R., Köhler J., Homburg A., *Explosives*, 6th Ed., Wiley – VCH, Weinheim, **2007**.

Minati L., Cheng C.L., Lin Y.C., Hees J., Lewes-Malandrakis G., Nebel C.E., Benetti F., Migliaresi C., Speranza G., Synthesis of novel nanodiamonds-gold core shell nanoparticles, *Diam. Relat. Mater.*, **2015**, 53, 23-28.

Mitev D.P., Townsend A.T., Paull B., Nesterenko P.N., Microwave-assisted purification of detonation nanodiamond, *Diam. Relat. Mater.*, **2014**, 48, 37-46.

Mitev D., Dimitrova R., Spassova M., Minchev Ch., Stavrev S., Surface peculiarities of detonation nanodiamonds in dependence of fabrication and purification methods, *Diam. Relat. Mater.*, **2007**, 16, 776-780.

Mizuuchi K., Inoue K, Agari Y., Morisada Y., Sugioka M., Tanaka M., Takeuchi T., Tani J.-I., Kawahara M., Makino Y., Processing of diamond particle dispersed aluminum matrix composites in continuous solid-liquid co-existent state by SPS and their thermal properties, *Composites: Part B*, **2011**, 42, 825-831.

Mochalin V.M., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y., The properties and applications of nanodiamonds, *Nat. Nanotechnol.*, **2012**, 7, 11-23.

Mochalin V.N., Neitzel I., Etzold B.J.M., Peterson A., Palmese G., Gogotsi Y., Covalent incorporation of aminated nanodiamond into an epoxy polymer network, *ACS Nano*, **2011**, 5, 9, 7494-7502.

Mukherji D., A novel method for the synthesis of core-shell magnetic nanoparticle, *Defence Sci. J.*, **2016**, 66, 4, 291-306.

N

Neburkova J., Vavra J., Cigler P., Coating nanodiamonds with biocompatible shells for applications in biology and medicine, *Curr. Opin. Solid St. M.*, **2017**, 21, 1, 43-53.

Nunn N., Torelli M., McGuire G., Shenderova O., Nanodiamond : A high impact nanomaterial, *Curr. Opin. Solid St. M.*, **2017**, 21, 1, 1-9.

O

Ogale S.B., Malshe A.P., Kanetkar S.M., Kshirsagar S.T., Formation of diamond particulates by pulsed ruby laser irradiation of graphite immersed in benzene, *Solid State Commun.*, **1992**, 84, 4, 371-373.

Ohfuji H., Irifune T., Litasov K.D., Yamashita T., Isobe F., Afanasiev V.P., Pokhilenko N.P., Natural occurrence of pure nano-polycrystalline diamond from impact crater, *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 14702, 1-8.

Osswald S., *Nanodiamond purification*, Chap. 4, 89-111 – Williams O.A., *Nanodiamond*, Nanoscience and Technology, Royal Society of Chemistry, **2014**.

Ott U., Nanodiamonds in meteorites: properties and astrophysical context, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **2009**, 37, 2, 779-784.

Ozawa M., Inaguma M., Takahashi M., Kataoka F., Krüger A., Osawa E., Preparation and behavior of brownish, clear nanodiamond colloids, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1201-1206.

P

Pawlak R., Glatzel T., Pichot V., Schmidlin L., Kawai S., Freymy S., Spitzer D., Meyer E., Local detection of nitrogen-vacancy centers in a nanodiamond monolayer, *Nano Lett.*, **2013**, 13, 12, 5803-5807.

Pearce S.R.J., Henley S.J., Claeysens F., May P.W., Hallam K.R., Smith J.A., Rosser K.N., Production of nanocrystalline diamond by laser ablation at the solid/liquid interface, *Diam. Relat. Mater.*, **2004**, 13, 661-665.

Petit T., *Modification de surface des nanodiamants : compréhension des mécanismes d'échanges électroniques et mise en évidence d'un effet thérapeutique*, Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, **2013**.

Petrov I., Shenderova O., Grishko V., Grichko V., Tyler T., Cunningham G., McGuire G., Detonation nanodiamonds simultaneously purified and modified by gas treatment, *Diam. Relat. Mater.*, **2007**, 16, 2098-2103.

Pichot V., Stephan O., Comet M., Fousson E., Mory J., March K., Spitzer D., High nitrogen doping of detonation nanodiamonds, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 22, 10082-10087.

Pichot V., Comet M., Fousson E., Baras C., Senger A., Le Normand F., Spitzer D., An efficient purification method for detonation nanodiamonds, *Diam. Relat. Mater.*, **2008**, 17, 13-22.

Pichot V., Risse B., Schnell F., Mory J., Spitzer D., Understanding ultrafine nanodiamond formation using nanostructured explosives, *Sci. Rep.*, **2013**, 3, 2159, 1-6.

Pichot V., Comet M., Fousson E., Spitzer D., Detonation synthesis of nanodiamonds: use of these nanoparticles in pyrotechnics, *L'Act. Chim.*, **2009**, 329, 8-13.

Pichot V., Comet M., Miesch J., Spitzer D., Nanodiamond for tuning the properties of energetic composites, *J. Hazard. Mater.*, **2015**, 300, 194-201.

Pichot V., Guerchoux M., Muller O., Guillevic M., Fioux P., Merlat L., Spitzer D., Nanodiamond coating by polyethylenimine for optical limitation, *Diam. Relat. Mater.*, **2019**, 95, 55-59.

Piña-Salazar E.-Z., Sagisaka K., Hattori Y., Sakai T., Futamura R., Osawa E., Kaneko K., Electrical conductivity changes of water-adsorbed nanodiamonds with thermal treatment, *Chem. Phys. Lett. X*, **2019**, 2, 100018.

R

Rondin L., *Réalisation d'un magnétomètre à centre coloré NV du diamant*, Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, **2012**.

Rouhani P., Govindaraju N., Iyer J.K., Kaul R., Kaul A., Singh R.N., Purification and functionalization of nanodiamond to serve as a platform for amoxicillin delivery, *Mater. Sci. Eng. C*, **2016**, 63, 323-332.

S

Sasagawa T., Shen Z.-X., A route to tunable direct band-gap diamond devices: electronic structures of nanodiamond crystals, *J. Appl. Phys.*, **2008**, 104, 7, 073704.

Shaw S.J., Schiffers W.P., Gentry T.P., Emmony D.C., A study of the interaction of a laser-generated cavity with a nearby solid boundary, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1999**, 32, 1612-1617.

Shenderova O.A., Gruen D.M., *Ultra Nanocrystalline Diamond, Synthesis, properties, and applications*, William Andrew Publishing, Norwich, New York, USA, **2006**.

Shukla V., Review of electromagnetic interference shielding materials fabricated by iron ingredients, *Nanoscale Adv.*, **2019**, 1, 1640-1671.

Siviour C.R., Gifford M.J., Walley S.M., Proud W.G., Field J.E., Particle size effects on the mechanical properties of a polymer bonded explosive, *J. Mater. Sci.*, **2004**, 39, 1255-1258.

Spitsyn B.V., Davidson J.L., Gradoboev M.N., Galushko T.B., Serebryakova N.V., Karpukhina T.A., Kulakova I.I., Melnik N.N., Inroad to modification of detonation nanodiamond, *Diam. Relat. Mater.*, **2006**, 15, 296-299.

Stanishevsky A.V., Walock M.J., Catledge S.A., Surface modification and stability of detonation nanodiamonds in microwave gas discharge plasma, *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 357, 1403-1409.

Stehlik S., Varga M., Ledinsky M., Jirasek V., Artemenko A., Kozak H., Ondic L., Skakalova V., Argentero G., Pennycook T., Meyer J.C., Fejfar A., Kromka A., Rezek B., Size and purity control of HPHT nanodiamonds down to 1 nm, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 49, 27708-27720.

T

Tao X., Jiazheng Z., Kang X., The ball-bearing effect of diamond nanoparticles as an oil additive, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1996**, 29, 2932-2937.

Teipel U., *Energetic Materials, Particle Processing and Characterization*, Wiley – VCH, Weinheim, **2005**.

Tong Y., Liu R., Zhang T., Detonation nanodiamonds coating effect on thermal decomposition properties of RDX explosive, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 17648.

V

Vlasov I.I., Shenderova O., Turner S., Lebedev O.I., Basov A.A., Sildos I., Rähn M., A.A., Van Tendeloo G., Nitrogen and luminescent nitrogen-vacancy defects in detonation nanodiamond, *Small*, **2010**, 6, 5, 687-694.

Volkov K.V., Danilenko V.V., Elin V.I., Synthesis of diamond from the carbon in the detonation products of explosives, *Combust., Explos., Shock Waves*, **1990**, 23, 3, 366-367.

von Haartman E., Jiang H., Khomich A.A., Zhang J., Burikov S.A., Dolenko T.A., Ruokolainen J., Gu H., Shenderova O.A., Vlasov I.I., Rosenholm J.M., Core-shell designs of photoluminescent nanodiamonds with porous silica coatings for bioimaging and drug delivery I: fabrication, *J. Mater. Chem. B*, **2013**, 1, 2358-2366.

Vul' A.Ya., Shenderova O.A., *Detonation Nanodiamonds, science and applications*, Pan Stanford Publishing, Singapore, **2014**.

W

Wagh P.B., Ingale S.V., Kumar R., Naina R.H., Kaushik T.C., Gupta S.C., Impact sensitivity of RDX and Viton compositions prepared by co-precipitation method, *Defence Sci. J.*, **2015**, 65, 4, 287-291.

Wang Y., Li X., Chen S., Ma X., Yu Z., Jin S., Li L., Chen Y., Preparation and characterization of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) with reduced sensitivity, *Materials*, **2017**, 10, 974-984.

Wei L., Zhang W., Lu H., Yang P., Immobilization of enzyme on detonation nanodiamond for highly efficient proteolysis, *Talanta*, **2010**, 80, 1298-1304.

Welz S., Gogotsi Y., McNallan M.J., Nucleation, growth, and graphitization of diamond nanocrystals during chlorination of carbides, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93, 7, 4207-4212.

Williams O.A., Hees J., Dieker C., Jäger W., Kirste L., Nebel C.E., Size-dependent reactivity of diamond nanoparticles, *ACS Nano*, **2010**, 4, 8, 4824-4830.

Wilson W.S., *RDX/Polyethylene wax compositions as pressed explosives*, Report MRL-R-722, AR-001-354, Department of Defence, **1978**.

Wilson W.S., *The influence of inert particulate material on the properties of RDX/Polyethylene wax compositions*, Report MRL-R-929, AR-003-911, Department of Defence, **1984**.

Y

Yang L.Y., Li H.Z., Liu J., Sun Z.Q., Tang S.S., Lei M., Dual yolk-shell structure of carbon of carbon and silica-coated silicon for high-performance lithium-ion batteries, *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 10908, 1-9.

Yang Z., Ding L., Wu P., Liu Y., Nie F., Huang F., Fabrication of RDX, HMX and CL-20 based microcapsules via in situ polymerization of melamine-formaldehyde resins with reduced sensitivity, *Chem. Eng. J.*, **2015**, 268, 60-66.

Yongxu Z., Dabin L., Chunxu L., Preparation and characterization of reticular nano-HMX, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2005**, 30, 6, 438-441.

Yoshikawa T., Zuerbig V., Gao F., Hoffmann R., Nebel C.E., Ambacher O., Lebedev V., Appropriate salt concentration of nanodiamond colloids for electrostatic self-assembly seeding of monosized individual diamond nanoparticles on silicon dioxide surfaces, *Langmuir*, **2015**, 31, 19, 5319-5325.

Z

Zerilli F.J., Jones H.D., Surface energy and the size of diamond crystals, *AIP Conf. Proc.*, **1996**, 370, 163-166.

Zhao X., Ma K., Jiao T., Xing R., Ma X., Hu J., Huang H., Zhang L., Yan X., Fabrication of hierarchical layer-by-layer assembled diamond-based core-shell nanocomposites as highly efficient dye absorbents for wastewater treatment, *Sci. Rep.*, **2017**, 7, 44076, 1-13.

Zou Q., Li Y.G., Zou L.H., Wang M.Z., Characterization of structures and surface states of the nanodiamond synthesized by detonation, *Mater. Charact.*, **2009**, 60, 1257-1262.

CHAPITRE II

Suspensions de nanodiamants –
Préparation de composites

Chapitre II : Suspensions de NDs – Préparation de composites

1. NDs synthétisés par détonation

A. Synthèse par détonation

Les nanodiamants entrant dans le cadre des travaux décrits ici sont synthétisés à l'ISL dans le laboratoire NS3E par détonation d'hexolite RDX/TNT (60/40) puis soumis à un cycle de purification avant leur utilisation. La procédure suivie a été décrite en détail par Pichot *et al.* (Pichot 2008). En résumé, une charge coulée-fondue d'hexolite est placée au centre d'une cuve de détonation de 9 m³ et initiée au moyen d'un détonateur et d'un relais constituant la chaîne pyrotechnique (Figure II-1). Une poche entourant la charge permet de refroidir rapidement les produits de détonation. Ainsi, la formation d'espèces carbonées de type sp² est limitée, de même que l'oxydation du carbone. La suie de détonation est ensuite collectée par rinçage des parois de la cuve à l'eau distillée. Les eaux de lavage sont récupérées et passées aux tamis dont les mailles de 800 µm pour l'un, puis de 80 µm pour le suivant retiennent les gros débris métalliques ou le plastique de la poche d'eau. Les impuretés métalliques restantes proviennent de l'érosion de la cuve ainsi que du détonateur. Un traitement à base d'un mélange d'acide nitrique HNO₃ (3/4 V) et d'acide chlorhydrique HCl (1/4 V) permet ensuite d'éliminer la majeure partie des impuretés minérales et métalliques (Fe₂O₃, SiO₂, TiO₂ principalement). Après cela, les NDs sont lavés à l'eau pour retrouver un pH proche de 5. Après séchage, un séjour à 400 °C sous flux d'air permet d'oxyder le carbone amorphe à la surface des NDs. Cette étape se fait par lots de 10 g pendant 84 h en remuant la poudre toutes les 12 h pour homogénéiser la surface. La suie initialement noire (carbone sp²) devient gris clair après ce traitement. La détonation de 1 kg d'hexolite produit à peu près 200 g de suie, dont 80 g de NDs récupérés après toutes les étapes de purification. À ce stade, 4% d'impuretés résiduelles persistent encore dans les NDs. La quantité d'impuretés peut être réduite à 2-3% en masse en préparant une suspension de NDs dans de l'eau déionisée à une concentration de 20 g.L⁻¹ soumise à 1 h de sollicitation ultrasonore avant centrifugation sous vide pendant 10 min. Pour des forces centrifuges comprises entre 5 000 et 20 000 g, la quantité de NDs récupérée après séchage du surnageant est

respectivement comprise entre 85 et 40% de la masse initiale. Bien que cette étape permette de s'affranchir de quelques impuretés résiduelles qui tombent au fond du tube pendant la centrifugation, il faut prendre en considération qu'elle s'accompagne forcément d'une perte de matière.



Figure II-1. Cuve de détonation de 9 m³ (photographie de gauche). À l'intérieur, une charge d'hexolite RDX/TNT 60/40 (250 g) est suspendue dans une poche d'eau.

B. Pureté, taille et chimie de surface des NDs

La nature des impuretés au sein des NDs est déterminée par analyse élémentaire (*ICP – Inductively Coupled Plasma, Annexe 1*). Les impuretés présentes après purification acide et thermique sont dissoutes dans un mélange d'acide nitrique HNO₃, d'acide phosphorique H₃PO₄ et d'eau déionisée. Les principaux éléments détectés, reportés par ordre d'importance dans le *Tableau II-1*, sont bien des éléments provenant du détonateur (étui en aluminium), de la cuve (fer) ou de la peinture dont celle-ci est enduite (oxyde de titane par exemple).

Tableau II-1. Analyse chimique des impuretés présentes dans les NDs (dissolution H₃PO₄ et HNO₃)

Élément détecté et longueur d'onde du photon émis	Teneur en élément détecté
Fer (Fe) – $\lambda = 238,204$ nm	13 890 ppm / 1,39% atomique
Aluminium (Al) – $\lambda = 294,401$ nm	12 140 ppm / 1,21% atomique
Silicium (Si) – $\lambda = 251,611$ nm	11 230 ppm / 1,12% atomique
Titane (Ti) – $\lambda = 334,940$ nm	4225 ppm / 0,42% atomique
Cuivre (Cu) – $\lambda = 324,752$ nm	351 ppm / 0,035% atomique
Cobalt (Co) – $\lambda = 228,616$ nm	42 ppm / 0,0042% atomique

Par microscopie électronique en transmission haute résolution (HR-TEM, *Annexe 1*), les plans cristallographiques (111) du diamant apparaissent séparés d'une distance de 0,206 nm (*Figure II-2*). La distribution en taille est réalisée à partir de ces images, révélant que la taille moyenne des particules de NDs est de 5,3 nm. De plus, la Diffraction des Rayons X (DRX, *Annexe 1*) sur poudre permet d'identifier les pics caractéristiques des NDs (*Figure II-3*). On trouve ainsi à 44° ($2\theta_B$) le pic correspondant au plan cristallographique (111). Les deux autres pics à $75,3^\circ$ ($2\theta_B$) et $91,5^\circ$ ($2\theta_B$) sont respectivement attribués aux plans cristallographiques (220) et (311) (*Sharkov 2014*).

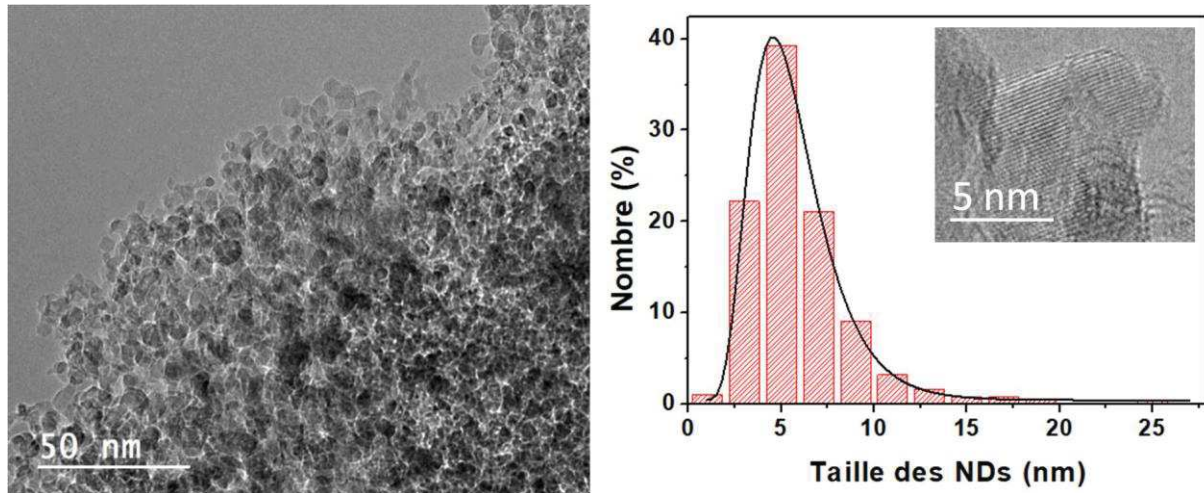


Figure II-2. Images HR-TEM d'une poudre de NDs purifiée et distribution en taille de particules réalisée à partir de ces clichés.

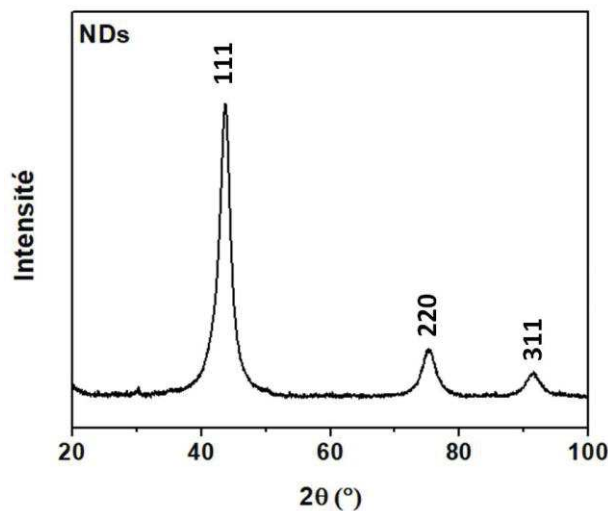


Figure II-3. Diffractogramme sur poudre des NDs purifiés pour une radiation $CuK_{\alpha 1}$.

La taille moyenne des cristallites de NDs est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) du pic de diffraction (111) du diamant à 44° ($2\theta_B$). Cette largeur de pic à mi-hauteur est mesurée (= 2,07°) puis intégrée dans l'équation de Scherrer :

$$d = \frac{\lambda}{FWHM \cdot \cos \theta_B}$$

où d correspond au diamètre de la particule (en Angström), λ est la longueur d'onde de la cathode métallique ($\lambda_{CuK_{\alpha 1}} = 1,54 \text{ \AA}$), FWHM est la largeur de pic à mi-hauteur (en radians) et θ_B est l'angle de Bragg ($\theta_B = 22^\circ$). Ainsi, une taille moyenne de 4,6 nm est calculée. Les valeurs obtenues à partir des images TEM et par diffraction des rayons X étant très proches, la taille moyenne des NDs peut donc être fixée avec certitude à 5 nm.

Pour finir, la chimie de surface des NDs est étudiée grâce à la Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide (RMN, *Annexe 1*). Les fonctions de surface sont identifiées grâce à cette méthode. En considérant que certains carbones au sein du ND sont hydrogénés (CH, CH₂, C-OH) les spectres sont enregistrés en polarisation croisée $^1H \rightarrow ^{13}C$ (*Figure II-4*). Sur le spectre RMN ^{13}C du ND, un pic très intense se distingue nettement à un déplacement chimique de 38 ppm. Il correspond à la liaison C-C en configuration sp³. L'épaule observé à $\delta = 53$ ppm provient des groupements CH et CH₂. Le signal émergent à un déplacement chimique compris entre 72 et 74 ppm est attribué au C-OH, tandis que celui à $\delta = 97$ ppm peut être assigné à une liaison C-O-C (éther) ou O-R (ester). Le pic de faible intensité à $\delta = 160$ ppm est caractéristique d'une liaison C=O et les quelques pics émergent du bruit de fond entre 150 et 200 ppm sont attribués aux carbones aromatiques (*Dubois 2011*). La présence de ces nombreuses liaisons oxygénées à la surface du ND atteste de la bonne efficacité du traitement d'oxydation employé.

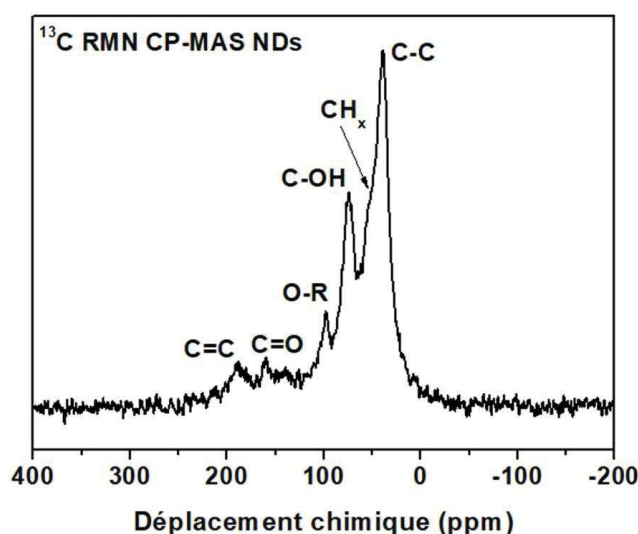


Figure II-4. RMN CP-MAS ^{13}C d'une poudre de NDs purifiée.

2. Préparation d'une suspension de NDs

A. Choix du solvant

Des suspensions de NDs dans des solvants organiques sont ensuite préparées. En effet, le procédé Spray Flash Evaporation (SFE) – qui sera utilisé dans la suite de cette étude – exige de disposer d'une suspension stable de NDs dans un solvant compatible avec une évaporation flash (Risse 2012). Le solvant doit présenter les caractéristiques suivantes : température d'ébullition et enthalpie de vaporisation faibles, associées à une capacité calorifique la plus élevée possible. Dans ce but, des NDs sont dispersés dans divers solvants répondant à ces conditions tels que l'acétone, l'acétate de méthyle et le méthyl *tertio*-butyl éther (MTBE) (Tableau II-2).

Tableau II-2. Quelques propriétés thermodynamiques (à 25 °C) de l'acétone, de l'acétate de méthyle et du méthyl *tertio*-butyl éther (MTBE).

Solvant	Température d'ébullition (°C)	Enthalpie de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H_{25^\circ\text{C}}$ (kJ.mol ⁻¹)	Capacité calorifique $C_{p,125^\circ\text{C}}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Acétone	56,2	29,1	119,95
Acétate de méthyle	56,9	30,32	132,62
MTBE	55,2	27,94	170,38

Les NDs sont introduits dans le solvant à concentration de 2 g.L⁻¹ – afin d'avoir une concentration suffisante pour les analyses et pour envisager la préparation ultérieure de composites – puis dispersés dans ce milieu par sollicitation ultrasonore (bain ultrasons, 120 W, 35 kHz) pendant 30 min, 1 h ou 2 h. Pour les besoins de la présente étude, l'utilisation d'un bain à ultrasons pendant une période prolongée est privilégiée à la sonotrode afin d'éviter l'introduction d'impuretés provenant de la sonde dans le milieu. La suspension repose pendant 12 à 72 h. À intervalles de temps réguliers, l'évolution de la taille des agrégats de NDs est vérifiée par Diffusion Quasi-Élastique de la Lumière (DQEL, plus souvent connue sous le nom DLS pour *Dynamic Light Scattering*, Annexe 1). Cette technique permet d'évaluer la taille des particules en fonction de la manière dont elles diffusent une lumière incidente et de la vitesse à laquelle elles se déplacent par mouvement Brownien. Après sédimentation, le surnageant est prélevé et analysé. Les tailles de particules mesurées, ainsi que le potentiel de surface de ces dernières, sont représentées dans la Figure II-5. Le

potentiel de surface est déterminé sur le même appareil en appliquant un champ électrique entre deux électrodes dans une cellule fermée (mesure de potentiel zêta, *Annexe 1*).

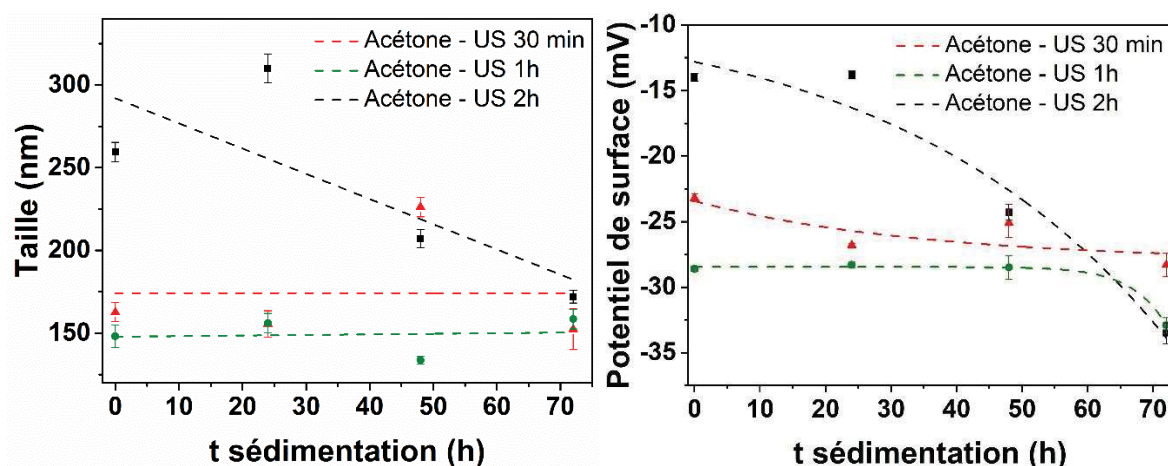


Figure II-5. Taille (à gauche) et potentiel de surface (à droite) des NDs dispersés dans l'acétone (2 g.L^{-1}). Les suspensions sont soumises à différents temps de sollicitation ultrasonore (30 min, 1h, 2h) et temps de sédimentation (jusqu'à 72h). Les courbes en tirets sont uniquement présentes en tant que guide pour les yeux.

À partir des courbes de la *Figure II-5*, il apparaît que pour des temps de sollicitation ultrasonore de 30 min ou 1 h, les agrégats de NDs dispersés dans l'acétone maintiennent une taille de 150 nm pendant une durée de 72 h au moins. L'échantillon soumis à 2 h d'ultrasons est bien moins stable sur la même période de temps. Par ailleurs, le potentiel de surface de ces agrégats est de -30 mV en moyenne lorsqu'ils sont dispersés pendant 1 h, alors qu'il est de seulement -25 mV après 30 min d'ultrasons. Or, plus le potentiel de surface est important, plus la stabilité colloïdale des particules est assurée par une bonne répulsion électrostatique (*Hierrezuelo 2010*). Ainsi, pour des temps identiques de sollicitation ultrasonore préalable, les suspensions dans l'acétone restent stables pendant au moins 72 h, alors que dans les autres cas l'agrégation/sédimentation s'opère déjà après quelques heures.

La DQEL révèle des agrégats de NDs de 150 nm en moyenne dans l'acétone, alors qu'ils mesurent 300 nm au minimum dans les autres solvants testés. Ces tests sont toujours réalisés dans les mêmes conditions : 30 min, 1 h ou 2 h de sollicitation ultrasonore suivi d'une période de sédimentation d'au moins 72 h. À ceci s'ajoute que le potentiel de surface des NDs est très important dans l'acétone (-30 mV) contre seulement -10 mV dans l'acétate de méthyle et -3 mV dans le MTBE.

C'est donc l'acétone qui est finalement retenu comme le solvant le plus approprié pour une utilisation dans le procédé SFE. Par la suite, la suspension de NDs est donc soumise aux ultrasons pendant 1 h suivi d'une sédimentation de 12 h au maximum. La sédimentation est limitée à 12 h afin

de conserver un maximum de NDs dans le surnageant. En effet, pour chaque temps de sédimentation déterminé précédemment, le surnageant est prélevé, séché et pesé. Dans les conditions choisies (1 h d’ultrasons et 12 h de sédimentation), 85 % en masse des NDs se trouvent encore dans le surnageant.

B. Suspension de NDs dans l’acétone – Optimisation

Parmi les milieux organiques compatibles avec le procédé SFE évalués, l’acétone est donc le solvant qui assure la meilleure dispersion et stabilité des NDs. Dans le but de diminuer encore la taille des agrégats présents en suspension, le surnageant est récupéré après les 12 h de sédimentation et immédiatement centrifugé sous vide. Des tubes Quick Seal de la marque Beckman Coulter sont utilisés car ils sont résistants à l’acétone. Afin d’optimiser les conditions appliquées, différents temps et forces de centrifugation sont expérimentés. Les suspensions sont centrifugées pendant 5 ou 20 min sous des forces centrifuges allant de 10 000 à 80 000 g. Le surnageant est prélevé et analysé immédiatement à la fin de la centrifugation. À partir de 20 000 g, les agrégats résiduels dans le surnageant mesurent 40 nm environ et leur potentiel de surface est de -40 mV en moyenne (Figure II-6).

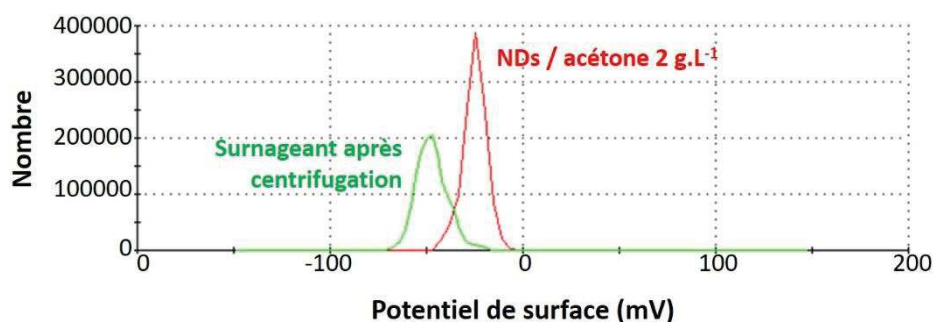


Figure II-6. Potentiel de surface de NDs dispersés dans l’acétone (2 g.L⁻¹) et après centrifugation à 30 000 g pendant 5 min.

L’évolution de la taille et du potentiel de surface des agrégats de NDs dans la suspension est suivie par DQEL et reportée dans la Figure II-7. L’augmentation du potentiel de surface est liée à la diminution en taille des agrégats.

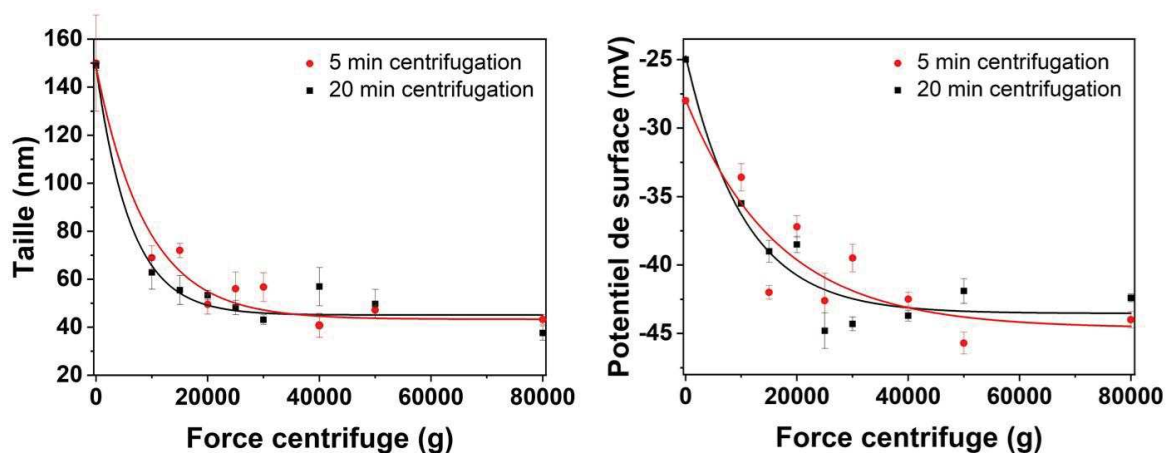


Figure II-7. Taille (à gauche) et potentiel de surface (à droite) des NDs dispersés dans l'acétone (2 g.L^{-1}). Après 1 h de sollicitation ultrasonore et 12 h de sédimentation, la suspension est centrifugée en faisant varier la durée et la force appliquée.

Afin de contrôler l'état de dispersion des nanodiamants dans les suspensions, une goutte de surnageant est prélevée pour chaque suspension centrifugée, puis déposée sur un support en mica. Le dépôt de NDs est ensuite observé en Microscopie à Force Atomique (AFM, *Annexe 1*). Les images obtenues par AFM exposées dans la *Figure II-8* rendent compte de l'état d'agrégation des nanodiamants. Tout d'abord, plus la centrifugation est forte, moins le dépôt de NDs est dense. Une centrifugation de 5 min à 30 000 g mène à des agrégats résiduels de 20 à 40 nm de diamètre. Quelques nanodiamants unitaires de 5 nm peuvent également être observés. Seule une centrifugation à 80 000 g permet d'observer uniquement des particules élémentaires.

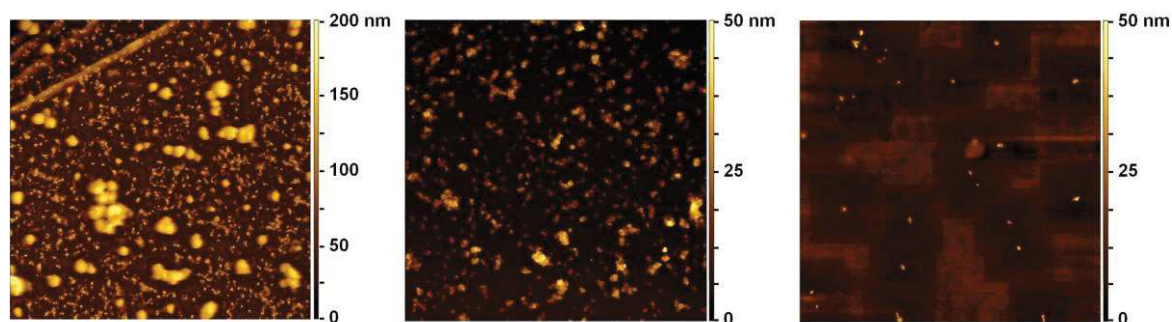


Figure II-8. Images AFM d'une suspension « mère » de NDs à 2 g.L^{-1} dans l'acétone (dilution 1:10, à gauche), et d'une goutte de surnageant après ultracentrifugation à 30 000 g (au centre) et à 80 000 g (à droite).

Pour une force centrifuge appliquée supérieure à 50 000 g, la quantité résiduelle de NDs dans le surnageant est insuffisante pour pouvoir déterminer correctement la masse par séchage et pesée. En revanche, les images AFM peuvent permettre d'estimer la concentration en NDs dans le

surnageant. La surface mesurée est connue, tout comme le volume de la goutte déposée. Le comptage du nombre de particules permet par extrapolation de déduire la densité du dépôt et de remonter au nombre de particules par unité de volume.

À partir de 40 000 g, la diminution en taille des agrégats et l'augmentation de leur potentiel de surface deviennent infimes tandis que la perte en NDs est très importante après centrifugation (*Figure II-7*). Il n'y a donc aucun gain significatif à centrifuger les suspensions au-delà de 30 000 à 40 000 g.

En résumé, les suspensions stables de NDs sont donc préparées de la manière suivante :

- Les NDs sont introduits dans l'acétone à une concentration de 2 g.L⁻¹ et ensuite soumis à
- 1 h de sollicitation ultrasonore (bain à ultrasons),
- 12 h de sédimentation,
- Centrifugation sous vide pendant 5 min à une force centrifuge de 30 000 g.

Ces conditions fournissent des suspensions stables, riches en NDs (80% en masse des NDs initialement introduits) et majoritairement constituées d'agrégats de 20 à 40 nm. La présence d'agrégats mesurant entre 100 et 150 nm peut toutefois être observée. Le potentiel de surface des particules est compris entre -35 et -40 mV.

La désagrégation est facilitée par le cycle de purification appliqué auparavant (traitement en solution acide et oxydation thermique sous flux d'air). Les impuretés métalliques sous forme ionique générant des interactions électrostatiques, ainsi que la gangue de carbone amorphe contribuent fortement à l'état d'agrégation des NDs dans les suies récupérées. Leur élimination est donc favorable à une bonne dispersion des NDs dans un solvant. De plus, grâce à l'oxydation sous air et les nombreuses fonctions oxygénées qu'elle génère, les NDs ont un potentiel de surface important qui assure leur excellente stabilité colloïdale par répulsion électrostatique entre particules.

Toutefois, il est difficile d'abaisser encore davantage la taille des agrégats de particules en suspension par cette procédure en raison des liaisons covalentes graphitiques qui subsistent entre les NDs au sein d'un agrégat. Quelques tests sont réalisés dans ce but, sans grand succès. Tout d'abord, la poudre de NDs est oxydée sous flux d'air pendant une période plus longue (12 h supplémentaires) ou à température plus élevée (450 °C). Les particules ne sont pas davantage désagrégées, mais il est fortement probable que l'oxydation soit favorisée dans ces conditions. Deux protocoles reportés dans la littérature sont également expérimentés, sans résultat probant pour la désagrégation des NDs fabriqués à l'ISL :

- Stehlik *et al.* : oxydation des NDs sous air à 450°C pendant 30 min, puis préparation d'une suspension dans l'eau à 10 g.L⁻¹ soumise pendant 1 h aux ultrasons (sonde 200 W) avant centrifugation à 13 000 g pendant 1 h (Stehlik 2015).
- Dideikin *et al.* : oxydation des NDs sous air à 450 °C pendant 1 h, puis dispersion dans l'eau au moyen d'une sonde à ultrasons (22 kHz, 300 W) pendant 15 min et ensuite centrifugation à 18 000 g pendant 40 min (Dideikin 2017).

Le potentiel de surface élevé des particules permet une stabilité exemplaire de la suspension. Les composites ND-RDX peuvent être préparés sans risque d'agrégation de la suspension pendant toute la durée de l'opération. Toutefois, la suspension de NDs étant soumise à une pression de 40 bars dans le procédé SFE, sa stabilité sous pression a été vérifiée. Un réservoir contenant une suspension de NDs (2 g.L⁻¹) dans l'acétone est mis sous pression (40 bars) pendant toute une nuit. Les courbes de DQEL montrent que la taille des particules est préservée, la suspension est restée parfaitement stable dans ces conditions (Figure II-9).

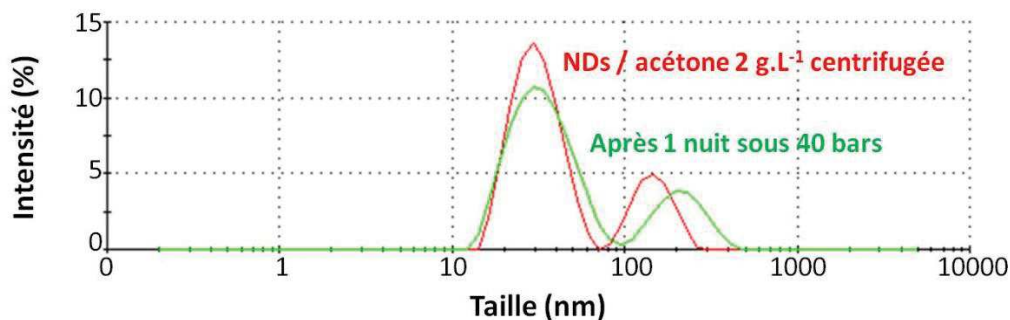


Figure II-9. Taille des NDs dispersés dans l'acétone (2 g.L⁻¹) après centrifugation à 30 000 g pendant 5 min et après un séjour d'une nuit dans un réservoir sous pression (40 bars).

Les suspensions ainsi préparées dans l'acétone répondent à toutes les exigences (nature du solvant, stabilité et taille des particules) pour une introduction dans le procédé SFE et l'élaboration d'un composite à base de NDs. Elles sont aussi parfaitement adaptées à une cristallisation lente par évaporation contrôlée de l'acétone. En effet, la majorité des matériaux énergétiques sont parfaitement solubles dans l'acétone, une suspension de NDs dans ce solvant est donc une base parfaite pour la cristallisation de composites du type ND-explosif. Les composites élaborés dans le cadre de cette thèse sont principalement faits avec du RDX. Le RDX est choisi car les travaux nécessitent un explosif connu servant de matériau de référence dont la cristallisation est parfaitement maîtrisée au laboratoire. L'effet de l'introduction des NDs sur la morphologie finale du composite, son seuil de sensibilité vis-à-vis de stimuli externes et sa réactivité (vitesse de détonation) sera ensuite analysée par comparaison avec l'explosif pur.

3. Préparation de composites à base de NDs et de RDX

Les composites à base de NDs et de RDX, notés ND-RDX, sont préparés par trois méthodes différentes : le procédé Spray Flash Evaporation, la cristallisation par évaporation contrôlée du solvant et le mélange physique. L'objectif est de comparer la morphologie des composites ND-RDX obtenus selon la méthode de préparation. Pour cela il faut d'abord collecter des informations sur la manière dont les NDs initient la croissance et la cristallisation du RDX. Les composites sont préparés avec un gradient de teneur en NDs, dans l'intention de caractériser l'influence de l'introduction de NDs sur la morphologie finale. La synthèse d'un explosif structuré à l'échelle nanométrique promet des avantages cruciaux pour une manipulation plus sûre, avec des produits combinant désensibilisation et performance élevée.

Les méthodes de préparation sont donc choisies en considérant les aspects suivants :

- La sensibilité de l'explosif pouvant être modulée en fonction de la teneur en additif non-énergétique, les NDs sont introduits en quantités variables.
- Plus l'additif est dispersé de manière homogène à travers le matériau, plus son effet désensibilisant sera efficace. La structuration du matériau sous forme de particules cœur-coquilles (ND = cœur / RDX = coquille) via le procédé SFE par exemple présenterait cet avantage.
- L'intérêt d'une nanoparticule réside dans l'augmentation aussi bien du rapport atomes de surface / atomes de cœur que de la surface spécifique (= augmentation de la réactivité). L'introduction de NDs permet notamment d'agrandir la surface d'échange entre l'additif et l'explosif ce qui renforcerait encore plus l'effet désensibilisant.

A. Cristallisation ultrarapide par le procédé Spray Flash Evaporation (SFE)

Le procédé SFE a été développé au sein du laboratoire NS3E (*Risse 2012, Spitzer 2014*). Ce procédé breveté se base sur la cristallisation ultrarapide d'un composé par évaporation flash du solvant dans lequel il était dissous. L'intérêt de cette technique repose sur la versatilité des composés purs ou multi-constituants qui peuvent être cristallisés. Grâce à ce procédé, *Spitzer et al.* ont réussi à préparer des micro- ou nano-cocristaux à base de caféine/acide oxalique, caféine/acide glutarique, TNT/Cl-20 et HMX/Cl-20 (*Spitzer 2014*). Une poudre propulsive peut être élaborée en incorporant directement le liant, le plastifiant et la charge énergétique *in situ* dans le procédé

(Le Brize 2017). Dans une autre étude, le taux de nucléation et la croissance de particules de RDX cristallisées sont limités en introduisant de la PVP (polyvinylpyrrolidone) ou du PEG (polyéthylène glycol) (Pessina 2016).

Dans un travail particulièrement intéressant, une structure cœur-coquille à base de TNT et de RDX est élaborée par SFE. La nature du cœur (RDX) et de la coquille (TNT) au sein de particules mesurant une centaine de nanomètres est mise en évidence par spectroscopie Raman haute résolution grâce à une collaboration entre le laboratoire NS3E et l'Université de Léna (Deckert-Gaudig 2017). C'est donc tout naturellement que le procédé SFE est apparu comme une méthode pertinente pour la préparation de composites cœur-coquille à base de NDs et d'explosifs.

Les premières cristallisations effectuées dans le cadre de ce projet se concentrent sur la production de nanoparticules de RDX pur, afin de disposer d'un matériau témoin.

Ensuite, les compositions ND-RDX sont préparées. La première étape consiste à faire une suspension de NDs dans l'acétone comme décrit précédemment, puis d'y ajouter le matériau énergétique, ici du RDX à 2 % en masse par rapport à l'acétone. Les proportions relatives de ND / RDX sont étalonnées (1/99 ; 5/95 ; 10/90, 20/80 ; 40/60 ; 60/40 ; 90/10 en % massiques) afin de pouvoir relier la morphologie structurale et le comportement énergétique du matériau final au gradient de teneur en NDs. Après dissolution complète de l'explosif dans l'acétone, le mélange est introduit dans un réservoir sous pression (Figure II-10). La suspension est soumise à une température de 160 °C et une pression de 40 bars. Une buse à cône creux en rubis avec un orifice de 80 µm obtenue auprès de l'entreprise Brumstyl permet la brumisation de la suspension dans une enceinte fermée sous vide (≤ 10 mbars) avec un débit de 12 mL.min⁻¹. Juste avant la buse, un filtre de porosité 5 µm permet de récupérer les éventuelles impuretés ou gros agrégats de NDs avant la cristallisation du composite dans la chambre sous vide. Le produit, une fine poudre sèche, est récupéré dans un filtre de porosité 10 µm intégré au système.

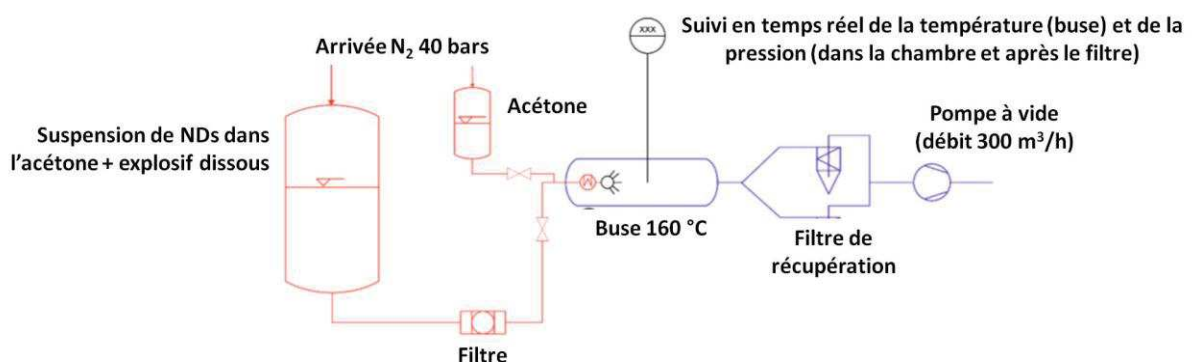


Figure II-10. Schéma du procédé SFE. En rouge : système sous pression, en bleu : système sous vide.

Une installation de nanocristallisation par SFE dédiée à ces travaux a été entièrement montée en début de thèse, en prenant grand soin d'y ajouter de petites adaptations fonctionnelles (*Figure II-11*). Par exemple, la buse de brumisation est légèrement modifiée (ajout d'une petite rondelle métallique pour remplacer une pièce en silicone) afin d'assurer un flux d'acétone continu. Une arrivée de gaz (N_2) dans la direction du spray en sortie de buse évite la cristallisation du produit sur l'orifice et donc l'obturation de celui-ci au cours de l'expérience.

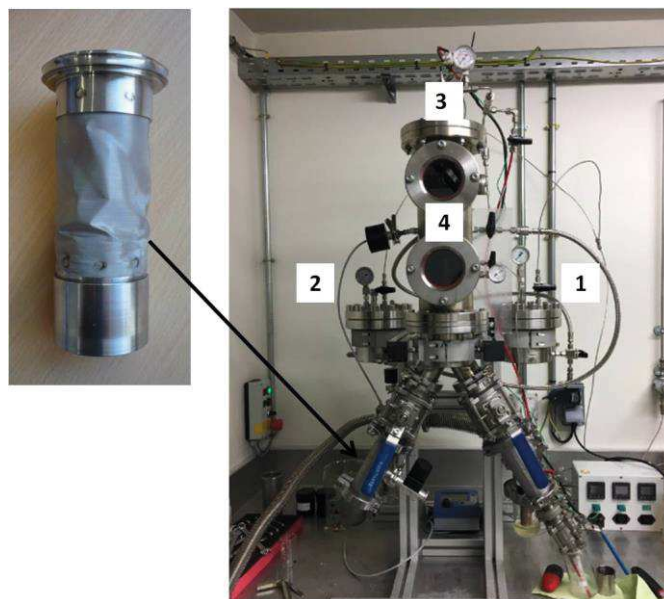


Figure II-11. Photo du montage SFE utilisé dans le cadre de ces travaux. 1 : réservoir contenant de l'acétone pour l'étape de stabilisation de la température ainsi que pour refroidir et nettoyer le système en fin d'expérience, 2 : réservoir contenant la suspension de NDs et l'explosif dissous, 3 : système d'injection, 4 : chambre sous vide. À gauche, le filtre servant à la récupération des poudres de RDX ou de ND-RDX après cristallisation dans la chambre.

La température d'ébullition d'un liquide augmente avec la pression. La pression imposée dans le procédé SFE permet donc de chauffer le solvant (ici l'acétone) largement au-delà de la température d'ébullition qu'il avait à pression atmosphérique. L'injection du solvant sous pression dans une chambre sous vide entraîne l'évaporation quasi instantanée (flash) du solvant et la cristallisation immédiate du composé qui y était dissous. L'énergie thermique qui était stockée par le liquide est violemment libérée et aussitôt convertie en chaleur latente lorsque ce dernier subit une chute de pression brutale (*Risse 2012, Pessina 2016, Berthe 2018*). L'évaporation du solvant génère des bulles au sein des gouttes et consomme la chaleur latente, refroidissant ainsi le milieu environnant. En d'autres termes, l'énergie nécessaire à l'évaporation du solvant provient de la chaleur latente, on parle d'évaporation adiabatique (*Figure II-12*).

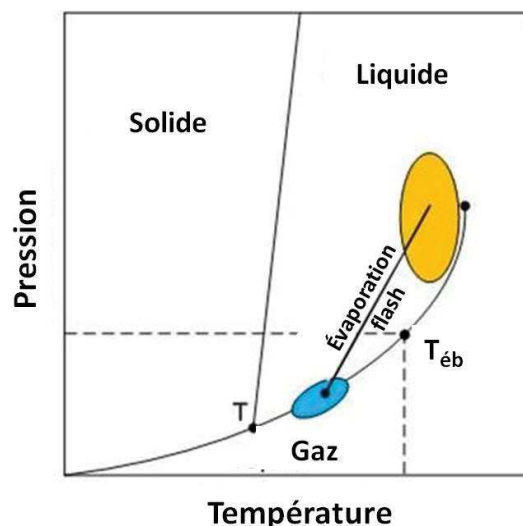


Figure II-12. Représentation schématique de l'évaporation adiabatique d'un solvant en déséquilibre thermodynamique.

C'est la finesse des gouttes créées par brumisation qui décide de la taille nanométrique ou submicronique des particules obtenues. Le spray se disperse encore davantage lorsque la bulle dépasse une certaine taille critique et fait éclater les gouttes primaires en microgouttelettes (Figure II-13).

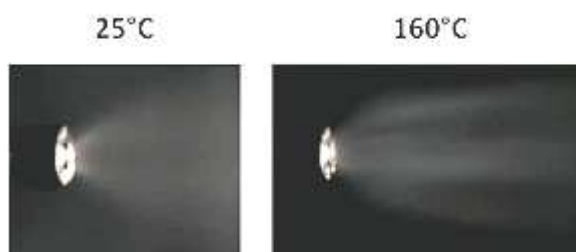


Figure II-13. Photographies d'un spray d'acétone à 25 °C et à 160 °C sous vide dans un procédé SFE avec une buse de 80 µm.

La taille et la vitesse des gouttes dans un spray peuvent être mesurées par interférométrie phase Doppler (Saw 2008, Berthe 2018) (Annexe 1). Cette méthode, qui repose sur le principe de diffusion de la lumière, évalue non seulement la vitesse (ses trois composantes x, y et z) mais aussi le diamètre de particules sphériques, contrairement à la vélocimétrie Doppler qui ne mesure que la vitesse. L'interférométrie est souvent utilisée pour caractériser la dynamique d'un fluide ou de particules dispersées dans ce dernier. La caractérisation est non intrusive avec une résolution temporelle et spatiale excellente.

La caractérisation par interférométrie phase Doppler révèle que les gouttelettes d'acétone dans le SFE ont une taille moyenne de $11\ \mu\text{m}$ et se déplacent à la vitesse de $7\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, tandis que sous conditions flash le spray est encore subdivisé en microgouttelettes mesurant entre 1 et $2\ \mu\text{m}$ seulement, leur vitesse étant de $20\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ environ (Figure II-14). Comme en attestent les photographies (Figure II-13), l'aspect du spray se trouve fortement modifié dans ces conditions.

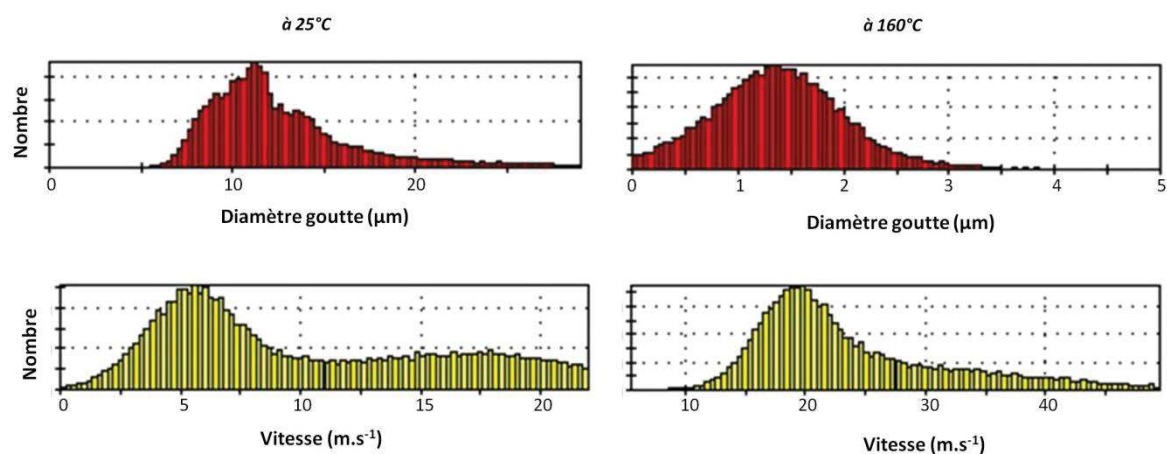


Figure II-14. Interférométrie phase Doppler d'un spray d'acétone pendant une brumisation dans le procédé SFE à $25\ ^\circ\text{C}$ et sous conditions d'évaporation flash à $160\ ^\circ\text{C}$.

Chaque goutte peut être comparée à un mini-réacteur avec des conditions thermodynamiques spécifiques. L'évaporation du solvant entraîne une augmentation de la concentration en soluté dans la goutte ; on parle de solution sursaturée par rapport à l'équilibre chimique. Au-delà d'un certain degré de sursaturation, la cristallisation est initiée : des germes de nucléation se forment en solution et s'accroissent. La température influence la solubilité du composé autant que sa métastabilité dans le solvant. *Grosso modo*, la métastabilité correspond à la zone où il y a sursaturation sans que la nucléation s'amorce. Entre le moment où la sursaturation est atteinte et l'initiation de la nucléation il y a en effet un délai variable. Les particules obtenues sont d'autant plus petites que le degré de sursaturation initiant la cristallisation est atteint rapidement. Ceci peut se faire en réduisant au maximum la taille du réacteur destiné à la cristallisation. Qiu *et al.* montrent que la taille des gouttes d'acétone exerce effectivement une influence sur la taille des cristaux de RDX formés (Qiu 2015). Des gouttes de $50\ \mu\text{m}$ environ mènent à des particules de taille comprise entre $200\ \text{nm}$ et $1\ \mu\text{m}$, alors que des particules mesurant seulement 100 à $500\ \text{nm}$ sont obtenues à partir de gouttes de $7\ \mu\text{m}$. Il faut toutefois noter que 1) cette étude applique la méthode du *spray drying*, 2) dans ce cas les gouttes sont plus grosses que pour le SFE et 3) la croissance des particules est limitée par la présence d'un liant.

Du procédé de cristallisation par SFE il faut retenir qu'il autorise une grande versatilité quant à la nature des composés cristallisés, qu'il permet de structurer ceux-ci à l'échelle nanométrique et que la cinétique de cristallisation qui entre en jeu est extrêmement rapide.

Logiquement l'idée de comparer les matériaux ainsi obtenus à des homologues ayant suivi une cinétique de cristallisation plus lente devient intéressante.

B. Cristallisation lente par évaporation contrôlée du solvant

Dans le cas de l'évaporation lente, les ratios ND/RDX/acétone restent identiques avec une teneur de 10 à 90% en masse de NDs et une concentration à 2% en masse d'explosif dans le solvant. Le RDX est ajouté à la suspension de NDs sous agitation vigoureuse (800 rpm) pendant 2 h, puis le produit est séché à l'étuve pendant 24 h à 40 °C. Cette technique de préparation est choisie en raison de sa cinétique de cristallisation plus lente que dans le cas du procédé SFE afin de mieux comprendre les paramètres clés de la cristallisation. Les clartés acquises devraient permettre d'optimiser le procédé de cristallisation et d'aboutir à une structure finement contrôlée de type cœur-coquille.

C. Mélange physique

En ce qui concerne le mélange physique, les ratios ND/RDX sont conservés (10/90 à 90/10). Dans un mortier en céramique, les NDs sous forme de poudre sèche sont ajoutés à du RDX (300 nm) préparé par SFE. Les deux constituants sont ensuite broyés par mouvements circulaires doux au moyen d'un pilon pendant environ 10 min. Si le procédé SFE mène selon toute vraisemblance à des particules cœur-coquille (ND = cœur, RDX = coquille), on suppose que le mélange physique de son côté permet d'obtenir des cristaux de RDX enrobés de NDs. Pouvoir évaluer les propriétés de cette morphologie inversée et comparer les deux types de composés entre eux apportera plus de clarté sur la structuration, voire son éventuel intérêt supplémentaire en terme de propriétés.

4. Caractérisation de l'explosif témoin (nano-RDX) et des composites énergétiques (ND-RDX)

A. Difficultés de caractérisation : exemple du nano-RDX

Les matériaux énergétiques étant sensibles aux irradiations électroniques, une attention particulière est accordée à l'optimisation de la technique de dépôt préalable afin de limiter au maximum l'altération du matériau lors de l'observation (*Figure II-15*). La métallisation de l'échantillon avant observation au microscope électronique à balayage (MEB, *Annexe 1*) est indispensable ; l'explosif non métallisé fond immédiatement car les charges générées par le faisceau électronique incident ne peuvent pas être dissipées. Le type de support utilisé pour déposer la poudre est également source de problème. En effet, la résine à la surface des films adhésifs de carbone dissout partiellement le RDX. Des techniques d'imageries non-destructives telles que la cryo-microscopie électronique ou le MEB à intensité réduite du faisceau (10 kV plutôt que 15 kV) ont été testées pour visualiser les particules, mais malheureusement sans succès. La méthode la plus adéquate finalement trouvée consiste à déposer quelques grains de poudre entre deux plaquettes de verre, qu'il faut ensuite frictionner doucement l'une contre l'autre, à la main, afin de désagréger les plus gros amas. Les particules à la surface de l'une des plaquettes sont ensuite métallisées à l'or avant leur observation par MEB. Une technique alternative se sert d'une grille TEM ou d'un film de carbone conducteur avec une couche de 1 μm d'aluminium à la surface du support.

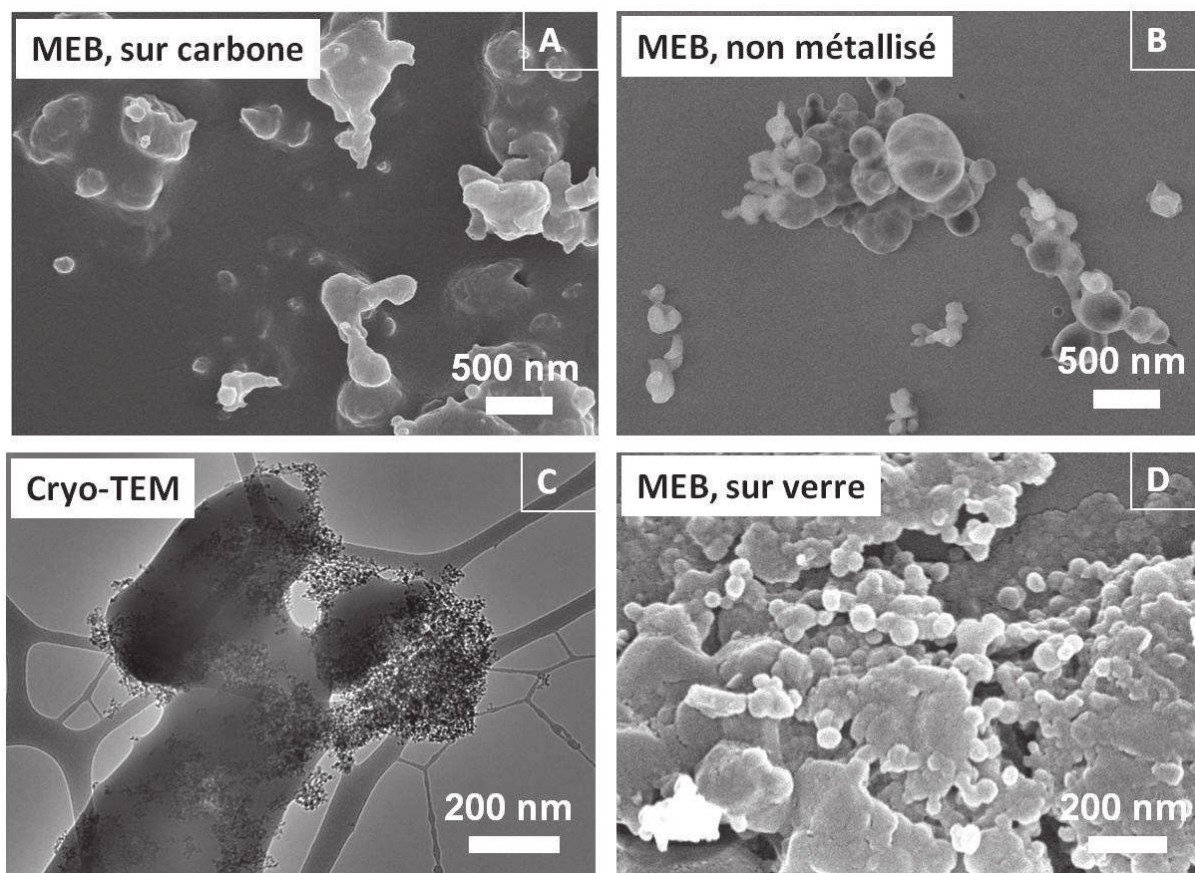


Figure II-15 Clichés MEB (15 kV) ou TEM (200 kV) de nano-RDX.

A : Poudre déposée sur un film de carbone adhésif. La résine en surface dissout le RDX.

B : Une plaquette de verre métallisée sert de support à un dépôt de RDX non métallisé. Exposé au faisceau électronique, le RDX fond immédiatement.

C : Image en microscopie à transmission cryogénique (Cryo-TEM). Une goutte de RDX en suspension dans l'isopropanol est déposée sur une grille en cuivre et gelée par azote liquide. Toute l'observation se fait sous azote liquide. Le RDX est en partie dissous et recristallisé.

D : Poudre de RDX frictionnée entre deux plaquettes de verre, puis métallisée. Aucune dégradation visible du matériau n'a lieu pendant l'observation.

Il est indispensable de vérifier ensuite par deux techniques de caractérisation différentes que les tailles des particules de RDX mesurées correspondent bien entre elles. Aussi les distributions en taille sont déterminées à partir des clichés MEB et des images AFM (Figure II-16). Les valeurs des tailles moyennes obtenues sont très proches : 83 ± 1 nm pour le MEB et 70 ± 1 nm pour l'AFM. En tenant compte des erreurs liées aux méthodes de mesure, c'est-à-dire la couche de métallisation d'environ 8 nm dans le cas du MEB et le rayon de courbure des pointes AFM induisant une erreur d'à peu près 2 nm (Canet-Ferrer 2014), il est possible d'affirmer que les valeurs sont similaires et que la technique de dépôt est adaptée au MEB sans « fausser » le résultat. Les composites ND-RDX

préparés par la suite seront de ce fait analysés par MEB de la même manière. Néanmoins, la stabilité d'un matériau énergétique sous faisceau électronique reste un défi considérable. La métallisation obligatoire de la surface devient un obstacle très important lorsqu'il s'agit d'observer des matériaux finement structurés à l'échelle nanométrique.

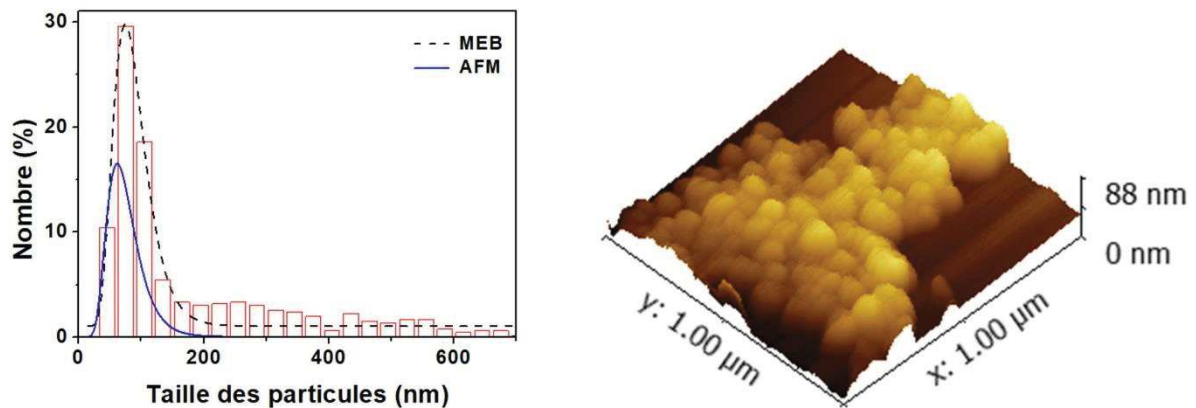


Figure II-16. À gauche, distribution en taille des particules de nano-RDX mesurées à partir des clichés MEB (en noir) et des clichés AFM (en bleu). À droite, représentation 3D d'une image AFM de nano-RDX.

Or les matériaux composites étudiés dans le présent projet nécessitent dans un premier temps un moyen fiable pouvant attester de la présence des deux constituants et indiquer les ratios effectifs ND/RDX après synthèse. Par la suite, des caractérisations supplémentaires comme la spectrométrie photo-électronique X (XPS) permettront de confirmer ou infirmer l'hypothèse d'une structure de type cœur-coquille. La différenciation chimique et mécanique du cœur et de la coquille finiront par révéler la topologie de chaque constituant.

B. Caractérisation des composites ND-RDX – Mise en évidence de la présence des deux constituants

Les techniques de caractérisation usuelles (analyse thermo-gravimétrique, spectroscopie infrarouge, microscopie électronique) confirment clairement la présence conjointe des NDs et du RDX au sein des échantillons.

Bien que la teneur en NDs varie de manière considérable (entre 1 et 90 % en masse) dans les différents composites, aucune influence sur la température de dégradation du RDX n'est observée au cours des analyses thermo-gravimétriques (ATG, *Annexe 1*). Maintenu à 205,5 °C environ (*Miller 2001*), la température de fusion atteste de la bonne stabilité thermique des composites

(Figure II-17). Mais le résultat le plus important des courbes d'ATG réside dans le fait que les proportions massiques de NDs et de RDX initialement introduites sont effectivement retrouvées dans le matériau final, et ceci pour tous les composites. Quelle que soit la méthode employée aucune perte de l'un ou l'autre des constituants au cours de la préparation n'a été constatée.

La fusion du RDX étant rapidement suivie par sa décomposition (213°C), il eut été intéressant de réussir à séparer davantage les deux phénomènes via l'introduction d'un composé jouant le rôle de drain thermique. Un explosif dont les températures de fusion et de décomposition sont très différentes est facile à mettre en forme par la technique coulée-fondue sans craindre une décomposition (détonation) accidentelle. L'introduction de NDs ne permet donc pas de diminuer le risque d'initiation lors de la mise en forme de l'explosif à l'état fondu. Aucune tendance de la sorte n'est observée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) non plus.

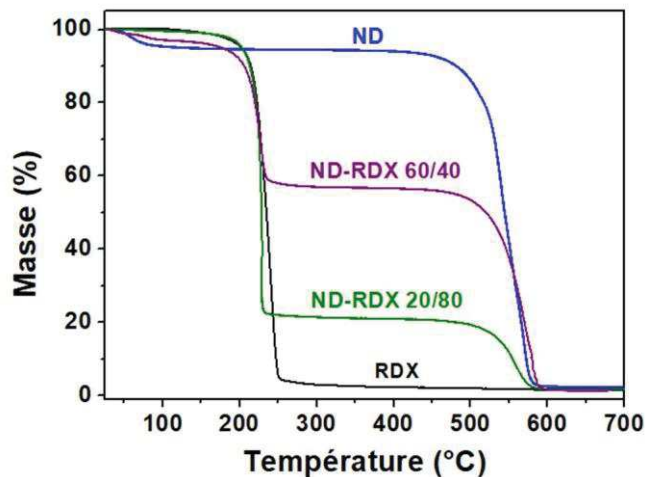


Figure II-17. Courbes d'ATG représentant la masse résiduelle en fonction de la température des NDs purs, du RDX initial et des composites ND-RDX préparés par SFE avec des proportions massiques 20/80 et 60/40.

La préservation de la structure cristalline est certifiée par la diffraction des rayons X (DRX, voir Annexe 1) sur poudre, et ceci quelle que soit la quantité de NDs introduite. Le diagramme de diffraction correspond à la phase stable orthorhombique α -RDX appartenant au groupe d'espace $Pbca$ (Miller 2001) (Figure II-18). Les paramètres cristallographiques sont les suivants : $a=13,182 \text{ \AA}$, $b=11,574 \text{ \AA}$ et $c=10,709 \text{ \AA}$. L'indexation des pics de diffraction est basée sur la référence PDF 00-044-1619 de la base de données JCPDS (Sullenger 1994). Il faut préciser que les NDs ne se distinguent pas sur les diffractogrammes – sauf pour une teneur très élevée en NDs – en raison de leur contribution insuffisante liée à leur taille nanométrique.

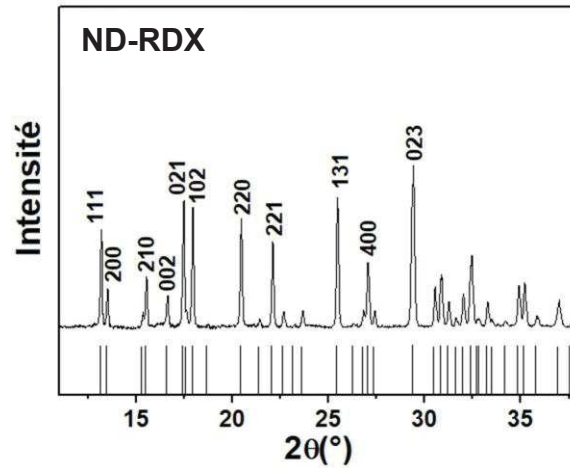


Figure II-18. Diffraction des rayons X sur poudre du composite ND-RDX 20/80 préparé par SFE.

Pour tous les composites, la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR, *Annexe 1*) détecte la présence combinée des bandes de vibration caractéristiques des NDs et du RDX. Les spectres IR du ND brut, du RDX pur et du composite ND-RDX sont représentés dans la *Figure II-19*. Dans le *Tableau II-3*, sont référencées les bandes de vibrations caractéristiques du ND (*Schmidlin 2012, Shenderova 2006*) et du RDX (*Infante-Castillo 2010*).

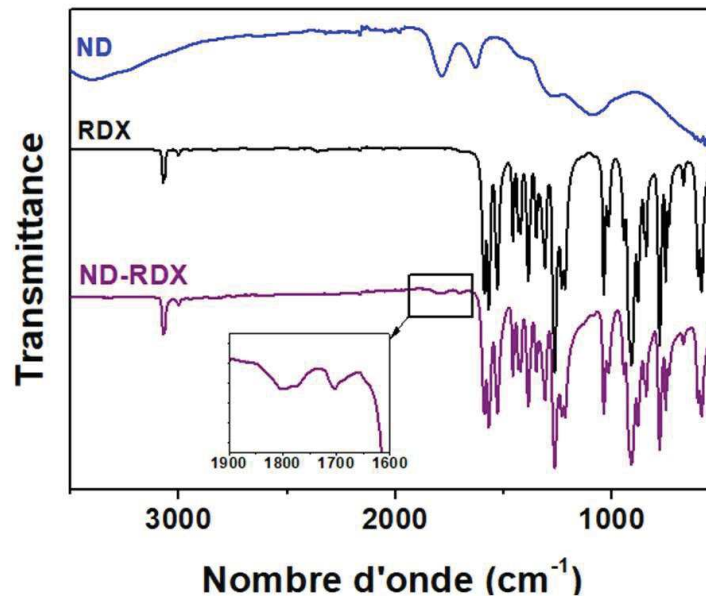
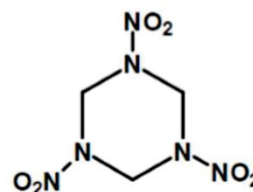


Figure II-19. Spectres FT-IR du ND initial, du RDX pur et du composite ND-RDX 20/80 préparé par SFE.

Tableau II-3. Principales bandes de vibrations IR des NDs et de la molécule de RDX.

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution des bandes de vibration IR
NDs	3500 cm ⁻¹ et 1630 cm ⁻¹	Adsorption de molécules d'eau à la surface des NDs
	1780 cm ⁻¹	C=O, fonctions de surface –COOH et lactones
	1280 cm ⁻¹	C–O–C
	1090 cm ⁻¹	C–OH
RDX	3070 cm ⁻¹	C–H
	1530–1590 cm ⁻¹	NO ₂
	1450–1380 cm ⁻¹	CH ₂
	1313–1205 cm ⁻¹	N–NO ₂
	1034 cm ⁻¹	N–C–N
	950–900 cm ⁻¹	CH ₂ et N–NO ₂
	880 et 600 cm ⁻¹	Oscillation du cycle



C. Caractérisation des composites ND-RDX – Morphologie apparente

Tout d'abord, les composites préparés par les trois méthodes décrites précédemment sont observés en microscopie optique. Dans le cas de l'évaporation lente uniquement, des cristaux de RDX micrométriques apparaissent à côté des amas de ND-RDX. Des analyses Raman (*Annexe 1*) effectuées dans différentes zones de l'échantillon confirment bien que les cristaux sont constitués de RDX pur tandis que les amas présentent les signaux du ND et du RDX.

Les bandes de vibration en Raman du ND (*Mermoux 2014*) et des résidus graphitiques (*Ferrari 2007*) à sa surface correspondent à ce qui peut être trouvé dans la littérature, elles sont identifiées dans *Tableau II-4*.

Tableau II-4. Attribution des bandes de vibration en Raman des NDs déposés sur du verre.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution des bandes de vibration
1 586	Bande G (C sp ²)
1 394-1 371	Bande D (C sp ²)
1 326-1 310	C–C diamant

Quant au RDX, ses bandes de vibration sont également attribuées en bon accord avec la littérature (*Infante-Castillo 2010, Figueroa-Navedo 2016, Sergio 1978*). Les deux bandes à $3\,076\text{ cm}^{-1}$ et $3\,068\text{ cm}^{-1}$ correspondent à l'élongation asymétrique de la liaison C–H, tandis que les deux autres bandes à $3\,003\text{ cm}^{-1}$ et $2\,949\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à l'élongation symétrique du groupement C–H. Les trois bandes apparaissant dans la zone spectrale comprise entre $1\,600\text{--}1\,500\text{ cm}^{-1}$ sont la signature de l'élongation asymétrique des fonctions NO_2 ($1\,540\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation équatoriale, $1\,574$ et $1\,593\text{ cm}^{-1}$ pour l'élongation axiale). En effet, la molécule de RDX cristallisée en phase α présente deux fonctions NO_2 en position axiale, tandis que la troisième fonction NO_2 est en position équatoriale par rapport au plan du cycle triazine. Dans la région de $1\,500$ à $1\,100\text{ cm}^{-1}$, les bandes correspondent à l'élongation des liaisons N– NO_2 , C–N–C et à la vibration du cycle. Vers 881 cm^{-1} une bande intense provient de l'oscillation du cycle.

Dans le cas du composite ND-RDX 20/80 par exemple, les bandes de vibration attribuées au ND peuvent être distinguées sous le signal du RDX (voir insert dans la *Figure II-20*) (*Sun 2008*). La cristallisation n'étant pas homogène pour cette méthode, la morphologie des composites ND-RDX sera discutée ci-après principalement sur la base des échantillons obtenus par mélange physique et par le procédé SFE.

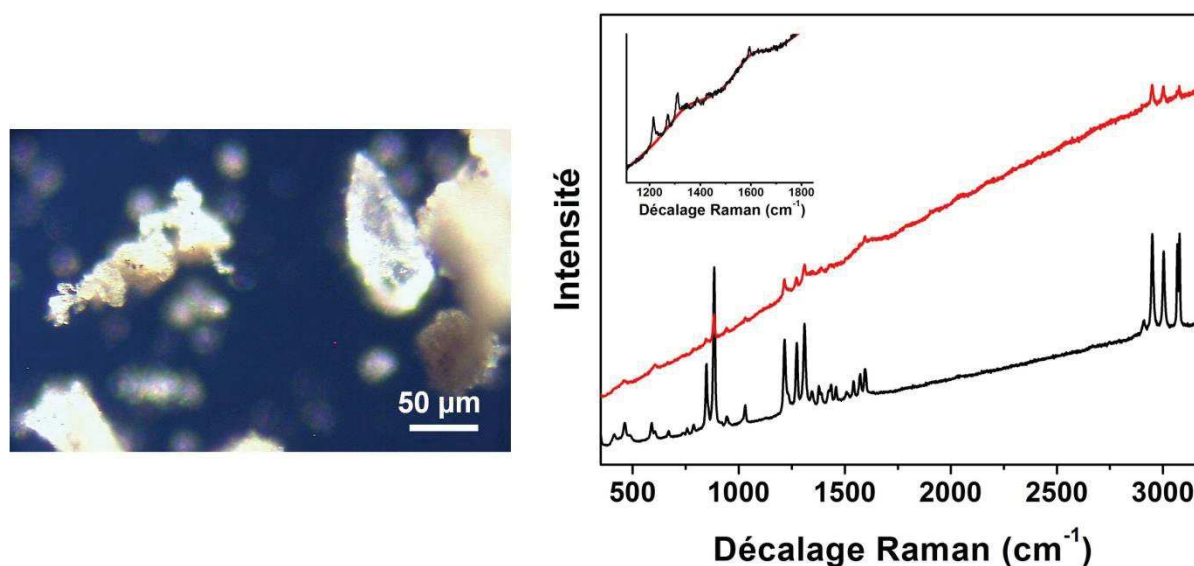


Figure II-20. Microscopie optique (à gauche) et spectroscopie Raman (à droite) d'un cristal micrométrique de RDX (en noir) et d'un amas de particules (en rouge) présents dans l'échantillon ND-RDX 20/80 préparé par évaporation lente. Insert : agrandissement du spectre obtenu sur l'amas de particules montrant la présence du RDX et des NDs.

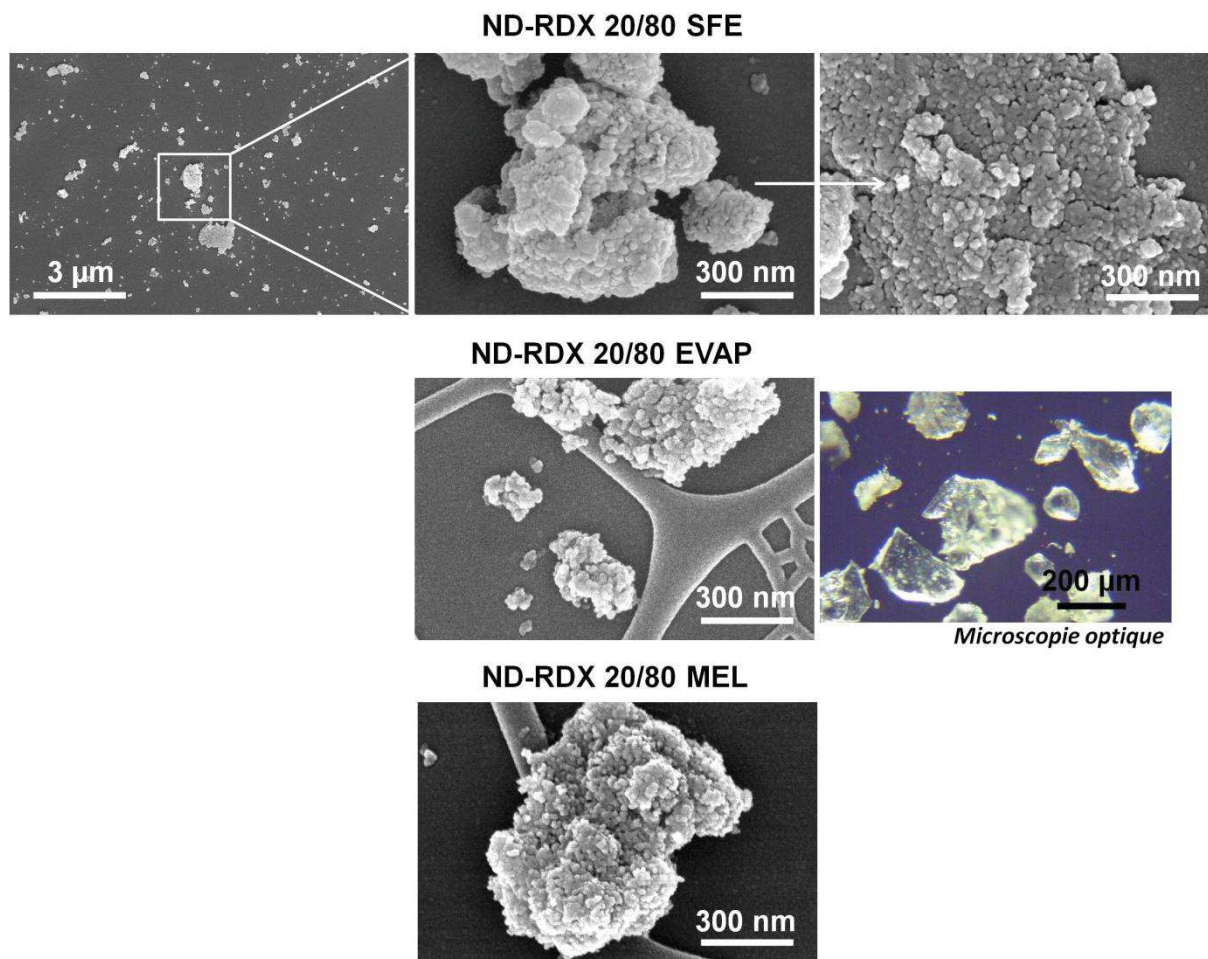


Figure II-21. Images MEB des composites ND-RDX préparés par mélange physique (MEL), SFE et évaporation lente (EVAP) pour un ratio ND/RDX de 20/80.

La morphologie des composites ND-RDX est visualisée par microscopie électronique à balayage. Les clichés des composites ND-RDX 20/80 obtenus par différentes techniques sont rassemblés dans la *Figure II-21*.

Tout d'abord, tous les composites – quelle que soit la manière dont ils sont préparés et la quantité des NDs qu'ils contiennent – ont une morphologie similaire sur les clichés MEB (*Annexe 2*). Cela est inattendu mais provient du fait qu'il est impossible de distinguer les NDs du RDX sur ces images en raison de l'absence de contraste entre les deux constituants. De plus, l'explosif n'étant pas stable sous faisceau électronique, de l'or est déposé (8 nm de métallisation) sur l'échantillon nanostructuré afin d'empêcher l'altération de la surface du composite pendant l'observation. À cette échelle, il devient très difficile de reconnaître s'il s'agit de NDs recouvrant une surface de RDX ou bien d'un agrégat constitué de NDs recouverts d'une fine couche de RDX de quelques nanomètres au maximum.

Il faut aussi noter que parfois les particules sont rassemblées en amas ronds alors que par moment l'aspect est plus « aplati », avec des particules beaucoup plus petites. Cela provient de la méthode de dépôt. Les grains de poudre sont déposés entre deux plaquettes de verre qui sont ensuite frictionnées l'une contre l'autre. Cela désagrège les gros amas. Si la dispersion des particules est aussi simple, cela signifie que les agglomérats sont constitués de particules plus fines qui peuvent être facilement dispersées et que ces dernières ne sont pas piégées dans une gangue de RDX.

Les échantillons préparés par SFE se présentent sous la forme d'agrégats ayant une taille moyenne de 500 nm. Ces agrégats sont constitués de particules inférieures à 20 nm. Pour des quantités croissantes de RDX introduit (jusqu'à 90% en masse), on pouvait s'attendre à une cristallisation du matériau énergétique à la surface des NDs mais aussi à côté de ces derniers. Pourtant, aucune particule présentant la surface lisse et ronde caractéristique des particules de RDX pur préparées par SFE n'est visible sur les images MEB. On peut alors supposer que le RDX et les NDs sont bien associés au sein de ces agrégats. Cette hypothèse est confirmée lorsque le faisceau électronique est focalisé pendant quelques minutes sur un petit agrégat (*Figure II-22*). Un halo de RDX fondu se forme et les NDs sous-jacents apparaissent. Seuls de petits agrégats (50-80 nm) peuvent être maintenus ainsi sous faisceau et photographiés, car la chaleur générée par le faisceau ne peut pas être diffusée dans un volume plus important et le matériau ne fond pas. De plus les charges s'accumulent dans le matériau énergétique isolant et rendent impossible une image de résolution satisfaisante. Puisque tous les agrégats ont la même morphologie, on suppose que les observations sont également valides pour les agrégats de taille plus importante et que les NDs se trouvent au sein de la coquille de RDX que l'on voit fondre à leur surface.

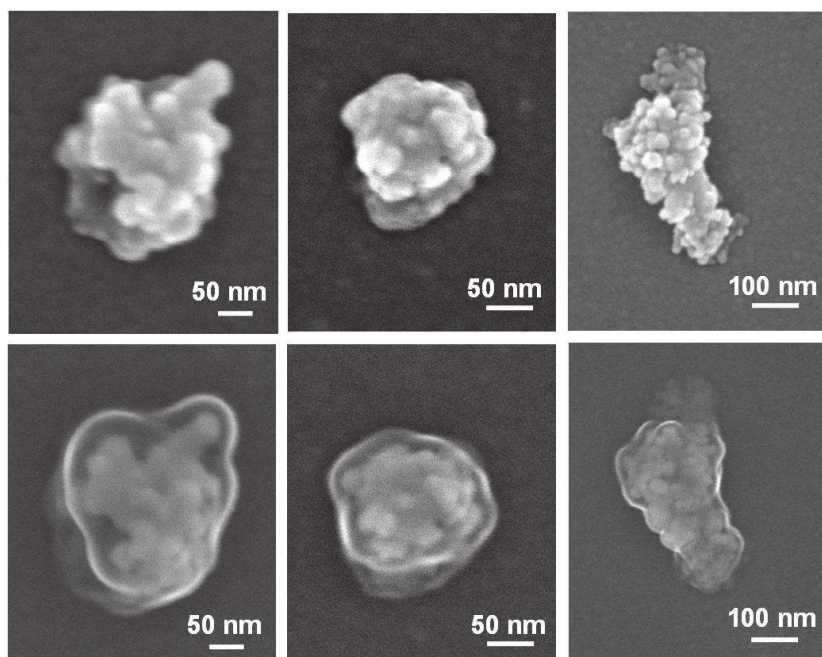


Figure II-22. Clichés de microscopie électronique du composite ND-RDX 20/80 avant (ligne du haut) et après (ligne du bas) exposition prolongée sous faisceau électronique.

On constate que ce halo de RDX fondu ne se forme jamais dans le cas où des composites obtenus par mélange physique sont exposés longtemps au faisceau électronique. Cette observation est d'autant plus intéressante que les autres techniques de caractérisation confirment bien la présence de RDX au sein de ces échantillons.

Dans ce chapitre, l'optimisation des conditions d'obtention de suspensions stables a été présentée. Les caractéristiques chimiques des particules composites ND-RDX préparées par le procédé breveté SFE ont été comparées à celles des composites du même type obtenus par d'autres méthodes telles que l'évaporation lente ou le mélange physique. Il semblerait que la présence de NDs influence la morphologie du composite final (cœur-coquille ou non).

Ces travaux ont pour ambition de connaître la structure du composite ND-RDX de manière approfondie. Ainsi, la structure du matériau composite ND-RDX est analysée dans le chapitre suivant à partir des caractérisations par spectrométrie photo-électronique X (XPS) ainsi que des mesures de surface spécifique par la méthode BET. Finalement, l'intérêt de l'utilisation des nanodiamants en tant que germes pour la cristallisation du RDX est commenté. Les propriétés qui permettent d'élaborer un matériau de type cœur-coquille (affinité chimique via les fonctions de surface, énergie de surface) seront étudiées en remplaçant le ND de 5 nm par d'autres particules.

5. Références

B

Berthe J.-E., *Amélioration des explosifs par ajustement de leur balance en oxygène lors de la cristallisation par Evaporation Flash de Spray*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **2018**.

C

Canet-Ferrer J., Coronado E., Forment-Aliaga A., Pinilla-Cienfuegos E., Correction of the tip convolution effects in the imaging of nanostructures studied through scanning force microscopy, *Nanotechnol.*, **2014**, 25, 395703.

D

Deckert-Gaudig T., Pichot V., Spitzer D., Deckert V., High-resolution Raman spectroscopy for the nanostructural characterization of explosive nanodiamond precursors, *Chem. Phys. Chem.*, **2017**, 18, 2, 175-178.

Dideikin A.T., Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Brunkov P.N., Brzhezinskaya M., Davydov V. Yu., Levitskii V.S., Kidalov S.V., Kukushkina Yu. A., Kirilenko D.A., Shnitov V.V, Shvidchenko A.V., Senkovskiy B.V., Shestakov M.S., Vul' A. Ya., Rehybridization of carbon on facets of detonation diamond nanocrystals and forming hydrosols of individual particles, *Carbon*, **2017**, 122, 737-745.

Dubois M., Guérin K., Batisse N., Petit E., Hamwi A., Komatsu N., Kharbache H., Pirotte P., Masin F., Solid state NMR study of nanodiamond surface chemistry, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2011**, 40, 144-154.

F

Ferrari A.C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.*, **2007**, 143, 47-57.

Figuroa-Navedo A.M., Ruiz-Caballero J.L., Pacheco-Londoño L.C., Hernández-Rivera S.P., Characterization of α -RDX and β -RDX polymorphs in crystalline deposits on stainless steel substrates, *Cryst. Growth Des.*, **2016**, 16, 3631-3638.

H

Hierrezuelo J., Sadeghpour A., Szilagyi I., Vaccaro A., Borkovec M., Electrostatic stabilization of charged colloidal particles with adsorbed polyelectrolytes of opposite charge, *Langmuir*, **2010**, 26, 19, 15109-15111.

I

Infante-Castillo R., Pacheco-Londoño L., Hernández-Rivera S.P., Vibrational spectra and structure of RDX and its ^{13}C - and ^{15}N -labeled derivatives : a theoretical and experimental study, *Spectrochim. Acta A*, **2010**, 76, 137-141.

L

Le Brize A., *Étude de la nanostructuration de matériaux énergétiques multi-composants pour application aux poudres propulsives à sensibilités réduites*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **2017**.

M

Mermoux M., Crisci A., Petit T., Girard H.A., Arnault J.-C., Surface modifications of detonation nanodiamonds probed by multiwavelength Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 40, 23415-23425.

Miller G.R., Garroway A.N., *A review of the crystal structures of common explosives Part I: RDX, HMX, TNT, PETN and Tetryl*, NRL Memorandum Report NRL/MR/6120-01-8585, **2001**.

P

Pessina F., *Toward particle size reduction by Spray Flash Evaporation – the case of organic energetic crystals and cocrystals*, PhD Thesis, Université de Strasbourg, **2016**.

Pichot V., Comet M., Fousson E., Baras C., Senger A., Le Normand F., Spitzer D., An efficient purification method for detonation nanodiamonds, *Diam. Relat. Mater.*, **2008**, 17, 13-22.

Q

Qiu H., Stepanov V., Di Stasio A.R., Surapaneni A., Lee W.Y., Investigation of the crystallization of RDX during spray drying, *Powder Technol.*, **2015**, 274, 333-337.

R

Risse B., *Continuous crystallization of ultra-fine energetic particles by the Flash-Evaporation Process*, PhD Thesis, Université de Lorraine, **2012**.

Risse B., Spitzer D., Hassler D., Schnell F., Comet M., Pichot V., Muhr H., Continuous formation of submicron energetic particles by the flash-evaporation technique, *Chem. Eng. J*, **2012**, 203, 158-165.

S

Saw E.W., *Studies of spatial clustering of inertial particles in turbulence*, PhD Thesis, Michigan Technological University, **2008**.

Schmidlin L., Pichot V., Comet M., Josset S., Rabu P., Spitzer D., Identification, quantification and modification of detonation nanodiamonds functional groups, *Diam. Relat. Mater.*, **2012**, 22, 113-117.

Sergio S.T., *Studies of the polymorphs of RDX*, Master's thesis, Technical Report, AD-A053155, University of Delaware, USA, **1978**.

Sharkov M.D., Boiko M.E., Ivashevskaya S.N., Konnikov S.G., Characterization of the structure of ultradispersed diamond using X-Ray Diffractometry and Small-Angle X-Ray Scattering, *Phys. Solid State*, **2014**, 56, 11, 2343-2347.

Shenderova O.A., Gruen D.M., *Ultra Nanocrystalline Diamond, Synthesis, properties, and applications*, William Andrew Publishing, Norwich, New York, USA, **2006**.

Spitzer D., Risse B., Schnell F., Pichot V., Klaumünzer M., Schaefer M.R., Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications, *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 6575, 1-6.

Stehlik S., Varga M., Ledinsky M., Jirasek V., Artemenko A., Kozak H., Ondic L., Skakalova V., Argentero G., Pennycook T., Meyer J.C., Fejfar A., Kromka A., Rezek B., Size and purity control of HPHT nanodiamonds down to 1 nm, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 49, 27708-27720.

Sullenger D., Cantrell J., Beiter T., X-ray powder diffraction patterns of energetic materials, *Powder Diffr.*, **1994**, 9, 1, 2-14.

Sun K.W., Wang J.Y., Ko T.Y. Raman spectroscopy of single nanodiamond: Phonon-confinement effects, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 153115.

CHAPITRE III

Composites à base de NDs –
Structuration en cœur-coquille

Chapitre III : Composites à base de NDs – Structuration en cœur-coquille

1. Particules composites ND-RDX de structure cœur-coquille

A. Morphologie et distribution en taille du composite ND-RDX

Les images obtenues par MEB exposées dans le *Chapitre II* permettent d'étudier la distribution en taille des particules de ND-RDX (*Figure III-1*). 600 à 1 200 particules de chaque échantillon sont ainsi manuellement mesurées grâce au logiciel Gwyddion. L'erreur expérimentale est estimée à environ 1 nm.

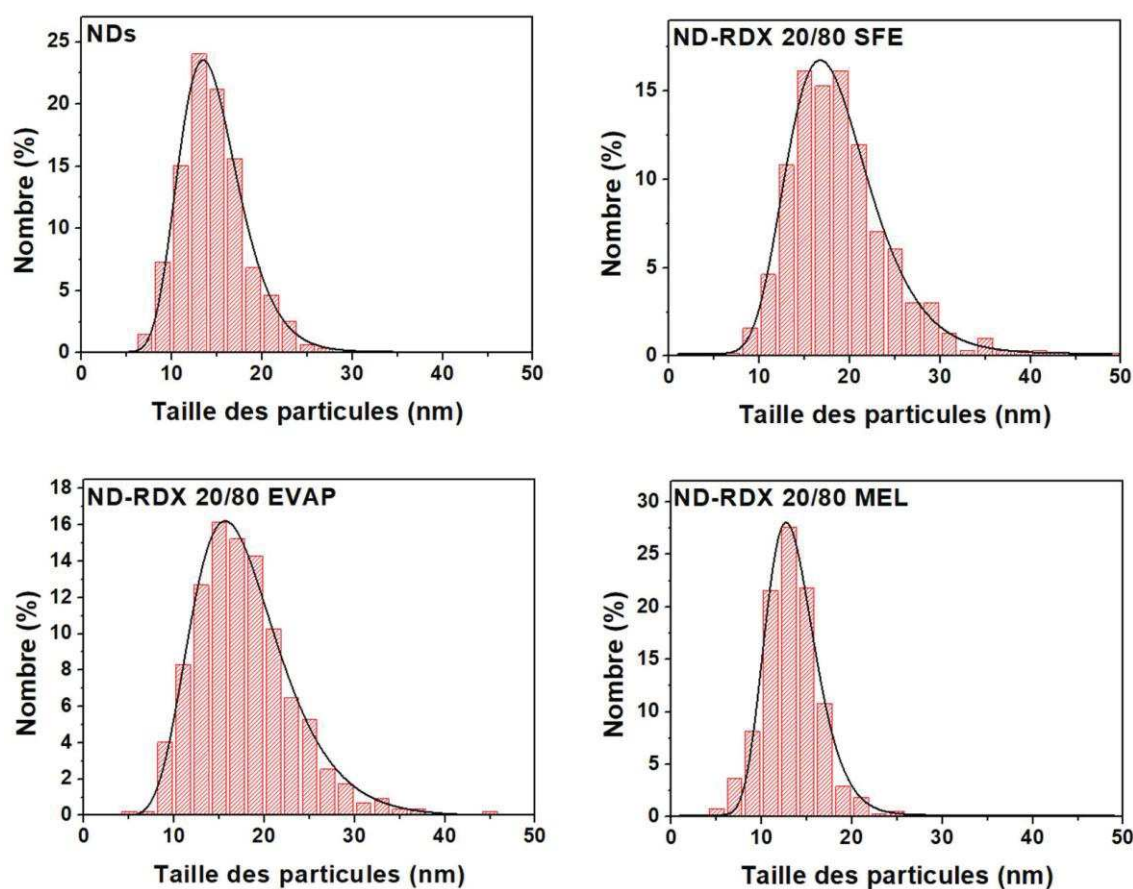


Figure III-1. Distribution en taille des NDs purs et des particules composites ND-RDX 20/80 préparées par mélange physique (MEL), par SFE et par évaporation lente (EVAP).

Les tailles moyennes mesurées de tous les types de composites – sans égard pour la méthode de préparation – sont rassemblées dans le *Tableau III-1*.

Les NDs purs apparaissent habituellement avec un diamètre moyen de 13 nm sur les images MEB. La taille réelle des NDs étant de 5 nm (*voir Chapitre II, 1*), on peut en déduire qu'ils sont ici recouverts d'une couche de métallisation d'environ 8 nm (4 nm d'épaisseur de part et d'autre du ND car l'échantillon tourne lors du dépôt). On suppose que cette épaisseur de 8 nm de métallisation reste constante pour tous les matériaux observés dans le cadre de cette étude.

Les diamètres des particules composites sont ensuite mesurés. Les petites particules de ND-RDX au sein des amas se révèlent de même taille que les quelques particules dispersées (< 20 nm) présentes. Ces dernières ne peuvent donc pas être des NDs isolés, mais il s'agit bien de particules composites. Aussi, il est possible de prendre la mesure de n'importe quelle particule visible sur les clichés sans la moindre ambiguïté.

Tableau III-1. Taille moyenne des particules composites ND-RDX préparées par SFE, par évaporation lente et par mélange physique avec un ratio ND/RDX variable.

Taille moyenne [nm]	SFE	Evaporation lente	Mélange physique
ND	13		
ND-RDX 90/10	13	13	13
60/40	15	14	13
40/60	16	15	13
20/80	18	17	13
10/90	18	17	13

La taille des particules ND-RDX augmente avec une teneur croissante en RDX. Dans le cas des composites obtenus par SFE, la taille moyenne des particules passe de 13 à 18 nm pour une augmentation de 10 à 90 % en masse de RDX introduit. Préparées par évaporation lente, les particules s'élargissent également de 13 nm (10% en masse de RDX) jusqu'à 17 nm (90% en masse de RDX). Selon toute vraisemblance, les NDs se trouvent au centre d'une particule de type cœur-coquille dont la couche extérieure de RDX croît en fonction de la teneur en RDX.

Par contre, le mélange physique mène toujours à des particules de 13 nm de diamètre, indépendamment de la teneur en RDX. Le fait que la taille des particules obtenues soit identique au diamètre moyen des NDs initiaux et qu'elle ne varie pas avec la quantité de RDX introduite, semble

indiquer que les NDs se trouvent à la surface des particules composites. Ceci expliquerait pourquoi le RDX de ces échantillons-ci ne fonde pas sous le faisceau électronique. En effet, les NDs autour du matériau énergétique pourraient dissiper la chaleur libérée par le faisceau.

En ce qui concerne les composites obtenus par SFE et par évaporation lente, l'épaisseur de la coquille de RDX à la surface des NDs a pu être estimée comme suit :

L'épaisseur de la couche d'or (8 nm) et le diamètre du ND (5 nm) sont soustraits de la taille des particules mesurée à partir des images MEB. Cette valeur est divisée par 2, ce qui donne la grandeur expérimentale de l'épaisseur de RDX à la surface des NDs.

En parallèle, l'épaisseur de la couche de RDX théoriquement attendue à la surface du ND est déterminée pour chaque ratio ND/RDX introduit. Les calculs détaillés figurent en *Annexe 3*.

L'idée de base est un modèle idéal où des sphères distinctes représentent les particules individuelles de NDs enrobées de RDX. Connaissant la masse du RDX introduit, il est possible de calculer le volume de RDX à la surface des NDs. Le rayon du ND étant fixe, ceci permet de déduire l'épaisseur théorique de la couche de RDX. Ainsi, les épaisseurs calculées sont de 0,2 nm - 0,8 nm - 1,4 nm - 2,7 nm - 4,1 nm pour, respectivement, 10%, 20%, 40%, 60% et 90% en masse de RDX dans le composite.

Force est de constater que les épaisseurs expérimentales sont inférieures aux valeurs calculées (*Figure III-2*). Par exemple, l'épaisseur de la couche de RDX autour du ND est de 2,2 nm pour un composite ND-RDX avec un ratio 20/80 préparé par SFE, ce qui est inférieur de 0,5 nm à la valeur attendue. De même, l'épaisseur de la coquille de RDX dans un composite ND-RDX 20/80 obtenu par évaporation lente est de 1,7 nm, alors que le calcul prédit une couche de 2,7 nm d'épaisseur.

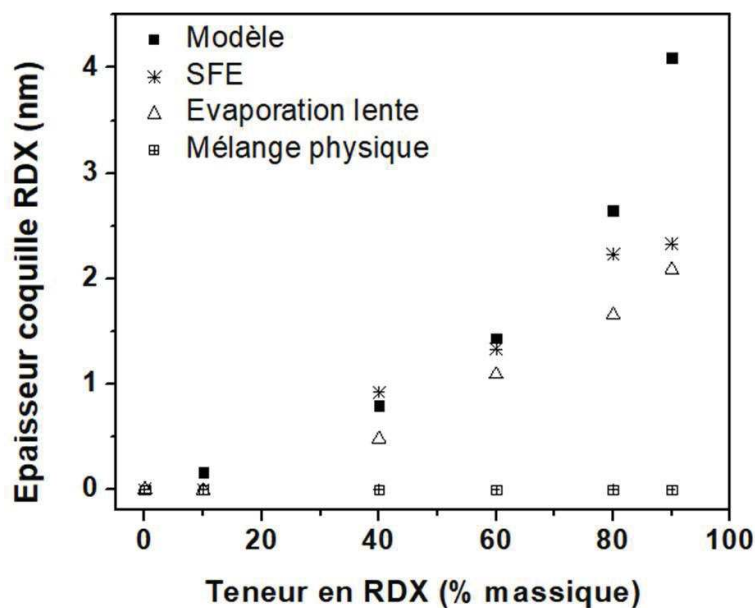


Figure III-2. Epaisseur de la couche de RDX à la surface des NDs en fonction de la teneur en RDX selon la méthode de préparation du composite ND-RDX (SFE, évaporation lente, mélange physique) en comparaison avec l'épaisseur estimée à partir d'un modèle idéal de sphères parfaitement dispersées.

L'analyse thermo-gravimétrique (Chapitre II, 4, B) assurant qu'aucune perte de matière n'a lieu lors de la préparation du composite, il est supposé que le déficit en RDX à la surface de l'échantillon serait dû à la cristallisation interstitielle d'une partie du RDX entre les particules de ND/RDX au sein des agrégats. À cela s'ajoute la formation de cristaux RDX micrométriques à côté des particules composites lors de l'évaporation lente. Dans ce cas l'épaisseur mesurée à la surface des NDs est donc encore plus faible que pour les particules obtenues par SFE.

B. Mesure de surface spécifique des composites ND-RDX

Afin de valider cette hypothèse, tous les composites ND-RDX ont été soumis à des mesures de surface spécifique par porosimétrie d'adsorption d'azote (Annexe 1). Les NDs bruts ont une surface spécifique de $350 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ alors que celle du RDX pur n'est que de $3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. L'introduction de quantités de plus en plus importantes de RDX devrait donc conduire à une diminution de la surface spécifique apparente.

Dans ce but, une prévision de la surface spécifique attendue en fonction de la teneur en RDX est effectuée en s'appuyant sur deux modèles différents.

Le premier modélise les composites préparés par SFE ou évaporation lente. Les particules de NDs enrobées de RDX sont représentées par des sphères distinctes. La surface apparente est déterminée par un calcul détaillé en *Annexe 3*.

Le deuxième modèle représente le composite obtenu par mélange physique. Le raisonnement suivi est décrit en *Annexe 3*. La proportion de chaque constituant est pondérée par sa surface spécifique, la somme totale correspond à la surface spécifique du composite.

Dans le cas du mélange physique (*Figure III-3*), la surface spécifique expérimentale est nécessairement plus petite que la valeur théorique. Le modèle considère en effet que les NDs à la surface du RDX aient une surface et une porosité accessibles. La surface spécifique évoluerait donc de façon linéaire et diminuerait proportionnellement à une teneur en NDs plus faible. En réalité, les NDs adhèrent à la surface du RDX ce qui réduit leur surface spécifique apparente. Ainsi, par exemple, la surface spécifique d'un composite contenant 10% en masse de RDX est de $260 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, alors que le calcul théorique la surestime ($315 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

En ce qui concerne le procédé SFE et l'évaporation lente (*Figure III-3*), la surface spécifique expérimentale se réduit bien plus brusquement que prévu. En effet, l'accès à la surface du ND et à la porosité se trouve limité par la couche de RDX en surface. Ainsi, la surface spécifique expérimentale d'un composite préparé par évaporation lente chute de $246 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $24 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ lorsque la teneur en RDX passe de 10 à 90% en masse. Or, le modèle théorique propose plutôt une diminution graduelle plus douce de $350 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $239 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Une tendance identique est observée pour les particules préparées par SFE. Leur surface spécifique baisse progressivement de $246 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} \rightarrow 222 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} \rightarrow 145 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} \rightarrow 42 \text{ m}^2.\text{g}^{-1} \rightarrow 24 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour, respectivement, 10, 40, 60, 80 et 90% en masse de RDX. La différence entre les valeurs expérimentales et théoriques est en grande partie due au fait que le modèle considère des particules dispersées alors que dans la réalité les NDs recouverts de RDX sont collés les uns aux autres. Cette configuration conduit immédiatement à une perte importante de surface apparente. De plus, bien que les suspensions initiales de NDs soient majoritairement constituées de particules élémentaires, elles contiennent aussi des agrégats résiduels (= diminution de la surface spécifique). Pour finir, la cristallisation interstitielle de RDX entre les particules ND-RDX est très probablement une cause supplémentaire. La cinétique de cristallisation du RDX à la surface des NDs étant plus lente sous évaporation contrôlée que dans le procédé SFE (évaporation flash), les interstices sont sans doute mieux remplis. Pour cette raison, la surface spécifique des échantillons évaporés diminue de façon légèrement moins abrupte en fonction de la teneur en RDX.

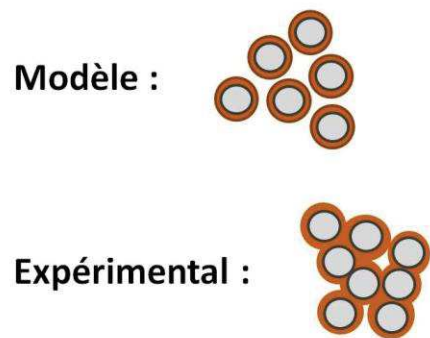
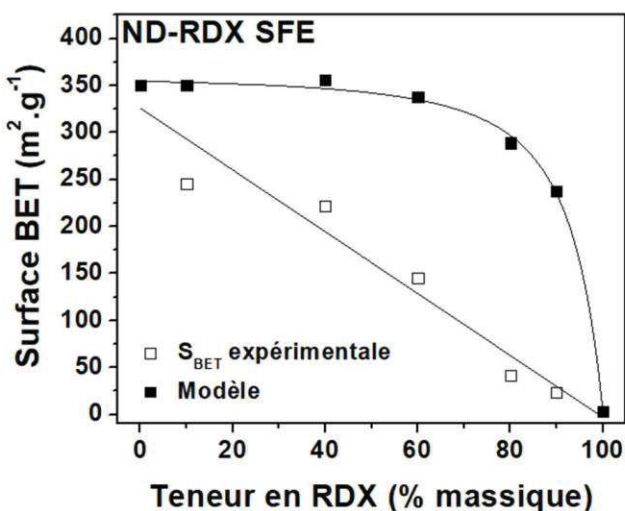
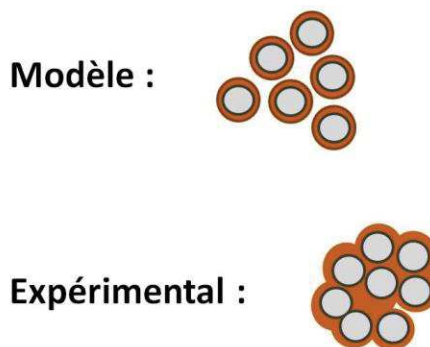
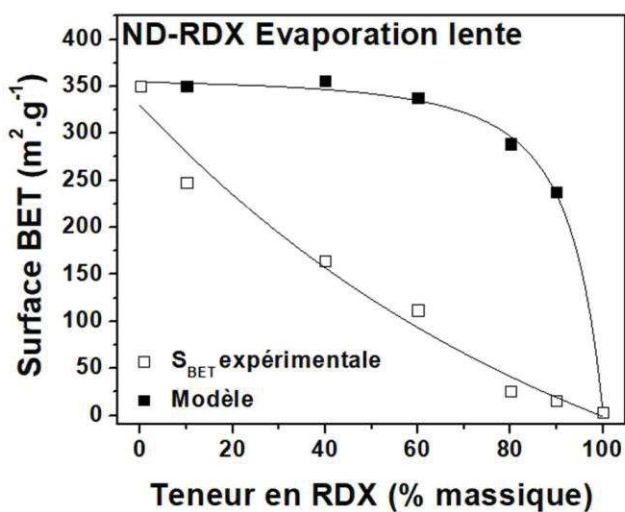
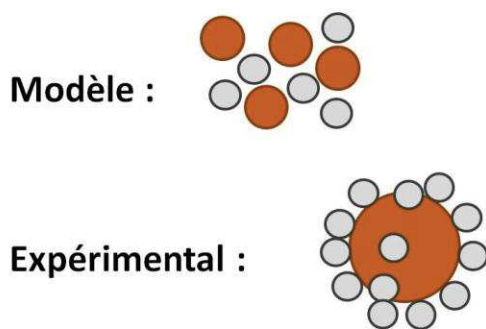
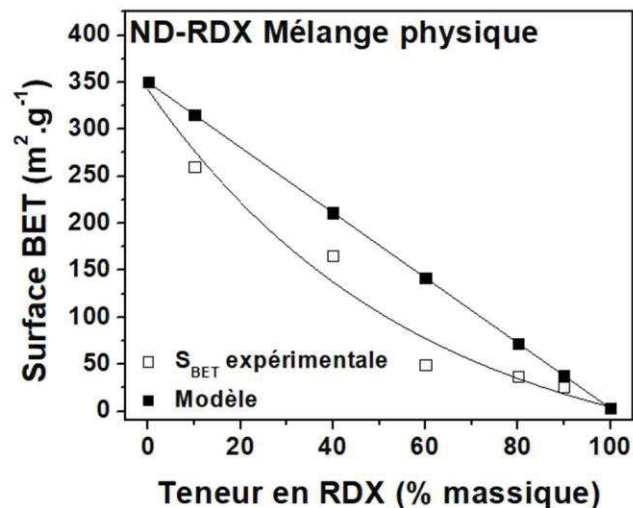


Figure III-3. Mesure de porosimétrie d'adsorption d'azote à 77 K (10 μ m Hg) par la méthode Brunauer-Emett-Teller (BET). L'évolution de la surface spécifique des composites ND-RDX est représentée en fonction de la quantité de RDX introduite. Pour chaque méthode de préparation (mélange physique, évaporation lente, SFE), les valeurs expérimentales sont comparées aux surfaces spécifiques attendues théoriquement (l'incertitude de chaque mesure est de 3 à 5%).

Pour aller plus loin, la spectrométrie photo-électronique X (XPS) a été utilisée pour apporter la preuve décisive de la structuration des composites sous forme cœur-coquille.

C. Mise en évidence de la structure cœur-coquille par XPS

Le choix s'est porté sur la caractérisation par XPS (*Annexe 1*) afin d'élucider l'arrangement du ND et du RDX, l'un par rapport à l'autre, au sein des composites. En effet, les signaux détectés par XPS sont caractéristiques des liaisons chimiques présentes à la surface de l'échantillon. Il est donc possible d'en déduire la nature de l'espèce chimique (ND ou RDX).

Lorsqu'un solide est irradié par des photons X d'énergie $h\nu$, tout électron de cœur ou de valence au sein de ce matériau est susceptible d'être éjecté si son énergie de liaison est inférieure à $h\nu$. L'énergie cinétique de l'électron émis est ensuite mesurée. L'énergie de liaison peut être déduite grâce à la relation de conservation d'énergie :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}}$$

Le spectre en nombre et en énergie des électrons de cœur est caractéristique de la nature de l'atome dont ils sont issus. À l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, tous les éléments au sein d'un composé peuvent être identifiés. La profondeur d'analyse est limitée par le libre parcours moyen inélastique de l'électron qui dépend de son énergie cinétique et de la nature du composé. On considère généralement qu'elle est de 3 à 9 nm. La limite de détection des éléments est de l'ordre de 0,5% atomique.

Un protocole a été mis au point dans cette étude pour préparer les échantillons. Tout d'abord les plaquettes de verre servant de substrat sont métallisées avec 20 nm d'or. Un substrat conducteur permet d'éviter l'accumulation des charges qui pourrait faire fondre le RDX sous faisceau de photons X tel que cela a déjà été observé dans la littérature (*Beard 1991*). La poudre est déposée, puis la surface est lissée manuellement au moyen d'une lamelle de verre jusqu'à obtention d'un film mince de moins de 0,5 mm.

Pour commencer, les spectres XPS C1s, N1s et O1s sont enregistrés à partir du ND et du RDX purs. La décomposition des signaux obtenus permet d'identifier les pics caractéristiques de ces espèces.

❖ Nanodiamants

Dans le cas du ND initial (*Figure III-4*), la décomposition du spectre C1s révèle un pic fin (285 eV) correspondant au carbone de type diamant en environnement sp^3 . Les signaux à 286,1 eV et 287,5 eV peuvent être respectivement attribués aux liaisons C–O et C=O des fonctions de surface oxygénées. La décomposition du spectre N1s du ND dévoile deux pics de très faible intensité à 398,6 eV et 402,2 eV (N–C) dus aux inclusions d'azote intrinsèques aux NDs préparés par détonation. Le spectre O1s du ND révèle des énergies de liaisons de 531,2 eV et de 529,51 eV respectivement pour les liaisons O–C et O=C (*Butenko 2005, Shenderova 2011*).

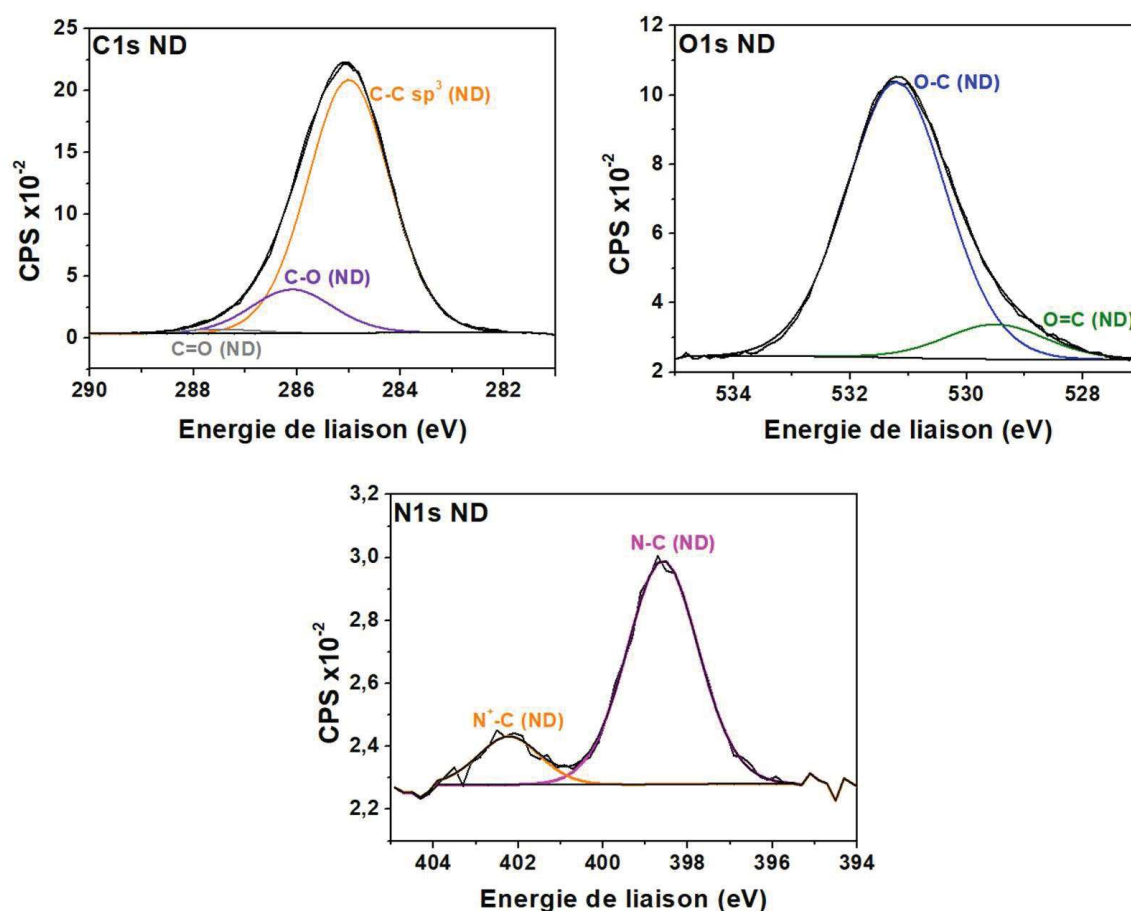


Figure III-4. Spectres XPS C1s, N1s et O1s du ND pur après décomposition.

❖ RDX

En ce qui concerne le RDX pur, le spectre C1s révèle un signal intense pour une énergie de liaison de 288,3 eV (CH_2) (*Figure III-5*). Quelques contaminations de type hydrocarbure ou causées par d'autres composés contenant des liaisons oxygène-carbone donnent lieu à des pics de faible intensité à 285 eV (C–C), 286,7 eV (C–OR), 289,2 eV (COOR) et 287,9 eV (C=O). Le spectre N1s du RDX

montre les deux signaux caractéristiques des groupements NO_2 et N-NO_2 ayant des énergies de liaisons respectives de 407,4 eV et de 401,9 eV. La liaison N-C émerge pour une énergie de 400 eV. La décomposition du spectre O1s du RDX met en évidence un signal majoritaire à 533,7 eV correspondant à la liaison au sein du groupement NO_2 (Kowey 1985, Beard 1991, An 2009). Le signal O1s1 regroupe les liaisons oxygénées provenant de la contamination.

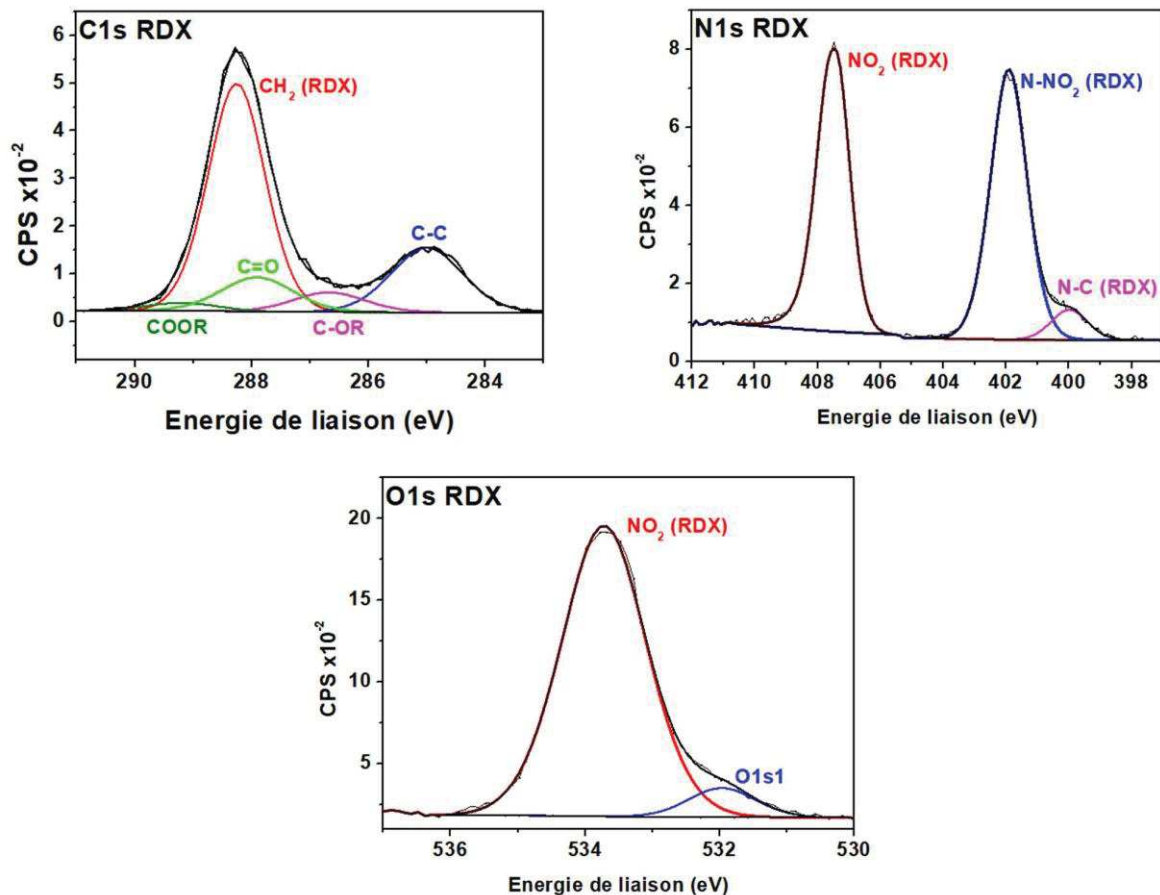


Figure III-5. Spectres XPS C1s , N1s et O1s du RDX pur après décomposition.

❖ Composites

Ensuite les composites ND-RDX sont analysés par XPS. Le volume de mesure étant toujours le même (faisceau de $6 \times 4 \text{ mm}^2$ pour une profondeur de pénétration de 3-9 nm), il est possible de comparer les différents composites.

Pour tous les composites ND-RDX, la coexistence des deux constituants dans le produit analysé est confirmée par la présence simultanée de tous les signaux caractéristiques des liaisons mentionnées précédemment – bien que les énergies de liaisons puissent être légèrement décalées.

❖ Comparaison mélange physique – SFE composites 20/80

La Figure III-6 compare les spectres XPS C1s, N1s et O1s d'un composite préparé soit par SFE, soit par mélange physique avec 20% en masse de NDs. Les caractérisations ayant été réalisées au même moment sur le même appareil, l'intensité du faisceau était stable pour les deux matériaux. Il est donc possible de comparer directement les intensités des pics dont la variation est uniquement due aux liaisons présentes dans le matériau.

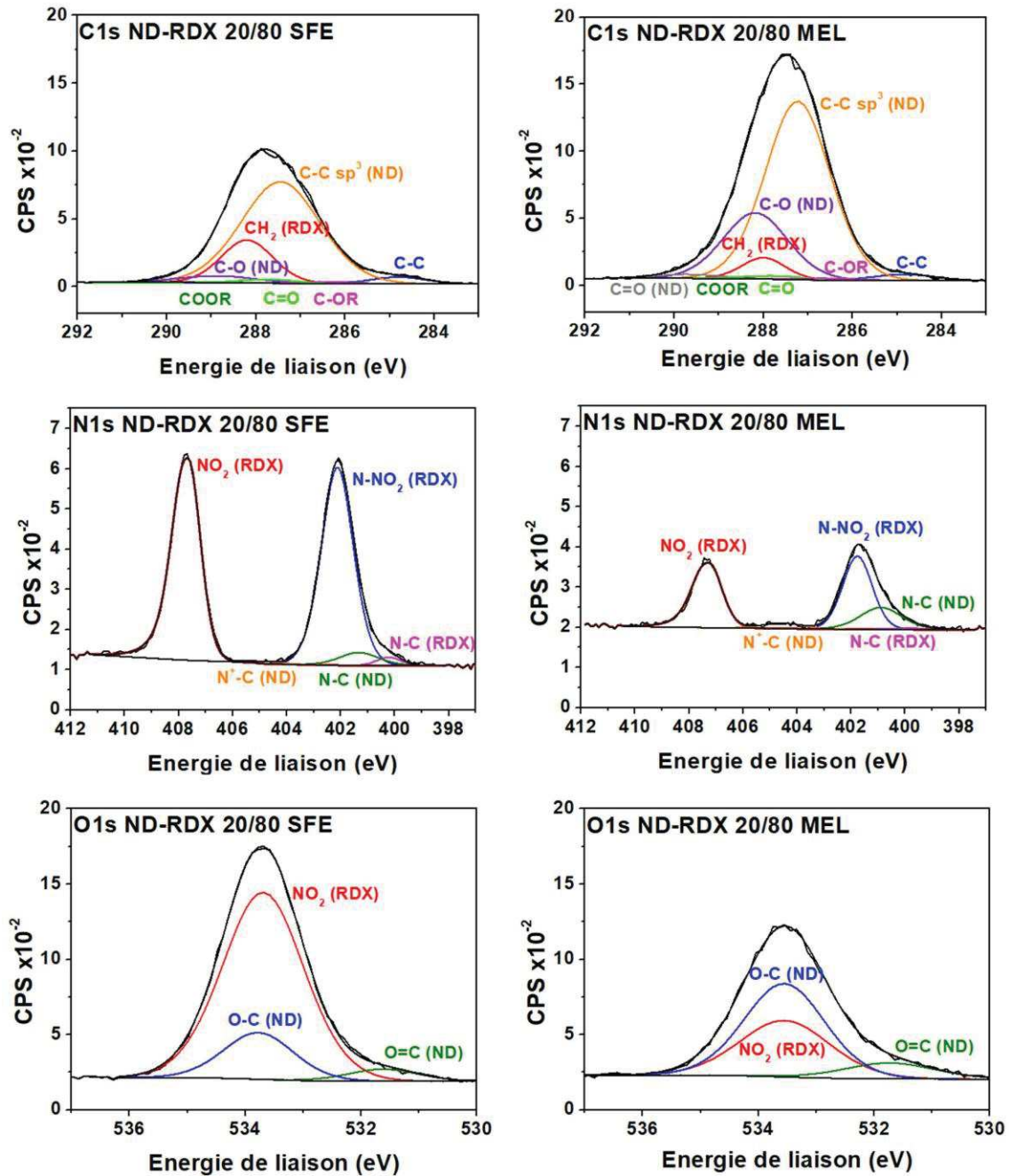


Figure III-6. Comparaison entre les spectres XPS C1s, N1s et O1s du composite ND-RDX 20/80 préparé par SFE (colonne de gauche) et par mélange physique (colonne de droite).

La comparaison des spectres C1s du composite ND-RDX 20/80 révèle que :

- Le signal correspondant à la liaison C–C sp^3 du ND est beaucoup moins intense dans le cas du SFE que du mélange physique.
- Inversement, les pics correspondants aux liaisons du RDX sont plus intenses dans le cas du SFE que pour le mélange physique. Par exemple, la liaison CH_2 du RDX est plus représentée dans le composite préparé par SFE.

En d'autres termes, pour une même teneur en NDs, la contribution du ND est bien plus importante lorsque le matériau est préparé par mélange physique. À l'inverse, c'est la contribution du RDX qui est majoritaire si le composite est élaboré par SFE. Le ratio ND/RDX étant identique, la variation d'intensité des contributions du ND ou du RDX est significative de la nature de l'espèce localisée en surface.

Cette tendance est aussi retrouvée dans les spectres N1s et O1s du composite ND-RDX 20/80. Pour une même quantité de RDX, les pics correspondants aux liaisons NO_2 et $N-NO_2$ du RDX sont beaucoup plus intenses dans le cas du composite préparé par SFE.

C'est l'inverse qui se produit dans le cas du mélange physique : l'intensité des signaux RDX est très faible pour ce composite. En revanche, les signatures des groupements oxygénés à la surface du ND (C–O, C=O) sont plus intenses pour le mélange physique que dans le cas du SFE. Il est fortement probable que les NDs soient localisés en surface du composite élaboré par cette méthode, et par conséquent mieux détectables en XPS.

Un autre raisonnement tient compte du pourcentage atomique de chaque élément dans le volume analysé. Pour un composite ND-RDX 20/80, le pourcentage atomique de carbone détecté dans un même volume d'échantillon est ainsi de 80% contre seulement 58% selon que le matériau est respectivement préparé par mélange physique ou par SFE. Pour un même ratio ND/RDX, les NDs – bien plus riches en carbone que le RDX – sont plus nombreux à être « vus » par le spectromètre dans le cas du mélange physique que du SFE. Ceci est un argument supplémentaire en faveur d'un arrangement où les NDs sont censés recouvrir le RDX lors de la préparation par mélange physique.

❖ Comparaison composites SFE - différents teneurs en NDs

Pour finir, on compare toute la série d'échantillons ND-RDX préparés par SFE avec une teneur en NDs évoluant de 10 à 90% en masse. Les spectres XPS contiennent toujours la signature des deux constituants (*Annexe 4*), mais lorsque le ratio ND/RDX décroît, l'intensité des signaux appartenant au RDX augmente tandis que la contribution du ND diminue. Ceci est observé pour tous les spectres C1s, O1s et N1s. Par exemple l'intensité des signaux NO_2 et $N-NO_2$ augmente avec la quantité de RDX

introduite. Cela suggère une augmentation de l'épaisseur de la couche de RDX à la surface des NDs pour une teneur croissante en RDX dans l'échantillon.

Cette tendance est illustrée dans la *Figure III-7*. La contribution du ND par rapport à la contribution du RDX pour chaque élément est tracée en fonction de la teneur en NDs. Pour ce faire, la somme des aires de tous les pics correspondant au ND est divisée par la somme des aires de tous les signaux liés au RDX. Ainsi :

$$\frac{C1s (ND)}{C1s (RDX)} = \frac{A (C - Csp^3) + A (C - O) + A (C = O)}{A (CH_2)}$$

$$\frac{N1s (ND)}{N1s (RDX)} = \frac{A (N^+ - C) + A (N - C)}{A (NO_2) + A (N - NO_2) + A (N - C)}$$

$$\frac{O1s (ND)}{O1s (RDX)} = \frac{A (O - C) + A (O = C)}{A (NO_2)}$$

Il apparaît clairement que le rapport entre la contribution du ND et la contribution du RDX des composites préparés par SFE suit la même tendance pour le carbone, l'oxygène et l'azote. En revanche, le composite obtenu par mélange physique s'en démarque. Pour une même teneur en NDs, la contribution du ND par rapport à la contribution RDX est largement supérieure à celle du procédé SFE. Une fois de plus, cela confirme les morphologies inversées des composites préparés par ces deux méthodes.

Cette méthode permet de comparer les échantillons caractérisés sur le même appareil mais à des moments différents. L'intensité de faisceau pouvant varier dans le temps (avant et après une maintenance par exemple), un rapport relatif des contributions permet de discriminer une variation d'intensité significative de la nature du matériau considéré et une simple variation du faisceau. Il est ainsi possible de s'affranchir de toute ambiguïté liée au dispositif expérimental.

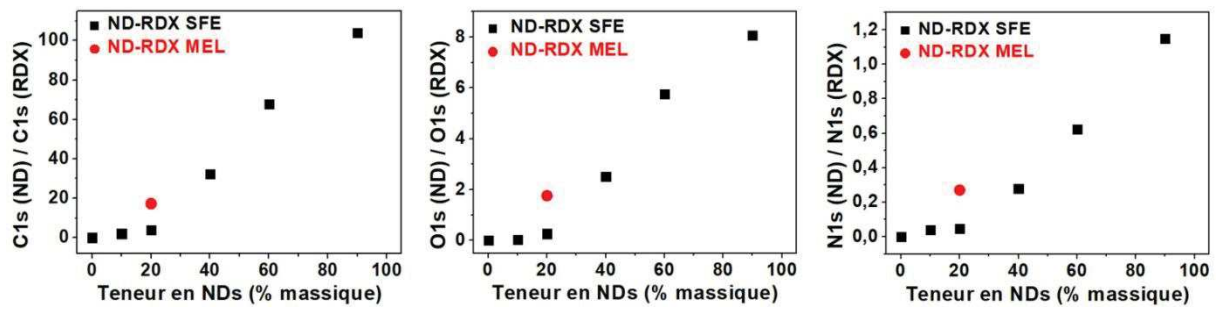


Figure III-7. Contribution du ND par rapport à la contribution du RDX représentée en fonction de la teneur en NDs pour chaque élément C1s, O1s et N1s. Ce rapport est obtenu en divisant la somme des aires des pics correspondant au ND par la somme des aires des pics correspondant au RDX.

En se focalisant uniquement sur les échantillons cœur-coquille obtenus par SFE, il paraît intéressant de vérifier si l'épaisseur de la couche de RDX à la surface des NDs peut être contrôlée. La Figure III-8 propose une estimation de l'épaisseur de la coquille de RDX par extrapolation des données XPS. Le détail des calculs est répertorié en Annexe 5. Le pourcentage atomique d'oxygène contenu dans les NDs est connu (valeur déterminée par XPS et confirmée par analyse élémentaire). On considère alors que l'oxygène est distribué de manière homogène à la surface du ND dans les groupements fonctionnels. L'aire de la calotte sphérique contenant l'oxygène détecté par XPS est calculée. En poursuivant ce raisonnement, il est possible de déterminer l'épaisseur de ND réellement « vue » par le faisceau XPS. La profondeur de pénétration du faisceau est évaluée approximativement à une valeur moyenne de 5,5 nm. La différence entre l'épaisseur de ND analysée et la profondeur de pénétration donne l'épaisseur de RDX en surface du ND.

Les valeurs obtenues par ce calcul suivent la même tendance que les épaisseurs théoriques calculées plus haut à partir des modèles de sphères dispersées (Figure III-2). La bonne adéquation entre ces deux estimations et les valeurs mesurées expérimentalement (distributions en taille à partir des images MEB) confirme la justesse des modèles. Les valeurs obtenues correspondent très bien aux épaisseurs réelles, aux imprécisions de mesure et aux approximations calculatoires près.

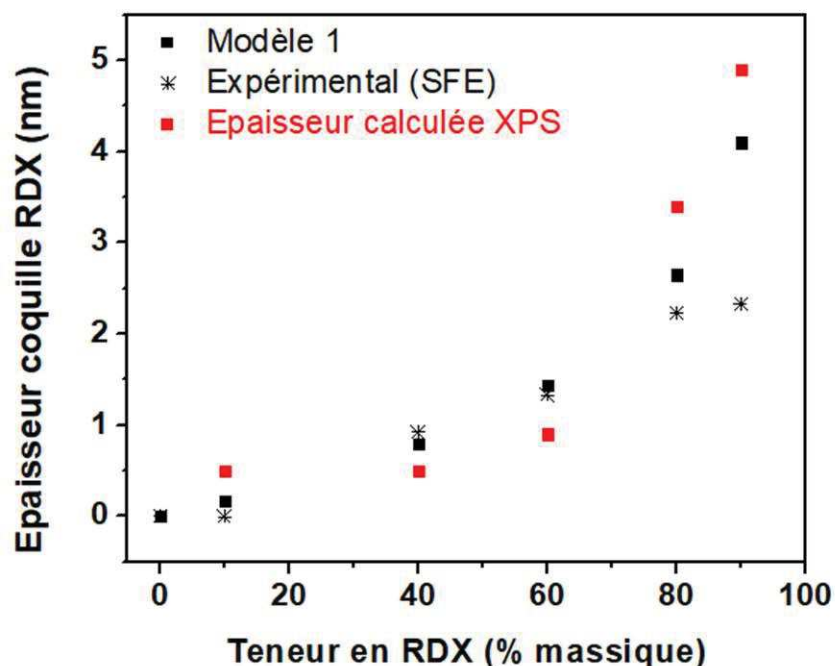


Figure III-8. Épaisseur de la coquille de RDX à la surface des NDs en fonction de la teneur en RDX du composite ND-RDX préparé par SFE. Les valeurs expérimentales obtenues à partir des distributions en taille des particules sont comparées aux épaisseurs estimées sur la base des analyses XPS (pour une profondeur de pénétration du faisceau de 5,5 nm) ainsi qu'aux valeurs tirées d'un modèle idéal de sphères parfaitement dispersées.

Dernièrement, la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe a pu contribuer à la caractérisation des échantillons composites. Cette technique originale allie la microscopie à force atomique (AFM) à la spectroscopie Raman. Le savoir-faire dans ce domaine vient d'être acquis au laboratoire – en particulier pour caractériser les explosifs – et il est attendu que cette méthode confirme la structure cœur-coquille des composites ND-RDX.

D. Spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe

L'intensité Raman diffusée par les objets nanométriques est parfois difficilement détectable en raison de la faible quantité de matière irradiée, de la faible section efficace de diffusion et/ou de la sensibilité de l'échantillon à l'irradiation. La spectroscopie Raman exaltée par effet de surface (SERS – *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) ou par effet de pointe (TERS – *Tip Enhanced Raman Spectroscopy*) permet d'augmenter l'intensité diffusée. Dans le cas du TERS, la pointe AFM qui se trouve à proximité immédiate de l'échantillon est au préalable recouverte par un métal rendant possible l'exaltation du signal (Ag, Au,...) (Najjar 2013).

L'origine principale de l'exaltation du signal est l'effet plasmonique grâce à l'apex de la pointe AFM métallisée qui joue le rôle d'une structure plasmonique. La théorie électromagnétique prévoit en effet que des plasmons de surface peuvent être localement créés par couplage à la lumière, par exemple à l'apex d'une pointe métallique. Lorsque la longueur d'onde du laser d'excitation coïncide avec le plasmon de surface localisé en bout de pointe, l'excitation résonnante est susceptible d'induire une exaltation électromagnétique du signal Raman (Yeo 2009). Le champ électrique étant confiné localement par la pointe, le signal s'en trouve d'autant plus amplifié.

Le TERS permet de s'affranchir de la limite de diffraction en tirant profit de la proximité extrême entre la sonde et l'échantillon à analyser. On parle de technique de microscopie en champ proche optique. De fait, la pointe AFM est à moins d'un nanomètre de la surface. En outre, les faibles dimensions de l'apex de la pointe nanostructurée (quelques atomes d'Ag par exemple) permettent une amélioration de la résolution spatiale latérale. On peut ainsi finement analyser la surface d'une particule avec une résolution spatiale pouvant atteindre 1 nm et avec une profondeur de pénétration de seulement 1 à 2 nm. Il devient alors possible, entre autres, de cartographier la chimie de surface d'une particule avec une précision nanométrique ou bien de distinguer la structuration d'un matériau : arrangement moléculaire (Bailo 2008), homogénéité d'un mélange multi-constituants.... En champ lointain la pointe est plus éloignée du substrat, c'est-à-dire à plus de 100 nm à sa verticale. Dans ce cas le détecteur ne collecte que la composante transverse de la lumière diffusée, contrairement au champ proche où ses trois composantes (x , y , z) sont enregistrées (Jahncke 1995). Il est possible d'analyser une particule complète en champ lointain, mais avec une profondeur de pénétration beaucoup plus importante – de l'ordre du micron –, le résultat n'est donc pas significatif de l'extrême surface de l'échantillon.

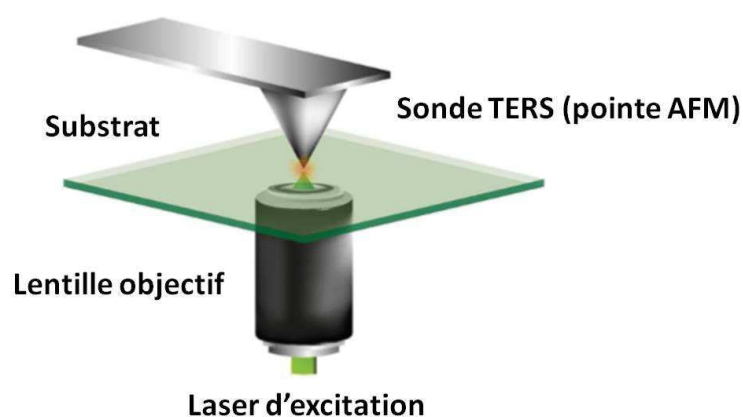


Figure III-9. Représentation schématique du principe de fonctionnement du TERS en transmission (Kumar 2019).

L'échantillon est placé sur une lamelle optiquement transparente d'une épaisseur de 180 μm au maximum entre le faisceau lumineux incident et la pointe AFM métallisée (*Figure III-9*). L'excitation peut ensuite se faire par en-dessous, en mode de transmission. Les paramètres de mesure sont détaillés en *Annexe 1*.

Les mesures sont d'abord réalisées sur les NDs et le RDX, puis sur les composites de morphologies différentes préparés par SFE et par mélange physique avec 20% en masse de NDs. Le spectre enregistré de ce dernier est ensuite comparé au composite ND-RDX 90/10 obtenu SFE. Les bandes de vibrations en TERS du ND et des résidus graphitiques à sa surface correspondent aux données figurant dans la littérature pour le champ lointain (*Mermoux 2014, Ferrari 2007*), elles sont identifiées dans le *Tableau III-2*. Les bandes de vibration du RDX sont également attribuées en bon accord avec la littérature (*Deckert-Gaudig 2017*), la description en est donnée dans le *Chapitre II, 4, C*.

Tableau III-2. Attribution des bandes de vibration en TERS des NDs déposés sur du verre.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution des bandes de vibration
1 586	Bande G (C sp^2)
1 394-1 371	Bande D (C sp^2)
1 326-1 310	C-C diamant
970	Si-Si (pointe AFM)
800-600	Si-O (substrat)
519	Si-Si (pointe AFM)

En ce qui concerne les spectres des composites, il y a une concordance satisfaisante entre les signaux enregistrés en Raman classique (champ lointain) et ceux enregistrés en TERS (champ proche), bien que les positions et les intensités des bandes de vibration puissent parfois varier (*Figure III-10*). De fait, le spectre pourra être très différent du résultat obtenu en Raman conventionnel (champ lointain) selon l'orientation du cristal ou de la molécule par rapport à la sonde et/ou la polarisation du laser (*Deckert-Gaudig 2017*).

Seule la signature du RDX apparaît pour le composite ND-RDX 20/80 préparé par SFE ; il n'y a quasiment aucune contribution des NDs. De son côté, le spectre du mélange physique présente essentiellement la signature du ND qui se trouve à la surface.

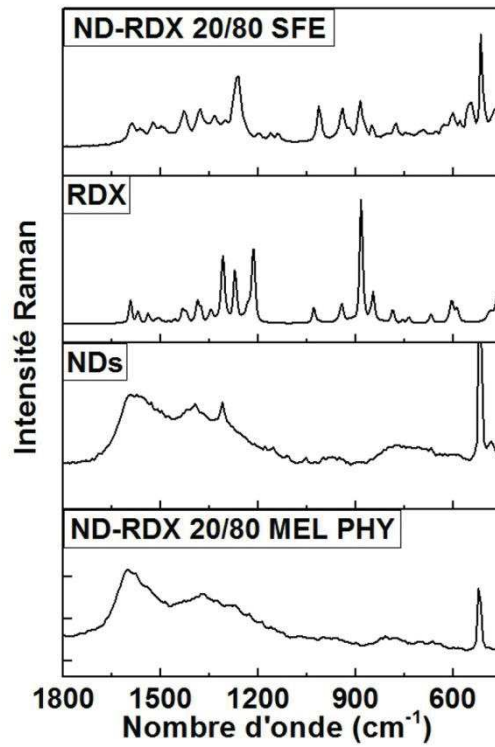


Figure III-10. Spectres Raman du RDX pur (champ lointain) et spectres TERS des NDs et des composites ND-RDX 20/80 préparé par SFE et par mélange physique.

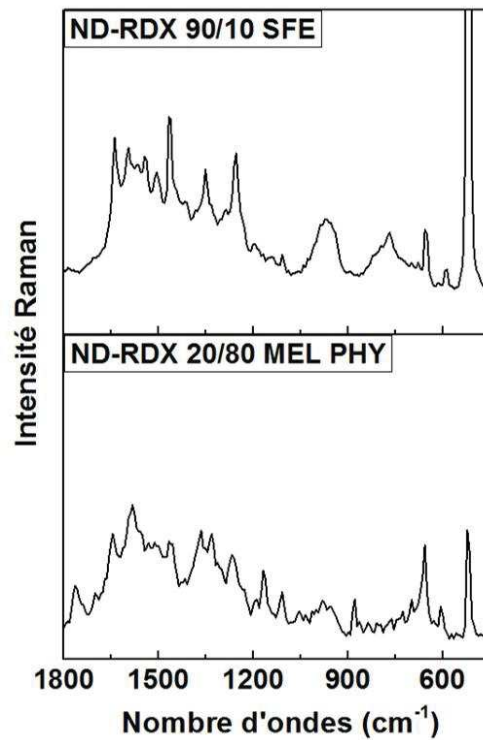


Figure III-11. Comparaison des spectres TERS des composites ND-RDX 20/80 (mélange physique) et 90/10 (SFE)

Il faut toutefois noter que dans certains cas, les deux constituants sont visibles sur les spectres du mélange physique. Sur la *Figure III-11*, le signal intense du ND est « brouillé » par les bandes de vibration provenant du RDX. Certaines bandes n'ont pas pu être attribuées au RDX, ce sont probablement des signaux parasites (*Ayars 2000*). La forte charge électrostatique du ND peut être une des causes possibles : il arrive que la particule bouge pendant la mesure et que l'on se trouve à analyser une zone de jonction entre une particule de ND et du RDX. Ou bien, lors de la préparation, quelques molécules de RDX se détachent et adhèrent à la surface du ND sous forme de contamination.

On remarque que le composite 90/10 préparé par SFE avec seulement 10% en masse de RDX présente un signal RDX plus intense que dans le cas du mélange physique qui contient pourtant 80% en masse de RDX. Cette observation est en faveur d'une contamination à la surface du ND dans ce dernier, tandis que dans le cas du SFE le RDX est bien présent à la surface des NDs dans une structure cœur-coquille.

En guise de conclusion, soit dit que la caractérisation des composites par XPS et par TERS permet d'identifier sans équivoque une structure cœur-coquille. Elle met par ailleurs en évidence la variation de l'épaisseur de la coquille en fonction de la quantité de RDX introduite.

Le recoupement d'informations entre les techniques de caractérisation classiques, les mesures de surface spécifique et l'analyse par XPS, a permis d'obtenir la preuve de la morphologie des composites préparés dans le cadre de ce projet.

- Lors du mélange physique, les NDs enrobent le matériau énergétique, les particules de RDX sont donc entourées de NDs (*Figure III-12*).
- L'évaporation lente mène à une cristallisation inhomogène, avec des NDs enrobés de RDX d'une part et des cristaux micrométriques de RDX d'autre part.
- Le procédé SFE génère des particules de type cœur-coquille dont le noyau est un ND recouvert d'une fine couche de RDX (*Figure III-12*). Les NDs jouent le rôle de germes de cristallisation et permettent la croissance de la particule nanostructurée. L'épaisseur de la coquille de RDX est d'épaisseur variable et dépend de la quantité de RDX introduit.

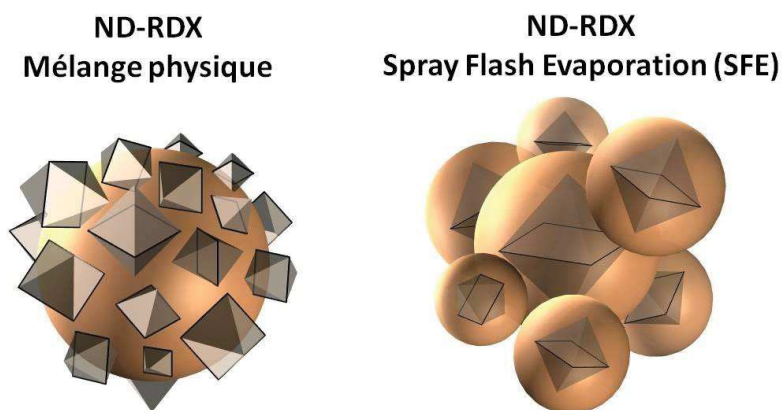


Figure III-12. Représentation schématique de la morphologie du composite ND-RDX.

2. Le ND, germe de cristallisation pour la formation de particules cœur-coquille

Le ND est introduit dans le procédé SFE en tant que germe de cristallisation initiateur de la croissance de particules de type cœur-coquille. On peut supposer que les groupements fonctionnels et/ou l'énergie de surface du ND aient un rôle à jouer dans la cristallisation du RDX à la surface du ND, tout autant que dans la cohésion entre les deux constituants de la structure cœur-coquille. Il est donc pertinent de modifier la nature chimique de la surface des NDs afin de vérifier si certaines fonctions de surface se prêtent plus facilement que d'autres à une interaction. Pour étayer cette idée, une série de composites apparentés – à base de NDs hydrogénés, commerciaux, etc... – est préparée par SFE. En même temps, des NDs de taille différente (50 nm), mais avec une chimie de surface similaire, sont employés pour comparer l'effet produit par l'énergie de surface. Les résultats de ces travaux répondront aux deux questions importantes : le ND induit-il la cristallisation grâce à ses fonctions de surface (affinité chimique) ? Ou bien joue-t-il le rôle de germe pour une cristallisation hétérogène (germe physique) ?

Les nouveaux composites sont préparés par SFE ainsi que par mélange physique selon le même protocole que le composite de référence (*Chapitre II, 3, A et B*). Une suspension de NDs dans l'acétone est centrifugée à 30 000 g pendant 5 min, le RDX est ajouté, et le composite est cristallisé dans le procédé SFE à 160°C sous une pression de 40 bars.

A. Rôle des fonctions de surface du ND

En remplacement des NDs de 5 nm, les matériaux alternatifs suivants sont utilisés :

➤ NDs commercialisés (NDc)

Les NDc proviennent du *Diamond Center* de St Petersburg (Russie). Ils ont la même taille que les NDs synthétisés à l'ISL (4-5 nm) et contiennent eux aussi entre 3 et 4% d'impuretés. Leur surface est cependant largement moins oxygénée. Par exemple, la densité des sites –COOH est de 0,98 nm² pour les NDs de l'ISL contre seulement 0,18 nm² pour les NDc. L'analyse élémentaire a clairement confirmé que les NDc sont ainsi 5 fois moins oxygénés que les NDs utilisés jusque-là dans cette étude (*Schmidlin 2012*). Le composite NDc-RDX 20/80 est préparé par SFE et par mélange physique.

➤ NDs hydrogénés (NDH)

Les NDs de 5 nm synthétisés à l'ISL sont soumis à un traitement en phase gaz pour modifier la nature chimique de leur surface. Une nacelle contenant entre 500 mg et 1 g de NDs est chauffée à 700 °C dans un four tubulaire sous flux d'hydrogène pendant 3 h. La spectroscopie infrarouge (FT-IR) apporte la preuve que les fonctions de surface oxygénées du ND initial ont disparu dans le produit (*Figure III-13*). La bande de vibration à 1 780 cm⁻¹ attribuée aux liaisons C=O et COOH à la surface du ND est éliminée au profit de deux nouvelles bandes entre 2 800 et 3 000 cm⁻¹ correspondant aux vibrations des groupements CH_x (*Stehlik 2016, Jirásek 2018*). La microscopie électronique en transmission haute résolution (HR-TEM) confirme par ailleurs que la taille des particules (5 nm) reste préservée après ce traitement. Le composite NDH-RDX 20/80 est ensuite préparé SFE et par mélange physique.

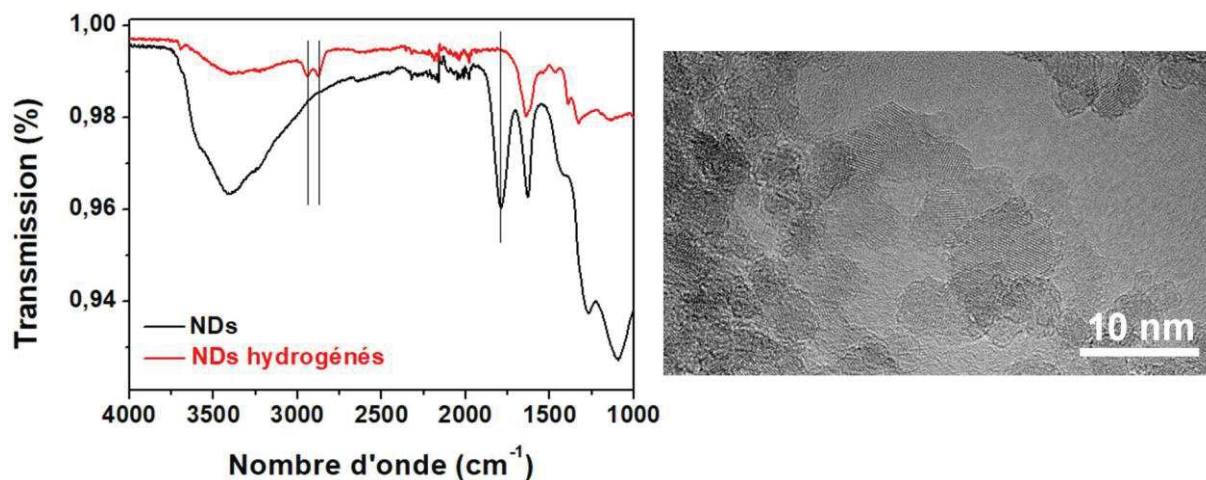


Figure III-13. Spectre IR des NDs avant et après hydrogénation (à gauche). Cliché HR-TEM des NDs hydrogénés (à droite).

Les nouveaux composites à base de NDs commercialisés (NDc) et de NDs hydrogénés (NDH) sont caractérisés par spectrométrie photo-électronique X (XPS).

La contribution du ND est comparée à celle du RDX comme dans le cas du prototype ND-RDX. La somme des aires de tous les pics correspondant au ND est divisée par celle de tous les signaux provenant du RDX. Ce rapport est seulement déterminé pour les éléments carbone et oxygène car certains des matériaux de cœur introduits ici ne contiennent pas d'azote. Tous ces nouveaux systèmes sont caractérisés au préalable par analyse thermo-gravimétrique (ATG) afin de s'assurer que les teneurs introduites en ND et en RDX se retrouvent bien dans le matériau final. La différence de contribution entre le ND et le RDX observée en XPS ne peut donc être due qu'aux fonctions de surface du composite et n'est en aucun cas liée à une quelconque variation de teneur en l'un ou l'autre des constituants.

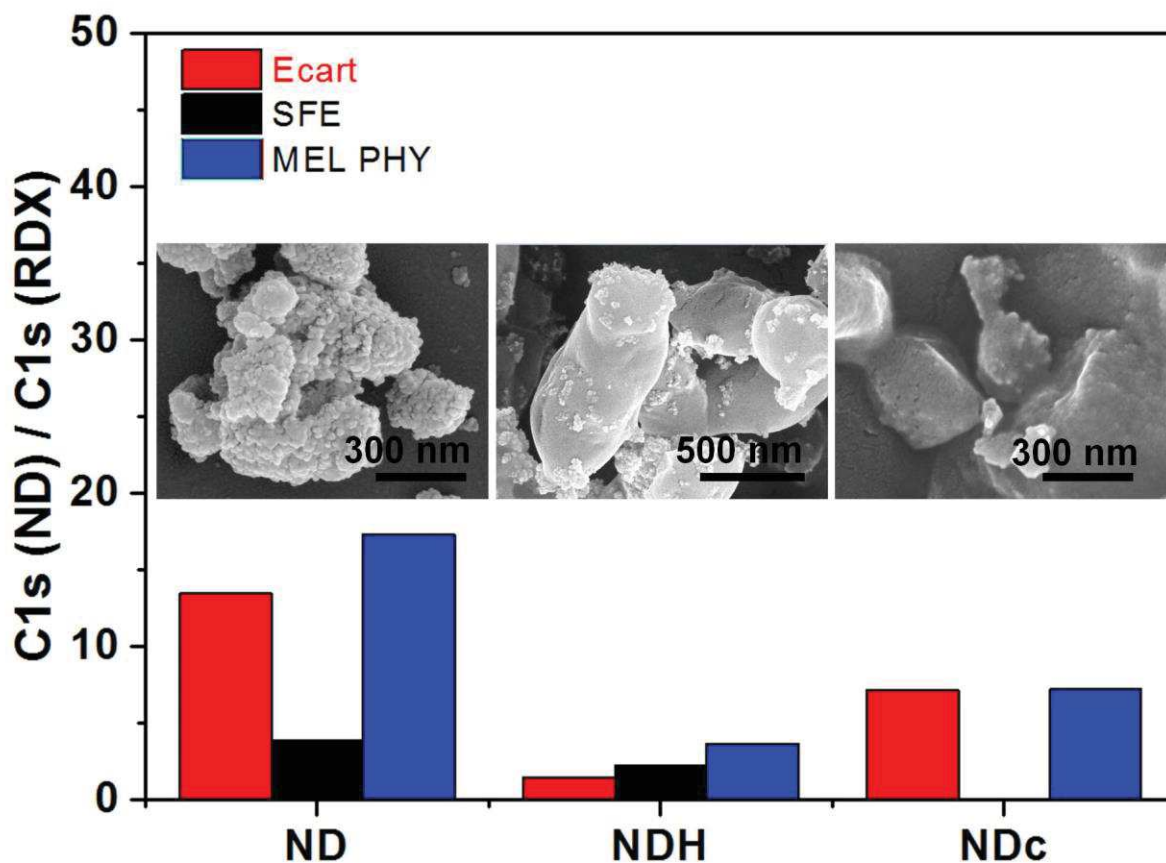


Figure III-14. Ratio des contributions ND /RDX à partir des spectres XPS C1s du composite contenant 80% en masse de RDX préparé à base de NDs 5 nm, de NDs hydrogénés (NDH) et de NDs commercialisés (NDc) par mélange physique et par SFE, les images MEB correspondent aux composites obtenus par SFE.

Tout d'abord, dans le cas de l'échantillon de référence cœur-coquille ND-RDX 20/80, la contribution du ND par rapport à celle du RDX est très différente selon que les composites sont obtenus par SFE ou par mélange physique en raison de leurs morphologies inversées. Dans le cas du SFE la contribution du RDX est la plus importante, tandis que c'est la contribution du ND qui devient prédominante lors du mélange physique. D'où l'écart considérable entre les deux rapports (Figure III-14).

En ce qui concerne le **ND hydrogéné (NDH)**, la morphologie du composite se révèle identique, quelle que soit la méthode de préparation.

Lors du mélange physique le NDH enrobe de manière inhomogène les particules de RDX, vraisemblablement en raison d'une mauvaise affinité chimique entre ces deux matériaux. Le RDX reste alors apparent dans le matériau final et sa contribution importante aux signaux C1s et O1s détectée par XPS va de pair avec la baisse du rapport entre la contribution du ND et celle du RDX.

Les images MEB de leur côté mettent en évidence que les particules préparées par SFE sont constituées d'agrégats de NDH pris dans une gangue de RDX, sans être recouverts (pas de formation de halo de matière fondue lors d'une exposition prolongée au faisceau). Les contributions de chacun des constituants sont donc fortes.

Si l'on compare les deux méthodes de préparation, l'écart entre les rapports des contributions du ND et du RDX est faible.

Avec les **NDs commercialisés (NDc)** peu oxygénés en surface, le mélange physique mène à un composite tout aussi inhomogène que celui préparé à partir du NDH.

Un écart important entre les rapports des contributions du ND et du RDX est mis en évidence par comparaison des deux méthodes de préparation.

De fait, dans le cas du SFE, les agrégats de NDc sont complètement enrobés par le RDX. Celui-ci contribue donc fortement au signal C1s et fait ainsi chuter le rapport entre les contributions du ND et du RDX. Le rapport est donc très faible. Il semblerait que la couche de RDX soit même plus épaisse ici qu'elle ne l'est pour les NDs 5 nm.

Il est intéressant de noter que les mêmes tendances sont confirmées à partir des spectres XPS O1s.

Aussi, la *Figure III-14* peut être interprétée de la manière suivante : les fonctions de surface des NDs synthétisés à l'ISL semblent jouer un rôle prépondérant dans le processus de cristallisation qui se déroule à sa surface. On peut ainsi supposer que des liaisons hydrogènes se forment entre les fonctions oxygénées à la surface du ND et les terminaisons NO₂ du RDX.

B. Influence de l'énergie de surface du ND

➤ **NDs 50 nm**

Ces NDs monocristallins d'une taille d'environ 50 nm ont été achetés auprès de la société Van Moppes. D'après la fiche technique du site marchand, ils sont produits par synthèse HPHT (*Chapitre I, 4*) avec une pureté supérieure à 99,5% et une masse volumique de 3,52 g.cm⁻³. Le composite ND (50 nm)-RDX est préparé par SFE et par mélange physique.

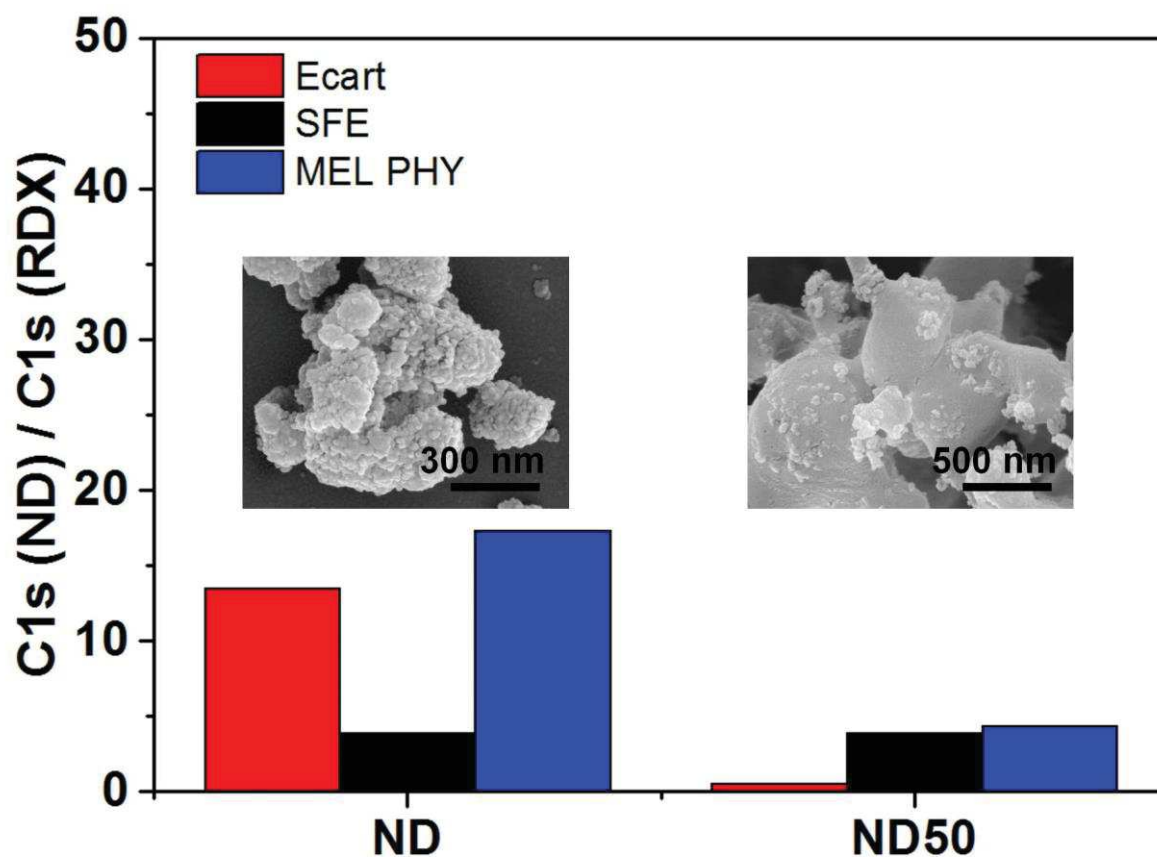


Figure III-15. Ratio des contributions ND /RDX à partir des spectres XPS C1s du composite contenant 80% en masse de RDX préparé à base de NDs 5 nm et de NDs 50 nm par mélange physique et par SFE (images MEB).

Les échantillons à base des NDs de 5 nm et de 50 nm sont caractérisés et comparés entre eux par spectrométrie photo-électronique X (XPS) de la même manière que les composites précédemment décrits. Là encore aucune perte de matériau pendant la préparation n'a été constatée par ATG, attestant de la fiabilité des interprétations basées sur la différence de contribution de chaque élément au signal XPS.

Bien que le **ND 50 nm** soit relativement dispersé, il est toutefois présent à la surface des particules de RDX plutôt qu'au cœur de ce matériau d'après les images MEB.

Le mélange physique est inhomogène car les particules de NDs 50 nm assez volumineuses ne recouvrent pas la totalité de la surface du RDX ce qui explique la contribution importante du RDX au signal XPS C1s.

Dans le cas du SFE, les NDs de 50 nm sont bien visibles à la surface d'une gangue de RDX. La contribution du ND au signal est ainsi plus forte que si les NDs étaient uniformément recouverts de RDX.

Comme pour l'exemple du NDH, les rapports de la contribution du ND sur celle du RDX pour les deux méthodes sont très proches et l'écart entre eux est donc très faible. Il faut toutefois noter que ce rapport reste le même, que l'échantillon soit préparé par SFE avec des NDs de 50 nm ou avec des NDs de 5 nm, bien que les morphologies des composites soient différentes. Ceci est certainement dû à la présence de RDX massif entre les agrégats de NDs de 50 nm qui apporte une contribution supplémentaire au signal C1s du RDX.

La même tendance est observée à partir des spectres XPS O1s. En conséquence la taille des particules introduites en tant que germes de croissance doit avoir une influence sur l'efficacité de la cristallisation du RDX à leur surface.

C. Autres pistes d'étude du ND en tant que germe de cristallisation

Cette étude, bien que nécessitant d'être approfondie, permet néanmoins à ce stade d'affirmer que la nature chimique de la surface de la particule introduite en tant que germe de cristallisation dans le procédé SFE est aussi importante que sa taille. Il n'existe pas de travaux antérieurs où des particules solides auraient été introduites dans le procédé SFE dans le but de former un composé cœur-coquille. Les NDs de 5 nm et de 50 nm possèdent la même fonctionnalisation de surface et sont tous deux des initiateurs de cristallisation avec une homogénéité du composite final toutefois nettement plus importante pour les premiers. D'autre part, les NDs non oxygénés (NDc et NDH) n'ont pas permis d'obtenir des structures cœur-coquille malgré leur taille identique aux NDs (4-5 nm).

Comme cela a été détaillé dans le *Chapitre I, 4, F*, plusieurs sortes d'interactions peuvent avoir lieu à la surface d'un ND : hydrophobe/hydrophile, électrostatique, covalente,... Malgré le fait que la littérature regorge d'exemples de couplage entre les NDs et des espèces moléculaires de différente nature par chimisorption (*Krueger 2007*) ou physisorption (*Chow 2011*) les mécanismes d'adsorption ne sont pas encore élucidés. Dans une publication de 2015, *Tan et al.* relèvent qu'à ce jour un seul groupe de recherche a rapporté des travaux au sujet de l'adsorption de colorants à la surface des NDs (*Tan 2015*). Ce manque de connaissances doit absolument être comblé par des études supplémentaires, notamment afin de déterminer si le potentiel de surface du ND produit un effet important sur sa capacité d'adsorption. En ce qui concerne l'interaction entre le ND et le RDX, la formation d'une liaison hydrogène entre les groupements oxygénés à la surface du ND et les groupements NO₂ du RDX semble l'hypothèse la plus probable. Une forte affinité des fonctions de

surface hydroxyle (–OH) avec les explosifs nitroaromatique et amino-nitro a déjà été observé dans le passé (Wang 2011).

Quant à l'énergie de surface, l'influence décisive provient de la nature chimique de la surface en question. À titre d'exemple, l'angle de mouillage entre une goutte d'eau et un ND oxygéné est de 32° seulement, alors qu'il est de 93° pour un ND hydrogéné ou un matériau de type C sp² (graphite HOPG). La transformation d'un ND en ND hydrogéné diminue donc l'énergie de surface de la particule (Ostrovskaya 2002). On peut alors supposer que l'interaction entre la particule de ND et le solvant dans lequel il se trouve, de l'acétone dans le cas présent, ait un impact important. Si l'affinité entre le ND et le solvant est bonne, la surface du ND entourée de solvant pourra interagir de manière plus homogène avec les molécules du soluté. À notre connaissance, il n'y a pas de littérature traitant de l'énergie de surface de NDs dans l'acétone. Les angles de mouillabilité n'ont malheureusement pas pu être déterminés expérimentalement car le solvant pénètre dans les comprimés poreux en faussant le résultat. Il a ensuite été envisagé de simuler la surface d'un ND en dynamique moléculaire dans le but de déterminer les énergies d'interface mises en jeu entre les fonctions de surface du ND et une molécule de RDX qui s'en approche. Disposer d'une approximation précise du potentiel de surface serait primordial, mais elle est très difficile à simuler en raison de la complexité de la chimie de surface du ND.

En dernier lieu, des mesures de forces d'adhésion ont été réalisées par AFM pour déterminer plus précisément les interactions existantes entre les NDs et le RDX.

D. Mesure de force d'adhésion par AFM

D'après la fiche technique mise à disposition par JPK Instruments, le petit rayon de courbure d'une pointe AFM (quelques nanomètres) permet de sonder une zone extrêmement limitée, la pointe est donc très sensible aux forces de faible intensité. La pointe est suspendue à un support flexible à base de silicium, appelé levier (100-200 μm de longueur). Celui-ci permet réagit à des forces de l'ordre du pico-newton. Lors d'une mesure de force d'adhésion, le levier et la pointe sont mis en contact avec l'échantillon puis rétractés. La force nécessaire pour retirer la pointe est enregistrée (Figure III-16 A). Cette force correspond à l'interaction qui existe entre la pointe et l'échantillon. Selon la nature de l'échantillon déposé sur le substrat et la rigidité du levier, la force nécessaire pour indenter la surface avec la pointe peut varier, de même que la force qu'il faut pour décrocher la pointe du substrat (force d'arrachement) (Figure III-16). La rigidité du levier k est exprimée en N.m⁻¹.

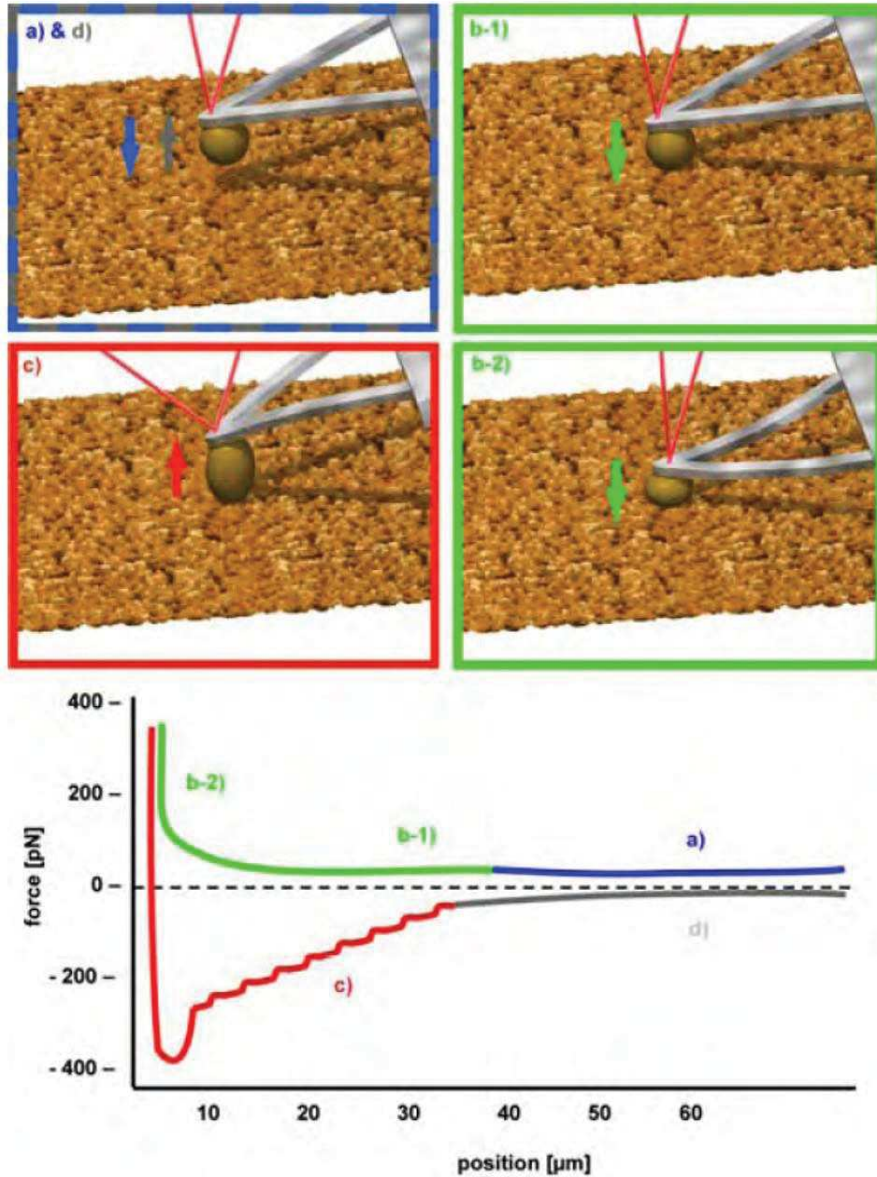


Figure III-16 A. Principe de la mesure de la force d'adhésion par AFM. La pointe est approchée de la surface (a), entre en contact (b-1) et indente la surface de l'échantillon (b-2) avant d'être arrachée de la surface (c) et retirée (d) (Ludwig 2007).

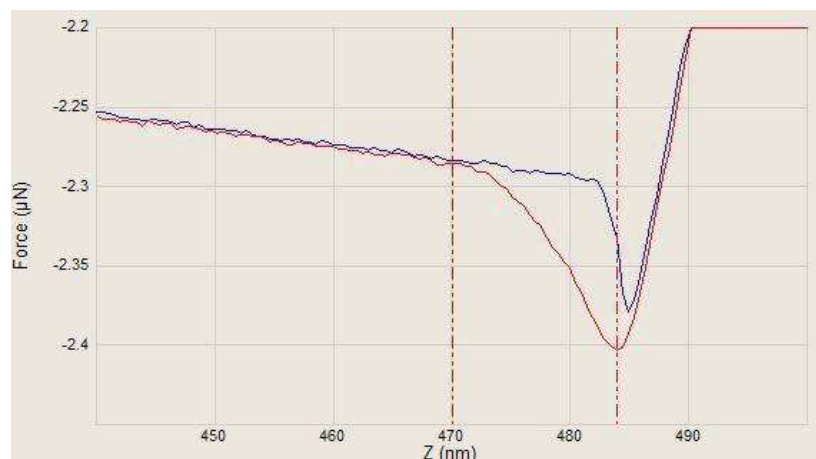


Figure III-16 B. Exemple de courbe de force expérimentale obtenue à partir d'une pointe RTESP recouverte de RDX sur des NDs déposés sur un substrat de silicium revêtu de PEI.

En fonctionnalisant la pointe, il devient possible d'explorer l'affinité chimique entre deux matériaux (Figure III-16 B). Une formation dispensée par Bruker (Karlsruhe, Allemagne) a été suivie en Juin 2019 pour apprendre les bases de cette technique et pouvoir mettre au point un protocole adapté à nos échantillons. Le but final poursuivi à court terme consiste à quantifier l'affinité chimique entre le ND et le RDX. Sur le long terme il s'agira d'étendre les investigations à différentes sortes de NDs et d'autres explosifs.

Tout d'abord des mesures de référence sont réalisées sur des substrats de silicium brut, ainsi que sur des substrats de silicium soumis pendant 10 min à un plasma d'ozone produit par décharge coronale. Ce traitement élimine tout résidu organique à la surface du silicium et génère des fonctions hydroxyles en grand nombre.

Les substrats traités sous plasma constituent le support pour des dépôts de NDs. Afin d'améliorer l'adhésion de ceux-ci au support et d'éviter qu'ils se décrochent au moment où la pointe se rétracte, une couche de polyéthylène imine (PEI) en solution aqueuse est appliquée au préalable sur la lamelle de silicium. Le protocole détaillé de ce dépôt se trouve en *Annexe 1*. Quelques gouttes d'une suspension de NDs à 1 g.L^{-1} dans l'acétone sont ensuite déposées sur la lamelle revêtue. Chargé positivement, le PEI va stabiliser les NDs sur le substrat par interaction électrostatique avec leur potentiel de surface négatif (Girard 2009).

Des pointes montées sur des leviers ayant des facteurs de rigidité variables sont ensuite utilisées pour mesurer leurs forces d'adhésion avec ces trois types de substrat. Les résultats obtenus sont répertoriés dans la *Figure III-17*. On observe qu'un facteur de rigidité de seulement $3,7 \text{ N.m}^{-1}$ ne permet pas de distinguer un échantillon possédant des fonctions de surface -OH (Si plasma ou Si ND)

d'un échantillon qui en est dépourvu (Si). De même l'utilisation d'un levier avec une rigidité très élevée (200 N.m^{-1}) permet une meilleure sensibilité de la mesure, ce qui se traduit par un grand écart type sur les forces obtenues. Pour ces raisons, une pointe ayant une rigidité intermédiaire de 40 N.m^{-1} a été choisie par la suite.

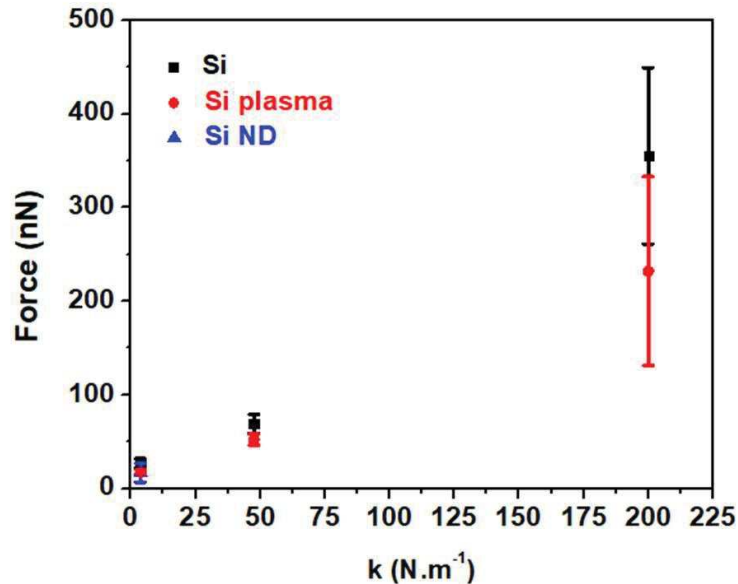


Figure III-17. Force d'adhésion mesurée entre des pointes ayant un facteur de rigidité de $3,7 \text{ N.m}^{-1}$, $47,4 \text{ N.m}^{-1}$ ou 200 N.m^{-1} et des substrats de silicium brut (Si), après traitement plasma sous O_2 (Si plasma) ou avec un dépôt de NDs (Si ND).

Un dépôt de RDX dissous dans l'acétone à 2% en masse est effectué sur les pointes AFM (Figure III-18).

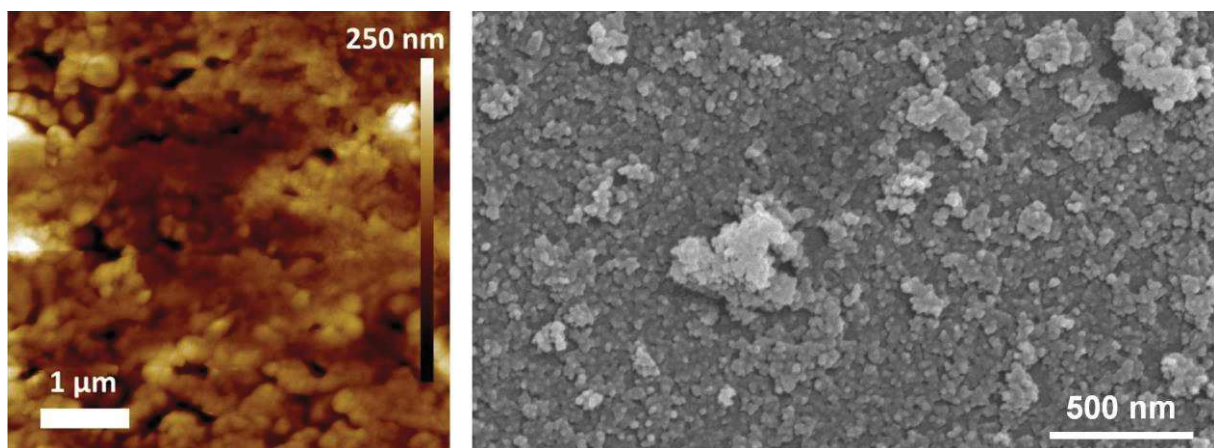


Figure III-18. Image AFM d'une pointe RTESP recouverte de RDX (à gauche). Cliché MEB d'un substrat de silicium avec un revêtement de PEI puis par des NDs (à droite).

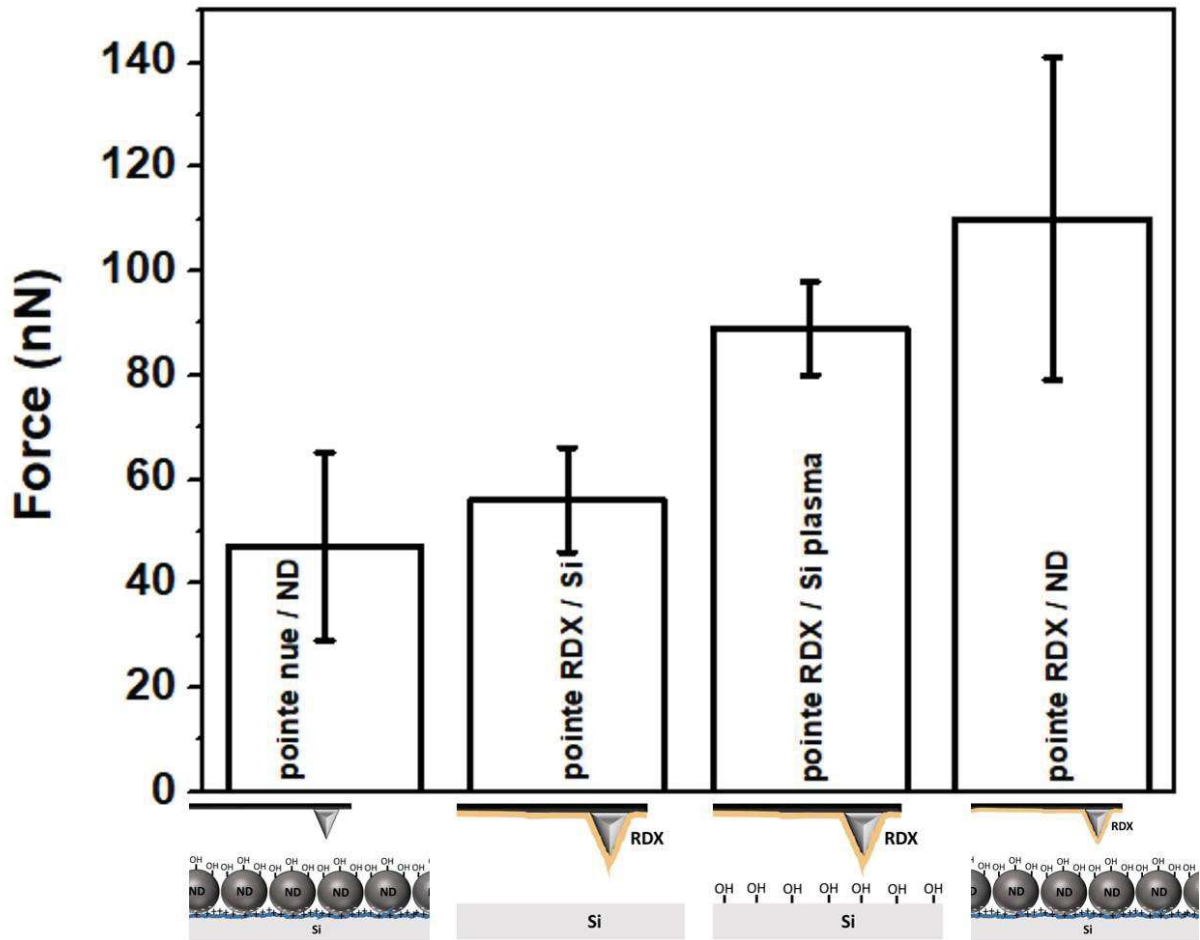


Figure III-19. Force d'adhésion mesurée entre une pointe RTESP (facteur de rigidité de 40 N.m^{-1}) recouverte ou non par du RDX (pointe nue, pointe RDX) et un substrat de silicium nu (Si plasma) ou avec un dépôt de NDs (ND).

Les résultats représentés dans la Figure III-19 mettent en évidence que l'interaction est d'autant plus forte que la pointe est recouverte par du RDX d'une part et qu'elle est d'autre part en contact avec un échantillon possédant des fonctions hydroxyles en surface, que ce soit du Si hydroxylé par plasma O_2 (Si plasma) ou du Si fonctionnalisé par des NDs (ND). Dans ce dernier cas, la force d'adhésion la plus importante a pu être observée. S'il ne faut que 56 nN en moyenne pour retirer la pointe couverte de RDX de la surface du Si brut, 110 nN sont nécessaires lorsque la même pointe couverte de RDX interagit avec un dépôt de NDs. On peut donc en conclure à bon droit, qu'il y a une affinité certaine entre le RDX et les fonctions de surface (en particulier les groupements $-\text{OH}$) du ND. Les mesures de forces d'adhésion permettent de ce fait de valider l'hypothèse de l'existence d'une liaison hydrogène entre les groupements NO_2 du RDX et les fonctions hydroxyles du ND.

Maintenant qu'une caractérisation complète des particules a été effectuée et que des premières hypothèses sur les mécanismes de formation et d'adhésion ont pu être formulées pour les structures cœur-coquille, l'ensemble des matériaux composites à base de RDX préparés jusque-là subira des tests de sensibilité vis-à-vis des stimuli extérieurs (solllicitation mécanique ou décharge électrostatique). Récapitulons qu'au sein des particules cœur-coquille préparées par SFE, le ND est enrobé de RDX, tandis que le mélange physique mène à des particules de RDX entourées de NDs. On peut supposer que la réponse de ces matériaux à un impact, une friction, une décharge électrostatique ou une onde de choc soit différente et que la morphologie y exerce une influence importante. Dans le chapitre suivant les seuils de sensibilité de chaque matériau seront présentés et comparés à ceux du RDX pur. Les effets produits par la teneur en NDs ainsi que par la nature de l'additif seront également commentés. Quelques pistes pour comprendre les caractéristiques du ND qui contribuent à la désensibilisation de l'explosif seront proposées à la fin du prochain chapitre.

3. Références

A

An C.-W., Li F.-S., Song X.-L., Wang Y., Guo X.-D., Surface coating of RDX with a composite of TNT and an enegetic-polymer and its safety investigation, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2009**, 34, 400-405.

Ayars E.J., Hallen H.D., Jahncke C.L., Electric field gradient effects in Raman spectroscopy, *Phy. Rev. Lett.*, **2000**, 85, 19, 4180-4183.

B

Bailo E., Deckert V., Tip-Enhanced Raman Spectroscopy of single RNA strands: towards a novel direct-sequencing method, *Angew. Chem.*, **2008**, 47, 9, 1658-1661.

Butenko Y.V., Krishnamurthy S., Chakraborty A.K., Kuznetsov V.L., Dhanak V.R., Hunt M.R.C., Siller L., Photoemission study of onionlike carbons produced by annealing nanodiamonds, *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, 75420.

Beard B.C., X-ray radiation decomposition of cylco-1,3,5-trimethylene-2,4,6-trinitramine (RDX), at low temperature: initial reaction steps, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **1991**, 16, 81-87.

C

Chow E.K., Zhang X.-Q., Chen M., Lam R., Robinson E., Huang H., Schaffer D., Osawa E., Goga A., Ho D., Nanodiamond therapeutic delivery agents mediate enhanced chemoresistant tumor treatment, *Sci. Transl. Med.*, **2011**, 3, 73, 1-11.

D

Deckert-Gaudig T., Taguchi A., Kawata S., Deckert V., Tip-enhanced Raman spectroscopy – from early developments to recent advances, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 4077-4110.

Deckert-Gaudig T., Pichot V., Spitzer D., Deckert V., High-resolution Raman spectroscopy for the nanostructural characterization of explosive nanodiamond precursors, *Chem. Phys. Chem.*, **2017**, 18, 2, 175-178.

F

Ferrari A.C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.*, **2007**, 143, 47-57.

G

Girard H. A., Perruchas S., Gesset C., Chaigneau M., Vieille L., Arnault J.-C., Bergonzo P., Boilot J.-P., Gacoin T., Electrostatic grafting of diamond nanoparticles : a versatile route to nanocrystalline diamond thin films, *Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 1, 12, 2738-2746.

J

Jahncke C.L., Paesler M.A., Hallen H.D., Raman imaging with near-field scanning optical microscope, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 17, 2483-2485.

Jirásek V., Stehlík S., Štenclová P., Artemenko A., Rezek B., Kromka A., Hydroxylation and self-assembly of colloidal hydrogenated nanodiamonds by aqueous oxygen radicals from atmospheric pressure plasma jet, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 37681-37692.

K

Kowey K., Day S., Fryer R., Examination of wax-coated RDX by scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **1985**, 10, 61-64.

Krueger A., New carbon materials: biological applications of functionalized nanodiamond materials, *Chem. A. Eur. J.*, **2007**, 14, 5, 1382-1390.

Kumar N., Weckhuysen B.M., Wain A.J., Pollard A.J., Nanoscale chemical imaging using tip-enhanced Raman spectroscopy, *Nat. Protoc.*, **2019**, 14, 4, 1169-1193.

L

Ludwig T., Kirmse R., Poole K., *Challenges and approaches – probing tumor cell invasion by atomic force microscopy*, Modern Research and Educational Topics in Microscopy, Méndez-Vilas A., Diaz J., Formatex, Badajoz, Spain, **2007**.

M

Mermoux M., Crisci A., Petit T., Girard H.A., Arnault J.-C., Surface modifications of detonation nanodiamonds probed by multiwavelength Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 40, 23415-23425.

N

Najjar S., *Couplage AFM/Raman et spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe de nanostructures*, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, **2013**.

O

Ostrovskaya L., Perevertailo V., Ralchenko V., Dementjev A., Loginova O., Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films, *Diam. Relat. Mater.*, **2002**, 11, 845-850.

S

Schmidlin L., *Fonctionnalisation et dépôt par électrophorèse de nanodiamants pour l'étude de leurs propriétés en optique non linéaire et l'élaboration de capteurs*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **2012**.

Shenderova O., Panich A.M., Moseenkov S., Hens S.C., Kuznetsov V., Vieth H.-M., Hydroxylated detonation nanodiamond: FTIR, XPS and NMR studies, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 19005.

Stehlik S., Glatzel T., Pichot V., Pawlak R., Meyer E., Spitzer D., Rezek B., Water interaction with hydrogenated and oxidized detonation nanodiamonds – Microscopic and spectroscopic analyses, *Diam. Relat. Mater.*, **2016**, 63, 97-102.

T

Tan K.B., Vakili M., Horri B.A., Poh P.E., Abdullah A.Z., Salamatina B., Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms, *Sep. Purif. Technol.*, **2015**, 150, 229-242.

W

Wang D., Chen A., Jang S.-H., Yip H.-L., Jen A.K.-Y., Sensitivity of titania(B) nanowires to nitroaromatic and nitroamino explosives at room temperature *via* surface hydroxyl groups, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 7269-7273.

Y

Yeo B.-S., Stadler J., Schmid T., Zenobi R., Zhang., Tip-enhanced Raman Spectroscopy – Its status, challenges and future directions, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 472, 1-13.

CHAPITRE IV

Désensibilisation

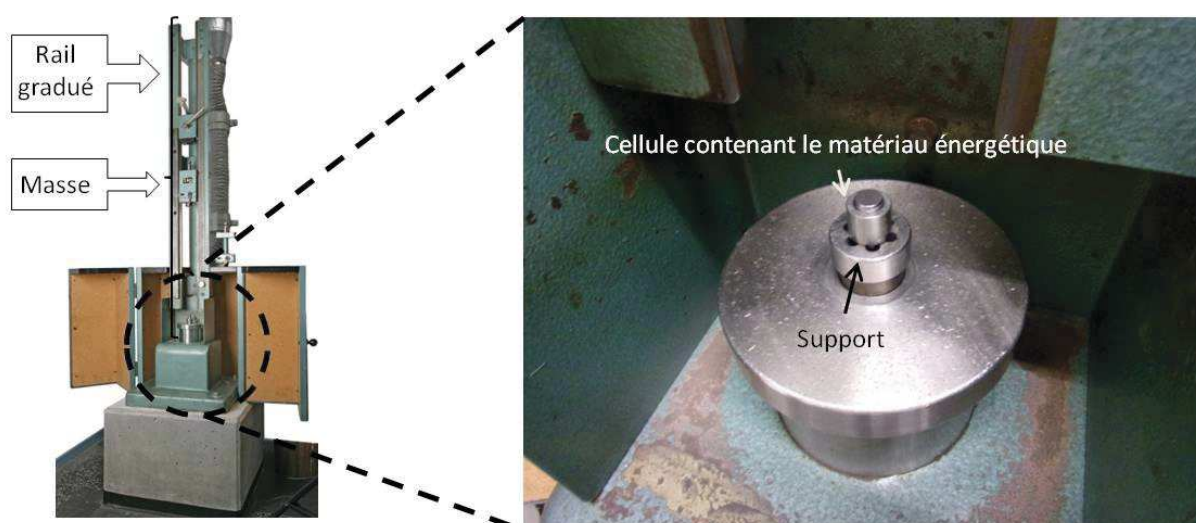
Chapitre IV : Désensibilisation

1. Effet des NDs sur les seuils de sensibilité du RDX

A. Présentation des appareils de mesure

En pyrotechnie, le seuil de sensibilité d'un matériau correspond à l'énergie minimale nécessaire à l'initiation d'une réaction de décomposition auto-entretenue. Le stimulus extérieur fournissant cette énergie au matériau peut être une sollicitation mécanique (impact, friction), électrique (décharge électrostatique) ou thermique. En Europe, la méthode privilégiée pour évaluer le seuil de sensibilité d'un matériau consiste à déterminer l'énergie critique à partir de laquelle celui-ci réagit. Si cette valeur est dépassée, le matériau énergétique se décompose par déflagration ou détonation. Dans la littérature étrangère, le seuil de sensibilité est souvent décrit comme l'énergie pour laquelle la probabilité de réaction est de 50 %. La probabilité de décomposition du matériau pour une énergie de référence sert également à quantifier le seuil critique.

Afin de déterminer les seuils de sensibilité des matériaux préparés dans cette étude vis-à-vis d'un impact, d'une friction ou d'une décharge électrostatique, des tests de sensibilité sont effectués grâce aux appareils suivants :



Les mesures de sensibilité à l'impact sont réalisées sur 40 mm³ de matériau énergétique placé dans une cellule d'acier. Celle-ci est constituée d'un anneau de diamètre 10 mm refermé par deux étampes cylindriques. Le dispositif est maintenu dans un support et placé dans une enceinte fermée sous un rail gradué permettant de faire tomber une masse de 1 ou 5 kg d'une hauteur ajustable (1 m maximum) (Figure IV-1). La masse lâchée au moyen d'un mécanisme à levier glisse le long du rail et vient percuter verticalement la cellule en transmettant l'intégralité de son énergie cinétique au matériau à tester. L'énergie des chocs délivrés par l'appareil va de 1,6 à 50 J (joules). Dans les cas où la sensibilité du matériau étudié excède les limites de mesure de l'appareil et que la valeur réelle n'a pas pu être déterminée, le manuscrit comporte la mention « < 1,6 J » ou « > 50 J ». Un test est considéré négatif lorsqu'il n'entraîne aucune explosion audible ou que le contenu de la cellule ne montre aucun signe de décomposition pyrotechnique.

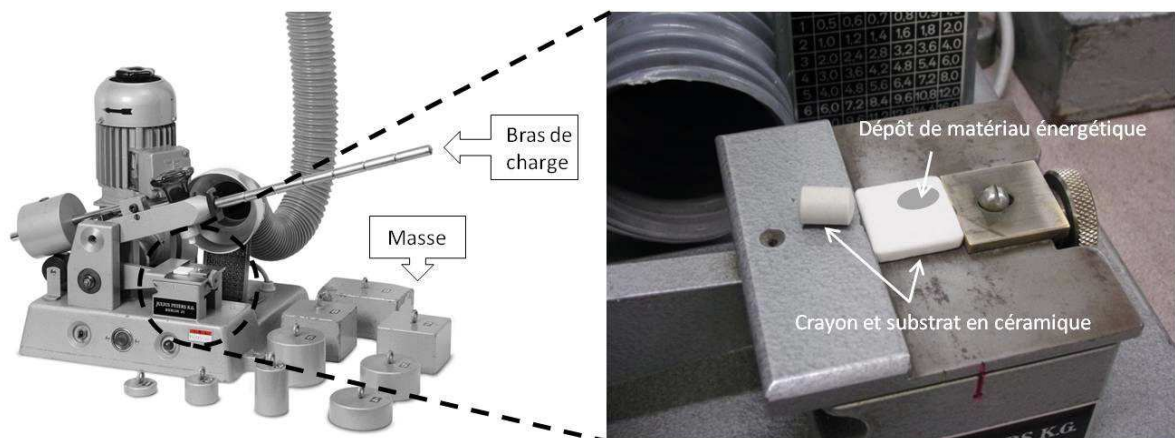


Figure IV-2. Appareil de Julius-Peters permettant la détermination du seuil de sensibilité à la friction selon la méthode BAM.

Les mesures de seuil de sensibilité à la friction sont réalisées grâce à un appareil de type Julius-Peters (Figure IV-2). Environ 10 mm³ de matériau énergétique sont placés sur un substrat rugueux en céramique dont les stries sont perpendiculaires au mouvement d'un crayon qui vient frotter l'échantillon déposé. La force exercée par ce crayon en céramique est déterminée par la position d'une masse suspendue à un levier ou un bras de charge. Selon le poids et la position de la masse, des forces de frottement de 5 à 360 N (newtons) sont générées. Lorsque le manuscrit comporte la mention « > 360 N », cela signifie que le seuil de sensibilité réel n'a pas pu être déterminé car il excède la limite de mesure de l'appareil. Un test est considéré comme positif si un crépitement, une éjection de matière, un changement de couleur (attention, certains matériaux changent de couleur sous friction sans pour autant être décomposés, tel le TNT par exemple) ou une étincelle sont observés.

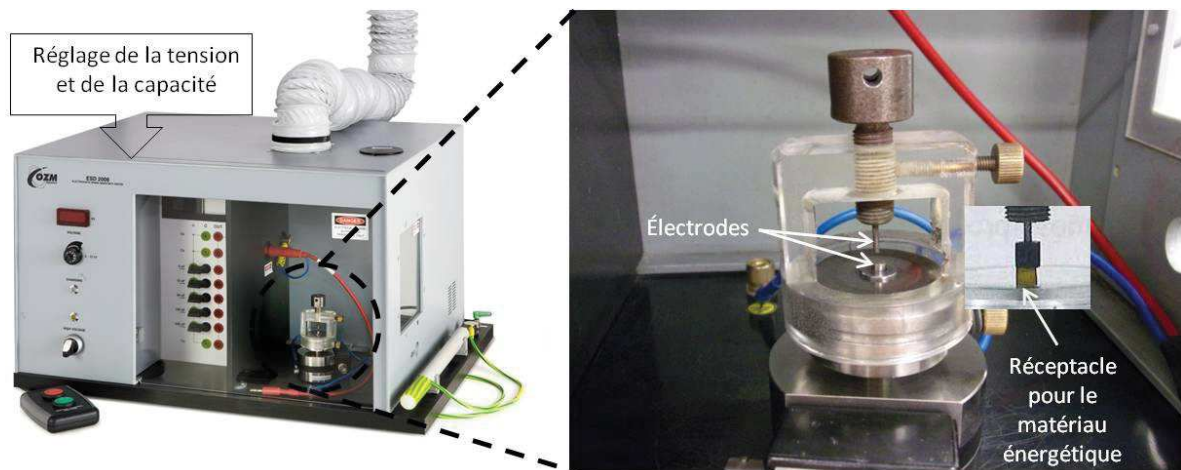


Figure IV-3. Appareil OZM Research ESD2008 permettant de déterminer le seuil de sensibilité à la décharge électrostatique.

Les mesures de seuil de sensibilité à la décharge électrostatique – aussi nommé seuil de sensibilité à l’étincelle, ou bien ESD pour *ElectroStatic Discharge* – sont réalisées en plaçant un réceptacle contenant le matériau à analyser entre deux électrodes (Figure IV-3). Une étincelle de 0,15 mJ à 10 J est délivrée au matériau via la décharge d’un condensateur dont la capacité et la tension d’alimentation sont ajustables. Une réaction est considérée comme positive si un claquement autre que celui provoqué par l’étincelle est audible, si le cache noir se soulève et que la matière est éjectée hors du réceptacle ou si ce dernier éclate.

Pour ces trois mesures (impact, friction et décharge électrostatique), le seuil de sensibilité retenu correspond à l’énergie minimale pour laquelle six essais réalisés dans les mêmes conditions n’entraînent aucune réaction du matériau.

L’énergie transmise par une onde de choc constitue un autre type de stimulus auquel un explosif risque d’être exposé. Lorsqu’un matériau énergétique subit le passage d’une onde de choc (issue d’une détonation voisine ou d’un projectile par exemple), l’énergie transmise peut être suffisante pour l’initier. Il est donc très intéressant de déterminer la répercussion d’une onde de choc sur un échantillon explosif. Des expériences nommées gap-tests sont réalisées à cet effet. Un explosif donneur et un explosif récepteur (échantillon à tester) sont séparés par un espaceur (le gap) qui joue le rôle de barrière énergétique. En faisant varier l’épaisseur et la nature de l’espaceur, on peut moduler l’intensité de la pression transmise du donneur au récepteur. La sensibilité au choc du matériau correspond au seuil où un maximum d’énergie lui est transmis (espaceur le plus fin possible) sans provoquer son initiation. Des tests ne nécessitant que des faibles quantités de matière

ont été mis au point à l'Institut franco-allemand de Saint-Louis (ISL). La géométrie détaillée du dispositif ne sera pas rapportée ici du fait de la confidentialité de ces données.

B. Formation de points chauds

L'énergie mécanique (ou électrique) est localement convertie en chaleur et forme un point chaud. Lorsque la température critique du point chaud est atteinte, une réaction de décomposition est initiée et se développe à partir de ce point. Ainsi, il suffit d'élever la température d'un petit volume d'explosif pour provoquer son initiation et sa décomposition partielle ou complète. D'après les travaux de F.P. Bowden et de A.D. Yoffe, un point chaud au sein d'un explosif (RDX, PETN,..) doit atteindre une dimension comprise entre 0,1 et 10 μm et une température supérieure à 700 K pendant une durée d'environ 10^{-5} à 10^{-3} s pour initier le matériau qui l'entoure. Pour des points chauds inférieurs à 0,1 μm la décomposition est atténuée rapidement et n'arrive pas à se propager (*Bowden 1952, Bowden 1958*).

Plusieurs mécanismes de formation des points chauds sont proposés dans la littérature. Par exemple, ils peuvent résulter de la compression adiabatique d'une poche de gaz piégée dans le matériau ou bien d'un échauffement visqueux ou plastique de la matrice entraînant un effondrement de la cavité. Ils peuvent aussi être créés par une friction ou un impact entre deux surfaces, une friction entre particules d'explosif et/ou particules d'additifs ajoutés à l'explosif. Un cisaillement adiabatique localisé ou un échauffement d'empilements de dislocations constituent également des risques potentiels (*Carroll 1972, Frey 1980, Field 1992*). Le mécanisme impliqué dépend des caractéristiques du matériau telles que sa porosité inter- /intra-particulaire, la taille des cavités, la densité apparente des cristaux ainsi que de leur taille et leur forme, la présence de défauts internes (*Borne 1999, 2002*), d'impuretés ou d'additifs (*Hall 1977, Borne 2006*).

Bien que la formation d'un point chaud soit une nécessité thermodynamique à l'amorçage d'un explosif, il est toutefois primordial d'en limiter la formation lorsque l'on cherche à désensibiliser un matériau énergétique face aux stimuli extérieurs.

C. Amélioration des seuils de sensibilité grâce à l'ajout de NDs

Le matériau témoin dans cette étude est le RDX sub-micrométrique pur préparé par SFE dont les particules ont une taille moyenne de 300 nm. Bien que les seuils de sensibilité mesurés pour les composites soient comparés à ce matériau de référence, il faut toutefois signaler que le RDX cité ici est utilisé à titre indicatif. En effet, la taille des particules de RDX obtenues par SFE peut varier et, par conséquence, leur sensibilité de même.

Quant aux matériaux à comparer au témoin, il s'agit des composites ND-RDX obtenus par SFE, évaporation lente et mélange physique. Pour rappel, la morphologie de l'échantillon varie selon la méthode de préparation :

- Dans le composite ND-RDX préparé par SFE, les NDs sont enrobés d'une couche de RDX de quelques nanomètres. Ces particules de type cœur-coquille s'associent en petits agrégats.
- Dans le composite ND-RDX préparé par évaporation lente, quelques cristaux micrométriques de RDX pur se forment à côté des particules ND-RDX cœur-coquille.
- Dans le composite ND-RDX préparé par mélange physique, la surface des particules de RDX (300 nm) est recouverte par les NDs.

La sensibilité de tous ces matériaux vis-à-vis de sollicitations extérieures sera évaluée et comparée à l'explosif pur. On pourra ainsi analyser l'effet de la présence des NDs et de la morphologie de l'échantillon ainsi que de la teneur en NDs sur la sensibilité à l'impact, à la friction, à la décharge électrostatique et au passage d'une onde de choc. Ces résultats seront interprétés en relation avec les seuils de sensibilité déterminés pour le RDX pur.

❖ Cas de la sensibilité à l'impact

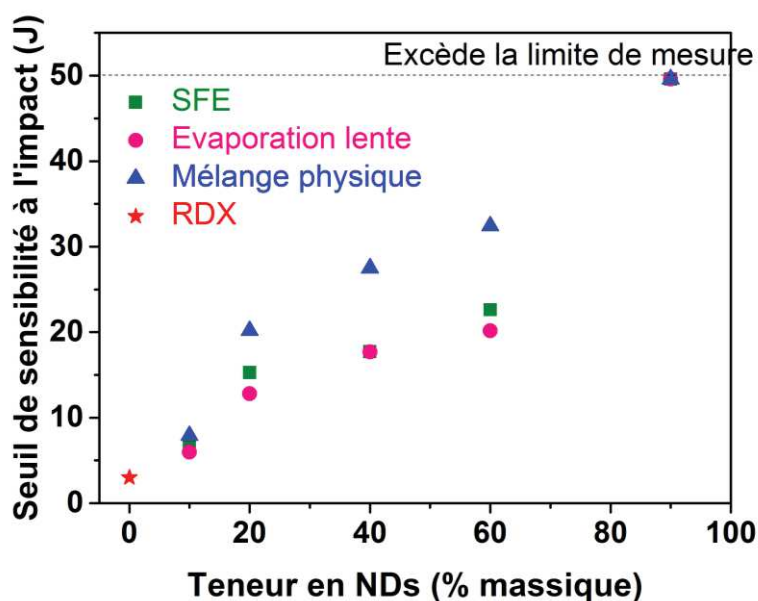


Figure IV-4. Seuil de sensibilité à l'impact des composites ND-RDX préparés par SFE, évaporation lente et mélange physique en fonction de leur teneur en NDs.

➤ Seuils de sensibilité mesurés sous impact

D'après la Figure IV-4, il apparaît que des impacts libérant une énergie d'au moins 7 J, 15 J, 18 J, 23 J et > 50 J sont nécessaires pour initier les composites préparés par **SFE** contenant respectivement 10, 20, 40, 60 et 90% en masse de NDs. En comparaison avec le RDX pur qui réagit sous une sollicitation de 3 J seulement, le seuil de sensibilité obtenu grâce à l'introduction des NDs est extrêmement intéressant.

Dans le cas des échantillons préparés par **mélange physique** aussi, le seuil de sensibilité se trouve augmenté. En effet, le matériau composite tolère des énergies incidentes de 8 J, 20 J, 28 J, 32 J et > 50 J pour des teneurs respectives en NDs de 10, 20, 40, 60 et 90 % en masse.

Les échantillons préparés par **évaporation lente** suivent la même tendance de désensibilisation en fonction de la quantité de NDs introduite, mais d'une façon moindre. Le seuil de sensibilité défini pour les composites contenant 10, 20, 40, 60, 80% en masse de NDs est de respectivement 8 J, 13 J, 18 J, 20 J, > 50 J. Un ajout de, par exemple, 20 % en masse de NDs permet donc d'obtenir un seuil supérieur de 9 J à celui du RDX vis-à-vis d'un impact si les NDs sont introduits par évaporation lente. Pour cette même teneur en NDs, les composites élaborés par le procédé SFE

et un simple mélange physique offrent des seuils de sensibilité encore plus élevés (11 J et 16 J respectivement).

➤ **Effet de l'introduction des NDs sur la sensibilité à l'impact**

Les observations citées ci-dessus peuvent être expliquées de la manière suivante :

L'énergie délivrée par l'impact est localement convertie en chaleur. Or, le RDX est un très mauvais conducteur thermique ($0,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 20 °C d'après la base de données Thermtest), ce qui empêche une diffusion homogène de la chaleur dans le matériau brut et favorise la formation de points chauds au sein de l'explosif. Dans le composite, le RDX est en contact intime avec les NDs qui sont au contraire de bons conducteurs thermiques ($500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 20 °C). La chaleur est donc drainée préférentiellement vers les NDs et diffusée de manière homogène à travers la totalité du matériau énergétique, limitant ainsi efficacement la formation locale de points chauds dans le RDX.

Par ailleurs, les défauts de surface du ND – notamment les résidus graphitiques C sp^2 et les fonctions de surface – permettent une dissipation de la chaleur aux interfaces ND / RDX mais aussi au sein des agrégats de NDs. Pour rappel, en raison de leur petite taille, la surface spécifique des NDs est très importante ($350 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). À cela s'ajoute l'effet dissipateur des joints de grains entre les NDs dans les agrégats résiduels. Dans un matériau composite, les défauts aux joints de grains entre les deux constituants génèrent une résistance thermique qui a pour conséquence directe une diminution de la conductivité ainsi qu'une perte de chaleur par dissipation aux interfaces (*Kapitza 1941*). En plus des défauts de cohésion à l'interface, les deux matériaux en contact n'ont pas les mêmes coefficients linéaires d'expansion thermique (8.10^{-7} K^{-1} pour les NDs contre 2 à $10.10^{-5} \text{ K}^{-1}$ à 293 K pour le RDX selon l'axe cristallographique considéré) (*Comet 2014, Bolotina 2015, Sun 2011, Gibbs 1980*). Plus l'élévation de température sera importante et plus la cohérence entre les NDs et le RDX sera affectée. En outre, la dispersion des NDs dans le composite induit de nombreuses interfaces ND / RDX et donc une multiplication des barrières énergétiques empêchant l'initiation d'une réaction, ou au moins, ralentissant sa propagation de particule de RDX à particule de RDX.

Les NDs jouent donc à la fois le rôle de drains thermiques et de dissipateurs thermiques au sein des compositions ND-RDX. Le cœur C sp^3 des NDs permet une bonne conductivité de la chaleur dans le matériau par diffusion homogène (*Comet 2009*). Quant à la surface des NDs, elle empêche l'initiation d'une réaction par dissipation des phonons. Quelle que soit la méthode de préparation,

l'introduction des NDs permet une désensibilisation à l'impact de tous les composites grâce à ces deux phénomènes.

Bien que tous les composites ND-RDX soient moins sensibles sous impact que le RDX pur, les seuils mesurés diffèrent toutefois selon la méthode de préparation et donc selon la morphologie de l'échantillon. En effet, les caractéristiques structurales propres à chaque méthode déterminent la capacité du composite à limiter la création de points chauds locaux dans le matériau énergétique dus à l'énergie incidente de l'impact.

➤ **Cas particulier des composites préparés par SFE**

Dans le cas des composites préparés par SFE, la couche de RDX à la surface des NDs ne dépasse pas quelques nanomètres d'épaisseur. Malgré la présence de défauts de surface, les défauts de volume principalement responsables de la formation de points chauds sont donc quasiment inexistantes (*Risse 2012*).

Par ailleurs, la taille des particules est réduite à l'échelle nanométrique ce qui implique une diminution de la taille des cavités inter-cristallines en comparaison avec le matériau microstructuré, bien que leur nombre augmente grandement. Pour cette raison, l'énergie incidente provenant d'un impact est distribuée de manière plus homogène, réduisant la probabilité d'initiation et ainsi la sensibilité du matériau (*Stepanov 2006*).

La température critique d'un point chaud est liée à sa taille. Un point chaud de taille réduite a une température critique plus élevée et nécessite ainsi une température d'initiation plus importante (*Tarver 1996*). Ici les cavités sont diminuées en taille ce qui contribue à un meilleur seuil de sensibilité du composé. Dans le procédé SFE les NDs sont par ailleurs utilisés comme germes de croissance, on peut donc supposer que le RDX cristallise directement à la surface des NDs et qu'il n'y a pas de porosité inter-particulaire entre NDs et RDX susceptible d'induire la création de points chauds (*Borne 2008*).

➤ **Cas particulier des composites préparés par mélange physique**

Dans le cas du mélange physique la désensibilisation est plus importante, ce qui peut être facilement expliqué par la morphologie du composé. Pendant le broyage, les particules de RDX sont progressivement recouvertes par les NDs, les particules d'explosifs sont donc séparées les unes des autres par les particules de NDs. De cette manière il n'y a plus de continuité du matériau énergétique à l'échelle de l'échantillon. Cela a pour conséquence la limitation du transfert d'énergie

d'une particule d'explosif à une autre. D'autre part, la dissipation de la chaleur à l'interface ND / RDX est facilitée par la présence des NDs en surface de l'explosif (*Comet 2008*).

En outre, sous impact, il est très probable que les NDs à la surface du RDX aient tendance à pénétrer dans le matériau énergétique plus mou en augmentant la surface d'échange ND / RDX.

De plus, les NDs remplissent de manière optimale la porosité entre les particules de RDX lors du mélange physique et contribuent ainsi à leur tour à diminuer le risque de former un point chaud par compression adiabatique de ces cavités.

➤ **Cas particulier des composites préparés par évaporation lente**

La diminution du seuil de sensibilité des composites obtenus par évaporation lente est légèrement plus faible que celle constatée pour les matériaux préparés par SFE. Cela peut être interprété comme le résultat de la présence simultanée de cristaux de RDX micrométriques, bien connus dans la littérature pour être plus sensibles aux sollicitations mécaniques que les particules nanométriques.

À cause de la plus grande taille des particules, les défauts internes aux cristaux seront plus nombreux ce qui peut diminuer le seuil de sensibilité de ce composite (*Borne 1999, 2002*). Les vides inter-particulaires sont également de plus grande dimension. Des points chauds de faible température critique peuvent alors se former et rendre le matériau plus sensible, réduisant ainsi l'effet désensibilisant des particules cœur-coquille ND-RDX.

❖ Cas de la sensibilité à la friction

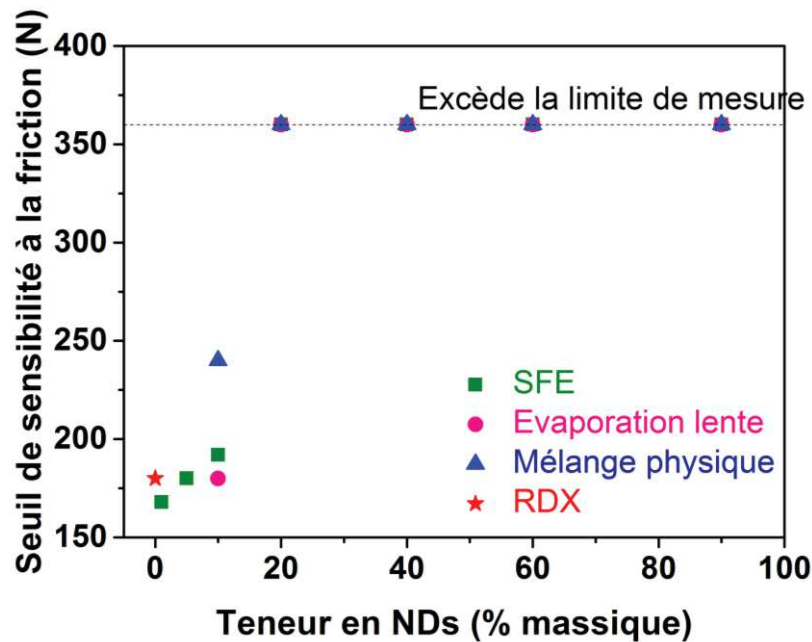


Figure IV-5. Seuil de sensibilité à la friction des composites ND-RDX préparés par SFE, évaporation lente et mélange physique en fonction de leur teneur en NDs.

➤ Seuils de sensibilité mesurés à la friction

Globalement, un seuil de sensibilité à la friction amélioré est observé (Figure IV-5). Le RDX nécessite une sollicitation de 180 N pour réagir tandis que tous les composites contenant 20, 40, 60 et 90 % en masse des NDs nécessitent un stimulus supérieur à 360 N, et ceci quelle que soit la méthode de préparation. La valeur exacte dépassant la limite imposée par l'appareil, le seuil exact ne peut pas être déterminé pour le moment. Cette fois-ci aussi, les NDs dissipent la chaleur générée par la sollicitation mécanique appliquée.

➤ Effet de l'introduction des NDs sur la sensibilité à la friction

Le seuil de sensibilité à la friction des composites préparées par SFE dépend de la teneur en NDs. Une friction de 192 N suffit à initier le matériau contenant 10% en masse de NDs. On peut supposer que dans le cas d'une faible teneur en ND, l'épaisseur de la couche de RDX (< 4 nm) représente une grande quantité d'explosif susceptible de réagir par frottement tandis que la diffusion et la dissipation de la chaleur sont limitées par la faible quantité de NDs présents. Les composites avec une teneur supérieure en NDs et une coquille de RDX plus fine bénéficient au contraire d'une dissipation quasi-immédiate de l'énergie via les NDs. Le diamant étant la phase

minérale la plus dure, la friction exercée par le crayon en céramique sur le matériau énergétique est exacerbée par l'effet des NDs rayant la surface du RDX. Cet effet est annulé lorsque les NDs sont plus nombreux et que la couche de RDX à leur surface est plus fine, rendant possible un transfert d'énergie rapide depuis le matériau énergétique vers le ND.

Le seuil de sensibilité du ND-RDX 10/90 préparé par **évaporation lente** est identique à celui du RDX pur (180 N). Malgré la présence de 10% en masse de NDs, il n'a pas pu être abaissé en raison de la présence des cristaux micrométriques de RDX.

En revanche, le seuil de sensibilité à la friction du composite ND-RDX 10/90 préparé par **mélange physique** (240 N) est fortement augmenté par rapport à celui du RDX pur (180 N). Lorsque la friction est appliquée, les NDs en surface sont frottés les uns contre les autres, protégeant ainsi les particules d'explosif sous-jacentes, ou bien ils s'enfoncent partiellement dans le RDX et maintiennent alors un contact intime avec les NDs dissipateurs de chaleur.

❖ Cas de la sensibilité à la décharge électrostatique

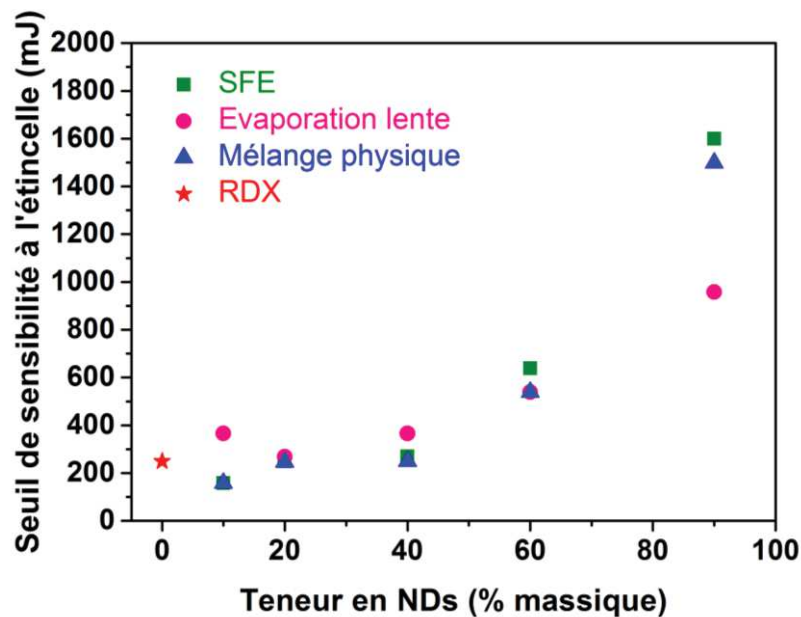


Figure IV-6. Seuil de sensibilité à la décharge électrostatique des composites ND-RDX préparés par SFE, évaporation lente et mélange physique en fonction de leur teneur en NDs.

D'après la Figure IV-6, il apparaît que des décharges électrostatiques de plus de 158 mJ, 250 mJ, 269 mJ, 638 mJ et 1600 mJ sont nécessaires pour initier des composites préparés par SFE

contenant respectivement 10, 20, 40, 60 et 90% en masse de NDs. Pareillement, les composites préparés par **mélange physique** tolèrent des énergies de 158 mJ, 245 mJ, 249 mJ, 539 mJ et 1500 mJ pour des teneurs en NDs respectives de 10, 20, 40, 60 et 90 % en masse. Les échantillons préparés par **évaporation lente** suivent eux aussi une tendance similaire.

La comparaison avec le seuil de sensibilité à l'étincelle du RDX – fixé à 249 mJ dans cette étude – montre qu'il faut introduire au moins 60 % en masse de NDs pour que l'augmentation du seuil de sensibilité soit significative pour tous les composites quelle que soit leur méthode de préparation.

On peut supposer que les NDs protègent le RDX de la décharge électrostatique par une dissipation électrique. En effet, le ND est un isolant électrique présentant une très mauvaise conductivité électrique (résistivité $\approx 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, *Kondo 2013* ; conductivité $\approx 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, *Piña-Salazar 2019*).

❖ Cas de la sensibilité au choc

Le RDX pur (300 nm) ainsi que le composite ND-RDX 10/90 de morphologie cœur-coquille préparé par SFE sont soumis à un gap-test. Les échantillons sont comprimés à une densité de $1,27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (RDX) et de $1,37 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (ND-RDX). Dans le cas du composite, la densité a été ajustée, le chargement à une densité plus importante permet de compenser la teneur plus faible en explosif. Des espaceurs d'épaisseurs variables sont placés entre l'échantillon à tester et un explosif donneur. Ce dernier est initié et la pression générée par sa détonation est transmise au composé récepteur. Le passage de l'onde de choc au travers de la barrière va générer une perte d'énergie qui est directement liée à l'épaisseur de l'espaceur. L'échantillon est posé sur une plaque en acier d'environ 1,5 cm d'épaisseur qui sert de témoin de la détonation. La plaque est fortement creusée si une détonation a lieu alors qu'elle reste intacte si le matériau ne réagit pas.

La *Figure IV-7* montre qu'un espaceur de 6,5 mm est suffisant pour qu'il n'y ait plus assez de transfert d'énergie pour initier le composite ND-RDX contenant 10% en masse de NDs. Dans le cas du RDX pur, la barrière doit mesurer au moins 7 mm pour que la réaction soit stoppée. Il faut donc une onde de choc plus intense pour initier le composite que l'explosif pur. Bien que la différence soit faible, elle suit une tendance intéressante. D'autres études sont en cours pour déterminer la

sensibilité au choc du composite préparé par mélange physique ayant une morphologie différente ainsi que celle d'un composite avec une teneur de 20% en masse de NDs.

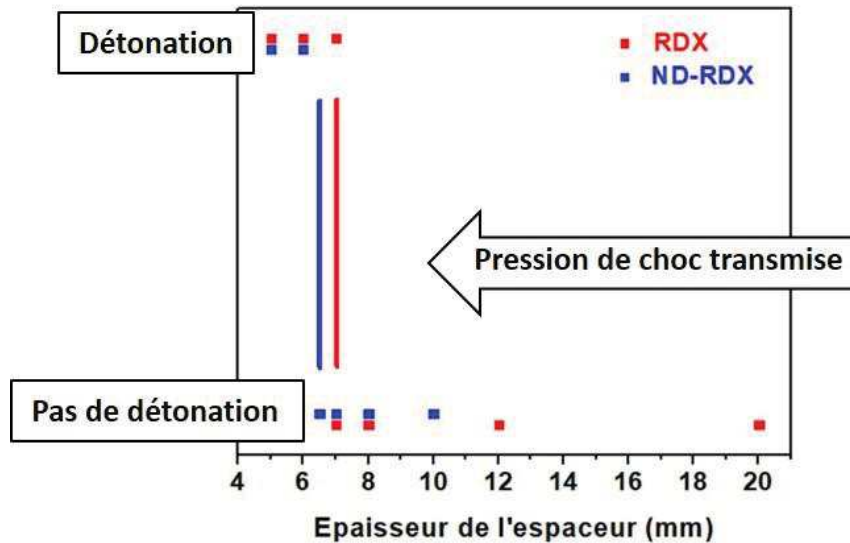


Figure IV-7. Épaisseur de l'espaceur nécessaire dans un gap-test pour que le RDX pur et le composite ND-RDX 10/90 préparé par SFE ne détonent plus sous l'effet de l'onde de choc générée par un explosif donneur.

En guise de conclusion, une augmentation significative des seuils de sensibilité est observée pour tous les matériaux composites par rapport au matériau énergétique pur, indépendamment de leurs méthodes de préparation : les sensibilités à l'impact, à la friction, à la décharge électrostatique et au choc des échantillons composites contenant les NDs sont inférieures à celles du RDX pur.

Il est certain que les NDs présentent un intérêt pour la désensibilisation en combinant les propriétés du cœur (diffusion de la chaleur par le C sp^3) et de la surface (dissipation de la chaleur via les défauts de surface et d'interface, les fonctions oxygénées et les résidus C sp^2). L'effet désensibilisant augmente avec la teneur en NDs.

- Les mélanges physiques intrinsèquement moins homogènes obtiennent de très bons résultats de désensibilisation. Dès lors, y'a-t-il un intérêt particulier à nano-structurer le matériau composite ?
- L'association des espèces carbonées sp^2/sp^3 semble être judicieuse. Mais qu'advient-il si les ratios sp^2/sp^3 sont modifiés ? En effet, ces espèces n'ont pas les mêmes propriétés de

conduction thermique. Ou bien serait-il suffisant d'utiliser simplement un inerte de détonation (SiO_2 par exemple) ?

Afin d'apporter des réponses à ces questions, deux études sont réalisées.

- Dans un premier temps, des mélanges physiques sont préparés en associant les NDs à du RDX commercial de taille micrométrique afin de s'assurer des influences respectives de l'homogénéité et de la nanostructuration de l'échantillon composite.
- Ensuite, des composites sont préparés associant le RDX à d'autres particules remplaçant le ND. On cherche à évaluer l'influence de la nature de l'additif introduit dans le but de désensibiliser le RDX et mieux comprendre l'intérêt de l'association carbone sp^3/sp^2 . Les matériaux composites sont préparés par mélange physique exactement comme décrit précédemment.

Tous ces systèmes sont ensuite soumis aux tests de sensibilité à l'impact, à la friction et à la décharge électrostatique.

2. Effet de l'homogénéité et de la taille des grains de RDX

Ici, le RDX sera utilisé sous la forme de particules de 300 nm ou de cristaux de taille micrométrique pour moduler la réponse du matériau aux stimuli auxquels il est soumis. En effet, comme dit précédemment, la sensibilité dépend entre autres de la taille des particules, de leur forme, de la présence de défauts internes et/ou de la porosité.

Dans cette étude seront uniquement comparées des particules préparées par mélange physique où le RDX est recouvert par des NDs à sa surface. Les NDs sont ajoutés au RDX en broyant doucement les deux constituants dans un mortier en céramique pendant 10 min. Le mélange physique est réalisé avec deux types de RDX : des particules de RDX de 300 nm préparées par SFE et du RDX M5 commercial avec une taille moyenne de 6,8 μm . Les composites préparés contiennent entre 1 et 20% en masse de NDs.

Les clichés MEB donnent des informations quant à la morphologie des composites ND-RDX obtenus (*Figure IV-8*). Les particules de RDX sont recouvertes par les NDs de 5 nm, que le mélange physique ait été réalisé à base de RDX de 300 nm ou de RDX M5 micrométrique.

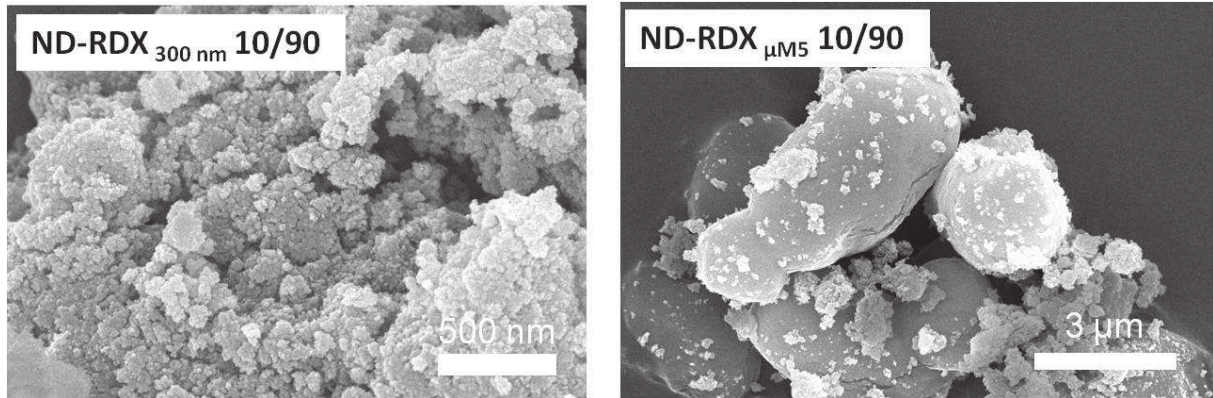


Figure IV-8. Clichés MEB du composite ND-RDX 10/90 préparé par mélange physique à partir de RDX 300 nm ou de RDX M5 micrométrique.

Des mesures de sensibilité à l'impact et à la friction sont réalisées sur le RDX de référence. Tout d'abord, le RDX 300 nm se montre légèrement moins sensible à la friction que le RDX M5 micrométrique. Le premier nécessite une sollicitation délivrant une énergie d'au moins 180 N pour initier une réaction pyrotechnique. Ce seuil chute à 160 N pour le RDX M5, tandis que les seuils de sensibilité à l'impact sont quasiment les mêmes (3 J pour le RDX 300 nm et 3,5 J pour le RDX M5). Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où les matériaux énergétiques sous forme micrométrique sont connus dans la littérature pour être plus sensibles que leur contrepartie nanostructurée (Stepanov 2011, Zohari 2013, Yongxu 2005). La conséquence directe d'une diminution en taille des particules d'explosif est la limitation des défauts de volume, bien que les défauts de surface soient toujours présents. Les défauts cristallins font obstacle à la diffusion homogène de la chaleur à travers l'échantillon et contribuent donc à la formation de points chauds.

Dans un deuxième temps, les composites à base de NDs préparés par mélange physique sont également soumis aux mêmes tests. Les données collectées sont reportées dans la *Figure IV-9*.

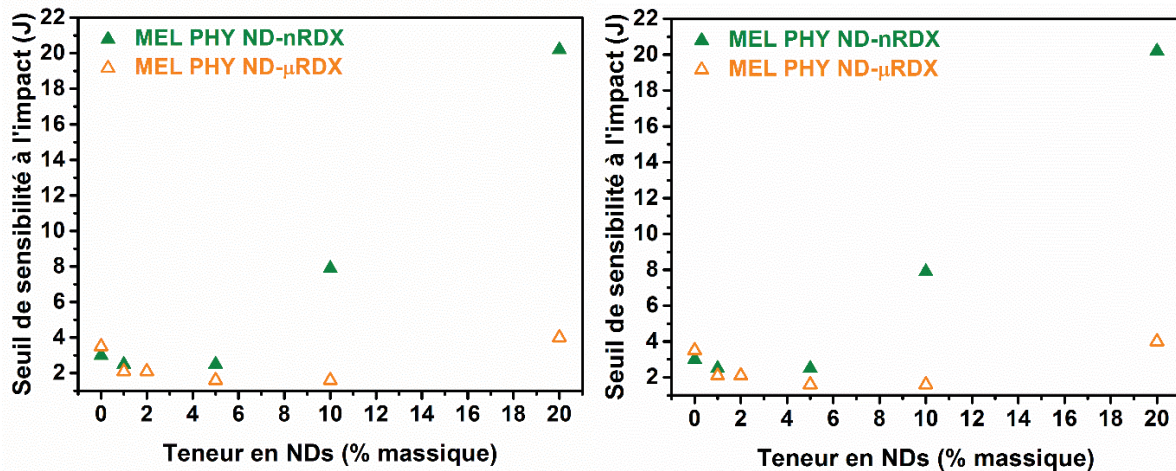


Figure IV-9. Seuil de sensibilité à l'impact et à la friction du RDX pur (300 nm et M5 micrométrique) et des composites ND-RDX en fonction de leur teneur en NDs.

La comparaison entre les matériaux composites mène à deux conclusions évidentes : d'abord, une certaine quantité de NDs est nécessaire pour réaliser la désensibilisation ; ensuite, l'effet de l'introduction de NDs diffère totalement selon que le RDX utilisé est à l'échelle nanométrique ou micrométrique.

Bien que les sensibilités des composites préparés à partir de RDX 300 nm ou de micro-RDX soient similaires pour des teneurs faibles en NDs et ne dépassent pas un seuil limite de 3,5 J, le matériau micrométrique reste beaucoup plus sensible à l'impact que le RDX sub-micrométrique lorsque la teneur en NDs augmente (*Figure IV-9*). Pour 10% en masse de NDs ajoutés au RDX micrométrique, le seuil de sensibilité à l'impact demeure également à 1,6 J dans le cas du mélange physique, tandis que le seuil du matériau nanostructuré augmente jusqu'à 8 J.

Comparé au matériau énergétique brut, la taille des cavités inter-particulaires diminue à l'échelle nanométrique, mais leur nombre augmente considérablement. Pendant le mélange physique, les NDs emplissent cette porosité entre les particules de RDX. L'ajout de NDs à un matériau à l'échelle nanométrique mène à des NDs bien dispersés et un contact intime entre les deux constituants. Cet arrangement facilite le transfert de chaleur depuis le matériau énergétique vers le ND et favorise de ce fait la dissipation de la chaleur aux multiples interfaces ND / RDX.

Au contraire, lorsque les NDs sont associés à des particules micrométriques, l'homogénéité est limitée et autorise la formation de points chauds (*Bidault 2018*). En raison des cavités plus grandes entre les particules au sein d'un matériau micrométrique, l'énergie incidente provenant du stimulus externe ne peut pas être distribuée de manière homogène car la porosité gêne la diffusion de la chaleur.

Lorsque la sollicitation mécanique considérée est une friction (*Figure IV-9*), les résultats sont bien plus difficiles à interpréter car l'extrême dureté des NDs exacerbe la friction exercée par le crayon en céramique pendant le test. Une faible quantité de NDs parmi une grande quantité de matériau énergétique n'arrive pas à dissiper la chaleur de manière adéquate. Pour cette raison, les seuils de sensibilité à la friction des composites avec moins de 5% en masse de NDs ne dépassent pas 168 N. Pour une teneur plus élevée en NDs, le seuil de sensibilité augmente et atteint 240 N dans le cas du RDX 300 nm mélangé physiquement à 5% en masse de NDs. 20% en masse de NDs améliorent encore davantage le seuil de sensibilité en tirant avantage de la propriété dissipatrice de chaleur de ces derniers.

Ainsi, le comportement des composites ND-RDX vis-à-vis de sollicitations mécaniques est modifié par rapport à celui des échantillons de RDX pur. Les seuils de sensibilité à l'impact et à la friction augmentent pour un matériau sub-micrométrique avec une teneur en NDs supérieure à 5% en masse, alors que le composite micrométrique voit son seuil de sensibilité seulement amélioré vis-à-vis de la friction et reste stable sous impact. L'homogénéité de l'échantillon et la porosité inter-particulaire (principalement leur distribution, leur taille et la présence ou non de NDs dans ces cavités) contribuent également à l'effet désensibilisant.

3. Influence de la nature de l'additif

Dans le but de mieux comprendre l'influence des NDs sur le comportement des composites, ils ont été remplacés par d'autres additifs sélectionnés en fonction de leurs propriétés intéressantes :

➤ **Nanodiamants partiellement graphitisés (NDG)**

Les NDs sont chauffés dans un four tubulaire à 700 °C pendant 7 h. Les fonctions oxygénées à la surface du ND sont libérées sous forme de CO et de CO₂ tandis que le carbone sous-jacent se graphitise. La perte de masse est de 30% environ. Sur le diffractogramme du composé, le pic

correspondant au plan cristallographique (002) du graphite apparaît vers 25° ($2\theta_B$) (Figure IV-10). Le cliché en HR-TEM montre la présence simultanée des plans cristallographiques du carbone diamant et des « rubans » graphitiques.

Les composites NDG-RDX 10/90 et 20/80 sont préparés par mélange physique.

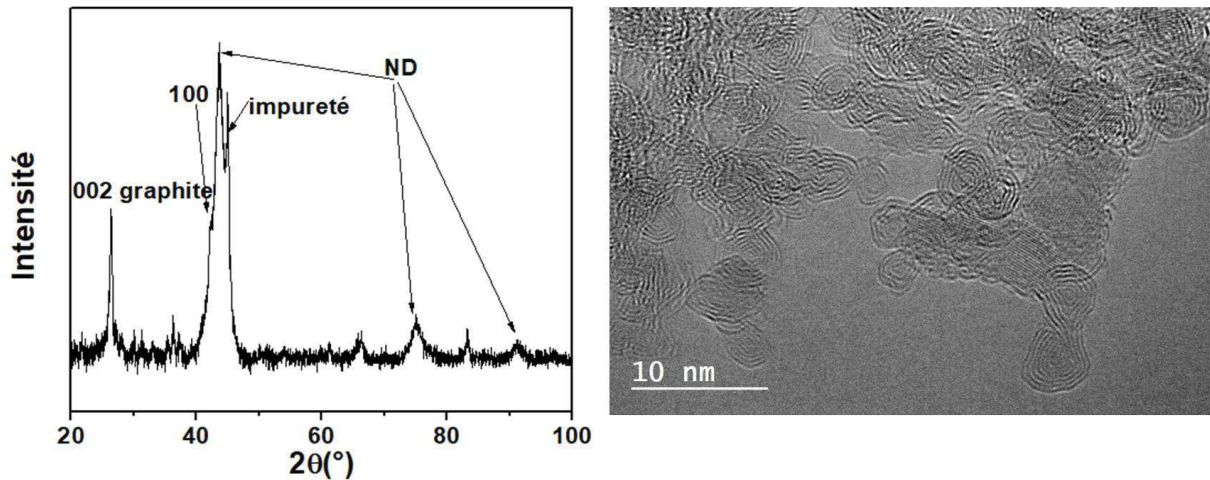


Figure IV-10. Diffractogramme sur poudre de NDs partiellement graphitisés (à gauche). Cliché HR-TEM de ce même composé (à droite).

➤ Nano-oignons (NO)

La structure oignon a été observée pour la première fois en 1980 par S. Iijima puis décrite par D. Ugarte (Iijima 1980, Ugarte 1992). Les nano-oignons sont des particules quasi-sphériques faites de couches concentriques de graphite. Afin de diminuer le nombre de liaisons pendantes et donc l'énergie de la structure, les plans de graphite s'enroulent. Les interactions entre les couches sont de type Van der Waals. C'est un matériau très intéressant pour ses propriétés anti-friction, directement ou comme additif dans les huiles (Joly-Pottuz 2008).

On peut préparer les NOs par recuit thermique des NDs, par irradiation électronique, ionique,... (Mykhailiv 2017). Pour la présente étude, 500 mg de NDs 5 nm (ISL) sont placés dans un four tubulaire sous atmosphère inerte (flux d'Ar à $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et chauffés à 1200°C pendant 3 h. Les pics correspondants au ND sont de très faible intensité sur le diffractogramme de la Figure IV-11, tandis que le pic correspondant au plan (002) est clairement identifiable à 25° ($2\theta_B$). Bien que les structures concentriques de graphite soient majoritaires sur le cliché HR-TEM, les plans cristallographiques de NDs résiduels sont parfois reconnaissables.

Les composites NO-RDX 10/90 et 20/80 sont préparés par mélange physique.

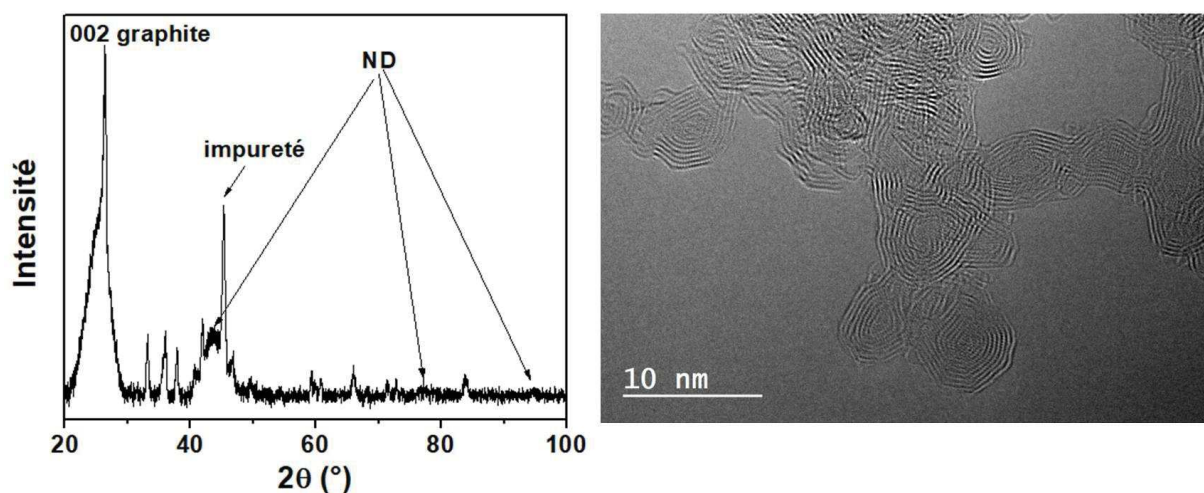


Figure IV-11. Diffractogramme sur poudre de nano-oignons (NOs) (à gauche). Cliché HR-TEM de ce même composé (à droite).

➤ Nano-graphite (NG)

Des particules mesurant entre 2 et 4 nm entièrement constituées de carbone graphitique sp^2 sont achetées auprès de Sky Spring Nanomaterials. Le carbone d'hybridation sp^2 a une géométrie trigonale. La structure bidimensionnelle de cycles aromatiques qui résulte de cette géométrie est appelée graphène. Le matériau est stable à l'état libre nanométrique. Le graphite est constitué d'un empilement de ces feuillets. Il est résistant mécaniquement et un bon conducteur thermique. Contrairement au ND, le graphite est un conducteur électrique parfait (Novoselov 2004).

Les composites NG-RDX 10/90 et 20/80 sont préparés par simple mélange physique.

➤ Nanoparticules de silice SiO_2

La silice colloïdale (LUDOX® TM-40) a été achetée auprès de Sigma Aldrich sous la forme d'une suspension aqueuse contenant 40 % en masse de particules. Ces dernières ont une taille moyenne de 20 nm et une surface spécifique de $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ environ. Leur surface est recouverte de fonctions silanol (Si-OH). À pH = 9 les particules sont chargées négativement, leur stabilité dans l'eau est assurée par des contre-ions Na^+ . Toutes ces informations figurent sur le site de la compagnie W.R. Grace and Company. Après séchage à l'étuve, le solide blanc est finement broyé.

Le composite SiO_2 -RDX 10/90 et 20/80 est préparé par mélange physique. La poudre de SiO_2 est utilisée telle quelle à l'état sec et mélangée au RDX.

Les seuils de sensibilité à l'impact et à la friction obtenus pour tous les composites préparés par mélange physique mentionnés plus haut sont regroupés dans le *Tableau IV-1*. On peut ainsi visualiser l'effet de la nature de l'additif et de sa teneur sur la sensibilité du RDX. Pour rappel, le RDX 300 nm utilisé comme référence a un seuil de sensibilité de 3 J à l'impact, de 180 N à la friction et de 249 mJ à la décharge électrostatique (ESD).

Tableau IV-1. Seuil de sensibilité à l'impact et à la friction de composites préparés par mélange physique à base de RDX et d'un additif remplaçant le ND avec une teneur de 10 et 20% en masse.

	Additif / RDX 10/90 (m%) Mélange physique	Additif / RDX 20/80 (m%) Mélange physique
ND	Impact : 8 J Friction : 240 N ESD : 158 mJ	Impact : 20 J Friction : 360 N ESD : 246 mJ
NG	Impact : < 1,6 J Friction : 252 N ESD : 200 mJ	Impact : < 1,6 J Friction : 324 N ESD : 269 mJ
NO	Impact : 1,6 J Friction : 240 N ESD : 200 mJ	Impact : 5,5 J Friction : 240 N ESD : 158 mJ
NDG	Impact : < 1,6 J Friction : 192 N ESD : 246 mJ	Impact : 4 J Friction : 288 N ESD : 374 mJ
SiO₂	Impact : < 1,6 J Friction : 160 N ESD : 158 mJ	Impact : 1,6 J Friction : 216 N ESD : 200 mJ

Plusieurs observations intéressantes peuvent être faites à partir de ces mesures :

- Tout d'abord, aucun des matériaux utilisés pour remplacer les NDs en association avec le RDX ne parvient à une aussi bonne augmentation du seuil de sensibilité du matériau énergétique à l'**impact**. En effet, le RDX pur détone sous une sollicitation de 3 J, mais ce seuil a pu être porté jusqu'à 20 J (dans le cas d'un mélange physique avec 20% en masse de NDs),

alors que pour tous les autres additifs testés, ce seuil n'a jamais pu être atteint. Au contraire, l'introduction de particules solides diminue même le seuil de sensibilité du RDX. Il devient par exemple inférieur à 1,6 J pour le nano-graphite (NG) et la silice SiO₂.

- Il faut toutefois mentionner que les additifs contenant du carbone de type sp² voient une légère augmentation de leur seuil de sensibilité avec une teneur croissante en carbone sp². 20% en masse de NDs graphitisés (NDG) ou de nano-oignons (NO) permettent d'atteindre un seuil de 4 et 5,5 J respectivement.

Pourtant, le composite à base de graphite NG-RDX reste toujours très sensible à l'**impact** (< 1,6 J) malgré 20% en masse d'additif.

La différence principale de ces matériaux réside dans le fait que le NDG et le NO sont fabriqués à partir d'un traitement thermique des NDs. La transformation en carbone sp² n'est pas complète pour le NDG, le cœur de la particule reste sous la forme diamant. Les images HR-TEM du NO montrent que le traitement n'est pas parfaitement homogène et qu'il reste des particules pour lesquelles les plans cristallographiques du diamant sont encore apparents. En revanche, le NG est entièrement constitué de carbone en environnement sp².

Il semblerait donc que les additifs soient plus efficaces pour limiter la sensibilité d'un explosif à l'impact s'ils contiennent du carbone en hybridation sp² et sp³, sans doute en raison de la bonne conductivité thermique du carbone sp³ combinée à la possible dissipation d'une partie de la chaleur à l'interface carbone sp²/sp³. La présence de carbone diamant confère des propriétés mécaniques favorables à l'échantillon préparé par mélange physique lorsqu'il est soumis à l'impact.

- Tous les additifs contenant du carbone sp² conduisent à une forte diminution du seuil de sensibilité du RDX à la **friction** (180 N pour le RDX pur) et ce quelle que soit la quantité introduite. Le graphite, mais aussi le nano-oignon et le diamant partiellement graphitisé, présentent du carbone sp² à leur surface. L'effet observé est sûrement dû aux propriétés lubrifiantes du carbone sous cette forme (*Berman 2018*).
- En ce qui concerne la sensibilité à la **décharge électrostatique**, il n'y a pas de différence significative entre les additifs introduits à la place du ND. Mais, le RDX est de base peu sensible à cette sollicitation (249 mJ). Comme vu précédemment, il est même nécessaire d'introduire au moins 60% en masse de NDs pour constater un effet significatif.

Sur la base de ces résultats obtenus à partir de mélanges physiques, il semblerait que l'introduction de NDs soit une bonne stratégie pour diminuer la sensibilité d'un explosif.

Il ne suffit pas d'ajouter un inerte de détonation (SiO_2) dont la présence « diluerait » la quantité d'explosif en mesure de réagir (*Wilson 1984*).

Parmi les systèmes testés, le ND reste l'agent désensibilisant le plus performant en permettant une diminution globale de la sensibilité du composite ND-RDX à la fois à l'impact, à la friction et à la décharge électrostatique. C'est avec le ND que sont atteints les plus hauts seuils de sensibilité.

En combinant la bonne conductivité thermique de son cœur sp^3 à la dissipation thermique ayant lieu à sa surface (entre autres au moyen des résidus graphitiques sp^2) le ND se démarque des autres candidats et se montre prometteur pour une application de désensibilisation développée.

Que l'échantillon soit structuré en cœur-coquille avec un cœur diamant enrobé d'explosif ou bien qu'il soit de morphologie inverse avec des particules d'explosif entourées de NDs, il est essentiel que le contact entre les constituants soit intime et homogène afin que les échanges thermiques soient facilités. Une interaction chimique favorable est souhaitable.

L'étape suivante consisterait à évaluer l'effet de la présence du ND sur des explosifs plus sensibles aux sollicitations mécaniques. Plusieurs compositions ont déjà pu être préparées dans cet objectif et montrent une tendance favorable. Il est cependant difficile d'obtenir des particules parfaitement nanostructurées à base de TNT et de CL-20 par exemple, que ce soit par mélange physique ou par SFE, et le manque d'homogénéité s'en ressent au niveau des seuils de sensibilités atteints. D'autres méthodes de préparation pour ces composites existent, comme par exemple la méthode antisolvant. Cette dernière a récemment permis la cristallisation d'un composite ND-PETN homogène, structuré sous la forme de particules cœur-coquille.

Dans tous les cas de figure, il faut tenir compte de l'affinité existant entre l'additif et l'explosif. Lorsque c'est le ND qui est le facteur limitant, il pourra être remplacé par un système carboné sp^2/sp^3 comme vu précédemment (NO ou NDG). L'interaction entre le ND et le TNT n'étant pas favorable, il serait possible de remplacer le ND par du NO. Gibson *et al.* ont reporté l'adsorption d'iodure de propidium sur des nano-oignons grâce à une interaction de type π - π entre les cycles aromatiques de la molécule et la surface graphitique du NO (*Gibson 2012*). On peut imaginer qu'une telle liaison puisse se former entre un NO et le cycle aromatique du TNT par exemple.

Il est difficile de corroborer les résultats de cette étude grâce à la littérature, non seulement à cause de la rareté de telles publications, mais aussi en raison de la différence de méthode employée. Par exemple, Tong *et al.* utilisent des NDs de 30 nm qui ont un comportement thermique différent des NDs de 5 nm (Tong 2014). Ils observent que le RDX entouré de ces NDs (morphologie proche du mélange physique décrit dans ce manuscrit) se décompose moins facilement lorsqu'il contient entre 10 et 30 % en masse de NDs, mais lorsque la décomposition est initiée ce composite devient très réactif. Pour affirmer cela, ils mesurent la pression des gaz émis par la réaction de décomposition sous échauffement pendant 50 h. L'échauffement est de l'ordre de 5 à 20 K par minute, alors que ce phénomène est beaucoup plus rapide lorsque les NDs sont soumis à un impact ou une détonation. De plus, la réactivité est évaluée par le calcul et non par l'expérience. Au-delà de 30% en masse de NDs, les auteurs estiment que la réactivité doit diminuer car l'épaisseur de la couche de NDs à la surface du RDX deviendrait trop épaisse pour que les gaz produits par la décomposition (combustion) puissent diffuser et que pour cette raison la réaction s'arrêterait. Dans une détonation par contre, c'est l'onde de choc qui domine et non le transfert de chaleur.

Prenant en considération tous les critères discutés ci-dessus, la réactivité des composites à base de NDs et de RDX sera détaillée dans le chapitre suivant.

4. Références

B

Berman D., Erdemir A., Sumant A.V., Approaches for achieving superlubricity in two-dimensional materials, *ACS Nano*, **2018**, 12, 2122-2137.

Bidault X, Pineau N., Granularity impact on hotspot formation and local chemistry in shocked nanostructured RDX, *J. Chem. Phys.*, **2018**, 149, 224703.

Bolotina N.B., Pinkerton A.A., Temperature dependence of thermal expansion tensors of energetic materials, *J. Appl. Cryst.*, **2015**, 48, 1364-1380.

Borne L., Mory J., Schlessier F., Reduced Sensitivity RDX (RS-RDX) in pressed formulations: respective effects of intra-granular pores, extra-granular pores and pore sizes, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2008**, 33, 1, 37-43.

Borne L., Patedoye J.-C., Spycykerelle C., Quantitative characterization of internal defects in RDX crystals, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **1999**, 24, 255-259.

Borne L., Beaucamp A., *Effects of explosive crystal internal defects on projectile impact initiation*, 12th International Symposium on Detonation, San Diego, California, USA, **2002**.

Borne L., Ritter H., HMX as an impurity in RDX particles: effect on the shock sensitivity of formulations based on RDX, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2006**, 31, 6, 482-489.

Bowden F.P., Yoffe A.D., *Initiation and growth of explosives in liquids and solids*, Cambridge University Press, Cambridge, **1952**.

Bowden F.P., Yoffe A.D., *Fast reaction in solids*, Butterworths, London, **1958**.

C

Carroll M.M., Holt A.C., Static and dynamic pore collapse relations for ductile porous materials, *J. Appl. Phys.*, **1972**, 43, 4, 1626-1636.

Comet M., Pichot V, Schnell F, Spitzer D, Oxidation of detonation nanodiamonds in a reactive formulation, *Diamond Relat. Mater.*, **2014**, 47, 35-39.

Comet M., Pichot V., Siegert B., Spitzer D., Moeglin J.-P., Boehrer Y., Use of nanodiamonds as a reducing agent in a chlorate-based energetic composition, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2009**, 34, 166-173.

Comet M., Siegert B, Pichot V, Gibot P., Spitzer D., Preparation of explosive nanoparticles in a porous chromium (III) oxide matrix: a first attempt to control the reactivity of explosives, *Nanotechnol.*, **2008**, 19, 285716-285725.

F

Field J.E., Hot spot ignition mechanisms for explosives, *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 489-496.

Frey R.B., *The initiation of explosive charges by rapid shear*, Report ADA090391, Army Ballistic Research Lab, Aberdeen Proving Ground MD, **1980**.

G

Gibbs T.R., Popolato A., Baytos J.F., *LASL explosive property data*, University of California Press, Berkeley, **1980**.

Gibson N.M., Luo T.-J. M., Shenderova O., Kosheev A.P., Brenner D.W., Electrostatically mediated adsorption by nanodiamond and nanocarbon particles, *J. Nanopart. Res.*, **2012**, 14, 700.

H

Hall P.E., Coley G.D., *The effect of grit on the powder impact sensitivity of explosives*, special publication ARLCD.SP.77004, Proceedings of the Conference of Standardisation of Safety and Performance Tests for Energetic Materials, ARRADCOM, Dover, New Jersey, USA, 1, **1977**, 457-479.

J

Joly-Pottuz L., Vacher B., Ohmae N., Martin J.M., Epicier T., Anti-wear and friction reducing mechanisms of carbon nano-onions as lubricant additives, *Tribol. Lett.*, **2008**, 30, 69-80.

K

Kapitza P.L., The study of heat transfer in helium II, *J. Phys. USSR*, **1941**, 4, 177-181.

Kondo K., Neitzel I., Mochalin V.M., Urai J., Yuasa M., Gogotsi Y., Electrical conductivity of thermally hydrogenated nanodiamond powders, *J. Appl. Phys.*, **2013**, 113, 214307.

M

Mykhailiv O., Zubyk H., Plonska-Brzezinska M.E., Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications, *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, 468, 49-66.

N

Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A., Electric field effects in atomically thin carbon films, *Science*, **2004**, 306, 5696, 666-669

P

Piña-Salazar E.-Z., Sagisaka K., Hattori Y., Sakai T., Futamura R., Osawa E., Kaneko K., Electrical conductivity changes of water-adsorbed nanodiamonds with thermal treatment, *Chem. Phys. Lett. X*, **2019**, 2, 100018.

R

Risse B., *Continuous crystallization of ultra-fine energetic particles by the Flash-Evaporation process*, PhD thesis, Université de Lorraine, **2012**.

S

Stepanov V., Anglade V., Bezmelnitsyn A., Krasnoperov L.N., *Production and Characterization of Nanocrystalline Explosive RDX*, AIChE Annual Meeting, San Francisco, California, USA, **2006**.

Stepanov V., Anglade V., Balas Hummers W.A., Bezmelnitsyn A.V., Krasnoperov L.N., Production and sensitivity evaluation of nanocrystalline RDX-based explosive compositions, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2011**, *36*, 240-246.

Sun J., Shu X., Liu Y., Zhang H, Liu X, Jiang Y, Kang B., Xue C, Song G., Investigation on the thermal expansion and theoretical density of 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2011**, *36*, 341-346.

T

Tarver C.M., S.K. Chidester S.K., Nichols III A.L., Critical conditions for impact- and shock-induced hot spots in solid explosives, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 5794-5799

Tong Y., Liu R., Zhang T., Detonation nanodiamonds coating effect on thermal decomposition properties of RDX explosive, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*, 17648.

U

Ugarte D., Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, *Nature*, **1992**, *359*, 707-709.

Iijima S., Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy, *J. Cryst. Growth*, **1980**, *50*, 675-683.

W

Wilson W.S., *The influence of inert particulate material on the properties of RDX/Polyethylene wax compositions*, Report MRL-R-929, AR-003-911, Department of Defence, **1984**.

Y

Yongxu Z., Dabin L., Chunxu L., Preparation and characterization of reticular nano-HMX, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2005**, *30*, 438-441.

Z

Zohari N., Keshavarz M.H., Seyedsadjadi S.A., The advantages and shortcomings of using nano-sized energetic materials, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **2013**, *10*, 1, 135-147.

CHAPITRE V

Réactivité des composites à base de
ND et de RDX

Chapitre V : Réactivité des composites à base de ND et de RDX

1. Réactivité des composites ND-RDX

Les vitesses de décomposition (vitesse de propagation du front de réaction) des matériaux composites ND-RDX obtenus par mélange physique et par SFE sont mesurées et comparées aux vitesses de décomposition du RDX sub-micrométrique (300 nm) pur. L'influence de la présence des NDs sur la réactivité du matériau énergétique est ainsi mise en évidence. La morphologie globale du composite aura également un impact sur ses propriétés pyrotechniques. En effet, il est probable que la réaction de décomposition ne se déroule pas de la même manière selon que l'explosif est situé à la surface des NDs, ou si les particules d'explosifs sont entourées par les NDs. Une partie sera dédiée à l'évaluation du devenir des NDs lors du passage de l'onde de détonation afin d'essayer de comprendre s'ils peuvent intervenir dans la réaction.

A. Vitesse de décomposition du ND-RDX (tubes de PMMA)

Afin d'évaluer la réactivité des composites ND-RDX, des mesures de vitesse de décomposition sont réalisées grâce à un dispositif décrit par Comet *et al.* (Comet 2015). Le composite est introduit sous forme de poudre libre légèrement confinée dans un tube transparent en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de 15 cm de hauteur et d'un diamètre intérieur de 3 mm (Figure V-1). Le remplissage se fait par fractions afin que la densité de la poudre soit homogène sur toute la longueur du tube. Environ 25 mg de nanothermite CuO/Al sont introduits à l'extrémité du tube en guise de relais. Le dispositif est placé dans un caisson de détonation. La poudre est initiée au moyen d'un allumeur d'airbag de la marque Autoliv NCS contenant des nanothermites Bi₂O₃/B et WO₃/Al. Une caméra rapide (Phantom V1610, 200 000 images par seconde) filme le déroulement de la réaction à travers la vitre blindée du caisson. La vidéo permet ensuite de déduire la vitesse de propagation de la réaction en considérant la distance parcourue par le front de décomposition en fonction du temps.

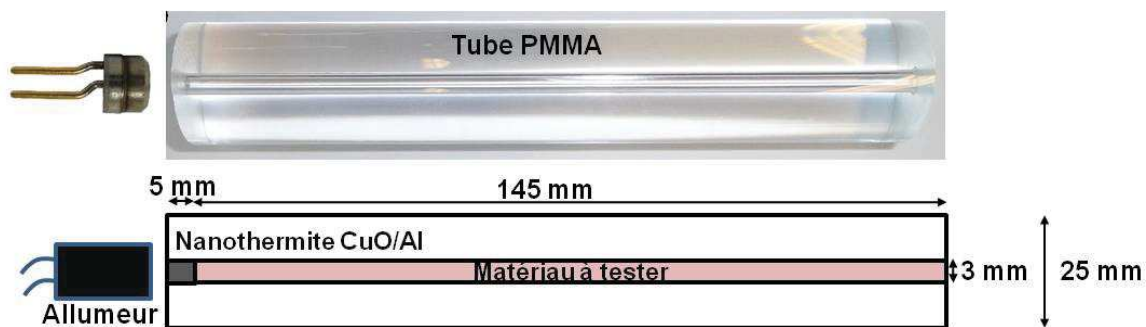


Figure V-1. Dispositif servant à mesurer la vitesse de décomposition d'un matériau énergétique légèrement confiné dans un tube en polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

La densité du matériau dans le tube est exprimée en pourcentage de la Densité Théorique Maximale (% DTM).

$$\% DTM = \frac{m}{r^2 \cdot h \cdot \pi \cdot \rho_0} \times 100$$

m = masse de la fraction de remplissage (g)

r = rayon du tube (0,15 cm)

h = hauteur de la fraction de remplissage (cm)

ρ_0 = masse volumique du composé introduit ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Les vitesses de décomposition du RDX pur et des composites ND-RDX préparés par SFE, évaporation lente ou mélange physique avec des teneurs variables en NDs sont ainsi évaluées.

La densité atteinte (en %DTM) lors du remplissage du tube est dépendante de la nature du composite et de sa teneur en NDs. Dans les cas de l'évaporation lente et du mélange physique, la densité finale décroît avec une augmentation de la teneur en NDs. Le RDX micrométrique formé par évaporation lente étant peu foisonnant et moins électrostatique que des grains nanométriques, la poudre tombe facilement au fond du tube, s'agence facilement et permet d'obtenir une densité importante. La présence de NDs nanométriques en grande quantité à la surface du composite obtenu par mélange physique rend par contre le remplissage difficile, les particules accrochent le long du tube, ainsi la densité atteinte est moins importante. Le comportement du composite préparé par SFE est dicté par la présence en surface d'une couche nanométrique de RDX, la poudre est de ce fait très foisonnante et la densité de remplissage est toujours comprise entre 6% et 9% de la DTM au maximum, ce qui est la densité la plus faible. Pour chaque échantillon pris en considération, trois tubes sont préparés et mis à feu.

Les vitesses de décomposition mesurées à partir des vidéos de la caméra rapide sont rassemblées dans le *Tableau V-1*.

Tableau V-1. Vitesses de décomposition en tube de PMMA du RDX pur et des composites ND-RDX préparés par SFE, par évaporation lente et par mélange physique avec des teneurs variables en NDs. (*) valeur tirée de la référence Martin 2017.

Tube de PMMA	Vitesse de décomposition	% DTM
RDX (SFE)	3465 m.s ⁻¹ (*)	17 (*)
	2576 m.s ⁻¹	12
ND-RDX SFE		
10/90	X	7
20/80	X	9
40/60	X	6
ND-RDX Évaporation lente		
10/90	X	41
20/80	X	28
40/60	X	17
ND-RDX Mélange physique		
10/90	X	23
40/60	X	13
60/40	X	6

La décomposition n'est initiée pour aucun des composites ND-RDX de la série, bien que le même test soit concluant dans le cas du RDX pur. En effet, ce dernier tassé à 12% de la DTM se décompose à une vitesse de 2 576 m.s⁻¹ dans cet environnement légèrement confiné. En ce qui concerne les composites ND-RDX, les vidéos de la caméra rapide montrent l'initiation de la thermiterelais et la convection des gaz de décomposition, puis la réaction s'arrête. La transmission de la réaction au composite n'a pas lieu. Ce phénomène peut avoir deux origines.

D'une part, il est envisageable que la quantité importante de matériau non-énergétique (au minimum 10% en masse de NDs) agisse comme une barrière énergétique en limitant la réactivité du composite. Si le ND désensibilise l'explosif en dissipant la chaleur, il est possible que cet effet soit trop important et rende l'initiation de l'explosif difficile.

Une autre cause pourrait être la faible densité de chargement du matériau dans le tube, qui induit des vitesses de décomposition peu élevées. En effet, pour une DTM maximale la vitesse de détonation du RDX pourrait atteindre jusqu'à 8 600 m.s⁻¹ (Agrawal 2007). Il faut savoir que la vitesse de détonation d'un explosif est généralement liée à sa densité de manière linéaire. L'onde de

détonation est auto-entretenu par l'énergie provenant de la transformation chimique de l'explosif. Le phénomène de détonation est décrit comme adiabatique car les autres processus pouvant être mis en jeu (convection, diffusion de la chaleur,...) sont beaucoup plus lents. C'est cette adiabaticité qui est à l'origine de la dépendance linéaire entre la vitesse de détonation et la densité de l'explosif (Price 1982).

Ces questionnements donnent lieu à une nouvelle étude. D'une part, la **chaleur captée par les NDs sera quantifiée par des mesures de calorimétrie**. D'autre part, afin de remédier au problème de la densité insuffisante, des **charges plus denses seront préparées par compression du matériau**.

B. Mesures en bombes calorimétriques

Pour des raisons de sécurité, la chaleur libérée par la combustion du matériau énergétique n'est pas directement mesurée à partir des matériaux décrits précédemment. En effet, si l'explosif étudié est de taille nanométrique, une transition non contrôlée de la combustion vers la détonation peut avoir lieu dans la bombe calorimétrique. Ce problème est évité de la manière suivante : les NDs sont mélangés à deux composés de référence qui ne présentent aucun risque de ce genre. Une poudre propulsive à base de NENA (N-méthyl-N-(2-nitroxyéthyl)nitramine) d'une part, et des grains de RDX micrométriques d'autre part, servent ainsi à évaluer l'influence de la présence des NDs sur les propriétés thermiques d'un matériau énergétique. La chaleur libérée par la combustion d'une poudre propulsive est nommée chaleur d'explosion et tient uniquement compte de la transformation du matériau énergétique (Sochet 2011). Les composites sont introduits dans une bombe calorimétrique scellée, leur combustion est initiée et la chaleur dégagée est enregistrée. Bien que la morphologie et la taille des substitués diffèrent de celles des nanocomposites préparés dans le cadre de cette étude, il est possible d'estimer la valeur calorifique de la chaleur dissipée via les NDs. Ces résultats devraient permettre de mieux comprendre le mécanisme de transfert de chaleur du matériau énergétique vers les NDs.

La poudre propulsive est préparée au laboratoire par broyage mécanique de la nitrocellulose (49,45% en masse) avec de l'explosif DINA (diéthoxyéthylnitramine dinitrate ; 34,7% en masse), du plastifiant NENA méthylique (14,85% en masse) et un stabilisant Centralit I (1,3-diéthyl-1,3-diphénylurée ; 1% en masse). Le mélange est ensuite introduit dans un moulin à billes en présence d'acétone et chauffé à 60 °C. Les NDs sont ensuite mélangés physiquement (à 5, 10 et 20% en masse) à la poudre propulsive ou à du RDX micrométrique. Les mesures calorimétriques sont réalisées sur un calorimètre C2000 basic de la marque IKA®WERKE. Après calibration avec du RDX pur (poudre libre), 2,14 g de composite ND-NENA ou ND-RDX sont introduits dans un réceptacle C62 IKA 3265000.

L'échantillon est initié par un grain de poudre propulsive attaché à des électrodes (Figure V-2). La capacité calorifique du matériau est déterminée à partir de la variation en température d'un bain d'eau entourant la bombe calorimétrique. L'énergie externe provenant du fil d'allumage ($6,9 \text{ J.cm}^{-1}$) et du grain de poudre ($5\,021 \text{ J.g}^{-1}$) est soustraite à la chaleur mesurée.



Figure V-2. Bombe calorimétrique « haute pression » C62 IKA 3265000. L'image provient du site Clarkson Laboratory.

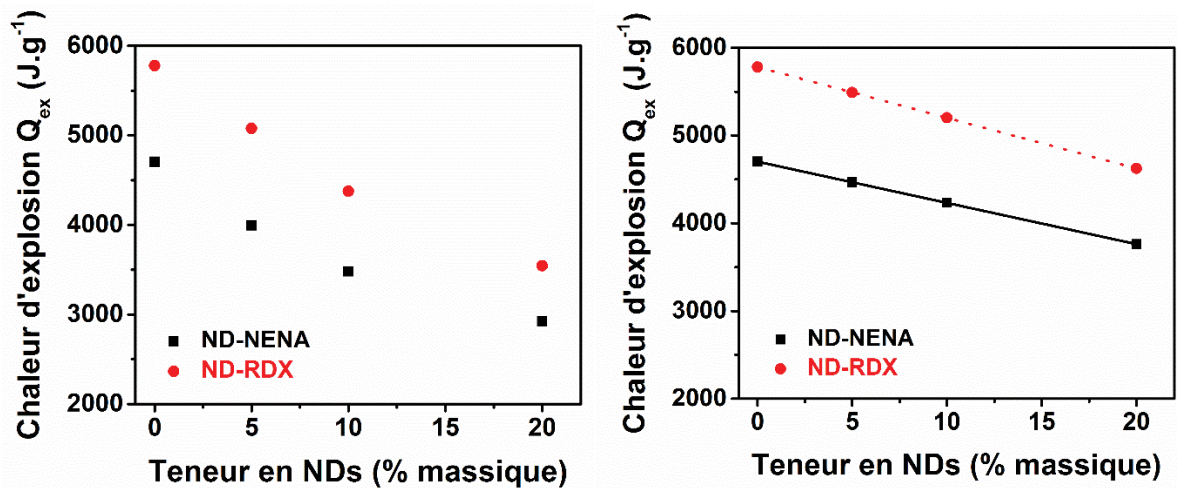


Figure V-3. Mesures effectuées en bombes calorimétriques de composites à base de NDs en fonction de leur teneur en NDs.

À gauche : Chaleur d'explosion mesurée pour les composites ND-NENA et ND-RDX.

À droite : Chaleur d'explosion ajustée en tenant compte de la diminution de la quantité de matériau énergétique avec une teneur en NDs croissante.

Les mesures sont ainsi effectuées sur les matériaux bruts (RDX pur, NENA pur) ainsi que sur les composites contenant 5, 10 et 20% en masse de NDs. Pour le ND-NENA comme pour le ND-RDX, la chaleur libérée diminue considérablement avec une teneur plus importante en NDs (Figure V-3, à gauche). À titre d'exemple, un composite ND-RDX contenant 5% en masse de NDs a une capacité calorifique de $5\,770\text{ J.g}^{-1}$ qui chute à $3\,475\text{ J.g}^{-1}$ lorsqu'il contient 20% en masse de NDs. Similairement, la chaleur d'explosion diminue de $3\,994$ à $2\,923\text{ J.g}^{-1}$ pour un composite ND-NENA contenant respectivement 5 et 20% en masse de NDs.

La chaleur mesurée est ensuite ajustée en tenant compte de la diminution de la quantité de matériau énergétique qui accompagne une teneur croissante en NDs. Ainsi, la variation de la chaleur d'explosion représentée dans la Figure V-3 (à droite) est directement liée à la teneur en NDs. Il est intéressant de voir que la perte de chaleur suit une tendance linéaire en fonction de la teneur en NDs. On déduit de cette droite que 1% en masse de NDs provoque une chute de capacité calorifique estimée à 47 J.g^{-1} pour le ND-NENA et à 58 J.g^{-1} pour le ND-RDX par rapport aux matériaux purs.

Ces résultats corroborent clairement les conclusions tirées des tests de sensibilité et confirment que les NDs sont responsables d'une dissipation d'énergie par transfert de chaleur et qu'ils limitent ainsi la formation de points chauds. Il faudrait maintenant s'assurer que cette perte de chaleur ne cause pas de diminution de la réactivité du composite.

C. Densification par compression et effet sur la morphologie

Le RDX pur ainsi que les composites ND-RDX sont mis en forme par compression au moyen d'une presse hydraulique. Des charges atteignant 62 à 96 % de la densité théorique maximale sont ainsi préparées. Les composites préparés par évaporation lente ne sont pas étudiés ici en raison de leur inhomogénéité. Les composites obtenus par SFE et mélange physique sont comprimés afin d'observer l'effet de la morphologie sur la réactivité. De plus, pour estimer l'influence de la teneur en NDs, les composites mis en forme sont ceux contenant 10 et 20% en masse de NDs. Au-delà de 20 % en masse les charges se révèlent trop friables, et le choix avait été fait de ne pas utiliser de liant afin de pouvoir évaluer les propriétés du matériau brut. Le RDX pur servant de référence dans cette étude a une taille granulaire moyenne de 300 nm.

La presse hydraulique est utilisée avec des masses variables attachées à un bras de levier. Le moule employé a un diamètre intérieur de 6 mm (*Figure V-4*). Pour une même pression appliquée, certains échantillons sont plus facilement compressibles que d'autres et une densité plus importante est atteinte. Par exemple, pour une pression appliquée de 211 MPa (98 kg accrochés au levier) le RDX peut être comprimé à 97% de la DTM ($1,75 \text{ g.cm}^{-3}$) tandis que la densité n'atteint que 77% de la DTM ($1,45 \text{ g.cm}^{-3}$) et seulement 66% de la DTM ($1,30 \text{ g.cm}^{-3}$) pour les composites contenant respectivement 10 et 20% en masse de NDs. Comet *et al.* ont déjà observé que la présence de NDs requiert des pressions importantes pour réussir la mise en forme d'un composite à base de NDs (Comet 2009). Lorsque le RDX est en surface la compression est plus importante car le matériau est plus malléable. Dans le cas du mélange physique le comportement est dicté par les NDs difficilement compressibles en surface, ce qui maintient la porosité interstitielle de ND à ND et limite fortement le taux de compaction (Lamy 2005).

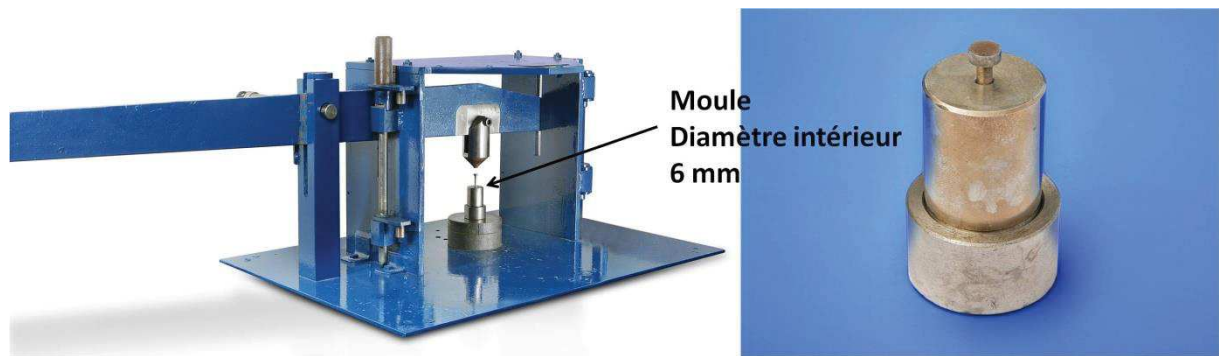


Figure V-4. Presse hydraulique utilisée pour la compression de charges explosives dans un moule en laiton de diamètre intérieur 6 mm.

Avant toute chose il est nécessaire de vérifier si la compression n'influence pas la morphologie. Sous pression, les NDs pourraient par exemple entrer dans le matériau énergétique plus mou (mélange physique), ou bien – dans le cas du cœur-coquille – il pourrait y avoir une ségrégation de phase. Une expérience permet de s'affranchir de ce doute. Les NDs bruts, le RDX pur, puis les composites ND-RDX 10/90 préparés par SFE ou par mélange physique sont comprimés en pastilles de diamètre 6 mm. Ces pastilles sont coupées en lamelles au microtome puis imagées au MEB après métallisation (Figure V-5).

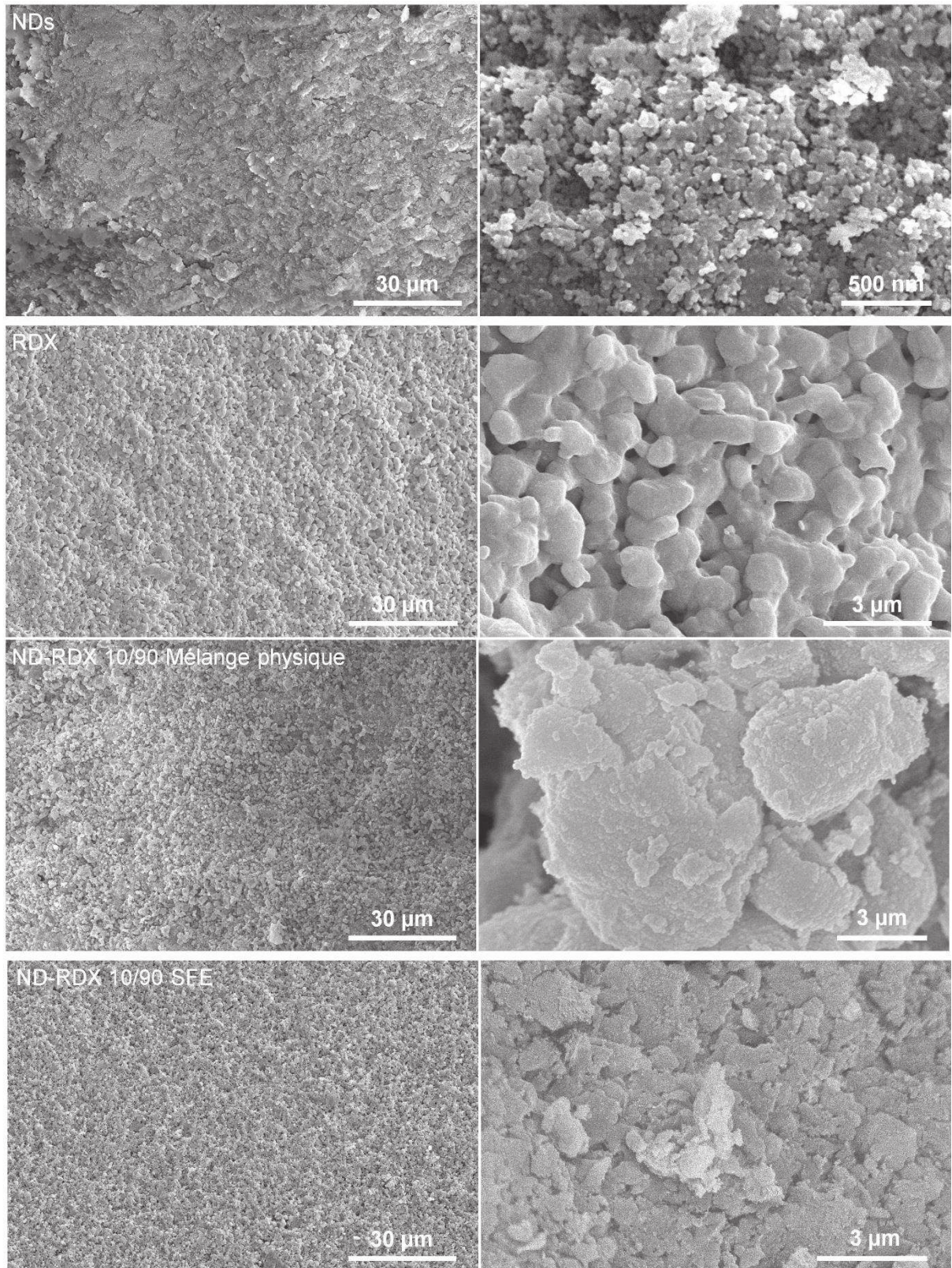


Figure V-5. Clichés MEB des pastilles comprimées de RDX pur (77% DTM), de NDs (30% DTM) et de composite ND-RDX 10/90 (77% DTM) préparé par mélange physique et par SFE.

Tout d'abord, l'aspect caractéristique des matériaux initiaux est retrouvé : les NDs sont agrégés et les particules rondes de RDX présentent une surface lisse. La taille des particules est également conservée. On observe ensuite que la mise en forme par compression n'a pas affecté la morphologie. Dans le cas du mélange physique, les NDs sont clairement reconnaissables à la surface des particules de RDX. Sur les images de l'échantillon préparé par SFE, on distingue la structure rugueuse des NDs recouverts d'une fine couche de RDX. La surface semble homogène, bien que les images aient été enregistrées à un grossissement limité pour contrer la mauvaise résolution résultant de l'accumulation de charges électroniques à la surface d'un échantillon aussi massif. Ces observations mènent à la conclusion que la structure des matériaux mis en forme par compression dans le cadre de cette étude est préservée. En d'autres termes, malgré l'application d'une pression sur le composite, la structure cœur-coquille est maintenue et le mélange physique présente toujours des NDs à la surface du RDX. Les pastilles sont donc prêtes à être assemblées pour construire une charge explosive dont la mise à feu permettra d'évaluer la vitesse de décomposition du composite.

D. Dispositif expérimental – Chaîne pyrotechnique

❖ Configuration de la charge

Les charges explosives sont préparées en assemblant quelques pastilles (≈ 7) obtenues par compression. Elles sont collées les unes aux autres au moyen d'une quantité infime de colle explosive étalée au pinceau. Cette dernière est fabriquée à l'ISL à base de TNT. La charge finale présente un diamètre de 6 mm pour une longueur d'environ 4 cm. Cette configuration a été mise au point avec l'objectif d'avoir une onde de choc stable en fin de parcours tout en consommant le minimum de matériau.

En effet, une charge suffisamment longue est indispensable pour que l'onde de choc atteigne son régime stationnaire et que la vitesse de détonation croissante se stabilise. La longueur nécessaire varie selon la nature de l'explosif considéré. La littérature s'accorde sur le fait qu'il faut – notamment pour le RDX – une longueur d'environ 5 à 10 fois le diamètre de la charge avant que la vitesse de détonation ne devienne constante (*Cook 1956, Li 2014*). Une vérification est effectuée : une charge de 10 cm de longueur à base de RDX pur est préparée en assemblant une quinzaine de pastilles. Pour une densité de 72% de la DTM ($1,31 \text{ g.cm}^{-3}$) la vitesse de détonation atteinte en fin de charge est de $6\,991 \text{ m.s}^{-1}$. Avec une charge de même nature et de même densité mais mesurant seulement 4,1 cm la vitesse de détonation de $6\,979 \text{ m.s}^{-1}$. Les deux valeurs étant aussi proches, il a été convenu pour la suite des expériences qu'une charge de 4 à 5 cm suffirait à produire des résultats fiables.

De plus, la norme française concernant les matériaux énergétiques de défense T70-708 stipule que pour atteindre un régime de détonation stationnaire, l'initiation doit se faire au moyen d'un relais de forme cylindrique avec un diamètre supérieur ou égal à celui de la charge (*NF T70-708 2002*). Le relais choisi pour cette étude est largement surdimensionné avec un diamètre de 15,9 mm (longueur 25,5 mm).

❖ Chaîne pyrotechnique

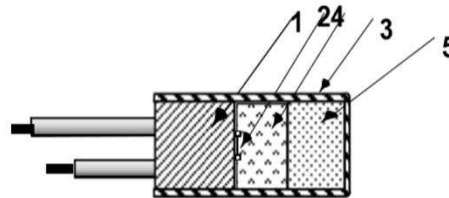
Détonateur RP-501



de la marque
Teledyne RISI

Ce détonateur est bon marché (fiabilité limitée) mais le temps nécessaire à son initiation est extrêmement reproductible (4,5 µs).

Voltage d'initiation : 500 volts

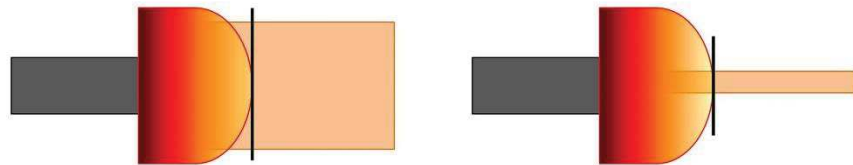


1 : tête en plastique moulé, **2** : amorce à fil en or, **3** : réservoir en aluminium, **4** : explosif initiateur (169 mg de PETN), **5** : 227 mg de HMX + liant (les données proviennent de la page web du fournisseur).

Relais Hexocire graphitée HCG (7 g)

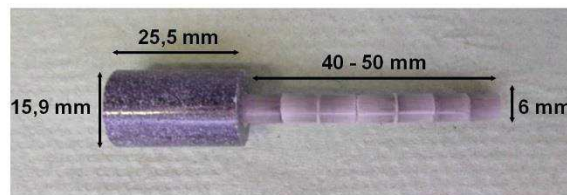


Composition
(% massiques) :
Hexogène 95%, cire
4,5%, graphite 0,5%



Le relais est volontairement choisi avec un diamètre largement surdimensionné (15,8 mm) par rapport à la charge (6 mm). La détonation est ainsi transmise de manière homogène sans effet de bord (ou au moins très limité) dû au rayon de courbure de la propagation (schéma de droite). L'onde de détonation est considérée plane à l'échelle du diamètre de la charge.

Charge



Assemblage d'une charge de ND-RDX 10-90 préparé par SFE à partir de 7 pastilles comprimées à 77% de la DTM (1,45 g.cm⁻³). En gris foncé, le relais HCG collé à la charge par une goutte de colle explosive. Le détonateur sera inséré dans une cavité pratiquée au centre du relais.

❖ Mesure de la vitesse de détonation au moyen de sondes à court-circuit

La vitesse de propagation de l'onde de détonation est déterminée en utilisant la technique des sondes à court-circuit. Comme cela est illustré par la *Figure V-6*, des fils de cuivre torsadés sont collés perpendiculairement à la surface de la charge de RDX pur (A) et du composite ND-RDX (B) par un point de colle explosive. Les sondes ne sont pas insérées au cœur de la charge en raison de la friabilité de celle-ci. Placées à plusieurs distances connues le long de la charge, elles jouent le rôle de sondes à court-circuit. La charge est ainsi introduite dans une cuve de détonation. L'autre extrémité dénudée des fils de cuivre est reliée à des câbles fixés sur la paroi interne de la cuve (C) qui se poursuivent à l'extérieur (D) avant d'être connectés à un multichronomètre (E).

De nombreuses manières de mesurer la propagation de la vitesse de détonation sont décrites dans la littérature. La caméra ultrarapide à balayage de fente ou de sondes permet l'acquisition simultanée en temps et en position avec une résolution de l'ordre de la nanoseconde, mais elle a besoin de pouvoir visualiser l'échantillon à tester. La plupart des autres méthodes de mesure utilisent des sondes en contact direct avec la charge explosive. Dès que la sonde est endommagée par le passage de l'onde de choc, une perturbation est mesurée et enregistrée. Le front de l'onde est ainsi caractérisé par une unité de temps pour un intervalle spatial connu, ce qui permet de suivre l'évolution de la vitesse pendant tout le processus de détonation (Pooley 2019). Les sondes de chronométrie peuvent être optiques, piézoélectriques, électriques, etc... (Sućeska 1995).

La méthode électrique est privilégiée dans le cadre de cette étude. Les fils de cuivre sont en circuit ouvert. Au passage de l'onde de choc, un contact se fait entre les sondes et le signal est enregistré par le multichronomètre. Connaissant ainsi le délai entre chaque signal et la distance entre chaque sonde, il est possible de calculer la vitesse de détonation globale ou celle entre chaque segment défini par les fils de cuivre.

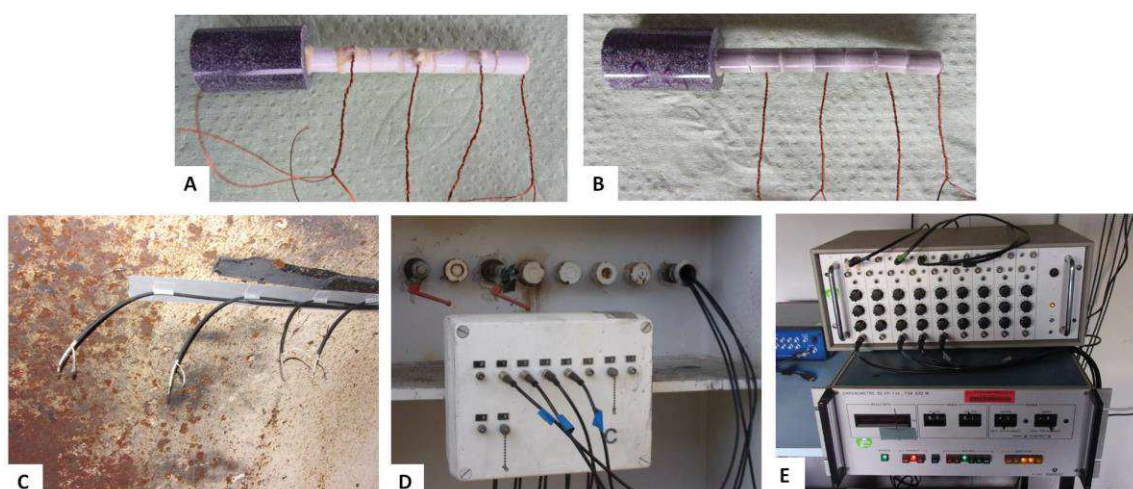


Figure V-6. Dispositif expérimental servant à déterminer la propagation de la vitesse de détonation dans des charges explosives au moyen de sondes à court-circuit.

2. Vitesse de détonation du RDX – matériau témoin

Le dispositif de mesure à base de sondes à court-circuit est d'abord évalué avec des charges de RDX pur afin de vérifier que les vitesses de détonation mesurées par le dispositif sont bien linéairement dépendantes de la densité de la charge.

Les vitesses mesurées expérimentalement sont ensuite comparées aux vitesses théoriques calculées grâce au code thermochimique SIAME développé au CEA-DAM de Gramat (*Genetier 2019*). Ces travaux sont le fruit d'une collaboration avec Messieurs Gérard Baudin et Marc Genetier. Dans ces calculs, la détonation est considérée selon le modèle Chapman-Jouguet.

A. Modèle Chapman-Jouguet de la détonation

Il faut savoir que le phénomène de détonation peut être décrit communément selon deux modèles unidimensionnels : le modèle de Chapman-Jouguet (CJ) et celui de Zeldovich - von Neumann - Döring (ZND).

Dans le premier, on considère que la réaction est instantanée au passage de l'onde. Seul l'état initial et l'état final de la réaction sont pris en compte (explosif non réagi / explosif réagi). Les conditions thermodynamiques (pression, vitesse particulaire, masse volumique) sont modifiées par le passage de l'onde qui se propage à une vitesse constante. Il y a une discontinuité plane entre les conditions thermodynamiques avant et après le front de l'onde. Le modèle fait abstraction de l'existence d'une zone de détente après le front de réaction (expansion des gaz produits par la réaction de détonation). En d'autres termes, le modèle ne tient pas compte du régime transitoire de relaxation progressive. La conservation de l'énergie totale, de la masse et de la quantité de mouvement entre l'état initial et l'état final sont définies par les équations de Rankine - Hugoniot (*Chuzeville 2017*) :

- Conservation de la masse :

$$\rho_0 D = \rho (D - u)$$

- Conservation de la quantité de mouvement :

$$P - P_0 = \rho_0 D u$$

- Conservation de l'énergie totale :

$$E - E_0 + \frac{u^2}{2} = \frac{P - P_0}{\rho_0 D}$$

ρ : masse volumique du matériau (kg.m^{-3})

ρ_0 : masse volumique du matériau au repos (kg.m^{-3})

P : pression (Pa)

D : vitesse de détonation (m.s^{-1})

u : vitesse particulaire (m.s^{-1})

E_0 : énergie interne de l'explosif à l'état initial (P_0, ρ_0, T_0) (J)

E : énergie des produits de détonation à l'équilibre thermochimique (P, ρ, T) (J)

La courbe d'Hugoniot ou adiabatique dynamique, sert à représenter le phénomène de compression par choc dans un matériau non réagi (à l'état solide) à partir d'un état initial donné (pôle).

Les coordonnées (V_0, P_0) définissent le pôle de la courbe (*Figure V-7*).

En considérant les équations de conservation citées plus haut, la courbe d'Hugoniot peut être tracée dans le plan (P, V) suivant l'expression :

$$E - E_0 = \frac{1}{2}(P + P_0)(V - V_0)$$

V_0 : volume spécifique du matériau au repos avant passage de l'onde de choc ($1/\rho_0$)

V : volume spécifique du matériau sous choc ($1/\rho$)

Lorsque le matériau réagit sous choc, il est alors considéré sous forme de produits de détonation gazeux. Une autre adiabatique dynamique qui doit être prise en compte : la courbe de Crussard.

On peut ensuite tracer la droite de Rayleigh, tangente à la courbe de Crussard et passant par le pôle (V_0, P_0) :

$$\frac{P - P_0}{V_0 - V} = \rho_0^2 D^2$$

Le point Chapman-Jouguet (point CJ) est défini par le point de tangence entre la droite de Rayleigh et la courbe de Crussard. Ce point correspond à un état stable en fin de réaction où la production d'entropie est minimale. L'état de détonation CJ est ainsi un état où l'onde de détonation est plane, autonome, stationnaire et de célérité D_{CJ} . Les gaz produits par la détonation ont une vitesse

sonique. À partir du point CJ et de la pente de la droite de Rayleigh sont définies les pressions (P_{CJ}) et vitesses de détonation (D_{CJ}) (Poef 2018).

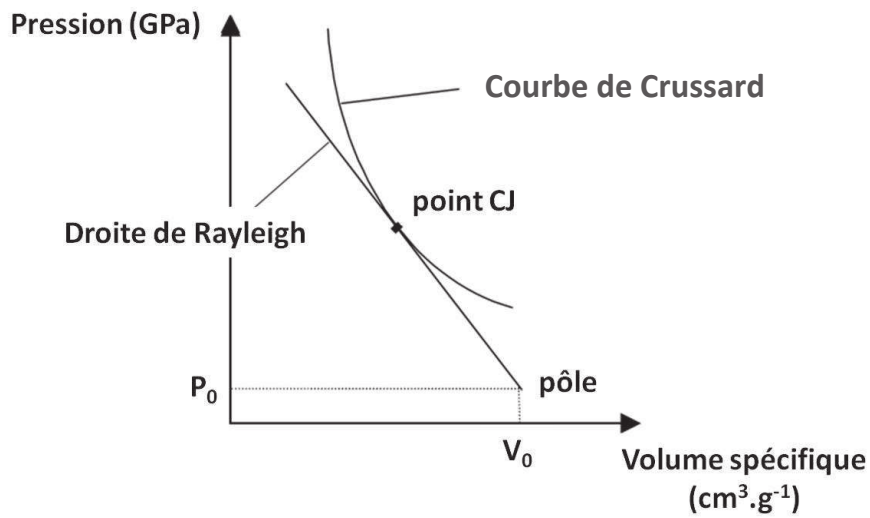


Figure V-7. Diagramme (P,V) représentant la courbe de Crussard, la droite de Rayleigh et le point CJ (Fousson 2000).

Le deuxième modèle, la théorie ZND, s'appuie en revanche sur l'existence d'une zone réactionnelle. La réaction n'est pas considérée comme instantanée. Une onde de choc infiniment mince comprime l'explosif à haute pression (pic de von Neumann). En ce point l'explosif n'a pas encore réagi. Le pic marque l'apparition de la réaction chimique qui se termine à l'état de Chapman-Jouguet. Les produits de détonation relaxent dans la direction opposée à l'avancement du front de l'onde (Figure V-8).

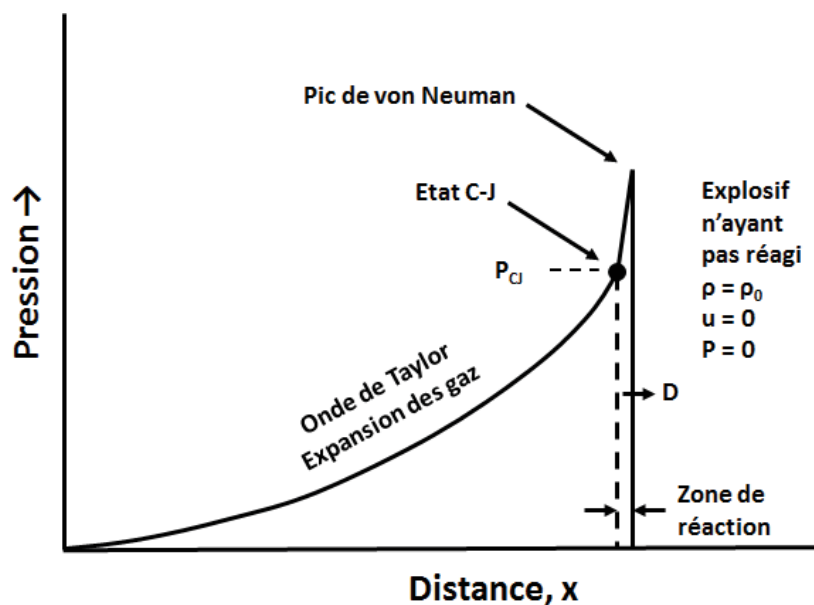


Figure V-8. Profil de pression d'une onde de choc générée par une détonation (Cooper 1996).

B. Vitesse de détonation expérimentale et calculée du RDX

Expérimentalement, des charges de densités variables sont préparées à partir de pastilles comprimées à des pourcentages de la DTM variables. Les densités s'échelonnent de 67% de la DTM ($1,22 \text{ g.cm}^{-3}$) à 97% de la DTM ($1,75 \text{ g.cm}^{-3}$). Pour chaque densité, trois charges de RDX pur sont préparées et initiées. Les vitesses mesurées expérimentalement pour chaque densité grâce à la méthode des sondes électriques sont regroupées dans le *Tableau V-2*.

Tableau V-2. Célérités de détonation expérimentales du RDX pur pour différentes densités.

Densité expérimentale RDX (g.cm^{-3})	%DTM Expérimental	Célérité de détonation (m.s^{-1})
1,22	67	6 768
1,31	72	6 979
1,35	75	7 280
1,42	78	7 223
1,55	86	7 862
1,66	92	8 148
1,75	97	8 558

Tableau V-3. Célérités et pressions de détonation plane (conditions Chapman-Jouguet) du RDX pur calculées avec le code SIAME pour différentes densités.

Densité théorique RDX Code SIAME (g.cm^{-3})	% DTM théorique	D_{CJ} Code SIAME (m.s^{-1})	P_{CJ} Code SIAME (GPa)
1,806	100	8 917	35,6
1,634	90	8 304	28,7
1,462	81	7 710	22,5
1,290	71	7 107	17,0
1,118	62	6 468	12,3

En parallèle, la vitesse de détonation attendue pour le RDX pur en fonction de la densité de la charge est calculée au moyen du code SIAME. Il faut noter que la masse volumique du RDX prise en compte dans ces simulations est de $1,806 \text{ g.cm}^{-3}$ contre $1,81 \text{ g.cm}^{-3}$ pour les charges expérimentales.

Les calculs sont réalisés pour cinq densités comprises entre 62% de la DTM ($1,118 \text{ g.cm}^{-3}$) et 100% de la DTM ($1,806 \text{ g.cm}^{-3}$). Les vitesses (D_{Cl}) et les pressions (P_{Cl}) de détonation calculées par le code SIAME pour chaque densité sont regroupées dans le *Tableau V-3*.

Les différentes célérités de détonation ainsi obtenues sont comparées dans la *Figure V-9*. On observe que la vitesse de détonation suit une tendance linéaire en fonction de la densité, que les célérités soient mesurées expérimentalement ou calculées par un code thermochimique.

Les vitesses de détonation sont également comparées aux valeurs figurant dans la littérature pour des charges de RDX de diamètre 40 mm avec des densités variables (*Steinberg 1985*).

Tous les résultats sont en excellente corrélation les uns avec les autres, bien qu'un faible écart existe. La différence de configuration des charges en est la cause la plus probable. En effet, les charges de cette étude ont un diamètre de 6 mm seulement alors que celles reportées dans les travaux de D.J. Steinberg pour le RDX mesurent 40 mm de diamètre. Or il est reconnu à l'unanimité dans le domaine de la détonique qu'un explosif sous forme de cylindre verra sa vitesse de décomposition affectée par le diamètre de la charge (*Whelan 1995, Mertuszka 2018*). De même, le calcul thermochimique considère le cas idéal d'une onde de choc plane en conditions Chapman-Jouguet, alors que les vitesses de détonation réelles peuvent différer de D_{Cl} lorsque l'onde se propage dans une charge de forme cylindrique (*Poeuf 2018*). Dans ce cas, la propagation se fait en effet avec un léger rayon de courbure (effet de bord).

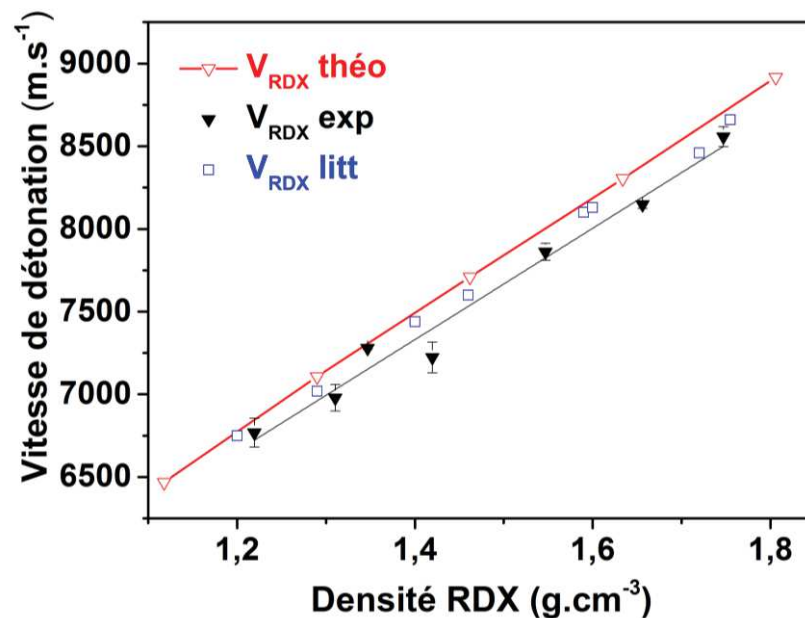


Figure V-9. Vitesses de détonation théorique (SIAME) et expérimentale du RDX en fonction de la densité de la charge. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type entre les vitesses obtenues à partir de trois charges d'une même composition. Les valeurs sont comparées à celles reportées dans la littérature (Steinberg 1985).

On peut ainsi conclure que le dispositif utilisé pour suivre la propagation de la réaction est fiable. Il sera donc possible de mesurer les vitesses de décomposition des composites ND-RDX et la comparaison avec le matériau pur sera pertinente.

3. Vitesses de détonation du composite ND-RDX

A. Vitesses expérimentales et calculées du ND-RDX

La réactivité du composite est évaluée pour les matériaux suivants :

- ND-RDX préparé par mélange physique avec 10 et 20% en masse de NDs.
Les particules de RDX sont entourées de NDs.
- ND-RDX préparé par le procédé SFE avec 10 et 20% en masse de NDs.
Les particules sont constituées d'un cœur de ND enrobé d'une couche de RDX d'épaisseur nanométrique (< 4 nm).

La densité maximale atteinte pour les composites préparés par mélange physique étant de 77% et de 66% de la DTM pour respectivement 10 et 20% en masse de NDs, ces mêmes densités sont adoptées pour les échantillons préparés par SFE afin de rendre possible la comparaison des résultats ultérieurs. Pour les composites, la masse volumique prise en compte est calculée suivant le calcul décrit dans l'Annexe 3 (p.193).

Cependant, la vitesse de décomposition d'une charge dense à 77% de la DTM ($1,45 \text{ g.cm}^{-3}$) à base de composite ND-RDX peut difficilement être comparée à une charge de RDX au même pourcentage de la DTM, car la teneur en explosif est inférieure dans le premier cas. On considère donc les DTM permettant d'avoir un explosif comprimé à la même densité dans le matériau brut et dans le composite. Ainsi, une charge composite avec 10% en masse de NDs comprimées à 77% de la DTM ($1,45 \text{ g.cm}^{-3}$) est comparée à une charge de RDX pur à 75% de la DTM ($1,41 \text{ g.cm}^{-3}$). De même, le composite avec une teneur de 20% en masse de NDs comprimé à 66% de la DTM ($1,30 \text{ g.cm}^{-3}$) est comparé au RDX pur mis en forme à 63% de la DTM ($1,24 \text{ g.cm}^{-3}$). Les célérités de détonation obtenues grâce au dispositif de sondes à court-circuit pour les charges composites sont répertoriées dans le *Tableau V-4*. On observe ainsi que la vitesse de détonation du composite ND-RDX est identique pour les deux morphologies ($6\,945 \text{ m.s}^{-1}$ environ) et que cette célérité chute légèrement avec une augmentation de la teneur en NDs.

Tableau V-4. Célérités de détonation expérimentales du composite ND-RDX préparé par mélange physique et par SFE avec 10 et 20% en masse de NDs.

	Ratio massique ND/RDX	% DTM expérimental	Densité expérimentale (g.cm ⁻³)	Vitesse de détonation (m.s ⁻¹)
Mélange	10/90	77	1,45	6 945
physique	20/80	66	1,30	6 193
Spray Flash	10/90	77	1,45	6 944
Evaporation	20/80	66	1,30	6 422

En parallèle, le code thermochimique SIAME estime les vitesses attendues pour ces densités de chargement. Les masses volumiques du RDX et du ND sont fixées à 1,806 g.cm⁻³ et à 3,514 g.cm⁻³ dans la base de données du code. Pour rappel, les masses volumiques expérimentales obtenues au laboratoire par pycnométrie sont de 3,18 g.cm⁻³ pour les NDs et de 1,81 g.cm⁻³ pour le RDX. Les calculs étant réalisés avec ces valeurs, il peut y avoir un petit écart entre les valeurs expérimentales et théoriques.

Les équations d'état des différentes phases du carbone (diamant, graphite, carbone liquide,...) qui ont servi à la réalisation de ces calculs proviennent de la publication de Fried *et al.* (Fried 2000). Le code SIAME ne faisant pas de différence entre ND et diamant micrométrique, c'est la même équation d'état qui est utilisée, bien que le diagramme de phase du carbone varie légèrement selon qu'il est considéré à l'échelle nano- ou micrométrique. On considère que la totalité du carbone est à l'état diamant après détonation, le ND initial est retrouvé en plus du ND créé par la détonation du RDX.

Les vitesses attendues pour des charges composites à base de NDs et de RDX sont calculées pour des charges comprimées à 100% de leur DTM (Tableau V-5) ainsi que pour les densités réelles qui ont été atteintes expérimentalement (Tableau V-6).

Tableau V-5. Célérités et pressions de détonation plane (conditions Chapman-Jouguet) des composites ND-RDX à 100% de la DTM calculées avec le code SIAME.

Ratio massique ND/RDX	Densité théorique Laboratoire (g.cm ⁻³)	Densité théorique Code SIAME (g.cm ⁻³)	D _{CJ} Code SIAME (m.s ⁻¹)	P _{CJ} Code SIAME (GPa)
10/90	1,884	1,898	8 874	35,3
20/80	1,966	2,000	8 847	34,9
40/60	2,160	2,242	8 872	33,6

On constate que pour un taux massique de 10, 20 et 40% en masse de diamant, le code détermine que les pressions de détonation diminuent légèrement tandis que les célérités restent stables (écart de 30 m.s⁻¹ au maximum). Cela provient de la densité élevée du ND. Bien que la teneur en explosif soit plus faible, la présence de ND permet d'atteindre une densité importante favorable à la cinétique de la détonation.

Tableau V-6. Célérités et pressions de détonation plane (conditions Chapman-Jouguet) des composites ND-RDX calculées avec le code SIAME à partir des **densités expérimentales**.

	Ratio massique ND/RDX	% DTM expérimental	Densité expérimentale (g.cm ⁻³)	D _{CJ} Code SIAME (m.s ⁻¹)	P _{CJ} Code SIAME (GPa)
Mélange physique	10/90	77	1,45	7 107	18,4
	20/80	66	1,30	5 930	11,3
Spray Flash Evaporation	10/90	77	1,45	7 107	18,4
	20/80	66	1,30	5 930	11,3

Le code SIAME ne prend pas en compte l'arrangement des constituants les uns par rapport aux autres. Les vitesses calculées sont donc uniquement dépendantes de la teneur en NDs et ne tiennent pas compte de la différence de morphologie existant entre les composites préparées par SFE et ceux issus du mélange physique. Les données de sortie de ce code sont, entre autres, la pression et le volume spécifique permettant de tracer la courbe de Crussard. Les conditions particulières au point Chapman-Jouguet peuvent être déterminées pour les deux composites ND-RDX 10/90 et 20/80 : pression P_{CJ}, température T_{CJ}, célérité D_{CJ} et volume spécifique V_{CJ}. La courbe de Crussard obtenue pour le composite ND-RDX 10/90 est tracée à titre d'exemple dans le plan (P,V) (Figure V-10). La droite de Rayleigh est ensuite représentée, reliant le point Chapman-Jouguet au pôle (V₀,P₀) où V₀ est le volume spécifique de la composition au repos (l'inverse de la densité du matériau au repos). La droite est tangente à la courbe de Crussard en P_{CJ}. La vitesse de détonation (D_{CJ}) est obtenue à partir de la pente de la droite de Rayleigh ($-\rho_0^2 D_{CJ}^2$).

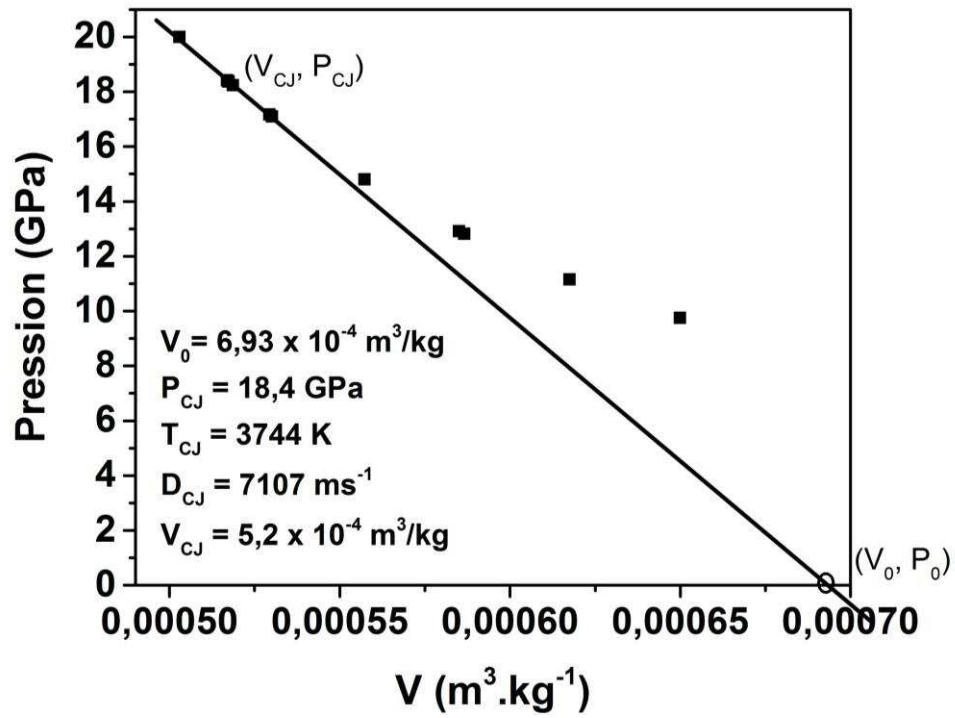


Figure V-10. Diagramme (P,V) représentant la courbe de Crussard, la droite de Rayleigh et le point CJ pour un composite ND-RDX 10/90 à partir des données de sortie du code SIAME.

Tous les résultats expérimentaux et calculés sont rassemblés dans la *Figure V-11*, où la vitesse de charge composite est exprimée en fonction de sa densité.

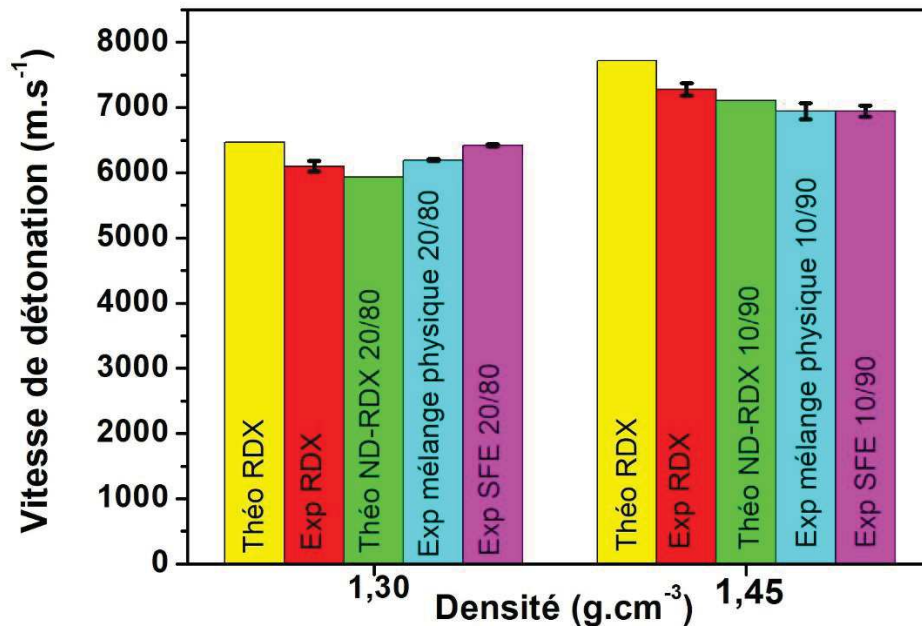


Figure V-11. Célérités de détonation du composite ND-RDX 10/90 et 20/80 préparé par SFE ou par mélange physique. Les vitesses expérimentales sont comparées aux estimations du code SIAME pour le composite ainsi qu'aux vitesses de détonation du RDX pur (expérimentales et calculées par SIAME) pour des densités équivalentes (ajustées à la teneur réelle en explosif dans le composite). Les barres d'erreur correspondent à l'écart type entre les vitesses obtenues à partir de trois charges d'une même composition.

Les célérités de détonation expérimentales et théoriques du composite ND-RDX sont très proches. Il y a de plus un excellent accord avec la vitesse de détonation expérimentale et théorique du RDX pur, ces mesures ayant été obtenues à partir de charges de RDX avec une densité ajustée correspondant au taux réel d'explosif dans le composite.

On peut conclure de ces résultats que malgré la teneur de 10 à 20% en masse d'additif non énergétique (NDs), la réactivité du RDX est préservée en comparaison avec l'explosif pur. Les résultats indiquent même un léger avantage pour le matériau structuré sous forme de cœur-coquille dont la vitesse de détonation est plus importante que celle du composite issu du mélange physique pour une teneur de 20% en NDs alors que les vitesses sont équivalentes quand la teneur en NDs est de 10% en masse. Réussir à désensibiliser un matériau énergétique tout en maintenant sa réactivité représente un défi qui semble avoir été surmonté dans cette étude.

B. Vitesse de détonation dans une autre configuration

Le composite ND-RDX 10/90 (SFE et mélange physique) est finalement initié dans d'autres conditions expérimentales. Du RDX pur ainsi que les composites ND-RDX 10/90 sont introduits dans des capillaires en verre avec un diamètre intérieur de 0,46 mm. Les résultats ne seront pas directement comparables avec ceux des charges car le changement de diamètre ainsi que le confinement auront un impact sur la vitesse mesurée (*Souers 2004*), mais ce dispositif sert à vérifier si la tendance observée dans les charges cylindriques de 6 mm de diamètre est reproductible. La détonation est suivie par une caméra ultrarapide à balayage de fente qui fournit simultanément des informations temporelles et spatiales (*Figure V-12*). L'image créée correspond à un diagramme espace temps de la détonation (*Figure V-13*). On connaît la correspondance entre un pixel de l'image et une unité de distance ainsi que la durée du phénomène donnée par le logiciel d'acquisition. À partir de cette distance parcourue par le front de l'onde en fonction du temps, la vitesse de détonation est déduite en mesurant la pente de la droite.

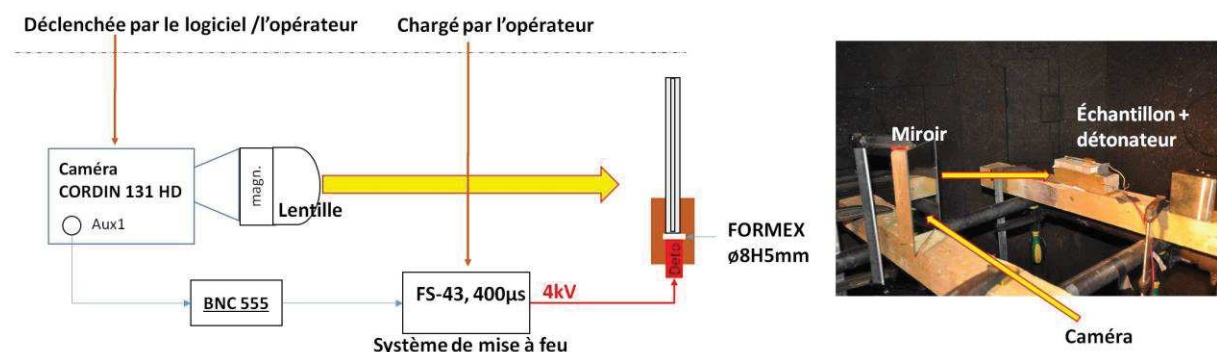


Figure V-12. Dispositif de mesure de vitesse de détonation par caméra ultrarapide à balayage de fente.

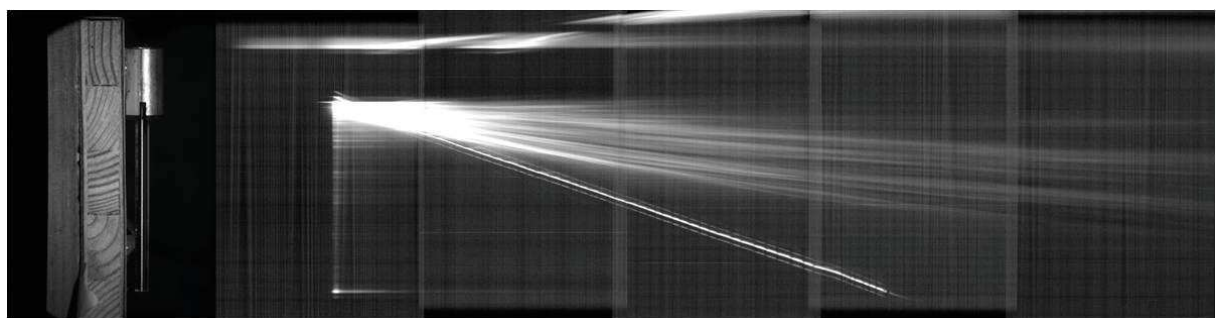


Figure V-13. Diagramme espace temps de la détonation du RDX pur comprimé à 70% de la DTM dans un tube en verre de diamètre intérieur 0,46 mm. La pente donne la vitesse de détonation.

Tableau V-7. Vitesses de détonation obtenues par caméra à balayage de fente pour le RDX pur et les composites ND-RDX 10/90 (SFE et mélange physique) comprimés dans des tubes en verre de diamètre intérieur 0,46 mm.

	% DTM	Vitesse de détonation (m.s ⁻¹)
RDX (300 nm)	70	6 812
	66	6 517
ND-RDX 10/90 (SFE)	70	6 839
	66	6 343
ND-RDX 10/90 (Mélange physique)	73	6 424

Les vitesses mesurées sont répertoriées dans le *Tableau V-7*. On observe tout d'abord qu'il est beaucoup plus difficile de préparer des charges de même densité en travaillant avec des éprouvettes de diamètre aussi faible. Toutefois, pour des densités (exprimées en % de la DTM) identiques, la vitesse de détonation du composite ND-RDX 10/90 préparé par SFE est similaire à la célérité de décomposition du RDX pur préparé par la même méthode. Quant au composite préparé par mélange physique avec une teneur identique en NDs, il est moins réactif et détone à une vitesse inférieure de 400 m.s⁻¹ environ par rapport aux deux autres composés. Ceci peut s'expliquer par une différence d'homogénéité entre le mélange physique et le produit élaboré par SFE, dont l'effet se fait sentir davantage lorsque le diamètre de la charge est plus petit.

Ces résultats confirment que la réactivité du RDX est maintenue dans le composite en comparaison avec l'explosif pur bien que la teneur en NDs et la morphologie aient un effet certain.

4. Effet de la présence des NDs sur la réactivité

A. Effet de la présence de particules solides sur la vitesse de détonation

W.S. Wilson a observé que la vitesse de détonation de charges comprimées à base de RDX et de polyéthylène diminue en présence de particules inertes (*Wilson 1984*). Cet effet est atténué si la densité de l'additif utilisé augmente. D'après l'auteur, la compression de l'additif sous choc absorbe une partie de l'énergie de détonation. Celle-ci est alors convertie en énergie cinétique par l'accélération des particules inertes. La vitesse de détonation diminue ainsi linéairement avec l'augmentation de la teneur en particules.

Humphris *et al.* ont également découvert que la vitesse de décomposition est liée à la nature du diluant, en particulier à sa densité (Humphris 1956). En effet, la vitesse diminue moins quand l'additif a une densité élevée. Dans cette étude les célérités de détonation ont été mesurées pour des échantillons à base de PETN, de silicone, ainsi que de différents diluants inertes.

Deux théories sont proposées pour expliquer la diminution de la vitesse concomitante à l'introduction d'inertes. M.A. Cook suggère pour sa part qu'elle serait essentiellement due à la compression de l'inerte au passage de l'onde de choc (Cook 1956). J. Taylor quant à lui, réfute cette hypothèse et propose que la contribution principale proviendrait de la perte d'énergie translationnelle engagée dans l'accélération des particules d'inerte par les gaz produits (Taylor 1952). En d'autres termes, l'énergie cinétique/de déplacement des gaz générés dans la zone de réaction de la détonation est transférée aux particules inertes pour les accélérer. Les données reportées dans la Figure V-14 attestent bien de la coexistence des deux mécanismes. La vitesse décroît avec l'augmentation de la teneur en additif et/ou la diminution de sa densité. De plus la compression du matériau sous choc (perte d'énergie) devient plus importante pour les matériaux de faible densité, c'est-à-dire pour la cire ou la référence (poches d'air).

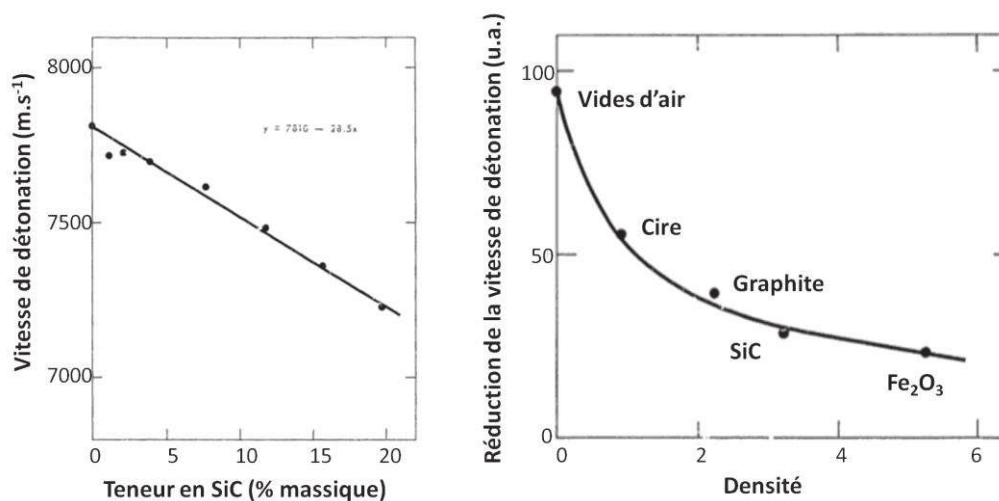


Figure V-14. À gauche, la vitesse de détonation d'une charge à base de RDX diminue linéairement avec l'augmentation de la teneur en additif SiC. À droite, plus l'additif est dense, plus la réduction de la vitesse de détonation est faible (plus la vitesse est élevée) (Wilson 1984).

La vitesse de détonation de charges à base de NDs et d'ADN a été mesurée par Doherty *et al.* (Doherty 2000). Les auteurs estiment que les NDs réagissent avec les produits de décomposition de l'ADN, provoquant une réaction exothermique qui entretient la détonation. Mais ils discernent une autre possibilité : lorsque la densité de la charge diminue, le diamètre critique est réduit et la décomposition de l'ADN est plus complète. Les mécanismes proposés sont intéressants mais les

conditions expérimentales reportées par ces chercheurs ne permettent pas de trancher en faveur de l'un ou de l'autre. En effet, les quantités d'explosif ne sont pas identiques d'une expérience à l'autre (n°788/n°790). Il est donc impossible d'en tirer des conclusions quant à la contribution réelle des NDs et leur influence sur la réactivité, *i.e.* la vitesse de détonation.

Pour finir, l'Army Research Laboratory a étudié la désintégration des NDs et la libération de leur énergie interne contenue dans les liaisons chimiques sous contrainte. Or la pression subie par le ND dans la modélisation est de 50 GPa, ce qui est largement supérieur aux pressions pouvant être atteintes expérimentalement par la détonation du RDX. De plus, la collision entraînant la disruption de la surface du ND se fait à une vitesse de 20 km.s⁻¹. Là encore c'est une condition non atteignable expérimentalement (*Mattson 2009*).

B. Devenir des NDs au passage de l'onde de choc

Tout d'abord, il faut rappeler que le passage de l'onde de détonation provoque certes la décomposition immédiate de l'explosif, mais les réactions chimiques ne s'arrêtent pas là. Des réactions secondaires ont lieu : les produits de décomposition, H₂O ou CO₂ par exemple, interagissent. Si la détonation se produit dans un environnement non contrôlé (air), les produits de détonation peuvent en plus s'oxyder. Il est extrêmement difficile d'analyser expérimentalement les réactions impliquées, de les prédire théoriquement ou de quantifier la chaleur libérée. Or, il serait d'un grand intérêt de comprendre ce qui arrive aux NDs lorsqu'ils subissent le passage de l'onde de détonation. À ce sujet nous proposons la réflexion suivante :

Dans l'hypothèse où une transition de phase nanodiamant → graphite ou un changement d'état (carbone gazeux ou liquide) aurait lieu au passage de l'onde de choc après détonation, la vitesse de détonation – calculée et donc réelle (vu que les deux sont très proches) – devrait chuter de manière importante. La transformation immédiate en carbone gazeux ou liquide est peu probable d'après le diagramme de phase du carbone nanostructuré. Il faudrait que la température atteinte lors de la détonation soit comprise entre 4 000 et 5 000 K. À titre indicatif les températures atteintes par détonation des composites ND-RDX ne dépassent pas 3900 K (d'après les données de sortie du code SIAME). De plus, un tel changement d'état engendrerait ensuite une coalescence, puis une cristallisation sous forme de carbone diamant ou graphite lors de la détente.

Le carbone sous sa forme graphite apparaît pour des pressions de détonation inférieures à 20 GPa (200 kbars). Or la détonation du composite ND-RDX délivre au maximum une pression de

l'ordre de 18 GPa. Aussi, cette transition de phase pourrait se produire dans ces conditions, mais aucune chute brutale de la vitesse de détonation liée à un changement de phase n'est observée.

Quelques expériences ont été effectuées dans le dessein de tenter d'élucider la question du devenir des NDs au passage de l'onde de choc. La cinétique de la transition de phase dépend de la taille de la particule, de sa surface (groupements fonctionnels), de la présence ou non d'irrégularités dans sa structure, ainsi que de l'environnement dans lequel elle se trouve (air, vide,...) (Los 2009). Par ailleurs, on considère qu'expérimentalement une onde de détonation se propageant à une vitesse de $6\,000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ soumet un ND de 5 nm aux conditions thermodynamiques de la détonation pendant 0,8 picosecondes, ou pendant 0,6 picosecondes si elle se propage à $8\,000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

❖ Tirs au canon de projectiles sur une cible de NDs

Une étude au sujet de l'éventuelle transition de phase du carbone (graphitique et diamant) sous choc a déjà été entreprise dans le cadre d'un projet ANR ASTRID (Accompagnement Spécifique des Travaux de Recherches et d'Innovation Défense). Ce projet, nommé Atole et financé par la DGA, s'est déroulé de 2015 à 2018 en collaboration entre le laboratoire NS3E hébergé à l'ISL et le CEA-DAM Île-de-France.

Ni le dispositif expérimental, ni la simulation en dynamique moléculaire n'ont permis de mettre en évidence une transition de phase diamant → graphite lorsque des NDs sont soumis à une onde de choc délivrant des pressions de 5 à 80 GPa.

Des tirs au canon de 30 mm ont été effectués en envoyant un projectile avec un impacteur en tungstène sur des cibles de NDs de 5 nm préparés à l'ISL. Les pressions expérimentales atteintes sont de l'ordre de 5 à 20 GPa maximum et n'ont amené aucune transition de phase. Les poudres sont récupérées et analysées en DRX.

En parallèle, des simulations en dynamique moléculaire ont été réalisées au CEA-DAM au moyen du code thermochimique STAMP développé sur place (potentiel LCBOP II). Les NDs sont soumis à des pressions de choc de 12 à 80 GPa délivrées pendant quelques picosecondes et des températures de 350 – 1500 K (Figure V-15). Les NDs sont considérés dans un empilement CFC pour simuler une poudre compacte (charge comprimée, compacité maximale). Une différence existe entre la simulation et l'expérience, le modèle considère qu'il y a du vide entre les NDs à la place de l'air ou du solide présent dans les conditions expérimentales. L'augmentation de l'intensité du choc résulte essentiellement en une compaction par fermeture partielle des porosités sans avoir de conséquence sur la structure interne des NDs. Les simulations sont prolongées au-delà du débouché du choc

pendant quelques centaines de picosecondes afin de permettre la relaxation complète du système et l'éventuelle apparition de transitions de phase. Malgré l'intensité du choc et l'élévation conséquente de température, aucune transition de phase diamant → graphite n'a été observée dans les simulations, et ceci pour toutes les conditions thermodynamiques explorées. Ces conclusions sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Il est bien connu que cette transition – bien que favorable thermodynamiquement – est cinétiquement lente dans les conditions ambiantes du fait qu'elle nécessite de hautes températures pour être activée.

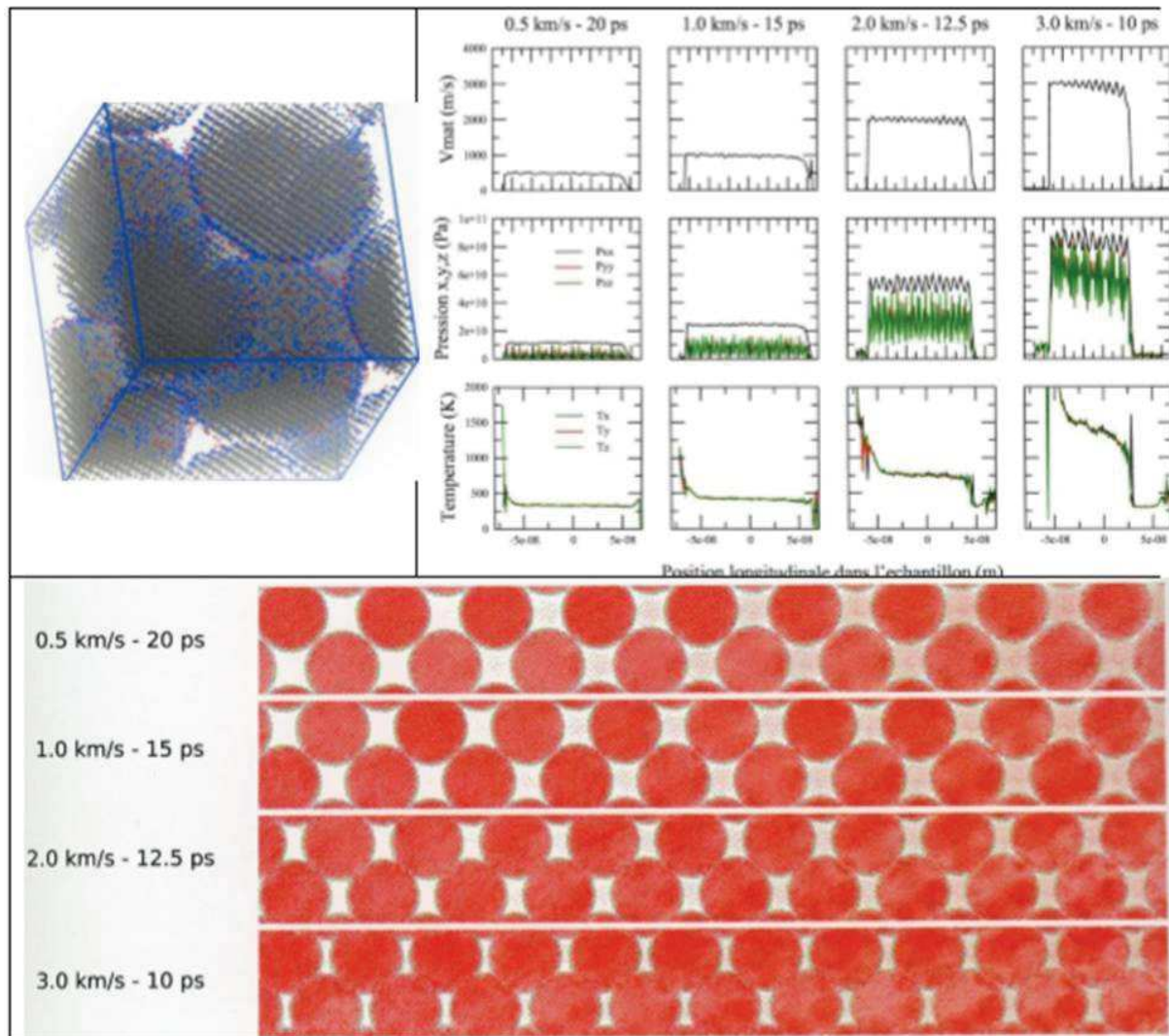


Figure V-15. En haut à gauche, la maille élémentaire de la poudre de NDs en empilement CFC soumise à un choc. L'échantillon est répliqué dans l'axe de propagation pour permettre l'établissement d'une onde de choc stationnaire. En haut à droite, profils de vitesse matérielle, de pression et de température suivant l'axe de propagation (x). Les composantes longitudinales (x) et transverses (y,z) sont indiquées. En bas, état du système pendant la phase de compression. Le code couleur indique l'état d'hybridation du carbone (rouge pour le sp^3 , caractéristique de la structure diamant) (communication privée – Nicolas Pineau, CEA-DAM Île-de-France).

V. Dubois et N. Pineau ont simulé la stabilité de phases carbonées graphitique (nano-oignons) ou diamant (ND) soumis à différentes températures (1 000-4 000 K) et pressions (5-50 GPa) en utilisant le code thermochimique CARTE (Dubois 2016). Le ND s’y trouve dans une matrice argon (sans air, sans aucune matière solide). Ces conditions sont appliquées pendant quelques nanosecondes. Pour une particule de 4,7 nm (ce qui correspond à la taille des NDs obtenus par détonation à l’ISL), le diagramme de stabilité $P=f(T)$ de la phase diamant est représenté en Figure V-16. La taille de la particule est à prendre en compte car la transition se fait d’autant plus vite que la particule est petite. Dans le domaine correspondant aux conditions thermodynamiques qui peuvent être développées par la détonation des composites ND-RDX, le diamant se trouve à la limite de la zone de stabilité avec le graphite. Contrairement à l’étude précédente, les calculs prennent en compte un seul ND et non un empilement.

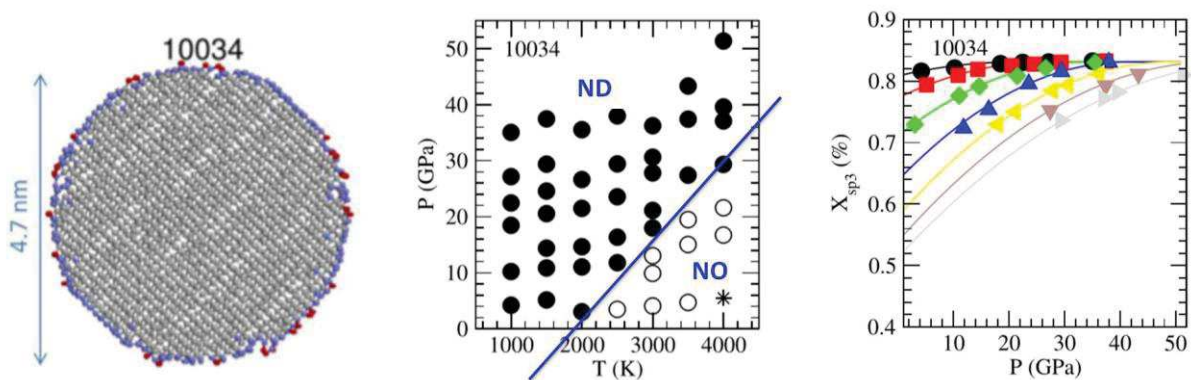


Figure V-16. On considère un ND de 4,7 nm contenant 10034 atomes (à gauche) et son diagramme de stabilité $P = f(T)$ (au centre). Évolution de la fraction de carbone en environnement diamant sp^3 pour des pressions et des températures croissantes (à droite). Chaque courbe de couleur représente une température comprise entre 1 000 et 4 000 K.

Ainsi, les NDs ne semblent pas jouer de rôle particulier ni être modifiés au passage de l’onde de détonation, ils peuvent en revanche subir une transition de phase diamant-graphite ou être oxydés lors de la phase de relaxation.

❖ Transmission d’onde de choc (Gap-test)

Des tests de transmission de l’onde de choc (ou gap-test) sont réalisés (Chapitre IV, 1, A). L’objectif est de soumettre une poudre de NDs à l’onde de choc issue de la détonation d’un explosif et de constater l’effet du passage de l’onde sur la structure diamant. Pour ce faire, les NDs sont introduits en vis-à-vis d’un explosif donneur, les deux matériaux étant séparés par un espaceur de 1 mm. Après

s'être assuré de la détonation de l'explosif, la plaque métallique témoin de la détonation est récupérée, analysée en spectroscopie Raman et imagée au microscope électronique à balayage (MEB).

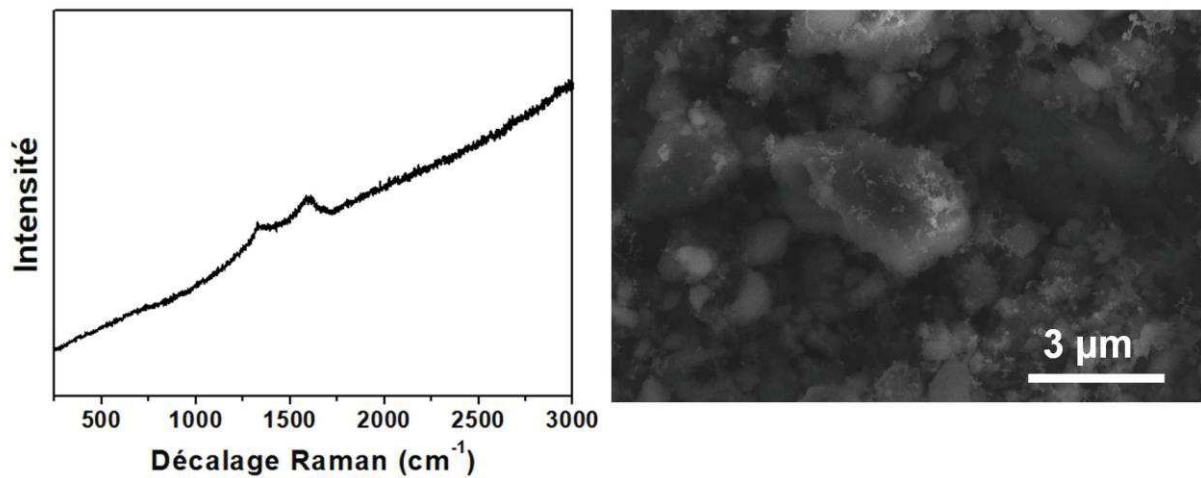


Figure V-17. Spectre Raman (à gauche) et cliché MEB (à droite) de la plaque métallique témoin dans le gap-test après transmission de l'onde de choc à la poudre de NDs.

La plaque a été récupérée dans l'espoir que des NDs s'y soient incrustés lors du passage de l'onde de détonation. Le cliché MEB de la Figure V-17 révèle la présence de nombreux débris recouverts de structures très fines. Il pourrait s'agir d'agrégats de NDs impactés dans la plaque pendant la détonation. Le spectre Raman de cette plaque montre la signature des NDs. Les deux bandes peuvent être attribuées d'après le Tableau II-3. Il semblerait donc que le ND ait conservé sa forme diamant malgré le passage de l'onde de détonation et les conditions thermodynamiques extrêmes que cela génère. On suppose que la totalité de la pression de détonation (≈ 35 GPa) est transmise aux NDs en raison de l'épaisseur très fine de l'espaceur. Mais il faut aussi prendre en considération que les NDs ont pu tout simplement être soufflés par l'onde de choc vers la plaque sans qu'ils aient eu le temps de subir les changements de conditions thermodynamiques.

Que les NDs soient enrobés par le RDX parfaitement cristallisé ou qu'ils recouvrent la surface de l'explosif, les vitesses de détonation expérimentales des composites sont en excellente adéquation avec les valeurs obtenues à partir du code thermochimique SIAME.

Tirant profit de la grande surface spécifique offerte par les NDs de 5 nm, la surface d'échange ainsi obtenue autorise non seulement la désensibilisation de la composition, mais aussi la préservation de la performance énergétique de l'explosif.

La réactivité des composites cœur-coquille semble légèrement mieux conservée que celle des échantillons obtenus par mélange physique, surtout pour des teneurs plus élevées en NDs. Les NDs entourent les particules de RDX lors du mélange physique, il n'y a donc pas de continuité entre les particules de RDX au sein du produit et les barrières énergétiques se trouvent de ce fait multipliées. Dans le cas du composite cœur-coquille les couches de RDX à la surface des NDs sont en contact les unes avec les autres, ce qui peut faciliter la propagation de la réaction de détonation.

La structure des NDs ne semble pas affectée par le passage de l'onde de détonation et le changement des conditions thermodynamiques subies.

5. Références

A

Agrawal J.P., Hodgson R.D., *Organic Chemistry of Explosives*, John Wiley & Sons, Chichester, England, **2007**.

C

Chuzeville V., *Amorçage en detonation des explosifs hétérogènes de type coulé fondu : Etablissement de corrélations entre microstructure et réactivité*, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, **2017**.

Comet M., Martin C., Klaumünzer M., Schnell F., Spitzer D., Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosives, *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, 107, 243108.

Comet M., Pichot V., Siegert B., Spitzer D., Moeglin J.-P., Boehrer Y., Use of nanodiamonds as a reducing agent in a chlorate-based energetic composition, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2009**, 34, 166-173.

Cooper P.W., *Explosives Engineering*, Wiley – VCH, Weinheim, **1996**.

Cook M.A., Horsley G.S., Keyes R.T., Partridge W.S., Ursebach W.O., Detonation wave fronts in ideal and nonideal detonation, *J. Appl. Phys.*, **1956**, 27, 269-277.

Cook M.A., Compressibilities of solids and the influence of inert additives on detonation velocity in solid explosives, *Disc. Faraday Soc.*, **1956**, 22, 203-215.

D

Danilenko V.V., Specific features of synthesis of detonation nanodiamonds, *Combust., Explos., Shock Waves*, **2005**, 41, 5, 577-588

Doherty R.M., Forbes J.W., Lawrence G.W., Deiter J.S., Baker R.N., Ashwell K.D., Sutherland G.T., Detonation velocity of melt-cast ADN and ADN/nanodiamond cylinders, *AIP Conf. Proc.*, **2000**, 505, 1, 833-836.

Dubois V., Pineau N., New developments of the CARTE thermochemical code: A two-phase equation of state for nanocarbons, *J. Appl. Phys.*, **2016**, 119, 015903.

F

Fousson E., *Formation de diamants par voies dynamiques et leur caractérisation*, Thèse de doctorat, Institut franco-allemand de Saint-Louis, Saint-Louis, **2000**.

Fried L.E., Howard W.M., Explicit Gibbs free energy equation of state applied to the carbon phase diagram, *Phys. Rev. B*, **2000**, 61, 13, 8734.

G

Genetier M., Baudin G., *A new thermal code*, Europyro, Proceedings of the 44th International Pyrotechnics Society Seminar, **2019**, 209-214.

H

Humphris P.J., Thompson L.C.R., *DSL Technical Memorandum 27*, **1956**.

L

Lamy P., Brunet L., Thomas G., Modeling the porosity evolution of a powder under uniaxial compression, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2005**, 30, 6, 397-403.

Li J., Mi X., Higgins A.J., *Propagation distance required to reach steady-state detonation velocity in finite-sized charges*, 15th International Detonation Symposium, San Francisco, California, USA, **2014**.

Los J.H., Pineau N., Chevrot G., Vignoles G., Leyssale J.-M., formation of multiwall fullerenes from nanodiamonds studied by atomistic simulations, *Phys. Rev. B.*, **2009**, 80, 155420.

M

Martin C., *Initiation en détonation d'explosifs secondaires par des nanothermites : De la transition à la détonation d'un explosif secondaire nanométrique sous l'action d'une nanothermite à la transmission ultérieure de cette détonation à un explosif secondaire*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, **2017**.

Mattson W.D., Balu R., Rice B.M., Ciezak J.A., *Exploiting unique features of nanodiamonds as an advanced energy source*, Report ARL-TR-4783, US Army Research Laboratory, **2009**.

Mertuszka P., Cenian B., Kramarczyk B., Pytel W., Influence of explosive charge diameter on the detonation velocity based on Emulinit 7L and 8L bulk emulsion explosives, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **2018**, 15, 2, 351-363.

N

NF T70-708, Norme française, Matériaux énergétiques de défense – Performance – Célérité de détonation – Mesure par caméra à fente en éprouvette cylindrique, Association Française de Normalisation AFNOR, Septembre **2002**.

P

Poeuf S., *Équations d'état des produits de détonation des explosifs solides*, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure de mécanique et d'aérotechnique, **2018**.

Pooley J., Price E., Ferguson J.W., Ibsen M., Detonation velocity measurements using rare-earth doped fibres, *Sensors*, **2019**, 19, 1697.

Price D., *The detonation velocity-loading density relation for selected explosives and mixtures of explosives*, Report NSWC-TR-82-298, ADA121975, Naval Surface Weapons Center, **1982**.

S

Sochet I., *Blast effects of external explosions*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Bourges – Institut PRISME, **2011**.

Souers P.C., Vitello P., Esen S., Kruttschnitt J., Bilgin H.A., The effects of containment on detonation velocity, *Propellants Explos. Pyrotech.*, **2004**, 29, 1, 19-26.

Steinberg D.J., *Comparison of experimental data on detonation velocity and Chapman-Jouguet pressure vs initial HE density with predictions from Ree's model equation of state*, 8th International Symposium on Detonation, Albuquerque, NM, USA, **1985**.

Sučeska M., *Test Methods for Explosives*, Springer – Verlag, New York, **1995**.

T

Taylor J., *Detonation in condensed explosives*, Oxford University : Clarendon Press, **1952**.

W

Whelan D.J., Bocksteiner G., Velocity of detonation, charge diameter and critical diameter in unconfined RDX-driven heterogeneous explosives, *J. Energ. Mater.*, **1995**, 13, 1-2, 15-34.

Wilson W.S., *The influence of inert particulate material on the properties of RDX/Polyethylene wax compositions*, Report MRL-R-929, AR-003-911, Department of Defence, **1984**.

Conclusion générale

Conclusion générale

Des nanodiamants ont été associés avec succès à un explosif – le RDX – dans le but de garantir la sûreté d'emploi du matériau énergétique dans le cadre de son application future. Lorsque les matériaux énergétiques sont soumis à une sollicitation mécanique ou à une décharge électrostatique, l'énergie libérée est localement convertie, créant un « point chaud » où une réaction de décomposition peut être initiée. Au-delà d'un certain seuil d'échauffement, la réaction de décomposition s'auto-entretient et l'ensemble du matériau se dégrade, autrement dit, il détone ou explose.

Une attention particulière a donc été accordée à l'élimination partielle de ces points chauds dans le but de désensibiliser un matériau énergétique et de limiter le risque de son initiation accidentelle.

Parmi les différents agents désensibilisants potentiels, le nanodiamant constitue un candidat idéal car il joue le rôle de dissipateur thermique. Le ND utilisé est synthétisé à l'ISL par détonation d'hexolite avec une taille moyenne de 5 nm et de nombreuses fonctions oxygénées accessibles à sa surface.

Le nanodiamant a été introduit dans l'explosif par différentes méthodes. Les composites à base de NDs et de RDX sont ainsi préparés par mélange physique, évaporation lente et par le procédé Spray Flash Evaporation (SFE). Ce dernier est un procédé de cristallisation novateur développé au sein du laboratoire NS3E.

Grâce au procédé SFE, des particules nanométriques de morphologie cœur-coquille ont été obtenues sous forme de NDs enrobés par une fine couche d'explosif secondaire (RDX). La morphologie cœur-coquille a été mise en évidence et caractérisée de manière extensive au moyen de techniques pertinentes et originales comme la spectrométrie photo-électronique X ou la spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe. L'épaisseur de la coquille de RDX à la surface des NDs a pu être déterminée. Les résultats expérimentaux et les épaisseurs théoriques calculées sur la base de modèles sont concordants.

L'évaporation lente conduit également à des particules cœur-coquille ND-RDX, mais la présence en sus de cristaux micrométriques de RDX pur rend cet échantillon inhomogène et moins intéressant pour une étude approfondie.

Des particules de morphologie inversée sont produites par mélange physique : les NDs entourant progressivement les particules de RDX au cours de la préparation, l'explosif se trouve cette fois au cœur.

Une fois la morphologie du matériau composite mise en évidence sans la moindre ambiguïté, l'investigation des mécanismes impliqués dans la cristallisation des particules cœur-coquille s'imposait. Premièrement, le ND utilisé jusque-là a été remplacé par une particule ayant une surface différente (ND avec moins de fonctions oxygénées) ou bien par un type de ND d'une autre taille (5 nm contre 50 nm). Il apparaît que les fonctions de surface et l'énergie de surface se partagent un rôle important dans l'initiation de la cristallisation du RDX à la surface du ND.

Deuxièmement, la force d'adhésion a pu être mesurée entre un dépôt de NDs et un levier micrométrique recouvert de RDX en microscopie à force atomique (AFM). L'existence d'une interaction de type liaison hydrogène entre les groupements NO_2 du RDX et les fonctions de surface hydroxyles ($-\text{OH}$) du ND se révèle très probable.

Tous les matériaux composites ont ensuite été évalués par des tests de sensibilité. Leurs caractéristiques sont comparées à celles de l'explosif pur. La désensibilisation efficace du RDX vis-à-vis de stimuli extérieurs (impact, friction, passage d'une onde de choc et décharge électrostatique) sous l'effet des NDs se dessine clairement.

Le mécanisme de transfert de chaleur de l'explosif vers les NDs a été étudié grâce à des mesures en bombe calorimétrique. On suppose que les NDs, meilleurs conducteurs thermiques que le RDX, permettent une diffusion homogène de la chaleur dans le matériau et limitent ainsi la formation de points chauds.

Une étude comparative a été réalisée avec des composites à base de RDX dans lesquels le ND est remplacé, entre autres, par du nano-graphite, du ND partiellement graphitisé, des nanoparticules de silice. On observe que les plus hauts seuils de sensibilité sont atteints lorsque l'additif contient un cœur de carbone sp^3 conducteur de chaleur en association avec du graphite sp^2 (résiduel) et des défauts de surface qui permettent une dissipation de la chaleur à l'interface ND / RDX. Le ND reste donc le candidat le plus prometteur de la présente étude.

La question s'est ensuite posée si le transfert de chaleur entre le RDX et l'inerte de détonation (ND) permettant la désensibilisation de l'explosif affecte la réactivité de ce dernier.

Des charges à base de RDX et de NDs (10% et 20% en masse) ont été mises en forme par compression, de même que des charges de RDX pur. Les célérités de détonation des matériaux ont été mesurées grâce à un dispositif de sondes électriques en contact direct avec l'échantillon. Les vitesses de détonation du composite sont équivalentes à celle du matériau énergétique, il n'y a donc aucune perte de réactivité. De plus, ces mesures se trouvent en excellent accord avec les calculs théoriques réalisés au CEA-DAM Gramat.

Le devenir des NDs au passage de l'onde de choc donne matière à réflexion. En effet, la détonation génère des conditions thermodynamiques extrêmes (T, P) et pourrait provoquer une éventuelle transition de phase diamant → graphite. Ni l'expérience (tirs au canon sur des cibles de NDs), ni la simulation en dynamique moléculaire réalisée au CEA-DAM Île-de-France n'ont permis de mettre en évidence une telle transition, ce qui tend à prouver que la structure du diamant reste préservée.

L'objectif de ce projet étant de désensibiliser un matériau énergétique pour limiter le risque d'une initiation accidentelle tout en maintenant sa réactivité, le défi a été relevé et adressé avec succès. Les résultats obtenus permettent d'envisager l'utilisation de ces composites dans des dispositifs pyrotechniques réels.

Il serait maintenant intéressant d'élargir le champ d'application en introduisant des NDs dans des explosifs plus sensibles que le RDX. Plusieurs compositions ont déjà pu être préparées dans cet objectif et montrent une tendance favorable. Il est cependant difficile d'obtenir des particules parfaitement nanostructurées à base de TNT et de CL-20 par exemple, que ce soit par mélange physique ou par SFE, et le manque d'homogénéité s'en ressent au niveau des seuils de sensibilités atteints. D'autres méthodes de préparation pour ces composites existent, comme par exemple la méthode antisolvant. Cette dernière a récemment permis la cristallisation d'un composite ND-PETN homogène, structuré sous la forme de particules cœur-coquille.

Comme les charges à base de composite se révèlent relativement friables, il est envisageable d'inclure les NDs dans une coquille de RDX et de cire. Cet additif risque toutefois de modifier complètement les caractéristiques réactives du composite en comblant la porosité inter-granulaire.

En ce qui concerne les mesures de force d'adhésion par microscopie à force atomique (AFM), les premiers résultats obtenus pour le système ND – RDX sont très prometteurs et méritent d'être approfondis. Sur le long terme il s'agira d'étendre les investigations à différentes sortes de NDs et d'autres explosifs.

Les méthodes de synthèse mises au point dans ce projet concernent aussi d'autres domaines d'application puisqu'elles permettent de préparer une grande variété de matériaux composites. Les NDs enrobés de polymères obtenus au laboratoire sont par exemple très prometteurs en limitation optique.

ANNEXES

Annexe 1 : Techniques de caractérisation

→ Analyse élémentaire par Spectrométrie à plasma à couplage inductif – ICP (*Inductively Coupled Plasma*)

L'appareil utilisé est un ICP-AES Optima 8000 DV de la marque Perkin Elmer. Il est équipé d'un détecteur CCD et d'un système de double visée (DV) radiale et axiale.

Avant analyse, le produit est dissout dans un acide. Cette étape est aussi appelée minéralisation. Un aérosol de cette solution acide est généré par un nébuliseur puis injecté dans un plasma, la matière est ionisée. Les atomes ionisés retournent à l'état fondamental en émettant un photon dont l'énergie (et donc la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément dont il est issu. Selon le système, ils sont détectés par spectrométrie d'émission atomique (c'est le cas ici) ou par spectrométrie de masse.

4 mL d'acide phosphorique H_3PO_4 , 5 mL d'eau déionisée et 1 mL d'acide nitrique HNO_3 sont ajoutés à 144 mg de NDs. Après 2 h à 200 °C, la dissolution n'est pas complète. 4 mL de H_3PO_4 sont ajoutés et la mixture est à nouveau chauffée à 200°C pendant 2 h. Des dilutions sont ensuite effectuées jusqu'à ce que les teneurs en chaque élément soient comprises dans la gamme analysable par l'appareil (10 - 2000 $\mu g.L^{-1}$). Les écarts type entre deux répliquas de mesure sont inférieurs à 7%.

→ Microscopie électronique en transmission (TEM)

Les nanodiamants sont observés au microscope électronique en transmission haute résolution (HR-TEM). L'appareil utilisé est un microscope JEOL ARM 200 coldFEG. Les NDs sont dispersés dans du chloroforme par sollicitation ultrasonore. Une goutte de cette suspension est déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone.

L'intensité du faisceau appliqué ne doit pas être trop élevée (200 kV ici), sinon une transition de phase du diamant vers une structure graphitique (nano-oignon) peut être observée.

→ Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés sur un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance en géométrie Bragg-Brentano. L'appareil est équipé d'un monochromateur pour la raie $Cu K\alpha_1$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). Les diffractogrammes sont enregistrés à partir de la poudre libre déposée sur un

support en rotation. Les conditions d'acquisitions sont les suivantes : tension d'accélération de 40 kV, 40 mA, plage angulaire de 10° à 50° (2 θ) avec un pas de 0,02° (2 θ).

→ Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) solide

Les mesures sont réalisées sur un spectromètre RMN haute résolution à l'état solide de type Bruker AVANCE 400 MHz. La poudre de NDs est introduite sous forme pulvérulente dans une sonde de 4 mm. La fréquence de rotation appliquée est de 12 kHz. L'intensité du champ radiofréquence est de 60 kHz pour les spectres ^1H et ^{13}C . Le temps de contact en ^{13}C CP-MAS est de 1 ms. Le champ radiofréquence est balayé entre 50 et 100% de son intensité pour s'affranchir des bandes de rotation et obtenir un résultat plus quantitatif. Le découplage se fait en onde continue à 60 kHz.

→ Diffusion Quasi-Élastique de la Lumière (DQEL)

Les suspensions de NDs sont analysées sur un appareil Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments avec le logiciel Zetasizer. Les mesures sont répétées trois fois à 25 °C à partir de 1 mL de suspension. La taille des particules est enregistrée en fonction de l'intensité et analysée en utilisant la méthode standard des cumulants. Les indices de réfraction choisis sont de 2,42 pour le ND et de 1,356 pour l'acétone avec une viscosité de 0,3111 cP.

La taille d'une particule est déduite de son mouvement Brownien et de la manière dont elle diffuse la lumière incidente. En effet, l'intensité d'un laser dispersée par une grosse particule n'est pas égale dans toutes les directions de l'espace. Au contraire, une petite particule diffuse la lumière avec une intensité équivalente dans toutes les directions (isotropie). De plus, les particules sont soumises au mouvement Brownien sous l'influence de la température, et celui-ci est d'autant plus rapide que la particule est de faible taille. La diffusion de la lumière va donc évoluer dans le temps en fonction de la taille de la particule (*Mainard 2016*).

Une source laser polarisée linéairement ($\lambda = 633 \text{ nm}$) éclaire 1 mL d'échantillon dans une cuvette transparente en quartz. La lumière diffusée par les particules en mouvement Brownien est ensuite collectée à un angle de diffusion de 90° par rapport au faisceau incident grâce à un détecteur à comptage de photons de haute sensibilité. La DQEL est donc une technique optique qui utilise le mouvement brownien comme une « signature » de la taille des particules en suspension via la mesure de leur coefficient de diffusion D . Le mouvement brownien génère une fluctuation d'intensité diffusée. Le signal optique est converti en signal électronique par le détecteur, une fonction d'auto-corrélation

en intensité est générée. Cette dernière est ajustée par un algorithme d'inversion (Cumulants) afin d'en extraire les distributions en taille et l'indice de polydispersité des particules.

La loi de Stokes-Einstein permet de retrouver le diamètre de la particule en suspension :

$$d(H) = \frac{k T}{3 \pi \eta D}$$

avec

$d(H)$: diamètre hydrodynamique de la particule (nm). Il prend en compte la particule ainsi que sa couche de solvatation, la mesure est donc légèrement surestimée.

k : constante de Boltzmann $1,380\ 649 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹

T : Température du solvant (K)

η : viscosité dynamique (cP)

D : coefficient de diffusion translationnel (m².s⁻¹)

Mainard 2016 : Mainard M., Jacob D., Comprendre la mesure de taille de nanoparticules par diffusion dynamique de la lumière, Photoniques, 2016, 83.

→ Mesure du potentiel zêta (potentiel de surface)

Le potentiel de surface des NDs est mesuré sur le même appareil que celui utilisé pour mesurer les tailles de particules : le Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments avec le logiciel Zetasizer. Le potentiel zêta est déterminé par électrophorèse laser Doppler.

1 mL de la suspension de NDs est introduit dans une cellule spécifique avec deux électrodes. Lorsqu'un champ électrique est appliqué aux électrodes, les particules vont migrer dans la direction de la cathode si leur potentiel de surface est négatif ou vers l'anode s'ils sont chargés positivement. Le champ électrique est périodiquement inversé afin de limiter la polarisation des électrodes. Plus le potentiel de surface est important et plus les particules diffusent rapidement. L'analyse optique de la mobilité des particules sous champ électrique permet de remonter à leur potentiel de surface. Le potentiel de surface – également nommé potentiel zêta – correspond à la différence de potentiel qui existe entre la surface de la particule et la couche ionique en interaction directe avec les fonctions de surface (*Figure 1*).

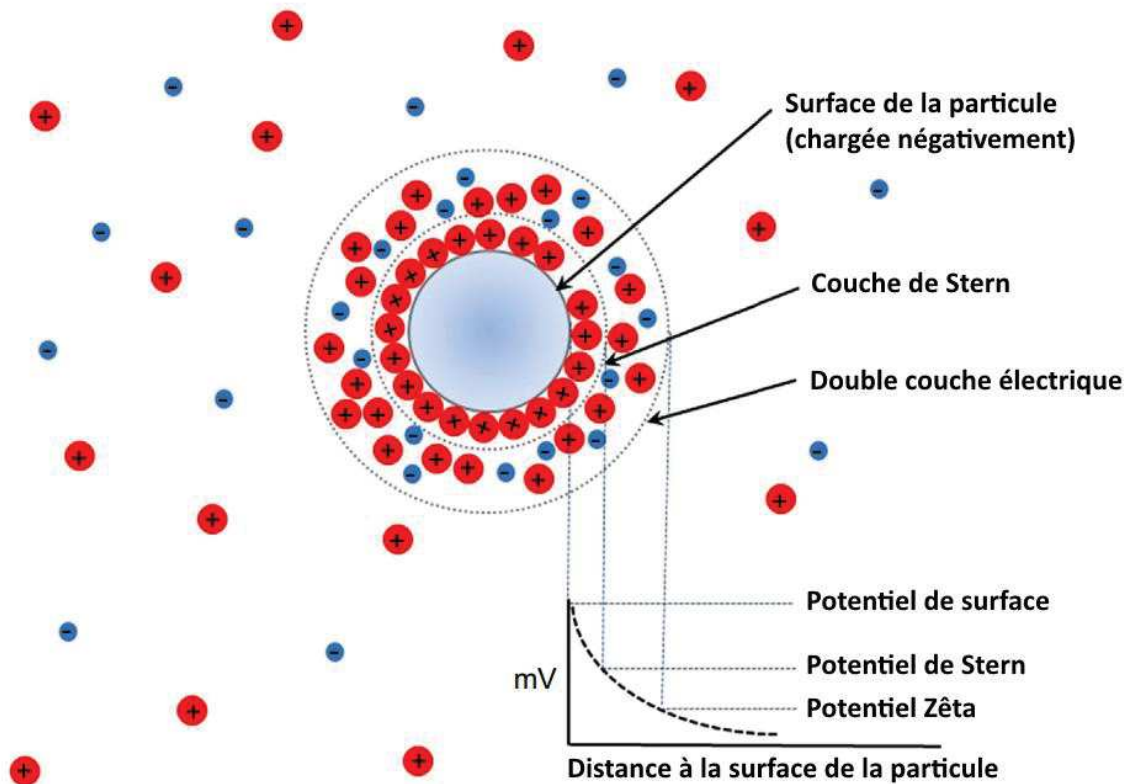


Figure 1. Représentation schématique de la double couche électrique entourant une particule en suspension (Pate 2016).

Pate K., Safier P., Chemical metrology methods for CMP quality, *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*, Elsevier, **2016**, 299-325.

➔ Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est réalisée en mode contact intermittent sur un AFM multimode Nanoscope IV de la marque Digital Instruments.

Lorsque ce sont des NDs qui sont observés, une goutte de la suspension de NDs dans l'acétone est déposée sur un support en mica et séchée à l'air avant observation. La sonde utilisée est une pointe FESP (*Force Etched Silicon Probe* – Bruker) avec un rayon de courbure de 8 nm (12 nm au maximum), une fréquence de résonance de 75 kHz, une longueur de levier de 225 μm et un facteur de rigidité de $2,8 \text{ N.m}^{-1}$.

En revanche, lorsque l'on cherche à analyser le RDX ou les composites ND-RDX, quelques grains de poudre sèche sont déposés entre deux plaquettes de verre qui sont ensuite frictionnées l'une contre l'autre, manuellement. L'une des plaquettes sert alors de support pour l'analyse par AFM. La sonde utilisée est une pointe RTESP-300 (*Rotated Tapping Etched Silicon Probe* - Bruker) avec un rayon

de courbure d'environ 8 nm (12 nm au maximum), une fréquence de résonance de 300 kHz, une longueur de levier de 125 μm et un facteur de rigidité de 40 N.m^{-1} .

→ Interférométrie phase Doppler

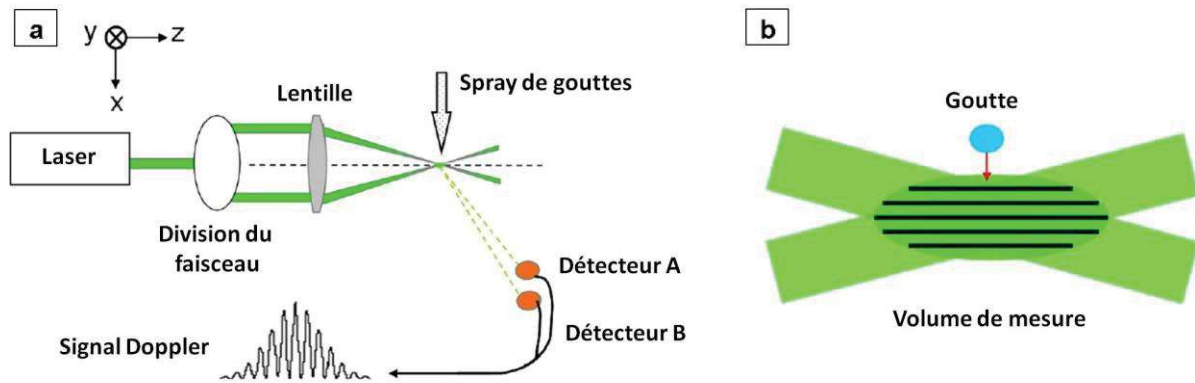


Figure 2. Schéma du principe de fonctionnement de l'interférométrie phase Doppler (Saw 2008).

Deux faisceaux laser issus d'une même source (même fréquence) convergent et s'intersectent (Figure 2a). La zone d'intersection définit le volume d'analyse. Il est de forme ellipsoïdale car la distribution de l'intensité lumineuse dans le plan où les deux faisceaux se croisent suit une sinusoïde avec une enveloppe gaussienne (Figure 2b). Les interférences entre les ondes sont alternativement constructives où s'annulent, ce qui génère un motif optique contrasté où des plans parallèles lumineux et sombres alternent. Lorsqu'une particule ou une goutte traverse le volume de mesure dans la direction indiquée sur le schéma, elle diffuse la lumière en modulant le profil d'intensité de la lumière dans le volume de mesure. Des capteurs optiques collectent la lumière diffusée et la convertissent en signal électrique. L'évolution temporelle du signal correspond à la synchronisation Doppler c'est-à-dire à la différence entre les fréquences des deux ondes incidentes. La fréquence linéaire de chaque signal Doppler résultant est directement proportionnelle à la vitesse de la particule dans la direction x.

La vitesse axiale des gouttes est donnée par la formule suivante :

$$v_x = f_d \delta$$

où v_x est la composante x de la vitesse de la particule (m.s^{-1}), f_d est la fréquence Doppler (Hz) et δ est l'espacement entre les franges du profil d'intensité dans le volume de mesure (m) tel que :

$$\delta = \frac{\lambda_b}{2 \sin \left(\frac{\theta}{2} \right)}$$

où λ_b est la longueur d'onde du faisceau (m) et θ correspond à l'angle de convergence entre les deux faisceaux.

Il est par ailleurs possible de déterminer la taille d'une goutte ou d'une particule avec une bonne précision à condition que celle-ci soit suffisamment grande, sphérique, non opaque, et optiquement isotrope. La taille minimale détectable correspond à la longueur d'onde du faisceau (500 nm ici). On peut imaginer la goutte détectée comme un miroir, les franges d'intensité variable présentes dans le volume de mesure étant reflétées à sa surface. La lumière diffusée est ensuite collectée par les détecteurs. Le grossissement des franges est inversement proportionnel au rayon de courbure du « miroir » c'est-à-dire à la taille de la goutte. Les détecteurs placés à différents endroits mesurent la fréquence effective des franges magnifiées en enregistrant différentes phases. Le décalage de phase entre les signaux Doppler enregistrés par deux détecteurs peut être directement relié au diamètre de la goutte par cette équation :

$$d = F_{\phi}(\lambda_b, \theta, \Phi, \Psi_1, \Psi_2) \Delta\Phi$$

où $\Delta\phi$ est la différence de phase et F_{ϕ} est le facteur de conversion de phase qui dépend de la géométrie du système optique utilisé.

L'appareil est fourni par Dantec Dynamics. Il est équipé de deux sources laser avec des longueurs d'onde de 532 nm et de 561 nm et une puissance de 300 mW. La lentille qui focalise les ondes pour qu'elles s'interceptent à une distance focale de 200 nm. Le volume de mesure est de $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$. Chaque récepteur, au nombre de trois dans le système, est constitué d'une fibre optique multimodale, d'un système optique ayant une distance focale de 310 mm et des filtres interchangeables. Un processeur BSA P800 permet de traiter les signaux Doppler ayant une fréquence maximale de 200 MHz et une largeur de bande comprise entre 80 et 160 MHz. La vitesse et le diamètre sont mesurés avec une précision respective de 0,1% et de 0,5%.

Saw E.W., *Studies of spatial clustering of inertial particles in turbulence*, PhD Thesis, Michigan Technological University, **2008**.

→ Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des composites ND-RDX est imagée grâce à un microscope de type FEI Nova NanoSEM 450 équipé d'un canon à émission de champ (canon à électrons).

La poudre sèche a tout d'abord été déposée sur un film en carbone recouvert d'une résine (12 mm, Agar Scientific – AGG3347N). La technique de dépôt a ensuite été optimisée en utilisant un support en verre, une grille TEM (grille Pelco® en cuivre de mesh 400 avec film de carbone ultrafin de la marque TED PELLA) ou bien un film de carbone conducteur (12 mm, couche d'aluminium 30 μm , Agar

Scientific - AGG3347A). Avant observation, les échantillons sont métallisés par une couche d'or d'environ 8 nm d'épaisseur.

Les distributions en taille de particules sont réalisées grâce au logiciel Gwyddion.

→ Analyse thermo-gravimétrique (ATG)

Les ratios effectifs de ND/RDX dans le matériau final sont attestés par analyse thermo-gravimétrique. Environ 8 mg de produit sont analysés sur le SII Seiko Exstar 6000 (TG/DTA 6200) sous flux d'air ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) en chauffant l'échantillon à $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

→ Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les spectres sont enregistrés grâce à un appareil Bruker Tensor 27 à réflectance totale atténuée (ATR pour *Attenuated Total Reflectance*) grâce à un accessoire PIKE MIRacle. Les analyses sont réalisées sur quelques milligrammes de poudre sèche déposés sur un diamant.

Cette technique est utilisée pour vérifier la présence des deux constituants (NDs et RDX) au sein des composites. La spectroscopie infrarouge sert à identifier les liaisons chimiques à partir de leurs fréquences de vibration caractéristiques. Si la fréquence du champ électrique du faisceau incident coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule (moment dipolaire), une vibration des liaisons est provoquée et l'énergie de l'onde excitatrice est absorbée. L'absorption dépend de la nature des liaisons et de leur environnement proche, il est donc possible de remonter à la nature de la liaison chimique ou bien d'identifier des interactions type liaison hydrogène par exemple.

→ Spectroscopie Raman

Les spectres Raman sont enregistrés grâce à un spectromètre Renishaw InVia équipé d'un laser de longueur d'onde 514 nm, d'une caméra CCD, d'un filtre (EDGE) et d'un réseau de 1 800 traits/mm.

→ Porosimétrie d'adsorption d'azote (BET)

Les isothermes d'adsorption/désorption du N₂ ainsi que les mesures de surface spécifique sont obtenues selon la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) à 77 K sur un appareil de type Micromeritics ASAP 2020. La surface spécifique correspond à la surface réelle d'un matériau pondéré par sa masse. Elle tient donc compte de la surface apparente ainsi que de la porosité ouverte du matériau. Avant l'analyse, environ 80 mg de poudre sèche sont dégazés sous vide primaire pendant 2 h à 80 °C.

→ Spectrométrie photo-électronique X (XPS)

Les analyses sont réalisées sur le spectromètre VG SCIENTA SES-2002 équipé d'un analyseur hémisphérique et d'une source de rayons X monochromatique Al K $\alpha_{1,2}$ (1486,6 eV) de puissance 420 W (14 kV, 30 mA). Les électrons émis sont collectés avec un angle constant de 90° par rapport à la surface. Les spectres de survol sont enregistrés avec une énergie de passage de 500 eV alors que les spectres haute résolution (C1s, N 1s, O1s) sont enregistrés avec une énergie de passage de 100 eV. Les analyses sont effectuées sous vide (10⁻⁹ mbar) sur une surface de 6 x 4 mm² de l'échantillon. Le spectromètre est calibré par les pics Au 4f^{7/2}, Ag 3d^{5/2} et Cu 2p^{3/2} correspondant respectivement à des énergies de liaison de 84 eV, 368,2 eV et 932,7 eV. Les spectres de survol sont référencés par rapport au pic C1s à 285,00 eV. Le traitement des spectres et la déconvolution des signaux s'effectuent avec le logiciel CasaXPS.

→ Spectroscopie Raman exaltée par effet de pointe (TERS)

L'appareillage combine un microscope Raman confocal de type Horiba LabRam HR Evolution et un microscope AFM AIST-NT CombiScopeTM-1000SPM. Les spectres Raman en champ lointain sont enregistrés avec une source laser de 532 nm, une puissance de 5,4 mW et un temps d'acquisition de 3 s. Les spectres TERS (champ proche) sont toujours réalisés à une longueur d'onde de 532 nm et un temps d'acquisition de 3 s, mais avec une puissance laser de seulement 0,054 mW. L'excitation se fait en mode transmission. Pour chaque échantillon une quinzaine de particules sont analysées. Des pointes AFM Si/Ag sont préparées au laboratoire spécifiquement pour ces analyses : un dépôt d'Ag (25 nm) est réalisé par pulvérisation cathodique sur une pointe en silicium commerciale à une vitesse de 0,6 Å.s⁻¹. Un recuit est ensuite réalisé dans four à moufle à 320 °C pendant 2,5 min.

→ Mesure de force d'adhésion par microscopie à force atomique (AFM)

Trois sortes de substrats en silicium sont préparées :

- certains sont simplement lavés à l'acétone HPLC ($\geq 99,9\%$),
- d'autres sont nettoyés par un plasma d'ozone généré par ionisation de l'air par décharge coronale pendant 10 minutes,
- quelques substrats nettoyés par plasma sont ensuite trempés dans une solution aqueuse de PEI ($M_{PEI} = 750\,000\text{ g.mol}^{-1}$, $M_n = 60\,000$) puis rincés abondamment à l'eau. 3 gouttes d'une suspension de NDs dans l'acétone à 1 g.L^{-1} sont ensuite déposées. Un rinçage abondant à l'acétone permet de retirer l'excédent de NDs qui n'interagit pas électrostatiquement avec le PEI.

Différents types de pointes AFM sont employées pour les mesures de force d'adhésion :

- RTESPA 150-30 ($k = 3.7\text{ N.m}^{-1}$, $f_0 = 147\text{ kHz}$, sensibilité à la déflexion = 34 nm/V)
- RTESPA 300-30 ($k = 47,4\text{ N.m}^{-1}$, $f_0 = 345\text{ kHz}$, sensibilité à la déflexion = 39 nm/V)
- RTESPA 525 ($k = 200\text{ N.m}^{-1}$, $f_0 = 525\text{ kHz}$, sensibilité à la déflexion = 45 nm/V)
- RTESP 300 ($k = 40\text{ N.m}^{-1}$, $f_0 = 303\text{ kHz}$, deflection sensitivity = 40 nm/V)

Ces dernières sont recouvertes par du RDX en déposant une goutte d'une solution de RDX dans l'acétone à 1% en masse d'explosif. La recristallisation du RDX est homogène sur la pointe et la réflectivité du laser sur celle-ci est maintenue malgré la présence du RDX à sa surface.

Avant une mesure de force, la fréquence de résonance de la pointe est vérifiée puis celle-ci est engagée en mode contact pour calibrer sa déflexion au contact du substrat. Une image de $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$ est ensuite enregistrée et la courbe de force est réalisée sur 16 ou 25 points de la zone imagée. Le logiciel utilisé pour cela est le Nanoscope software v615r1.

→ Mesure de chaleur d'explosion en bombe calorimétrique

La nitrocellulose est fournie par Nitrochemie (Rheinmetall) avec 13,49% d'azote. La diéthoxyéthylnitramine dinitrate (DINA) est achetée chez Eurenco. La Me-NENA (N-méthyl-N-(2-nitroxyéthyl)nitramine) est disponible commercialement chez Chemring et la Centralit I (1,3-diéthyl-1,3-diphénylurée) est achetée chez Sigma Aldrich.

La poudre propulsive est préparée au laboratoire par broyage mécanique de la nitrocellulose (49,45% en masse) avec de l'explosif DINA (diéthoxyéthylnitramine dinitrate ; 34,7% en masse), du plastifiant NENA méthylique (14,85% en masse) et un stabilisant Centralit I (1,3-diéthyl-1,3-

diphénylurée ; 1% en masse). La mixture est ensuite introduite dans un moulin à billes en présence d'acétone et chauffée à 60 °C. Les NDs sont ensuite mélangés physiquement (à 5, 10 et 20% en masse) à la poudre propulsive ou à du RDX micrométrique.

Les mesures calorimétriques sont réalisées sur un calorimètre C2000 basic de la marque IKA®WERKE. Après calibration avec du RDX pur (poudre libre), 2,14 g de composite ND-NENA ou ND-RDX sont introduits dans un réceptacle C62 IKA 3265000.

Annexe 2 : Clichés MEB des composites ND-RDX préparés par SFE – complément de la *Figure II-21* du *Chapitre II*

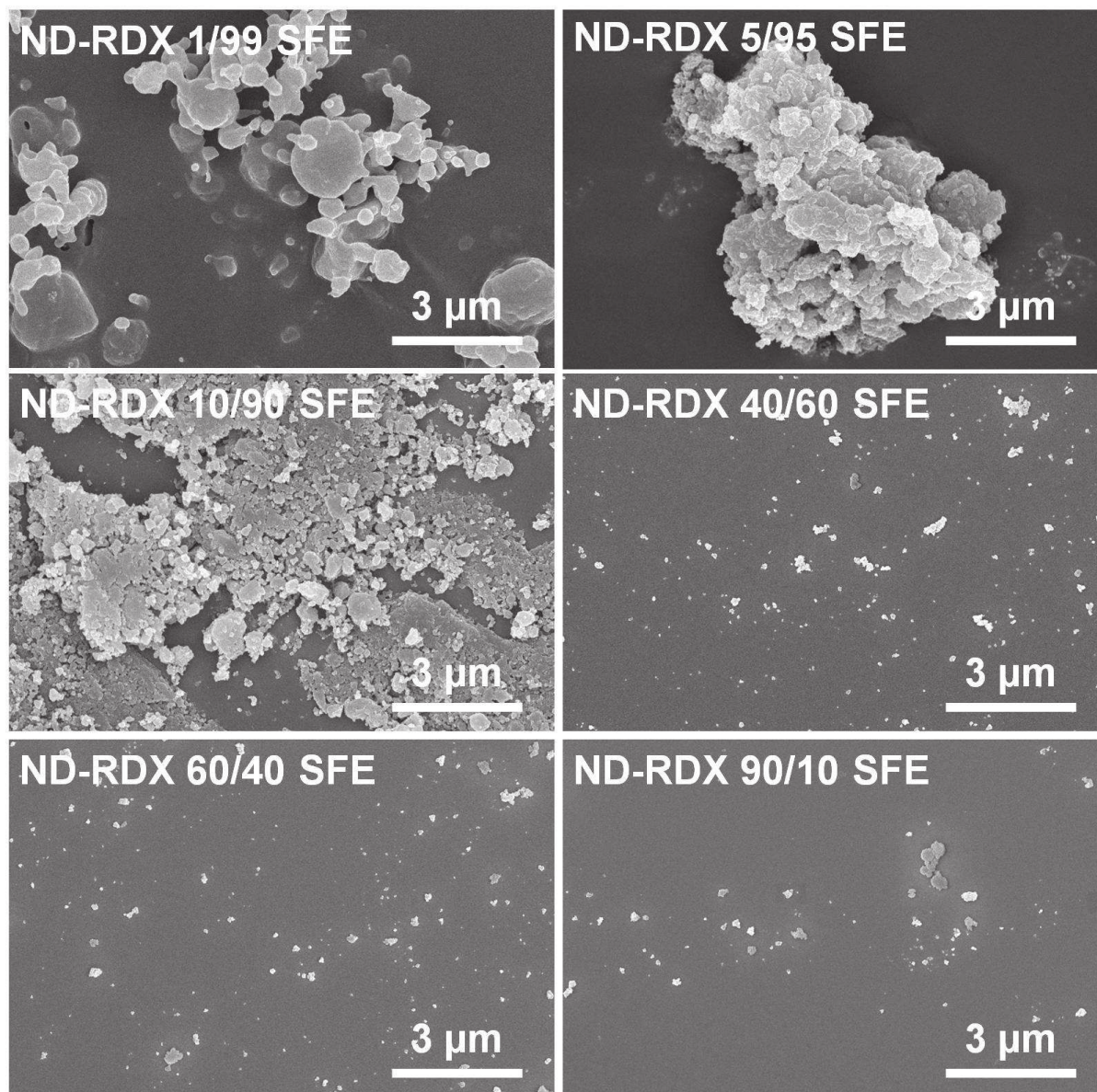


Figure 3. Clichés MEB des composites préparés par SFE avec 1, 5, 10, 40, 60 et 90% en masse de NDs. Ce grossissement a été choisi volontairement afin de montrer la différence d'agrégation liée à la teneur en RDX. Les morphologies sont similaires (voir *Figure II-21* du *Chapitre II*), sauf pour le composite ND-RDX 1/99 où les sphéroïdes de RDX prédominent.

Annexe 3 : Calculs des épaisseurs de RDX théoriques et expérimentales par analyse des mesures d'aire spécifique et de microscopie électronique à balayage (MEB)

Les particules cœur coquille obtenues pour les différents composites sont considérées comme une particule sphérique composée d'un nanodiamant (ND) de rayon 2,5 nm en son centre uniformément recouvert d'une couche de RDX.

Calcul de l'épaisseur théorique de RDX en fonction de la composition des composites

Pour chaque composite, le volume de RDX présent sur les NDs peut être calculé :

$$V_{RDX} = \frac{m_{RDX}}{\rho_{RDX}}$$

Où V_{RDX} , m_{RDX} et ρ_{RDX} sont respectivement le volume (en cm^3), la masse (en g) et la densité ($1,81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) du RDX.

Le volume des particules des matériaux composites est :

$$V_{comp} = V_{RDX} + V_{ND}$$

Où V_{comp} et V_{ND} sont respectivement les volumes des composites et des NDs (en cm^3)

Ainsi,

$$(r + e) = \sqrt[3]{\frac{(V_{RDX} + V_{ND}) \times 3}{4\pi}}$$

Où r est le rayon d'un ND et e l'épaisseur de RDX (en nm)

Avec $r = 2,5 \text{ nm}$ pour les NDs, il est ainsi aisé de calculer l'épaisseur théorique de RDX

%m _{ND}	%m _{RDX}	m _{RDX} (g)	V _{RDX} (cm ³)	r+e (nm)	e RDX (nm)
10	90	2,07E-18	1,14E-18	6,61	4,11
20	80	9,20E-19	5,08E-19	5,16	2,66
40	60	3,45E-19	1,91E-19	3,94	1,44
60	40	1,53E-19	8,47E-20	3,30	0,8
90	10	2,56E-20	1,41E-20	2,67	0,17
100	0	0,00	0,00	2,50	0,00

La masse de RDX est calculée à partir de la masse d'un ND ($2,3 \times 10^{-19}$ g).

L'épaisseur théorique de RDX est reportée sur la *Figure III-3* du chapitre III.

Estimation expérimentale de l'épaisseur de RDX en fonction de la composition des composites

La mesure du diamètre des particules est effectuée à partir des images obtenues en Microscopie Electronique à Balayage grâce au software Gwyddion. La distribution de taille est mesurée et analysée grâce au logiciel Origin. La courbe de distribution correspond à une courbe de fonction lognormal dont le centre est donné dans le tableau ci-dessous :

%m _{ND}	%m _{RDX}	mesure diamètre particules (nm)	épaisseur Au (nm)	Estimation expérimentale de la taille des particules (nm)	Epaisseur de RDX expérimentale (nm)
10	90	17,5	8,3	9,2	2,1
20	80	16,6	8,3	8,3	1,65
40	60	15,5	8,3	7,2	1,1
60	40	14,3	8,3	6,0	0,5
90	10	13,3	8,3	5,0	0

Les échantillons ayant été métallisés pour leur observation au MEB, il faut retrancher la valeur de l'épaisseur de la couche d'or à la mesure du diamètre des particules. La valeur de l'épaisseur de la couche d'or est ajustée pour que les mesures effectuées sur les NDs seuls correspondent bien à leur taille (5 nm). Ainsi, des estimations des tailles de particules cœur-coquilles puis des épaisseurs de RDX déterminées expérimentalement peuvent être obtenues.

L'épaisseur expérimentale de RDX est ainsi reportée sur la *Figure III-3* du Chapitre III.

Calcul de la surface spécifique théorique pour les différentes méthodes utilisées

Spray Flash Evaporation et Evaporation lente :

Dans ces deux cas, les nanocomposites sont considérés comme des particules sphériques de NDs recouvertes de manière uniforme et toutes séparées les unes des autres.

Ainsi

$$S_{BET\ th} = \frac{S}{m}$$

$$S_{BET\ th} = \frac{S}{\rho \times V} = \frac{4\pi(r + e_{th})^2}{\frac{4\pi(r + e_{th})^3}{3} \times \rho}$$

$$S_{BET\ th} = \frac{3}{\rho \times (r + e_{th})} \quad \text{avec} \quad \rho = \frac{V_{RDX}}{(V_{RDX} + V_{ND})} \times \rho_{RDX} + \frac{V_{ND}}{(V_{RDX} + V_{ND})} \times \rho_{ND}$$

Où S_{BET} : aire spécifique théorique du composite ($m^2.g^{-1}$)

ρ : masse volumique du composite ($g.cm^{-3}$)

r : rayon du ND (nm)

e_{th} : épaisseur théorique de RDX (nm)

ρ_{ND} : masse volumique des NDs ($3,51 g.cm^{-3}$)

ρ_{RDX} : masse volumique du RDX ($1,81 g.cm^{-3}$)

Mélange physique :

Dans le cas du mélange physique, il suffit de pondérer les aires spécifiques des produits purs par leurs proportions respectives afin d'obtenir l'aire spécifique des composites.

$$S_{BET\ th} = \chi_{ND} \times S_{BET\ ND} + \chi_{RDX} \times S_{BET\ RDX}$$

Avec χ_{ND} et χ_{RDX} respectivement les proportions de NDs et du RDX dans les composites et $S_{BET\ ND}$ et $S_{BET\ RDX}$ les surfaces spécifiques expérimentales des NDs ($350 m^2.g^{-1}$) et du RDX ($3 m^2.g^{-1}$).

Les valeurs numériques obtenues dans les différents cas sont données dans le tableau ci-après.

%m_{ND}	%m_{RDX}	r+e_{th} (nm)	ρ (g.cm⁻³)	S BET th. (SFE et évaporation) (m².g⁻¹)	S BET exp. (m².g⁻¹)	S BET th. (mélange physique) (m².g⁻¹)	S BET exp. (m².g⁻¹)
10	90	6,60	1,912	239	24	38	26
20	80	5,15	2,014	290	42	72	37
40	60	3,93	2,254	339	145	142	50
60	40	3,29	2,559	357	222	211	166
90	10	2,67	3,211	350	246	315	260

Les surfaces spécifiques théoriques et expérimentales des composites sont représentées sur la *Figure III-3* du Chapitre 3.

Annexe 4 : Spectres XPS des composites préparé par SFE – complément de la Figure III-7 du Chapitre III

Pour cette série de composites, lorsque la teneur en RDX diminue, celle du ND augmente, ce qui se traduit par une augmentation de la contribution du ND au signal C1s, N1s ou O1s.

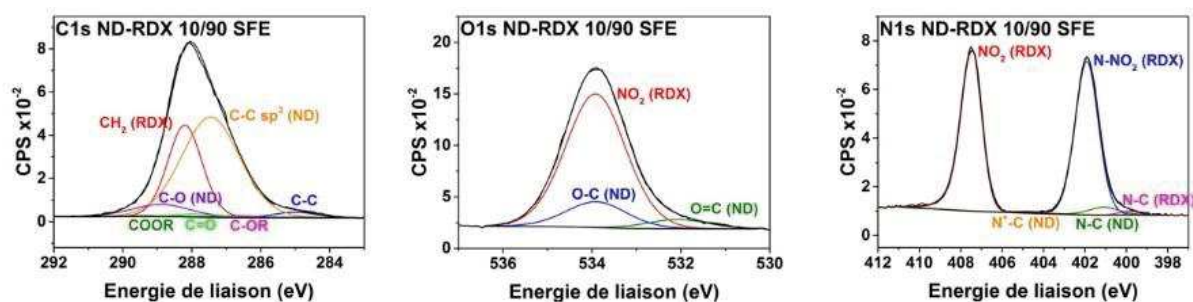


Figure 4. Spectres XPS C1s, O1s et N1s du composite ND-RDX 10/90 préparé par SFE.

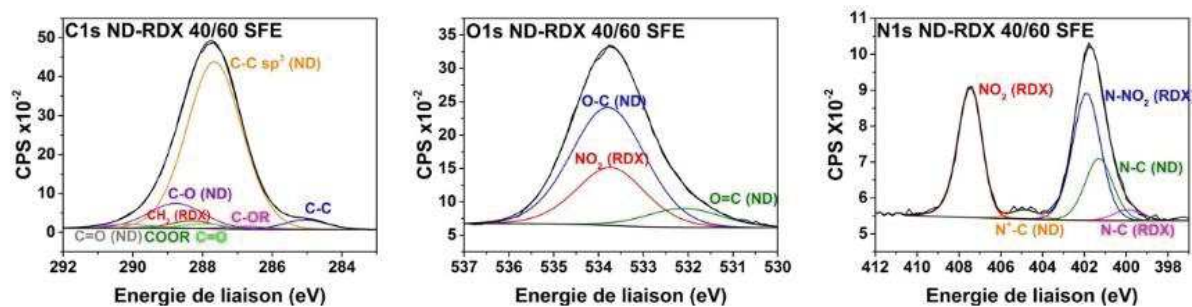


Figure 5. Spectres XPS C1s, O1s et N1s du composite ND-RDX 40/60 préparé par SFE.

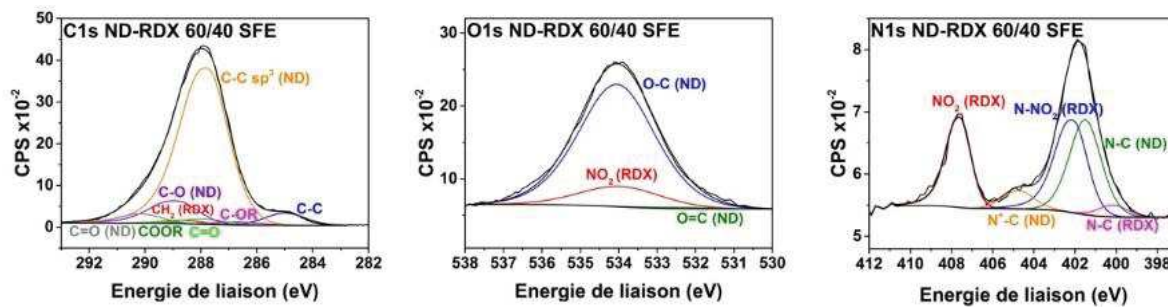


Figure 6. Spectres XPS C1s, O1s et N1s du composite ND-RDX 60/40 préparé par SFE.

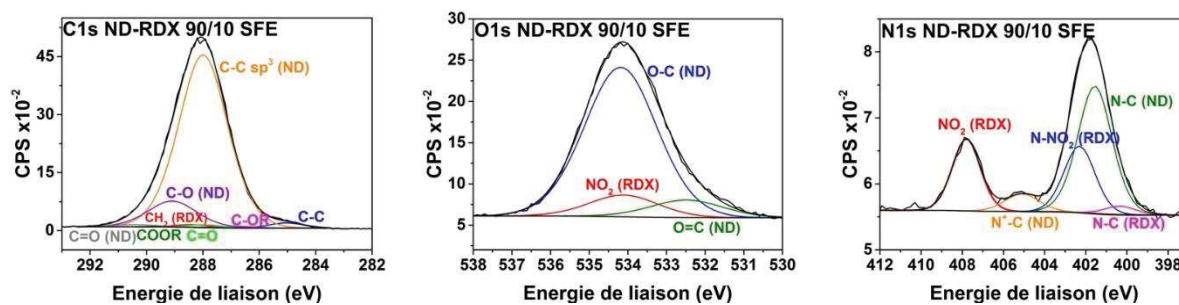


Figure 7. Spectres XPS C1s, O1s et N1s du composite ND-RDX 90/10 préparé par SFE

Annexe 5 : Évaluation de l'épaisseur de RDX par analyse des spectres XPS

Les particules cœur coquille obtenues pour les différents composites sont considérées comme des particules sphériques distinctes, composées d'un nanodiamant (ND) de rayon 2,5 nm uniformément recouvert d'une couche de RDX.

En considérant que les NDs sont uniformément recouverts de fonctions oxygénées d'épaisseur négligeable (comprise dans les 2,5 nm de rayon des NDs), il s'agit ici de calculer la proportion d'oxygène mesurée par XPS et de la rapporter à l'épaisseur de ND analysée.

Pour ce faire, il faut prendre en compte la surface de la calotte sphérique de hauteur h et de rayon r (Figure 8). La proportion d'oxygène provenant des NDs analysée par XPS correspond au rapport des surfaces de la calotte sphérique de hauteur h et de la surface totale d'un ND.

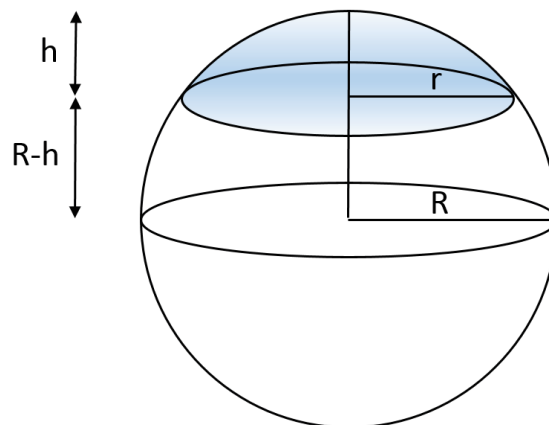


Figure 8. Sphère de rayon R et représentation d'une calotte sphérique de rayon r et de hauteur h .

L'oxygène total mesuré par XPS dans un échantillon de NDs purs est de 10,7% atomique. Cette valeur a été vérifiée et est en bon accord avec les résultats en analyses élémentaires. Les atomes d'oxygène étant uniquement présents en surface des NDs, cette proportion peut être également considérée comme étant celle correspondant à la surface totale d'un ND. La surface d'un ND de rayon 2,5 nm est de 78,5 nm².

Pour chaque composite, on mesure l'oxygène total (NDs et RDX), cette quantité est ensuite multipliée par le taux d'oxygène provenant des NDs. Ceci donne la quantité d'oxygène provenant des NDs.

Le rapport entre cette quantité d'oxygène et le taux d'oxygène total des NDs (10,7%) est alors calculé (0 signifie que l'XPS ne détecte pas de ND, 1 signifie que la totalité du ND est analysée par la mesure).

Ce rapport multiplié par la surface d'un ND (78,5 nm²) est alors comparé à la surface d'une calotte sphérique calculée pour différentes valeurs de la hauteur h et de rayon r. La valeur une fois identifiée donne accès à la hauteur de la calotte considérée et ainsi à l'épaisseur de ND analysée.

ND/RDX	Oxygène totale (%)	Taux oxygène provenant des NDs (%)	oxygène ND (%)	rapport oxygène surface/oxygène totale	Surface calotte sphérique (nm ²)	épaisseur ND analysée (nm)
10/90	25,87	3,35	0,87	0,08	6,4	0,6
20/80	21,73	20,94	4,55	0,43	33,4	2,1
40/60	13,74	71,52	9,83	0,92	72,1	4,6
60/40	12,52	85,21	10,67	1,00	78,3	5
90/10	11,89	88,98	10,58	0,99	77,6	5

Calcul de l'aire de la calotte sphérique :

L'aire d'une calotte sphérique est égale à :

$$A = 2\pi rh$$

Où r est le rayon et h la hauteur de la calotte sphérique.

En utilisant le théorème de Pythagore, il est possible de calculer r en fonction de h :

$$R^2 = r^2 + (R - h)^2$$

Il ensuit que

$$r = \sqrt{2Rh - h^2}$$

Ainsi

$$A = 2\pi h \sqrt{2Rh - h^2}$$

L'aire de la calotte sphérique peut ainsi être calculée pour chaque valeur de h ($0 \leq h \leq 2,5 \text{ nm}$) pour une demi-sphère.

Pour l'autre demi-sphère, pour chaque incrément de hauteur h (hauteur totale de la calotte sphérique : R+h), il suffit de retrancher l'aire de la calotte sphérique de rayon (R-h) (aire représentée en bleu sur le schéma ci-dessous) à la surface totale de la sphère (Figure 9).

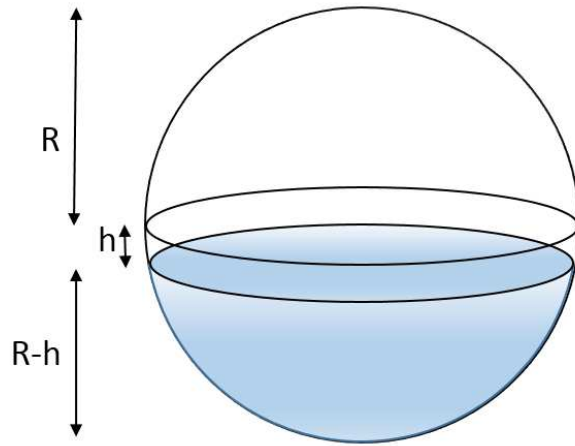


Figure 9. Sphère de rayon R et représentation de l'aire à soustraire (bleu) pour calculer l'aire d'une calotte sphérique de hauteur $R+h$.

Elaboration de composites énergétiques à base de nanodiamants, études des propriétés réactives en fonction de leur morphologie

Résumé

Des nanodiamants (NDs) sont associés à un matériau énergétique dans le but de garantir la sûreté d'emploi du matériau dans le cadre de son application future.

Le ND est un candidat idéal et novateur pour la désensibilisation car il joue le rôle de dissipateur thermique.

Expérimentalement, les NDs sont introduits en tant que germes de cristallisation dans le procédé de synthèse afin de les enrober par le matériau énergétique. Les NDs constituent ainsi le noyau d'une particule de type cœur-coquille. Trois méthodes de synthèse sont comparées : mélange physique, évaporation lente, procédé Spray Flash Evaporation. Seule la dernière permet l'obtention d'une structure cœur-coquille.

L'introduction de NDs dans une composition énergétique permet de désensibiliser celle-ci vis-à-vis de stimuli externes (impact, friction, onde de choc, décharge électrostatique), évitant ainsi toute décomposition accidentelle du matériau composite. De plus, la réactivité du composite (vitesse de détonation) est maintenue par rapport au matériau pur.

Mots clés : nanodiamants, matériau énergétique, cœur-coquille, désensibilisation, réactivité

Résumé en anglais

Nanodiamonds (NDs) are associated with an energetic material to achieve safer handling of secondary explosives.

Due to its heat dissipating property, ND is a promising and novel candidate for desensitizing applications.

Experimentally, NDs are used in the process as crystallization seeds for core-shell growth. Coated by a layer of crystalline secondary explosive, the NDs are supposed to constitute the inner constituent of a core-shell type material. Three preparation methods are compared: physical mixing, slow evaporation, Spray Flash Evaporation process. Only the last method leads to core-shell particles.

In the presence of NDs, the energetic material is highly desensitized towards external stimuli such as impact, friction, shock and electrostatic discharge, which reduces the probability of an accidental decomposition. Moreover, reactivity of the composite (detonation velocity) is maintained in comparison to the pure material.

Key words: nanodiamonds, energetic material, core-shell, desensitization, reactivity