

ÉCOLE DOCTORALE Physique et Chimie-Physique

Nanomatériaux pour des Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E)

UMR 3208 ISL/CNRS/Unistra

THÈSE présentée par :

Cédric MARTIN

Soutenue le : **19 septembre 2017**

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

Discipline/ Spécialité : Science des matériaux

**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 dirigée par :

M. COMET Marc

Docteur HDR, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. CATOIRE Laurent

Professeur, Directeur UCP, ENSTA ParisTech

M. GILLARD Philippe

Professeur, Université d'Orléans

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme KELLER Valérie

Docteur HDR, Directeur de Recherches, Université de Strasbourg

M. MIELE Philippe

Professeur, Directeur de Laboratoire IEM, Université de Montpellier

M. LAFONTAINE Éric

Docteur HDR, Direction Générale de l'Armement

M. CAILLARD Jean

Docteur, MBDA

Remerciements



"The only way to do great work is to love what you do." **Steve Jobs**

(La seule façon de faire un travail parfait est d'être passionné par ce que l'on fait.)

A tous ceux que ce travail intéressera...

Je tiens tout d'abord à remercier les directeurs de l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL), Messieurs Christian de VILLEMAGNE et Thomas CZIRWITZKY de m'avoir accueilli à l'ISL pour effectuer ma thèse de doctorat, qui conclut mon cursus universitaire.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté de participer à la soutenance de cette thèse et d'évaluer mon travail. Je remercie Messieurs les Professeurs Laurent CATOIRE et Philippe GILLARD d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, Madame Valérie KELLER, Monsieur le Professeur Philippe MIELE, Monsieur Eric LAFONTAINE et Monsieur Jean CAILLARD pour leurs rôles d'examineurs.

Je remercie le Docteur Denis SPITZER, Directeur du laboratoire Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E) (UMR 3208 CNRS/ISL/Unistra), pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au laboratoire NS3E pour effectuer ma thèse.

Je remercie le Docteur Marc COMET, mon directeur de thèse pour son encadrement, ses conseils, son aide, ses encouragements, sa très bonne humeur, ses nombreuses idées dont un grand nombre restent encore à développer dans les années à venir, nos conversations et échanges toujours fructueux.

Je remercie Fabien SCHNELL, notre ingénieur d'études du CNRS, pour les magnifiques clichés de microscopie électronique à balayage qu'il a réalisés sur différents matériaux et qui figurent dans ce manuscrit ainsi que dans nos publications scientifiques. Je tiens aussi à le remercier pour toutes nos discussions techniques ou non, pour l'aide qu'il m'a apportée en diverses circonstances et pour sa bonne humeur.

Je remercie également tous les autres chercheurs, ingénieurs, techniciens doctorants et post-doctorants : Vincent PICHOT, Mazheva GUILLEVIC, Laurent SCHLUR, Pierre AGOSTINI, Geoffrey GERER, Karine BONNOT, Jakob HÜBNER, Axel LE BRIZE, Thomas VILLETTE, Vincent CHARLOT, Martin KLAUMÜNZER, Pierre GIBOT, Michael SCHAEFER, Jean-Edouard BERTHE, Emeline LOBRY, Florent PESSINA ainsi que les membres du groupe PEM, en particulier Fabrice CISZEK (pour l'assistance qu'il m'a apportée pour les expériences en bombe calorimétrique), Philippe EBERHARDT, pour leurs aides, leurs conseils, leur sympathie et les discussions en tout genre.

Remerciements

Une pensée particulière pour notre super technicien, et bien plus, électronicien, mécanicien, pyrotechnicien, Dominique HASSLER, pour tous les montages et usinages, pour son aide, et pour ses précieux conseils techniques. Tu nous manques. Repose en paix...

Je remercie également nos photographes Yves SUMA et Yannick BOEHRER pour toutes les vidéos ultrarapides et les photos des diverses expérimentations, mais aussi pour la patience qu'ils ont eu lors de l'attente entre chaque tir de compositions énergétiques, pour la bonne humeur qui régnait lors de ces tirs, ainsi que pour les échanges dans le domaine de la photo.

Mes remerciements vont également à l'atelier central de l'ISL et en particulier à Pierre CLEMENTZ qui nous aura rendu de très grands services pour l'usinage des tubes en PMMA, qui ont terminé en poussière lors des tirs, mais qui ont quand même permis de mettre au point les NSTEX.

Je souhaite remercier tous les autres collègues de l'ISL qui ne sont pas cités mais que je n'oublie pas et que j'aurais eu le plaisir de côtoyer. Merci à tout le monde.

Et pour finir, je remercie mes parents qui m'ont permis d'aller aussi loin dans mes études. Merci à vous.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	11
Chapitre 1 : Etat de l'Art ; Amorçage en détonation d'explosifs secondaires par des nanothermites.....	17
Chapitre 2 : Techniques de caractérisations et d'analyse.....	73
Chapitre 3 : Initiation en détonation d'un explosif secondaire par une nanothermite	103
Chapitre 4 : Mousse de nanothermites.....	171
Conclusion générale.....	207
Annexes.....	217

Liste des abréviations

ATG : analyse thermogravimétrique

BET (technique) : Brunauer, Emmett et Teller

BNCP : tetraamine-cis-bis(5-nitro-2H-tetrazolato-N2) cobalt(III) perchlorate

DES : décharge électrostatique

DRX : diffraction des rayons X

DSC : calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry)

DTM : densité théorique maximale

HMX : High Melting point explosive

HNS : Hexanitrostilbene

MDM : Melt-Dispersion Mechanism

MEB : microscopie électronique à balayage

MET : microscopie électronique à transmission

NSTEX : Nano Structured Thermite and Explosives

PETN : tétranitrate de pentaérythritol

PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)

RDX : cyclotriméthylènetrinitramine

RPM : tours par minute (Revolutions per minute)

SFE (technique) : procédé d'évaporation flash de spray (Spray Flash Evaporation)

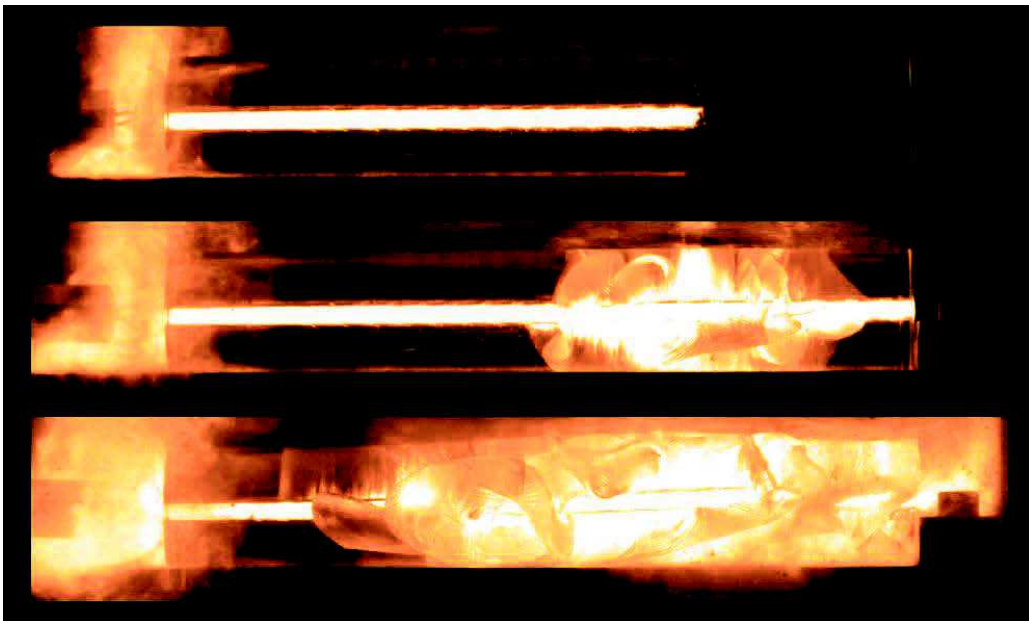
TATB : triaminotrinitrobenzene ou 2,4,6-triamino-1,3,5- trinitrobenzene

TCD : transition choc-détonation

TDD : transition déflagration-détonation

TNT : trinitrotoluène

Introduction générale



1. Introduction

Peu de personnes mesurent l'importance des explosifs dans notre vie quotidienne et pourtant on retrouve ces substances dans un grand nombre d'applications. Nos vies sont en permanence protégées par une centaine de grammes d'explosif lorsque nous utilisons une automobile (Airbag). Des quantités encore plus importantes d'explosif sont nécessaires pour construire nos habitations (25 kg/maison), nos écoles (500 kg/lycée), nos autoroutes (3500 kg/km) ou les fusées (480 T) qui mettent en orbite les satellites grâce auxquels fonctionnent nos smartphones et nos GPS¹. La mise en détonation des explosifs dit secondaires nécessite des d'explosifs primaires beaucoup plus sensibles. Les explosifs secondaires sont peu sensibles et transitent difficilement de la combustion à la détonation. Pour preuve, les soldats américains, pendant la guerre du Viêt Nam, utilisaient des boules de C4 (RDX + plastifiant et liant) en guise d'allume-feu car cette composition explosive brûle sans détoner lorsqu'elle est allumée à l'aide d'une flamme. Les explosifs primaires qui servent à faire détoner les explosifs secondaires remplissent bien leur fonction, mais ils contiennent des métaux lourds comme le plomb. C'est pour cela qu'ils sont visés par la réglementation REACH qui tend à limiter, voire à interdire l'usage de certains produits chimiques et en particulier ceux contenant des métaux lourds comme le plomb, le mercure ou le cadmium.

L'objectif de cette thèse était de mettre au point et d'étudier de nouveaux matériaux énergétiques capables de remplacer les explosifs primaires. Ces matériaux devront pouvoir transiter en détonation en une distance relativement courte (< 5 mm) et avoir des seuils de sensibilité aux différentes sollicitations aussi élevés que possible afin de pouvoir être manipulés sans danger. Ils devront surtout être capables d'initier la détonation d'une charge receveuse d'explosif secondaire (pentrite), comme le fait l'azoture de plomb dans un détonateur classique.

Beaucoup de recherches sont menées actuellement dans le monde pour parvenir à cette fin. La principale piste explorée est la synthèse de nouvelles molécules renfermant un atome métallique associé à des ligands explosophores. En revanche, peu de recherches portent sur l'utilisation de matériaux énergétiques déjà existants et encore moins sur l'utilisation de

¹ L'espolette, 4^{ème} trimestre 2014 - N°151

nanothermites à cette fin. Néanmoins, des groupes de recherches aux Etats-Unis et en Chine semblent s'intéresser de plus en plus aux nanothermites pour ce type d'applications.

Ce manuscrit présente les recherches menées durant les trois années de cette thèse. Il retrace les différentes expérimentations menées sur l'initiation en détonation d'explosifs secondaires par des nanothermites ainsi que les résultats, les interprétations et les réflexions sur ce sujet complexe, mais ô combien passionnant.

Le **premier chapitre** traite de l'état de l'art dans les différents domaines afférents au sujet de thèse. Les matériaux hybrides nanocomposites (NSTEX) aux propriétés desquels se sont intéressées les recherches décrites dans ce manuscrit, sont composés d'un explosif secondaire nanostructuré associé à une nanothermite. Les recherches bibliographiques ont donc d'abord porté sur les propriétés des explosifs primaires les plus communs, ainsi que sur celles des explosifs secondaires utilisés pour préparer les NSTEX. Elles se sont ensuite intéressées aux techniques d'amorçage en détonation des explosifs secondaires, ainsi qu'aux conditions nécessaires pour obtenir une transition de la déflagration à la détonation dans ces matériaux énergétiques. Elles se sont poursuivies par l'étude de la littérature récente, traitant des thermites, essentiellement sous leur forme nanométrique. L'étude bibliographique donne ensuite une brève description du procédé SFE, développé au laboratoire, qui a été utilisé pour préparer les nanopoudres d'explosif employées dans le cadre de cette thèse. Elle s'achève par l'analyse des travaux portant sur l'usage de nanothermites en vue d'initier la détonation des explosifs.

Le **chapitre deux** porte sur les techniques d'analyses utilisées pour caractériser les différents matériaux et compositions énergétiques développées durant la thèse. Il présente les techniques d'analyses morphologiques comme la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la mesure d'aire spécifique par la technique BET. Suivent les techniques d'analyses thermiques des matériaux comme l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui a permis de doser la teneur massique en aluminium métallique dans la poudre nanométrique de ce métal ou encore la technique d'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), utilisée pour étudier la sensibilité thermique des NSTEX. Ce chapitre présentera également des techniques spécifiques aux matériaux énergétiques comme les tests de détermination des seuils de sensibilité au choc, au frottement et à la décharge

électrostatique, les mesures de chaleurs d'explosion en bombe calorimétrique et la détermination de la vitesse de propagation du front de flamme par la technique de vidéo ultrarapide.

Le **chapitre trois** est le cœur du sujet de la thèse. Il est consacré à l'étude et à la compréhension des phénomènes de mise en détonation des explosifs secondaires par une nanothermite. Ce chapitre traite, en premier lieu, de la préparation des nanothermites et de celle des matériaux nanocomposites hybrides (NSTEX), compositions détonantes originales, formées en mélangeant une nanothermite avec une nanopoudre d'explosif. Les propriétés de ces nouveaux nanomatériaux énergétiques sont ensuite étudiées dans l'ordre qui caractérise leur fonctionnement pyrotechnique : naissance, propagation, modulation et transmission de la détonation. La détonation se forme par une transition de la déflagration à la détonation (TDD), qui naît exclusivement en milieu poreux. Une méthode de calcul de l'énergie requise pour activer la TDD a été proposée. La propagation de l'onde de détonation dans un NSTEX est soutenue par la réaction de l'explosif ; elle est au contraire ralentie par la résistance qu'oppose la nanothermite. Cela a conduit à proposer la notion de facteur de freinage, qui permet d'expliquer qu'à une même densité, un explosif donné détone moins rapidement dans un NSTEX qu'à l'état pur. La vitesse de détonation peut être accélérée ou ralentie (modulation), en jouant sur la densité ou la composition des NSTEX, ou encore, en intercalant des barrières nanoparticulaires entre des strates de NSTEX. Les conditions nécessaires pour que la détonation produite par la réaction des NSTEX se transmette à une charge secondaire de pentrite ont été étudiées expérimentalement. Les résultats obtenus ont finalement été utilisés pour prédire l'amorçabilité d'explosifs secondaires communs par les NSTEX. La dernière partie de ce chapitre, décrit principalement l'étude de nouvelles compositions de nanothermites, susceptibles d'être utilisées pour augmenter les performances des NSTEX.

Le **chapitre quatre** traite d'un aspect fondamental pour l'intégration future des NSTEX dans les systèmes pyrotechniques : le passage de la poudre libre à l'objet. La vivacité de la combustion des nanothermites, et par conséquent l'aptitude à détoner des NSTEX, ne sont possibles qu'en milieu très poreux. C'est la raison pour laquelle la transition à la détonation des NSTEX n'est observée que dans des poudres libres ou faiblement compactées. L'enjeu est donc de préparer les nanothermites sous la forme de matériaux solides, hautement poreux. La description du procédé de préparation des mousses de nanothermite, l'étude du

mécanisme de formation de ces matériaux et la caractérisation de leurs propriétés morphologiques et réactives, constituent le sujet principal de ce chapitre. La stabilité de la poudre d'aluminium nanométrique au contact des acides forts, qui constitue un aspect connexe, mais néanmoins très important du point de vue de la sécurité pyrotechnique, à la synthèse des mousses de nanothermites, a également été traitée dans ce chapitre.

La **conclusion** récapitule les résultats importants obtenus dans le cadre de cette thèse, d'une part sur l'initiation des explosifs secondaires par les nanothermites et les propriétés des NSTEX, et d'autre part sur la synthèse de mousses de nanothermite. Le caractère très innovant de ces recherches, qui marquent une véritable rupture dans le domaine de la pyrotechnie et des explosifs sera souligné. Leur intérêt pratique est illustré par la possibilité d'intégrer à relativement brève échéance des NSTEX dans les systèmes détonants, afin de remplacer les explosifs à base de plomb.

Chapitre 1 : Etat de l'Art ; Amorçage en détonation d'explosifs secondaires par des nanothermites

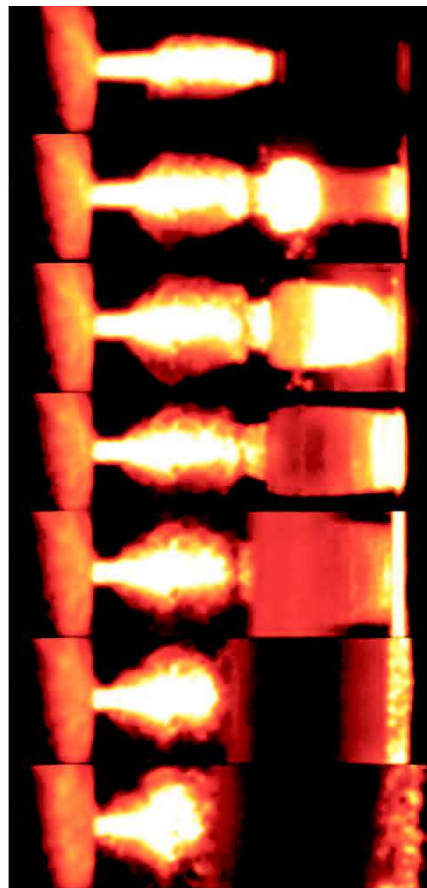


Table des matières

Table des illustrations.....	21
1. Glossaire	23
2. Introduction.....	25
3. Modes de réaction des matériaux énergétiques	25
4. Caractéristiques des explosifs	27
4.1. Les explosifs primaires	29
4.1.1. L'azoture de plomb.....	29
4.1.2. Le fulminate de mercure	30
4.1.3. Le BNCP	32
4.2. Caractéristiques des différents explosifs primaires	32
4.3. Les explosifs secondaires.....	33
4.3.1. L'hexogène (RDX)	33
4.3.2. La pentrite (PETN).....	34
4.3.3. L'octogène (HMX).....	35
4.3.4. Le CL-20	36
4.3.5. Le TNT	36
4.3.6. Le nitrate de guanidine.....	37
4.4. Caractéristiques des différents explosifs secondaires utilisés	38
5. Amorçage	41
5.1. Initiation par un explosif primaire.....	41
5.2. Initiation par un élément projeté.....	42
5.2.1. Inconvénients de ces dispositifs.....	44
5.3. Initiation par les NSTEX	45
6. Transition de la Déflagration à la Détonation (TDD) d'un explosif	45
6.1. Généralités	45
6.2. Paramètres nécessaire à l'obtention d'une TDD.....	46
6.2.1. Nature chimique de l'explosif.....	46
6.2.2. Porosité, granulométrie et densité de chargement	47
6.2.3. Confinement / pression.....	49
6.2.4. Température.....	50
6.2.5. Points chauds.....	51
7. Les thermites	52

7.1.	Généralités	52
7.2.	L'explosion des nanoparticules d'aluminium (MDM)	57
7.3.	Ratio massique d'équivalence (ϕ)	58
7.4.	Compaction / Vitesse	59
8.	Technique d'évaporation flash de spray (SFE)	60
9.	Amorçage en détonation d'un explosif secondaire par une nanothermite	62
10.	Perspectives.....	65
11.	Références bibliographiques du chapitre.....	65

Table des illustrations

Figures :

Figure 1 : Représentation schématique des différents modes de réaction d'un explosif : combustion, déflagration et détonation (de gauche à droite)	26
Figure 2 : 1) boule de feu produite par la détonation d'un mélange H_2 /air ; 2) Perforation circulaire d'une plaque d'aluminium de 1 cm d'épaisseur ; 3) projections d'éclats en couronnes sur une plaque d'acier[7].....	27
Figure 3 : Représentation de la molécule d'azoture de plomb	30
Figure 4 : Vitesse de détonation de l'azoture de plomb en fonction de sa densité. Données extraites des références[15], [16].....	30
Figure 5 : Représentation de la molécule de fulminate de mercure.....	31
Figure 6 : Vitesse de détonation du fulminate de mercure en fonction de sa densité. Données extraites de la référence[17].....	31
Figure 7 : Représentation de la molécule de RDX.....	34
Figure 8 : Représentation de la molécule de PETN.....	35
Figure 9 : Représentation de la molécule de HMX	35
Figure 10 : Représentation de la molécule de CL-20	36
Figure 11 : Représentation de la molécule de TNT.....	37
Figure 12 : Représentation de la molécule de nitrate de guanidine.....	37
Figure 13 : Illustration schématique du mécanisme d'initiation d'une charge d'explosif secondaire par de l'azoture de plomb. Extrait de l'image de couverture du magazine PEP[44]	42
Figure 14 : Schémas des détonateurs étudiés par A) Moulard et al.[54], B) Fousson et al.[50], C) Held[51], D) Dinegar[52] et E) Glavier et al.[53]	44
Figure 15 : Comparaison de la texture d'une poudre de granulométrie micrométrique avec celle d'une poudre de granulométrie nanométrique ; illustration de l'effet d'augmentation du volume produit par la division de la matière sous forme de nanopoudre (cas de l'aluminium).....	48
Figure 16 : 1) Utilisation d'un mélange thermité ($Al + Fe_2O_3$) pour le soudage des rails ; 2) Utilisation d'une torche à la thermité pour la découpe d'éléments métalliques ; 3) Grenade à la thermité pour destruction de matériel.....	53
Figure 17: Illustration schématique de la diminution de la proportion d'atomes de surface observée en augmentant la taille des particules.....	56
Figure 18 : Mécanisme d'éclatement d'une particule d'aluminium (MDM de Levitas)	58
Figure 19 : Schéma fonctionnel du SFE.....	61
Figure 20 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de divers explosifs secondaires obtenus par le procédé SFE ; A) HMX, B) RDX, C) CL-20, D) TNT	62
Figure 21 : Tube en acier de diamètre intérieur 8 mm, d'épaisseur 5 mm et de longueur 300 mm servant à la mesure de la TDD[132].....	63
Figure 22 : Représentation schématique d'un détonateur mis au point par Glavier et al.[53]	64

Tableaux :

Tableau 1 : Caractéristiques des explosifs primaires les plus représentatifs.....	33
Tableau 2 : Caractéristiques des explosifs secondaires utilisés dans le cadre de cette thèse	40
Tableau 3 : Type d'initiateur avec le voltage et l'intensité nécessaire à leur fonctionnement	45
Tableau 4 : Seuils de sensibilité de nanothermites : sulfates/nano-Al et de nanothermites à base d'oxyde métalliques/nano-Al.....	55

1. Glossaire

Explosifs : Composés chimiques, ou mélanges, renfermant une importante quantité d'énergie chimique, qui est libérée sous forme de gaz de façon très rapide (1-10 μ s), durée caractéristique de l'explosion d'une charge.

Explosif primaire : Explosif très sensible aux sollicitations qui transite facilement à un régime de détonation même en quantité infime (quelques milligrammes) et sans confinement.

Explosif secondaire : Explosif peu sensible et très stable dont la détonation est activée par une sollicitation de forte puissance, généralement fournie par un explosif primaire.

Combustion : Réaction exothermique auto-entretenu, qui se propage lentement, à une vitesse allant de quelques **millimètres par seconde** (mm/s) à **quelques mètres par seconde** (m/s), par un mécanisme de conduction de la chaleur.

Déflagration : Combustion se propageant à une vitesse élevée, de l'ordre de **10 à 1000 m/s** (vitesse subsonique). La déflagration se caractérise par son instabilité. Selon les conditions dans lesquelles elle se produit, elle peut soit ralentir et s'arrêter, soit accélérer et transiter en détonation.

Détonation : C'est le mode de réaction le plus violent d'une matière explosive. Elle se caractérise par la formation d'une onde de détonation, animée d'une vitesse supersonique (**1 à 10 km/s**), qui traverse la matière et provoque sa réaction. L'énergie libérée soutient la propagation du phénomène.

Compositions pyrotechniques : Ce sont des mélanges oxydoréducteurs dont la réaction produit une importante quantité de chaleur et fournit des températures très élevées (800 à 3000°C). Les compositions pyrotechniques sont utilisées pour produire des effets spécifiques tels que : flamme, explosion, lumière, bruit, fumée, gaz. La vitesse de combustion des compositions pyrotechniques dont les constituants sont de granulométrie micronique est peu élevée (0,002 à 2 m/s). Elle augmente considérablement quand les compositions pyrotechniques sont préparées avec des poudres nanostructurées.

Nanothermite : Les nanothermites sont des compositions oxydoréductrices combustibles qui se caractérisent d'une part, par une teneur élevée en éléments métalliques, et d'autre part, par le fait que l'un au moins de leurs constituants réactifs est composé de particules de

granulométrie nanométrique. Le fuel le plus communément utilisé pour préparer les nanothermites est l'aluminium, sous forme de particules sphériques de 40 à 120 nm de diamètre. Bien que les comburants soient habituellement des oxydes métalliques, on note l'usage de plus en plus fréquent de sels oxygénés de métaux, qui donnent des compositions plus réactives.

REACH : Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals (Enregistrement, évaluation et autorisation des produits chimiques - en Français) est un règlement européen (règlement n°1907/2006) entré en vigueur en 2007 pour sécuriser la fabrication et l'utilisation des substances chimiques dans l'industrie européenne. Il s'agit de recenser, d'évaluer et de contrôler les substances chimiques fabriquées, importées, mises sur le marché européen[1].

Spallation : Dans son sens originel la spallation désigne une réaction nucléaire dans laquelle une particule incidente très énergétique vient frapper un noyau atomique, qui sous l'effet du choc, éclate et se décompose en produisant des jets de particules plus légères. Ce terme a été utilisé par Levitas pour décrire l'éclatement brutal des nanoparticules d'aluminium sous l'effet d'un échauffement rapide ($> 10^6$ K/s). L'explosion de la structure cœur-coquille des nanoparticules d'aluminium provoque la dispersion de gouttelettes de métal fondu de très petit diamètre, dans toutes les directions de l'espace. Ce mécanisme a été appelé « Melt-Dispersion Mechanism » (MDM) par son découvreur.

Cavitation : La cavitation (du latin cavus, « trou ») correspond à la formation de bulles de gaz à l'intérieur d'un liquide soumis à une dépression (par exemple par agitation, comme le fait une hélice de bateau). Une baisse de pression locale se crée ce qui entraîne une implosion des bulles et création d'une onde de choc qui provoque la dispersion dans toutes les directions de l'espace, de la gouttelette d'aluminium libérée par la spallation de la coquille d'alumine.

Balance en oxygène : Cette grandeur caractérise la richesse en oxygène d'une substance explosive. Une balance négative indique que l'explosif ne contient pas assez d'oxygène pour s'oxyder complètement, alors qu'au contraire, une balance positive indique que la substance contient suffisamment d'oxygène pour être totalement gazéifiée sans apport extérieur de cet élément.

Diamètre critique: Diamètre d'une charge explosive au-dessous duquel la détonation ne se propage pas. Le diamètre critique dépend non seulement de la nature de l'explosif, mais aussi de sa granulométrie.

2. Introduction

Ce premier chapitre a pour objet d'établir un état de l'art dans le domaine des nanothermites et des compositions pyrotechniques susceptibles d'être utilisées pour amorcer la détonation d'explosifs secondaires.

Une présentation des modes de réactions des explosifs primaires et secondaires et de leurs propriétés ouvrira cette première partie. Une deuxième partie traitera des différents systèmes d'amorçage permettant d'induire la détonation d'un explosif secondaire. Une troisième partie portera sur les mécanismes de transition de la déflagration à la détonation (TDD) et détaillera les différents paramètres nécessaires pour obtenir une TDD.

La partie suivante sera consacrée aux thermites et plus particulièrement aux nanothermites, car c'est ce type de nanomatériau énergétique qui a été utilisé pour la préparation de nouveaux nanocomposites hybrides à base d'explosif nanostructuré. Leur mode de réaction ainsi que les paramètres indispensables pour obtenir de bonnes propriétés pyrotechniques seront expliqués.

Le procédé de fabrication des nanoparticules d'explosif nécessaire à la mise au point des nanocomposites hybrides sera brièvement détaillé car il ne s'agit pas de l'étude principale de cette thèse. Ce procédé de synthèse de nanoparticules par évaporation flash de spray (procédé SFE) a été décrit de manière détaillée dans plusieurs thèses réalisées au laboratoire et a fait l'objet de nombreuses publications[2], [3], [4], [5], [6].

Enfin l'état de l'art dans le domaine de l'initiation en détonation d'un explosif secondaire (RDX, PETN, HMX) par des nanothermites sera présenté et expliqué.

3. Modes de réaction des matériaux énergétiques

Les matériaux énergétiques sont caractérisés par leur mode de décomposition. On distingue trois modes : (i) la combustion, (ii) la déflagration et (iii) la détonation. Ces trois modes sont représentés à la figure 1.

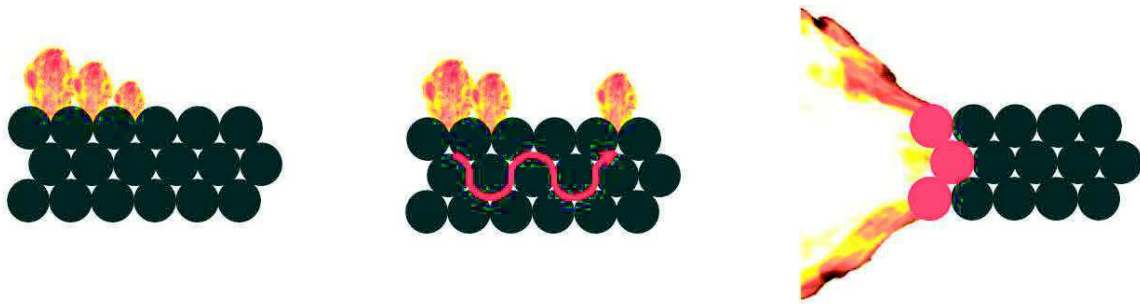


Figure 1 : Représentation schématisée des différents modes de réaction d'un explosif : combustion, déflagration et détonation (de gauche à droite)

- **La combustion** est un phénomène lent, dont la vitesse de propagation se situe entre quelques millimètres par seconde (mm/s) et plusieurs mètres par seconde (m/s). La combustion se propage par conduction de la chaleur de proche en proche.
- **La déflagration** est une combustion qui se propage à vitesse élevée (10 – 1000 m/s). La propagation s'effectue par convection de la chaleur et diffusion des gaz de réaction dans la porosité du matériau en avant du front de combustion. La vitesse de propagation n'est pas régulière (accélération-ralentissement). L'explosion qui accompagne la déflagration d'une charge est uniquement produite par la pression qu'exercent les gaz chauds sur l'environnement de cette dernière (déconfinement). Les sons produits par un coup de canon ou par l'éclatement d'une bombe d'artifice, proviennent respectivement de la déflagration d'une poudre propulsive ou d'une composition pyrotechnique.
- **La détonation** est une décomposition très violente de la matière produite par le passage d'une onde de choc se déplaçant à une vitesse supersonique (1 – 10 km/s). Les gaz produits par la réaction sont éjectés dans le sens opposé à celui du déplacement du front de détonation. La détonation se propage par la conjonction de deux phénomènes, de nature physique et chimique. Le premier, correspond au passage d'une onde de choc au-travers de la matière ; le second, à la transformation chimique de celle-ci sous l'action de cette sollicitation. La détonation se caractérise par un effet brisant, qui pulvérise la matière placée au voisinage de l'explosif. Par ailleurs, les éclats produits par une détonation comportent des vaguelettes (cellules de détonation), qui constituent une véritable signature du phénomène. Enfin, la détonation et l'empreinte qu'elle laisse sur la matière environnante, se caractérise par

leur aspect symétrique : boules de feu, perforations circulaires, projections en couronnes, etc. (Figure 2). La pression élevée générée par la réaction est responsable de la création de l'onde de choc caractéristique d'une détonation. La vitesse de progression du front de flamme est plus rapide que la vitesse du son dans le matériau.



Figure 2 : 1) boule de feu produite par la détonation d'un mélange H_2 /air ; 2) Perforation circulaire d'une plaque d'aluminium de 1 cm d'épaisseur ; 3) projections d'éclats en couronnes sur une plaque d'acier[7]

4. Caractéristiques des explosifs

Les explosifs sont des composés chimiques, ou des mélanges, qui renferment une importante quantité d'énergie chimique. Lorsqu'un explosif réagit, l'énergie est libérée de façon très rapide sous la forme d'une importante quantité de gaz sous forte pression ainsi que sous forme de chaleur. Les espèces gazeuses les plus communes libérées par la réaction des explosifs sont : l'eau (H_2O), le dioxyde d'azote (NO_2), le dioxyde de carbone (CO_2), le monoxyde de carbone (CO), le diazote (N_2)[8], [9]. La réaction des molécules explosives qui contiennent des atomes métalliques (dans le cas des explosifs primaires par exemple) donnent des métaux ou des oxydes métalliques sous formes d'aérosols[10].

Il est possible de classer les explosifs en deux grandes catégories : les primaires et les secondaires.

- **Les explosifs primaires** qui sont des explosifs très sensibles au choc, à la friction, à la chaleur ainsi qu'à la décharge électrostatique (DES). Les principaux explosifs primaires sont : (i) les sels d'argent tels que l'azoture, le fulminate ou l'acétylure (AgN_3 , $Ag(CNO)$ et Ag_2C_2) qui sont coûteux ; (ii) les sels de plomb, azoture et styphnate

($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ et $\text{C}_6\text{HN}_3\text{O}_8\text{Pb}$). Ces explosifs ont la particularité, lorsqu'ils réagissent, de transiter directement en détonation, même en très faible quantité (quelques milligrammes) et sans confinement. Les vitesses de détonation des explosifs primaires (2000 à 6000 m/s) sont moins élevées que celles des explosifs secondaires[11], [12]. Cette propriété de transiter directement en détonation et en faible quantité, leur trouve une application exclusive dans les détonateurs, ou les systèmes d'amorçage, permettant la mise en détonation des explosifs secondaires. La plupart des explosifs primaires contiennent des métaux lourds (Hg, Pb, Co) qui accroissent leur densité et renforcent leur fort pouvoir amorçant vis-à-vis des explosifs secondaires. La fabrication industrielle d'explosifs primaires nécessite des sels métalliques toxiques, dont l'usage sera restreint voire interdit par la réglementation REACH¹. En outre la détonation d'explosifs primaires contenant des métaux toxiques disperse ces derniers sous forme de particules fines dans l'environnement.

- **Les explosifs secondaires** sont des explosifs beaucoup plus stables et moins sensibles aux sollicitations mécaniques (choc, friction) et à l'électricité statique. Ils sont aussi beaucoup plus difficiles à initier en détonation. La sollicitation de forte puissance qui est nécessaire pour les faire détoner est produite par un explosif primaire ou par un choc très intense. La difficulté à initier la détonation des explosifs secondaires rend leur manipulation extrêmement sûre. Ils sont moins denses que les explosifs primaires car ils ne contiennent pas d'éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Enfin la réaction des explosifs secondaire génère beaucoup plus de gaz que celle des explosifs primaires. De ce fait, leurs vitesses de détonation sont plus élevées (5 à 10 km/s). Les gaz produits par la détonation des explosifs secondaires sont principalement des molécules simples (H_2O , CO_2 , N_2 , CO), et également un cocktail de molécules organiques toxiques (HCN, cyanogène, formaldéhyde) ou d'autre moins dangereuse pour les organismes vivants que les métaux lourds émis par la détonation des explosifs primaires.

¹ Voir glossaire

4.1. Les explosifs primaires

Les explosifs primaires sont des composés chimiques capables, de transiter très facilement et en une distance très courte de la combustion à la détonation, sous l'action d'une flamme, d'un choc, de la friction ou encore d'une décharge électrostatique. Ils sont capables de générer une onde de choc qui peut être transmise à un explosif secondaire moins sensible pour l'initier en détonation. C'est pour cette raison qu'ils sont principalement utilisés dans des applications où il est nécessaire de produire un choc suffisant pour initier la détonation d'un explosif secondaire. L'un des premiers explosifs primaires synthétisés fut l'or fulminant[13]. L'alchimiste allemand Sebald Schwaertzer fut l'un des premiers à mentionner l'or fulminant (Aurum fulminans) dans son livre *Chrysopoeia Schwaertzeriana* en 1585. Ce composé est actuellement obtenu en faisant réagir une solution de chlorure d'or (III) et d'ammoniac. De nos jours, l'azoture et le styphnate de plomb sont les deux principaux explosifs primaires employés dans les systèmes pyrotechniques détonants. La présence de plomb dans les explosifs primaires pose un problème environnemental. La quantité de métal dispersée par un détonateur est minime ($< 0,1$ g), mais elle doit être pondérée par le nombre de détonateurs utilisés chaque année dans le monde ($> 10^6$) pour l'exploitation minière ou la construction d'ouvrage d'art (génie civil). En outre, le plomb est dispersé sous forme de particules fines, ce qui accroît sa dispersion et son assimilation par les organismes vivants chez lesquels il détermine une intoxication appelée saturnisme. Cet empoisonnement se caractérise par des atteintes neurologiques et métaboliques sévères. Certaines études ont établi une corrélation entre l'augmentation de la violence urbaine et la présence de plomb dans l'atmosphère[14].

4.1.1. L'azoture de plomb

L'azoture de plomb, de formule $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, est un des principaux explosifs primaires utilisés actuellement dans les systèmes détonants. Il fut découvert en 1898 et caractérisé par un chimiste allemand, Theodor Curtius qui développa le procédé de synthèse par précipitation, qui est encore utilisé de nos jours pour fabriquer cet explosif. Sa vitesse de détonation atteint 4500 m/s à une densité de $3,8$ g/cm³[11], elle augmente avec la densité. L'azoture de plomb forme des cristaux de couleur blanchâtre (Figure 3). C'est l'explosif primaire le plus utilisé dans

les systèmes pyrotechniques (détonateurs) pour initier la détonation des explosifs secondaires.

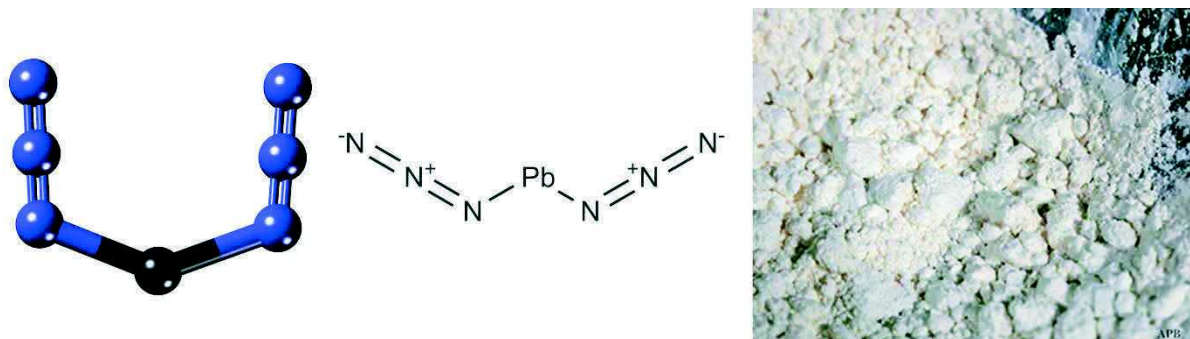


Figure 3 : Représentation de la molécule d'azoture de plomb

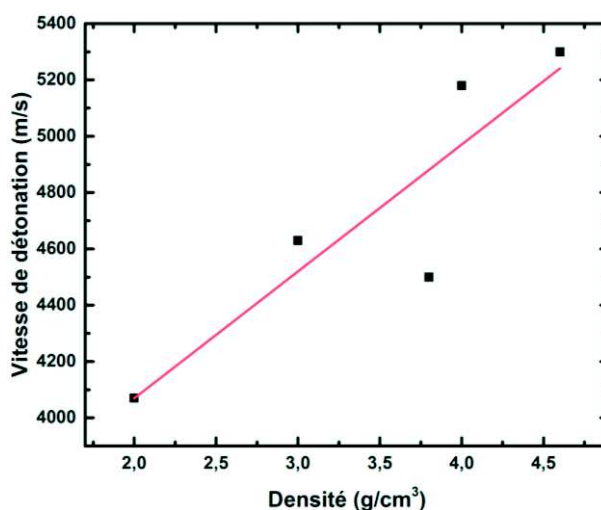


Figure 4 : Vitesse de détonation de l'azoture de plomb en fonction de sa densité. Données extraites des références[15], [16]

4.1.2. Le fulminate de mercure

Le fulminate de mercure, de formule $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ est l'un des plus anciens explosifs primaires modernes connus. Il a probablement été découvert par les alchimistes au début du 17^{ème} siècle[16]. Au 19^{ème} siècle il était principalement employé dans les amorces à percussion des armes à feu et l'a été jusqu'au début du 20^{ème} siècle. C'est un explosif très sensible aux chocs (1-2 J) et aux frottements (3-5 N). Il se présente sous la forme d'une poudre gris-blanchâtre ou marron en fonction des impuretés qu'il contient (Figure 5). C'est un produit toxique du fait de la présence du mercure qu'il libère en réagissant sous forme de vapeur. Sa toxicité, mais

aussi son action corrosive sur l'acier des canons, ont conduit à son abandon définitif et son remplacement par des explosifs primaires à base de plomb. Sa vitesse de détonation atteint 4480 m/s à une densité de 3,3 g/cm³[11]. La compression à une densité plus élevée (3,6 g/cm³[16]) altère les propriétés explosives du fulminate de mercure. Ce phénomène est appelé « dead-pressing ». Dans cet état, le fulminate de mercure devient très difficile à enflammer et perd sa capacité à transiter de la combustion à la détonation. Les azotures ne sont pas sujet au « dead-pressing » mais un certain nombre d'explosifs primaires comme le fulminate de mercure, le 2-Diazo-4,6-dinitrophenol (DDNP) et les peroxydes y sont très sensible[16].

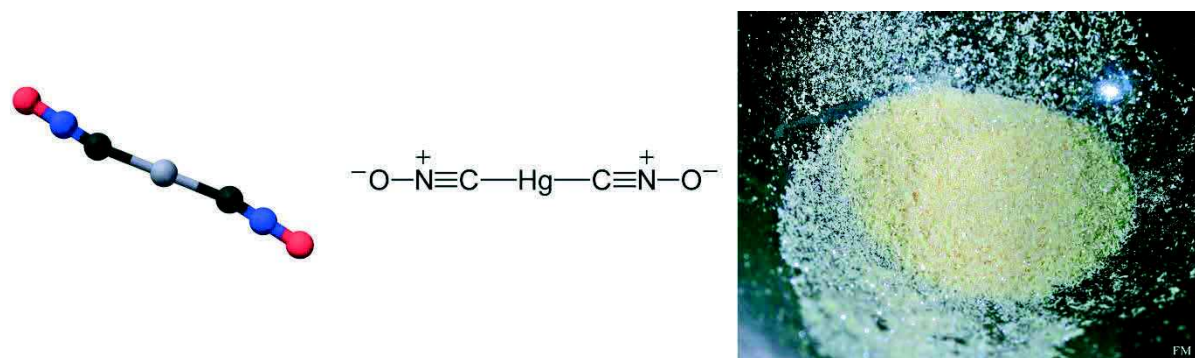


Figure 5 : Représentation de la molécule de fulminate de mercure

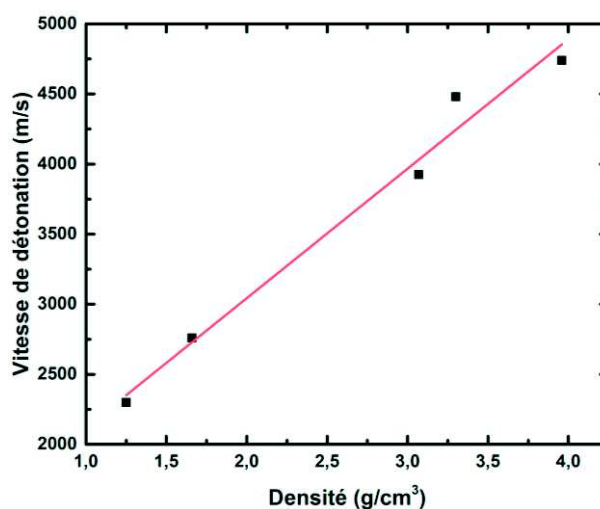


Figure 6 : Vitesse de détonation du fulminate de mercure en fonction de sa densité. Données extraites de la référence[17]

4.1.3. Le BNCP

Le BNCP, ou Tetraamine-cis-bis(5-nitro-2H-Tetrazolato-N²) Cobalt(III) Perchlorate, est un matériau énergétique qui est désormais largement utilisé dans les initiateurs pyrotechniques. C'est une poudre foisonnante de couleur or/jaune-orange dont la densité avoisine 0,3 g/cm³. L'explosif est légèrement hygroscopique et peut être facilement pressé sous forme de pellets sans avoir à employer de liant.

Le BNCP présente des caractéristiques supérieures aux explosifs primaires (azoture de plomb, styphnate de plomb, fulminate de mercure). Il est en effet (i) plus sûr à manipuler car il est moins sensible, (ii) il est moins dangereux pour l'environnement car il ne contient pas de plomb ou de mercure, mais il contient néanmoins du cobalt et du perchlorate, (iii) il transite plus rapidement en détonation et cela avec moins de confinement et (iv) a une plus grande puissance explosive[18],[19].

Le cobalt entre dans la composition de la vitamine B-12 qui est son principal composé biologique. En revanche le cobalt reste un métal dangereux car il interfère avec les mécanismes métaboliques. Tout comme le perchlorate qui peut être considéré comme un perturbateur endocrinien car il empêche la thyroïde de fonctionner correctement en l'empêchant de fixer l'iode.

4.2. Caractéristiques des différents explosifs primaires

	Fulminate de mercure (Hg(ONC) ₂)	Azoture de plomb (Pb(N ₃) ₂)	Azoture d'argent (AgN ₃)	BNCP	Styphnate de plomb
Masse moléculaire (g/mol) [18][12][20]	284,60	291,30	149,9	454,59	468,30
T _{décomposition} (°C)	90 [11]	190 [11]	-	268 [21] 269[16]	235 [11]
V _{déto} (m/s) @ la densité (g/cm ³)	4480 @ 3,3 [11] 5000 @ 4,0 [22]	4500 @ 3,8 [12][11] 5300 @ 4,6 [12]	-	5700 @ 0,6 7120 @ 2,03[23]	5200 @ 2,9 [12][11] 2100 @ 0.93 [16] 5600 @ 3,1[16]
Densité (g/cm ³)	4,42 [12][11] 4,47 [16]	4,8 [12] 4,68 – 4,93 [16]	5,1 [12] 4,81- 5,1 [16]	2 monocristal [16]	3 [12] 3,06 [11] 3,06 – 3,1 [16]

Balance en oxygène (%) [18][20][17]	- 11,20 - 16,86	- 5,5 - 5,49	0	-8,8	- 18,8 -1 8,79
Chaleur de formation (kJ/mol) [16] [17] [18]	+ 386 + 268 + 268 - 273	+ 469 + 468 + 443 - 484	+ 308 + 317	-	- 855 - 837 - 835
Chaleur d'explosion (J/g) [12] [18] [17]	1735 1757	1610 1638 1535 [24]	-	-	1453 1853 1912 [24]
Volume de gaz (l/kg) [12] [16] [26]	311	231 308 [24]	224	739	270 368 [24]
Diamètre critique (mm)	-	50 µm [27] 10 µm [27] 0,4 – 0,6 @ 3,14 g/cm ³ [28]	50 µm [27]	-	-
Choc (J)	1 – 2 [11] 0,3 – 2 [16]	2,5 – 4 [11] [23] 0,6 – 4 [16]	1,3 – 3,7 [16]	-	2,5 – 5 [11] [23] 2,2 – 5 [16]
Friction (N)	3 – 5 [11] 6,48 – 7,47 [16]	0,1 – 1 [11] 0,3 – 0,5 [16]	-	-	1,5 [11] 1,45 [16]
ESD (mJ)	0,51 – 0,62 [16]	4,7[23] 6 – 12 [16]	1,3 [16]	-	3,1[23] 0,04 – 0,14 [16]

Tableau 1 : Caractéristiques des explosifs primaires les plus représentatifs

4.3. Les explosifs secondaires

4.3.1. L'hexogène (RDX)

Le cyclotriméthylènetrinitramine, 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane, plus communément appelé RDX (provenant de : « Research Department Formula X »), également connu sous les noms de cyclonite ou hexogène, de formule brute $C_3H_6N_6O_6$, est une molécule possédant des groupements fonctionnels nitramines ($-N-NO_2$). Il a été synthétisé pour la première fois par Henning en 1899[29], pour un usage médical. En effet les propriétés explosives du RDX n'ont été reconnues que bien plus tard vers les années 1920. A température ambiante le RDX se présente sous la forme d'un solide cristallin blanc et peut exister sous deux formes : α et β [30],

mais la forme β qui est très instable n'est pas utilisée. Le RDX est un explosif secondaire qui a connu un grand développement durant la seconde guerre mondiale. Il est en général utilisé en mélange avec d'autres explosifs et des cires. Il possède une balance en oxygène de - 21,6 % [12], ce qui signifie qu'il ne renferme pas suffisamment d'oxygène pour que le carbone qu'il contient s'oxyde entièrement en CO_2 . Sa vitesse de détonation atteint 8750 m/s à une densité de 1,76 g/cm³ [12]. Ses seuils de sensibilités à l'impact et à la friction sont de 7,4 J et 120 N respectivement, d'après les normes française [31], [32]. Toutes ses autres caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2.

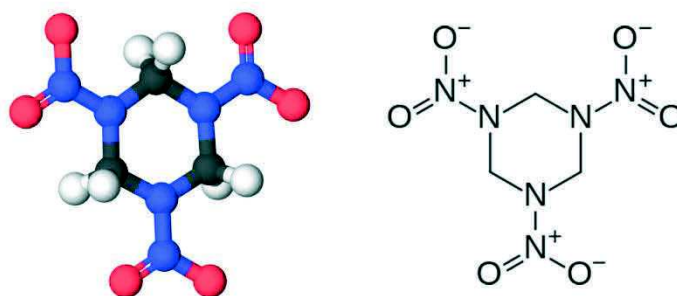


Figure 7 : Représentation de la molécule de RDX

4.3.2. La pentrite (PETN)

Le tétranitrate de pentaérythritol (pentrite ou PETN), de formule brute $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$, est un ester nitrique possédant des groupements fonctionnels nitrates ($-\text{O}-\text{NO}_2$). Il a été synthétisé pour la première fois en 1894 en Allemagne [33] par la firme Rheinisch-Westfälische Sprengstoff A.G. de Cologne. C'est un explosif secondaire que l'on trouve sous la forme d'un solide cristallin blanc. Il est utilisé dans le domaine minier, dans les cordons détonants qui servent à transmettre la détonation entre plusieurs charges. Il possède une vitesse de détonation de 8350 m/s à une densité de 1,73 g/cm³ [12]. La pentrite est aussi utilisée en médecine comme vasodilatateur pour le traitement des troubles cardiaques. C'est le principe actif du Pentrax (Pfizer) qui en contient 10 ou 20 mg [34], du Lentonitrat (Serbie) et du Dilcoran (Alpharma ; Parke-Davis, 80 mg) [35].

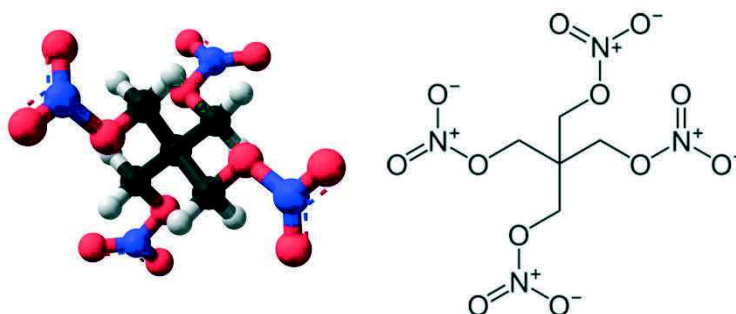


Figure 8 : Représentation de la molécule de PETN

4.3.3. L'octogène (HMX)

Le 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane ou HMX pour High Melting point eXplosive (explosif à point de fusion élevé), aussi appelé cyclotétraméthylène-tétranitramine ou octogène, est un sous-produit de la synthèse du RDX. En cherchant à améliorer la technique de production du RDX qu'ils avaient mise au point en 1941, Bachmann et Sheehan[36] ont isolé un nouvel explosif lors des étapes de purification. Il s'agissait du HMX, qui a pour formule brute $C_4H_8N_8O_8$. Cet explosif possède une température de fusion de $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une vitesse de détonation de 9100 m/s à une densité de $1,91\text{ g/cm}^3$ [12]. Il existe sous quatre formes cristallines (α , β , γ , δ)[12], mais seule la forme β est utilisée car elle est stable au plan thermodynamique. Le β -HMX cristallise sous forme de cristaux orthorhombiques.

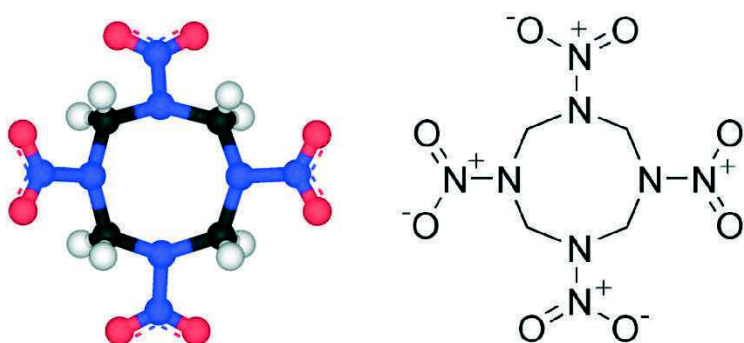


Figure 9 : Représentation de la molécule de HMX

4.3.4. Le CL-20

Le 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane ou HexaNitrohexaazaisowurtzitane (HNIW), a été synthétisé pour la première fois en 1987 par Arnold Nielsen[36] au laboratoire Naval Air Warfare Center Weapons Division à China Lake en Californie. C'est de là que le HNIW tire son nom le plus couramment utilisé: CL-20. Il appartient à la famille des nitramines cages. A température ambiante le CL-20 existe sous quatre formes : α , β , γ et ϵ , mais seule la dernière forme est recherchée car elle est la plus stable d'un point de vue thermodynamique. Elle possède en outre la densité et la vitesse de détonation les plus élevées[37]. Ses sensibilités au choc et à la friction sont respectivement de 4 J et 48 N[31], [32]. Le CL-20 est connu pour être l'explosif commercialisé le plus puissant. Sa vitesse de détonation avoisine 9600 m/s[38] à une densité de 2,04 g/cm³. Il a été principalement développé comme charge pour les propergols de missiles car sa combustion ne dégage pratiquement pas de fumées (furtivité). De plus il possède une impulsion spécifique élevée.

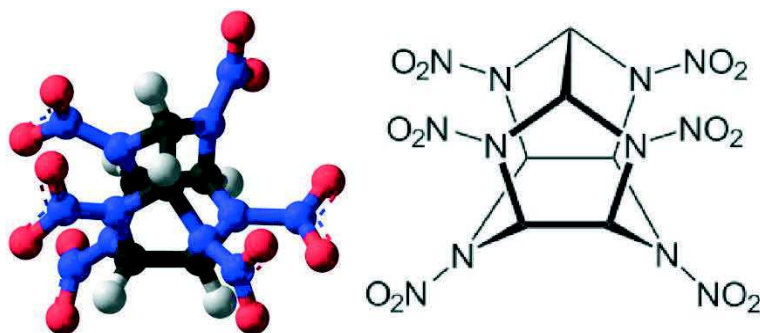


Figure 10 : Représentation de la molécule de CL-20

4.3.5. Le TNT

Le Trinitrotoluène (2,4,6-Trinitrotoluène), de formule $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, est un explosif synthétisé pour la première fois par Wilbrand[39] en 1863 en nitrant directement du toluène. Il a d'abord été utilisé comme colorant car son usage en tant qu'explosif n'a pu être démontré que des années plus tard en raison de la difficulté de mettre au point un détonateur capable de l'initier. En effet le TNT est peu sensible : 15 J pour le choc et 353 N pour la friction[31], [32] et possède une énergie d'activation élevée (Tableau 2). Le TNT a été largement employé durant la première guerre mondiale par les Allemands du fait de son point de fusion peu élevé

(81°C)[18], très écarté de sa température d'ébullition (240°C), qui permettait de le fondre facilement pour remplir les obus.

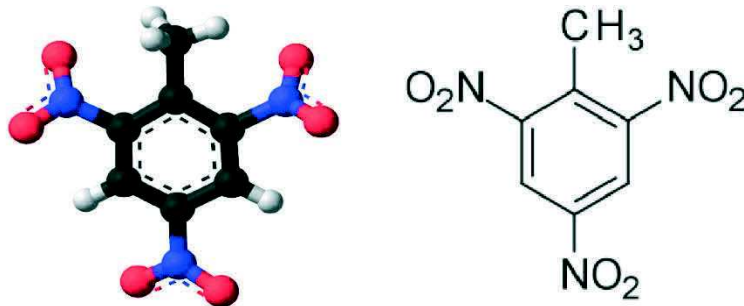


Figure 11 : Représentation de la molécule de TNT

4.3.6. Le nitrate de guanidine

Le nitrate de guanidine, de formule $C(NH_2)_3NO_3$, est un composé chimique utilisé principalement dans les applications nécessitant la production de gaz, comme la propulsion. Lors de sa combustion, le nitrate de guanidine libère un grand volume de gaz (1083 l/kg[12]) et une faible quantité de chaleur (1871 kJ/g)[12]. Comme cet explosif est en outre très sensible au choc et au frottement, il est utilisé comme générateur de gaz dans les airbags de voiture[40] ou pour la propulsion.

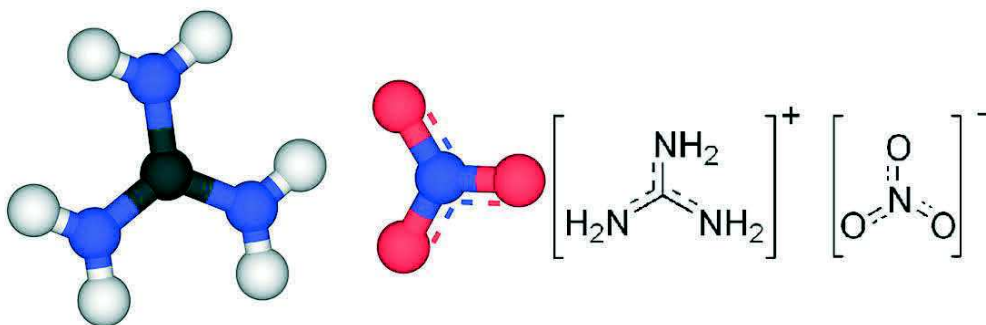


Figure 12 : Représentation de la molécule de nitrate de guanidine

4.4. Caractéristiques des différents explosifs secondaires utilisés

Le tableau 2 ci-dessous récapitule les différentes caractéristiques et propriétés des explosifs utilisés durant cette thèse. Il permet d’avoir une vue d’ensemble des caractéristiques propres à chacun. Les données proviennent de différentes références, qui sont mentionnées dans le tableau.

	PETN	β -HMX	RDX	CL-20	TNT	Nitrate de guanidine
Masse moléculaire (g/mol) [18][12]	316,16	296,19	222,12	438,24	227,15	122,1
T _{fusion} (°C)	140 [18] 141,3 [12] 142,9 [11]	275-291 [18][12][41]	202-205 [18][12][41]	> 195 [12]	80,4-81 [18] 80-82 [11][41]	215 [12]
T _{décomposition} (°C) [17]	202	280	213	228 [18] > 195 [12] 213 [38]	300	-
T _{d'allumage} (°C)	203 [18] 205[23]	300[23]	229-281 [18] 213[23]		295-300 [18] 240[23]	-
V _{déto} (m/s) @ la densité (g/cm ³)	8000 @ 1,62 [18] 8400 @ 1,7 [12] 8260 @1,76 [11]	9100 @ 1,90 [18][12][11][41]	8600 [18] 8750 @ 1,76 [12] 8639 @ 1,77 [11]	9400 [18][41] 9650 [38]	6700 @ 1,58 [18] 6900 @ 1,6 [12] 6942 @ 1,64 (coulé) [11]	-
Densité théorique maximale (g/cm ³)	1,78 [11] 1,76 [12][38]	1,90 [18][11] 1,96 [12][38]	1,82 [18][12][41] 1,81 [11]	2,04 [18][12][38] [41]	1.65 [12][38][41]	1.44 [12]
Facteur d'efficacité relative	1,66	1,7	1,6	1,8	1	-
Balance en oxygène (%) [18][12][38][41]	-10,3	-21,7	-21,6	-10,9	-74,0	-26,2
Chaleur de formation (kJ/mol) [18]	-538 -460 -538 [11] -502,8 [38]	75 46-75 [11][41] 104,8 [38]	62 60 [11] 92,6 [38] 61,78 [41]	460 [18][38] 419[41]	-26 -50 [11] -45,4 [38] -63 [41]	-

Chaleur d'explosion (J/g) [12] [18]	5850 5940 5795 [24]	5249	5297 5355 [24]	6084 6314[42]	3646 3720 4518 [24]	1871
Chaleur de réaction (kJ/kg) [11]	1256	2093	2093	-	1256	-
Pression de détonation (kbar)	335 @1,77 [11]	395 @ 1,90 [18] 389,8 @ 1,90 [11]	338 @ 1.77 [18] 347 @1,8-108 @1 [11] 343 [41]	419 [41]	200 @ 1,63 [11] 189 [41]	-
Volume de gaz (l/kg)	780 [12] 790-823 [11] 852 [38]	902 [12] 927 [11] 886 [38]	903 [12] 908 [11]	827 [38]	825 [12] 730 [11] 738 [38]	1083 [12]
Diamètre critique (mm) [12] [28]	6 > 0,3 @ 0,4 – 0,7 g/cm ³ > 8,38 @ cristal (DTM)	8	8 5,2 @ 0,9 g/cm ³	-	5 7,5 @ 0,5 – 0,8 g/cm ³ (poudre)	2,5
Choc (J)	3 [43]	7,4 [43]	7.5 [43]	< 1,6	15 [43]	-
Friction (N)	60 [43]	120 [43]	120 [43]	128	353 [43]	-
ESD (mJ)	190 [43]	210 - 230 [43]	150 - 200 [43]	150 - 190	460 - 570 [43]	-

Tableau 2 : Caractéristiques des explosifs secondaires utilisés dans le cadre de cette thèse

Dans la suite du manuscrit, sauf mention contraire, les explosifs sont utilisés sous forme de poudres de granulométrie submicrométrique à nanométrique, fabriquées dans notre laboratoire par un procédé breveté de brumisation - évaporation flash. Le SFE (Spray Flash Evaporation[5]) qui sera décrit dans la partie 8 de ce chapitre. Les explosifs secondaires de granulométrie fine ($< 1 \mu\text{m}$) sont moins sensibles au frottement et à l'électricité statique (ESD) que les poudres de granulométrie plus grossière. En outre, l'usage d'explosifs nanostructurés permet de formuler des matériaux finaux totalement nanométriques (nanothermite + nano-explosif).

5. Amorçage

L'amorçage en détonation d'un explosif secondaire peut se faire par l'action du choc produit par un explosif primaire, par un élément projeté avec une grande énergie cinétique (paillet), par une décharge électrique à haute énergie (Exploding Foil Initiator : « slapper »), par l'intermédiaire d'une source lumineuse tel un laser, par une décharge électrostatique de forte puissance ou encore grâce à de nouveaux matériaux nanocomposites formés par mélange entre une nanothermite et un explosif nanostructuré. Ces nouveaux matériaux, qui sont l'objet principal d'étude de cette thèse, ont été appelés NSTEX.

5.1. Initiation par un explosif primaire

Les explosifs primaires sont largement utilisés dans les détonateurs pour initier la détonation des charges explosives secondaires[16]. Les explosifs primaires se caractérisent par (i) leur capacité à détoner sous l'action d'une sollicitation de faible énergie (impact, friction, flamme, étincelle, décharge électrostatique, etc.), (ii) leur transition très rapide de la combustion à la détonation et (iii) leur aptitude à initier la détonation des explosifs secondaires par l'onde de choc générée par leur réaction[26]. La détonation de l'azoture de plomb, qui est l'explosif primaire le plus employé dans le monde, produit une onde de choc qui se déplace plus rapidement que les gouttelettes de plomb produites par la réaction. C'est l'action de l'onde

de choc sur la charge secondaire qui initie la détonation de cette dernière, les phases condensées arrivent après que la transition à la détonation a eu lieu (Figure 13)[10].

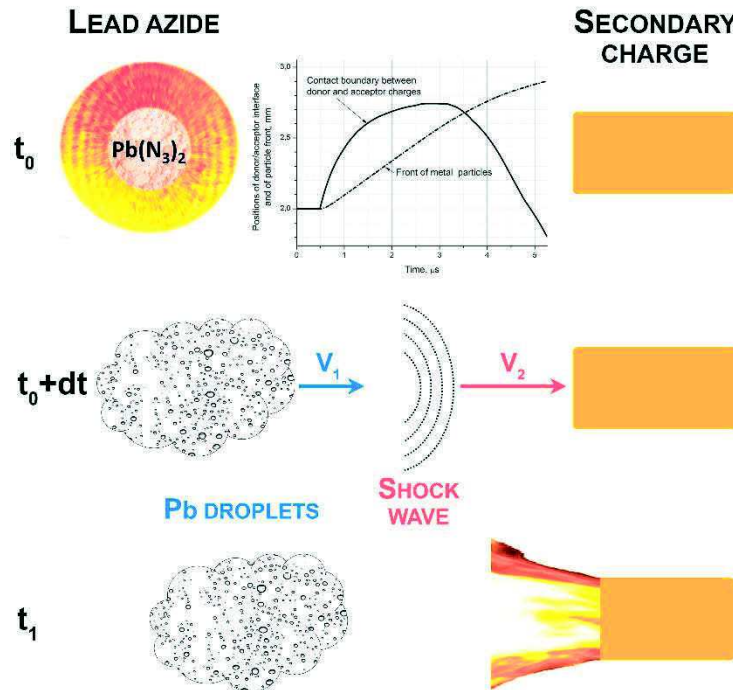


Figure 13 : Illustration schématique du mécanisme d'initiation d'une charge d'explosif secondaire par de l'azoture de plomb. Extrait de l'image de couverture du magazine PEP[44]

5.2. Initiation par un élément projeté

L'initiation de la détonation d'un explosif secondaire par cette technique, s'effectue en fournissant à un projectile une énergie cinétique importante, soit par l'action d'une détonation électrique, soit par la déflagration d'un explosif secondaire.

Les initiateurs par éclatement de feuille (EFI) ont été développés dans les années 1970, au « Lawrence Livermore National Laboratory »[45]. Son fonctionnement repose sur la transformation d'une fine feuille de métal en plasma par le passage d'un courant ayant un fort voltage et une forte intensité (3 kV et 3 kA soit 9 MW). L'onde de choc créée par la vaporisation du fil métallique sert à découper un disque diélectrique (Kapton, Mylar) au

travers d'une rondelle faisant office d'emporte-pièce. Cet élément est projeté à grande vitesse (4 km/s)[46] sur un pellet d'explosif secondaire pour l'initier en détonation.

L'initiation en détonation d'un explosif secondaire peut également se faire en projetant un paillet par la déflagration d'un explosif secondaire qui est elle-même activée par une impulsion laser. Ce type de détonateur, qui a été développé par H. Moulard à l'ISL, est appelé détonateur opto-pyrotechnique (DOP)[47],[48],[49]. Un faisceau laser est guidé par une fibre optique jusqu'à une charge pyrotechnique, composée d'un explosif secondaire additionné de noir de carbone pour faciliter l'échauffement et l'allumage subséquent. L'échauffement rapide induit la déflagration de l'explosif et la pressurisation du tube métallique qui le contient. L'augmentation de pression entraîne la rupture d'une membrane métallique qui se transforme en paillet. Ce dernier est accéléré dans un mini-canon avant d'entrer en collision avec une charge d'explosif secondaire qui transite en détonation sous l'effet de l'impact.

Fousson et al.[50], Held[51], Dinegar[52] et Glavier et al.[53] ont utilisé le principe des détonateurs opto-pyrotechniques pour initier en détonation une charge de RDX. Fousson *et al.* utilisent une décharge de forte intensité (400 V, 120 A soit 48 kW) au travers d'une résistance pour générer un plasma capable d'induire la déflagration d'une première charge d'explosif secondaire comprimée à haute densité et très fortement confinée. Les gaz de combustion à haute pression provoquent le cisaillement et la propulsion à grande vitesse d'un paillet métallique qui ferme le premier étage du détonateur. Comme dans le détonateur opto-pyrotechnique, le paillet est accéléré dans un canon avant de heurter le deuxième étage du dispositif, qui est rempli avec un explosif secondaire comprimé. La détonation de la charge secondaire est initiée par une transition choc/détonation (TCD).

Le détonateur développé par Held fonctionne selon le même principe, hormis que l'allumage de l'explosif garnissant le premier étage du dispositif, est effectué par l'échauffement résistif d'un fil (500 V)[51]. Le détonateur de Dinegar est également initié par l'échauffement d'un fil en nichrome (80% de nickel et 20% de chrome)[52] et fonctionne de la même manière.

Le système étudié par Glavier *et al.* dérive des systèmes décrits précédemment à la seule différence que l'allumage du RDX est réalisé grâce à un pellet de nanothermite comprimé (27 ou 34% de la DTM) dont la combustion est activée par un pyroMEMS[26], [27] composé d'une nanothermites Al/CuO formée de strates successives d'aluminium et d'oxyde de cuivre déposé sur un substrat en silicium.

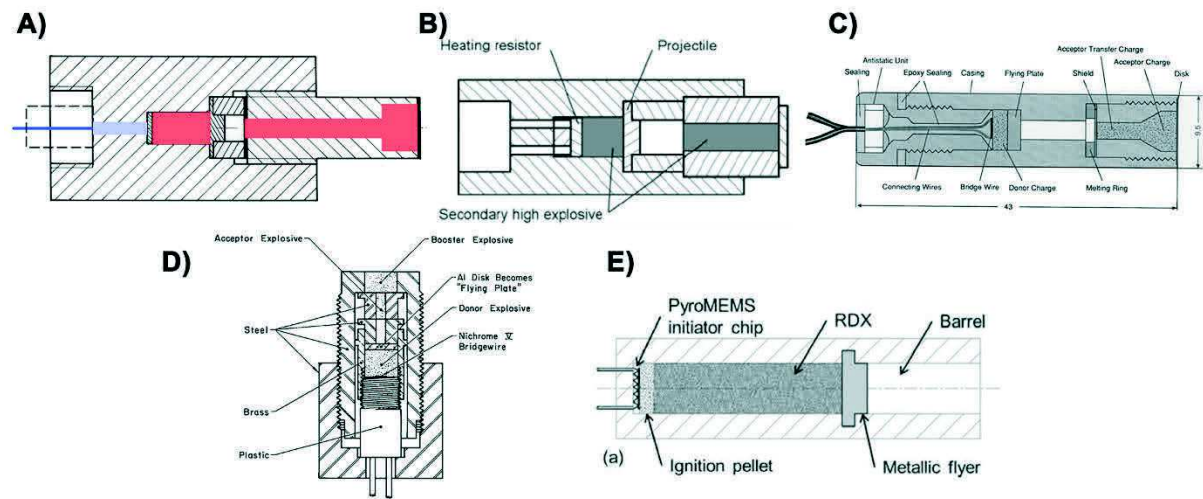


Figure 14 : Schémas des détonateurs étudiés par A) Moulard *et al.*[54], B) Fousson *et al.*[50], C) Held[51], D) Dinegar[52] et E) Glavier *et al.*[53]

Tous ces détonateurs fonctionnent selon le même principe et possèdent des architectures comparables. La principale différence entre ces systèmes réside dans le mode d'allumage de la charge d'explosif dont la combustion propulse le paillet sur la charge secondaire. Il s'agit en réalité de variantes d'une même technologie.

5.2.1. Inconvénients de ces dispositifs

Tous ces dispositifs d'initiation requièrent de forts courants et de hauts voltages pour fonctionner (Tableau 3). L'électronique nécessaire pour produire la décharge électrique nécessite de volumineux condensateurs ce qui rend ces systèmes volumineux et très difficilement miniaturisables. Mais en contrepartie ces systèmes qui exigent des courants forts et des intensités élevées sont peu sensibles aux perturbations électriques parasites. En effet celles-ci ne sont pas capables d'initier la mise à feu de la charge, car leur puissance est très largement inférieure à celle qui est nécessaire pour faire fonctionner le système, ce qui garantit la sécurité de ce genre d'initiateur.

Type	Voltage (V)	Intensité (A)	Puissance (kW)	Références
Fil chaud	20	1-5	0,020-0,100	[55]
	1	2	0,002	[56]
EBW	500	200-500	100-250	[55]
	900	250	225	[45]
	2000	2000	4000	[56]
EFI	1500	2000-3000	3000-4500	[55]
	3000	3000	9000	[45]
	3500	3000	10500	[56]
	1300	3000	3900	[57]

Tableau 3 : Type d'initiateur avec le voltage et l'intensité nécessaire à leur fonctionnement

5.3. Initiation par les NSTEX

Comet *et al.*[30] ont mis au point des matériaux nanocomposites hybrides dans lesquels une nanothermite Al/WO_3 ou $\text{Al}/\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ est associée à un explosif secondaire (RDX) nanostructuré. Ces matériaux sous forme de poudres foisonnantes, sont capables de transiter de la déflagration à la détonation (TDD) en milieu semi-confiné. L'onde de détonation produite peut être accélérée puis transmise à une charge secondaire de pentrite. Ces matériaux énergétiques nanocomposites représentent une avancée majeure dans le domaine de l'amorçage de la détonation des explosifs secondaires. En effet, l'intégration de ces matériaux nouveaux dans les détonateurs ne nécessite pas de dispositif complexe, puisque leur capacité à transiter de la déflagration à la détonation est une propriété intrinsèque. Leur usage permettra de ne plus devoir recourir aux explosifs primaires ou à des systèmes qui génèrent la projection d'un paillet.

6. Transition de la Déflagration à la Détonation (TDD) d'un explosif

6.1. Généralités

L'étude de la transition de la déflagration à la détonation (TDD) remonte au début du 20^{ème} siècle mais elle ne s'est largement développée qu'à partir de la seconde guerre mondiale avec la mise au point et l'utilisation de nouveaux explosifs. L'apport d'énergie externe, sous

différentes formes : impact, friction, décharge électrostatique, échauffement, peut permettre l'initiation en détonation d'un explosif. Des régions spécifiques, se trouvant à l'intérieur de l'explosif, peuvent être à l'origine de l'initiation de celui-ci. Il s'agit d'hétérogénéités dans le matériau comme des cavités, des pores, des inclusions de bulles de gaz, des fissures ou encore des impuretés. Toutes ces hétérogénéités représentent des points faibles où l'énergie fournie par une sollicitation externe s'accumule et se dissipe sous forme thermique pouvant activer la réaction de l'explosif. Dans certains cas, l'explosif peut alors transiter en détonation.

6.2. Paramètres nécessaire à l'obtention d'une TDD

L'analyse de la littérature montre que pour induire une transition de la déflagration (combustion rapide) à la détonation d'un explosif, plusieurs paramètres jouent un rôle important[58], [59] :

- Propriétés intrinsèques de l'explosif
- Porosité, granulométrie et densité de chargement
- Confinement / pression
- Température
- Points chauds

6.2.1. Nature chimique de l'explosif

La nature chimique d'un explosif (Tableau 2) conditionne sa réponse à une sollicitation extérieure (choc, flamme, électricité statique, etc.). Un explosif primaire sera ainsi beaucoup plus sensible qu'un explosif secondaire. Un échantillon d'une dizaine de milligrammes d'azoture de plomb détone violemment dans la flamme d'un bec Bunsen. La flamme est soufflée par la violence de l'explosion. Dans les mêmes conditions expérimentales, l'hexogène qui est un explosif secondaire contenant quatre fois plus d'énergie que l'azoture de plomb, fond puis se consume lentement.

6.2.2. Porosité, granulométrie et densité de chargement

La porosité désigne l'espace vide contenu dans un matériau. Celle d'un explosif granulaire provient de l'espace entre les grains et des pores se trouvant à l'intérieur de ces derniers. Cette porosité (p) s'exprime comme le rapport entre le volume des vides (V_{pores}) et le volume total (V_{total}) du matériau considéré (Equation 1) :

$$p = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{total}}} \quad 1.$$

Dans les poudres d'explosifs de granulométrie nanométrique, l'espace interparticulaire représente la majeure partie de la porosité. La contribution des défauts internes des nanoparticules à la porosité globale devient négligeable. Autrement dit, la nanostructuration d'une poudre d'explosif nanostructuré, permet de définir la porosité à façon, dans une gamme allant de 20 à 97% de la DTM, ce qui n'est pas possible avec une poudre d'explosif microstructurée.

La porosité (P) peut être corrélée au pourcentage de la densité théorique maximale (% DTM) par l'équation 2 suivante :

$$P = 100 - \% DTM = 100 \times \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{DTM}}\right) \quad 2.$$

ρ est la masse volumique apparente de l'échantillon et ρ_{DTM} est la masse volumique théorique maximale de l'explosif.

La compression de la porosité, composée de cavités, de pores, de bulles de gaz ou de fissure par le passage d'une onde de choc dans l'explosif, entraîne une augmentation rapide de la température et génère des points chauds capables d'initier la détonation de l'explosif.

Les nanopoudres d'explosifs préparées par SFE sont avant tout des milieux très poreux. La densité de ces poudres foisonnantes est très faible (5 à 20% de la DTM). Cela s'explique par le fait que l'empilement des particules de petites tailles est gouverné par des forces de surface, plutôt que par des forces de volume. En d'autres termes, la nanostructuration limite les effets de la gravité sur ces milieux granulaires, qui ont une consistance beaucoup plus foisonnante (Figure 15).

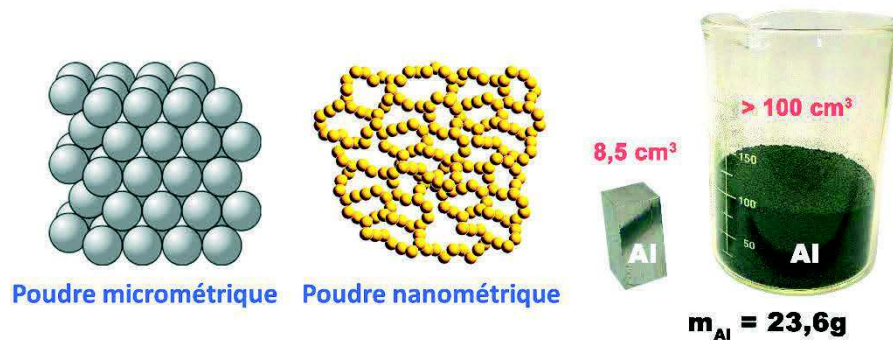


Figure 15 : Comparaison de la texture d'une poudre de granulométrie micrométrique avec celle d'une poudre de granulométrie nanométrique ; illustration de l'effet d'augmentation du volume produit par la division de la matière sous forme de nanopoudre (cas de l'aluminium)

La porosité de l'explosif joue un rôle fondamental dans le processus de TDD. La porosité augmente la perméabilité de l'explosif ce qui facilite la diffusion des gaz et la convection de la chaleur produite par la combustion, dans le matériau qui n'a pas encore réagi. Griffiths et Groocock[60] ont étudié l'effet de plusieurs paramètres sur la mise en détonation d'explosifs secondaires en examinant la propagation d'un front de combustion dans plusieurs explosifs poreux (RDX, HMX, PETN). Ils ont montré que la taille des particules composant l'explosif (sa granulométrie) ainsi que la densité de chargement influencent la perméabilité aux gaz qui influe elle-même sur la TDD. Selon ces auteurs, plus la densité de chargement augmente, plus la distance nécessaire pour atteindre la détonation est raccourcie.

Plusieurs valeurs limites sont mises en avant par les auteurs. Si la perméabilité aux gaz est trop grande ou, à l'inverse, si la densité de chargement trop importante, la TDD ne peut avoir lieu. Dans le premier cas, les gaz s'échappent trop facilement ce qui empêche la montée en pression nécessaire à la création d'un choc. Dans le deuxième cas, la trop forte compaction de l'explosif détruit la porosité et la perméabilité aux gaz ce qui conduit à l'arrêt de la combustion par étouffement. Griffiths et Groocock[60] étudient également l'effet apporté par le confinement des gaz dans le tube de test et montrent que dans un tube chargé d'explosif, dont l'extrémité a été bouchée, la distance de transition à la détonation est plus courte que dans un tube ouvert.

Le mécanisme de combustion par la diffusion des gaz chauds au travers de la porosité du matériau est appelé convection. Campbell a inséré des rondelles de néoprène à intervalles

réguliers dans un tube rempli de HMX pour étudier la combustion par convection. Il a montré que ce phénomène ne joue un rôle qu'au début de la combustion[61].

Luebcke *et al.*[62] ont réalisé eux aussi des expérimentations sur l'effet de la convection des gaz chauds en avant du front de flamme sur le mécanisme de TDD. Pour cela ils ont inséré un disque en acier d'environ 1 mm d'épaisseur dans un tube chargé de pentrite (compactée à 65 % de la TMD), à l'endroit où la TDD est attendue. Leur hypothèse était qu'en stoppant le mécanisme de convection des gaz, la transition en détonation de l'explosif ne se produirait pas. En réalité, ils ont observé que la TDD avait lieu quelques millimètres après le disque d'acier, alors qu'en plaçant le même disque juste quelques millimètres après le point d'allumage de la colonne d'explosif, la combustion s'arrêtait. Ils en ont déduit que la combustion par convection ne gouvernait pas la TDD, mais comme Campbell l'observe également, qu'elle ne participe que pendant la phase initiale à l'augmentation de pression conduisant à la création d'un « piston » de matière compactée provoquant l'onde de choc à l'origine de la TDD.

6.2.3. Confinement / pression

Le confinement de l'explosif joue lui aussi un rôle important dans la transition de la déflagration à la détonation (TDD). En effet le confinement de l'explosif dans son logement amène à une augmentation de la pression au sein du matériau et crée une onde de compression. L'onde de compression influe à son tour sur le front de flamme. Cette augmentation de pression provoque une diminution de la porosité par compaction de la matière en aval du front de flamme et empêche progressivement l'infiltration des gaz chauds. Cela va participer à la formation d'un « piston » dans l'explosif n'ayant pas encore réagi[61]. Si cette montée en pression est suffisamment rapide, cela conduit à la formation d'une onde de choc, laquelle entraîne finalement le régime de détonation[63].

Campbell montre que la résistance à l'écoulement des gaz à travers les interstices de l'explosif provoque une augmentation de la pression qui conduit à l'accélération de la vitesse de combustion[61]. Andreev [64] et Korotkov *et al.*[65], ont également montré que l'augmentation de la pression jusqu'à une pression critique, fait pénétrer les gaz chauds issus

de la combustion en aval du front de flamme dans la matière n'ayant pas encore réagi et que le préchauffage qui en résulte a pour effet d'augmenter la vitesse de combustion.

La géométrie du système utilisé pour confiner une charge joue un rôle déterminant. En effet, le diamètre d'une charge a une influence directe sur sa capacité à transiter de la déflagration à la détonation. Le diamètre d'une charge doit toujours être supérieur au diamètre critique² de l'explosif, faute de quoi la dissipation de l'énergie par les effets de bords est telle qu'elle stoppe la propagation de la réaction[66], [67], [68]. Le confinement doit également posséder une résistance mécanique suffisante[63], [69], [70], [62] pour supporter la montée rapide en pression nécessaire à l'établissement des mécanismes assurant la transition de la déflagration à la détonation.

6.2.4. Température

La température de la charge d'explosif joue également un rôle important dans la TDD. Elle augmente la sensibilité des matériaux énergétiques en réduisant les délais d'initiation, en diminuant le diamètre nécessaire pour obtenir une détonation et en raccourcissant les distances de transition par rapport aux valeurs obtenues à température ambiante[58], [71].

Les premiers travaux sur la sensibilité des explosifs à des températures élevées, ont été effectués par Urizar mais n'ont pas été publiés[71]. Urizar a étudié la sensibilité au choc du RDX, du HMX et de la PETN à l'aide d'un outil d'impact et a observé une diminution de moitié de la longueur de transition à la détonation pour le RDX entre la température ambiante (27 cm à 20°C) et la température de 160°C (15 cm). Un comportement similaire a été observé pour le HMX et la PETN. Il a également noté que la violence de l'explosion augmentait avec l'élévation de la température.

Hollenberg a mesuré la vitesse de détonation de barreaux d'hexolite (60% de RDX et 40% de TNT) dans une plage de température comprise entre 77K (-196°C) et 338K (65°C). Il a noté que la vitesse de détonation décroissait lorsque la température de la charge augmentait. Il a expliqué ce phénomène par la dilatation de la charge d'explosif sous l'effet de la température, qui a pour effet de faire diminuer sa masse volumique[72].

² Voir Glossaire

Pi *et al.*[73] ont étudié l'effet de la température sur l'initiation aux chocs du CL-20 dans une composition C-1 (94% de CL-20 et 6% de liant). Ils ont montré que la composition C-1 devenait de plus en plus sensible lorsque la température augmentait de 20°C à 95°C. Pour expliquer cet effet Pi *et al.* suggèrent que l'augmentation du volume de la charge et du nombre de défauts, conduit à la multiplication du nombre de points chauds, ce qui peut entraîner la transition en détonation de l'explosif sous l'effet de la compression produite par le choc.

Badners et Leiber montrent que le diamètre critique d'un explosif (nitrométhane) diminue d'autant plus que la température augmente. Il passe ainsi de 15 mm à -20°C à seulement 8 mm à 80°C[67].

La sensibilité aux chocs d'une charge chauffée est significativement supérieure à celle de cette même charge testée à température ambiante. Cet accroissement de la sensibilité aux chocs est principalement attribué à deux effets: (i) l'augmentation du nombre et de la taille des points chauds, qui sont formés par la compression des charges sous le choc, dans la matière qui est simultanément dilatée par l'élévation de la température et (ii) l'augmentation du taux de croissance de ces points chauds dans les particules d'explosif environnantes préchauffées par les gaz chauds produits par la combustion[74].

Dans le cas du HMX, on observe un changement de phase qui passe de sa forme β à sa forme δ lorsque la température augmente dès 170°C. Ce changement de phase s'accompagne d'une diminution de sa masse volumique de 1,9 g/cm³ à 1,8 g/cm³[12]. Ce changement de masse volumique crée des contraintes dans l'explosif, ce qui augmente sa porosité. Ces défauts constituent des sites potentiels d'apparition de points chauds.

6.2.5. Points chauds

Dans leurs publications, Field *et al.* ont décrit les réponses d'un explosif vis-à-vis d'un stress ou d'un choc et, plus particulièrement, la formation de points chauds qui peuvent conduire à la détonation de l'explosif[75], [76]. Les points chauds sont des zones d'hétérogénéités à l'intérieur de la matière explosive. Il s'agit principalement de cavités formées par l'inclusion de bulles de gaz, de pores de la matière, de fissures, d'impuretés ou de résidus se trouvant piégés lors de la fabrication du matériau. Lors d'une sollicitation mécanique (frottement, onde de choc) l'énergie mécanique apportée au matériau se transforme en énergie thermique par

augmentation de la température dans ces zones spécifiques. Les mécanismes principaux conduisant à la formation de points chauds sont:

- la compression adiabatique de bulles de gaz piégées[77], [78],
- l'effondrement de la cavité[79], [80],
- le frottement entre les particules ou les surfaces [81],
- le cisaillement adiabatique localisé du matériau,
- la déformation plastique du matériau,
- la décharge électrostatique[82],
- l'échauffement localisé produit par un laser.

Il a été montré par Balzer *et al.* que les poudres de granulométrie très fine ($< 1 \mu\text{m}$) sont moins sujettes à la formation de points chauds que celles de granulométrie plus grossière (10-500 μm)[83]. Bowden *et al.* ont suggéré que la taille critique des points chauds est de l'ordre de 0,1 à 10 μm , qu'ils doivent avoir une durée critique de 10^{-5} à 10^{-3} s et des températures supérieures à 700 K[76], [83], [84] pour pouvoir se former et engendrer une mise en détonation de l'explosif. Mais une transition directe en détonation peut également être obtenue, sans passer par la création de points chauds au sein de l'explosif, par le passage d'une onde de choc puissante produite par la détonation d'un explosif primaire[85].

7. Les thermites

7.1. Généralités

Les thermites sont préparées par mélange physique de poudre de granulométries micrométriques, d'un métal réducteur et d'un comburant oxygéné, oxyde ou sel métallique[86]. Le métal réducteur est principalement de l'aluminium mais Fischer et Grubelich [87] recensent plusieurs autres réducteurs possible comme le titane (Ti), le bore (B), le magnésium (Mg). Elles ont été imaginées par le chimiste russe Nikolai Beketov et développées par le chimiste allemand Johannes Hans Wilhelm Goldschmidt en 1893. Ce dernier a également donné leur nom actuel à ces compositions et breveté en 1897 leur usage pour le soudage de pièces métalliques comme les rails de chemins de fer[88]. Les usages des

thermites micrométriques sont assez limités, et consistent principalement à utiliser l'importante quantité de chaleur produite par la réaction d'aluminothermie pour faire fondre ou pour enflammer des objets. Elles sont utilisées pour souder les rails de chemins de fer (1), pour découper des structures métalliques (2) ou pour produire des effets incendiaires (3) (Figure 16). Les réactions d'aluminothermie peuvent également servir en métallurgie pour réduire certains oxydes métallique coûteux afin d'en extraire le métal[89], [90].



Figure 16 : 1) Utilisation d'un mélange thermite ($\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) pour le soudage des rails ; 2) Utilisation d'une torche à la thermite pour la découpe d'éléments métalliques ; 3) Grenade à la thermite pour destruction de matériel

L'allumage de ces mélanges aluminothermiques micrométriques est extrêmement difficile à réaliser à l'aide d'une simple flamme ; un ruban de magnésium, auquel est parfois associée une composition d'allumage à base de peroxyde de baryum (BaO_2) et d'aluminium, est nécessaire[91]. En effet la « grande » taille des particules qui composent la thermite la rendent peu sensible aux différentes formes de sollicitations : flamme, impact, frottement et décharge électrostatique.

Il aura fallu attendre que l'aluminium, utilisé dans ces compositions, fût fabriqué en grande quantité sous forme de nanoparticules stables pour qu'une nouvelle forme de thermite vît le jour : la nanothermite. Celle-ci est composée des mêmes constituants que sa grande sœur la thermite, c'est-à-dire d'aluminium et d'un oxyde métallique, à la différence que ces corps sont composés de particules de tailles submicrométriques ($\leq 1 \mu\text{m}$). En raison de la taille réduite des particules qui les composent, les nanothermites sont plus faciles à enflammer mais sont aussi plus sensibles que les thermites classiques aux différentes formes de sollicitations. Les

nanothermites réagissent de façon franche et brutale ; leur comportement s'apparente plus à celui des explosifs primaires qu'à celui de compositions pyrotechniques combustibles.

La littérature rapporte de nombreux exemples de compositions aluminothermiques nanostructurées combustibles préparées à partir d'oxydes métalliques. Les principaux oxydes métalliques utilisés pour préparer les nanothermites sont : l'oxyde ferrique (Fe_2O_3), l'oxyde de nickel (NiO), l'oxyde cuivrique (CuO), le dioxyde de manganèse (MnO_2), les trioxydes de tungstène (WO_3) et de molybdène (MoO_3), les oxydes de bismuth (Bi_2O_3) et de chrome (Cr_2O_3) et le dioxyde d'étain (SnO_2)[92][93][94][95]–[99].

Les sels métalliques oxygénés sont utilisés de plus en plus fréquemment comme oxydants dans les compositions aluminothermiques nanostructurées, parce qu'ils permettent d'atteindre des performances supérieures à celles des compositions à base d'oxydes. Les permanganates (MnO_4^-)[100], les perchlorates (ClO_4^-)[101], [102], les iodates et periodates (IO_4^-)[103], les sulfates (SO_4^{2-})[104], les peroxodisulfates ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)[105], les peroxydes (O_2^{2-})[86], et même les phosphates (PO_4^{3-})[106], [107] ont été utilisés à cette fin. Les thermites les plus étudiées sont les compositions aluminothermiques, dans lesquelles l'aluminium est utilisé comme fuel. On trouve également des thermites à base de bore[108]–[110], de phosphore[111], [112], de titane[113],[114], de magnésium[115], [116] ou de zirconium[117].

Les sulfates métalliques sont des substances très communes, d'utilisation très fréquente dans la vie quotidienne. On retrouve ainsi le sulfate de sodium dans les lessives en poudre dont il est le principal constituant. Le sulfate de calcium, plus connu sous le nom de plâtre, compose ou revêt la plupart des cloisons de nos habitations. Le sulfate de cuivre est le principe actif de la « bouillie bordelaise », produit phytosanitaire utilisé comme fongicide et antibactérien en horticulture. D'autre part, l'anion sulfate n'est pas une substance toxique. En effet il constitue même une source importante de soufre pour l'organisme, qui est un élément impliqué dans de nombreux mécanismes biologiques du corps humain. La plupart des eaux minérales contiennent d'ailleurs des anions sulfates, à des concentrations pouvant atteindre 1,5 g/L.

Les compositions à base de sulfate métalliques et de poudre d'aluminium nanométrique (100 nm), utilisée comme fuel, possèdent des chaleurs de réaction comparables à celle d'explosifs militaires puissants comme le TNT ou le RDX (4 – 6 kJ/g) ainsi que des vitesses de combustion très élevées (200 – 840 m/s). Ces nouveaux matériaux énergétiques se caractérisent par une grande insensibilité au frottement (Tableau 4), ce qui permet de les préparer et de les manipuler sans danger et en quantités importantes. Ces substances explosives présentent le triple avantage d'être à la fois très réactives, non-toxiques et particulièrement sûres à mettre en œuvre. Leurs performances dépendent du métal et du nombre de molécules d'eau de constitution associées à l'anion sulfate.

	Choc (J)	Friction (N)	DES (mJ)	Réf.
Limites inf. pour le transport	> 2	> 80	> 156	[92]
Bi₂(SO₄)	> 49,6	168	6,1	[104]
Bi₂O₃	> 49,6	< 5	< 0,14	[118]
Ca(SO₄)•2H₂O	25,1	> 360	20,4	[104]
Cu(SO₄)•5H₂O	7,5	> 360	61,6	[104]
CuO	> 80	> 360	56	[119]
WO₃	49,6	168	0,14	[120]
MnO₂	31,9	< 5	1	[92]

Tableau 4 : Seuils de sensibilité de nanothermites : sulfates/nano-Al et de nanothermites à base d'oxyde métalliques/nano-Al

Dans les réactions métallothermiques le métal et l'oxyde réagissent de manière extrêmement exothermique pour former le métal et l'oxyde les plus stables (Equation 3.)



M représente le métal réducteur (généralement de l'aluminium), M'O_x l'oxyde métallique qui est l'oxydant, MO_x l'oxyde formé par la réaction, M' le métal ou le métalloïde produit par la réaction et ΔH la chaleur dégagée par la combustion.

L'usage de poudres de granulométrie submicrométrique ou nanométrique pour préparer les thermites renforce considérablement leur réactivité par la conjonction de plusieurs effets :

- La réduction du volume moyen élémentaire de composition dans lesquels la stœchiométrie de la réaction métallothermique est respectée,
- L'amélioration du contact interfacial entre les particules, par le fait de leur aire spécifique plus élevée,
- La formation d'un important volume poreux interparticulaire, favorisant la propagation de la combustion par des mécanismes convectifs,
- L'apparition de phénomènes spécifiques, comme l'explosion de la structure cœur/coquille des nanoparticules d'aluminium.

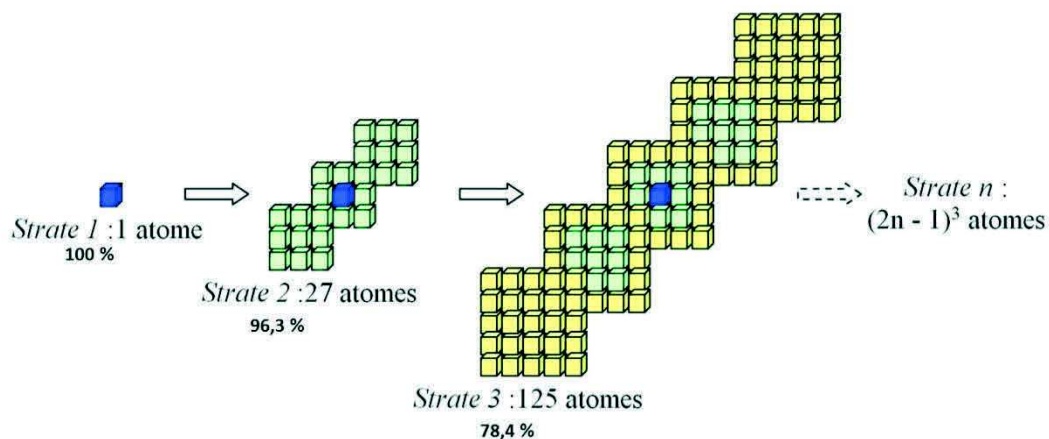


Figure 17: Illustration schématique de la diminution de la proportion d'atomes de surface observée en augmentant la taille des particules

A l'état de poudres foisonnantes, les nanothermites brûlent bien plus rapidement que celles qui sont composées de poudres de granulométrie micrométrique. La vitesse de propagation du front de flamme dans un mélange Al/MoO₃ est multipliée par mille (la vitesse passe de 1 à 1000 m/s) lorsque ce dernier est préparé avec des poudres nanostructurées[93]. Bien que la combustion des nanothermites soit très vive, elle ne libère souvent qu'une quantité limitée de gaz (vapeurs métalliques) qui se condensent ensuite très rapidement. Pour accroître la réactivité des nanothermites, il est nécessaire d'augmenter la génération de gaz, soit en utilisant des oxydants gazéifiables[86], soit en incorporant des substances organiques dont la thermolyse libère une proportion importante d'espèces gazeuses. L'usage d'explosifs secondaires à cette fin, permet à la fois d'apporter du gaz et de l'énergie à la nanothermite.

L'adjonction d'explosif comme le RDX, le PETN, le HMX ou le TNT sous forme de nanopoudres donne des nanomatériaux énergétiques hybrides de nouvelle génération appelés **NSTEX** (**N**ano **S**tructured **T**hermites and **E**Xplosives).

7.2. L'explosion des nanoparticules d'aluminium (MDM)

Les nanoparticules d'aluminium sont formées d'un cœur d'aluminium cristallisé recouvert d'une couche d'alumine amorphe, qui protège le métal sous-jacent de l'oxydation à condition qu'elle ait une épaisseur suffisante ($E > 3$ nm). L'échauffement rapide d'une nanoparticule d'aluminium ($T^\circ > 10^6$ K/s) provoque la fusion de son cœur métallique. La dilatation qui s'ensuit (+ 6%) provoque une augmentation de la pression interne (1 à 3 GPa), qui crée des contraintes mécaniques dans le manteau d'alumine. Lorsque les contraintes produites par ce phénomène dépassent la résistance du manteau d'alumine, celui-ci se fissure puis éclate par spallation³. Après l'éclatement, la pression régnant au sein de la goutte d'aluminium reste la même tandis que celle qui s'exerce à sa surface s'effondre à 10 MPa. Cette différence de pression crée une onde de détente qui se propage au centre de la particule en induisant une pression de traction (3 – 8 GPa). Le dépassement de la limite de cavitation⁴ de la gouttelette d'aluminium provoque son éclatement brutal et sa dispersion sous forme de grappes de gouttelettes d'aluminium fondues dans toutes les directions de l'espace animées d'une vitesse se situant entre 100 et 250 m/s[93], [121]–[124].

A l'inverse, l'usage de particules de granulométrie micrométrique ou l'application d'un chauffage lent ($< 10^6$ K/s), provoque la fissuration du manteau d'alumine, à l'endroit le plus faible (près de défauts) avant que le cœur d'aluminium n'ait eu le temps de fondre. La pression dans l'aluminium, ayant commencé à fondre, diminue lentement, ce qui a pour conséquence l'épanchement lent de l'aluminium au travers des fissures du manteau d'alumine. Au contact de l'atmosphère ou d'autres gaz réactifs, l'aluminium s'oxyde et se recouvre d'une couche d'alumine, après quoi l'oxydation se poursuit par le mécanisme traditionnel de diffusion des espèces à travers l'oxyde formé[121], [122].

³ Voir glossaire

⁴ Voir glossaire

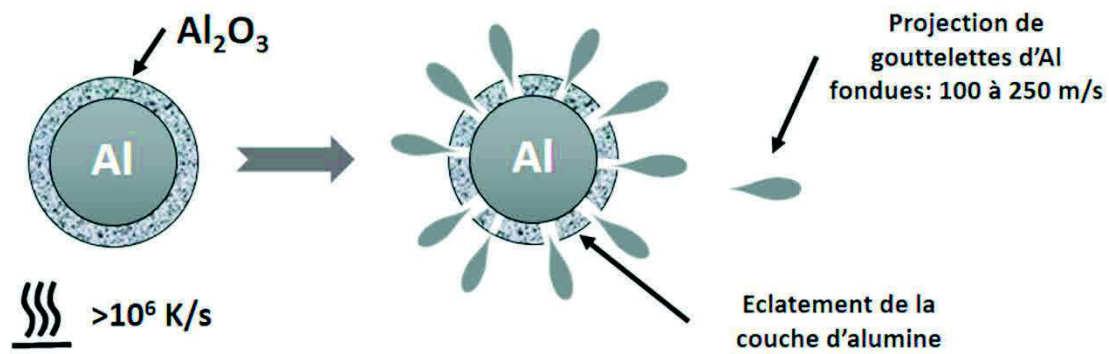


Figure 18 : Mécanisme d'éclatement d'une particule d'aluminium (MDM de Levitas)

7.3. Ratio massique d'équivalence (ϕ)

La composition des mélanges aluminothermiques nanostructurés influe fortement sur leurs performances. Celles-ci atteignent leur maximum pour un excès d'aluminium par rapport à la stœchiométrie donnée par la réaction d'aluminothermie idéale : $2x \text{ Al} + 3 \text{ MO}_x \rightarrow x \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3\text{M} + \Delta H$. Une nanothermite qui est préparée en mélangeant 10% en masse d'aluminium avec 90% en masse de MoO_3 réagit avec difficulté ; la combustion ne s'auto-propage pas et s'éteint rapidement[125]. C'est pourquoi Granier *et al.* ont introduit une valeur unique qui permet de caractériser la composition du mélange oxydoréducteur. Cette valeur est le ratio massique d'équivalence ϕ (Equation 4)[126].

$$\phi = \frac{(\text{Fuel/Comburant})_{\text{EXP}}}{(\text{Fuel/Comburant})_{\text{ST}}} \quad 4.$$

Dans cette formule, le numérateur est égal au rapport des masses pesées expérimentalement (EXP) et le dénominateur au rapport des masses correspondant aux proportions stœchiométriques (ST) de la réaction de combustion considérée. La masse de fuel pesée doit être définie en tenant compte de la fraction d'oxyde que renferme la nanopoudre. Dans le cas de l'aluminium, la proportion massique d'aluminium varie le plus souvent entre 50 et 85%, selon la taille moyenne des nanoparticules d'aluminium.

Les performances des nanothermites, telles que la chaleur d'explosion ou la vitesse de propagation du front de flamme, atteignent leur optimum lorsque la valeur du ratio d'équivalence se situe entre 1 et 2[95], [96], [125]–[127]. La valeur du ratio ϕ dépend de la nature chimique de la composition métallothermique et des conditions dans lesquelles sont réalisées les expériences de combustion. Le ratio d'équivalence utilisé durant cette thèse pour préparer la composition WO_3/Al , qui a été la nanothermite la plus fréquemment utilisée pour formuler les NSTEX, est égal à 1,4[96], ce qui représente un excès d'aluminium de 40%.

7.4. Compaction / Vitesse

L'influence de la porosité des nanothermites sur la vitesse de propagation du front de flamme est un phénomène bien connu. Pantoya et Granier ont étudié le comportement de composites énergétiques à base d'aluminium et de trioxyde de molybdène (MoO_3) en fonction de la taille des particules d'aluminium, du ratio massique d'équivalence (ϕ) et de la densité apparente[126]. Ils ont pour cela réalisé des pellets de composite énergétique avec de l'aluminium nanométrique ou micrométrique, avec un ratio d'équivalence $\phi = 1,2$ pour chaque composition, compactés à différentes pressions afin d'obtenir une densité apparente s'échelonnant de 6,5% à 73% de la densité théorique maximale (DTM). Au fur et à mesure que la densité des pellets préparés avec de l'aluminium micrométrique augmente, le volume d'air dans les espaces interstitiels diminue. L'élimination de l'air dans les pellets augmente la diffusivité thermique de ces derniers. La compaction a pour effet d'augmenter la vitesse de combustion des composites à base de micro-aluminium ce qui montre que la propagation s'effectue par conduction de la chaleur. À l'inverse, la compression des composites à base d'aluminium nanométrique abaisse considérablement la vitesse de déplacement du front de flamme dans ces matériaux, ce qui signifie que le mécanisme de propagation s'effectue plutôt par des processus convectifs. Weismiller *et al.* démontrent le même phénomène pour des thermites Al/CuO [128].

La compaction des compositions aluminothermiques nanostructurées défavorise la naissance et le développement du MDM. En premier lieu, une nanothermite comprimée conduit et diffuse plus facilement la chaleur que lorsqu'elle est sous forme de poudre libre. Pour cette raison il est difficile, voire impossible, de l'échauffer assez rapidement pour que le MDM

puisse s'activer. Par ailleurs la diminution de l'espace qui sépare les nano-particules d'aluminium de leur environnement au sein de la nanothermite ralentit la propagation gouvernée par le MDM (explosion/projection/réaction/explosion/etc.), en multipliant les étapes nécessaires pour franchir une même distance.

Dans les poudres libres, dont la densité s'échelonne de 5 à 20% de la DTM, la convection joue un rôle dominant dans la propagation du front de flamme. Des vitesses de réaction pouvant atteindre 1000 m/s ont été rapportées dans la littérature pour des poudres foisonnantes composées d'aluminium et de trioxyde de molybdène (MoO_3)[95]. La vitesse de réaction maximale rapportée pour des pellets de cette même nanothermite (Al/MoO_3), pressés à haute densité (38% de la DTM), est significativement plus faible, de l'ordre de 10 m/s[126]. La différence entre ces deux vitesses de propagation peut être attribuée à la convection des gaz chauds produits par la réaction de combustion qui diffusent plus facilement dans les poudres libres en aval du front de combustion. Ce processus de diffusion de gaz chaud se fait plus difficilement et de façon plus limitée dans la matière compactée (matériaux à haute densité) [95], [126]. En d'autres termes, la propagation de la combustion par des mécanismes convectifs est grandement facilitée dans le milieu ultraporeux qu'offrent les nanothermites à l'état de poudres foisonnantes.

8. Technique d'évaporation flash de spray (SFE)

Le procédé d'évaporation flash de spray (Spray Flash Evaporation ou SFE) est une technique de production de nanoparticules mise au point au laboratoire NS3E de l'ISL[5], [3]. C'est une technique prometteuse dans le domaine de la fabrication en grande quantité de particules ultrafines. La technique du SFE (Figure 19) repose sur la cristallisation ultrarapide d'un composé, induit par l'évaporation flash du solvant dans lequel ce composé est initialement dissous. Cette évaporation flash est obtenue par brumisation de la solution sous pression dans une chambre d'atomisation maintenue sous pression réduite au travers d'une buse chauffée. La chute de pression provoque l'évaporation flash du solvant et la cristallisation quasi-instantanée du composé sous forme de particules nanométriques ou sub-microniques.[6]

La production des nanoparticules d'explosifs nécessaires à la formulation des NSTEX préparés au cours de cette thèse débute par la dissolution de la matière brute (l'explosif) dans un solvant. L'acétone a été utilisé à cette fin, parce qu'il possède une température d'ébullition peu élevée (56°C) et que les explosifs utilisés (RDX, HMX, CL-20, TNT) y sont relativement solubles (à 20°C : RDX 6,8g ; CL-20 entre 94 et 109g ; TNT 109g pour 100g d'acétone[2] ; à 25°C : HMX 2,8g ; RDX 8,2g pour 100g d'acétone [129]). La solution est placée dans le réservoir B2 (le réservoir B1 servant de réserve à solvant pour le rinçage) qui est pressurisé à 40 bars par de l'azote. La solution est ensuite brumisée, au travers d'une buse à cône creux D1 chauffée ($T^{\circ} > 150^{\circ}\text{C}$), dans une chambre d'atomisation R1 maintenue à basse pression (5 mbar). La température de chauffage de la buse est contrôlée par un régulateur Proportionnel-Intégral-Dérivé (PID), ce qui permet de maintenir une température de chauffage constante au cours du temps. La poudre d'explosif ainsi obtenue est récupérée par un jeu de cyclones ou de filtres C1 et C2 montés en parallèle pour permettre un fonctionnement en continu de l'installation de production.

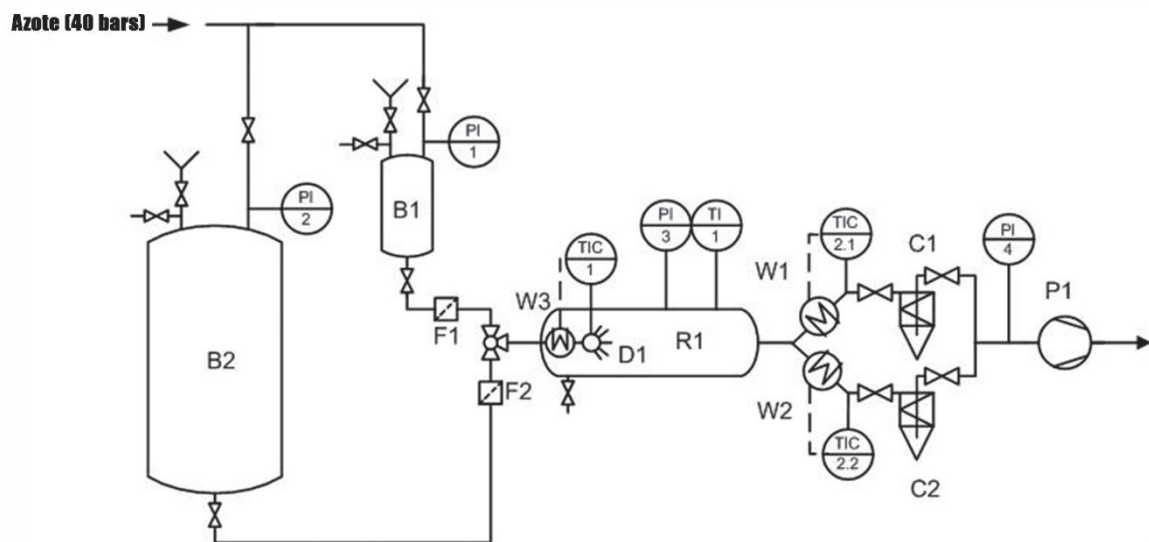


Figure 19 : Schéma fonctionnel du SFE

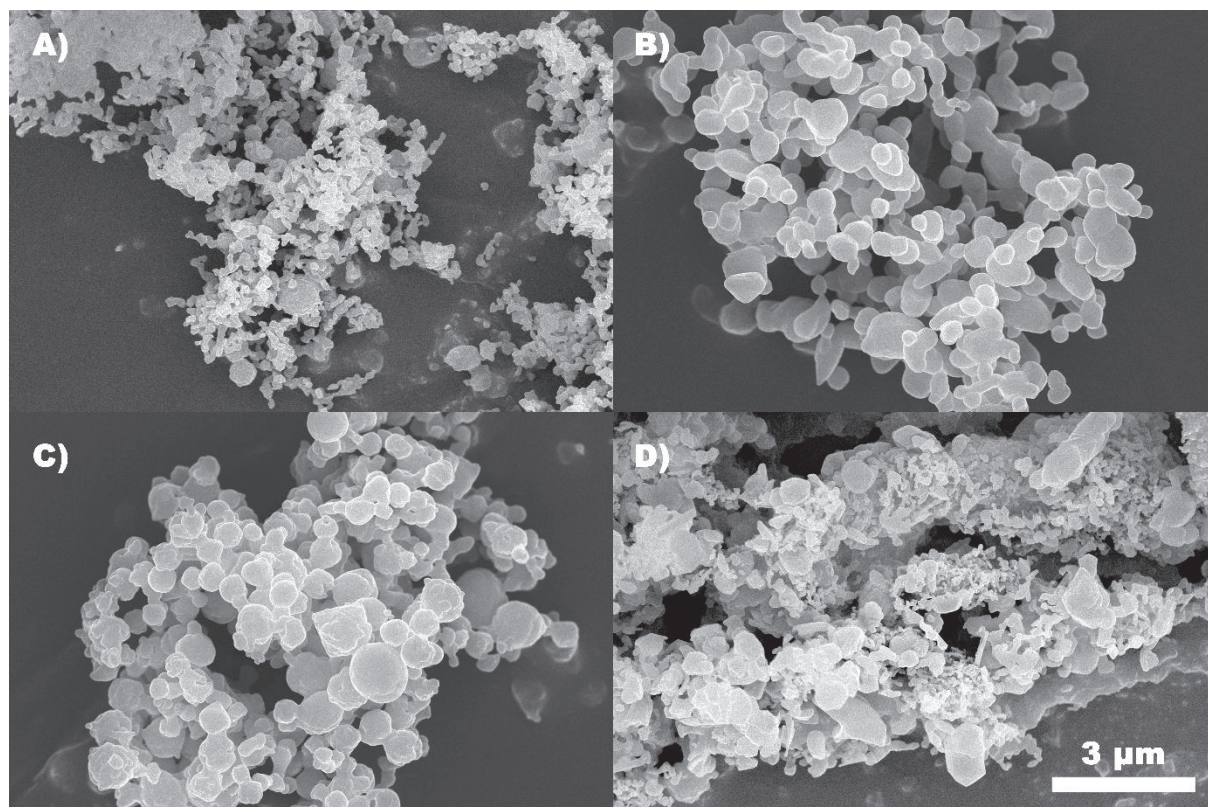


Figure 20 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de divers explosifs secondaires obtenus par le procédé SFE ; A) HMX, B) RDX, C) CL-20, D) TNT

9. Amorçage en détonation d'un explosif secondaire par une nanothermite

Comme cela a été précisé dans la partie traitant des explosifs, un explosif secondaire comme l'hexogène ou la pentrite ne détone que s'il est soumis à l'onde de choc produite par un explosif secondaire. Comet *et al.* sont les premiers à avoir proposé l'idée de combiner une nanothermite avec un explosif secondaire pour augmenter la quantité de gaz produit par la combustion d'une nanothermite afin de renforcer la réactivité des nanothermites[130]. Thiruvengadathan *et al.* [131] ont été les premiers à avoir utilisé des nanothermites pour amorcer la détonation d'explosifs secondaires dans des mélanges (nanothermite/explosif secondaire). Ils ont étudié les caractéristiques de combustion de nanothermites aluminium-oxyde de cuivre (CuO) additionnées d'explosifs secondaires comme le RDX, le CL-20 et le nitrate d'ammonium. L'oxyde de cuivre utilisé dans ces compositions est formé de nanoparticules ayant une forme sphérique ou en bâtonnets. L'aluminium nanométrique a une granulométrie moyenne de 80 nm, les nanoparticules d'aluminium étant recouvertes d'une

couche d'alumine de 2,2 nm d'épaisseur. Ils ont réalisé des tests en bombe manométrique pour mesurer la pression maximum ($P_{\max}$) et le taux de pressurisation produits par la combustion de ces matériaux énergétiques. Pour montrer que leurs matériaux nanocomposites qu'ils avaient préparés pouvaient détoner, ils ont réalisé des tests d'indentation sur une plaque témoin en plomb. Ils sont ainsi parvenus à perforer la plaque métallique mais en confinant très fortement leur matériaux nanocomposites dans des capsules en aluminium ou en acier.

Z. Qiao *et al.*[132] ont préparé un composite énergétique en enrobant des particules micrométriques de RDX par une nanothermite aluminium-oxyde de fer ($\text{Al}/\text{Fe}_2\text{O}_3$). Les particules de RDX sont préalablement recouvertes d'estane (il s'agit d'un polyuréthane thermoplastique) pour favoriser l'adhésion de la nanothermite sur la surface. La nanothermite est dispersée en milieu liquide puis les particules de RDX recouvertes d'estane sont ajoutées, l'ensemble étant finalement mélangé par agitation ultrasonore. Les auteurs ont réalisé différents tests sur ces matériaux énergétiques : combustion, mesures de distance de transition de la déflagration à la détonation, détermination de seuils de sensibilités. Les résultats obtenus par les auteurs montrent que le phénomène observé semble être une déflagration plutôt qu'une détonation. De plus la distance de transition à la détonation est relativement longue malgré une quantité de matière testée importante et un confinement en acier. On peut donc en déduire que la taille des particules d'explosif joue un rôle important sur la mise en détonation de telles compositions énergétiques.

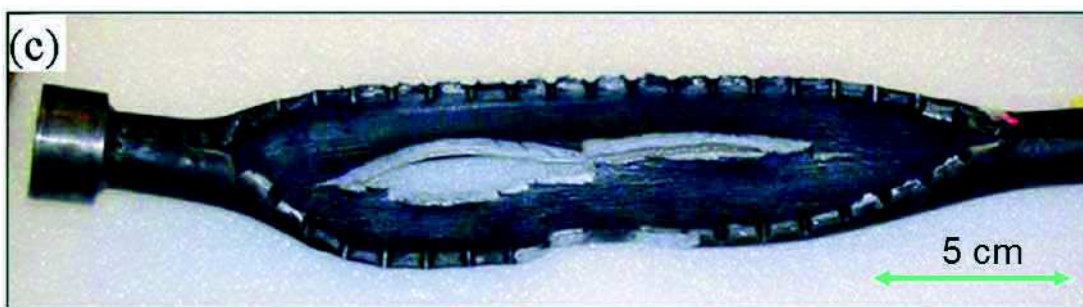


Figure 21 : Tube en acier de diamètre intérieur 8 mm, d'épaisseur 5 mm et de longueur 300 mm servant à la mesure de la TDD[132]

Glavier *et al.*[53] ont intégré des nanothermites et du RDX dans un dispositif compliqué, dont la finalité est de projeter un paillet sur un explosif secondaire, afin de tenter d'initier la détonation de ce dernier. Leur dispositif consiste à utiliser un pyroMEMS[133], [134] composé

d'un empilement de couche d'Al et de CuO pour allumer un pellet de nanothermite (Al/CuO à 27% de la DTM ou Al/Bi₂O₃ à 34% de la DTM) dont la réaction active la combustion d'une charge de RDX compactée. Les gaz produits par la combustion du RDX font augmenter la pression dans la chambre de combustion, qui est fermée par une membrane d'acier inoxydable de 1 mm d'épaisseur. Sous l'effet de l'augmentation brusque de la pression, la membrane d'acier est sectionnée et se transforme en un paillet métallique (40 mg) qui est propulsé dans le « canon » du dispositif (à une vitesse de 665 à 1083 m/s) avant d'entrer en collision avec une charge d'explosif secondaire (RDX).

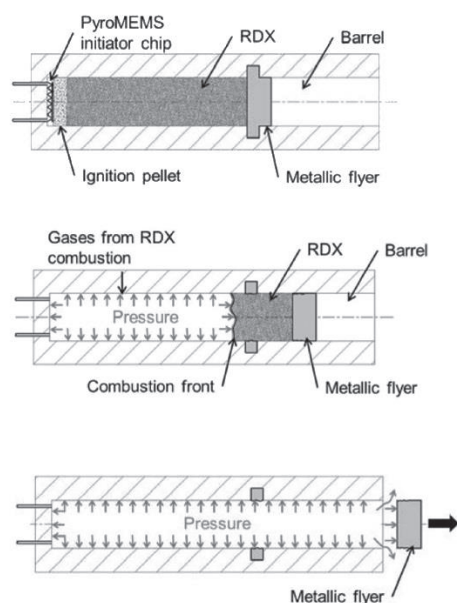


Figure 22 : Représentation schématique d'un détonateur mis au point par Glavier *et al.*[53]

Dans les recherches de Thiruvengadathan *et al.* et de Qiao *et al.* la nanothermite et l'explosif sont mélangés pour former un composite énergétique capable de transiter avec plus ou moins de facilité en détonation. En revanche, dans les travaux de Glavier *et al.* la nanothermite sert seulement de « briquet » pour allumer la charge de RDX, dont la combustion génère des gaz qui propulsent un paillet métallique servant à activer la réaction de la charge principale de RDX.

10. Perspectives

Le but de cette thèse est de mettre au point des nanomatériaux hybrides dont les performances atteignent ou dépassent celles des explosifs primaires à base de plomb, qui sont utilisés à ce jour dans la plupart des détonateurs commercialisés dans le monde. Les explosifs primaires à base de plomb, ou les sels de plomb nécessaires à la préparation de ces derniers, figurent sur la liste des substances extrêmement préoccupantes (SVHC), qui risquent d'être, à court terme, soumises à autorisation, voire carrément interdites par le règlement européen REACH[135]. Les nanomatériaux hybrides détonants décrits dans cette thèse (NSTEX), peuvent être préparés à partir de produits chimiques beaucoup plus sûrs d'un point de vue toxicologique que ceux qui sont actuellement employés dans les systèmes pyrotechniques d'amorçage. Ces nouveaux matériaux offrent en outre une meilleure sécurité d'utilisation, puisque leurs seuils de sensibilité, notamment au frottement et à la décharge électrostatique, sont plus élevés que ceux des explosifs primaires.

11. Références bibliographiques du chapitre

- [1] <http://www.developpement-durable.gouv.fr/reglementation-reach>, *La réglementation REACH*.
- [2] B. Risse, "Continuous crystallization of ultra-fine energetic particles by the Flash-Evaporation Process," 2012.
- [3] D. Spitzer, V. Pichot, F. Pessina, F. Schnell, M. Klaumünzer, and L. Blas, "Continuous and reactive nanocrystallization: New concepts and processes for dual-use advances," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 20, no. 4, pp. 339–345, Apr. 2017.
- [4] D. Spitzer, B. Risse, F. Schnell, V. Pichot, M. Klaumünzer, and M. R. Schaefer, "Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications," *Sci. Rep.*, vol. 4, Oct. 2014.
- [5] B. Risse *et al.*, "Continuous formation of submicron energetic particles by the flash-evaporation technique," *Chem. Eng. J.*, vol. 203, no. 0, pp. 158 – 165, 2012.
- [6] F. Pessina, F. Schnell, and D. Spitzer, "Tunable continuous production of RDX from microns to nanoscale using polymeric additives," *Chem. Eng. J.*, vol. 291, pp. 12–19, May 2016.
- [7] S. Singh, "A note on the Fragmentation of Conical 'Liners' and its Relation to the Theory of 'Shaped-Charge'-II," *Indian Natl. Sci. Acad. J.*, vol. 2, no. 2, 1955.
- [8] F. Volk and F. Schedlbauer, "Analysis of Post Detonation Products of Different Explosive Charges," *Propellants Explos. Pyrotech.*, no. 24, pp. 182–188, 1999.

- [9] S. Bastea, K. R. Glaesemann, and L. E. Fried, "Equation of state for high explosives detonation products with explicit polar and ionic species," Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA, 2006.
- [10] B. Khasainov, M. Comet, B. Veyssiere, and D. Spitzer, "On the Mechanism of Efficiency of Lead Azide," *Propellants Explos. Pyrotech.*, Nov. 2016.
- [11] R. Weinheimer, "Properties of selected high explosives," 1992, pp. 13–17.
- [12] R. Meyer, J. Köhler, and A. Homburg, *Explosives*. John Wiley & Sons, 2008.
- [13] G. Steinhäuser, J. Evers, S. Jakob, T. M. Klapötke, and G. Oehlinger, "A review on fulminating gold," *Gold Bull.*, vol. 41, no. 4, pp. 305–317, 2008.
- [14] H. W. Mielke and S. Zahran, "The urban rise and fall of air lead (Pb) and the latent surge and retreat of societal violence," *Environ. Int.*, vol. 43, pp. 48–55, Aug. 2012.
- [15] ARMY MATERIEL COMMAND ALEXANDRIA VA, *Engineering Design Handbook explosives Series Properties Of Explosives Of Military Interest*. 1971.
- [16] R. Matyáš and J. Pachman, *Primary Explosives*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [17] J. Akhavan, *The chemistry of explosives, 3rd Edition*. Royal Society of Chemistry, 2011.
- [18] J. Prakash Agrawal, *High Energy Materials*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- [19] S. A. Oehrle and T. Massis, "Analysis of cobalt based explosives by capillary electrophoresis," *J. Energ. Mater.*, vol. 15, pp. 125–137, 1997.
- [20] R. Meyer, J. Köhler, and A. Homburg, *Explosives (7th Edition)*. Weinheim: Wiley-VCH-Verl, 2012.
- [21] M. B. Talawar, A. P. Agrawal, and S. N. Asthana, "Energetic co-ordination compounds: synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N2)tetraammine cobalt(III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues," *J. Hazard. Mater.*, vol. 120, no. 1–3, pp. 25–35, Apr. 2005.
- [22] Fedoroff Basil T. and Sheffield Oliver E., "Encyclopedia of explosives and related items volume 6," PICATINNY ARSENAL DOVER NJ, PA-TR-2700-VOL-6, 1974.
- [23] R. Ahmad and M. Cartwright, *Laser ignition of energetic materials*. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2015.
- [24] *Engineering Design Handbook Explosive Trains*. United States Army Materiel Command, 1974.
- [25] B. Khasainov, M. Comet, B. Veyssiere, and D. Spitzer, "Comparison of Performance of Fast-reacting Nanothermites and Primary Explosives," *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2017.
- [26] P. C. Jung, "Initiation and detonation in lead azide and silver azide at sub-millimeter geometries," 2006.
- [27] P. Cooper, *Explosives Engineering*, 1st ed. Wiley-VCH, 1996.
- [28] G. F. Henning, "Verfahre zur Darstellung eines Nitrokörpers aus Hexamethylentetramin," 104280.
- [29] R. J. Karpowicz, S. T. Sergio, and T. B. Brill, ". beta.-Polymorph of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-s-triazine. A Fourier transform infrared spectroscopy study of an energetic material," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 22, no. 2, pp. 363–365, 1983.
- [30] "norme française NF T70-500." .
- [31] "norme française NF T70-503." .
- [32] "Deutsches Reichspatent," 81,664, 1894.
- [33] "NEW DRUGS," *Can. Med. Assoc. J.*, vol. 80, no. 12, p. 997, 1959.
- [34] <http://www.catalog.md/drugs/dilcoran.html>, *PETN médicament* .

- [35] W. E. Bachmann and J. C. Sheehan, "A New Method of Preparing the High Explosive RDX," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 5, no. 71, pp. 1842–1845, 1949.
- [36] Nielsen Arnold T., "Caged polynitramine compound," US5693794 A, déc-1997.
- [37] P. LANTERI, "Dosage du polymorphisme: spectrométrie IRTF et chimiométrie Application aux formes polymorphes du CL20 (Hexaazahexanitroisowurtzitane/HNIW)," UNIVERSITE CLAUDE BERNARD–LYON I, 2003.
- [38] U. Teipel, Ed., *Energetic materials: particle processing and characterization*. Weinheim: WILEY-VCH, 2005.
- [39] Wilbrand J., "Notiz uber Triiitrotoluol," *Ann. Chem. Pharm.*, no. 128, pp. 178–179, 1863.
- [40] A. Ulas, G. A. Risha, and K. K. Kuo, "Ballistic properties and burning behaviour of an ammonium perchlorate/guanidine nitrate/sodium nitrate airbag solid propellant," *Fuel*, vol. 85, no. 14–15, pp. 1979–1986, Oct. 2006.
- [41] U. R. Nair, S. N. Asthana, A. S. Rao, and B. R. Gandhe, "Advances in high energy materials (review paper)," *Def. Sci. J.*, vol. 60, no. 2, p. 137, 2010.
- [42] S. W. Dean, F. C. De Lucia, and J. L. Gottfried, "Indirect ignition of energetic materials with laser-driven flyer plates," *Appl. Opt.*, vol. 56, no. 3, p. B134, Jan. 2017.
- [43] T. M. Klapötke and Walter de Gruyter & Co. KG, *Energetic Materials Encyclopedia*. Berlin: De Gruyter, 2018.
- [44] "Cover Picture: (Prop., Explos., Pyrotech. 5/2017)," vol. 42, no. 5, pp. 457–571, May 2017.
- [45] John R. Stroud, "A new kind of detonator - the slapper," Lawrence Livermore Laboratory, 1976.
- [46] A. J. Borman, C. F. Dowding, J. D. Griffiths, and D. Seddon, "Exploding Foil Initiator (EFI) Modes of Operation Determined Using Down-Barrel Flyer Layer Velocity Measurement," *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 42, no. 3, pp. 318–328, Mar. 2017.
- [47] Henry Moulard, "Two-stage optical detonator with shock-detonation transition," US 6,374,740 B1, 23-Apr-2002.
- [48] MOULARD H., FOUSSON E., RITTER A., MORY J., "Control of the Functioning Time of an all Secondary Laser Ignited Detonator," presented at the EUROPYRO 2011, 37th IPS, Reims, FR, May 17-19, 2011.
- [49] J. Nicoloso, "Combustion confinée d'explosif condensé pour l'accélération de projectile. Application en pyrotechnie spatiale," ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique-Poitiers, 2014.
- [50] E. Fousson, A. Ritter, and T. Arnold, "High Safety and Reliability Electric Detonator," *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 41, no. 5, pp. 870–874, Oct. 2016.
- [51] M. Held, "Flying plate detonator," *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 21, no. 3, pp. 134–138, 1996.
- [52] R. H. Dinegar, "All-Secondary Explosive Flying-Plate Detonators," Los Alamos National Laboratory, 1982.
- [53] L. Glavier *et al.*, "Nanothermite/RDX-Based Miniature Device for Impact Ignition of High Explosives," *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 42, no. 3, pp. 308–317, Mar. 2017.
- [54] MOULARD H., FOUSSON E., RITTER A., and MORY J., "Control of the Functioning Time of an all Secondary Laser Ignited Detonator.pdf," presented at the EUROPYRO 2011, 37th IPS, Reims, 2011.
- [55] R. Varesh, "Electric detonators: EBW and EFI," *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 21, no. 3, pp. 150–154, 1996.

- [56] L. Glavier, "Conception et développement d'un micro détonateur électrique intégrant des nanothermites pour l'amorçage par impact d'explosifs secondaires," Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, 2017.
- [57] J. H. G. Scholtes, W. C. Prinse, R. H. B. Bouma, and B. Meuken, "Development of exploding foil initiators for future IM," in *2007 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium (IMEMTS): "New Programs, New Policies, New Strategies leading to New Joint Solutions"*, Miami, FL, USA, 15-18 October 2007, 9 p.(article)+ 21 sheets, 2007.
- [58] D. Price, "Critical parameters for detonation propagation and initiation of solid explosives," DTIC Document, 1981.
- [59] M. W. Beckstead, N. L. Peterson, D. T. Pilcher, B. D. Hopkins, and H. Krier, "Convective combustion modeling applied to deflagration-to-detonation transition of HMX," *Combust. Flame*, vol. 30, pp. 231–241, 1977.
- [60] N. Griffiths and J. M. Grocock, "814. The burning to detonation of solid explosives," *J. Chem. Soc. Resumed*, pp. 4154–4162, 1960.
- [61] A. W. Campbell, "Deflagration-to-detonation transition in granular HMX," in *Proc. 1980 JANNAF Propulsion System Hazards Meeting, Los Alamos*, 1980, vol. 105.
- [62] P. E. Luebcke, P. M. Dickson, and J. E. Field, "An Experimental Study of the Deflagration-To-Detonation Transition in Granular Secondary Explosives," *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 448, no. 1934, pp. 439–448, Mar. 1995.
- [63] A. Maček, "Transition from Deflagration to Detonation in Cast Explosives," *J. Chem. Phys.*, vol. 31, no. 1, pp. 162–167, Jul. 1959.
- [64] K. K. Andreev, "On the transition to explosion of the burning of explosives," *Combust. Flame*, vol. 7, pp. 175–183, 1963.
- [65] A. I. Korotkov, A. A. Sulimov, A. V. Obmenin, V. F. Dubovitskii, and A. I. Kurkin, "Transition from combustion to detonation in porous explosives," *Combust. Explos. Shock Waves*, vol. 5, no. 3, pp. 216–222, 1969.
- [66] O. E. Petel, D. Mack, A. J. Higgins, R. Turcotte, and S. K. Chan, "Minimum propagation diameter and thickness of high explosives," *J. Loss Prev. Process Ind.*, vol. 20, no. 4–6, pp. 578–583, Jul. 2007.
- [67] H. Badners and C.-O. Leiber, "Method for the Determination of the Critical Diameter of High Velocity Detonation by conical geometry," *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 17, no. 2, pp. 77–81, 1992.
- [68] I. Jaffe, "Determination of the Critical Diameter of Explosive Materials," *ARS J.*, vol. 32, no. 7, pp. 1060–1065, Jul. 1962.
- [69] C. H. Johansson, N. Lundborg, and T. Sjölin, "The initiation of solid explosives by shock waves," in *Symposium (International) on Combustion*, 1961, vol. 8, pp. 842–847.
- [70] R. R. Bernecker and D. Price, "Studies in the transition from deflagration to detonation in granular explosives—III. Proposed mechanisms for transition and comparison with other proposals in the literature," *Combust. Flame*, vol. 22, no. 2, pp. 161–170, 1974.
- [71] J. B. Ramsay, "High-Temperature Shock Initiation of Explosives.," 1978.
- [72] K. Hollenberg, "The Influence of Temperature in the Range from 77 k to 338 k on the Detonation Velocity of RDX/TNT 60/40," *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 5, no. 4, pp. 117–118, 1980.
- [73] Z. Pi, L. Chen, and J. Wu, "Temperature-dependent Shock Initiation of CL-20-based High Explosives," 2017.

- [74] J. W. Forbes, C. M. Tarver, and G. Urtiew, others, "The effects of confinement and temperature on the shock sensitivity of solid explosives," Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA, 1998.
- [75] J. E. Field, N. K. Bourne, S. J. P. Palmer, S. M. Walley, J. Sharma, and B. C. Beard, "Hot-Spot Ignition Mechanisms for Explosives and Propellants [and Discussion]," *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 339, no. 1654, pp. 269–283, May 1992.
- [76] J. E. Field, "Hot spot ignition mechanisms for explosives," *Acc. Chem. Res.*, vol. 25, no. 11, pp. 489–496, 1992.
- [77] F. P. Bowden, M. F. R. Mulcahy, R. G. Vines, and A. Yoffe, "The Period of Impact, the Time of Initiation and the Rate of Growth of the Explosion of Nitroglycerine," *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 188, no. 1014, pp. 311–329, Feb. 1947.
- [78] Coley G. D. and Field J. E., "The role of cavities in the initiation and growth of explosion in liquids," *Proc. R. Soc. Lond. A*, no. 335, pp. 67–86, 1973.
- [79] R. B. Frey, "Cavity Collapse in Energetic Materials.," DTIC Document, 1986.
- [80] N. K. Bourne and A. M. Milne, "The temperature of a shock-collapsed cavity," *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 459, no. 2036, pp. 1851–1861, Aug. 2003.
- [81] F. P. Bowden, M. A. Stone, and G. K. Tudor, "Hot Spots on Rubbing Surfaces and the Detonation of Explosives by Friction," *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 188, no. 1014, pp. 329–349, Feb. 1947.
- [82] R. M. H. Wyatt, P. W. J. Moore, G. K. Adams, and J. F. Sumner, "The Ignition of Primary Explosives by Electric Discharges," *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 246, no. 1245, pp. 189–196, Jul. 1958.
- [83] J. E. Balzer, J. E. Field, M. J. Gifford, W. G. Proud, and S. M. Walley, "High-speed photographic study of the drop-weight impact response of ultrafine and conventional PETN and RDX," *Combust. Flame*, vol. 130, no. 4, pp. 298–306, 2002.
- [84] F. P. Bowden and A. D. Yoffe, *Initiation And Growth Of Explosion In Liquids And Solids*. ACS Publications, 1953.
- [85] H. S. Yadav, S. N. Asthana, and S. Rao, "Critical shock energy and shock and detonation parameters of an explosive," *Def. Sci. J.*, vol. 59, no. 4, p. 436, 2009.
- [86] E. Lafontaine, *Nano-thermites*. Hoboken, NJ: ISTE Ltd/John Wiley and Sons Inc, 2016.
- [87] S. Fischer and M. Grubelich, "A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications," 1996, p. 3018.
- [88] H. Goldschmidt, "Method Of Producing Metals And Alloys," 578,868, 1897.
- [89] L. Wang, Z. A. Munir, and Y. M. Maximov, "Thermite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 14, pp. 3693–3708, 1993.
- [90] C. K. Gupta, *Chemical metallurgy: principles and practice*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [91] Marc Comet and Denis Spitzer, "Des thermites classiques aux composites interstitiels métastables," *L'actualité Chim.*, no. 299, pp. 20–25, juillet 2006.
- [92] B. Siegert, M. Comet, and D. Spitzer, "Safer energetic materials by a nanotechnological approach," *Nanoscale*, vol. 3, no. 9, p. 3534, 2011.
- [93] V. I. Levitas, M. L. Pantoya, and B. Dikici, "Melt dispersion versus diffusive oxidation mechanism for aluminum nanoparticles: Critical experiments and controlling parameters," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 1, p. 011921, 2008.
- [94] P. Gibot *et al.*, "Synthesis of WO₃ nanoparticles for superthermites by the template method from silica spheres," *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 5, pp. 908–914, May 2011.

- [95] B. S. Bockmon, M. L. Pantoya, S. F. Son, B. W. Asay, and J. T. Mang, "Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 6, p. 064903, Sep. 2005.
- [96] D. Prentice, M. L. Pantoya, and A. E. Gash, "Combustion Wave Speeds of Sol-Gel-Synthesized Tungsten Trioxide and Nano-Aluminum: The Effect of Impurities on Flame Propagation," *Energy Fuels*, vol. 20, no. 6, pp. 2370–2376, Nov. 2006.
- [97] Z. Dong, J. F. Al-Sharab, B. H. Kear, and S. D. Tse, "Combined Flame and Electrodeposition Synthesis of Energetic Coaxial Tungsten-Oxide/Aluminum Nanowire Arrays," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 9, pp. 4346–4350, Sep. 2013.
- [98] S. Apperson *et al.*, "Generation of fast propagating combustion and shock waves with copper oxide/aluminum nanothermite composites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 24, p. 243109, Dec. 2007.
- [99] K. S. Martirosyan, L. Wang, A. Vicent, and D. Luss, "Synthesis and performance of bismuth trioxide nanoparticles for high energy gas generator use," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 40, p. 405609, Oct. 2009.
- [100] A. Prakash, A. V. McCormick, and M. R. Zachariah, "Synthesis and Reactivity of a Super-Reactive Metastable Intermolecular Composite Formulation of Al/KMnO₄," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 7, pp. 900–903, Apr. 2005.
- [101] C. Wu, K. Sullivan, S. Chowdhury, G. Jian, L. Zhou, and M. R. Zachariah, "Encapsulation of Perchlorate Salts within Metal Oxides for Application as Nanoenergetic Oxidizers," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 1, pp. 78–85, Jan. 2012.
- [102] R. W. Armstrong, B. Baschung, D. W. Booth, and M. Samirant, "Enhanced Propellant Combustion with Nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 253–255, Feb. 2003.
- [103] G. Jian, J. Feng, R. J. Jacob, G. C. Egan, and M. R. Zachariah, "Super-reactive Nanoenergetic Gas Generators Based on Periodate Salts," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, no. 37, pp. 9743–9746, Sep. 2013.
- [104] M. Comet, G. Vidick, F. Schnell, Y. Suma, B. Baps, and D. Spitzer, "Sulfates-Based Nanothermites: An Expanding Horizon for Metastable Interstitial Composites," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, no. 15, pp. 4458–4462, Apr. 2015.
- [105] W. Zhou, J. B. DeLisio, X. Li, L. Liu, and M. R. Zachariah, "Persulfate salt as an oxidizer for biocidal energetic nano-thermites," *J Mater Chem A*, vol. 3, no. 22, pp. 11838–11846, 2015.
- [106] "Shimizu-1986-11IPS_A CONCEPT AND THE USE OF NEGATIVE EXPLOSIVES.pdf." .
- [107] M. Comet, C. Martin, F. Schnell, and D. Spitzer, "Nanothermite foams: From nanopowder to object," *Chem. Eng. J.*, vol. 316, pp. 807–812, May 2017.
- [108] M. Comet, F. Schnell, V. Pichot, J. Mory, B. Risse, and D. Spitzer, "Boron as Fuel for Ceramic Thermites," *Energy Fuels*, vol. 28, no. 6, pp. 4139–4148, Jun. 2014.
- [109] S. Wang, M. Schoenitz, and E. L. Dreizin, "Combustion of Boron and Boron-Containing Reactive Composites in Laminar and Turbulent Air Flows," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 189, no. 4, pp. 683–697, Apr. 2017.
- [110] T. Liu, X. Chen, H. Xu, A. Han, M. Ye, and G. Pan, "Preparation and Properties of Boron-Based Nano-B/NiO Thermite," *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 40, no. 6, pp. 873–879, Dec. 2015.
- [111] M. Comet, V. Pichot, B. Siegert, F. Schnell, F. Cizek, and D. Spitzer, "Phosphorus-based nanothermites: A new generation of energetic materials," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 2, pp. 64–68, février 2010.

- [112] M. Comet, B. Siegert, F. Schnell, V. Pichot, F. Cizek, and D. Spitzer, "Phosphorus-Based Nanothermites: A New Generation of Pyrotechnics Illustrated by the Example of n-CuO/Red P Mixtures," *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 35, no. 3, pp. 220–225, juin 2010.
- [113] R. T. Mousavian, N. Azizi, Z. Jiang, and A. F. Boostani, "Effect of Fe₂O₃ as an accelerator on the reaction mechanism of Al–TiO₂ nanothermite system," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 117, no. 2, pp. 711–719, Aug. 2014.
- [114] M. Rafiei, M. H. Enayati, and F. Karimzadeh, "Kinetic analysis of thermite reaction in Al–Ti–Fe₂O₃ system to produce (Fe,Ti)₃Al–Al₂O₃ nanocomposite," *Powder Technol.*, vol. 253, pp. 553–560, Feb. 2014.
- [115] T. Shimizu, "An Example Of Negative Explosives Magnesium Sulfatemagnesium Mixture," presented at the 15th International Pyrotechnics Seminar, Boulder, Colorado, 1990.
- [116] A. Sheikhpour, S. G. Hosseini, S. Tavangar, and M. H. Keshavarz, "The influence of magnesium powder on the thermal behavior of Al–CuO thermite mixture," *J. Therm. Anal. Calorim.*, Mar. 2017.
- [117] V. G. Myagkov *et al.*, "Thermite synthesis and characterization of Co–ZrO₂ferromagnetic nanocomposite thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 665, pp. 197–203, Apr. 2016.
- [118] V. Pichot, M. Comet, J. Miesch, and D. Spitzer, "Nanodiamond for tuning the properties of energetic composites," *J. Hazard. Mater.*, vol. 300, pp. 194–201, Dec. 2015.
- [119] C. F. Petre, D. Chamberland, T. Ringuette, S. Ringuette, S. Paradis, and R. Stowe, "Low-power laser ignition of aluminum/metal oxide nanothermites," *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propuls.*, vol. 13, no. 6, 2014.
- [120] M. Comet, C. Martin, M. Klaumünzer, F. Schnell, and D. Spitzer, "Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosives," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 24, p. 243108, Dec. 2015.
- [121] V. Levitas, "Burn time of aluminum nanoparticles: Strong effect of the heating rate and melt-dispersion mechanism," *Combust. Flame*, vol. 156, no. 2, pp. 543–546, Feb. 2009.
- [122] V. I. Levitas, B. W. Asay, S. F. Son, and M. Pantoya, "Mechanochemical mechanism for fast reaction of metastable intermolecular composites based on dispersion of liquid metal," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 8, p. 083524, Apr. 2007.
- [123] V. I. Levitas, M. L. Pantoya, and K. W. Watson, "Melt-dispersion mechanism for fast reaction of aluminum particles: Extension for micron scale particles and fluorination," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 20, p. 201917, May 2008.
- [124] V. I. Levitas, B. Dikici, and M. L. Pantoya, "Toward design of the pre-stressed nano- and microscale aluminum particles covered by oxide shell," *Combust. Flame*, vol. 158, no. 7, pp. 1413–1417, Jul. 2011.
- [125] M. Pantoya and J. Granier, "Combustion Behavior of Highly Energetic Thermites: Nano versus Micron Composites," *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 30, no. 1, pp. 53–62, Feb. 2005.
- [126] J. J. Granier and M. L. Pantoya, "Laser ignition of nanocomposite thermites," *Combust. Flame*, vol. 138, no. 4, pp. 373–383, Sep. 2004.
- [127] K. B. Plantier, M. L. Pantoya, and A. E. Gash, "Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe₂O₃: the effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique," *Combust. Flame*, vol. 140, no. 4, pp. 299–309, Mar. 2005.

- [128] M. R. Weismiller, J. Y. Malchi, J. G. Lee, R. A. Yetter, and T. J. Foley, "Effects of fuel and oxidizer particle dimensions on the propagation of aluminum containing thermites," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, no. 2, pp. 1989–1996, Jan. 2011.
- [129] M. E. Sitzmann, S. Foti, and C. C. Misener, "Solubilities of high explosives: removal of high explosive fillers from munitions by chemical dissolution," NAVAL ORDNANCE LAB WHITE OAK MD, 1973.
- [130] M. Comet, B. Siegert, V. Pichot, P. Gibot, and D. Spitzer, "Preparation of explosive nanoparticles in a porous chromium(III) oxide matrix: a first attempt to control the reactivity of explosives," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 28, p. 285716, Jul. 2008.
- [131] R. Thiruvengadathan *et al.*, "Combustion characteristics of novel hybrid nanoenergetic formulations," *Combust. Flame*, vol. 158, no. 5, pp. 964–978, May 2011.
- [132] Z. Qiao *et al.*, "Fast deflagration to detonation transition of energetic material based on a quasi-core/shell structured nanothermite composite," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 107, pp. 113–119, Feb. 2015.
- [133] C. Rossi, S. Orieux, B. Larangot, T. Do Conto, and D. Esteve, "Design, fabrication and modeling of solid propellant microrocket-application to micropropulsion," *Sens. Actuators Phys.*, vol. 99, no. 1, pp. 125–133, 2002.
- [134] C. Rossi, T. Do Conto, D. Esteve, and B. Larangot, "Design, fabrication and modelling of MEMS-based microthrusters for space application," *Smart Mater. Struct.*, vol. 10, no. 6, p. 1156, 2001.
- [135] http://www.acte-international.com/index.php?page=REACH_substances_svhc, *REACH : substances préoccupantes (SVHC)*.

Chapitre 2 : Techniques de caractérisations et d'analyses



Table des matières

Table des matières	75
Table des illustrations.....	76
1. Introduction.....	77
2. Analyses morphologiques	77
2.1 Imagerie par microscopie électronique à balayage	77
2.2 Diffraction des rayons X	79
2.3 Adsorption d'azote (méthode BET)	80
3. Analyses Thermiques.....	82
3.1 L'analyse thermogravimétrique (ATG)	82
3.1.1 Détermination de la quantité massique d'aluminium pur d'un échantillon par ATG ...	83
3.2 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	84
4. Mesure des seuils de sensibilités	86
4.1 Choc.....	86
4.2 Friction.....	87
4.3 Décharge électrostatique	87
5. Mesures réactives	88
5.1 Bombe calorimétrique.....	89
5.2 Tests en tubes.....	91
5.2.1 Types de tubes.....	93
5.2.2 Support des tubes.....	95
5.2.3 Allumage.....	96
5.2.4 Caméras.....	98
5.2.5 Exploitation des vidéos expérimentales.....	100
6. Références bibliographiques du chapitre.....	102

Table des illustrations

Figures :

Figure 1 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une mousse formée par la réaction d'aluminium nanométrique (Al) avec l'acide orthophosphorique (H_3PO_4)	78
Figure 2 : Représentation de la diffraction d'un faisceau incident de rayon X suivant la loi de Bragg	80
Figure 3: Courbe thermogravimétrique d'oxydation de l'Al QNA utilisée pour déterminer la quantité massique d'aluminium pur présent dans le lot.....	84
Figure 4 : Principe de la calorimétrie différentielle à balayage	85
Figure 5 : Appareils utilisés pour mesurer la sensibilité au choc (A), à la friction (B) et à la décharge électrostatique (C).....	86
Figure 6 : Tube en PMMA avec un jeu de pistons utilisés pour compacter la matière énergétique nanostructurée dans le canal central	92
Figure 7 : Caisson de détonation timbré pour résister à la détonation de 3g d'équivalent TNT avec la caméra rapide (caméra blanche à gauche) en place pour filmer un tir	93
Figure 8 : Tubes en PMMA utilisés pour mesurer les vitesses de propagation du front de flamme dans les différentes compositions (A) et pour tester la transmission de la détonation des NSTEX à une charge secondaire (B)	94
Figure 9 : Tube court (50 mm) chargé avec une composition détonante (à gauche) et 5 pellets de PETN (à droite) apprêté pour un test de détonique.....	95
Figure 10 : Schéma représentant un tube de PMMA placé sur son support	95
Figure 11 : Montage expérimental utilisé pour étudier la transition de la déflagration à la détonation dans un NSTEX et la transmission de la détonation de ce dernier à une charge secondaire	96
Figure 12 : Allumeur d'airbag (vide) servant, après remplissage avec une composition nano- Bi_2O_3 /nano-B puis nano- WO_3 /nano-Al, à l'allumage des tests en tube	97
Figure 13 : Aérosol incandescent produit par la combustion des nanothermites contenues dans l'allumeur	98
Figure 14 : Caméras ultrarapide Phantom V1610, Photron SA 4, HyperVision HPV-1	99
Figure 15 : Graphique $d=f(t)$ d'un phénomène quelconque de déflagration transitant en détonation.....	101

Tableaux :

Tableau 1 : Caractéristiques des caméras utilisées durant la thèse (* dépend de la résolution, de la vitesse d'enregistrement et du stockage mémoire disponible).....	99
Tableau 2 : Vitesses d'enregistrement calculées/utilisées pour suivre par vidéo rapide la réaction en tubes des nanothermites et des NSTEX	100

1. Introduction

Ce chapitre traite des techniques d'analyses qui ont été utilisées pour caractériser les différents matériaux élaborés et étudiés au cours de cette thèse. Les techniques seront non seulement présentées de manière générale, mais surtout sous l'angle de l'usage spécifique qui en a été fait dans le cadre de cette thèse.

Les propriétés morphologiques des nanomatériaux énergétiques ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX) et adsorption d'azote (méthode BET). La sensibilité des nanomatériaux énergétiques aux différentes formes de sollicitations a été étudiée par des techniques d'analyses thermiques comme l'analyse thermogravimétrique (ATG) ou la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), ainsi que par des techniques spécifiques permettant de mesurer les seuils de sensibilités au choc, au frottement et à la décharge électrostatique (DES).

Les méthodes de caractérisations réactives qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse, sont la mesure de chaleur de réaction en bombe calorimétrique et principalement, la mesure de vitesse de propagation du front de flamme en tube ouvert par vidéo ultrarapide.

2. Analyses morphologiques

2.1 Imagerie par microscopie électronique à balayage

L'imagerie par microscopie électronique à balayage est un outil couramment utilisé pour caractériser la morphologie des divers matériaux formulés par les chercheurs du laboratoire NS3E. Elle permet de déterminer la forme des particules et de mesurer leurs tailles.

La caractérisation par microscopie électronique à balayage des nanomatériaux énergétiques est assez délicate à réaliser. Dans le cas de nanoparticules d'explosifs intrinsèques, la principale difficulté à surmonter est d'éviter la dégradation de l'échantillon sous l'action conjuguée de l'échauffement produit par le faisceau d'électron et du vide régnant dans la chambre d'observation. Des conditions mal adaptées provoquent la destruction des nanostructures par des effets physiques (fusion, évaporation) ou par des réactions

chimiques (thermolyse). Les constituants des nanothermites sont plus stables thermiquement, mais ils conduisent mal les électrons, car la plupart des oxydes métalliques sont isolants et les nanoparticules d'aluminium sont-elles même recouvertes d'alumine. La mauvaise conduction électronique complique l'observation au MEB et demande une préparation spécifique des échantillons.

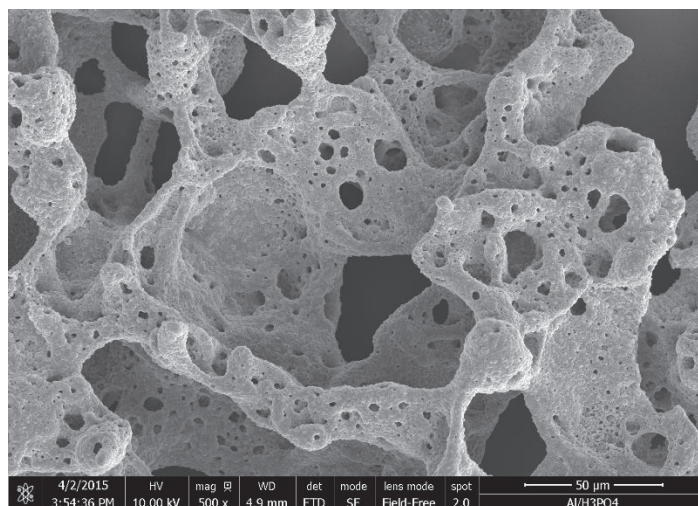


Figure 1 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une mousse formée par la réaction d'aluminium nanométrique (Al) avec l'acide orthophosphorique (H₃PO₄)

Le MEB utilisé à l'ISL est un microscope de marque FEI et de type Nova NanoSEM 450. Il a pour particularité de disposer d'un canon thermoélectronique à émission de champ (FEG), ce qui permet d'accroître la résolution et ainsi, d'imager des particules de taille nanométrique. Il est équipé d'un système de spectroscopie X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectrometry, EDX) qui est un Bruker Nano Quantax. L'EDX est une technique de caractérisation utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique d'un échantillon.

Les échantillons sont préparés en saupoudrant une petite quantité de matériau à observer sur un support spécifique, recouvert d'un scotch conducteur stable sous le vide. Le surplus de matière est éliminé en tapotant légèrement le support. L'échantillon sur son support est ensuite recouvert d'une fine couche d'or (≈ 10 nm) par pulvérisation cathodique. L'or permet l'écoulement des charges électriques, ce qui facilite l'observation de l'échantillon et améliore nettement la qualité des images obtenues de l'échantillon.

2.2 Diffraction des rayons X

Les matériaux préparés par voie chimique (synthèse) et les substances entrant dans la composition des mélanges physiques (précurseurs), ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX), à l'aide d'un appareil D8 Advance de chez Bruker (anode en cuivre : $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$) équipé d'un détecteur Lynxeye, afin de déterminer ou de vérifier la composition chimique des phases cristallisées qu'ils contenaient. La DRX a aussi été ponctuellement utilisée pour analyser des résidus de dégradation thermique ou de combustion de nanomatériaux énergétiques.

La technique utilisée pour réaliser les analyses est la diffractométrie des rayons X sur poudre. Il s'agit d'une technique d'analyse classique de la matière cristallisée qui est largement utilisée dans de nombreux domaines comme la chimie, la minéralogie, la biologie. Cette technique est facile à mettre en œuvre, rapide et non destructive, ce qui signifie que l'échantillon peut être utilisé ultérieurement pour réaliser d'autres analyses.

Avec cette technique, l'échantillon reste fixe et la source de rayons X ainsi que le détecteur effectuent un balayage angulaire (θ) autour de l'échantillon. Le support de l'échantillon est mis en rotation, ce qui permet de minimiser les effets découlant d'une orientation préférentielle de l'échantillon.

On utilise le principe d'interaction entre les rayons X et la matière pour sonder les matériaux au niveau des distances interatomiques. En effet, les rayons X ont une longueur d'onde de l'ordre de 10^{-10} m (c'est-à-dire de l'ordre de l'Ångström : $1 \text{ \AA}$), qui est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques des matériaux analysés.

Le faisceau de rayons X incident crée des interférences constructives ou destructives avec le réseau d'atomes de la matière cristallisée étudiée, donnant naissance à un faisceau de photons X diffusés. Dans le cas d'une interférence constructive, un pic de diffraction peut être observé et identifié au plan (hkl) où h, k et l, (des nombres entiers) sont les indices de Miller.

La position angulaire des pics de diffraction peut être déterminée par la loi de Bragg (équation 1. ci-dessous)

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad 1.$$

Avec d_{hkl} représentant la distance séparant deux plans cristallographiques (exprimée en nm) et θ_{hkl} le demi-angle de diffraction entre le rayon incident et le rayon diffracté (exprimé en radians), λ la longueur d'onde du rayon incident (exprimée en nm) et n un nombre entier.

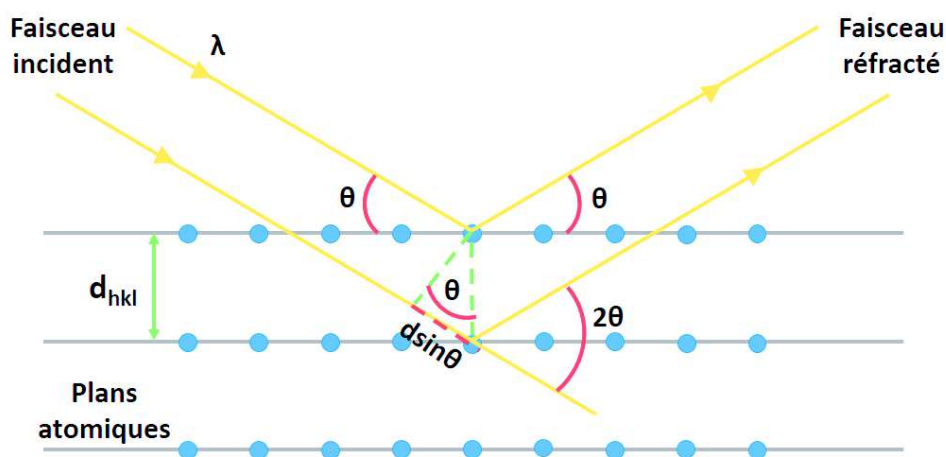


Figure 2 : Représentation de la diffraction d'un faisceau incident de rayon X suivant la loi de Bragg

Le diffractogramme ainsi obtenu permet d'identifier le ou les composés présents dans l'échantillon. Pour cela les différentes positions et intensités des pics observés sont comparées avec celles de la base de données PDF (Powder Diffraction File).

Le spectre de diffraction constitue l'empreinte caractéristique de la structure des substances cristallines analysées.

2.3 Adsorption d'azote (méthode BET)

L'aire spécifique, qui s'exprime en m^2/g , est une caractéristique fondamentale des nanomatériaux. Cette grandeur correspond à l'aire accessible d'un échantillon rapportée à sa masse. Dans le cas des nanomatériaux, elle est déterminée par adsorption d'azote (N_2) à 77 K suivant la méthode établie par Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) en 1938[1], [2]. La théorie BET considère que l'adsorption des molécules d'un gaz sur une surface solide s'effectue sous forme de monocouches moléculaires successives.

L'appareil va réaliser une succession de 5 mesures, en mesurant le volume total adsorbé et la pression, après chaque apport de gaz pour tracer les points suivant l'équation 2. :

$$\frac{(P/P_0)}{V(1-(P/P_0))} = f(P/P_0) \quad 2.$$

Avec : V est le volume total de gaz adsorbé à la pression mesurée P, Po est la pression saturante du gaz à la température d'adsorption. On applique ensuite l'équation 3 qui permet de calculer la surface spécifique du matériau analysé :

$$S = \frac{0,2687 \times s}{(a+b)m_0} \quad 3.$$

S : aire spécifique du produit testé en m²/g

s : surface couverte par une molécule de gaz d'adsorption

a : pente de la droite obtenue (cm⁻³)

b : l'ordonnée à l'origine de la droite (cm⁻³)

m₀ : masse du matériau en g.

Les mesures de surface spécifique sont réalisées sur un appareil de marque Micromeritics et de type ASAP2020. Les échantillons sont préalablement dégazés sous vide ou bien sous hélium à 200°C pendant 12 heures pour retirer les espèces adsorbées en surface avant d'effectuer l'analyse.

La détermination de l'aire BET donne une information globale sur l'échantillon et permet de calculer certaines caractéristiques dimensionnelles, à condition de connaître la morphologie du matériau (MEB, MET). L'usage le plus simple de cette mesure consiste à déterminer le diamètre moyen des particules d'un échantillon grâce à un modèle sphérique, qui peut s'appliquer en considérant que les particules sont des sphères denses, ayant une distribution monomodale :

$$d_{(BET)} = \frac{6}{\rho \times S_{BET}} \quad 4.$$

Dans cette équation ρ représente la masse volumique (g/cm³) de l'échantillon et S_{BET} son aire spécifique (m²/g). Le diamètre des particules d_(BET) est donné en micromètre (μm).

L'approche la plus rigoureuse consiste à développer un modèle qui prend en compte la morphologie spécifique du matériau étudié[3]. La mesure de l'aire spécifique de mélanges physique permet de mettre en évidence d'éventuelles interactions entre les phases[4].

3. Analyses Thermiques

L'analyse thermique est une technique de caractérisation couramment utilisée pour étudier les matériaux énergétiques. Elle consiste à mesurer l'évolution d'un paramètre comme la masse (ATG) ou le flux de chaleur (DSC) en fonction de la température appliquée à l'échantillon et du temps. Cela permet de déterminer les caractéristiques du matériau étudié. Les analyses peuvent se faire sous flux de gaz purs (N_2 , He, Ar) ou de mélange de gaz (air, Ar/ O_2). Deux techniques ont été utilisées durant cette thèse : l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

3.1 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre l'évolution de la masse (gain ou perte) d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température selon une rampe de quelques degrés par minutes ($2-10^\circ\text{C}/\text{min}$) sous atmosphère dont la composition est définie selon les besoins de l'expérience. L'appareil d'ATG est le modèle SDT Q600 de TA Instruments. Les échantillons sont placés dans une nacelle ouverte (sans couvercle) en alumine et soumis à un échauffement de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous flux gazeux (Argon pur ou Argon/Oxygène).

Dans le cadre de cette thèse, l'ATG a été utilisée à trois fins : (i) le dosage de l'aluminium métallique dans la poudre d'aluminium nanométrique et dans les compositions énergétiques ; (ii) la détermination de la sensibilité thermique des compositions ; (iii) l'étude de la morphologie de certains nanomatériaux, en déduisant des informations structurales de comportements thermiques spécifiques.

3.1.1 Détermination de la quantité massique d'aluminium pur d'un échantillon par ATG

La teneur massique de métal pur contenu dans le lot d'aluminium utilisé au cours de cette thèse a été dosée par analyse thermogravimétrique. Pour cela, l'aluminium est oxydé dans un mélange composé à 98 % d'Argon (Ar) et 2 % de dioxygène (O₂) en volume. La réaction d'oxydation de l'aluminium en alumine est la suivante :



Lors de l'analyse on note une première perte en masse correspondant à l'élimination de l'eau présente dans l'échantillon, puis deux prises de masse successives à température plus élevée correspondant à l'oxydation de l'aluminium en alumine. Celle-ci s'effectue en deux temps : l'aluminium s'oxyde d'abord en phase solide (350 à 650°C), puis en phase liquide (650 à 900°C) suivant l'équation 5.

Le calcul de la teneur en aluminium métallique à partir de la courbe d'ATG est effectué de la façon suivante :

m_0 : masse initiale de l'échantillon = Al + « Al₂O₃ » + H₂O

m_1 : masse de l'échantillon déshydraté = Al + « Al₂O₃ »

m_2 : masse finale de l'échantillon à la fin de l'analyse = « Al₂O₃ »

La quantité massique en aluminium présente dans l'échantillon est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$Y_{\text{Al}} = \frac{\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^{-1}}{1.889-1} \times \frac{m_1}{m_0} \quad 6.$$

La figure 3, représente la courbe obtenue après une ATG avec les pourcentages correspondant aux masses m_0 , m_1 et m_2 respectivement. L'analyse a permis de déterminer un taux massique d'aluminium de 72,4 %, d'alumine de 25,5 % et d'eau de 2,1 %. Ces résultats serviront par la suite à la formulation des nanothermites pour le calcul des proportions d'aluminium et d'oxyde métallique.

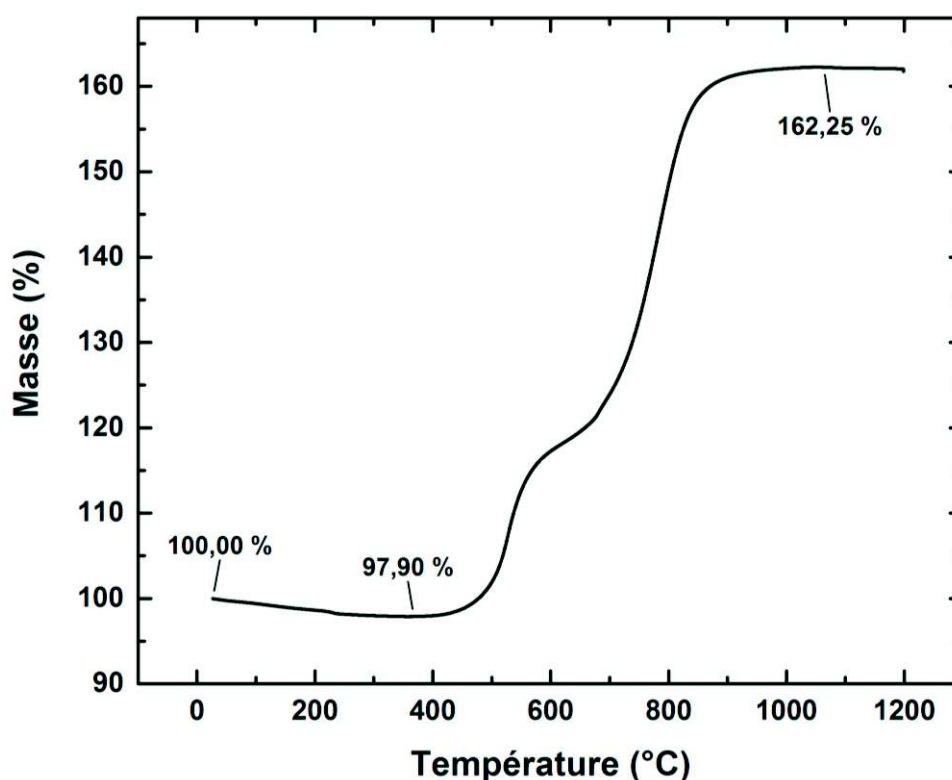


Figure 3: Courbe thermogravimétrique d'oxydation de l'Al QNA utilisée pour déterminer la quantité massique d'aluminium pur présent dans le lot

3.2 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage est une autre technique d'analyse thermique. Les analyses ont été réalisées grâce à un appareil de modèle Q1000 (TA Instruments), dans des creusets scellés, adaptés à la caractérisation de substances pyrotechniques. Ces creusets haute pression recouverts d'or, de type SWISS M20, résistent à une pression de 200 bars à 400°C. L'analyse par DSC est particulièrement adaptée pour étudier des réactions qui ne s'accompagnent pas d'une perte de masse. La DSC est ainsi utilisée pour mesurer les températures de fusion ou de cristallisation, ou les transformations cristallines. En pyrotechnie la DSC sert surtout à mesurer la température de début de décomposition des matériaux énergétiques (sensibilité thermique). Certains logiciels de cinétique (AKTS par exemple) permettent de tirer des informations sur la stabilité à long terme de matières énergétiques, à partir d'une série de courbes enregistrées à différentes vitesses d'échauffement.

Les deux creusets, l'un contenant l'échantillon et l'autre servant de référence, reposent chacun sur une plateforme contenue dans un four chauffé par une résistance. La température de chaque creuset est enregistrée grâce à un thermocouple se trouvant sous chaque creuset (Figure 4). Les creusets sont alors soumis à une loi de chauffe : rampe de montée ou de descente en température. L'échantillon contenu dans le creuset va subir des changements de phase ou de décomposition en fonction de la température, ce qui va conduire à des différences d'échange de chaleur entre celui-ci et le creuset. Par conséquent les températures enregistrées par le thermocouple de l'échantillon et celui de la référence ne seront pas les mêmes. Cette différence de chaleur est enregistrée et convertie en flux de chaleur par le logiciel de l'appareil.

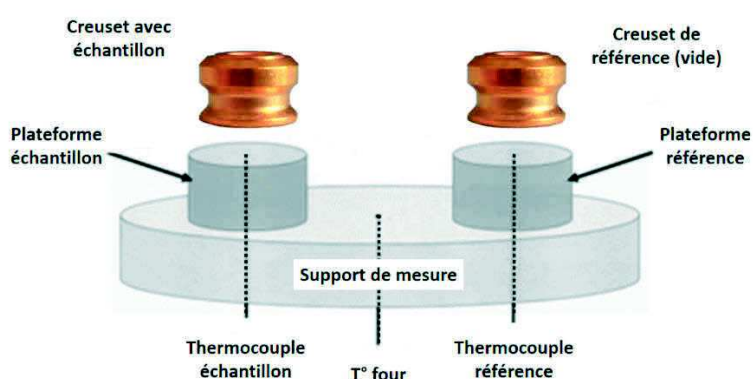


Figure 4 : Principe de la calorimétrie différentielle à balayage

L'appareil de DSC employé ne permet pas de travailler à des températures supérieures à 500°C. C'est la raison pour laquelle la DSC n'a été utilisée que pour caractériser le comportement thermique des explosifs secondaires nanostructurés (PETN, RDX, HMX) associés aux nanothermites dans les NSTEX. Les masses de matière éprouvées par DSC en creusets scellés doivent être limitées afin d'éviter le dessertissage du creuset et la projection violente du couvercle, susceptible d'endommager gravement le couvercle du four de l'appareil. Les masses de matériaux énergétiques qui peuvent être utilisées sans risque pour la machine sont les suivantes :

- 1 mg pour les explosifs secondaires,
- 1 à 3 mg pour les nanothermites, car elles ne génèrent pas ou très peu de gaz,
- 1 mg pour les NSTEX, car présence d'explosifs secondaires

Dans l'étude des nanothermites, la DSC ne doit jamais être utilisée pour mesurer des chaleurs de réactions, car les mécanismes de la réaction lente des nanothermites sont totalement différents de ceux de la réaction d'aluminothermie réelle[5]. Cet usage erroné de la DSC est souvent rapporté dans la littérature[3],[6], [7].

4. Mesure des seuils de sensibilités

La sensibilité mécanique (choc et friction) et à la décharge électrostatique (DES, en anglais ElectroStatic Discharge : ESD) de tous les matériaux énergétiques préparés au cours de cette thèse ont été réalisées d'après les normes décrites par les procédures de l'Organisation du Traité de l'Atlantique Nord (OTAN), appelées STANAG (STANDARDIZATION AGREEMENT)[8], [9], [10], [11], [12]. La valeur retenue comme seuil de sensibilité aux trois formes de sollicitation est définie comme étant le niveau d'énergie le plus haut auquel l'échantillon ne réagit pas lorsqu'il est éprouvé six fois consécutives.

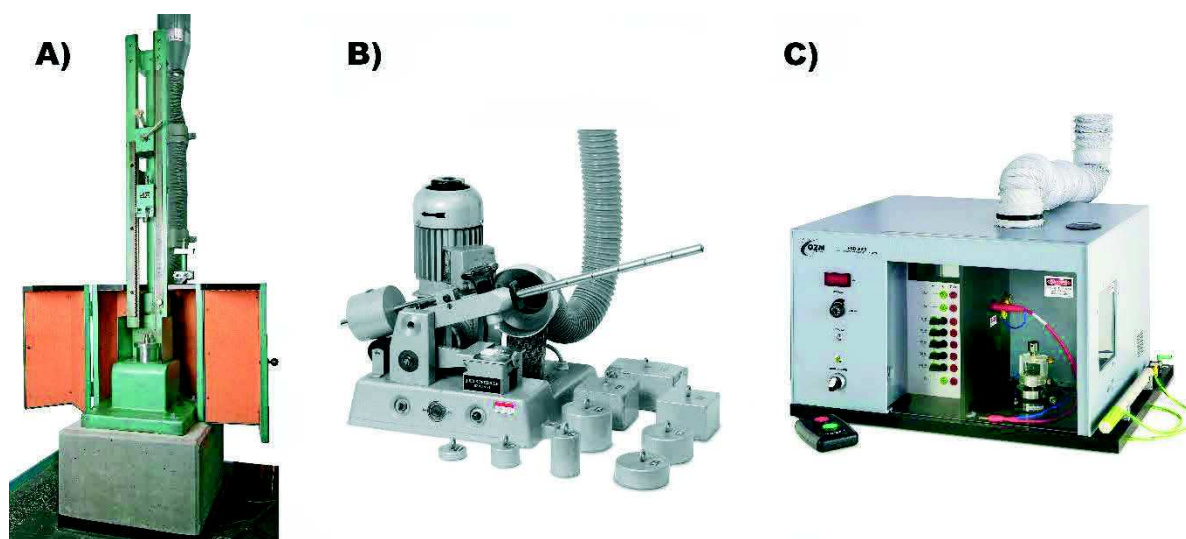


Figure 5 : Appareils utilisés pour mesurer la sensibilité au choc (A), à la friction (B) et à la décharge électrostatique (C)

4.1 Choc

La mesure de la sensibilité aux chocs est effectuée au moyen d'un appareil Julius Peters BAM Fall-Hammer (Figure 5 A). Un échantillon de matière énergétique pulvérulente (40 mm^3) est

placé entre deux cylindres en acier maintenus en place par un anneau de guidage également en acier. L'ensemble est inséré sur un support à l'intérieur du bâti de l'appareil de test. Une masse de chute de 1kg ou 5 kg est ensuite lâchée d'une hauteur réglable (15 à 100 cm). En fonction de la hauteur et de la masse choisies, il est possible de déterminer l'énergie (J) minimale requise pour initier une réaction pyrotechnique grâce à l'équation suivante :

$$E_p = m.g.h \quad 7.$$

E_p : l'énergie potentielle de pesanteur, autrement dit l'énergie transmise à la matière énergétique,

g : constante d'accélération de la pesanteur ($9,81 \text{ ms}^{-2}$),

h : hauteur de chute (en mètre) de la masse m .

La plage d'énergie pouvant être mesurée avec cet appareil s'étend de 1 à 50 J. La valeur minimale pour laquelle le transport sur les voies publiques des matériaux énergétiques est autorisé et considéré comme sûr par les normes internationales est de 2 J[12].

4.2 Friction

La mesure de la sensibilité à la friction se fait avec un appareil de friction Julius Peters BAM Friction (Figure 5 B). L'échantillon de matière énergétique pulvérulente (10 mm^3) est déposé sur une plaquette striée en porcelaine sur laquelle un crayon mécanique, également en porcelaine, vient appuyer en exerçant un mouvement de va-et-vient sur l'échantillon. La force appliquée est définie par la valeur et la position de la masse placée sur le bras de levier. La plage de la force pouvant être mesurée avec cet appareil s'étend de 5 à 360 N. Le seuil minimal de sensibilité au frottement donné par les normes internationales pour lequel le transport des matières énergétiques est autorisé sur les voies publiques est de 80 N[12].

4.3 Décharge électrostatique

La détermination du seuil de sensibilité à la décharge électrostatique est réalisée avec un appareil ESD 2008A de chez OZM Research (Figure 5 C). L'échantillon de matière énergétique

pulvérulente (7 mm³) est traversé par un arc électrique qui apporte une énergie dont la valeur dépend de la capacité choisie (0.045 à 200 nF) et de la tension appliquée (de 4 à 10 kV) pour générer la décharge électrostatique. L'énergie apportée à la matière par l'arc électrique est calculée grâce à l'équation suivante :

$$E = \frac{0.5 \times U^2 \times C^2}{C + C_k} \quad 8.$$

Avec :

E : l'énergie électrique apportée par l'arc électrique à la matière (J),

C : la capacité du condensateur choisie et C_k capacité intrinsèque du circuit électrique de l'appareil (F),

U : la haute-tension appliquée en Vols (V).

L'appareil peut délivrer une énergie comprise entre 0,14 mJ et 10 J. Un échantillon ne peut subir qu'une seule décharge électrostatique. Il faut donc renouveler la matière contenue dans le godet à chaque épreuve. La société française SNPE (Société nationale des poudres et des explosifs) avait estimé qu'un corps humain peut générer des décharges électrostatiques de l'ordre de 156 mJ[13]. Cependant certains auteurs mentionnent un seuil nettement plus bas (5 – 20 mJ)[14].

5. Mesures réactives

Ces mesures permettent de caractériser la réaction pyrotechnique des compositions énergétiques. Il est possible de déterminer la chaleur d'explosion (en J/g) libérée par la combustion d'une formulation, grâce à une bombe calorimétrique. L'observation de phénomènes très rapides comme la déflagration ou la détonation de compositions nanostructurées, comme les nanothermites ou les NSTEX, est effectuée dans des tubes transparents à l'aide de caméras ultrarapides qui permettent l'acquisition d'images à une cadence pouvant atteindre 10⁶ images/s.

5.1 Bombe calorimétrique

L'analyse en bombe calorimétrique permet de mesurer la chaleur d'explosion libérée par la réaction d'une substance pure ou d'une formulation. Le calorimètre utilisé est de type C 2000 (IKA) ; les tirs ont été réalisés dans une bombe C62.

Pour éviter de devoir apporter des corrections difficiles à calculer dans le cas où une partie de la substance ne se consumerait pas totalement, la combustion doit se produire rapidement et en une seule étape. Les compositions nanométriques s'enflamment bien et brûlent en une seule fois et de manière franche, ce qui en fait de « bons sujets » d'étude en bombe calorimétrique. La rapidité est importante pour éviter les déperditions de chaleur, qui sont inévitables même lorsque le système est bien isolé. Elle doit s'effectuer en une seule étape pour que des réactions secondaires ne perturbent pas la mesure. La bombe à proprement parler est un cylindre en acier capable de résister à la pression générée par les gaz produits par la combustion et de conduire la chaleur pour permettre la mesure. Un creuset chargé de la matière à analyser (typiquement 1g) est déposé au fond de la bombe. L'allumage de la matière est assuré par un grain de poudre GBTU 125 (Poudre double base pour armes fabriqué par anciennement SNPE ; composée d'environ 58% de nitrocellulose et 42% de nitroglycérine) qui est lui-même mis à feu par un fil métallique d'allumage enroulé autour de celui-ci. Le fil est traversé par un courant de forte intensité pour déclencher la combustion de la poudre. L'ensemble [bombe + creuset + matière à analyser + fil d'allumage + grain de poudre] est placé dans le calorimètre qui contient un réservoir de 1,5 litres d'eau, muni d'un dispositif d'agitation et d'un thermomètre de précision permettant de mesurer l'élévation de la température du bain résultant de la combustion de la matière dans la bombe. Cette élévation de température du bain d'eau (ΔT) permet de remonter à la chaleur spécifique en J/g de la substance étudiée grâce aux équations suivantes :

$$Q = (K_{\text{bombe}} + K_{\text{réservoir}} + K_{\text{eau}})\Delta T = q_v + q \quad 9.$$

Avec :

Q : chaleur totale dégagée par la combustion

q_v : chaleur de combustion de l'échantillon

q : chaleur de combustion du fil de mise à feu + du grain de poudre GBTU

K_{bombe} : chaleur spécifique de la bombe

$K_{\text{réservoir}}$: chaleur spécifique du réservoir

K_{eau} : chaleur spécifique de l'eau

La première étape consiste à étalonner le calorimètre en déterminant sa capacité thermique (K') dont l'expression est donnée par l'équation 10. L'étalonnage s'effectue grâce à la combustion d'un corps dont la chaleur d'explosion est connue. La cyclotriméthylènetrinitramine (RDX), explosif secondaire, sous forme de poudre de granulométrie grossière (5 μm) est utilisée à cette fin (1g). La chaleur spécifique du RDX est de 5749 J/g. La chaleur de combustion du fils d'allumage (55 J/g) et de la poudre GBTU (70 J/g) ont été déterminés lors de la mise en place de l'appareil et sont des valeurs connues.

$$K' = K_{\text{bombe}} + K_{\text{réservoir}} = (q_v + q)/\Delta T - K_{\text{eau}} \quad 10.$$

Avec :

$$K_{\text{eau}} : m_{\text{eau}} \times C_{p,\text{eau}} \quad 11.$$

K_{eau} : chaleur spécifique de l'eau (J/g)

m_{eau} : masse d'eau (g)

$C_{p,\text{eau}}$: capacité thermique massique de l'eau liquide (4,185 J/g/K)

La capacité thermique du calorimètre étant connue, il est alors possible de déterminer la quantité de chaleur produite par la combustion, en tenant compte de la chaleur apportée par le système d'allumage (fils + grain de poudre GBTU).

$$q_v = (K_{\text{bombe}} + K_{\text{réservoir}} + K_{\text{eau}}) \Delta T - q = (K' + K_{\text{eau}}) \Delta T - q \quad 12.$$

Cette technique de caractérisation a été utilisée pour mesurer les chaleurs d'explosions des différentes formulations de nanothermites ainsi que celles des mousses de nanothermites préparées durant cette thèse. En revanche, elle n'a pas été utilisée pour mesurer les chaleurs d'explosion des NSTEX. En effet, ceux-ci étant des compositions formulées pour transiter facilement en détonation, il n'est pas envisageable de les tester en bombe

calorimétrique, car leur détonation endommagerait la bombe et présenterait un risque expérimental élevé.

La combustion en bombe calorimétrique de nanothermites recouvre l'intérieur de la bombe de résidus métalliques produits par la réaction d'aluminothermie. Il est indispensable de bien nettoyer la bombe après chaque expérience, afin d'éviter que les résidus formés modifient la calibration et faussent les résultats. La quantité de matière nécessaire pour obtenir un signal thermique suffisant est d'environ 1g.

5.2 Tests en tubes

Pour déterminer les vitesses de propagation du front de flamme au sein des compositions développées durant cette thèse (nanothermites, explosifs secondaires seuls et NSTEX) des mesures en tube ont été réalisées. Ces expériences consistent à mesurer par vidéo rapide la distance parcourue par le front de flamme en fonction du temps, dans la composition réactive confinée dans des tubes transparents (PMMA : Poly méthacrylate de méthyle). Les tubes doivent avoir une longueur suffisante pour que la vitesse de propagation du front de flamme puisse se stabiliser. La longueur des tubes se situe généralement entre 10 et 15 cm mais certains auteurs utilisent parfois des tubes plus courts[15], [16]. Le diamètre intérieur des tubes doit être suffisant pour ne pas limiter significativement la vitesse de propagation du front de flamme. Son *et al.* ont montré que la vitesse de propagation augmentait proportionnellement par rapport à l'inverse du diamètre intérieur du tube[17]. Le diamètre intérieur optimal est en général compris entre 3 et 5 mm. Les expérimentations effectuées lors de la thèse ont été réalisées avec des tubes possédant un diamètre intérieur de 3 mm. Ce diamètre a été défini en tenant compte de la longueur des tubes, qui est relativement importante, afin de toujours rester au-dessous de la masse maximale de matière énergétique (3g) dont la caractérisation est autorisée dans le caisson de tir. Le volume interne qu'offre un tube de ces dimensions représente environ 1 cm³. D'autre part, comme la densité théorique maximale des NSTEX les plus denses atteint 3 g/cm³, la masse maximale contenue dans le tube ne dépasse pas les 3g autorisés. Le remplissage de tubes de plus grands diamètre (ex : 4 ou 5 mm) nécessiterait des masses de matière énergétique 1,8 à 2,8 fois plus importantes, ce qui serait incompatible avec les règles de sécurité pyrotechniques

régissant les expériences pyrotechniques dans le caisson de tir. Un entonnoir en aluminium est utilisé pour faciliter le remplissage des tubes avec les poudres de compositions énergétiques. La composition est chargée, soit sous forme de poudre libre par simple déversement dans le tube, soit sous forme compactée, en tassant la poudre à l'aide d'un jeu de pistons (Figure 6). Dans ce cas de figure, la matière est compactée à la densité souhaitée par petite fractions successives jusqu'à ce que le tube soit rempli. Au cours du remplissage les tubes, sont régulièrement pesés et la hauteur de matière dans le canal central est systématiquement mesurée. Cette opération permet de vérifier l'homogénéité de la densité du chargement et de s'assurer que les remplissages sont comparables dans le cas de deux tubes qui doivent avoir les mêmes caractéristiques de chargement. Cela permet d'avoir des résultats reproductibles et comparables.



Figure 6 : Tube en PMMA avec un jeu de pistons utilisés pour compacter la matière énergétique nanostructurée dans le canal central

L'observation du front de combustion se fait dans un caisson de détonation (Figure 7) prévu pour résister à la détonation d'une masse d'explosif équivalant à 3g de TNT (Trinitrotoluène). Le caisson est équipé d'une vitre blindée en verre feuilleté au travers de laquelle il est possible d'observer la réaction par vidéo. La vitre doit être calée dans son logement, pour éviter qu'elle ne soit projetée par l'explosion contre son cadre, ce qui a pour effet de l'étoiler (verre feuilleté). La vitre est considérée comme un élément consommable car il arrive que lors d'essais, des éclats provoquent la fissuration de la couche de verre interne, la rendant inutilisable pour l'essai suivant. Les projections métalliques produites par certaines combustions de nanothermites peuvent également dégrader l'état de surface du verre. Le

caisson est également équipé d'un dispositif d'extraction des gaz et des fumées vers l'extérieur du bâtiment qui assure une ventilation rapide et efficace de l'enceinte de tir.



Figure 7 : Caisson de détonation timbré pour résister à la détonation de 3g d'équivalent TNT avec la caméra rapide (caméra blanche à gauche) en place pour filmer un tir

Ces études sont réalisées sous le couvert d'une analyse de sécurité pyrotechnique (ASP) qui garantit que les essais envisagés entrent dans le cadre des opérations prévues dans l'étude de sécurité pyrotechnique (ESP). L'ESP sert à décrire les expérimentations, les manipulations et le matériel mis en œuvre ainsi qu'à évaluer les probabilités d'accidents pyrotechniques, les conséquences que pourraient avoir ces derniers, ainsi que les méthodes et moyens d'intervention en ces circonstances.

L'ASP donne une description plus détaillée de l'expérience : substances pyrotechniques mises en œuvre, dispositif expérimental, personnel habilité à participer aux essais. Elle permet également d'évaluer les probabilités d'accidents et surtout de délimiter les zones de danger correspondantes.

5.2.1 Types de tubes

Les tubes utilisés sont fabriqués à l'atelier central de l'ISL par perçage et alésage de joncs de PMMA, qui ont un diamètre extérieur de 25 mm. L'alésoir utilisé permet d'obtenir un très bon état de surface, sans traces d'usinage (stries) susceptibles de perturber la propagation

de la combustion. Différentes géométries de tubes ont été utilisées au cours de la thèse en fonction du type de phénomène étudié (Figure 8). Des tubes de 150 mm de longueur, comportant un canal central de 3 mm de diamètre (Figure 8 A) ont servi à mesurer la vitesse de propagation du front de flamme et à déterminer les distances de transition de la combustion à la détonation. Les résultats obtenus avec ces tubes ont permis de définir une géométrie plus compacte, qui a été utilisée pour étudier la succession des phénomènes pyrotechniques amenant à une charge secondaire à détoner, en utilisant une quantité minimale d'explosif.

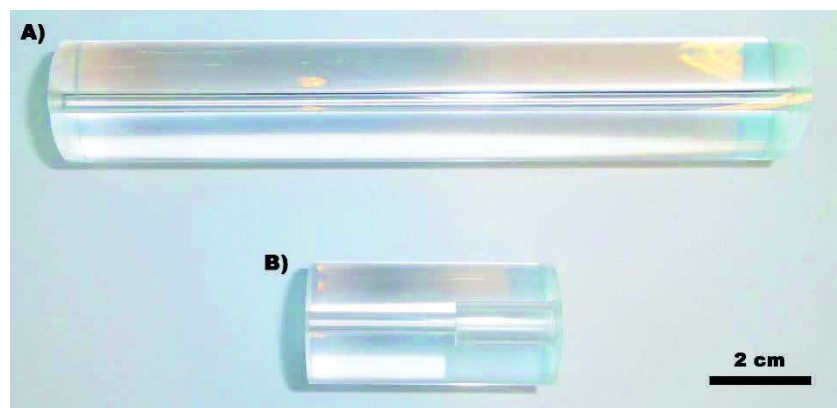


Figure 8 : Tubes en PMMA utilisés pour mesurer les vitesses de propagation du front de flamme dans les différentes compositions (A) et pour tester la transmission de la détonation des NSTEX à une charge secondaire (B)

Des tubes courts (50 mm) ont servi aux expérimentations de transmission de la détonation à une charge secondaire (Figure 8 B). Ils sont composés de deux canaux intérieurs de diamètres différents. Le premier mesure 30 mm de longueur avec un diamètre de 3 mm, le second mesure 20 mm de longueur avec un diamètre de 6 mm. Le premier canal est chargé avec la composition pyrotechnique dont la détonation se transmet à la charge secondaire contenue dans le deuxième canal. Cette dernière est composée de pellets (diamètre de 6 mm) d'explosifs produits par compression. La figure 9 montre un tube court garni de sa double charge photographié avant un test de détonique.

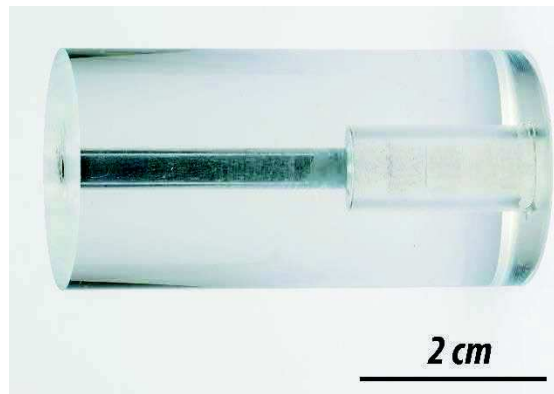


Figure 9 : Tube court (50 mm) chargé avec une composition détonante (à gauche) et 5 pellets de PETN (à droite) apprêté pour un test de détonique

5.2.2 Support des tubes

Les tubes reposent sur un support en acier qui permet de les maintenir durant le tir. Cette pièce d'acier est usinée avec une rainure centrale en forme de « V » (Figure 10). Une masse pesante, qui n'est pas représentée sur la figure, vient plaquer le tube sur son support. Une butée maintient le tube pour éviter qu'il ne soit propulsé par les gaz éjectés par la réaction de la composition pyrotechnique. Le système est à la fois simple et robuste ; il permet de maintenir efficacement les tubes pendant l'expérimentation, et n'est pas détruit par l'explosion. L'usage de pinces de laboratoire pour maintenir les tubes pendant l'expérimentation n'est pas adapté. Dans cette configuration, l'explosion déforme ou arrache les branches de la pince, qui forment des éclats secondaires massifs.

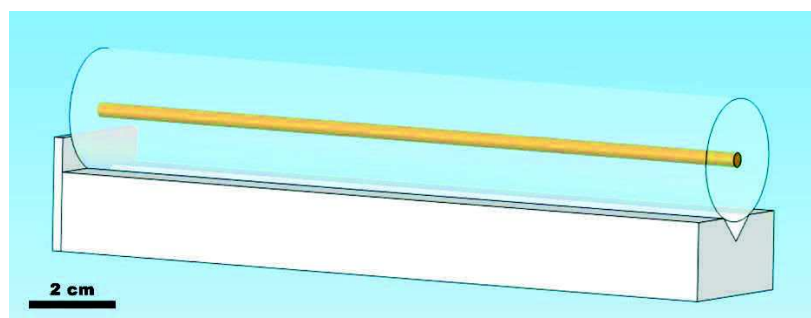


Figure 10 : Schéma représentant un tube de PMMA placé sur son support

Le montage photographié (Figure 11) permet de :

- Déterminer la distance de transition de la déflagration à la détonation de la composition,
- Mesurer la vitesse de propagation du front de détonation,
- Observer la transmission de la détonation de la charge primaire (NSTEX) à la charge secondaire (PETN),
- Evaluer la vitesse de détonation de la pentrite (PETN)

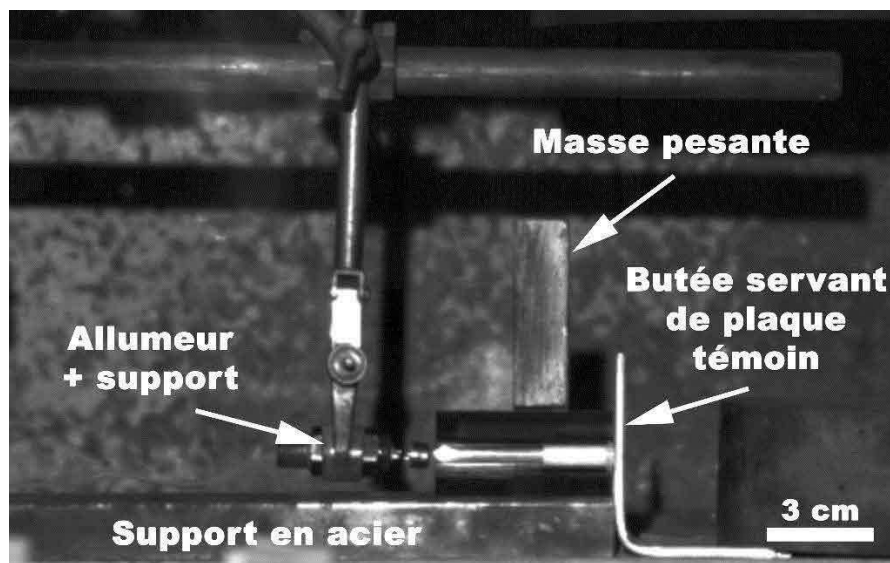


Figure 11 : Montage expérimental utilisé pour étudier la transition de la déflagration à la détonation dans un NSTEX et la transmission de la détonation de ce dernier à une charge secondaire

5.2.3 Allumage

La mise à feu des tubes est réalisée au moyen d'un allumeur d'airbag (de la marque Autoliv NCS, Figure 12) rempli par deux strates de nanothermite. La première strate est composée d'une nanothermite $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{B}$, mise au point au laboratoire NS3E[18], la seconde est une nanothermite WO_3/Al . Les compositions sont chargées successivement dans l'allumeur et comprimées, à l'aide d'une tige métallique et d'une masse de 1kg (7,8 bar) pour assurer leur cohésion.



Figure 12 : Allumeur d'airbag (vide) servant, après remplissage avec une composition nano- Bi_2O_3 /nano-B puis nano- WO_3 /nano-Al, à l'allumage des tests en tube

La mise à feu des tubes nécessite un allumage de forte puissance qui est produit par la combustion des compositions pyrotechniques nanostructurées contenues dans l'allumeur. La nanothermite $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{B}$ est une composition qui s'enflamme facilement sous l'action de l'échauffement résistif du fil de l'allumeur d'airbag. La réaction produit des gouttelettes incandescentes de bismuth qui activent la combustion de la deuxième strate contenue dans l'allumeur, c'est-à-dire la nanothermite WO_3/Al . Le tungstène liquide produit par la réaction aluminothermique apporte l'énergie nécessaire pour allumer de façon franche la composition contenue dans le tube. La flamme produite par l'allumeur mesure plus de 20 cm de longueur, quand il est allumé en espace ouvert sans aucun obstacle devant lui, et a une durée de combustion de plus de 22 ms (Figure 13).

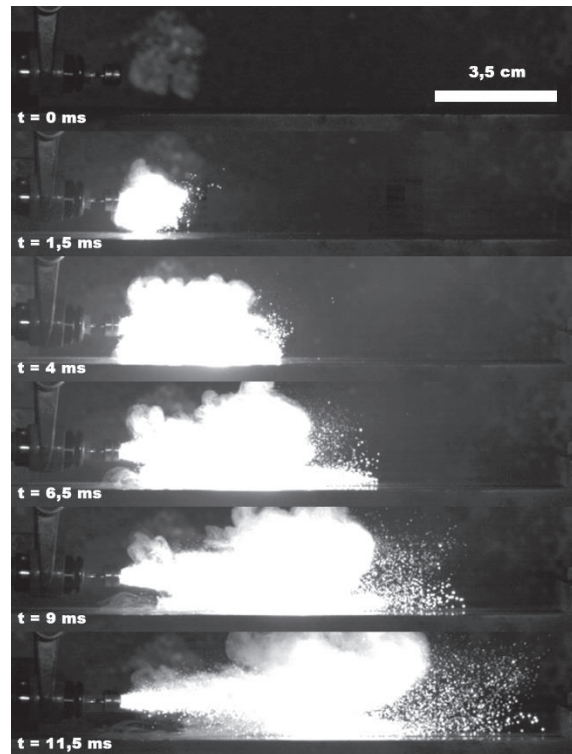


Figure 13 : Aérosol incandescent produit par la combustion des nanothermites contenues dans l’allumeur

La mise à feu de l’allumeur est réalisée grâce à un boîtier électronique, mis au point au laboratoire qui délivre une énergie suffisante (1 volt, 1 watt) pour provoquer l’échauffement du fil résistif et la mise à feu subséquente des strates de nanothermite. Ce boîtier permet également de déclencher la caméra ultrarapide pour que l’allumage de la chaîne pyrotechnique et le démarrage de l’enregistrement vidéo soit concomitants. L’allumage et la mise à feu peuvent aussi être réalisés manuellement par le même expérimentateur, mais cet exercice est difficile étant donné la brièveté des enregistrements vidéo de détonation ($\approx 1\text{s}$).

5.2.4 Caméras

Durant la thèse plusieurs caméras ultrarapides (Figure 14) ont été utilisées pour enregistrer et observer divers phénomènes physiques comme : (i) les vitesses de propagation du front de flamme d’une composition énergétique (nanothermite par exemple), (ii) les phénomènes de transition de la déflagration à la détonation dans les NSTEX et (iii) la transmission subséquente de cette détonation à une charge réceptrice (explosif secondaire : RDX, PETN).

La vitesse d'enregistrement maximale, la gamme de résolution disponible en fonction de la vitesse choisie et le nombre d'image qu'il est possible d'enregistrer, des différentes caméras utilisées, sont regroupées dans le tableau 1. Les caméras Phantom V 1610 et HyperVision HPV-1 filment en noir et blanc alors que la Photron SA 4 permet d'acquérir des vidéos en couleur. Les images en noir et blanc sont plus contrastées et peuvent être colorisées à posteriori. Le mode noir et blanc permet en outre de travailler à des vitesses d'enregistrement beaucoup plus élevées, car la quantité de données à enregistrer est moins importante.

Type de caméra	$V_{\text{enregistrement}}$ (images/s)	Résolution (Pixels)	Nombre d'images
Phantom V 1610	16600 à 10^6	1280 x 800 @ 16600 (im/s) 128 x 16 @ 10^6 (im/s)	Entre 15600 et > 31×10^6 *
Photron SA 4	3600 à 5×10^5	1024 x 1024 @ 3600 (im/s) 128 x 16 @ 5×10^5 (im/s)	entre 5457 et > 22×10^6 *
HyperVision HPV-1	30 à 10^6	312 x 260	100

Tableau 1 : Caractéristiques des caméras utilisées durant la thèse (* dépend de la résolution, de la vitesse d'enregistrement et du stockage mémoire disponible)



Figure 14 : Caméras ultrarapide Phantom V1610, Photron SA 4, HyperVision HPV-1

La cadence d'enregistrement d'une caméra rapide est définie en fonction de la vitesse des phénomènes qui sont observés et des caractéristiques du dispositif expérimental qui sert à les étudier. Dans le cas particulier des tubes utilisés pour étudier les NSTEX, le déplacement minimal du front de flamme qui peut être mesuré avec précision est de l'ordre d'un millimètre. D'autre part, si l'on considère la longueur des tubes, la distance parcourue par le front de flamme entre deux images consécutives ne doit pas excéder un centimètre, afin que

le nombre de points expérimentaux soit suffisant pour suivre correctement l'évolution du phénomène. Ces considérations permettent d'estimer que le nombre idéal d'images à acquérir est de une à dix, par centimètre de tube. L'enregistrement d'un plus grand nombre d'images (> 10 images/cm) ne serait pas préjudiciable à la qualité des résultats de l'expérience, mais rendrait plus difficile l'exploitation des données expérimentales.

La fréquence d'enregistrement est calculée sur ces bases (Tableau 2), en tenant compte de la vitesse de propagation des phénomènes étudiés, qui se situe entre 0,1 et 1,0 km/s pour les nanothermites, entre 1 et 5 km/s pour les NSTEX, et entre 7 et 9 km/s pour la charge d'explosif secondaire.

Enregistrement	Nanothermites	NSTEX	Explosifs secondaires
Cadence calculée (im/s)	$10^4 - 10^6$	$10^5 - 5 \times 10^6$	$7 \times 10^5 - 9 \times 10^6$
Cadence utilisée (im/s)	$5 \times 10^4 - 2 \times 10^5$	$2 \times 10^5 - 10^6$	$8,3 \times 10^5 - 10^6$

Tableau 2 : Vitesses d'enregistrement calculées/utilisées pour suivre par vidéo rapide la réaction en tubes des nanothermites et des NSTEX

Les vitesses d'enregistrement utilisées se situent dans le domaine idéal défini par le calcul, ce qui montre que les caméras de dernière génération peuvent être utilisées pour étudier ces phénomènes. Néanmoins, la technique de vidéo rapide atteint ses limites pour la mesure de la transmission de la détonation du NSTEX à la charge secondaire.

5.2.5 Exploitation des vidéos expérimentales

L'exploitation des vidéos expérimentales permet de mesurer la distance parcourue au cours du temps par le front de flamme. Pour cela, le temps s'écoulant entre deux images consécutives est calculé à partir de la vitesse d'acquisition de la caméra. D'autre part, la distance parcourue dans le même temps par le front lumineux au sein de la composition est calculé en utilisant la longueur du tube comme référence. La représentation graphique de la distance parcourue en fonction du temps donne une courbe ($d=f(t)$) dont l'allure générale donne une information sur la nature des phénomènes observés. La transition de la déflagration à la détonation, qui est caractérisée par une distance et un temps, correspond à

la rupture de pente (Figure 15 A). La détonation se caractérise par une relation linéaire entre la distance parcourue et le temps. Dans le cas d'une déflagration, la distance parcourue n'augmentant pas de façon régulière au cours du temps (Figure 15 B). La dérivée des courbes expérimentale $d=f(t)$ par rapport au temps donne la vitesse instantanée du phénomène. Pour une détonation, cette valeur est constante, c'est la pente de la droite. Alors que pour une déflagration, elle évolue au cours du temps. La dérivée seconde par rapport au temps donne l'accélération. Pour une détonation l'accélération est nulle, puisque la propagation du front de flamme est stable. Les déflagrations se distinguent par une succession d'accélération et de ralentissements qui sont corrélés à l'évolution de la pression au sein du système au cours du temps.

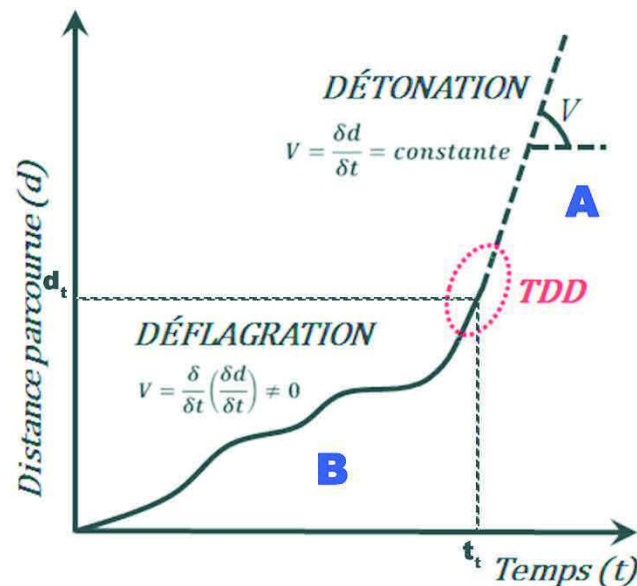


Figure 15 : Graphique $d=f(t)$ d'un phénomène quelconque de déflagration transitant en détonation

6. Références bibliographiques du chapitre

- [1] S. Brunauer, "Adsorption of gases in multimolecular layers (in Citation Classics)," *Cit. Class.*, no. 35, Aug. 1977.
- [2] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [3] E. Lafontaine, *Nano-thermites*. Hoboken, NJ: ISTE Ltd/John Wiley and Sons Inc, 2016.
- [4] M. Comet, V. Pichot, F. Schnell, and D. Spitzer, "Oxidation of detonation nanodiamonds in a reactive formulation," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 47, pp. 35–39, Aug. 2014.
- [5] M. Comet, B. Siegert, V. Pichot, and D. Spitzer, "Reactive characterization of nanothermites: Correlation structure/reactivity," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 111, no. 1, pp. 431–436, Jan. 2013.
- [6] M.-S. Shin, J.-K. Kim, J.-W. Kim, C. A. M. Moraes, H.-S. Kim, and K.-K. Koo, "Reaction characteristics of Al/Fe₂O₃ nanocomposites," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, no. 5, pp. 1768–1773, Sep. 2012.
- [7] S. Fischer and M. Grubelich, "A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications," in *32nd Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 1996, p. 3018.
- [8] "STANAG 4487 Explosive, Friction Sensitivity Tests," North Atlantic Treaty Organization, 2002.
- [9] "STANAG 4488 Explosives, Shock Sensitivity Tests," North Atlantic Treaty Organization, 2002.
- [10] "STANAG 4489 Explosives, Impact Sensitivity Tests," North Atlantic Treaty Organization, 1999.
- [11] "STANAG 4490 Explosives, Electrostatic Discharge Sensitivity Test(S)," North Atlantic Treaty Organization, 2001.
- [12] "Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses. Manuel d'épreuves et de critères," Nations Unies, Sixième édition révisée, 2015.
- [13] B. Siegert, M. Comet, and D. Spitzer, "Safer energetic materials by a nanotechnological approach," *Nanoscale*, vol. 3, no. 9, p. 3534, 2011.
- [14] D. G. Piercey and T. M. Klapoetke, "Nanoscale aluminum-metal oxide (thermite) reactions for application in energetic materials," *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 115–129, 2010.
- [15] J. Y. Malchi, T. J. Foley, and R. A. Yetter, "Electrostatically Self-Assembled Nanocomposite Reactive Microspheres," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 11, pp. 2420–2423, Nov. 2009.
- [16] J. A. Puszynski, C. J. Bulian, and J. J. Swiatkiewicz, "The effect of nanopowder attributes on reaction mechanism and ignition sensitivity of nanothermites," in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2006, vol. 896, p. 147.
- [17] S. F. Son, B. W. Asay, T. J. Foley, R. A. Yetter, M. H. Wu, and G. A. Risha, "Combustion of Nanoscale Al/MoO₃ Thermite in Microchannels," *J. Propuls. Power*, vol. 23, no. 4, pp. 715–721, Jul. 2007.
- [18] M. Comet, F. Schnell, V. Pichot, J. Mory, B. Risse, and D. Spitzer, "Boron as Fuel for Ceramic Thermites," *Energy Fuels*, vol. 28, no. 6, pp. 4139–4148, Jun. 2014.

Chapitre 3 : Initiation en détonation d'un explosif secondaire par une nanothermite

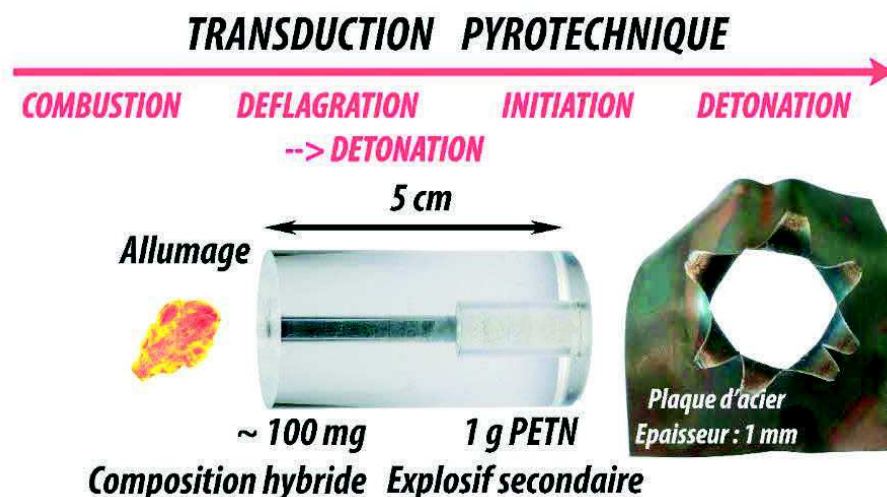


Table des matières

Table des matières	105
1. Glossaire	109
2. Introduction.....	109
3. Préparation des nanomatériaux énergétiques.....	110
3.1 Constituants des nanothermites	110
3.1.1 L'aluminium (fuel).....	110
3.1.2 Oxydes / Sulfates métalliques (combustibles).....	111
3.1.2.1 Les oxydes métalliques	111
3.1.2.2 Les sulfates métalliques.....	112
3.1.3 Préparation des nanothermites.....	113
3.1.3.1 A base d'oxydes métalliques	113
3.1.3.2 A base de sulfates métalliques	114
3.1.4 Composition des nanothermites utilisées	115
3.2 Préparation des NSTEX.....	115
3.3 Comportement thermique des NSTEX	117
3.4 Sensibilités.....	119
3.4.1 Cas des NSTEX $\text{WO}_3/\text{Al}/\text{RDX}$	120
3.4.2 Cas des autres compositions	124
4. Etude des propriétés des NSTEX	125
4.1 Essais d'orientation	125
4.1.1 Tests portant sur la nature de l'explosif	126
4.1.1.1 Hexogène (RDX).....	126
4.1.1.2 Nitrate de guanidine (NG)	126
4.1.1.3 Pentrite (PETN)	127
4.1.1.4 Octogène (HMX)	128
4.1.1.5 Trinitrotoluène (TNT).....	128
4.1.1.6 Choix des explosifs.....	129
4.1.2 Tests portant sur la nature de la nanothermite	129
4.2 Etude de la transition de la déflagration à la détonation (TDD) des NSTEX	130
4.2.1 Théorisation de la TDD	134
4.2.2 Conditions nécessaires à la formation de la TDD	137
4.3 Etude de la détonation des NSTEX	138

4.3.1	Rôle de l'explosif.....	138
4.3.2	Modulation de la vitesse de détonation du NSTEX	141
4.3.2.1	Accélération de l'onde de détonation.....	141
4.3.2.2	Modulation de la vitesse de l'onde de détonation	143
4.3.2.3	Ralentissement de l'onde de détonation par des barrières nanoparticulaires...	145
4.3.3	Facteur de freinage : rôle de la nanothermite	147
4.4	Transmission de la détonation à une charge secondaire.....	150
4.4.1	Conditions nécessaires pour transmettre la détonation.....	151
4.4.2	Estimation de la vitesse de détonation d'un NSTEX nécessaire pour amorcer la pentrite	152
4.4.3	Vitesse de détonation théorique du NSTEX nécessaire pour initier un explosif secondaire (RDX, HMX, TNT, HNS, TATB)	154
4.5	Comparaison des performances d'un NSTEX à celles de l'azoture de plomb.....	156
5.	Comment rendre les NSTEX plus performants ?	157
5.1	Etude de nouvelles nanothermites	157
5.1.1	Préparation des différentes formulations	158
5.1.2	Synthèse du persulfate d'argent ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$).....	158
5.1.3	Préparation des compositions métallothermiques	159
5.1.4	Optimisation des formulations.....	160
5.1.5	Mesures de sensibilités et analyse des performances	163
5.2	Utilisation d'explosifs plus puissants.....	165
6.	Conclusions.....	166
7.	Perspectives.....	167
8.	Références bibliographiques du chapitre.....	168

Figures :

Figure 1 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de particules d'aluminium (gauche) et image en microscopie à transmission (MET) d'une particule d'aluminium montrant la couche protectrice d'alumine entourant le cœur d'aluminium cristallisé (droite).....	111
Figure 2 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) des différents oxydes métalliques utilisés pour la préparation des nanothermites : A) nano-WO ₃ , B) nano-Bi ₂ O ₃ , C) nano-CuO et D) CuO	112
Figure 3 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) des différents sulfates métalliques utilisés pour la préparation des nanothermites : A) Bi ₂ (SO ₄) ₃ , B) Na ₂ SO ₄ et C) CaSO ₄	113
Figure 4 : Technique de préparation des formulations de NSTEX. A) pesée des nanopoudres, B) mélange au Vortex, C) résultat du mélange et D) homogénéisation et égrenage de la composition pour éviter les agrégats	116
Figure 5 : Courbes d'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de NSTEX nano-Al/nano-WO ₃ /nano-RDX dont la teneur en nano-RDX est de respectivement 80, 60 et 40%.....	118
Figure 6: Courbes d'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de NSTEX de différentes compositions	119
Figure 7 : Evaluation des seuils de sensibilité au choc, à la friction et à la décharge électrostatique des NSTEX nano-Al/nano-WO ₃ /nano-RDX en fonction de leur teneur massique en RDX	121
Figure 8 : Distance de transition en détonation d'un NSTEX nano-WO ₃ /nano-Al/nano-RDX en fonction de la teneur en nano-RDX	132
Figure 9 : Vitesse de propagation du front de flamme des NSTEX nano-Al/nano-WO ₃ /micro-RDX.....	133
Figure 10 : Vitesse de propagation du front de flamme en fonction de la distance de transition de la déflagration à la détonation	134
Figure 11 : Evolution de la porosité des formulations de NSTEX nano-WO ₃ /nano-Al/RDX en fonction de la teneur en RDX dans la formulation.....	138
Figure 12 : Variation de la vitesse de propagation du front de flamme en fonction du pourcentage de nano-RDX	139
Figure 13 : Vitesse de propagation du front de flamme en fonction de la densité de nano-RDX présent dans le tube	140
Figure 14 : Schéma du remplissage du tube (LP - 40% DTM) avec l'évolution de la vitesse de propagation du front de flamme correspondante	142
Figure 15 : Schéma du remplissage du tube (LP - 30% DTM - LP) avec l'évolution de la vitesse de propagation du front de flamme correspondante	143
Figure 16 : Vitesse de détonation d'un NSTEX nano-Al/nano-WO ₃ /nano-RDX 60% en fonction de la DTM (%). 144	144
Figure 17 : Schéma du remplissage du tube (LP – ND – LP – ND – LP) avec l'évolution de la vitesse de propagation du front de flamme correspondante	146
Figure 18 : Vitesses théoriques et vitesses expérimentales de détonation en fonction de la DTM du RDX dans les NSTEX nano-Al/nano-WO ₃ /nano-RDX sous forme de poudre foisonnante	148
Figure 19 : Evolution de la vitesse de détonation d'un NSTEX nano-Al/nano-WO ₃ /nano-RDX en fonction de la teneur en nano-RDX (Axe de gauche) ; Evolution du facteur de freinage associé en fonction de la teneur en nano-RDX (Axe de droite) ; Vitesse de détonation de l'azoture de plomb à sa DTM	150
Figure 20 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanopoudres d'aluminium (A) et de titane (B).....	158
Figure 21 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) du persulfate d'argent (Ag ₂ S ₂ O ₈) synthétisé au laboratoire	159
Figure 22 : Evolution de la chaleur d'explosion des compositions en fonction de leur teneur massique en nanopoudre métallique.....	162
Figure 23 : Chaleur de réaction des nouvelles formulations (hachures doubles) comparées à celles des compositions à base de sulfates métallique (hachures) décrites dans l'article de Comet et al.[5] et à la valeur du RDX (blanc).....	165

Tableaux :

Tableau 1 : Composition des nanothermites utilisées durant la thèse.....	115
Tableau 2 : Sensibilités au choc, à la friction et à la décharge électrostatique (DES) de NSTEX n-Al/n-WO ₃ /n-RDX en fonction de leur composition massique.....	120
Tableau 3 : Seuils de sensibilité au choc, à la friction et à la décharge électrostatique d'un NSTEX nano-Al/nano-WO ₃ /RDX et du RDX pur, en fonction de la nature du RDX employé (μ -RDX/Class I contre n-RDX).....	123
Tableau 4 : Seuils de sensibilités au choc, à la friction et à la décharge électrostatique (DES) des NSTEX préparés en mélangeant une nanothermite Al/WO ₃ avec différents explosifs secondaires.....	124
Tableau 5 : Seuils de sensibilités au choc, à la friction et à la décharge électrostatique (DES) des NSTEX préparés en mélangeant du nano-RDX à différentes nanothermites.....	124
Tableau 6 : Propriétés des NSTEX obtenus en associant une nanothermite (Al/WO ₃) à différents explosifs secondaires / (LP = poudre foisonnante ; TA = poudre tassée).....	129
Tableau 7 : Propriétés des NSTEX obtenus en associant du nano-RDX à différentes nanothermites.....	130
Tableau 8 : Energie d'activation de la TDD pour les diverses compositions de NSTEX à base d'une nanothermite WO ₃ /Al et pour ceux à base d'un autre oxydant.....	136
Tableau 9 : Influence de la vitesse de détonation du NSTEX et de la DTM sur la transmission de la détonation à une charge de PETN compactée à 95% de la DTM.....	151
Tableau 10 : Vitesse que devrait avoir un NSTEX de type nano-WO ₃ /nano-Al/nano-RDX à l'état de poudre libre (PL) ou tassée à 30% de sa DTM pour arriver à initier la détonation d'une charge de pentrite comprimée à 90% ou 95% de sa DTM.....	153
Tableau 11 : Vitesses théoriques que devrait avoir un NSTEX nano-WO ₃ /nano-Al/nano-RDX à l'état de poudre libre (PL) ou tassée à 30% de sa DTM pour initier la détonation d'une charge d'explosif secondaire comprimée à 90% ou 95% de la DTM.....	155
Tableau 12 : Comparaison des propriétés de l'azoture de plomb et d'un NSTEX nano-WO ₃ /nano-Al/nano-RDX (60%)[29].....	156
Tableau 13 : Propriétés des différentes formulations (sensibilités, chaleur de réaction et vitesse de combustion) ; nd = non déterminé à cause de la sensibilité des compositions.....	163

1. Glossaire

Gap test : c'est une méthode pour déterminer indirectement la sensibilité au choc d'un explosif. Ce test consiste à transmettre une onde de choc de pression connue, produite par la détonation d'une charge explosive (charge donneuse), à une seconde charge d'explosif (charge acceptrice). Les deux charges sont séparées par une barrière d'épaisseur variable et généralement formée par un morceau de PMMA, de carton, ou d'eau. Le résultat du gap test est enregistré comme la pression minimale à laquelle la charge acceptrice détone.

Flegmatisation : c'est le fait de réduire la sensibilité au choc ou au frottement d'un explosif, par l'ajout d'un agent flegmatisant. Cet agent peut être un polymère organique, un plastifiant ou encore une cire. L'eau est également un agent flegmatisant mais elle est surtout utilisée pour désensibiliser temporairement une matière énergétique lors de son transport. L'agent flegmatisant agit comme lubrifiant et comme drain thermique.

2. Introduction

Ce chapitre traite de la préparation et de l'étude des propriétés réactives des matériaux hybrides nanocomposites, appelés NSTEX, composés d'une nanothermite et d'un explosif secondaire fabriqué à l'état de poudre nanométrique par le procédé SFE.

Dans une première partie sont décrites les méthodes expérimentales qui ont été mises en œuvre pour préparer les nanothermites à base d'oxydes et de sulfates métalliques, ainsi que les NSTEX. Cette partie traite également de la sensibilité de ces matériaux énergétiques aux différentes formes de sollicitations comme l'élévation de température, le choc, le frottement ou la décharge électrostatique.

La deuxième partie s'intéresse tout d'abord à la détonabilité des différents NSTEX, en fonction de la nature de l'explosif à partir duquel ils sont formulés. Elle traite ensuite de la transition de la déflagration à la détonation (TDD), puis de la propagation de l'onde de détonation dans le NSTEX, et enfin, de sa transmission à une charge secondaire de pentrite. Les expériences réalisées dans ce domaine ont servi de substrat à une première théorisation des phénomènes mis en jeu dans la détonation des NSTEX, afin de mieux comprendre le mécanisme de fonctionnement de ces nouveaux matériaux.

Une dernière partie présente les pistes de recherche qui ont été explorées, ainsi que celles qui le seront prochainement, pour augmenter les performances déjà remarquables, des NSTEX.

3. Préparation des nanomatériaux énergétiques

La préparation des différents matériaux énergétiques utilisés durant la thèse sera présentée dans cette partie. Les oxydants et fuels utilisés pour la formulation des nanothermites seront décrits ainsi que les modes opératoires mis en œuvre pour la préparation des différentes compositions énergétique. L'étude du comportement thermique des NSTEX par DSC permettra de mettre en avant leur stabilité vis-à-vis de l'échauffement thermique. Les mesures de sensibilités permettront, quant à elles, de comparer les différents matériaux préparés et de connaître leurs seuils en fonction de leur composition et l'influence que celle-ci a sur les propriétés finales.

3.1 Constituants des nanothermites

3.1.1 L'aluminium (fuel)

L'ensemble des nanothermites utilisées dans le cadre de cette thèse ont été préparées avec un même lot d'aluminium nanométrique, provenant de chez Intrinsiq Materials Ltd au Royaume-Uni, préparé par le procédé Tesimet®[2]. La taille de particule moyenne est d'environ 100 nm (Figure 1) avec une teneur en aluminium métallique de 69,4% en masse, déterminée par analyse thermogravimétrique selon la méthode décrite par Pesiri (voir chapitre 2). La poudre nanométrique d'aluminium possède une surface spécifique BET de 23,7 m²/g. Comme le montre la figure 1, les particules d'aluminium nanométrique sont recouvertes d'une couche d'alumine amorphe de quelques nanomètres d'épaisseur (2 à 5 nm). Cette couche d'oxyde a un effet passivant : elle protège le cœur d'aluminium métallique contre l'oxydation par l'air à température ambiante.

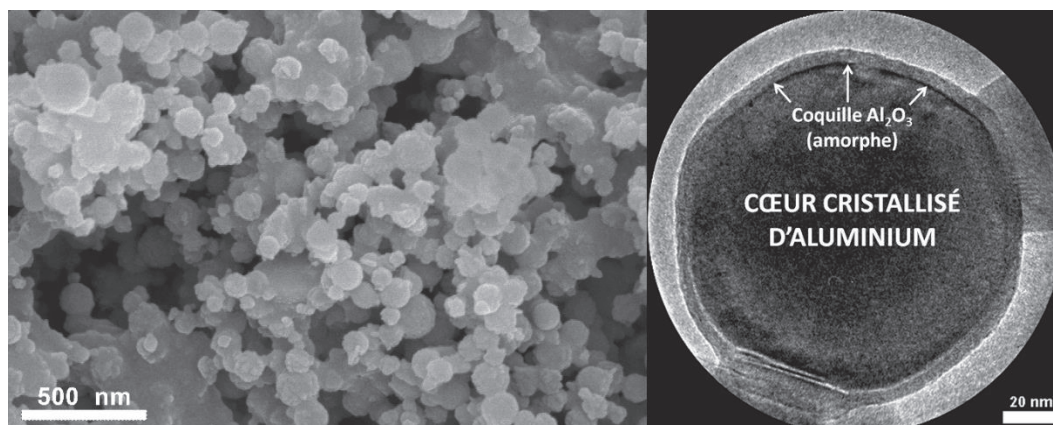


Figure 1 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de particules d'aluminium (gauche) et image en microscopie à transmission (MET) d'une particule d'aluminium montrant la couche protectrice d'alumine entourant le cœur d'aluminium cristallisé (droite)

3.1.2 Oxydes / Sulfates métalliques (combustibles)

Différents combustibles ont été utilisés pour la préparation des nanothermites entrant dans la formulation des NSTEX. Les matériaux employés se divisent en deux catégories, celle des oxydes métalliques et celle des sulfates métalliques. Les différentes propriétés et caractéristiques de ces matériaux seront présentées dans cette partie.

3.1.2.1 Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques utilisés pour la préparation des nanothermites durant cette thèse proviennent de différents fournisseurs. Le trioxyde de tungstène (WO_3) ainsi que les oxydes de cuivre (CuO), nanométrique et micrométrique, viennent de chez Sigma-Aldrich, alors que l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) vient de chez SkySpring Nanomaterials Inc aux États-Unis. Le trioxyde de tungstène présente une taille moyenne de particule de 100 nm et une aire spécifique BET de $8,11 \text{ m}^2/\text{g}$. L'oxyde de bismuth, est quant à lui composé de particules sphériques d'une taille moyenne de 200 nm. L'aire spécifique BET de la nanopoudre de Bi_2O_3 est de $3 \text{ m}^2/\text{g}$. L'oxyde de cuivre nanométrique et sub-micrométrique, se présentent sous forme d'amas de particules agglomérées. Leur aire spécifique BET est de respectivement 24,9 et $10,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Ce qui donne par calculs des tailles de particules de 40 et 90 nm.

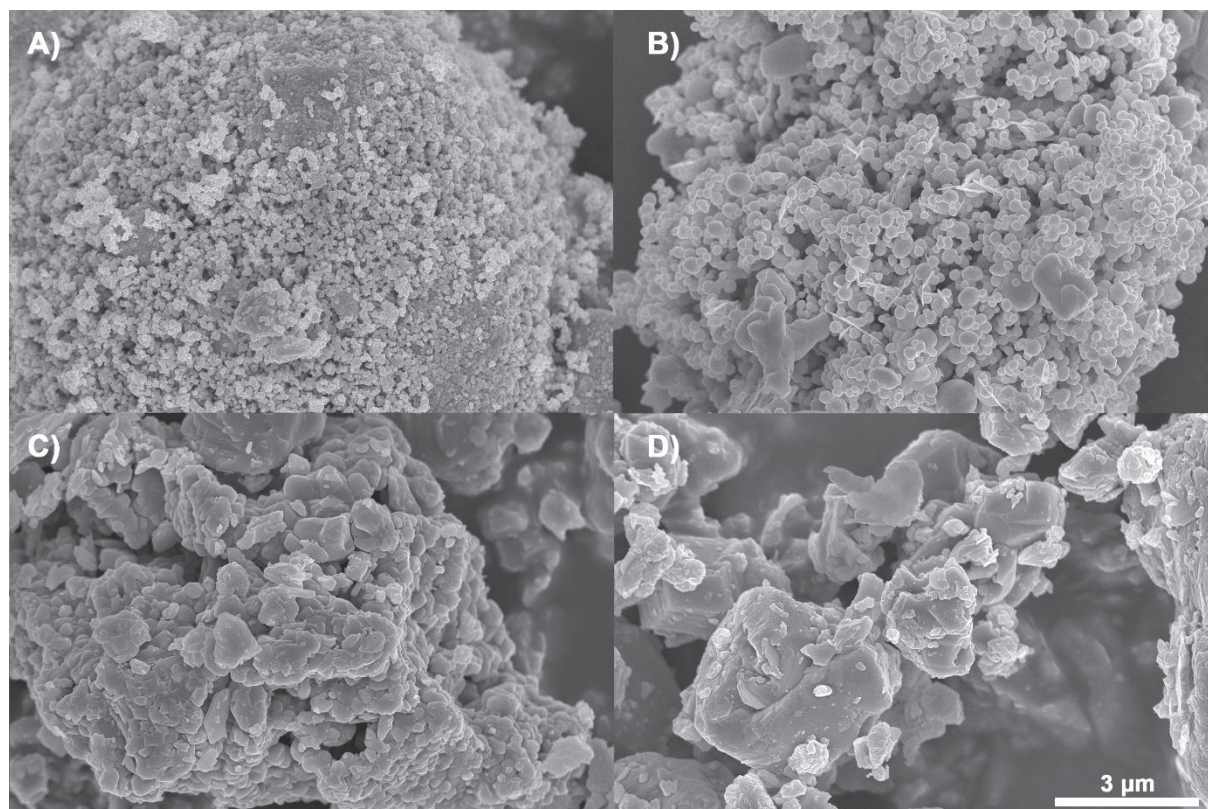


Figure 2 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) des différents oxydes métalliques utilisés pour la préparation des nanothermites : A) nano-WO₃, B) nano-Bi₂O₃, C) nano-CuO et D) CuO

3.1.2.2 Les sulfates métalliques

Les sulfates métalliques utilisés pour préparer des thermites sont obtenus par précipitation de leur solution aqueuse dans de l'acétone. Ce procédé de précipitation par anti-solvant donne des particules plus fines que celles qui sont produites par broyage d'une poudre brute dans un mortier. Le sulfate de calcium, est obtenu, par précipitation dans l'eau. Il est constitué de fines particules de taille micrométrique de forme aciculaire, c'est-à-dire d'aiguilles (Figure 3) d'épaisseur 500 nm et de plusieurs micromètres ($> 3 \mu\text{m}$) de long. Le sulfate de sodium (Na₂SO₄) se présente sous la forme de tuile fines, également de taille sub-micronique (200 – 500 nm). Le sulfate de bismuth (Bi₂(SO₄)₃), qui est simplement broyé au mortier avant utilisation, est constitué de fines (100 à 400 nm) et longues ($> 4 \mu\text{m}$) aiguilles enchevêtrées. Des amas de plus petite taille, composés d'aiguilles cassées lors du broyage probablement, sont observables entre les grandes aiguilles. Leurs longueurs varient entre 800 nm et 1,5 μm .

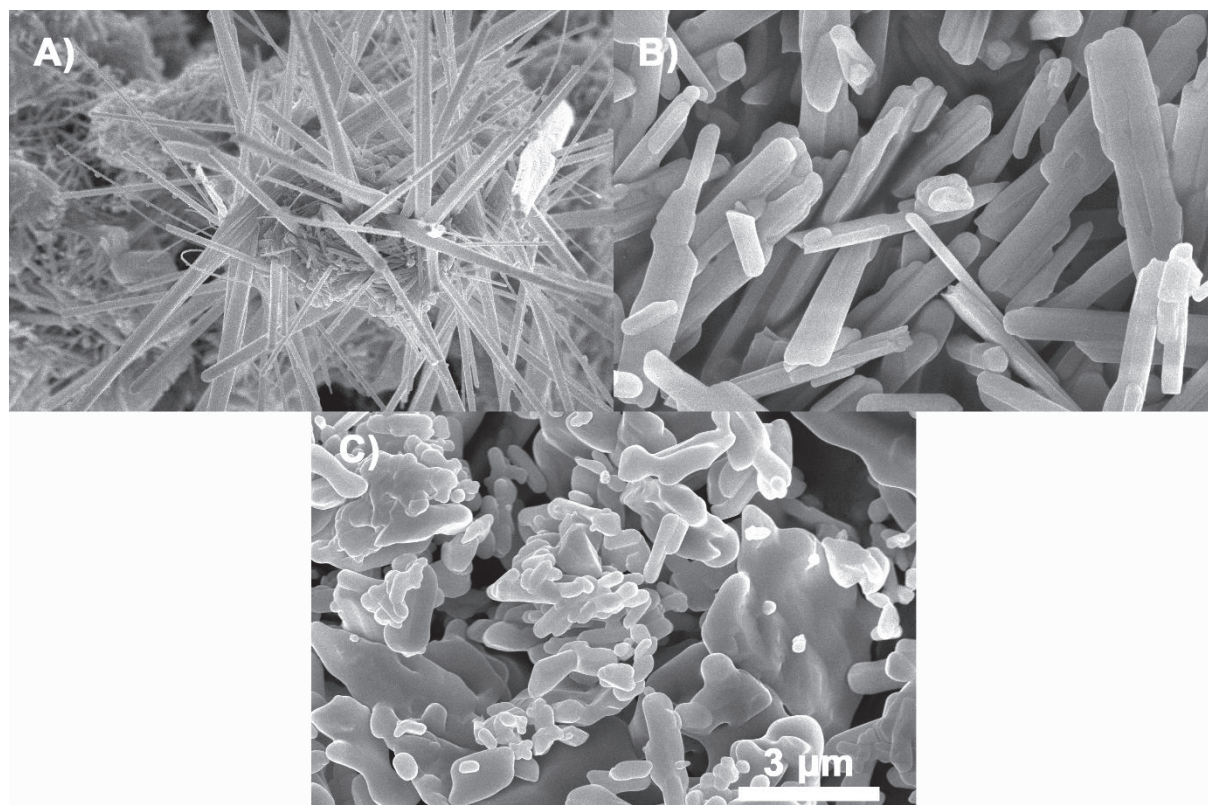


Figure 3 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) des différents sulfates métalliques utilisés pour la préparation des nanothermites : A) $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, B) Na_2SO_4 et C) CaSO_4

3.1.3 Préparation des nanothermites

La préparation des nanothermites, utilisées dans la formulation des NSTEX, se fait de façon différente en fonction du comburant utilisé. Pour les oxydes métalliques la préparation se fait par mélange des constituants à sec. Alors que celles à base de sulfates métalliques, sont obtenues par la précipitation du sulfate par la technique d'anti-solvant, donc en milieu humide.

3.1.3.1 A base d'oxydes métalliques

Les nanothermites sont préparées dans des ballons de verre de 100 ml. Les masses pesées d'oxyde et d'aluminium (Al) sont introduites dans le ballon. Le mélange des nanopoudres se fait en milieu liquide pour obtenir des compositions avec la meilleure homogénéité possible. Pour cela, 50 ml d'acétonitrile sont ajoutés dans le ballon. L'acétonitrile est utilisé comme dispersant car c'est un liquide polaire ($\epsilon_r=36,64$)[3] qui permet de désagréger les amas de particules et d'obtenir une bonne homogénéité du mélange, et par conséquent une meilleure

réactivité de la nanothermite. L'usage de l'acétonitrile pour mélanger les nanothermites a été proposé par N. Le Houx dans le cadre de sa thèse[4]. Le mélange est soumis à une agitation magnétique à 600 RPM pendant 10 minutes puis le ballon est transféré dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. Cela permet de dissocier les amas de particules afin d'obtenir la meilleure homogénéisation possible. Le ballon est ensuite placé sur un évaporateur rotatif fonctionnant à 80 RPM. L'acétonitrile est évaporé en plongeant le ballon dans un bain thermostaté à 80°C tout en abaissant graduellement la pression dans l'enceinte jusqu'à 0 mbar. La poudre sèche est transférée avec précaution dans un récipient en matière conductrice permettant de s'affranchir de tout risque d'ignition non intentionnelle par décharge électrostatique (DES). Les quantités préparées ne dépassent pas 5g, voir 2g pour la nanothermite Al/CuO préparée avec du nano-CuO car celle-ci est extrêmement sensible, cela afin de respecter les masses maximales autorisées dans les laboratoires.

3.1.3.2 A base de sulfates métalliques

Les thermites à base de sulfate sont préparées de deux manières différentes. La première consiste à effectuer un mélange physique à sec des constituants. Cette technique a été utilisée pour la préparation de la nanothermite $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{nano-Al}$. Le sulfate de bismuth est d'abord broyé au mortier pour obtenir les particules les plus fines possible, puis la poudre ainsi obtenue est mélangée suivant les proportions données dans le tableau 1, à la nanopoudre d'aluminium. Le mélange est homogénéisé à l'aide d'une spatule puis agité à l'aide d'un agitateur de type Vortex opérant à 2500 RPM. L'opération d'agitation et d'homogénéisation à la spatule est répétée deux fois afin d'obtenir un mélange homogène.

La deuxième technique de préparation est conduite en milieu humide. Le sulfate de sodium (Na_2SO_4) est d'abord dissous dans de l'eau déminéralisée puis la solution obtenue est déversée dans de l'acétone, dans lequel la nanopoudre d'aluminium est dispersée et maintenue en suspension par agitation magnétique. L'acétone, étant un anti-solvant du sulfate, provoque la précipitation de ce dernier. Le précipité (nano-Al/nano- Na_2SO_4) est rincé plusieurs fois à l'acétone avant d'être séché.

Le mode de préparation de la thermite à base de sulfate de calcium est quelque peu différent. Il consiste à disperser la poudre d'aluminium nanométrique dans une solution aqueuse de

nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), à laquelle est ensuite ajoutée goutte-à-goutte une solution de persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Lorsque le sulfate de calcium a précipité, la phase solide est filtrée et abondamment lavée à l'eau puis à l'acétone, avant d'être séchée à l'étuve.

La technique de préparation par précipitation permet de préparer une masse importante de thermitite à l'état flegmatisé¹. Le lot préparé est ensuite fractionner en échantillons dont la masse, après séchage, ne dépasse pas la valeur maximale autorisée par les consignes en vigueur dans le local où est réalisée la synthèse.

3.1.4 Composition des nanothermites utilisées

Le tableau 1 donne les compositions des différentes thermites utilisées durant cette thèse. Les nanothermites préparées à base d'oxydes métalliques, ont été formulées en tenant compte du ratio massique d'équivalence (ϕ) égale à 1,4 qui correspond à un excès d'aluminium de 40% (voir chapitre 1). Les thermites à base de sulfates métalliques ont elles, été préparées en utilisant des proportions proches de celles pour lesquelles les chaleurs d'explosions sont maximales[5].

% nano-aluminium	% comburant	
31,05	68,95	nano-Al / nano- WO_3
28,89	71,11	nano-Al / nano- Bi_2O_3
44,70	55,30	nano-Al / $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$
30,44	69,56	nano-Al / nano-CuO
30,44	69,56	nano-Al / CuO
51,70	48,30	nano-Al / CaSO_4
49,80	50,20	nano-Al / Na_2SO_4

Tableau 1 : Composition des nanothermites utilisées durant la thèse

3.2 Préparation des NSTEX

Les NSTEX sont obtenus par mélange physique d'une nanothermite (WO_3/Al , $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}$, etc.) avec un explosif secondaire (RDX, HMX, TNT, PETN) nanostructuré par le

¹ Voir glossaire

procédé SFE[6], [7]. Les deux composants sont mélangés à sec dans des proportions définies, dans un ballon de 100 ml (Figure 4 A). Le mélange est réalisé au moyen d'un agitateur de type Vortex, dont la forte orbite et la fréquence de vibration de 2500 RPM, permettent d'obtenir rapidement des mélanges homogènes. Le ballon est agité de la sorte pendant une minute (Figure 4 B et C) puis le mélange est homogénéisé à l'aide d'une spatule (Figure 4 D) pour briser les agrégats de la matière qui se forment pendant l'agitation. Le mélange à la spatule permet en outre de mieux mélanger certains oxydes métalliques qui tendent à sédimenter à cause de leur densité très élevée par rapport à celle de l'aluminium et de l'explosif. Le protocole de mélange est répété deux fois afin d'obtenir un matériau nanocomposite énergétique (NSTEX) homogène.

Des particules de RDX sub-millimétrique (Eurenco, classe I) ont été utilisées pour préparer des compositions utilisées comme matériaux de référence. Dans ce cas, la nanothermite et l'explosif sont mélangés physiquement avec une spatule avant d'être homogénéisés avec l'agitateur de tubes à essais à 2500 RPM suivant le même protocole que précédemment.

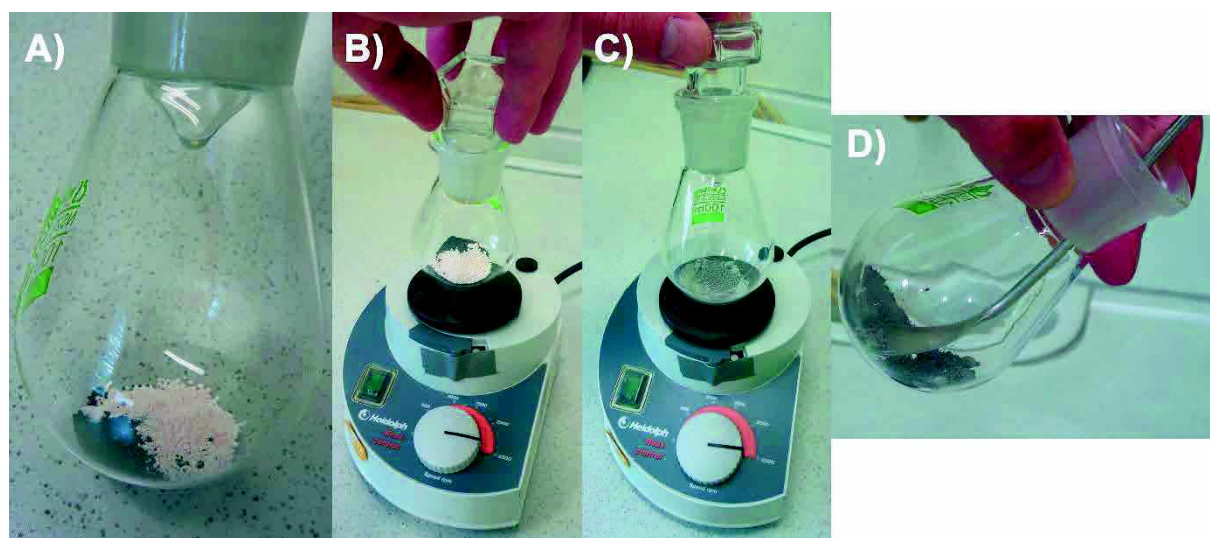


Figure 4 : Technique de préparation des formulations de NSTEX. A) pesée des nanopoudres, B) mélange au Vortex, C) résultat du mélange et D) homogénéisation et égrenage de la composition pour éviter les agrégats

La préparation des formulations de NSTEX se fait par mélange des poudres sèches pour éviter de perdre la nanostructuration de la poudre d'explosif par dissolution de toute ou partie de celle-ci dans le solvant qui est habituellement utilisé pour préparer les nanothermites (Voir préparation des nanothermites à base d'oxydes métalliques). Le NSTEX perdrait ainsi tout son

intérêt. Même si le solvant utilisé était de l'eau (le RDX n'y est pas soluble) le nano-RDX pourrait former des agrégats de grande taille qui lui ferait également perdre sa nanostructuration.

Les quantités de NSTEX préparées ne doivent pas dépasser 5 g. Cette masse correspond aux spécifications de sécurité pyrotechnique en vigueur dans l'institut. De plus les NSTEX sont des matériaux pouvant transiter en détonation, ils sont formulés dans ce but. Une attention particulière doit être portée lors de la phase de mélange à la spatule pour ne pas générer une friction trop importante entre le matériau et la spatule d'un côté et le ballon en verre de l'autre. Cette friction pouvant entraîner la mise à feu de la composition, même si les tests de sensibilités ont montré que les NSTEX sont des compositions plutôt insensibles (voir partie 3.4).

3.3 Comportement thermique des NSTEX

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet d'étudier le comportement thermique de l'explosif contenu dans le NSTEX. Une première série d'analyses a été effectuée avec des échantillons de NSTEX nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX, dont la teneur en nano-RDX est égale à 40, 60 et 80% (Figure 5). Les courbes présentent toutes le même profil, avec la fusion du RDX aux alentours de 200°C suivie directement par sa décomposition. La quantité de chaleur dégagée par la décomposition du RDX augmente logiquement avec la teneur en nano-RDX du NSTEX.

Une seconde série d'analyses a porté sur des NSTEX préparés avec une même nanothermite (nano-Al/nano-WO₃) associée à différents explosifs (TNT, HMX, PETN) à une teneur massique de 60% dans le NSTEX. Seules la fusion et la décomposition de l'explosif sont observées (Figure 6). Cette analyse montre également que le HMX est extrêmement stable en température (> 250°C) ce qui peut en faire un bon candidat pour préparer un NSTEX sous forme de mousse (voir chapitre 4).

La troisième et dernière série d'analyses a porté sur des NSTEX préparés à partir de nanothermites renfermant différents oxydants (Figure 1 en annexe). Deux types d'oxydes (Bi₂O₃ et CuO) et de sulfates (Na₂SO₄ et CaSO₄) ont été utilisés pour préparer les nanothermites servant à formuler ces NSTEX, dont la teneur massique en nano-RDX est de

60%. Ces expériences ont montré qu'aucune des nanothermites ne réagit dans l'intervalle de température étudié.

La DSC a permis de démontrer que l'échauffement lent d'un NSTEX provoque la décomposition de l'explosif, sans que la nanothermite réagisse. Les NSTEX sont donc particulièrement stables d'un point de vue thermique. Ils peuvent être détruits, en petites quantités, par un échauffement progressif qui provoque d'abord la décomposition de l'explosif, puis celle de la nanothermite, à plus haute température ($> 500^{\circ}\text{C}$). La mise en déflagration d'un NSTEX, avec la possibilité d'une transmission ultérieure en détonation, ne peut se produire que sous l'effet d'une activation de forte puissance (flamme, étincelle, flash photographique).

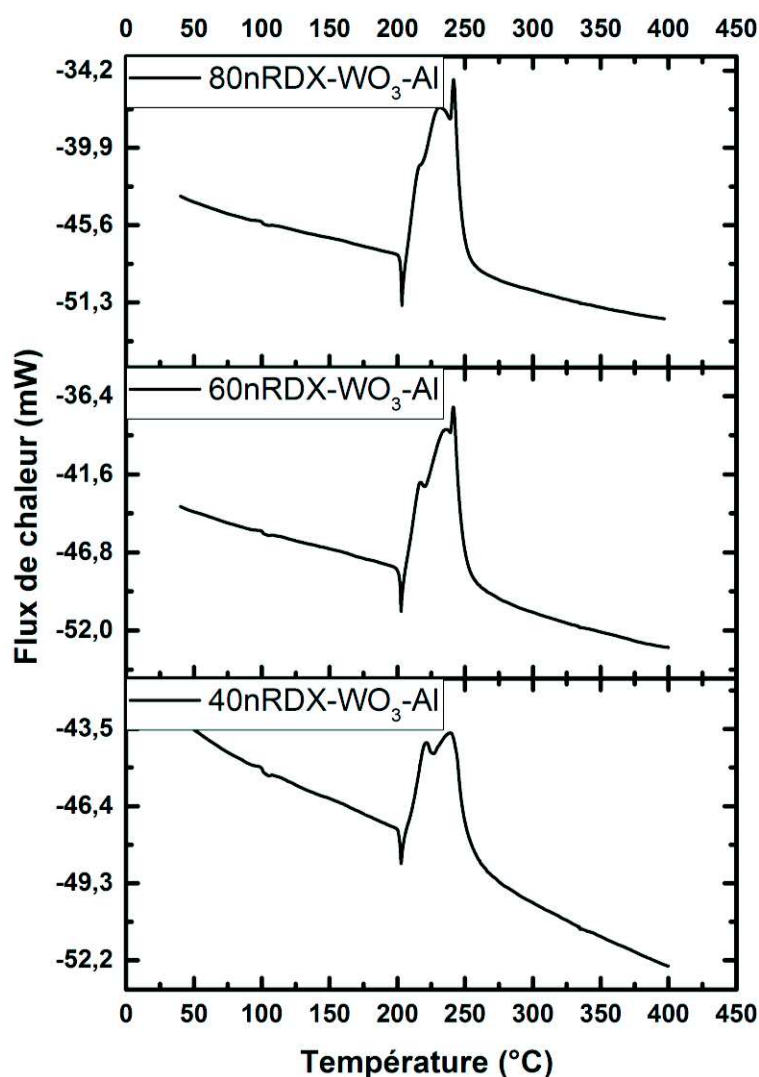


Figure 5 : Courbes d'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de NSTEX nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX dont la teneur en nano-RDX est de respectivement 80, 60 et 40%

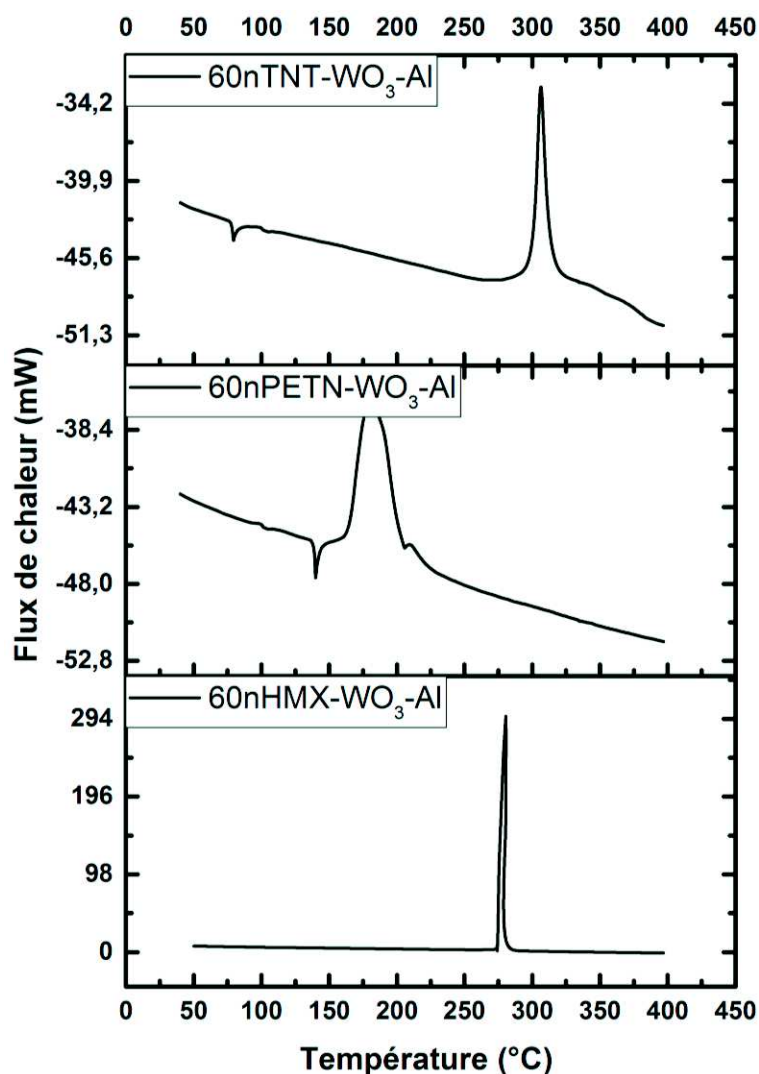


Figure 6: Courbes d'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de NSTEX de différentes compositions

3.4 Sensibilités

Les sensibilités au choc, à la friction et à la décharge électrostatique des NSTEX ont été mesurées avant toute caractérisation, afin de savoir s'il était possible de les manipuler sans danger pour l'opérateur. La détermination de ces seuils a également permis de définir les masses maximales d'échantillon pouvant être préparées par expérimentation. Outre ces aspects de sécurité pyrotechnique, ces expériences ont servi à mettre en lumière les spécificités de NSTEX dont les seuils de sensibilité ne sont pas plus ceux de l'explosif que ceux de la nanothermite seule, mais une combinaison de ces derniers, qui dépend fortement de la composition du matériau nanocomposite.

3.4.1 Cas des NSTEX WO₃/Al/RDX

Les premiers NSTEX à avoir été étudiés, ont été préparées à partir d'une nanothermite WO₃/Al et de nano-RDX, en faisant varier la proportion de ces constituants entre 0 et 100% (Tableau 2). Les seuils de sensibilité de la nanothermite de base (Al/WO₃) et ceux du nano-RDX servent de références, et permettent de visualiser l'évolution des seuils aux différentes formes de sollicitation, en fonction de la composition du NSTEX.

	Choc (J)	Friction (N)	DES (mJ)
100% n-WO₃/n-Al	49,6	168	0,14
WO₃/Al + 10% n-RDX	34,9	84	1,85
WO₃/Al + 20% n-RDX	27,5	48	6,09
WO₃/Al + 33% n-RDX	7,9	42	13,7
WO₃/Al + 40% n-RDX	3,0	40	10,82
WO₃/Al + 50% n-RDX	1,6	54	10,82
WO₃/Al + 60% n-RDX	1,6	72	16,91
WO₃/Al + 80% n-RDX	1,6	180	47,27
WO₃/Al + 90% n-RDX	1,6	216	120,74
100% n-RDX	2,1	180	360

Tableau 2 : Sensibilités au choc, à la friction et à la décharge électrostatique (DES) de NSTEX n-Al/n-WO₃/n-RDX en fonction de leur composition massique

Ces valeurs ont été représentées sous forme de graphique (Figure 7) afin d'en faciliter la lecture et de pouvoir les comparer plus facilement. Les valeurs seuil, 2 J pour le choc et 80 N pour la friction, représentent les valeurs minimales pour lesquelles le transport sur les voies publiques des matériaux énergétiques est autorisé par les normes internationales sans dispositif de protection spécifique[8]. La valeur de 156 mJ pour la décharge électrostatique représente la quantité d'énergie maximale qu'un corps humain puisse accumuler[9].

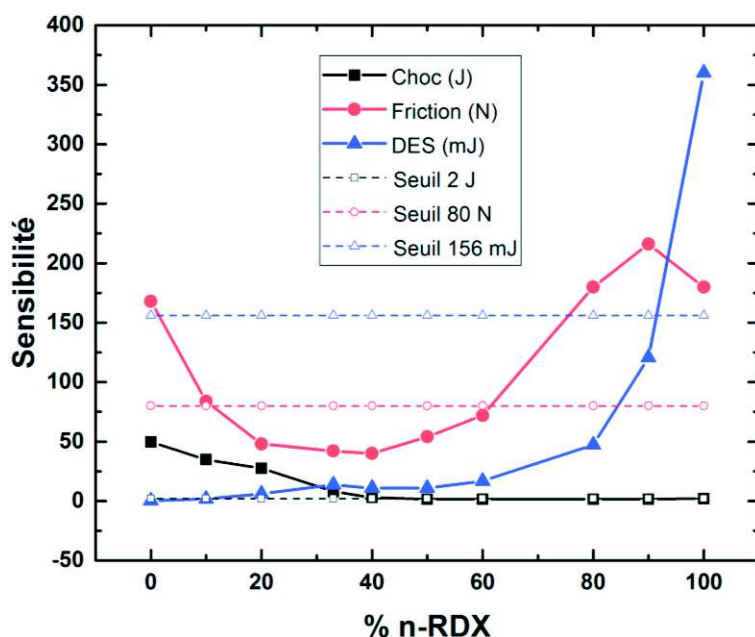


Figure 7 : Evaluation des seuils de sensibilité au choc, à la friction et à la décharge électrostatique des NSTEX nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX en fonction de leur teneur massique en RDX

L'évolution des seuils de sensibilité des NSTEX de type nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX aux différentes formes de sollicitations qui est présentée à la figure 7, met en évidence les interactions très particulières qui se forment entre la nanothermite et l'explosif en fonction de la composition du matériau hybride.

Les nanothermites sont traditionnellement peu sensibles au choc. Cette propriété est à rapprocher du fait que l'activation des réactions d'aluminothermie impliquant des nanoparticules d'aluminium exige une température relativement élevée ($T > 500^{\circ}\text{C}$). En d'autres termes, la quantité de chaleur provenant de la conversion de l'énergie apportée par l'impact en points chauds, doit être suffisante, pour que la réaction d'aluminothermie puisse naître et se développer. L'ajout de RDX, qui est bien plus sensible à l'élévation de température que la composition nano-Al/nano-WO₃, sensibilise le mélange au choc. L'accroissement de la teneur massique en nano-RDX du NSTEX, sensibilise le mélange, ce qui se traduit par un abaissement rapide du seuil qui atteint sa valeur la plus basse (1,6 J) lorsque la teneur en RDX dépasse 40%. Par ailleurs, la poudre de nano-RDX est un peu moins sensible au choc que les NSTEX les plus sensibles (2,1 J contre 1,6 J). Cela s'explique par un effet de sensibilisation de l'explosif par la nanothermite, lorsque celle-ci est en proportion minoritaire dans la composition (10 – 50 %). Les particules minérales (Al, WO₃), qui sont plus dures que les particules d'explosif, pénètrent dans ces dernières sous l'action du choc. Ce phénomène

produit des points chauds qui activent la réaction du RDX, qui se produit d'autant plus facilement que la fraction inorganique est en proportion insuffisante pour absorber une quantité de la chaleur suffisante pour empêcher l'ignition.

L'analyse de l'évolution du seuil de sensibilité au frottement, met en évidence l'existence de trois domaines distincts. Dans un premier domaine (0 - 10% de nano-RDX), l'influence de la nanothermite est prédominante. L'explosif est dispersé dans la nanothermite ; la chaleur produite par la réaction d'agrégats de RDX isolés, n'est pas suffisante pour activer la réaction globale du NSTEX. Dans le deuxième domaine de composition (20 - 50% de nano-RDX), le seuil de sensibilité au frottement atteint son minimum. Cette hypersensibilité s'explique par la conjonction des propriétés de la nanothermite qui fait office de « grattoir » et de l'explosif, qui se trouve en proportion suffisante pour réagir, puis activer la réaction d'aluminothermie. Le domaine de prédominance de l'explosif (60 – 100% de nano-RDX), se caractérise par un net relèvement du seuil de sensibilité au frottement, qui s'explique par la dilution de la nanothermite dans l'explosif. Le nano-RDX pur, qui est peu sensible au frottement (180 N), peut être rendu encore moins sensible par l'adjonction de nanothermite Al/WO₃ en faible proportion (< 20%). Cette atténuation de la sensibilité pourrait s'expliquer d'une part, par le fait que la nanothermite est trop isolée pour avoir un effet abrasif sur l'explosif, et d'autre part, par sa contribution au drainage de la chaleur produite dans le matériau par le frottement.

Les nanothermites pures sont particulièrement sensibles à la décharge électrostatique, qui constitue une sollicitation de faible énergie, mais de forte puissance. Avec un seuil de 0,14 mJ à cette forme de sollicitation, la composition nano-Al/nano-WO₃ ne fait pas exception à cette règle. L'ajout de nano-RDX dans une proportion comprise entre 33 et 60%, relève le seuil de sensibilité à la décharge électrostatique d'un ordre de grandeur. Ce relèvement s'accroît fortement lorsque la teneur en nano-RDX dépasse 60%, et les NSTEX à haute teneur en hexogène peuvent être considérés comme des substances particulièrement sûres à manipuler par rapport au risque électrostatique.

	Choc (J) micro/nano	Friction (N) micro/nano	DES (mJ) micro/nano
100 % n-Al/n-WO₃	49,6	168	0,14
60% RDX	1,6 / 1,6	80 / 72	61,6 / 16,9
RDX pur	5 / 2,1	168 / 180	268,7 / 360

Tableau 3 : Seuils de sensibilité au choc, à la friction et à la décharge électrostatique d'un NSTEX nano-Al/nano-WO₃/RDX et du RDX pur, en fonction de la nature du RDX employé (μ-RDX/Class I contre n-RDX)

La poudre de nano-RDX est plus sensible au choc que la poudre de RDX micrométrique (Tableau 3). Cette plus grande sensibilité est attribuée à deux causes. Premièrement, l'activation de la réaction d'une nanoparticule nécessite une quantité d'énergie moindre que celle d'une particule de plus grande taille, car son inertie thermique est plus faible. Deuxièmement, la poudre nanostructurée possède une porosité interparticulaire très développée, ce qui multiplie les zones d'apparition de points chauds, et confine en outre la chaleur à l'intérieur du matériau.

La moindre sensibilité au frottement du nano-RDX s'explique par la lubrification qu'exerce le matériau sur lui-même : les forces élémentaires d'abrasion mises en jeu sont plus faibles entre particules de petites tailles qu'entre particules de plus grande taille.

Enfin, la moindre sensibilité à la décharge électrostatique du nano-RDX pourrait s'expliquer par une meilleure dissipation dans le matériau de l'énergie apportée par l'étincelle. L'énergie d'activation de la fusion de la matière nanostructurée est plus faible que celle que la matière massive. Comme le RDX fond avant de se décomposer, il est probable que la chaleur fournie au matériau par l'étincelle se dissipe plus facilement par cet effet dans le nano-RDX que dans la poudre de granulométrie micrométrique.

En ce qui concerne la composition hybride nano-Al/nano-WO₃/RDX préparée avec 60 % de RDX, il semble que la granulométrie du RDX influe peu sur ses seuils de sensibilité au choc et au frottement. En revanche, la composition à base de micro-RDX est beaucoup moins sensible à la décharge électrostatique que le NSTEX (61,6 mJ contre 16,9 mJ). Ce comportement, qui est contraire à celui qui est observé avec le RDX pur (atténuation de la sensibilité), offre une illustration supplémentaire des propriétés hybrides des NSTEX, qui résultent de l'interaction entre la nanothermite et l'explosif.

3.4.2 Cas des autres compositions

Les seuils de sensibilité des NSTEX préparés en associant la nanothermite Al/WO₃ à différents explosifs nanostructurés, ou à l'inverse, en associant du nano-RDX à différentes nanothermites sont présentés dans les tableaux 4 et 5, respectivement.

		Choc (J)	Friction (N)	DES (mJ)
NSTEX à base de nano-WO₃/nano-Al $\phi=1,4$ et 60% d'explosif nanostructuré	n-PETN	< 1,6	36	nd
	n-RDX	< 1,6	72	16,91
	n-TNT	< 1,6	> 360	120,74
	n-HMX	< 1,6	144	nd

Tableau 4 : Seuils de sensibilités au choc, à la friction et à la décharge électrostatique (DES) des NSTEX préparés en mélangeant une nanothermite Al/WO₃ avec différents explosifs secondaires

		Choc (J)	Friction (N)	DES (mJ)
NSTEX à base de 60% de nano-RDX et de nano-aluminium	Na ₂ SO ₄	< 1,6	144	2,71
	CaSO ₄	2,5	> 360	20,36
	nCuO	1,6	84	nd
	CuO	< 1,6	128	nd
	n-Bi ₂ O ₃	< 1,6	64	nd

Tableau 5 : Seuils de sensibilités au choc, à la friction et à la décharge électrostatique (DES) des NSTEX préparés en mélangeant du nano-RDX à différentes nanothermites

Ces résultats montrent que les NSTEX sont très sensibles au choc, quelle que soit la nature de l'explosif ou de la nanothermite qui sont utilisés pour les préparer. On notera toutefois, que le NSTEX à base de sulfate de calcium est un peu moins sensible au choc que les autres mélanges. Ce comportement singulier est attribué à la morphologie en aiguilles du sulfate de calcium qui amortit le choc et limite l'écrasement de la composition. Cela explique qu'un niveau d'énergie plus élevé soit nécessaire (2,5 J) pour faire réagir ce NSTEX. Les seuils de sensibilités au frottement et à la décharge électrostatique varient considérablement selon la nature de l'explosif et de la nanothermite associés. Il semble néanmoins que, toutes choses étant égales par ailleurs, un explosif (ou une nanothermite) plus sensible qu'un autre (une autre) au frottement ou à la décharge électrostatique, donne un NSTEX plus sensible à ces sollicitations.

4. Etude des propriétés des NSTEX

Cette partie traite de l'étude des propriétés des NSTEX préparés au cours de cette thèse. Dans une première partie seront décrits les essais d'orientation, qui ont d'abord consisté à associer la nanothermite Al/WO_3 avec différents explosifs, puis à combiner le RDX avec différentes nanothermites. La deuxième partie traite de la transition de la déflagration à la détonation (TDD), et en particulier, du rôle fondamental de la nanothermite dans cette étape, ainsi que des conditions nécessaires pour que ce phénomène ait lieu. La troisième partie s'intéresse à la propagation de l'onde de détonation dans les NSTEX, et au rôle important que joue la densité de l'explosif sur la célérité de cette dernière. Dans cette étape, l'action de la nanothermite est passive, puisque la réaction d'aluminothermie se propage plus lentement que la détonation de l'explosif. Néanmoins, la nanothermite agit sur la vitesse de détonation du NSTEX en s'opposant à sa propagation comme le ferait un milieu particulière inerte, ce qui conduit à introduire la notion de facteur de freinage. En jouant sur la densité de l'explosif et sur l'effet modérateur qu'exerce la nanothermite sur la vitesse de propagation de la détonation, il devient possible d'accélérer ou de ralentir à souhait la vitesse de détonation. La dernière partie décrit la transmission de la détonation des NSTEX à une charge secondaire, composée de pentrite. Ces résultats ont été théorisés, afin d'étendre le concept d'amorçage par les NSTEX à d'autres explosifs secondaires, moins sensibles que la pentrite. En guise de conclusion, les performances d'un NSTEX sont comparées à celles de l'azoture de plomb, qui est actuellement l'explosif primaire le plus utilisé dans le monde.

4.1 Essais d'orientation

Ces expériences ont consisté à faire varier la nature de l'explosif en utilisant une même nanothermite (Al/WO_3), puis à associer un explosif donné (RDX) à différentes nanothermites. La réaction des NSTEX a été caractérisée au moyen des tests en tube décrits dans le chapitre 2, grâce auxquels ont été déterminés si la transition avait lieu, et le cas échéant, quelle était la distance de transition nécessaire pour y parvenir ainsi que la vitesse de propagation de l'onde de détonation.

4.1.1 Tests portant sur la nature de l'explosif

4.1.1.1 Hexogène (RDX)

L'hexogène a été le premier explosif produit par le procédé SFE. Cet explosif a été produit en quantité relativement importante, pour alimenter les travaux effectués dans les différents thèmes de recherche du laboratoire NS3E[7], [10], [6], [11],[12]. Le RDX présente l'avantage d'être stable, modérément sensible aux différentes formes de sollicitation, de n'exister qu'à l'état d'un seul polymorphe en conditions ambiantes et d'être employé dans de nombreuses compositions explosives d'intérêt militaire.

D'un point de vue pratique, les poudres de RDX de granulométrie fine, collent aux surfaces par des forces de nature électrostatiques, ce qui rend leur manipulation très difficile. Le mélange de la poudre de nano-RDX avec une nanothermite Al/WO₃ ajoutée en proportion suffisante (> 20%), permet d'atténuer très fortement la propension du nano-RDX à adhérer aux surfaces, et ainsi facilite le remplissage des tubes dans lesquels sont caractérisés les NSTEX.

Les NSTEX de type nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX détonent de manière nette lorsque leur teneur massique en RDX dépassent 40%. C'est cette famille de matériaux nanocomposites hybrides qui a servi d'objet d'étude principal dans cette thèse, pour comprendre les mécanismes de fonctionnement des NSTEX.

4.1.1.2 Nitrate de guanidine (NG)

Le nitrate de guanidine est une molécule très azotée, dont l'explosion libère un volume de gaz considérable (1083 cm³/g) mais une quantité de chaleur assez faible (1871 J/g). Ce corps possède donc des propriétés opposées à celles des nanothermites, dont la combustion libère généralement peu de gaz mais beaucoup de chaleur. L'idée d'associer le nitrate de guanidine à une nanothermite au sein d'une composition hybride est donc assez élégante, puisqu'elle consiste à utiliser des matériaux de propriétés très complémentaires. D'autre part, le nitrate de guanidine est particulièrement peu sensible à toute forme de sollicitations, et pourrait servir à relever les seuils de sensibilité de nanothermite à laquelle il est associé dans un NSTEX.

Le nitrate de guanidine (NG) a été utilisé sous forme de poudre de granulométrie micrométrique, dans une composition nano-Al/nano-WO₃/NG (33,3 et 50%). Lors de tests de mesures de vitesse de propagation du front de flamme dans la composition à 50% de nitrate de guanidine, la réaction de propagation s'arrête 2 à 3 cm après le début du tube après avoir été allumée. Il n'a donc pas été possible de mesurer de vitesse de propagation. Lorsque la quantité de nitrate de guanidine est diminuée à 33,3% dans la formulation, la composition brûle jusqu'au bout du tube mais les mouvements de matière à l'intérieur de celui-ci empêche toute lecture précise du front de combustion. La vitesse de combustion moyenne sur les neuf derniers centimètres du tube est de seulement 0,31 m/s. Une génération trop importante de gaz pourrait expliquer ce phénomène de ralentissement de la combustion[13] celle-ci étouffe la combustion. Ou encore, l'énergie nécessaire pour consumer le nitrate de guanidine micrométrique est trop importante et consomme beaucoup de calorie. De meilleures performances pourront très certainement être atteintes en diminuant le pourcentage de nitrate de guanidine dans la formulation mais surtout en remplaçant le nitrate de guanidine micrométrique par une poudre nanométrique préparée par SFE.

4.1.1.3 Pentrite (PETN)

La pentrite est un explosif dont les performances sont légèrement inférieures à celle du RDX, et qui est en outre plus sensible aux différentes formes de sollicitations. Sa solubilité très élevée dans l'acétone (30,6 g/100 g à 25°C)[14], facilite sa préparation par le procédé SFE en quantités relativement importantes.

Les tests en tube ont montré qu'une poudre libre de NSTEX de type nano-Al/nano-WO₃/nano-PETN détone, et que cette onde de détonation peut être accélérée lorsqu'elle traverse une strate de NSTEX compactée (Tableau 6). Bien que les distances de transition à la détonation de ces NSTEX soient particulièrement courtes, cette famille de compositions n'a pas fait l'objet d'études expérimentales plus poussées, en raison de la sensibilité trop élevée de ces matériaux hybrides au frottement.

4.1.1.4 Octogène (HMX)

Le polymorphe le plus stable de l'octogène (forme β [15]) a été produit par le procédé SFE sous forme de particules de très petites tailles (100 - 350 nm). La faible solubilité du HMX dans l'acétone (2,8 g/100 g à 25°C)[16] rend la production de cet explosif par le procédé SFE plus difficile, en abaissant le rendement.

Le remplissage de tubes de test avec un NSTEX de type nano-Al/nano-WO₃/nano- β -HMX a montré que cette composition avait une densité apparente particulièrement faible, qui a été attribuée à la très petite taille des nanoparticules de β -HMX préparées par SFE. Cette porosité élevée ($\approx 89\%$) est la cause de la vitesse de détonation peu élevée de la poudre libre. On notera cependant, que la compaction à une densité 1,5 fois plus élevée ($\approx 83\%$) accélère la vitesse de détonation dans une proportion comparable (Tableau 6).

4.1.1.5 Trinitrotoluène (TNT)

Le trinitrotoluène a été préparé par le procédé SFE sous forme de nanoparticules ayant une taille moyenne de 50 nm[12] avec de bons rendements.

Un premier test, réalisé avec un NSTEX de type nano-Al/nano-WO₃/nano-TNT contenant 60% en masse de TNT sous forme de poudre libre, a montré que la déflagration de cette composition ralentit et s'arrête après avoir parcourue seulement quelques centimètres. En réduisant la teneur massique du TNT à 10% dans le NSTEX, la déflagration se propage dans le tube à des vitesses dont les valeurs encadrent celle de la vitesse de combustion de la nanothermite Al/WO₃ pure (171 m/s). Un essai réalisé avec un tube de plus grand diamètre (6 mm), a permis de faire déflagrer le NSTEX contenant 60 % TNT, mais à une vitesse très modeste (Tableau 6). Ces résultats démontrent qu'il n'est pas possible d'atteindre facilement la transition en détonation du trinitrotoluène (TNT) dans un NSTEX. Le comportement spécifique de cette famille de NSTEX est attribué à la fusion du TNT dans la composition qui n'a pas encore réagi, sous l'action de la convection des gaz chauds. Dans un premier temps, la fusion du TNT absorbe de la chaleur (0,18 kJ/g) ; l'explosif fondu s'infiltre ensuite par capillarité dans l'espace interparticulaire de la nanothermite et rassemble les particules en formant une pâte dont la compaction par les gaz de combustion bouche le tube et inhibe les phénomènes convectifs.

Composition	DTM (%)	Distance de transition (mm)	Vitesse (m/s)
10% nano-TNT LP	18,1	Pas de transition	242
10% nano-TNT LP	18,7	Pas de transition	134
60% nano-TNT LP $\phi=6$ mm	16,9	Pas de transition	142
TNT [17]	96,3	-	6700 @ 1,58 g/cm ³
60% nano-PETN LP	15,8	6,81	2479
60% nano-PETN LP-TA	15 - 51,4	9,33	2422 - 4189
PETN [17]	92	-	8000 @ 1,62 g/cm ³
60% nano-HMX LP	10,9	14,59	2214
60% nano-HMX LP	10,5	13,51	2131
60% nano-HMX TA	16,9	17,47	2929
HMX [17]	100	-	9100 @ 1,90 g/cm ³
nano-WO ₃ /nano-Al $\phi=1,4$	18,5	-	171

Tableau 6 : Propriétés des NSTEX obtenus en associant une nanothermite (Al/WO₃) à différents explosifs secondaires / (LP = poudre foisonnante ; TA = poudre tassée)

4.1.1.6 Choix des explosifs

Les expériences d'orientation conduites sur les différents explosifs ont montré que l'hexogène (RDX), la pentrite et l'octogène (HMX) pouvaient être utilisés pour formuler des NSTEX capables de transiter facilement en détonation. Parmi ces explosifs, l'hexogène a été préféré, en raison de la sensibilité moins élevée que celle de la pentrite et de sa préparation plus aisée par le procédé SFE.

Les tests réalisés avec le nitrate de guanidine et le trinitrotoluène ont montré que ces explosifs ne transitaient pas facilement en détonation et que, par conséquent, ces substances n'étaient pas adaptées pour préparer des matériaux hybrides détonants (NSTEX).

4.1.2 Tests portant sur la nature de la nanothermite

Une fois la nature de l'explosif définie, des tests ont été réalisés en associant le nano-RDX avec différentes nanothermites, fabriquées à partir d'oxydes ou de sulfates métalliques (Tableau 7). Ces résultats démontrent qu'il est possible d'induire la transition de la déflagration à la détonation du nano-RDX avec n'importe quelle composition aluminothermique nanostructurée. La nature de la nanothermite utilisée joue principalement sur la distance

nécessaire pour atteindre la TDD, qui varie dans les compositions étudiées du simple au triple. Les vitesses de détonation mesurées dans les différents cas (2,3 – 2,7 km/s) dépendent principalement de la densité du RDX et secondairement, de la résistance spécifique qu’offre chaque poudre de nanothermite à la propagation de l’onde de détonation. Elles sont toujours nettement plus élevées que les vitesses de déflagration stables, mesurées avec les nanothermites pures.

Composition	DTM (%)	Distance de transition (mm)	Vitesse (m/s)
60% n-RDX/n-Al/n-Bi ₂ O ₃ $\phi=1,4$	15,9	7,22	2697
60% n-RDX/n-Al/n-Bi ₂ O ₃ $\phi=1,4$	15,8	6,1	2681
n-Bi ₂ O ₃ /n-Al $\phi=1,4$ [18]	15,2	-	500
60% n-RDX/n-Al/CuO $\phi=1,4$	15,6	7,24	2617
60% n-RDX/n-Al/CuO $\phi=1,4$	15,5	9,58	2695
60% n-RDX/n-Al/n-CuO $\phi=1,4$	13,6	9,13	2464
60% n-RDX/n-Al/n-CuO $\phi=1,4$	13,9	8,95	2457
n-CuO/n-Al $\phi=1,4$ [19]	15	-	800
60% n-RDX/n-Al/Na ₂ SO ₄ $\phi=1,4$	13,7	9,76	2319
60% n-RDX/n-Al/Na ₂ SO ₄ $\phi=1,4$	13,7	8,49	2356
n-Na ₂ SO ₄ /n-Al 50/50	18,6	-	351
60% n-RDX/n-Al/CaSO ₄ $\phi=1,4$	11,4	17,08	2288
60% n-RDX/n-Al/CaSO ₄ $\phi=1,4$	11,5	16,63	2271
n-CaSO ₄ /n-Al 50/50 [5]	14	-	724

Tableau 7 : Propriétés des NSTEX obtenus en associant du nano-RDX à différentes nanothermites

4.2 Etude de la transition de la déflagration à la détonation (TDD) des NSTEX

Après l’allumage, la combustion d’une poudre libre de NSTEX évolue d’un régime de déflagration (0,1 – 1 km/s) à un régime de détonation (1,5 – 3 km/s) : c’est la transition de la déflagration à la détonation (TDD). La distance de transition est variable, elle dépend de la nature de l’explosif et de la nanothermite rentrant dans la composition du NSTEX. Les explosifs primaires possèdent des distances de transition très courte car ils transitent très rapidement en détonation lorsqu’ils sont soumis à une sollicitation (choc, friction, flamme, etc.)

La poudre de nano-RDX, soumise à une flamme brûle plus rapidement qu’une poudre de RDX de granulométrie plus grossière. La combustion observée reste néanmoins bien moins vive

que celles des nanothermites. Lorsque la combustion d'un NSTEX débute, c'est l'explosif qui réagit en premier, parce que sa sensibilité thermique est plus grande que celle de la nanothermite. La chaleur dégagée par la combustion de l'explosif active alors la réaction d'aluminothermie, qui se propage ensuite très rapidement. La pyrolyse rapide d'une importante quantité d'explosif par ce mécanisme, produit une combustion suffisamment puissante pour que l'explosif transite en détonation.

Bien que cette succession de phénomènes se produise en un laps de temps assez court (5 – 20 ms), la distance parcourue par la combustion pendant cette durée n'est pas négligeable. Les distances nécessaires aux NSTEX pour atteindre la TDD se situent entre 1 et 30 mm.

Dans le cas d'un NSTEX de type nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX, la distance de transition a été étudiée en fonction de la teneur massique en RDX (Figure 8). L'étude de la courbe obtenue fait ressortir trois domaines distincts. Dans un premier domaine ($\approx 40\%$ de RDX), la nanothermite a un effet prédominant. Sa combustion fait rapidement réagir l'explosif, ce qui explique que les distances de transition soient courtes. Dans un deuxième domaine ($\approx 60\%$ de RDX), la quantité de gaz produite par la combustion de l'explosif est plus importante. Il en résulte une pressurisation plus importante du volume dans lequel la réaction se produit, et un ralentissement de la combustion de la nanothermite[13], ce qui explique l'allongement de la distance de transition. Dans un troisième domaine ($\approx 80\%$ de RDX), c'est la réaction du RDX qui joue un rôle prépondérant. Dans ce domaine, la nanothermite active l'allumage de l'explosif. La déflagration du RDX produit suffisamment de chaleur et de pression pour que la transition se produise rapidement. On remarquera que la distance de transition des NSTEX pauvres en nanothermite ($> 80\%$ de RDX) est plus longue, ce qui démontre le rôle important de la nanothermite dans l'allumage. On notera également qu'en l'absence de nanothermite Al/WO₃, la poudre libre de nano-RDX seule est capable de détoner, sous la simple action de la nanothermite d'allumage (Al/CuO), mais que la transition nécessite une distance de 30 mm. Lorsque la poudre de nano-RDX est légèrement compactée, la transition devient impossible en l'absence de nanothermite (Al/WO₃).

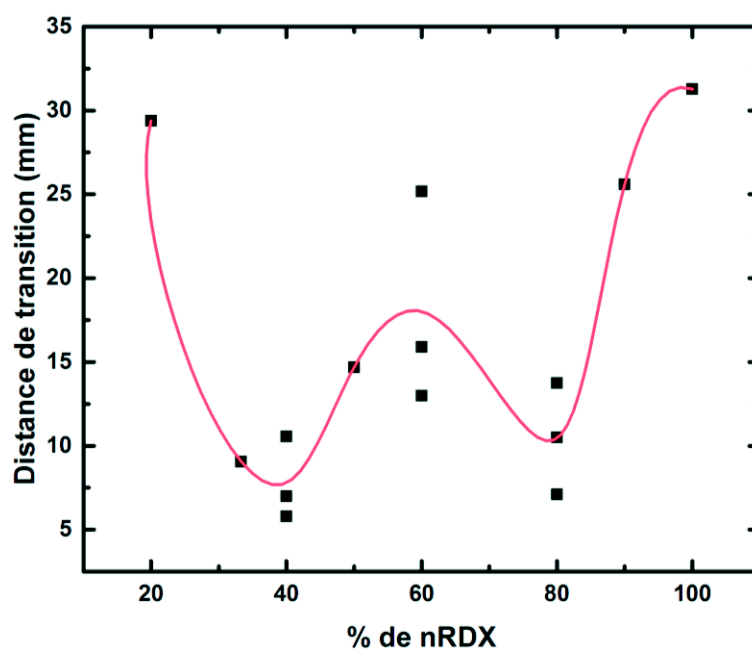


Figure 8 : Distance de transition en détonation d'un NSTEX nano-WO₃/nano-Al/nano-RDX en fonction de la teneur en nano-RDX

La granulométrie du RDX joue également un rôle crucial dans le processus de transition à la détonation. Des compositions nano-Al/nano-WO₃/micro-RDX, préparées avec 20, 40, 60% de RDX ne transitent pas en détonation. Les courbes représentant la distance parcourue par le front de flamme dans ces compositions en fonction du temps mettent en évidence une succession d'accélération et de décélérations caractéristiques d'une déflagration (Figure 9). La réaction des particules de RDX de taille micrométrique n'est pas assez rapide pour que la pression monte rapidement dans le tube. Comme d'autre part, la quantité de micro-RDX dans le volume est plus importante, les valeurs maximales de pression atteintes sont plus élevées, et détruisent le confinement avant que la transition ait pu se former. Ces observations rejoignent celles qui avaient été faites dans le cadre du projet ANR SUPREMATIE, avec des compositions à base de pentrite et de CL-20 de granulométries micrométriques.

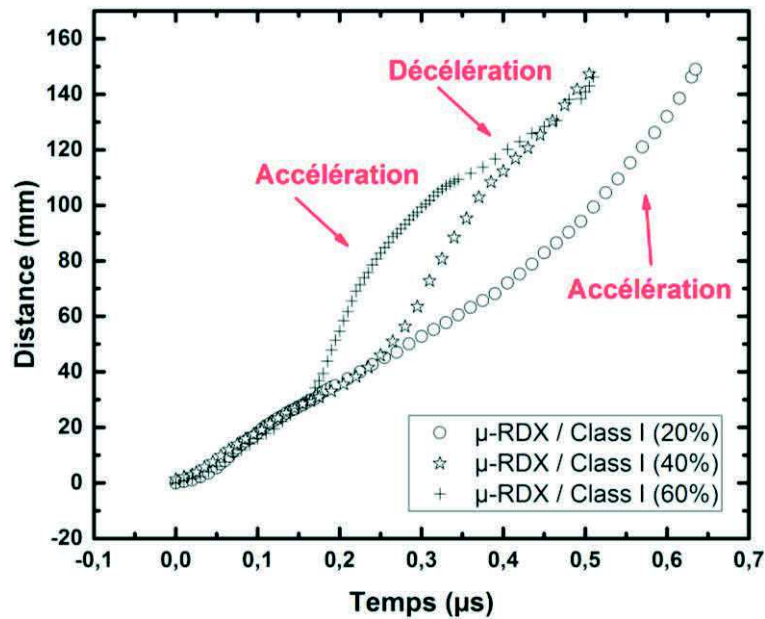


Figure 9 : Vitesse de propagation du front de flamme des NSTEX nano-Al/nano-WO₃/micro-RDX

La représentation graphique de la vitesse de détonation d'une poudre libre de NSTEX en fonction de la distance nécessaire pour qu'elle transite en détonation (Figure 10), illustre les différences qui existent entre les compositions. Les NSTEX les plus performants du point de vue du développement de systèmes d'amorçage d'explosifs secondaires, sont ceux qui possèdent à la fois une courte distance de transition à la détonation et une vitesse de détonation élevée.

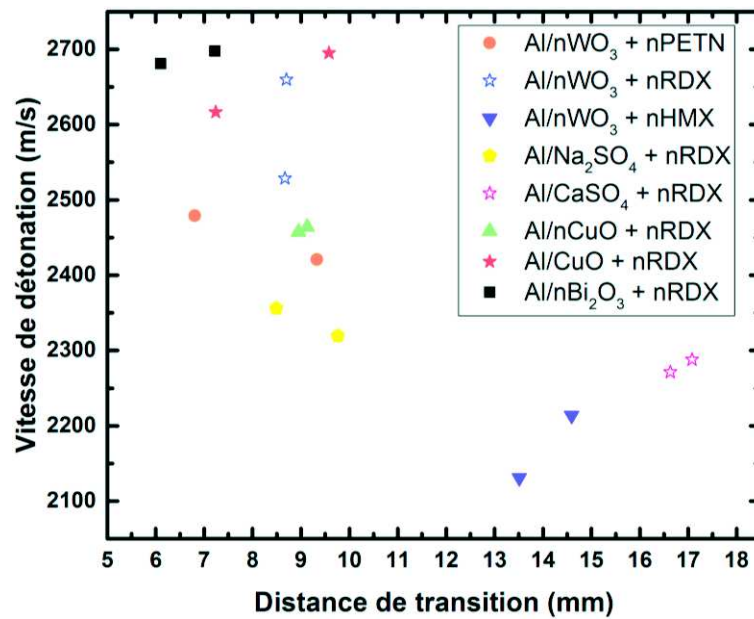


Figure 10 : Vitesse de propagation du front de flamme en fonction de la distance de transition de la déflagration à la détonation

4.2.1 Théorisation de la TDD

Une méthode de calcul de l'énergie nécessaire pour provoquer la transition de la déflagration à la détonation dans les NSTEX est proposée. Cette valeur, qui constitue une mesure de l'aptitude à détoner d'un NSTEX, permet de comparer les performances des différentes compositions de ce point de vue.

La **première étape** de ce calcul consiste à exprimer la puissance qui est nécessaire pour provoquer la transition du NSTEX, de la déflagration à la détonation :

$$P_{TDD} = m_{NSTEX} \times V_{def./NSTEX} \times Q_{exp./NSTEX} / L_{NSTEX} \quad 1.$$

P_{TDD} : puissance nécessaire pour induire la TDD (W)

m_{NSTEX} : masse de la colonne de NSTEX dans le tube (g)

$V_{def./NSTEX}$: vitesse de déflagration du NSTEX (m/s)

$Q_{exp./NSTEX}$: chaleur de combustion du NSTEX (J/g)

L_{NSTEX} : longueur de la colonne de NSTEX dans le tube (m)

La **seconde étape** consiste à calculer la chaleur de combustion du NSTEX, en faisant la somme pondérée par leurs proportions massiques de la chaleur de combustion de la nanothermite ($Q_{\text{exp./NT}}$) et de celle de l'explosif ($Q_{\text{exp./EXP}}$) :

$$Q_{\text{exp./NSTEX}} = X_{\text{NT}} \times Q_{\text{exp./NT}} + X_{\text{RDX}} \times Q_{\text{exp./EXP}} = (1 - X_{\text{EXP}}) \times Q_{\text{exp./NT}} + X_{\text{EXP}} \times Q_{\text{exp./EXP}} \quad \mathbf{2.}$$

Les valeurs de chaleurs d'explosion sont mesurées expérimentalement, ou tirées de données publiées dans la littérature scientifique.

La **troisième étape** consiste à calculer l'énergie d'activation de la TDD de l'explosif contenu dans le NSTEX :

$$E_{\text{TDD}} = P_{\text{TDD}} \times t_{\text{TDD}} / X_{\text{EXP}} \quad \mathbf{3.}$$

E_{TDD} : énergie d'activation de la TDD de l'explosif dans un NSTEX donné (J)

t_{TDD} : durée de la déflagration nécessaire pour atteindre la TDD (s)

Les différentes valeurs obtenues pour l'énergie d'activation de la TDD, en fonction de l'explosif ou de la thermitte utilisée dans la formulation du NSTEX, sont regroupé dans le tableau 8.

Composition (% d'explosif dans la formulation)	E _{TDD} (J)
Nano-RDX/nano-WO₃/nano-Al	
33,3	195
40	92
50	72
60	27
80	30
90	37
Nano-PETN/nano-WO₃/nano-Al	
60	23
Nano-HMX/nano-WO₃/nano-Al	
60	35
60	29
Nano-Al/nano-CuO/nano-RDX	
60	28
Nano-Al/Na₂SO₄/nano-RDX	
60	39
60	36
Nano-Al/CaSO₄/nano-RDX	
60	22
60	31

Tableau 8 : Energie d'activation de la TDD pour les diverses compositions de NSTEX à base d'une nanothermite WO₃/Al et pour ceux à base d'un autre oxydant

L'énergie d'activation de la TDD d'un explosif donné, dépend de la teneur à laquelle il se trouve dans le NSTEX. Dans le cas des compositions nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX, l'énergie d'activation minimale est obtenue dans le domaine de composition où s'exercent à la fois l'influence de la nanothermite et celle de l'explosif. Dans un NSTEX composé d'une nanothermite de base de type Al/WO₃ et d'une nanopoudre d'explosif dont la teneur massique dans le mélange est égale à 60%, l'énergie d'activation de la TDD de la pentrite est inférieure à celle du RDX, qui est elle-même plus petite que celle du HMX. Notons enfin que l'énergie d'activation de la TDD pour un explosif donné (RDX), dépend de la nanothermite à laquelle il est associé.

4.2.2 Conditions nécessaires à la formation de la TDD

Les NSTEX ne peuvent transiter en détonation que sous forme de poudre libre ou très peu compactée. Dans le cas des compositions nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX, la densité au-delà de laquelle la détonation n'a plus lieu, se situe entre 30 et 35% de la densité théorique maximale.

Ce comportement des NSTEX doit être rapproché de celui des nanothermites, qui voient leur vitesse de combustion s'effondrer lorsqu'elles sont compactées[20]. Par ailleurs, la pressurisation du volume dans lequel réagit le NSTEX agit défavorablement sur la nanothermite dont elle ralentit la combustion[13], alors qu'à l'inverse elle favorise la transition de l'explosif en détonation[21]. En d'autres termes, pour faire détoner l'explosif contenu dans un NSTEX, il faut que la nanothermite puisse l'échauffer le plus rapidement possible, et que la pressurisation produite par la réaction de l'explosif n'inhibe pas la réaction de la nanothermite avant que la TDD ait lieu. Cela explique qu'un milieu extrêmement poreux soit nécessaire pour que la détonation de l'explosif puisse se former.

La granulométrie de l'explosif entrant dans la composition du NSTEX joue également un rôle important dans la naissance de la détonation. Premièrement, les particules de petite taille brûlent beaucoup plus rapidement que des particules plus massives, ce qui assure une pressurisation plus rapide. Deuxièmement, l'explosif finement divisé contribue à maintenir la porosité du NSTEX à un niveau élevé. A cet égard, l'évolution de la porosité d'un mélange de nanothermite (Al/WO₃) avec du RDX de granulométries nanométrique ou micrométrique est parlante (Figure 11). Le mélange nanométrique a une porosité quasiment constante (80 – 84%), quelle que soit sa teneur en explosif, alors qu'à l'inverse, la porosité des mélanges préparés avec du RDX de granulométrie micrométrique diminue linéairement avec la teneur en explosif.

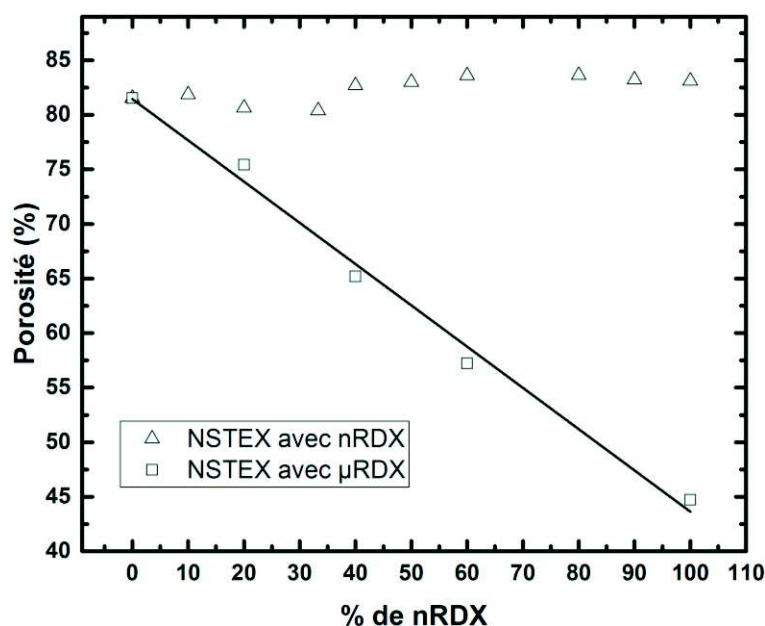


Figure 11 : Evolution de la porosité des formulations de NSTEX nano-WO₃/nano-Al/RDX en fonction de la teneur en RDX dans la formulation

4.3 Etude de la détonation des NSTEX

4.3.1 Rôle de l'explosif

Les propriétés détonantes des NSTEX proviennent de l'explosif que renferment ces matériaux énergétiques. Pour comprendre le rôle de l'explosif dans les NSTEX, une première série d'expériences a consisté à étudier l'évolution de la vitesse de propagation du front de flamme dans des compositions nano-Al/nano-WO₃/RDX à l'état de poudres libres, en fonction de leur teneur massique en explosif (Figure 12). Les vitesses mesurées varient de 171 m/s pour la nanothermite pure, à 3465 m/s pour le nano-RDX. Les NSTEX les plus pauvres en RDX (10 et 20%) ne détonent pas. En effet, l'analyse des courbes $d = f(t)$ montre que pour ces compositions, il n'existe pas de domaines distincts de vitesses, séparés par une rupture nette (transition). D'autre part, la combustion se propage dans ces compositions à des vitesses sub-kilométriques, qui ne sont pas rigoureusement constantes. En revanche, les NSTEX plus riches en RDX (> 33,3%) détonent. La déflagration de ces compositions évolue rapidement en détonation ; la transition entre ces deux régimes est très nette. Le régime détonant se

caractérise par une progression rigoureusement linéaire de la distance parcourue en fonction du temps.

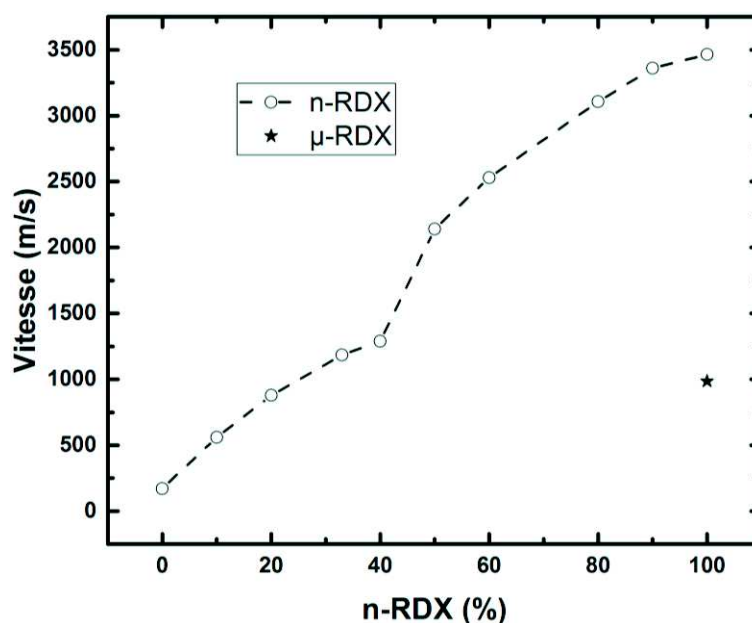


Figure 12 : Variation de la vitesse de propagation du front de flamme en fonction du pourcentage de nano-RDX

L'augmentation de la vitesse de détonation des NSTEX avec la proportion massique de RDX qu'ils contiennent, est corrélée à la densité de l'explosif dans le tube, qui varie entre 12 et 17% de la DTM, dans le domaine de composition s'étendant de 33 à 95% de RDX. On remarquera qu'il est impossible d'atteindre d'aussi faibles densités en utilisant des composants de granulométrie micrométrique. C'est cette faible densité de l'explosif qui explique la capacité des NSTEX à former, à l'état de poudres libres, des ondes de détonation qui se propagent à des vitesses moins élevées (1 et 3,4 km/s) que celles des explosifs intrinsèques sous une forme densifiée (6 – 10 km/s). En réalité, les vitesses de détonation des NSTEX non comprimés sont de l'ordre de celles qui sont observées dans les compositions explosives gazeuses (1 – 4 km/s)[22],[23]. Jusqu'à ce jour, il n'existait pas d'explosifs solides dotés de telles propriétés. Les vitesses de détonation obtenues avec des NSTEX de différentes natures, à l'état de poudres libres, ont été représentées en fonction de la densité de l'explosif dans chaque mélange (Figure 13). La corrélation linéaire qui existe entre ces deux grandeurs, démontre qu'elles sont bien interdépendantes.

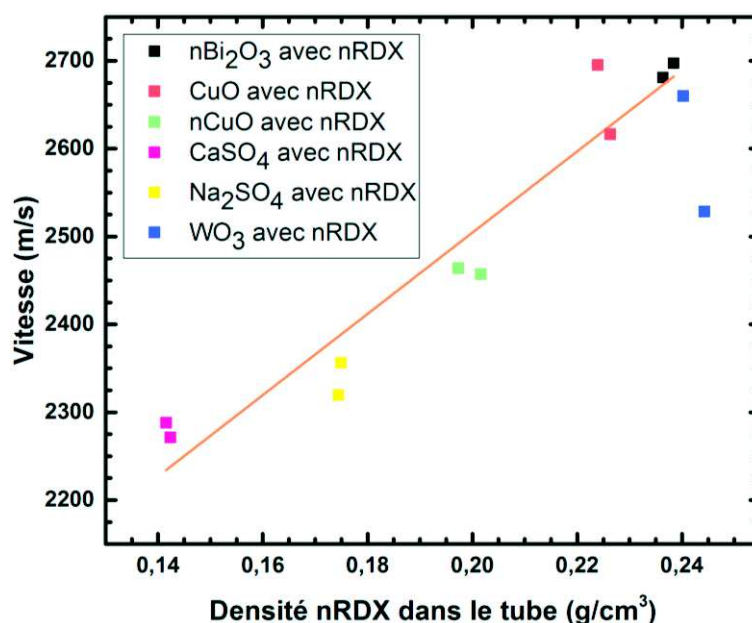


Figure 13 : Vitesse de propagation du front de flamme en fonction de la densité de nano-RDX présent dans le tube

Les différences de densité du RDX qui sont observées dans ces compositions proviennent essentiellement de la morphologie de la poudre de comburant, oxydes ou sulfates métalliques. Dans le NSTEX à base de CaSO_4 , le sulfate de calcium est composé de particules de forme aciculaire, qui donnent au matériau et au RDX qu'il renferme, une faible densité. À l'inverse les particules de CuO et de Bi_2O_3 , dont les granulométries sont respectivement micrométriques et submicrométriques, ont une morphologie plus compacte. De ce fait, elles contribuent à densifier le NSTEX et l'explosif qu'il contient. L'oxyde de cuivre a, par ailleurs, été utilisé sous forme de poudre nanométrique (nCuO). On notera que la composition nano- CuO /nano- Al /nano-RDX est moins dense que sa composition homologue, préparée avec de l'oxyde de cuivre de granulométrie micrométrique, et que la vitesse de détonation de la première est logiquement plus faible que celle de la seconde.

En conclusion, la vitesse de détonation d'une poudre libre de NSTEX, dépend à la fois de sa teneur en explosif et des caractéristiques morphologiques de la poudre du comburant à partir duquel la nanothermite est formulée.

4.3.2 Modulation de la vitesse de détonation du NSTEX

La vitesse de détonation d'un NSTEX dépend principalement de la densité de l'explosif dans le volume qu'occupe la composition. La compaction d'une poudre de NSTEX permet d'accroître la densité de l'explosif, et donc, sa vitesse de détonation. Cette approche, pour intéressante qu'elle soit, a une limite, qui est la perte de la capacité du NSTEX à détoner lorsqu'il est comprimé au-delà de 35 % de sa DTM.

La stratégie à suivre consiste donc à faire naître la détonation dans une poudre libre de NSTEX, puis à l'accélérer en la faisant passer dans la poudre de NSTEX compactée. Ce concept a été appliqué pour moduler la vitesse, c'est-à-dire, accélérer ou ralentir la détonation. Pour ralentir la détonation, deux voies de recherche ont été explorées : la première a consisté à faire passer l'onde de détonation d'un milieu dense à un milieu moins dense ; la seconde a consisté à ralentir l'onde de détonation en lui faisant traverser une barrière nanoparticulaire non détonante, composée de nanodiamant. L'ensemble de ces expériences a été réalisé avec un NSTEX de type nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX, ayant une teneur massique de 60 % en nano-RDX.

4.3.2.1 Accélération de l'onde de détonation

Afin de valider le concept de transmission de la détonation d'un milieu peu dense à un milieu plus dense, un premier tube a été chargé avec deux strates de NSTEX. La première strate ($L_1 = 8,1$ cm) est composée d'une poudre libre de NSTEX, la seconde ($L_2 = 6,1$ cm) est formée de cette même poudre, compactée à 40 % de sa DTM (Figure 14).

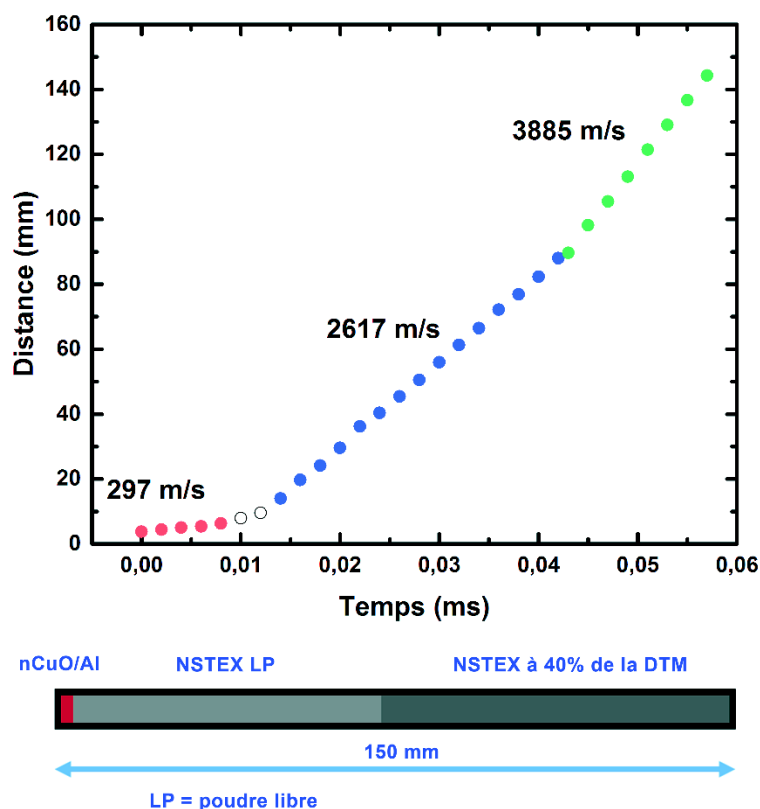


Figure 14 : Schéma du remplissage du tube (LP - 40% DTM) avec l'évolution de la vitesse de propagation du front de flamme correspondante

Sur la courbe qui représente l'évolution de la distance parcourue par le front de flamme au cours du temps, apparaissent trois domaines de vitesse distincts, qui correspondent respectivement à la déflagration du NSTEX (297 m/s), à sa détonation sous forme de poudre libre (2617 m/s, 13,4 % DTM) et à sa détonation accélérée (3885 m/s, 40 % DTM). Ce résultat apporte la preuve expérimentale qu'il est possible de transmettre et d'accélérer l'onde de détonation qui se forme dans une poudre libre de NSTEX, en lui faisant traverser un NSTEX de même composition, densifié par compression. L'augmentation de vitesse observée provient de l'accroissement de la densité du RDX, qui passe de 11,1 % de la DTM dans la première strate à 34,9 % de la DTM dans la seconde. Le facteur de freinage de l'onde de détonation par la nanothermite, est moins important dans la poudre libre ($F = 1,14$) que dans la poudre compactée ($F = 1,29$). La vitesse de détonation du NSTEX étudié, comprimé à sa densité théorique maximale, a été estimée à partir de ces résultats à environ 5,8 km/s.

4.3.2.2 Modulation de la vitesse de l'onde de détonation

Pour étudier la modulation des vitesses de détonation, un tube a été rempli avec trois strates successives de NSTEX formées de poudre libre ($L_1 = 5,3$ cm), de poudre compactée à 30 % de la DTM ($L_2 = 5,0$ cm), puis de nouveau de poudre libre ($L_3 = 4,3$ cm) (Figure 15). Le remplissage de ce tube a été réalisé en commençant par la partie centrale, avant de charger les volumes situés aux extrémités du tube avec de la poudre libre.

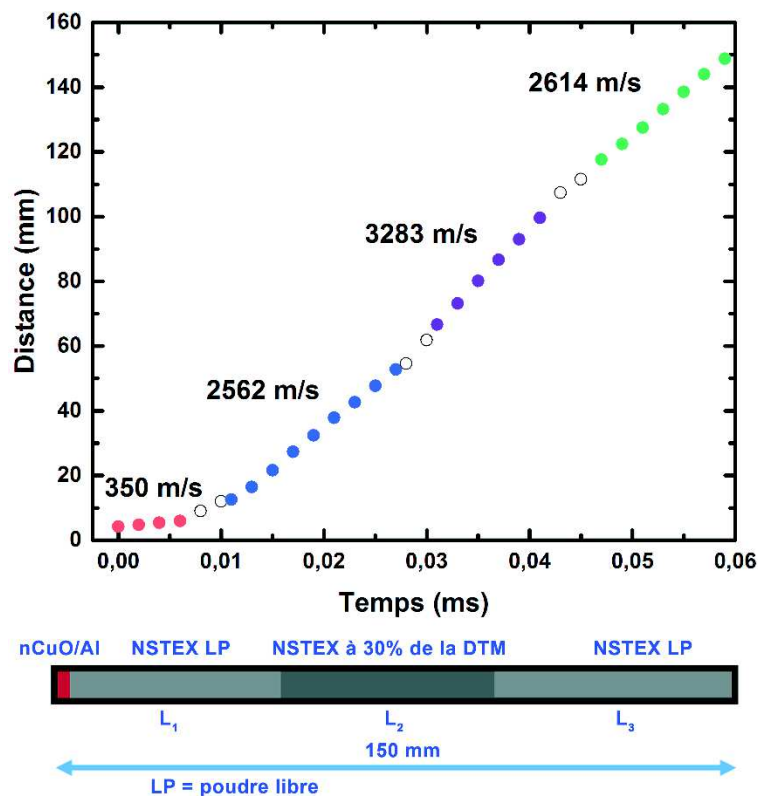


Figure 15 : Schéma du remplissage du tube (LP - 30% DTM - LP) avec l'évolution de la vitesse de propagation du front de flamme correspondante

Sur la courbe qui représente l'évolution de la distance parcourue par le front de flamme au cours du temps, apparaissent quatre domaines de vitesse distincts, qui correspondent respectivement à la déflagration du NSTEX (350 m/s), à sa détonation sous forme de poudre libre (2562 m/s, 12,9 % DTM), à sa détonation accélérée (3283 m/s, 30 % DTM), puis de nouveau, à sa détonation sous forme de poudre libre (2614 m/s, 13,0 % DTM).

Ces résultats montrent que la vitesse de détonation d'un NSTEX peut être accélérée et ralentie successivement, en jouant simplement sur la densité de la strate de NSTEX que traverse l'onde de détonation. Le passage d'un domaine de vitesse stable à un autre s'effectue sur une distance de 10 à 20 mm : cet intervalle représente donc le pas minimal sur lequel la vitesse de détonation peut être ajustée.

La figure 16 représente l'évolution de la vitesse de détonation du NSTEX étudié en fonction de sa densité, entre 13 et 40 % de la DTM. L'extrapolation linéaire de la tendance observée, à plus faible et plus forte densité, donne deux grandeurs d'intérêt. Lorsque la densité du NSTEX tend vers zéro, la vitesse obtenue (1981 m/s) est légèrement inférieure à la vitesse de Chapman-Jouguet du RDX à la même densité (2037 m/s), ce qui montre que la nanothermite ralentirait de manière significative la détonation du RDX même dans un milieu très peu dense comme un aérosol de particules. La valeur correspondante du facteur de freinage ($F = 1,06$) est la plus petite possible pour un NSTEX de ce type. Dans le cas d'un NSTEX comprimé à sa densité théorique maximale, la vitesse de détonation serait de 6606 m/s. Cette valeur est inférieure à celle qu'aurait le RDX à la même densité (≈ 7527 m/s), ce qui constitue une illustration supplémentaire de la résistance qu'oppose la nanothermite à la propagation de l'onde de détonation.

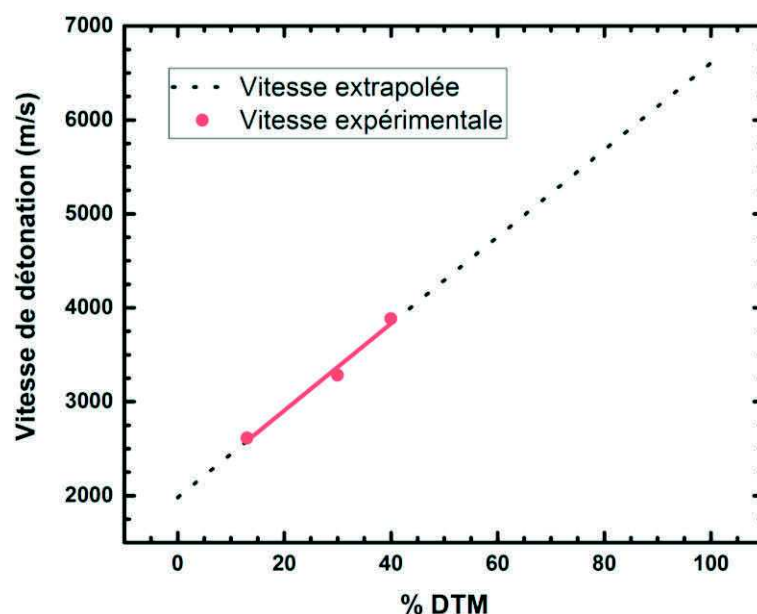


Figure 16 : Vitesse de détonation d'un NSTEX nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX 60% en fonction de la DTM (%)

On notera par ailleurs que la vitesse de détonation du NSTEX à 60 % de nano-RDX utilisé dans ces expériences, comprimé à 30 % de sa DTM, est égale à la vitesse de détonation qu'aurait une poudre libre de NSTEX contenant 87 % en masse de RDX (≈ 16 % DTM). La densité du RDX dans ces deux compositions est respectivement égale à 25,6 % et 15,7 % de sa DTM. En l'absence de freinage, la composition dans laquelle le RDX est le plus dense, c'est-à-dire dans le NSTEX compacté, devrait détoner à vitesse plus élevée. Comme la vitesse de ces deux compositions est identique, on peut conclure de manière certaine à l'existence d'un freinage exercé par la nanothermite sur l'onde de détonation.

4.3.2.3 *Ralentissement de l'onde de détonation par des barrières nanoparticulaires*

L'onde de choc produite par la détonation d'un NSTEX est ralentie en traversant un milieu nanoparticulaire inerte, qui n'est pas capable de réagir pour fournir à la détonation l'énergie nécessaire pour se propager. Le nanodiamant, fabriqué au laboratoire par détonation d'hexolite (RDX/TNT), a été utilisé comme barrière. Ce nanomatériau est stable thermiquement sous air, jusqu'à 420°C[24]. L'oxydation du nanodiamant est un phénomène très lent ($V \approx 0,8$ mm/s)[25] en comparaison avec la vitesse à laquelle se propage la détonation des NSTEX.

Cette expérience a été réalisée en remplissant un tube avec des strates alternées de NSTEX (L_n) et de nanodiamant (B_n), ces matériaux étant utilisés sous forme de poudres libres. Les épaisseurs des couches sont respectivement : $L_1 = 4,5$ cm, $B_1 = 0,7$ cm, $L_2 = 4,1$ cm, $B_2 = 1,15$ cm, $L_3 = 4,15$ cm (Figure 17). En raison du très petit diamètre moyen des nanodiamants ($d \approx 5$ nm), la poudre libre de ce matériau est extrêmement poreuse. Sa densité n'est que de 3 % de sa DTM, ce qui correspond à une porosité de 97 %.

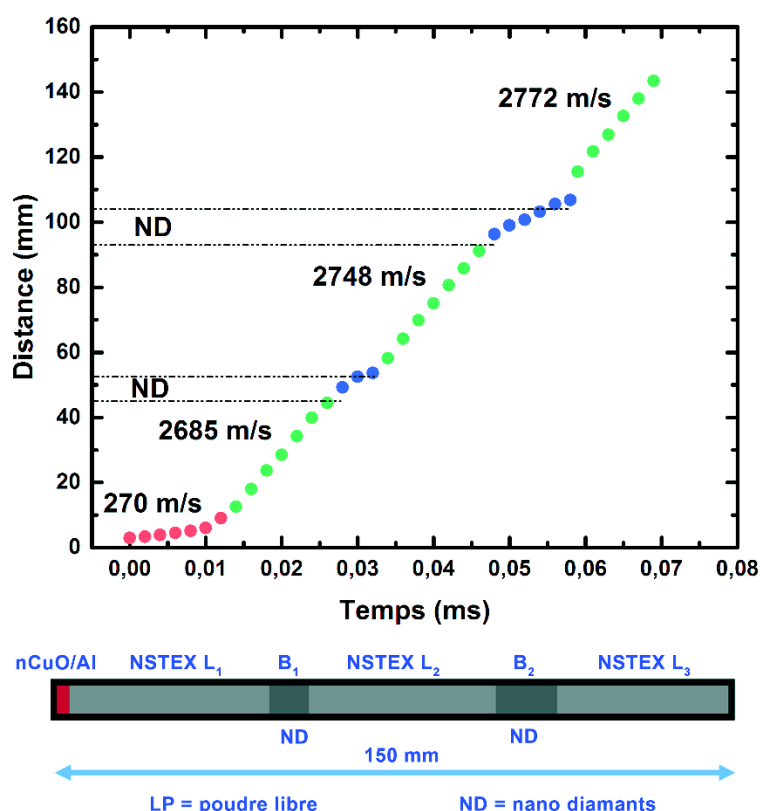


Figure 17 : Schéma du remplissage du tube (LP – ND – LP – ND – LP) avec l'évolution de la vitesse de propagation du front de flamme correspondante

Cette configuration expérimentale a permis de mesurer trois vitesses de détonation sur la poudre libre de NSTEX en une seule expérience. La vitesse varie selon une fonction affine de la densité des strates de NSTEX, qui est respectivement égale à 12,7, 14,3 et 14,8 % pour les sections L₁, L₂ et L₃. Autrement dit, la poudre libre se tasse légèrement sous l'effet de sa propre masse, puisque ce sont les strates les plus chargées qui sont les plus denses. Cette observation revêt une importance majeure pour l'intégration à venir des NSTEX dans les systèmes pyrotechniques détonants, qui ne pourra se faire qu'en stabilisant d'un point de vue physique les poudres libres de ces matériaux (voir chapitre 4).

Comme le montre la figure 17, l'onde de choc produite par la détonation est amortie par les barrières de nanodiamant, qui ralentissent sa propagation. Sur la vidéo expérimentale, cet effet se caractérise par une ouverture de l'angle du front de détonation qui prend une forme ovoïdale, avec une courbure de moins en moins marquée au fur et à mesure que le front de combustion avance dans la barrière nanoparticulaire. On notera que le ralentissement est peu marqué au cours des trois premiers millimètres que parcourt l'onde de détonation dans le

nanodiamant. Ce ralentissement différé pourrait donner une indication de l'épaisseur du front de détonation dans les NSTEX. Considérons pour cela la propagation de la détonation dans la charge. L'énergie qui assure la propagation du front de détonation à un instant donné ($t, d(t)$) dans la matière qui n'a pas encore réagi, est fournie par la réaction de la partie de la charge qui vient d'être traversée par la détonation ($t-\delta t, d(t-\delta t)$). En d'autres termes, dans un milieu qui la ralentit peu et ne l'alimente pas en énergie, l'onde de détonation se propagera, dans un premier temps, à vitesse quasiment constante. On peut estimer que l'épaisseur de nanodiamant traversée sans qu'un ralentissement soit observé, est du même ordre de grandeur que celle qu'aurait dû franchir l'onde dans la charge de NSTEX pour libérer l'énergie nécessaire à entretenir sa propagation.

La première barrière de nanodiamant (B_1) ralentit l'onde de détonation, qui se transmet néanmoins à la strate de NSTEX suivante (L_2) sans que la détonation n'ait été arrêtée. La seconde barrière de nanodiamant (B_2), qui est plus épaisse que la première, arrête la détonation qui dégénère en déflagration. Les espèces gazeuses qui franchissent la barrière nanoparticulaire active la déflagration vive ($V \approx 600$ m/s) de la troisième strate de NSTEX, qui transite ensuite rapidement en détonation.

4.3.3 Facteur de freinage : rôle de la nanothermite

A partir de l'instant où un NSTEX a transité en détonation, la nanothermite ne joue plus un rôle actif dans la propagation du phénomène. Le passage de l'onde de détonation provoque la réaction des deux composants du NSTEX, c'est-à-dire celle de l'explosif et de la nanothermite, mais la réaction de la nanothermite se développe lentement, et se poursuit longtemps après que le front de détonation a traversé le NSTEX.

La nanothermite constitue un milieu nanoparticulaire qui oppose une résistance au passage de l'onde de détonation. Cet effet a été mis en évidence grâce à plusieurs observations expérimentales, qui ont été décrites dans la partie de ce manuscrit qui traite de la modulation de la vitesse de détonation des NSTEX. La figure 18 montre l'évolution linéaire de la vitesse de Chapman-Jouguet du RDX pur, calculée dans un domaine de faible densité de cet explosif (0 – 18 % DTM). La courbe définie par les marques en forme d'étoile, représente la vitesse de

propagation du front de flamme mesurée expérimentalement avec des NSTEX contenant du RDX à des densités identiques. L'effet de ralentissement qu'exerce la nanothermite sur la vitesse de détonation est logiquement beaucoup plus marqué pour les NSTEX les plus pauvres en RDX (10 – 40 %). A l'inverse, la vitesse de détonation des NSTEX les plus riches en explosif (> 80 %) est comparable à celle du RDX pur. Dans le domaine de composition intermédiaire (RDX : 40 – 80 %), l'effet de freinage dépend beaucoup de la proportion nanothermite/explosif. Ces trois domaines de composition correspondent respectivement aux zones de prédominance de la nanothermite, du matériau hybride, et de l'explosif.

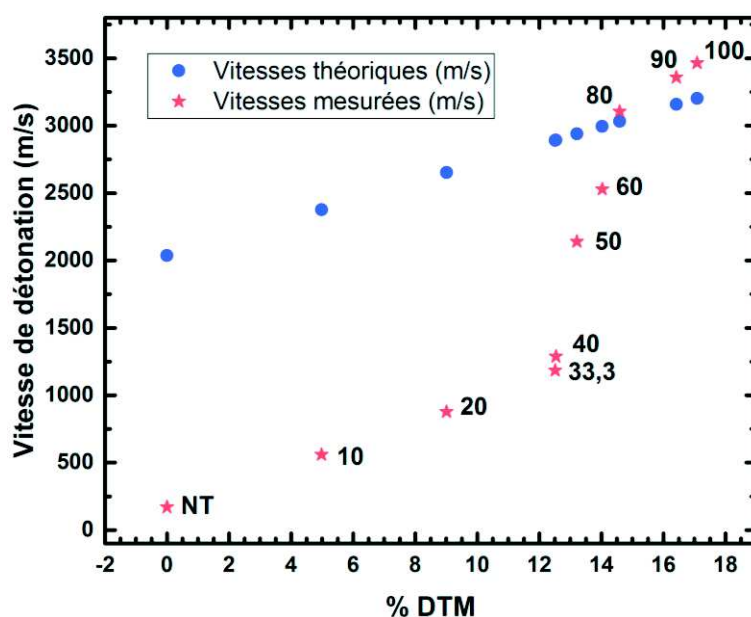


Figure 18 : Vitesses théoriques et vitesses expérimentales de détonation en fonction de la DTM du RDX dans les NSTEX nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX sous forme de poudre foisonnante

Une méthode pour quantifier le ralentissement induit par la nanothermite sur la propagation de l'onde de détonation dans un NSTEX a été développée. Celle-ci repose sur la notion de « facteur de freinage ».

L'énergie cinétique (E_{CJ}) transportée par le front de détonation, qui se déplace à la vitesse de Chapman-Jouguet (V_{CJ}) dans un explosif à une porosité donnée, peut s'exprimer de la façon suivante, sans présumer de la nature des phases composant la masse (m) mise en jeu :

$$E_{CJ} = \frac{1}{2} m \times V_{CJ}^2$$

4.

La détonation d'un NSTEX contenant ce même explosif, à la même densité, produira une quantité d'énergie comparable. La nanothermite, qui réagit bien plus lentement que l'explosif, n'apporte pas d'énergie supplémentaire à l'échelle de temps considérée. En revanche, la nanothermite qui est mélangée de manière intime à l'explosif apporte une masse inerte supplémentaire (m'). L'énergie de détonation du NSTEX (E_{NSTEX}) est exprimée en fonction de sa vitesse de détonation (V_{NSTEX}) :

$$E_{\text{NSTEX}} = \frac{1}{2} (m + m') \times V_{\text{NSTEX}}^2 \quad 5.$$

Le principe de conservation de l'énergie permet de calculer le facteur de freinage (F) :

$$F = (m + m')/m = 1 + m'/m = (V_{\text{CJ}}/V_{\text{NSTEX}})^2 \quad 6.$$

Le facteur de freinage d'un NSTEX comprimé à sa densité théorique maximale est égal au quotient de la masse de NSTEX et de la masse d'explosif :

$$F_{\text{DTM}} = m_{\text{NSTEX}} / m_{\text{EXPL}} \quad 7.$$

La détermination de cette grandeur permet d'estimer la vitesse de détonation d'un NSTEX de composition donnée, lorsqu'il est comprimé à sa DTM :

$$D_{\text{NSTEX/DTM}} = (V_{\text{CJ}}^2 / F_{\text{DTM}})^{1/2} \quad 8.$$

Dans cette formule, la vitesse V_{CJ} est calculée à la densité qu'à l'explosif dans le NSTEX comprimé à sa DTM. L'application de cette formule aux NSTEX de type nano-Al/nano- WO_3 /nano-RDX a permis d'estimer la vitesse de détonation maximum, qui peut être atteinte avec ces matériaux, selon leur composition (Figure 19).

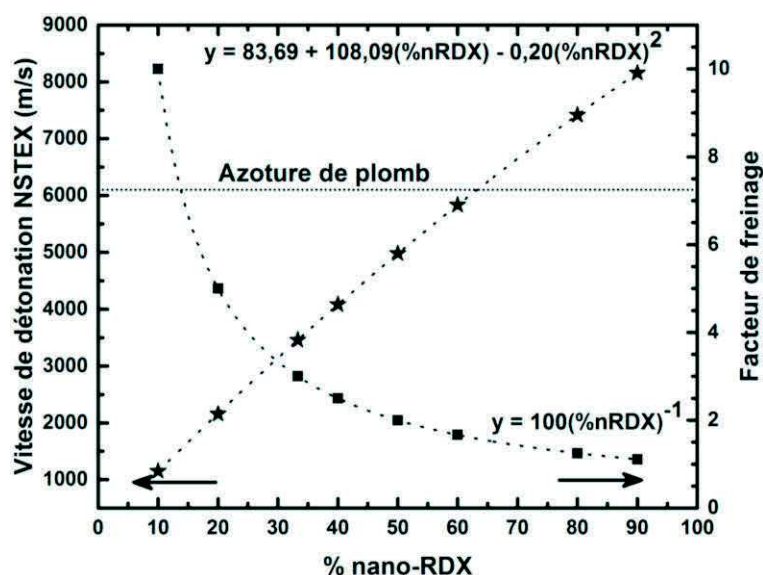


Figure 19 : Evolution de la vitesse de détonation d'un NSTEX nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX en fonction de la teneur en nano-RDX (Axe de gauche) ; Evolution du facteur de freinage associé en fonction de la teneur en nano-RDX (Axe de droite) ; Vitesse de détonation de l'azoture de plomb à sa DTM

Cette tendance montre qu'il est possible de parcourir, grâce aux NSTEX, toute la gamme des vitesses de détonation, se situant entre 1 et 8 km/s. L'usage d'un explosif à vitesse de détonation plus élevée que le RDX, par exemple le CL-20, devrait permettre d'élargir encore cet intervalle. A teneur massique en explosif fixée, l'usage de nanothermites préparées avec d'autres oxydes métalliques (ex. : CuO, Bi₂O₃) permettrait de moduler très légèrement les performances de la composition, par le biais de la densité.

D'un point de vue pratique, les vitesses de détonation des NSTEX de type nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX dépassent celles de l'azoture de plomb à sa densité théorique maximale ($D_{LA} = 6,1$ km/s)[26], à la condition que leur teneur massique en RDX soit supérieure à 60 %.

4.4 Transmission de la détonation à une charge secondaire

Après avoir décrit comment naissait et se propageait la détonation dans les NSTEX et quelle était l'influence des différents paramètres sur les propriétés de ces derniers, il convient de s'intéresser à l'étude de la transmission de la détonation produite par ces matériaux à une charge d'explosif secondaire sensible, la pentrite.

4.4.1 Conditions nécessaires pour transmettre la détonation

L'étude de la transmission de la détonation a été réalisée avec deux types de NSTEX, qui ont été utilisés sous forme de poudres foisonnantes ou légèrement compactées (< 30% de la DTM), afin de garantir la naissance de la détonation (Tableau 9). Les résultats obtenus montrent que la détonation des poudres libres de NSTEX ne produit pas une onde de choc assez vélocité pour amorcer la pentrite. En revanche, les NSTEX comprimés entre 25 et 30% de leur DTM, donnent une onde de détonation plus rapide ($D \approx 3$ km/s) qui permet d'initier systématiquement la détonation de la pentrite.

Compositions	Vitesse (m/s)	DTM (%)	Détonation PETN
NSTEX nano-WO₃/nano-Al/nano-RDX (27,6/12,4/60 %)	3050	29,1	Oui
	2831	14,4	Non
	3113	27,1	Oui
	2765	16,1	Non
NSTEX Bi₂(SO₄)₃/nano-Al/nano-RDX (20/20/60%)	3198	30,2	Oui
	3115	26,8	Oui
	3302	27,3	Oui
	2472	14,5	Non

Tableau 9 : Influence de la vitesse de détonation du NSTEX et de la DTM sur la transmission de la détonation à une charge de PETN compactée à 95% de la DTM

Des expérimentations ont également été menées en utilisant du nano-RDX pur, pour voir s'il était possible de faire naître une détonation dans celui-ci et de la transmettre à la charge receveuse de pentrite. Pour ce faire, trois chargements ont été effectués avec des densités de chargement du nano-RDX différentes : le premier sous forme de poudre foisonnante (7,6% de la DTM), le second avec de la poudre de nano-RDX légèrement tassée (17,3% de la DTM) et le dernier avec de la poudre compactée (30,3% de la DTM). Les résultats montrent, que dans le premier cas, le nano-RDX ne fait que brûler sans qu'une transition de la combustion à la déflagration n'ait lieu. Les gaz générés par la combustion de l'explosif expulsent les pellets de pentrite hors de leur logement. Dans les deux cas où la poudre est compactée, la combustion du nano-RDX s'arrête avant d'avoir atteint les pellets de pentrite.

Ces trois expérimentations démontrent clairement l'importance de la nanothermite dans les NSTEX. Celle-ci va faciliter l'allumage et la propagation de la combustion de l'explosif secondaire et, *in fine*, sa transition en détonation.

Les NSTEX sont des compositions énergétiques qui sont capables, en réagissant, de transformer une combustion en détonation : cet effet a été appelé « transduction pyrotechnique » [26]. La masse minimale nécessaire pour produire cet effet est actuellement de l'ordre de 0,1 g, mais elle pourrait être réduite à quelques dizaines de milligrammes seulement. La longueur d'un système de transduction pyrotechnique dépend à la fois de la distance de transition à la détonation et de l'épaisseur de NSTEX nécessaire pour accélérer la détonation. Dans les systèmes étudiés, elle est typiquement de 3 cm, mais elle pourrait être réduite à moins d'un centimètre.

4.4.2 Estimation de la vitesse de détonation d'un NSTEX nécessaire pour amorcer la pentrite

Il est possible d'estimer par le calcul la vitesse de détonation que devrait avoir un NSTEX pour initier en détonation une charge receveuse de pentrite (PETN). Pour cela il faut considérer la pression nécessaire pour initier en détonation un explosif secondaire. Bauer, dans un rapport portant sur l'analyse des données de sensibilité des explosifs au gap-test² [27], a regroupé des valeurs de pressions critiques capables d'initier la détonation d'explosifs en fonction de leurs densités. Ces valeurs de pressions, ainsi que celles fournies par Keshavarz *et al.* [28], ont été utilisées pour calculer les vitesses que devraient atteindre les formulations de NSTEX, à base de nano-WO₃/nano-Al/nano-RDX, pour pouvoir initier en détonation de la pentrite comprimée à 90 ou 95% de sa densité théorique maximale (Tableau 10).

² Voir glossaire

% nano-RDX / NSTEX	Vitesse NSTEX (m/s)	
	PETN	
PL	90%	95%
10	5587	6705
20	4154	4986
33,3	3526	4231
40	3522	4227
50	3431	4118
60	3329	3995
80	3265	3918
90	3078	3695
100	3017	3621
30% DTM		
10	4343	5212
20	3338	4006
33,3	2851	3422
40	2724	3269
50	2583	3100
60	2482	2979
80	2349	2820
90	2302	2763
100	2264	2717

Tableau 10 : Vitesse que devrait avoir un NSTEX de type nano-WO₃/nano-Al/nano-RDX à l'état de poudre libre (PL) ou tassée à 30% de sa DTM pour arriver à initier la détonation d'une charge de pentrite comprimée à 90% ou 95% de sa DTM

L'analyse de l'évolution des vitesses de détonation du NSTEX qui seraient nécessaires pour initier la détonation de la pentrite met en évidence plusieurs phénomènes intéressants. En premier lieu, l'amorçabilité en détonation d'une charge de pentrite est d'autant plus facile que l'explosif est moins dense (ou plus poreux). Autrement dit, une charge secondaire obtenue par compression modérée de pentrite de granulométrie nanométrique, devrait être plus facile à amorcer qu'une charge de pentrite classique, en raison de sa porosité plus importante. D'autre part, on remarquera que le seuil de vitesse nécessaire pour que la pentrite détone diminue lorsque la teneur en RDX et la densité du NSTEX augmentent. Comme, par ailleurs, la vitesse de détonation des NSTEX augmente avec leur densité, la pentrite peut être facilement amorcée par la détonation d'un NSTEX compacté.

Notons que la détonation d'un NSTEX contenant 60 % de nano-RDX, réagissant à l'état de poudre libre, ne permet pas d'initier la détonation de la pentrite, ce qui corrobore les observations expérimentales (Tableau 9). Néanmoins, il est probable que la détonation d'un

NSTEX riche en nano-RDX (> 80 %), appliquée à une charge de pentrite poreuse puisse la faire détoner.

4.4.3 Vitesse de détonation théorique du NSTEX nécessaire pour initier un explosif secondaire (RDX, HMX, TNT, HNS, TATB)

Le même type de calcul a été réalisé, en considérant des charges secondaires composées d'explosifs classiques, moins sensibles à la détonation que la pentrite : RDX, HMX, TNT, HNS et TATB (Tableau 11).

L'analyse de ces valeurs, montre qu'aucun de ces explosifs ne peut être amorcé par la détonation d'une poudre libre de NSTEX. Une poudre de NSTEX compactée à 30 % de sa DTM, valeur de densité à laquelle la transition de la déflagration à la détonation a encore lieu, pourrait probablement faire détoner le RDX et le HMX, comprimés à 90 % de leur DTM. En revanche, l'amorçage de charges plus fortement comprimées de ces explosifs est douteux. Notons enfin, que l'amorçage des explosifs de la famille des nitro-aromatiques par un NSTEX compacté à 30 % de sa DTM est impossible.

Ces données démontrent clairement que les poudres de NSTEX de faible densité, qui sont les seules à pouvoir transiter en détonation, ne produisent pas une onde de choc assez rapide pour initier la détonation des explosifs secondaires sous forme de charges fortement comprimées. Ce problème est accentué dans les charges réelles, par l'adjonction de liants qui rendent l'explosif moins sensible au choc et par conséquent, plus difficile à amorcer.

La solution technique pour résoudre ce problème consiste à faire naître la détonation dans une poudre de NSTEX peu compactée, puis à l'accélérer jusqu'à une vitesse convenable dans un NSTEX comprimé à une densité plus importante. Ce faisant, il est possible de produire des effets comparables, voire supérieurs à ceux des explosifs primaires classiques.

% nano-RDX/NSTEX		Vitesse NSTEX (m/s)								
	RDX		HMX		TNT		HNS		TATB	
PL	90%	95%	90%	95%	90%	95%	90%	95%	90%	95%
10	6770	8117	6721	7735	8605	10353	10475	11224	17149	22571
20	5034	6036	4998	5752	6398	7698	7789	8346	12752	16783
33,3	4272	5123	4241	4881	5430	6533	6610	7083	10822	14243
40	4268	5117	4237	4876	5424	6526	6603	7075	10810	14228
50	4158	4985	4127	4750	5284	6358	6433	6893	10531	13861
60	4034	4837	4005	4609	5127	6169	6242	6688	10219	13449
80	3956	4743	3927	4520	5028	6049	6121	6559	10021	13189
90	3730	4472	3703	4262	4741	5703	5771	6184	9448	12435
100	3656	4383	3629	4177	4647	5590	5656	6061	9260	12188
30% DTM										
10	5263	6310	5224	6013	6689	8048	8143	8725	13331	17546
20	4045	4849	4015	4621	5140	6185	6258	6705	10244	13483
33,3	3455	4142	3430	3947	4391	5283	5345	5728	8751	11518
40	3301	3958	3277	3772	4196	5048	5107	5473	8362	11005
50	3131	3753	3108	3577	3979	4787	4844	5190	7929	10436
60	3008	3607	2986	3437	3823	4600	4654	4987	7619	10028
80	2847	3414	2826	3253	3619	4354	4405	4720	7212	9492
90	2790	3345	2769	3187	3545	4265	4316	4625	7066	9300
100	2744	3290	2724	3135	3487	4196	4245	4549	6950	9147

Tableau 11 : Vitesses théoriques que devrait avoir un NSTEX nano-WO₃/nano-Al/nano-RDX à l'état de poudre libre (PL) ou tassée à 30% de sa DTM pour initier la détonation d'une charge d'explosif secondaire comprimée à 90% ou 95% de la DTM

4.5 Comparaison des performances d'un NSTEX à celles de l'azoture de plomb

Les NSTEX ayant vocation à remplacer les explosifs primaires dans les prochaines années, il a semblé intéressant de comparer leurs propriétés à celle de l'explosif primaire le plus utilisé dans le monde : l'azoture de plomb. Le tableau 12 met en parallèle les propriétés de l'azoture de plomb et celles d'un NSTEX préparé par mélange d'une nanothermite nano-WO₃/nano-Al et de 60% de nano-RDX.

Caractéristiques	Azoture de plomb Pb(N ₃) ₂	NSTEX nano-WO ₃ /nano-Al/nano-RDX (27,6/12,4/60 %)
Chaleur de réaction (kJ/g)	1,64	5
Volume de gaz libéré (L/g)	0,23	0,54
Vitesse de détonation (km/s) (à 30% de la DTM)	2,6 (1,44 g/cm ³)	3,0 (0,73 g/cm ³)
Distance de transition (mm)	1 - 3 (choc)	12 - 24 (flamme)
Sensibilité au choc (impact) (J)	0,6 - 4	1,56
Sensibilité à la friction (N)	0,3 - 0,5	72
Sensibilité à l'ESD (mJ)	6-12	16,9

Tableau 12 : Comparaison des propriétés de l'azoture de plomb et d'un NSTEX nano-WO₃/nano-Al/nano-RDX (60%)[29]

La vitesse de détonation des deux matériaux, à la même densité (30% de la DTM), est quasiment identique : 2,6 km/s pour l'azoture de plomb contre 3,0 km/s pour le NSTEX.

Le NSTEX a une sensibilité au choc de l'ordre de celle de l'azoture de plomb ; mais ses sensibilités au frottement et à la décharge électrostatique sont nettement inférieures, ce qui en fait une substance beaucoup plus sûre à manipuler que l'azoture.

La distance de transition de la déflagration à la détonation de l'azoture de plomb est beaucoup plus courte que celle du NSTEX. Toutefois, il convient de remarquer ici, qu'il existe des NSTEX dont la distance de transition est beaucoup plus courte (1 – 5 mm), comparable à celle de l'azoture de plomb.

Notons enfin que les quantités de chaleur et de gaz libérées par la détonation du NSTEX sont nettement supérieures à celles de l'azoture de plomb.

5. Comment rendre les NSTEX plus performants ?

Les performances des NSTEX, qui sont en elles-mêmes déjà remarquables, pourraient être améliorées en jouant sur la nature de la nanothermite et de l'explosif nanostructuré.

Comme la principale application des NSTEX est l'initiation de la détonation des explosifs secondaires, les critères permettant d'estimer leur performance sont une distance de transition aussi courte que possible et une vitesse de détonation la plus élevée possible.

Le raccourcissement de la distance de transition est un point particulièrement important pour l'intégration future des NSTEX dans les détonateurs. Ce développement nécessitera d'utiliser un gradient de densité, afin de faire naître la détonation en milieu poreux, puis de l'accélérer en milieu compacté, et enfin de la transmettre à l'explosif secondaire. Cette chaîne pyrotechnique complexe, formée de strates successives doit néanmoins pouvoir s'intégrer dans le volume qu'offrent les détonateurs traditionnels. La recherche de nanothermites plus performantes que celles qui ont été étudiées jusqu'à ce jour est primordial de ce point de vue, puisque c'est la nanothermite qui joue le rôle le plus important dans la transition de la déflagration à la détonation des NSTEX.

La vitesse de détonation des NSTEX doit être la plus élevée possible afin de produire un choc suffisant pour initier la détonation d'une charge secondaire, composée d'explosifs ayant une sensibilité élevée (PETN) ou intermédiaire (RDX, HMX). La morphologie de l'explosif a une grande importance sur la vitesse de détonation de la poudre libre de NSTEX, alors que sa nature joue plutôt sur la vitesse de détonation du NSTEX compacté.

5.1 Etude de nouvelles nanothermites

Des nanothermites de composition inédite ont été préparées en utilisant une poudre nanométrique de titane comme fuel, et des oxydants dont l'usage n'avait jamais été décrit jusqu'à ce jour dans la littérature scientifique, comme le persulfate d'argent ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$), le trifluorure de bismuth (BiF_3) et le métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). L'étude des mélanges aluminothermiques et titanothermiques a consisté, premièrement à optimiser expérimentalement la composition en effectuant des mesures de chaleur de combustion en

bombe calorimétrique ; deuxièmement à déterminer les seuils de sensibilité aux différentes formes de sollicitations des mélanges les plus performants, et enfin à mesurer la vitesse de déflagration en tube de ces derniers.

5.1.1 Préparation des différentes formulations

L'aluminium nanométrique utilisé (Intrinsiq Materials Ltd, UK) a une taille de particule d'environ 100 nm et une teneur en aluminium métallique mesurée par ATG de 72,35% (Figure 20 A). La nanopoudre de titane (SkySpring Nanomaterials Inc, Houston, USA) est formée de particules de 60 à 80 nm, et possède une teneur massique en titane de 72,6% (Figure 20 B). Les poudres d'oxydants (BiF_3 , KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) proviennent de chez Sigma-Aldrich et sont réduites en poudre fine par broyage au mortier. Le persulfate d'argent ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$) est synthétisé au laboratoire.

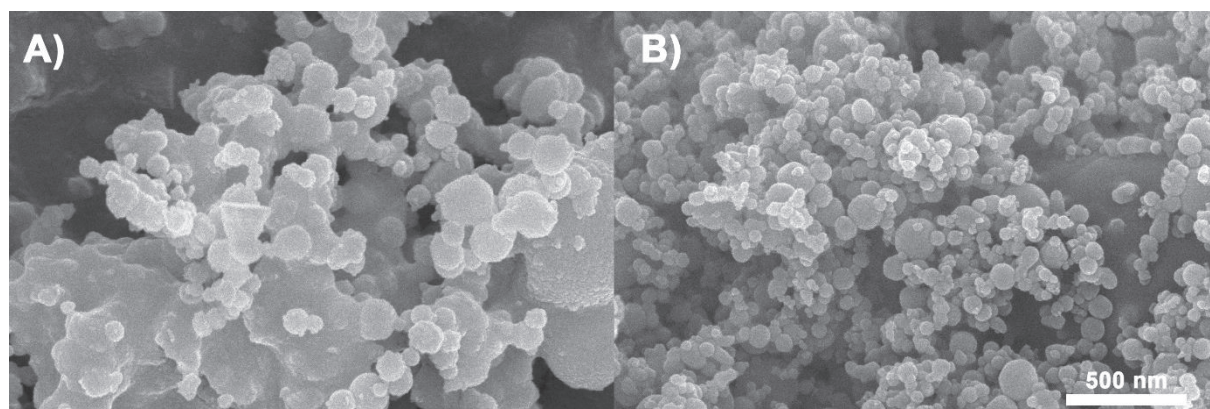


Figure 20 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) des nanopoudres d'aluminium (A) et de titane (B)

5.1.2 Synthèse du persulfate d'argent ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

Le persulfate d'argent est synthétisé en faisant réagir une solution de nitrate d'argent avec un large excès de persulfate de potassium en solution dans de l'eau distillée. Les particules de persulfate d'argent ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$) noires précipitent après quelques secondes. La poudre ainsi obtenue est récupérée par centrifugation de la solution à 4000 RPM pendant 3 minutes puis elle est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour retirer l'excès de persulfate de potassium. Les particules sont séchées pendant une nuit à l'étuve avant d'être utilisées pour la formulation de thermites (Figure 21).

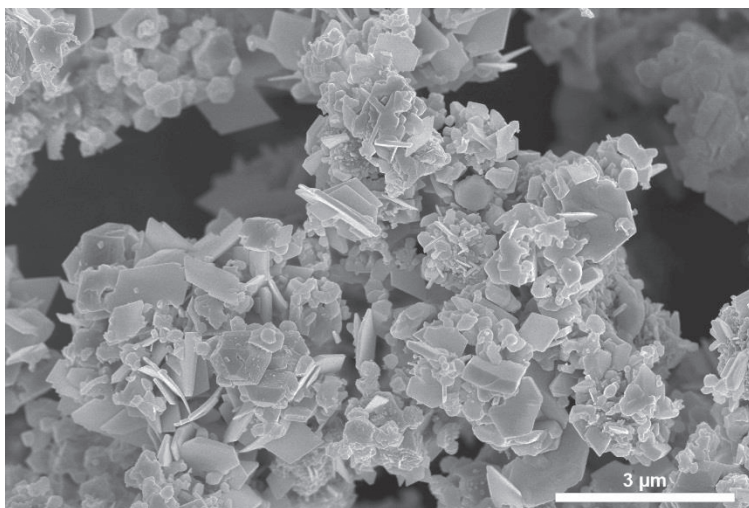


Figure 21 : Image de microscopie électronique à balayage (MEB) du persulfate d'argent ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$) synthétisé au laboratoire

5.1.3 Préparation des compositions métallothermiques

Toutes les compositions ont été préparées en suivant le même protocole expérimental. La nanopoudre de métal nécessaire est pesée dans un ballon de 100 ml, la masse complémentaire d'oxydant étant ajoutée dans un second temps. Le mélange est effectué par voie sèche, contrairement au protocole habituel de préparation des nanothermites au laboratoire, qui consiste à disperser le métal et l'oxyde dans un liquide (Acétonitrile). Ce mode de préparation a été choisi afin de ne pas risquer de dissoudre les sels métalliques utilisés comme comburants. Les mélanges ont donc été réalisés par vibration des poudres au moyen d'un agitateur de type Vortex opérant à 2500 RPM, durant une minute. La composition est ensuite homogénéisée par écrasement et brassage au moyen d'une spatule. Ce cycle est répété une seconde fois de manière à obtenir des mélanges ayant une excellente homogénéité.

La nanopoudre de titane doit être manipulée et mélangée avec précaution en raison du caractère pyrophorique particulièrement marqué de ce métal, qui peut conduire à son inflammation spontanée au contact de l'air.

Une composition ternaire a été préparée en mélangeant du permanganate de potassium (KMnO_4) avec du métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) et de l'aluminium nanométrique. Les deux sels oxydants sont au préalable broyés séparément au mortier, afin d'obtenir des poudres de

granulométrie fine, quoique micrométrique. Les trois corps pulvérulents sont ensuite mélangés à sec, selon le protocole décrit ci-dessus.

5.1.4 Optimisation des formulations

Définir les proportions idéales d'une composition pyrotechnique nouvelle est un exercice difficile, dans la mesure où les produits de réaction sont *a priori* inconnus. Plutôt que de spéculer sur la nature de ces derniers, et d'en déduire des proportions hypothétiques, il est préférable de réaliser une étude expérimentale, en faisant varier la proportion fuel/comburant de manière systématique, afin de parcourir le domaine des compositions d'intérêt. La mesure de la chaleur d'explosion est particulièrement intéressante à cet égard, puisqu'elle permet de trouver les proportions pour lesquelles la réaction d'une composition produit l'exothermicité maximale. La figure 22 regroupe les courbes représentant l'évolution de la chaleur d'explosion en fonction de la proportion de d'éléments métallique (Al et Ti) dans les différentes formulations.

La combustion de la composition Al/BiF₃ (Figure 22A) produit peu de chaleur ($Q \approx 2,3$ kJ) par rapport aux compositions aluminothermiques classiques. L'exothermicité de la réaction demeure à un niveau quasiment constant (2,2 – 2,3 kJ/g) dans un large domaine de composition (20 – 60% Al). Dans ce domaine, l'aluminium est en grand excès par rapport à la stœchiométrie de la réaction qui conduit à la formation de bismuth et de trifluorure d'aluminium (AlF₃), et qui exige une proportion massique de nano-Al égale à 12,3 % :



9.

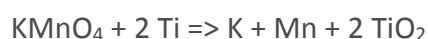
La chaleur d'explosion de la composition Al/Ag₂S₂O₈ (Figure 22B) évolue de manière parabolique avec la teneur en aluminium (Al : 10 - 40%). La valeur expérimentale la plus élevée est obtenue avec 30% d'aluminium. La chaleur d'explosion des compositions très riches en aluminium (> 40 – 80%) reste à un niveau pratiquement constant, avec toutefois une légère diminution de 3,15 kJ/g à 2,95 kJ/g sur le domaine considéré. Le premier domaine de la courbe correspond probablement à l'oxydation de l'aluminium par l'oxygène. Le second domaine pourrait s'expliquer par la réduction du sulfure d'argent par l'aluminium en excès.

La chaleur d'explosion de la composition Ti/BiF₃ est faible, mais elle augmente systématiquement avec la proportion de titane. Elle passe ainsi de 1,1 kJ/g (20% Ti) à 2,1 kJ/g (80% Ti). Ce comportement inhabituel pourrait provenir de la formation d'un alliage ou d'un composé intermétallique entre le bismuth produit par la réaction et le titane[30].

La chaleur d'explosion de la composition Ti/Ag₂S₂O₈ passe par deux maxima, qui sont respectivement obtenus pour des teneurs massiques de 30% et 70% en titane. La forme singulière de cette courbe, en « dos de chameau », est définie par deux paraboloides successifs ; elle constitue la signature de deux réactions exothermiques de natures distinctes. La première exothermicité s'explique par la réaction du titane avec l'oxygène présent dans le milieu. La seconde exothermicité a pour origine probable la réaction du titane en excès avec les autres éléments présents dans la composition, qui sont le soufre et l'argent. Bien que le titane ait plus d'affinité pour l'oxygène que pour le soufre, il peut se combiner avec cet élément sous forme de disulfure de titane TiS₂. La formation de composés intermétalliques entre le titane et l'argent[31], [32] pourrait également contribuer à cette seconde exothermicité.

La chaleur de combustion de la composition Ti/Bi₂O₃ évolue de manière parabolique avec la teneur en titane. Elle passe par un maximum, pour une teneur massique en métal proche de 80%. Cette valeur est très éloignée de la teneur en titane qui est nécessaire à la réaction de titanothermie (17,5%). Il est donc probable qu'une réaction intermétallique entre le titane et le bismuth soit à l'origine de l'exothermicité de la réaction observée. Le comportement de cette composition est à rapprocher de celui de la composition Ti/BiF₃, auquel il est très similaire. Cela tend à confirmer que l'élément non métallique, respectivement l'oxygène et le fluor, joue un rôle secondaire dans la réaction de ces compositions.

La chaleur de combustion de la composition Ti/KMnO₄ évolue de manière parabolique avec sa teneur massique en titane. Elle passe par un maximum, pour une teneur en métal de 40%, qui est très proche de celle de la réaction de titanothermie idéale (45%) :



10.

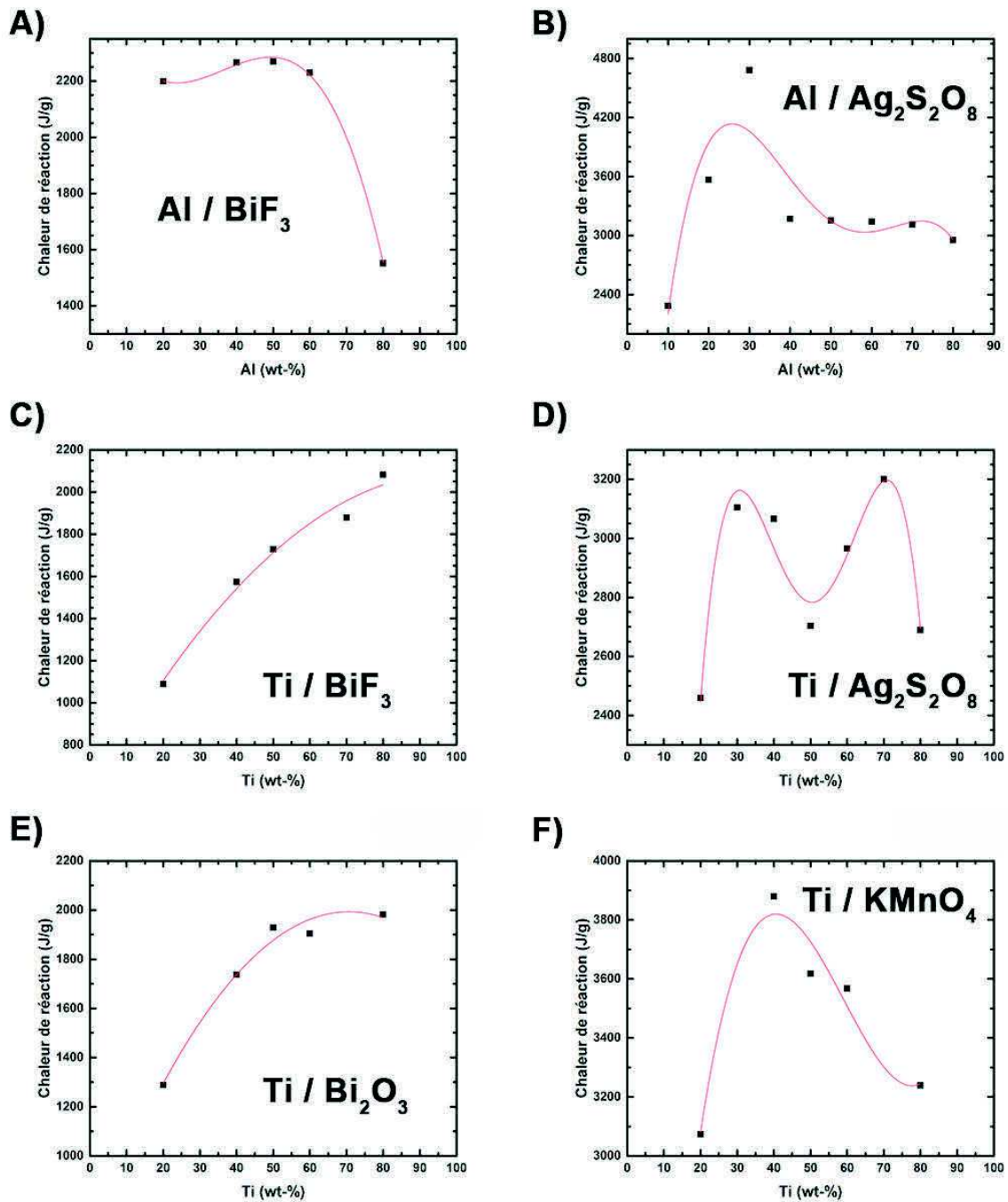


Figure 22 : Evolution de la chaleur d'explosion des compositions en fonction de leur teneur massique en nanopoudre métallique

5.1.5 Mesures de sensibilités et analyse des performances

Formulation		Choc (J)	Friction (N)	DES (mJ)	Chaleur de réaction (J/g)	Vitesse (m/s)
Sensibilités : seuils de référence		2	80	156	-	-
WO₃/Al	$\phi=1,4$	> 49,6	168	0,14	3080	171
KMnO₄/Ti	60/40	> 1,6	< 5	< 0,14	3880	347
Bi₂O₃/Ti	20/80	> 49,6	> 360	0,14	1982	59
Ag₂S₂O₈/Ti	70/30	> 10,4	> 14	< 0,14	3105	nd
Ag₂S₂O₈/Ti	30/70	nd	nd	nd	3201	nd
BiF₃/Ti	20/80	> 49,6	> 360	> 2,71	2082	238 -> 26
Ag₂S₂O₈/Al	70/30	> 15,3	< 5	< 0,14	4682	343
BiF₃/Al	50/50	> 49,6	> 360	> 186,59	2269	96,5
KMnO₄ / Na₂S₂O₅ / Al	81/9/10	1,6	180	1,04	3002	509

Tableau 13 : Propriétés des différentes formulations (sensibilités, chaleur de réaction et vitesse de combustion) ; nd = non déterminé à cause de la sensibilité des compositions

Dans le tableau 13, la nanothermite Al/WO₃ sert de référence car il s'agit de la nanothermite qui a été le plus utilisée dans cette thèse. La composition KMnO₄/Ti possède une chaleur de réaction élevée (3880 J/g) et une vitesse de combustion supérieure à celle de la nanothermite WO₃/Al. Mais cette composition est extrêmement sensible aux différentes formes de sollicitations. De plus, le permanganate de potassium entrant dans sa composition pose des problèmes de compatibilité avec la matière organique. Il n'est donc pas envisageable de l'utiliser dans la préparation de NSTEX.

Le mélange Bi₂O₃/Ti possède de piètres performances, avec une chaleur de réaction de 1982 J/g et une vitesse de propagation de flamme de seulement 59 m/s. Celle-ci doit être comparée à celle qui a été obtenue par Pichot *et al.* avec une composition Al/Bi₂O₃ préparée à partir du même oxyde de bismuth. La vitesse obtenue ($\approx$ 500 m/s)[18] est bien plus élevée, ce qui disqualifie la composition titanothermique. Cette formulation est néanmoins insensible au choc et à la friction mais reste très sensible à la décharge électrostatique.

Les mélanges de persulfate d'argent et de titane ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Ti}$), sont instables, c'est la raison pour laquelle certaines caractéristiques de la composition (30/70) n'ont pas été déterminées. La sensibilité à la décharge électrostatique extrêmement basse de ce mélange ($< 0,14 \text{ mJ}$) et l'auto-inflammation d'un échantillon de la composition 30/70 ont conduit à l'abandon de l'étude de ce type de formulation.

Les compositions à base de trifluorure de bismuth (BiF_3) sont des compositions insensibles au choc et au frottement. Piercey et Klapötke[33] ont défini des classes de sensibilité pour les matériaux énergétiques selon lesquels, un matériau est insensible à la friction et au choc si les valeurs sont supérieures à 360 N et 40 J respectivement. Néanmoins, ces matériaux énergétiques sont trop peu réactifs pour être utilisés dans les NSTEX.

La formulation tri-composants à base de permanganate de potassium (KMnO_4), de métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) et d'aluminium présente des seuils de sensibilité plus élevés que ceux de la formulation KMnO_4/Ti . Elle possède en outre une chaleur de réaction élevée (3002 J/g) et sa vitesse de combustion est la plus rapide de celles qui ont été mesurées avec ces nouvelles formulations (509 m/s). Toutefois, la présence de permanganate de potassium dans la composition pose le problème de sa compatibilité avec la matière organique. Cette composition ne peut donc pas être utilisée pour préparer des NSTEX, mais elle constitue une illustration de l'intérêt de développer des nanothermites de compositions complexe (multi-composants) pour augmenter la performance.

La thermite dont les propriétés sont les plus prometteuses est celle qui est préparée à partir de persulfate d'argent et d'aluminium ($\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Al}$). Bien qu'elle soit sensible au frottement ($< 5 \text{ N}$) et à la décharge électrostatique ($< 14 \text{ mJ}$), elle possède une vitesse de combustion élevée (343 m/s). Sa réaction génère une flamme bleue intense, signe d'une température de réaction élevée. Ce genre de composition à base d'argent et de persulfate pourrait trouver une application dans la destruction d'agent pathogènes dangereux grâce aux propriétés antiseptiques des produits de combustion qui contiennent de l'argent et du soufre[34], [35].

Les chaleurs de réaction de ces nouvelles thermites ont été comparées à celles des compositions à base de sulfates métalliques étudiées par Comet *et al.*[5] et à celle du RDX, explosif employé dans les NSTEX (Figure 23). Celles-ci sont plus modestes que celles des compositions sulfatées et du RDX. Mais la composition à base de persulfate d'argent et d'aluminium atteint un niveau comparable à la moyenne des compositions sulfatées (4682 J/g

contre 4753 J/g). Elle est suivie par la formulation KMnO_4/Ti (3880 J/g) dont la chaleur de combustion est comparable à celle d'une composition nano-Al/nano-CuO (≈ 4 kJ/g).

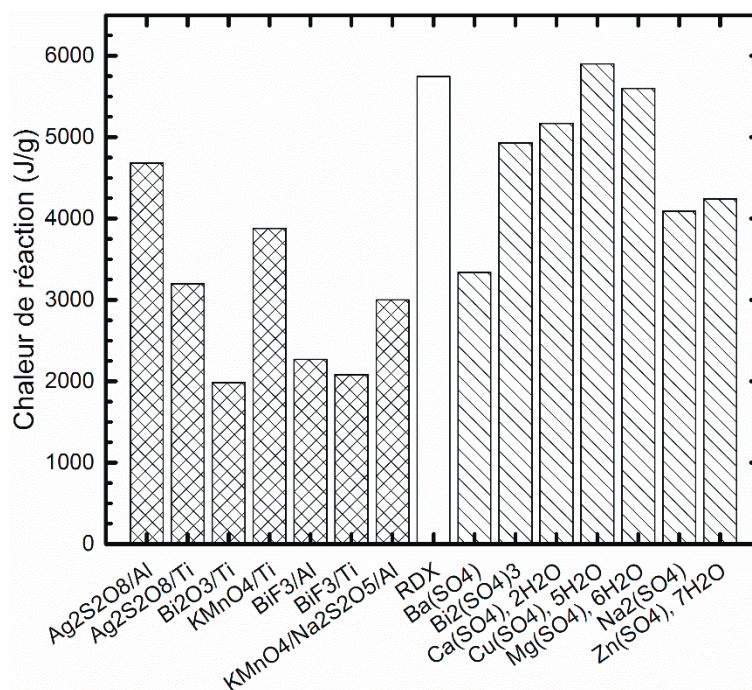


Figure 23 : Chaleur de réaction des nouvelles formulations (hachures doubles) comparées à celles des compositions à base de sulfates métallique (hachures) décrites dans l'article de Comet et al.[5] et à la valeur du RDX (blanc)

5.2 Utilisation d'explosifs plus puissants

L'utilisation d'explosifs plus puissants, nanostructurés sous différentes formes, est une piste de recherche qui reste à explorer.

La nature de l'explosif joue un rôle important sur la capacité du NSTEX à transiter en détonation, mais elle a ensuite une influence négligeable sur la vitesse de propagation de la détonation dans les poudres libres de NSTEX, qui dépend plutôt de la morphologie et de la taille des nanoparticules d'explosif.

La nature de l'explosif joue un rôle d'autant plus important que les NSTEX sont fortement comprimés, c'est-à-dire en milieu dense. Toutes choses étant égales par ailleurs, un NSTEX comprimé fortement détonera plus vite s'il est préparé avec un explosif dont la vitesse de détonation est plus élevée.

L'usage d'explosifs secondaires plus puissants revêt donc une importance particulière pour la transmission de la détonation des NSTEX à des charges secondaires, composées d'explosifs moins sensibles au choc que la pentrite.

6. Conclusions

La préparation et les propriétés de nouveaux matériaux nanocomposites hybrides, formés en associant une nanothermite avec une nanopoudre d'explosif, ont été décrites dans ce chapitre. Ces matériaux détonants ont été appelés NSTEX et sont capables de transiter de la déflagration à la détonation en une distance relativement courte. La détonabilité des NSTEX dépend de la nature de l'explosif à partir duquel ils sont préparés. La distance nécessaire pour que les NSTEX transitent de la déflagration à la détonation (TDD), dépend surtout de la nature de la nanothermite et de sa capacité à échauffer rapidement l'explosif. Enfin, les NSTEX ne détonent qu'à l'état de poudres libres ou très légèrement compactées, ce qui correspond à une densité inférieure à 35 % de leur DTM.

L'onde de détonation qui traverse un NSTEX se propage à une vitesse kilométrique. La vitesse de détonation d'un NSTEX est toujours inférieure à celle qu'aurait, à l'état pur et à la même densité, l'explosif duquel il est composé. Cet effet s'explique par la résistance qu'oppose la nanothermite à la propagation de l'onde de détonation, qui est caractérisée par un facteur de freinage. Le facteur de freinage augmente avec la teneur en nanothermite dans le NSTEX, et réciproquement, diminue avec celle de l'explosif. La vitesse de détonation d'un NSTEX dépend donc principalement de la densité de l'explosif et de la proportion massique de nanothermite.

La nature de la nanothermite a une influence réelle, quoiqu'assez limitée, sur la vitesse de détonation d'un NSTEX. Les morphologies de la nanothermite et de l'explosif jouent un rôle important sur la vitesse de détonation des poudres libres de NSTEX, par le fait qu'elles déterminent la densité du milieu pulvérulent. La nature de l'explosif influe peu sur la vitesse de détonation des poudres libres de NSTEX, mais elle exerce par contre un effet important sur celle des NSTEX comprimés.

La détonation des NSTEX, qui naît exclusivement en milieu poreux, peut être accélérée en milieu dense, afin d'atteindre une vitesse suffisante pour initier une charge secondaire. Ce concept a été démontré, en transmettant la détonation d'un NSTEX à une charge de pentrite.

Ces résultats constituent une avancée majeure dans le domaine de l'initiation des explosifs en détonation et apportent la preuve que les explosifs primaires à base de plomb pourront être remplacés, à brève échéance, par des compositions plus performantes et plus sûres, tant au plan pyrotechnique que toxicologique. L'usage de NSTEX pour amorcer la détonation d'autres explosifs secondaires, moins sensibles que la pentrite, est théoriquement possible mais elle reste à démontrer expérimentalement.

La vitesse de détonation des NSTEX peut être modulée sur des distances très courtes, de l'ordre du centimètre, en jouant simplement sur la densité ou la composition de strates de NSTEX successives. Des barrières nanoparticulaires, composées de nanodiamant, ont été utilisées pour ralentir ou arrêter la détonation.

Pour résumer, les NSTEX sont des substances énergétiques capables de produire une onde de détonation, qui se propage à une vitesse dont la valeur peut être définie de manière très précise (1 – 6 km/s), en jouant sur la composition et la densité du matériau.

7. Perspectives

La finalité principale des NSTEX est de remplacer les explosifs primaires qui contiennent des métaux lourds, comme le plomb ou le cobalt. Pour cela, il s'avère nécessaire de transformer les poudres libres de NSTEX en objets solides qui conservent les propriétés réactives des poudres libres. Les poudres libres sont des milieux métastables, susceptibles de se compacter par l'effet de chocs ou de vibrations, ou d'évoluer par la sédimentation des phases les plus denses. Les variations de densité ou de composition qui en résultent, altèrent les performances des NSTEX, et pourraient leur faire perdre leur capacité à détoner. Pour résoudre ce problème, une technique innovante a été développée au cours de cette thèse. Elle consiste à transformer la poudre foisonnante de nanothermite en une mousse solide et poreuse. Pour le moment, seule la nanothermite a été transformée en mousse. Des expérimentations à venir devront permettre de transposer cette technique à la préparation de mousses de NSTEX.

Les recherches à venir s'intéresseront également à l'accélération de l'onde de détonation produite par la réaction des NSTEX, afin de pouvoir utiliser ces matériaux pour amorcer des

explosifs moins sensibles que la pentrite. La principale piste d'étude est l'usage d'explosifs plus puissants, nanostructurés sous différentes formes.

8. Références bibliographiques du chapitre

- [1] Plunkett Jack W., *Plunkett's Nanotechnology & Mems Industry Almanac 2006*, Pap/Cdr. Plunkett Research, 2006.
- [2] W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno, *CRC Handbook Of Chemistry and Physics*, 97th ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2016.
- [3] N. Le Houx, "Synthèse d'oxyde de tungstène à tailles ultimes en vue de l'élaboration et l'étude de la réactivité de composés nanothermites," Université de Strasbourg, 2010.
- [4] M. Comet, G. Vidick, F. Schnell, Y. Suma, B. Baps, and D. Spitzer, "Sulfates-Based Nanothermites: An Expanding Horizon for Metastable Interstitial Composites," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, no. 15, pp. 4458–4462, Apr. 2015.
- [5] B. Risse *et al.*, "Continuous formation of submicron energetic particles by the flash-evaporation technique," *Chem. Eng. J.*, vol. 203, no. 0, pp. 158 – 165, 2012.
- [6] D. Spitzer, V. Pichot, F. Pessina, F. Schnell, M. Klaumünzer, and L. Blas, "Continuous and reactive nanocrystallization: New concepts and processes for dual-use advances," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 20, no. 4, pp. 339–345, Apr. 2017.
- [7] "Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses. Manuel d'épreuves et de critères," Nations Unies, Sixième édition révisée, 2015.
- [8] B. Siegert, M. Comet, and D. Spitzer, "Safer energetic materials by a nanotechnological approach," *Nanoscale*, vol. 3, no. 9, p. 3534, 2011.
- [9] D. Spitzer, B. Risse, F. Schnell, V. Pichot, M. Klaumünzer, and M. R. Schaefer, "Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications," *Sci. Rep.*, vol. 4, Oct. 2014.
- [10] F. Pessina, F. Schnell, and D. Spitzer, "Tunable continuous production of RDX from microns to nanoscale using polymeric additives," *Chem. Eng. J.*, vol. 291, pp. 12–19, May 2016.
- [11] A. Sève, V. Pichot, F. Schnell, and D. Spitzer, "Trinitrotoluene Nanostructuring by Spray Flash Evaporation Process," *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2017.
- [12] M. R. Weismiller, J. Y. Malchi, R. A. Yetter, and T. J. Foley, "Dependence of flame propagation on pressure and pressurizing gas for an Al/CuO nanoscale thermite," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, no. 2, pp. 1895–1903, 2009.
- [13] R. N. Roberts and R. H. Dinegar, "Solubility of Pentaerythritol Tetranitrate," *J. Phys. Chem.*, vol. 62, no. 8, pp. 1009–1011, 1958.
- [14] H. H. Cady and L. C. Smith, *Studies on the Polymorphs of HMX*, vol. 2652. Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, 1962.
- [15] M. E. Sitzmann, S. Foti, and C. C. Misener, "Solubilities of high explosives: removal of high explosive fillers from munitions by chemical dissolution," NAVAL ORDNANCE LAB WHITE OAK MD, 1973.
- [16] J. Prakash Agrawal, *High Energy Materials*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

- [17] V. Pichot, M. Comet, J. Miesch, and D. Spitzer, "Nanodiamond for tuning the properties of energetic composites," *J. Hazard. Mater.*, vol. 300, pp. 194–201, Dec. 2015.
- [18] S. Apperson *et al.*, "Generation of fast propagating combustion and shock waves with copper oxide/aluminum nanothermite composites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 24, p. 243109, Dec. 2007.
- [19] J. J. Granier and M. L. Pantoya, "Laser ignition of nanocomposite thermites," *Combust. Flame*, vol. 138, no. 4, pp. 373–383, Sep. 2004.
- [20] A. W. Campbell, "Deflagration-to-detonation transition in granular HMX," in *Proc. 1980 JANNAF Propulsion System Hazards Meeting, Los Alamos*, 1980, vol. 105.
- [21] M. A. Nettleton, *Gaseous Detonations*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987.
- [22] M. P. Moyle, R. B. Morrison, and S. W. Churchill, "Detonation characteristics of hydrogen- Oxygen mixtures," *A.1.Ch.E. Journal*, pp. 92–96, 1960.
- [23] V. Pichot *et al.*, "An efficient purification method for detonation nanodiamonds," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 13–22, Jan. 2008.
- [24] M. Comet, V. Pichot, F. Schnell, and D. Spitzer, "Oxidation of detonation nanodiamonds in a reactive formulation," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 47, pp. 35–39, Aug. 2014.
- [25] P. C. Jung, "Initiation and detonation in lead azide and silver azide at sub-millimeter geometries," 2006.
- [26] M. Comet, C. Martin, M. Klaumünzer, F. Schnell, and D. Spitzer, "Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosives," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 24, p. 243108, Dec. 2015.
- [27] R. J. Bauer, "An Analysis of Small Scale Gap Test Sensitivity Data Using Porosity Theory and Nonreactive Shock Hugoniot," NAVAL SURFACE WEAPONS CENTER WHITE OAK LAB SILVER SPRING MD, 1975.
- [28] M. H. Keshavarz, H. Motamedoshariati, H. R. Pouretedal, M. K. Tehrani, and A. Semnani, "Prediction of shock sensitivity of explosives based on small-scale gap test," *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 109–112, Jun. 2007.
- [29] B. Khasainov, M. Comet, B. Veyssiere, and D. Spitzer, "On the Mechanism of Efficiency of Lead Azide," *Propellants Explos. Pyrotech.*, Nov. 2016.
- [30] J. L. Murray, "The Bi-Ti (Bismuth-Titanium) System," *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 5, no. 6, pp. 610–613, 1984.
- [31] C. Guo *et al.*, "Microstructure and tribological properties of TiAg intermetallic compound coating," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 24, pp. 10692–10698, Oct. 2011.
- [32] A. H. M. E. Rahman and M. N. Cavalli, "Strength and microstructure of diffusion bonded titanium using silver and copper interlayers," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 20, pp. 5189–5193, Jul. 2010.
- [33] D. G. Piercey and T. M. Klapoetke, "Nanoscale aluminum-metal oxide (thermite) reactions for application in energetic materials," *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 115–129, 2010.
- [34] W. Zhou, J. B. DeLisio, X. Li, L. Liu, and M. R. Zachariah, "Persulfate salt as an oxidizer for biocidal energetic nano-thermites," *J Mater Chem A*, vol. 3, no. 22, pp. 11838–11846, 2015.
- [35] K. T. Sullivan, C. Wu, N. W. Piekiel, K. Gaskell, and M. R. Zachariah, "Synthesis and reactivity of nano-Ag₂O as an oxidizer for energetic systems yielding antimicrobial products," *Combust. Flame*, vol. 160, no. 2, pp. 438–446, Feb. 2013.

Chapitre 4 : Mousse de nanothermite



Table des matières

Table des matières	173
Table des illustrations.....	174
1. Glossaire	175
2. Introduction.....	176
3. Objectifs.....	178
4. Partie expérimentale	179
4.1 Origine du concept	180
4.2 Procédés de préparation des mousses de nanothermite	180
4.2.1 Mousse standard	180
4.2.2 Mousse de nanothermite	181
5. Mécanismes de formation de la mousse	182
6. Caractérisations des mousses	186
6.1 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	186
6.2 Analyses thermiques (ATG)	188
6.3 Diffraction des rayons X	190
6.4 Aires spécifiques des mousses	191
6.5 Bombe calorimétrique.....	193
6.6 Sensibilités des mousses	193
7. Etude des mélanges métastables d'aluminium nanométrique avec les acides minéraux.....	194
7.1 Réaction de la poudre d'aluminium avec les acides minéraux communs	194
7.2 Etude de l'explosion des pâtes d'Al/H ₂ SO ₄	196
7.3 Réaction des pâtes nano-Al/H ₂ SO ₄	199
7.3.1 Préparation et allumage des pâtes nano-Al/H ₂ SO ₄	200
7.3.2 Observations et interprétations	200
8. Conclusion	202
9. Perspectives.....	203
10. Références bibliographiques du chapitre.....	203

Table des illustrations

Figures :

Figure 1 : Résidu de combustion du mélange aluminium/acide orthophosphorique/Cab-O-Sil M5 dont la morphologie illustre la forte expansion de la matière au cours de la combustion	181
Figure 2 : Exemple de mousse de nanothermite (F-NT) brute (gauche), et moulée (droite)	182
Figure 3 : Évolution dans le temps de la température des mélanges nano-Al/nano-WO ₃ /H ₃ PO ₄ en fonction de la concentration de la solution d'acide orthophosphorique (F-NT/H ₂ O).....	183
Figure 4 : Evolution de la température maximale et du temps d'induction des réactions de moussage en fonction de la concentration de H ₃ PO ₄ (%).....	185
Figure 5 : Image en microscopie électronique en balayage (MEB) du résidu de combustion de la mousse F-Al, à différents grossissements.....	187
Figure 6 : Image en microscopie électronique en balayage (MEB) d'une mousse F-Al	187
Figure 7 : Image en microscopie électronique en balayage (MEB) d'une mousse de nanothermite F-NT.....	188
Figure 8 : Analyses thermogravimétriques de la poudre de n-Al (axe de droite) et des échantillons énergétiques (axe de gauche). F-Al 3/0/4/0; F-NT 3/3,45/4/0; F-NT/H ₂ O 3/3,45/4/1,5 (rapport massique n-Al/n-WO ₃ /H ₃ PO ₄ (84,5%)/H ₂ O); sous flux d'Ar/O ₂ (98/2 vol/vol%) (100 mL /min).....	190
Figure 9 : Image en microscopie électronique à balayage (MEB) du nano-Al (A) et du micro-Al (B)	196
Figure 10 : Vitesse de corrosion de l'aluminium dans l'acide sulfurique en fonction de la concentration de la solution acide à 20°C et à 50°C (d'après Shreir [25]); La courbe pointillée représente le rapport entre les taux de corrosion à 50°C et 20°C.....	197
Figure 11 : Evolution de la durée d'oxydation du micro et nano-Al à 20°C et 50°C en fonction de la concentration de l'acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	199
Figure 12 : Illustration schématisée du mécanisme de réaction de l'aluminium nanométrique avec de l'acide sulfurique concentré.....	201

Tableaux :

Tableau 1 : Aire spécifique calculée par méthode BET à partir des isothermes d'adsorption d'azote, pour les matériaux vierges et leurs mélanges	192
Tableau 2 : Chaleur de réaction (J/g) de la mousse de thermitite (F-NT), d'une nanothermite (n-Al/n-WO ₃) et d'un mélange 50/50 n-Al/AlPO ₄	193
Tableau 3 : Seuils de sensibilités des diverses mousses au choc (J), à la friction (N) et à la décharge électrostatique (mJ).....	194
Tableau 4 : Effets qualitatifs produits par la réaction d'échantillons de pâte nano-Al/acide (≈ 50 mg) soumis à une flamme	195

1. Glossaire

Xérogel : C'est un solide obtenu en évaporant le solvant contenu dans un matériau préparé par procédé « sol-gel » (solution-gélification).

Aérogel : C'est un matériau obtenu en éliminant le solvant contenu dans un gel, par un procédé qui préserve la structure micro-/mésoporeuse de ce dernier. Le solvant dans lequel prend naissance le gel est remplacé par un gaz, par lyophilisation ou par séchage supercritique. Les aérogels ont une très faible densité et sont de très bons isolants thermiques.

Électrofilage : C'est une technique de préparation de matériaux fibreux, qui est couramment appelée « electrospinning » dans la littérature anglophone. Ce procédé de fabrication consiste à produire des fibres continues très fines par étirage d'une solution de polymère sous l'action d'un champ électrique. Le diamètre des fibres ainsi formées s'échelonne de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres.

Cab-O-Sil® M5 : C'est une marque de silice pyrogénée de très faible densité apparente ($2,2 \text{ g/cm}^3$) et d'aire spécifique élevée ($210 \text{ m}^2/\text{g}$). Le Cab-O-Sil® est utilisé en faible proportion (1-7 %) pour épaissir les solutions, faciliter la mise en œuvre des poudres, le renforcement des élastomères.

2. Introduction

Comme cela a été défini dans le chapitre 1, les nanothermites sont constituées d'un mélange de poudres nanométriques d'aluminium et d'oxyde métallique avec un excès d'aluminium par rapport à la stœchiométrie de la réaction d'aluminothermie idéale. Dans les nanothermites, le front de flamme se propage d'autant plus vite que la porosité est importante. En d'autres termes, les puissances réactives maximales sont obtenues avec des nanothermites sous forme de poudre libre. La vitesse de propagation du front de flamme est très fortement ralentie si la nanothermite est comprimée, sous la forme d'un pellet par exemple, car les gaz chauds issus de la combustion pénètrent et préchauffent plus difficilement la matière compactée. Par conséquent la combustion des nanothermites comprimées est plus difficile à activer et se propage plus lentement[1].

La fabrication d'une nanothermite, sous la forme de monolithe a été proposée par Tillotson *et al.*[2], qui utilisent la synthèse par sol-gel développée par Gash *et al.*, consistant à gélifier des solutions de sels métalliques par des époxydes[3], [4]. Les monolithes de nanothermite sont préparés par dispersion de la nano-poudre d'aluminium dans la solution avant gélification de cette dernière. Le gel ainsi obtenu est séché, soit dans une étuve pour obtenir un xérogel¹, soit par un procédé beaucoup plus complexe et coûteux consistant à extraire le solvant par du CO₂ supercritique. Cette dernière technique de séchage permet d'obtenir un aérogel² de nanothermite. Les monolithes de nanothermite obtenus possèdent une grande réactivité et sont facilement usinables grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques. En outre, le procédé sol-gel permet de synthétiser des matériaux micro-/mésoporeux avec un degré d'homogénéité inégalé entre le carburant (Al) et l'oxyde dans le mélange. Mais cette technique de fabrication d'objets en nanothermite présente de multiples inconvénients. En effet le procédé de séchage des gels par un fluide supercritique est extrêmement délicat et onéreux. La synthèse sol-gel est une technique discontinue qui dépend de nombreux paramètres difficiles à bien contrôler, et dont dépendent pourtant les propriétés finales du matériau. La présence inévitable de sous-produits de synthèse (impuretés) dans le matériau

¹ Voir glossaire

² Voir glossaire

final, et les temps longs nécessaires aux différentes étapes du processus constituent également deux aspects critiques du procédé sol-gel.

D'autres procédés de fabrication d'objets en nanothermite existent, comme la fabrication de feutres par électrofilage³ d'une solution de nitrocellulose chargée d'une nanothermite Al/CuO[5]. Les fibres de nitrocellulose, servant de liant et de support aux nanoparticules pour former le feutre, ont des diamètres sub-micrométriques. Dans ces matériaux, la macroporosité est définie par l'enchevêtrement des fibres. Les échantillons de feutres de nanothermite brûlent relativement lentement (0,04-1,06 m/s) en comparaison aux mélanges d'Al/CuO de taille nanométrique à l'état de poudre libre, dans lesquels le front de flamme se propage à plusieurs centaines de mètres par seconde[6]. Notons que l'utilisation de nitrocellulose comme agent texturant dans les nanothermites a deux effets négatifs. Le premier est la sensibilisation du matériau à la chaleur, puisque la température d'activation de la réaction de décomposition de la nitrocellulose ($\approx 200^\circ\text{C}$)[7], [8] est inférieure à celle des nanothermites ($> 500^\circ\text{C}$)[9], [10]. Le second est l'altération de la stabilité à long terme de la nanothermite. La nitrocellulose oxyde l'aluminium non passivé[11] mais n'a pas d'effet sur l'aluminium passivé[12]. Son défaut de stabilité dans les poudres propulsives est néanmoins bien connu[13] et nécessite l'utilisation de stabilisants pour limiter la dégradation chimique des poudres due aux résidus d'acide nitrique issus du procédé de fabrication[14].

Il existe également des membranes de nanothermite mises au point par Yang *et al.* à partir d'hétérostructures hiérarchiques complexes de $\text{MnO}_2/\text{SnO}_2$ mélangées avec des nanoparticules d'aluminium[15]. Ces membranes sont constituées de nano-fils de MnO_2 sur lesquels les auteurs ont fait pousser des branches de SnO_2 . Cette structure sert non seulement à retenir les nanoparticules d'aluminium mais également à assurer la résistance mécanique de la membrane. Le procédé de fabrication de ces membranes est relativement simple : les nano-fils sont dispersés dans un liquide auquel est ajoutée une suspension de nanoparticules d'aluminium. Le milieu est agité par des ultrasons puis filtré sous vide. La membrane est formée par l'accrétion des phases dispersées lors de la filtration. Les auteurs ont également rendu ces membranes hydrophobes en les recouvrant d'un revêtement de silicone (PDMS)[16].

³ Voir glossaire

Mais ce qui n'a encore jamais été fait est de produire une nanothermite sous forme de mousse. En effet la mousse contient une porosité ouverte très développée et épouse la forme du contenant lors de son expansion. La mousse doit en outre se solidifier après s'être formée pour acquérir de bonnes propriétés mécaniques et ne pas s'effondrer sur elle-même lorsqu'elle est mise en œuvre. Ce chapitre décrit l'étude et la préparation de telles mousses de nanothermites.

Le procédé de mise en forme des nanothermites par la technique de moussage implique un acide qui réagit, de façon plus ou moins violente en fonction de sa concentration, avec de l'aluminium nanométrique. C'est pour cette raison que les réactions entre l'aluminium nanométrique et divers acides minéraux ont été étudiées. Il ressort de cette étude qu'un mélange d'aluminium nanométrique et d'acide sulfurique (H_2SO_4) explose violemment lorsqu'il est soumis à l'action d'une flamme.

3. Objectifs

L'objectif principal est de transformer une nanothermite pulvérulente en une mousse solide et poreuse. En effet, les poudres de nanothermite sont des matériaux métastables dont les propriétés physiques évoluent au cours du temps sous l'effet des forces de gravité. Les principaux phénomènes mis en jeu sont :

- La sédimentation induite par le tassement naturel de la poudre à l'état foisonnant,
- La sédimentation provenant des différences de densité entre les constituants de la nanothermite,
- La sédimentation par l'effet des vibrations auxquelles est soumise la poudre au cours du temps,
- Le tassement se produisant lors de l'accélération d'un projectile contenant de la poudre foisonnante dans le canon d'une arme par exemple.

Ces phénomènes de sédimentation conduisent à des variations de la composition (variation de la stœchiométrie), ce qui finit par altérer les propriétés pyrotechniques de la formulation. Pour pallier ce défaut de stabilité il est nécessaire de mettre au point une forme solide de nanothermite qui permette de garder une structure poreuse tout en évitant la sédimentation ou la ségrégation des différents constituants. Pour parvenir à cette fin, un ciment phosphaté

est utilisé comme liant des nanoparticules. La mousse de nanothermite doit en outre avoir des propriétés comparables à celles de la nanothermite pulvérulente de base, voire même meilleures. Le passage de la poudre à l'objet constitue une percée scientifique dans le domaine des nanothermites et ouvre un champ d'application immense à ces nanomatériaux énergétiques.

L'objectif secondaire, était d'analyser les propriétés réactives des mélanges métastables d'aluminium nanométrique avec les acides minéraux. Ces recherches revêtent une importance capitale pour le développement futur des techniques chimiques de préparation des mousses de nanothermites en milieux très acides.

4. Partie expérimentale

Toutes les réactions de synthèse des mousses ont été effectuées dans un caisson de détonation en acier conçu pour résister à la détonation de 3 g d'équivalent TNT. Le caisson est équipé d'une fenêtre en verre blindé permettant une inspection visuelle et l'observation des processus de moussage / combustion des divers échantillons par vidéo rapide. Le risque expérimental résulte de l'inflammation potentielle des compositions aluminothermiques et de l'explosion de l'hydrogène dans l'air.

Par mesure de simplification des notations, les différentes mousses préparées dans les parties suivantes seront dénommées comme suit :

- La mousse obtenue en faisant réagir simplement l'aluminium (Al) avec l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) sera notée : F-Al
- La mousse de nanothermite composée d'aluminium, de trioxyde de tungstène (WO_3) et d'acide orthophosphorique sera notée : F-NT
- La mousse de nanothermite dans laquelle est ajouté une certaine quantité d'eau pour moduler la cinétique de réaction sera notée : F-NT/ H_2O

4.1 Origine du concept

Le concept de mousse de nanothermite découle de l'observation d'une tendance récente dans la recherche s'intéressant aux nanothermites. L'oxyde métallique entrant dans la composition des nanothermites, est de plus en plus souvent remplacé soit par un sel oxygéné comme le permanganate (MnO_4^-) [17], un perchlorate (ClO_4^-) [18], [19], un iodate (IO_3^-), un periodate (IO_4^-) [20] ou bien un sulfate (SO_4^{2-}) [21] ou persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) [22]. Mais en revanche, l'usage d'un phosphate comme oxydant dans une réaction d'aluminothermie mettant en jeu de l'aluminium nanométrique n'a jamais été rapporté. Des tests d'orientation destinés à identifier de nouvelles nanothermites ont été réalisés avec une série de phosphates métalliques : K_3PO_4 , $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KH_2PO_4 , $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, K_2HPO_4 , CuPO_4 , AgPO_4 , FePO_4 , BiPO_4 , $\text{MnPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, AlPO_4 . Au vu de la bonne combustibilité du mélange nano-Al/ AlPO_4 , l'idée de former le phosphate d'aluminium *in situ*, par la réaction de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) avec un excès d'aluminium a été explorée. L'acide orthophosphorique réagit avec l'aluminium pour former du phosphate d'aluminium (AlPO_4) et du dihydrogène gazeux (H_2). Le phosphate d'aluminium (AlPO_4) se comporte comme un oxydant envers l'aluminium à haute température, selon le concept d'explosifs négatifs proposé par Shimizu [23].

4.2 Procédés de préparation des mousses de nanothermite

Dans cette partie, différents procédés de fabrication des mousses seront détaillés. La mousse standard (F-Al), est formée en faisant réagir de l'aluminium nanométrique (Al) avec de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) ; la mousse de nanothermite (F-NT) à proprement parler est produite par la même réaction, à partir d'un mélange d'aluminium avec de l'oxyde de tungstène (WO_3).

4.2.1 Mousse standard

La première mousse à avoir été formulée est une composition aluminophosphatée. On réalise un mélange à 50/50 en masse d'aluminium Al QNA (Intrinsiq Materials Inc.) et d'acide orthophosphorique (H_3PO_4). Une petite quantité de ce mélange est prélevée sur une spatule,

puis placée dans la flamme d'un bec Bunsen. Le mélange brûle vivement ; la combustion s'accompagne d'un gonflement et abandonne un résidu ayant la forme d'une mousse blanche solide (Figure 1). Afin d'obtenir une combustion moins vive et de limiter la destruction du résidu par la violence de la réaction, de la silice pyrogénée (SiO_2 ; Cab-O-sil® M5⁴) a été ajoutée au mélange à raison de 1% en masse. Cet ajout de silice, inerte du point de vue chimique, permet de modérer la réaction et d'obtenir une forte expansion du produit de combustion.



Figure 1 : Résidu de combustion du mélange aluminium/acide orthophosphorique/Cab-O-Sil M5 dont la morphologie illustre la forte expansion de la matière au cours de la combustion

4.2.2 Mousse de nanothermite

Pour réaliser les mousses de nanothermite (F-NT), le Cab-O-sil® M5 servant à maîtriser la réaction pyrotechnique, est remplacé par du trioxyde de tungstène (WO_3). Le WO_3 joue le rôle de modérateur dans la réaction de moussage puis celui d'oxydant dans la réaction d'aluminothermie. La proportion d'aluminium est calculée en tenant compte de la quantité requise par sa réaction avec l'acide (H_3PO_4) pour former le ciment phosphaté (AlPO_4) ainsi que celle qui est nécessaire à la combustion du mélange aluminothermique avec le WO_3 et le phosphate d'aluminium formé.

⁴ Voir glossaire



Figure 2 : Exemple de mousse de nanothermite (F-NT) brute (gauche), et moulée (droite)

5. Mécanismes de formation de la mousse

Le mélange d'une poudre d'aluminium nanométrique avec une solution d'acide orthophosphorique (H_3PO_4 , 84,5% H_2O) donne une pâte qui s'échauffe progressivement. Cet effet est dû à la réaction exothermique entre l'acide orthophosphorique qui va, dans un premier temps, réagir avec la couche d'alumine (Al_2O_3) qui recouvre les nanoparticules d'aluminium (Equation 1). Cette réaction donne du phosphate d'aluminium (AlPO_4) qui constitue le ciment de la mousse et de l'eau, et libère en outre une grande quantité de chaleur (ΔH). Dans un second temps, l'acide atteint le cœur d'aluminium des particules avec lequel il réagit (Equation 2.) Cette réaction produit également du phosphate d'aluminium et s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène (H_2) et de la libération d'une grande quantité de chaleur[24]. L'acide orthophosphorique est l'un des acides minéraux qui corrode le moins l'aluminium à l'état de solution diluée (0,1 mol/L) à température ambiante[25].



$\Delta H \approx 38 \text{ kJ/mol}$ [26], [27], [28]

La réaction d'oxydation de l'aluminium se produit après un temps d'induction, car la couche d'alumine ralentit la diffusion des ions hydrogène vers l'aluminium métallique sous-jacent. L'emballlement subséquent de la réaction provoque l'échauffement brutal du milieu et

entraîne l'évaporation de l'eau présente dans le mélange, ce qui provoque le gonflement de la mousse puis sa solidification quasi-instantanée. Ce gonflement rapide de la mousse a été contrôlé par l'ajout de silice pyrogénée (Cab-O-Sil® M5, environ 1% en masse, $\approx 210 \text{ m}^2/\text{g}$) qui augmente la viscosité du mélange.

Par la suite, la silice pyrogénée a été remplacée par de la nano-poudre de trioxyde de tungstène (WO_3) afin de formuler une mousse de nanothermite. La quantité d'aluminium est calculée en considérant son double rôle dans la composition : (i) celui de fuel dans la réaction aluminothermique avec le WO_3 (formulation de la nanothermite avec un ratio $\phi=1,4$ [29]) ainsi qu'avec le ciment phosphaté (AlPO_4) et (ii) celui de précurseur du phosphate d'aluminium qui est produit par la réaction de l'acide orthophosphorique avec le métal.

Comme nous l'avons vu, l'évaporation de l'eau contenue dans l'acide orthophosphorique (H_3PO_4 , 84,5% H_2O), joue un rôle déterminant dans la réaction de formation de la mousse. L'addition d'une certaine quantité d'eau au milieu réactionnel permet de contrôler la température de la réaction de moussage en atténuant son exothermicité. Une série d'expériences (Figure 3) ont été conduites pour mesurer la température atteinte pendant la formation des mousses de nanothermite et l'effet produit sur le matériau en fonction de la quantité d'eau introduite dans le milieu réactionnel (F-NT/ H_2O).

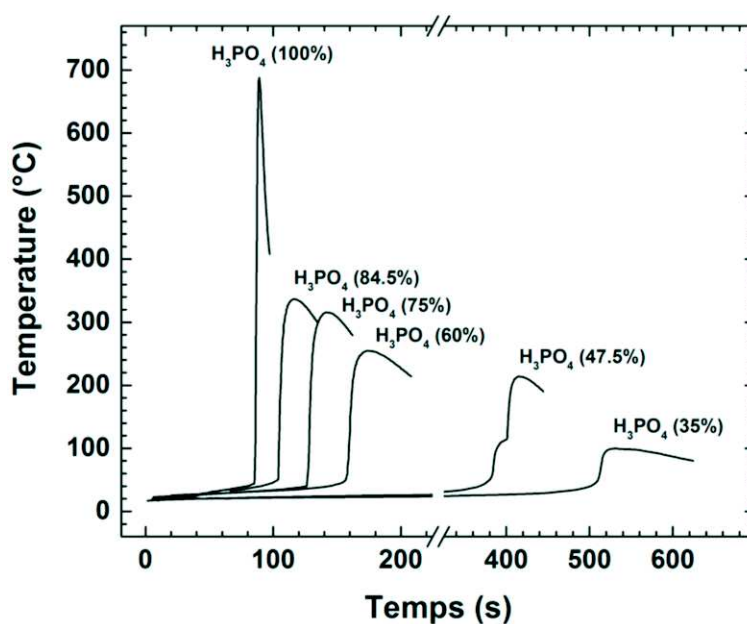


Figure 3 : Évolution dans le temps de la température des mélanges nano-Al/nano- WO_3 / H_3PO_4 en fonction de la concentration de la solution d'acide orthophosphorique (F-NT/ H_2O)

Différentes solutions d'acide sont préparées par dilution de la solution mère à 84,5% par ajout de masses d'eau (0,4 ; 1 ; 1,5 et 2g) qui correspondent à des concentrations de 75 ; 60 ; 47,5 et 35% en masse respectives. Une solution est également préparée en enrichissant la solution mère avec de l'anhydride phosphorique (P_4O_{10}) avec un ratio H_3PO_4/P_4O_{10} de 5/2 dans le but d'obtenir une solution d'acide phosphorique sans eau, de concentration virtuellement égale à 100%. Cette concentration est « virtuelle » car le mélange de pentoxyde de phosphore (P_4O_{10}) et d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) donne un mélange complexe appelé acide polyphosphorique (PPA ; $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$)[30]. La solution de PPA disponible dans le commerce contient entre 82 à 85% de P_4O_{10} . À cette concentration, il n'y a pas d'eau libre et la composition de la solution est la suivante : acide orthophosphorique (H_3PO_4), acide pyrophosphorique ($H_4P_2O_7$) et acide triphosphorique ($H_5P_3O_{10}$), tandis que le reste de la matière est constituée d'acides phosphoriques linéaires ayant jusqu'à une longueur de chaîne d'environ 14 unités acide phosphorique[31], [32], [33]. Le pentoxyde de phosphore est également fortement hygroscopique, il va se transformer en acide phosphorique au contact de l'eau[30], [34].

La première courbe de la figure 3 ci-dessus est obtenue avec une solution d'acide exempte d'eau. Le temps d'induction de la réaction de moussage est le plus court (85s). La réaction s'active lorsque la température atteint 44°C. La vitesse de montée en température est extrêmement rapide : 271°C/s. La température maximale atteinte par la réaction est proche de 690°C (Figure 4) ce qui a pour conséquence d'activer la combustion de la mousse de nanothermite et l'explosion de l'hydrogène qui est produit par la réaction de l'acide sur l'aluminium. La deuxième courbe représente la montée en température du mélange de la solution d'acide mère (84,5%) avec la nanothermite. Le temps d'induction augmente pour atteindre la valeur de 104s (Figure 4) avec une vitesse de montée de seulement 55°C/s. La température maximale est plus basse ($\approx 340^\circ\text{C}$) car l'évaporation de l'eau consomme une partie de la chaleur produite par la réaction. La dilution, par l'eau de la solution d'acide orthophosphorique, augmente le temps d'induction de la réaction de moussage et abaisse la température maximale atteinte dans le milieu réactionnel au sein du mélange (Figure 4).

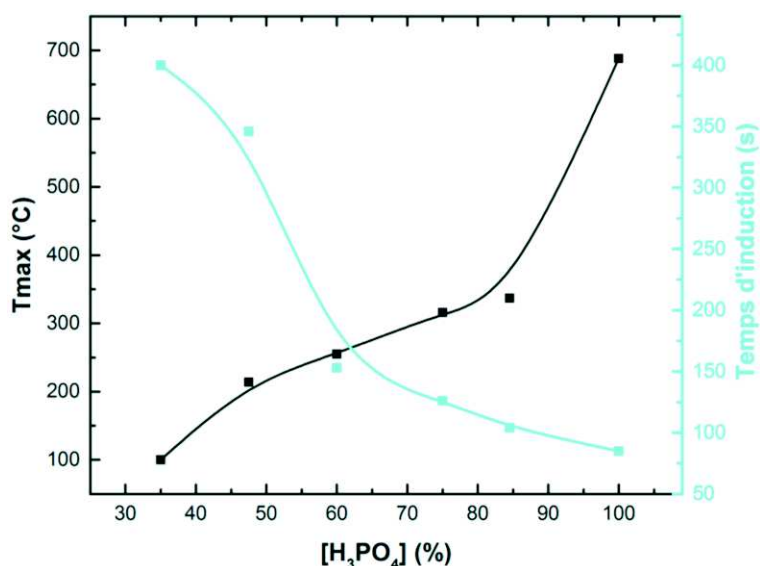


Figure 4 : Evolution de la température maximale et du temps d'induction des réactions de moussage en fonction de la concentration de H_3PO_4 (%)

La forme particulière de la courbe obtenue pour une concentration en acide de 47,5% est attribuée au fait que la quantité de chaleur libérée par la réaction est à peine suffisante pour entraîner l'évaporation de l'eau et ainsi solidifier la mousse. Dans le cas de l'expérience réalisée avec un large excès d'eau (H_3PO_4 , 35%), la chaleur libérée par la réaction exothermique n'est pas suffisante pour dépasser la température d'évaporation de l'eau ($T \leq 100^\circ\text{C}$). La mousse garde donc une consistance pâteuse à l'issue de la réaction, mais se solidifie néanmoins au cours du temps et se transforme en un matériau très dur. Cela est dû au fait qu'il n'y a pas de dégagement de vapeur d'eau lors de la formation de la mousse et que le gonflement significatif de celle-ci, qui n'est produit que par l'hydrogène, est moins important. La mousse s'effondre sur elle-même pour former un matériau plus compact et moins poreux.

Selon Poignant *et al.*, la solubilité du phosphate d'aluminium ($AlPO_4$), formé par réaction de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) avec l'aluminium, dans l'acide diminue drastiquement quand la température augmente[35]. Cet effet de précipitation du phosphate d'aluminium « à chaud » explique donc bien la formation de la matrice de ciment phosphaté qui donne sa structure et sa solidité aux mousses.

6. Caractérisations des mousses

Les mousses obtenues ont été caractérisées par différentes techniques (voir chapitre 2) afin d'obtenir les informations nécessaires pour améliorer leurs compositions et leurs performances.

6.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des mousses a été étudiée dans un premier temps par microscopie électronique à balayage (MEB). Le matériau formé par la combustion d'un mélange nano-Al/H₃PO₄ (27/72 % en masse) contenant de la silice pyrogénée (1% en masse), possède une porosité très développée (Figure 5). La morphologie de ce matériau rappelle la texture de la dentelle. La matière est ajourée par des pores de grandes dimensions (plusieurs dizaines de micromètres), et par d'autres, de bien plus petite taille (> 100 nm). Cette porosité est formée par l'échappement des gaz produits par la réaction de moussage et par la combustion.

La réaction de moussage normale est réalisée en laissant le mélange nano-Al/H₃PO₄ évoluer spontanément. Il n'y a alors pas de combustion mais un simple échauffement du milieu réactionnel (pâte). Le matériau ainsi obtenu possède une morphologie similaire à celle du produit de combustion (Figure 6), mais avec une porosité qui semble localement moins développée.

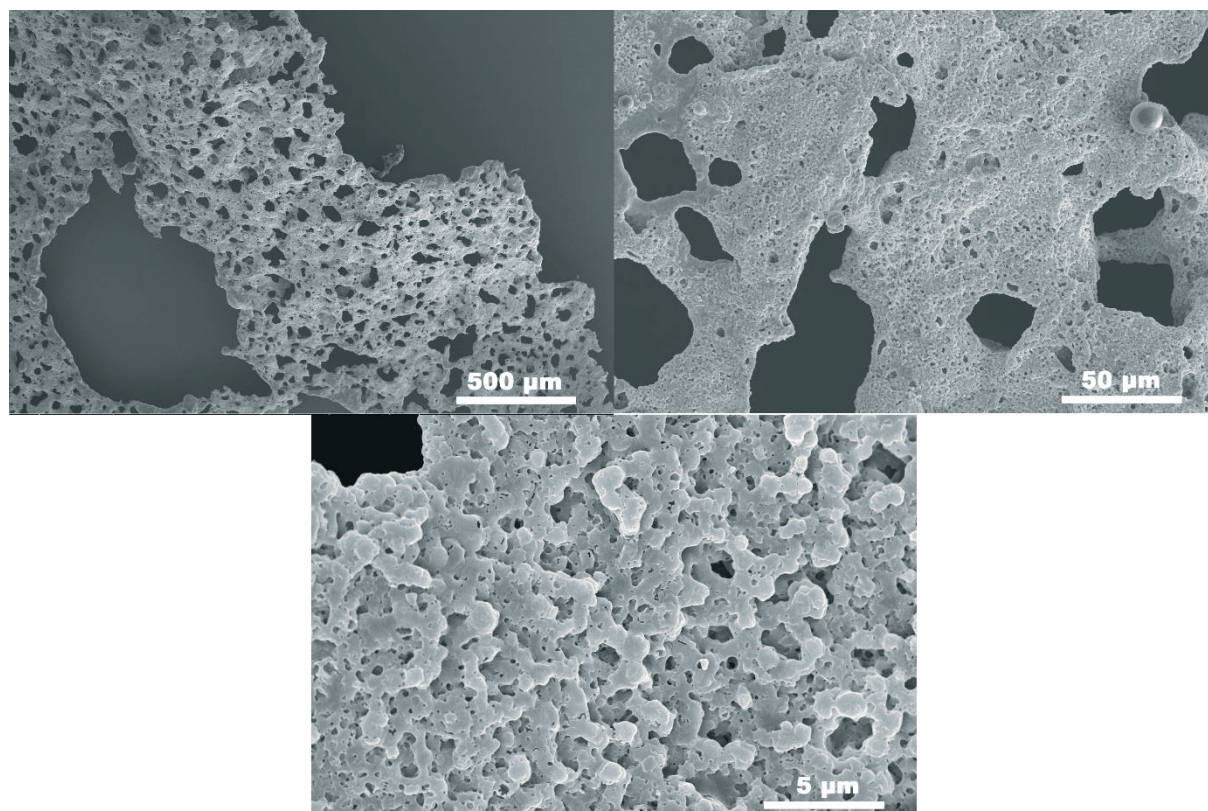


Figure 5 : Image en microscopie électronique en balayage (MEB) du résidu de combustion de la mousse F-Al, à différents grossissements

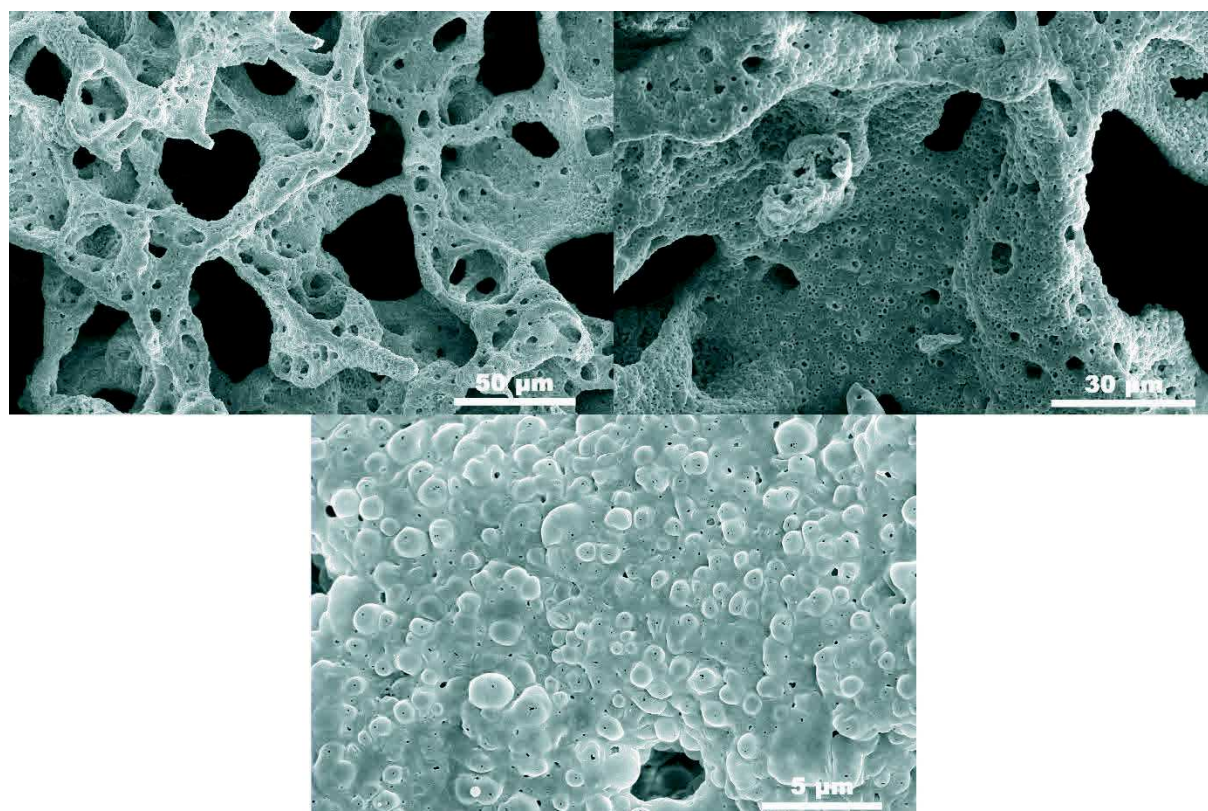


Figure 6 : Image en microscopie électronique en balayage (MEB) d'une mousse F-Al

La microscopie à balayage permet de montrer que la mousse standard est plus poreuse que la mousse de nanothermite. Cela s'explique par le fait que cette dernière est préparée avec une concentration en nanoparticules trois fois plus importante (ajout du WO_3). Comme le ratio nanoparticules/ciment phosphaté est plus grand, les nanoparticules sont moins dispersées dans la matrice phosphatée et ressortent mieux lors des observations au MEB (Figure 7).

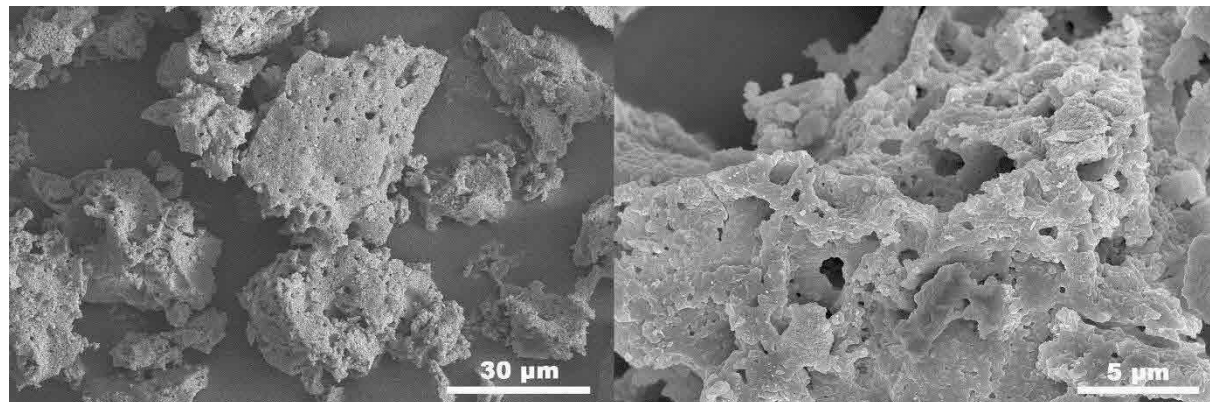


Figure 7 : Image en microscopie électronique en balayage (MEB) d'une mousse de nanothermite F-NT

6.2 Analyses thermiques (ATG)

Comme cela a été expliqué dans le chapitre 2, l'ATG permet de mesurer la variation de la masse d'un matériau en fonction d'un traitement thermique qui lui est appliqué. Cette technique a été utilisée pour caractériser les différentes mousses et comprendre les mécanismes de formation de celles-ci. Dans un premier temps la variation globale de la masse des pâtes nano-Al/nano- $\text{WO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$ au cours de la réaction de moussage a été déterminée en pesant le mélange avant et après réaction. Cela a permis de déterminer la quantité d'eau perdue par évaporation en fonction de la composition de la pâte et d'en déduire la proportion d'eau restant dans le matériau solide final. L'ATG classique a servi à titrer la teneur en aluminium de chaque mousse de nanothermite selon la méthode de Pesiri[36]. Bien que les mousses de nanothermites possèdent une quantité suffisante d'oxygène pour réagir, l'apport d' O_2 (2%) dans le flux gazeux utilisé en ATG permet d'étudier la structure du matériau par l'oxydation progressive de l'aluminium, autrement dit sans déclencher la réaction d'aluminothermie. L'analyse de ces données gravimétriques conduit à proposer le mécanisme suivant pour la formation des mousses. La première étape est la

dissolution de la couche d'alumine (Al_2O_3) entourant les particules d'aluminium, qui conduit à la formation de phosphate d'aluminium (AlPO_4)[24] (Equation 1). Dans un second temps, l'acide attaque l'aluminium métallique sous-jacent pour former du phosphate d'aluminium et de l'hydrogène gazeux (Equation 2). Ces réactions exothermiques sont responsables de l'augmentation de la température du milieu réactionnel, qui provoque l'évaporation de l'eau. Une partie de l'aluminium oxydé (Al^{3+}) se combine à l'eau pour donner de l'alumine amorphe. Les espèces cristallisées présentes dans les mousses de nanothermites ont été identifiées par diffraction de rayons-X (DRX). Ce sont : le trioxyde de tungstène (WO_3), l'aluminium (Al) et le phosphate d'aluminium (AlPO_4) (voir paragraphe 6.3).

La comparaison des expériences d'ATG effectuées sur la poudre nanométrique d'aluminium pur avec celles réalisées sur les différentes mousses (Figure 8), donne des informations sur la morphologie de ces dernières. La première perte en masse, observée pour les trois courbes à basse température ($T < 200^\circ\text{C}$) correspond à la désorption d'eau. La perte de masse la plus importante (2,5 % pour $T < 140^\circ\text{C}$), est observée avec l'échantillon de mousse préparé avec 1,5g d'eau (F-NT/ H_2O). Elle est attribuée à la perte de l'eau demeurée dans le matériau à l'issue de la réaction de moussage, par le fait d'une évaporation partielle. Comme le montre la figure 8, l'aluminium (courbe pleine) s'oxyde en deux étapes[37]. La première prise de masse, entre 450°C à 650°C environ, correspond à l'oxydation à l'état solide de l'aluminium du cœur métallique. La seconde prise de masse, qui se produit entre 650°C et 1000°C , correspond à l'oxydation de l'aluminium liquide. Le métal s'écoule progressivement à travers des fissures de la coquille d'alumine vers la surface externe de la nanoparticule d'Al, où il s'oxyde rapidement en alumine. Dans les mousses, l'aluminium s'oxyde également en deux étapes mais le phénomène est déplacé vers des températures plus élevées. L'oxydation en phase solide et en phase liquide débutent respectivement dans des domaines de températures suivantes : $540 - 565^\circ\text{C}$ et $680 - 700^\circ\text{C}$. Ces résultats confirment donc bien que les nanoparticules d'Al sont emprisonnées dans une matrice aluminophosphatée qui limite fortement la diffusion de l'oxygène dans le premier cas et celle de l'Al liquide dans le second.

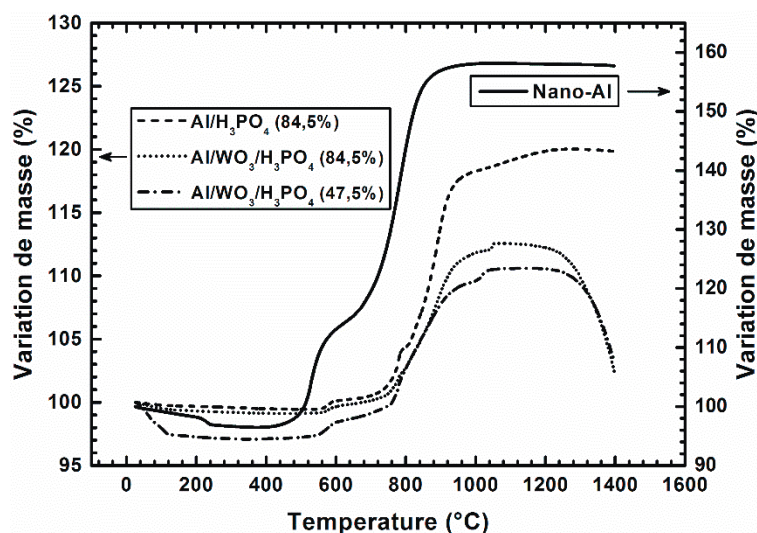


Figure 8 : Analyses thermogravimétriques de la poudre de n-Al (axe de droite) et des échantillons énergétiques (axe de gauche). F-Al 3/0/4/0; F-NT 3/3,45/4/0; F-NT/H₂O 3/3,45/4/1,5 (rapport massique n-Al/n-WO₃/H₃PO₄ (84,5%)/H₂O); sous flux d'Ar/O₂ (98/2 vol/vol%) (100 mL/min)

La perte de masse finale à haute température ($T > 1200^{\circ}\text{C}$) est due à l'évaporation du WO₃. Les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) (Figure 2 en annexe) indiquent que la nanopoudre de WO₃ fond à environ 1230°C , valeur inférieure au point de fusion du trioxyde de tungstène : 1473°C [38]. Cet abaissement du point de fusion est attribué à la taille nanométrique des particules de WO₃. La dépression du point de fusion est un effet qui a été observé pour différents types de nanoparticules métalliques[39], [40], mais affecte tous les matériaux du moment qu'ils sont composés de particules de diamètre suffisamment fin. Différents auteurs mettent également en évidence une diminution du point de fusion de l'aluminium avec la diminution de leur diamètre[6], [41], [42]. Toutefois ce phénomène est fortement atténué par leur morphologie de type cœur/coquille. La couche d'oxyde va exercer une pression sur le cœur d'aluminium ce qui a pour conséquence de relever la température de fusion du métal, qui est plus élevée que celle qui serait attendue pour ces tailles de particule.

6.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser la transformation chimique des mousses lors de la montée en température. Des diffractogrammes de DRX ont été réalisés sur les mousses ayant subi divers traitements thermiques par ATG.

Une mousse standard (Al/H₃PO₄ : F-Al) est échauffée dans l'appareil d'ATG jusqu'à 600°C sous atmosphère légèrement oxydante (Ar/O₂–98/2 mL/min Vol%) puis ramenée à la température ambiante. L'analyse par DRX met en évidence la formation de phosphore d'aluminium (AlP ; fiche JCPDS 03-065-0235) ainsi que d'alumine (Al_{2.144}O_{3.2} ; fiche JCPDS 01-079-1557) (Figure 3 en annexe). Le phosphore est formé par la réduction du phosphate (AlPO₄) par l'aluminium solide, ce qui confirme bien le contact interfacial intime entre ces deux phases. L'alumine cristalline est probablement formée par la cristallisation de l'oxyde d'aluminium amorphe contenu dans la matrice aluminophosphatée. Les mousses F-Al traités à 700°C et 850°C (également par ATG) montrent que la nature des espèces cristallisées présentes n'est pas modifiée. Cependant, l'analyse des intensités relatives des pics de diffraction du phosphore (AlP) et du phosphate (AlPO₄) d'aluminium montre que le phosphore, qui se forme à basses températures est progressivement oxydé en phosphate par l'oxygène à plus haute température (Figure 3 en annexe). La rupture de pente observée sur la courbe ATG du matériau F-Al à 800°C est attribuée à cette oxydation qui modifie les propriétés mécaniques de la matrice aluminophosphatée. La cinétique de diffusion de l'aluminium fondu sous-jacent vers la surface est modifiée, ce qui ralentit l'oxydation du métal.

Les sauts observés sur les courbes F-NT et F-NT/H₂O (Figure 8), entre 1044 - 1052°C et 1006 - 1035°C respectivement, correspondent à la formation de tungstate d'aluminium (Al₂(WO₄)₃) et à la perte d'AlPO₄. Cette transformation a été mise en évidence en comparant les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons traités thermiquement à 950°C et 1150°C par ATG (Figure 4 en annexe). Ce changement chimique de la matrice s'accompagne probablement d'une variation de densité générant une contrainte mécanique qui amène la formation de fissures dans la matrice aluminophosphatée. L'aluminium fondu restant est alors rapidement libéré et oxydé à la surface de la gangue minérale. Le phénomène est en bon accord avec l'accélération de la cinétique d'oxydation responsable de la formation de ces sauts.

6.4 Aires spécifiques des mousses

Des mesures de l'aire spécifique BET ont permis de montrer que les nanoparticules d'aluminium sont emprisonnées dans la matrice de ciment phosphaté (voir chapitre 2). Pour

cela, les échantillons de mousse sont préalablement réduits en poudre fine par broyage dans un mortier. Les échantillons sont ensuite passés au crible, au moyen d'un tamis possédant un maillage carré de 200 μm de côté. Chaque échantillon est ensuite dégazé sous vide pendant 6h à 200°C avant de réaliser l'adsorption d'azote. L'étape de broyage des échantillons de mousse de nanothermite est nécessaire pour pouvoir placer l'échantillon dans la cellule de verre qui est utilisée pour réaliser ces expériences.

Les aires spécifiques des différents constituants de base (Al et WO_3) ainsi que celles des différentes mousses, sont reportées dans le tableau 1. Celles-ci sont relativement importantes, 23,71 m^2/g pour l'aluminium et 8,11 m^2/g pour le trioxyde de tungstène, alors que celles des diverses mousses sont beaucoup plus faible (entre 1,66 à 3,46 m^2/g). Cela apporte une confirmation supplémentaire que les nanoparticules élémentaires qui composent la mousse sont bien piégées dans une structure non mésoporeuse comparable à celle d'un « cookie ». Les constituants de base de la nanothermite sont emprisonnés dans le ciment phosphaté. « La fixation » des nanoparticules au sein d'une matrice constitue un avantage important du point de vue du développement futur d'applications industrielles, puisque les mousses de nanothermites sont nanostructurées mais ne contiennent pas de nanoparticules « libres », présumées plus dangereuses que la matrice macroscopique.

Echantillon	Surface spécifique (m^2/g)
n-Al QNA	23,71
n-WO_3	8,11
n-Al 3g/nWO_3 3,45g (F-NT)	15,35 (valeur calculée)
n-Al 3g/H_3PO_4 4g (F-Al)	2,06
n-Al 3g/H_3PO_4 4g/0g H_2O (F-NT/H_2O)	2,90
n-Al 3g/H_3PO_4 4g/0,4g H_2O (F-NT/H_2O)	2,43
n-Al 3g/H_3PO_4 4g/1,5g H_2O (F-NT/H_2O)	3,46
n-Al 3g/H_3PO_4 4g/2g H_2O (F-NT/H_2O)	1,66

Tableau 1 : Aire spécifique calculée par méthode BET à partir des isothermes d'adsorption d'azote, pour les matériaux vierges et leurs mélanges

6.5 Bombe calorimétrique

Les chaleurs de réactions des différentes formulations ont été mesurées au moyen d'une bombe calorimétrique (voir chapitre 2) et reportées dans le tableau 2. La mesure des chaleurs de réactions a permis de démontrer expérimentalement, que le phosphate d'aluminium (AlPO_4) joue le rôle actif d'oxydant dans la réaction aluminothermique. En effet la chaleur de réaction d'une composition Al/AlPO_4 , dans un ratio 50/50 en masse atteint 3340 J/g. Elle est donc supérieure à celle qui est produite par la combustion d'une formulation optimisée Al/WO_3 (3080 J/g). La chaleur de réaction de la mousse de nanothermite est légèrement inférieure (2635 J/g) à celle d'une nanothermite classique ($\text{nano-Al}/\text{nano-WO}_3$). Cela peut s'expliquer par le fait de la présence d'alumine amorphe au sein du mélange qui ralentie la réaction aluminothermique[43] entre, d'une part l'aluminium et le trioxyde de tungstène et d'autre part, entre l'aluminium et le phosphate d'aluminium.

Echantillon	Chaleur de réaction (J/g)
n-Al 3g / n-WO ₃ 3,45g / H ₃ PO ₄ 4g / 0g H ₂ O (F-NT)	2635
n-Al / n-WO ₃ (37,8/62,2 wt-%)	3080
n-Al / AlPO ₄ (50/50 wt-%)	3340
n-Al 3g / H ₃ PO ₄ 4g	3395

Tableau 2 : Chaleur de réaction (J/g) de la mousse de thermite (F-NT), d'une nanothermite (n-Al/n-WO₃) et d'un mélange 50/50 n-Al/AlPO₄.

6.6 Sensibilités des mousses

Malgré la vivacité de leur combustion, ces matériaux sont extrêmement insensibles (voir Tableau 3) à l'impact et à la friction, avec des seuils d'activation supérieurs à 49,6 J et 360 N, respectivement. Les seuils de sensibilité à la décharge électrostatique (DES) sont respectivement de 20,4 mJ et 56,6 mJ pour les matériaux F-Al et F-NT. Ces valeurs sont extrêmement élevées par rapport à celle d'une nanothermite n-Al/n-WO₃ sous forme pulvérulente (<0,14 mJ). Le processus de moussage est donc un moyen efficace de désensibiliser les nanothermites conventionnelles à l'ESD.

	Choc (J)	Friction (N)	DES (mJ)
n-Al/n-WO₃ ($\Phi=1.4$)	> 49,6	168	< 0,14
n-Al 3g /H₃PO₄ 4g /< 200 μm	> 49,6	> 360	> 20,4
n-Al 3g /WO₃ 3,45g /H₃PO₄ 4g / 0g H₂O /< 200 μm	> 49,6	> 360	> 56,6
n-Al/n-WO₃/H₃PO₄ ($\Phi=1,4$)	> 49,6	> 360	2,89
n-Al/H₃PO₄/Cab-O-Sil® M5	> 49,6	> 360	200

Tableau 3 : Seuils de sensibilités des diverses mousses au choc (J), à la friction (N) et à la décharge électrostatique (mJ)

Les seuils de sensibilités des mousses de nanothermites étudiées sont suffisamment élevés pour que ces nanomatériaux énergétiques puissent être soumis sans danger à des opérations de broyage, de sciage ou de perçage.

7. Etude des mélanges métastables d'aluminium nanométrique avec les acides minéraux

La préparation des mousses de nanothermites qui a été décrite précédemment, nécessite de faire réagir de l'aluminium nanométrique avec un acide. Cette réaction génère de l'hydrogène et de la chaleur, ce qui la rend potentiellement dangereuse. Néanmoins, il est possible de la contrôler par adjonction d'eau. Ces observations nous ont amené à nous intéresser à la problématique plus générale de la réaction de la poudre d'aluminium nanométrique avec les acides minéraux concentrés. Ces recherches ont mis en évidence que l'aluminium de granulométrie nanométrique peut donner en mélange avec l'acide sulfurique, de redoutable explosions d'hydrogène, phénomène qui n'est pas observé avec de l'aluminium de granulométrie plus grossière.

7.1 Réaction de la poudre d'aluminium avec les acides minéraux communs

L'aluminium réagit avec les acides minéraux, mais son taux de corrosion dépend fortement de la nature et de la concentration de l'acide ainsi que de la température à laquelle la réaction a lieu. Selon Shreir, la cinétique de corrosion de l'aluminium par des acides minéraux à 25 ° C, à une concentration de 0,1 mol/L, peut être classée par ordre décroissant de la façon suivante : $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$ [25]. L'oxydation du métal par les ions hydronium (H_3O^+) donne des cations Al^{3+} et s'accompagne d'une libération d'hydrogène.

Comme nous l'avons vu précédemment, la surface de l'aluminium est recouverte par une couche d'alumine, dont l'épaisseur est de quelques nanomètres. Cette couche protège l'aluminium métallique sous-jacent du milieu extérieur (corrosion, attaque acide, etc.). La protection qu'offre la couche d'alumine retarde l'attaque du cœur d'aluminium par l'acide et le dégagement subséquent d'hydrogène.

La réaction de la nano-poudre a été testée qualitativement, en imprégnant des échantillons d'environ 60 mg placés sur un verre de montre, par différents acides concentrés (HCl, HNO₃, H₃PO₄ ou H₂SO₄) (60 – 130 mg). L'aluminium est ensuite mélangé rapidement à l'acide à l'aide d'une spatule. La pâte ainsi produite est ensuite placée dans la flamme d'un bec Bunsen. Les effets observés sont récapitulés dans le tableau 4.

	HCl (37%)	HNO ₃ (99%)	H ₃ PO ₄ (85%)	H ₂ SO ₄ (98%)
Effets	Fumées blanches, pas de combustion observée	Flammes rouge-orange suivie d'étincelles blanches, lumineuses et sporadiques	Combustion rapide conduisant à la formation de résidus blancs (voir paragraphe 6)	Explosion violente, soufflant la flamme du bec Bunsen

Tableau 4 : Effets qualitatifs produits par la réaction d'échantillons de pâte nano-Al/acide (≈ 50 mg) soumis à une flamme

Le comportement du mélange à base d'acide chlorhydrique s'explique par le fait que la solution de chlorure d'hydrogène s'évapore sous l'effet de la température avant d'avoir eu le temps de réagir avec l'aluminium. Il semble toutefois que les fumées blanches observées puissent être composées d'oxychlorure d'aluminium, ce qui caractériserait une attaque superficielle de la couche d'alumine. De la même manière, l'acide nitrique se décompose sous l'action de la chaleur sans avoir eu le temps de réagir avec l'aluminium. Selon Ellis et Murray, la dissociation de l'acide nitrique en dioxyde d'azote, eau et oxygène est totale à 200°C sous une pression égale à 1 atmosphère[44]. La présence d'étincelles blanches pourrait provenir de la réaction de l'aluminium avec du nitrate d'aluminium qui se formerait en faible proportion à la surface des nanoparticules d'aluminium au contact de l'acide nitrique.

La réaction des pâtes formées avec de l'acide orthophosphorique se caractérise par une combustion vive, tumultueuse, qui produit des résidus sous forme de mousse. Lorsque la réaction n'est pas modérée par du Cab-O-Sil, la mousse est fragmentée par la vivacité de la combustion.

Enfin, les mélanges à base d'acide sulfurique produisent une explosion très violente, capable de souffler la flamme du bec Bunsen. Les réactions des acides orthophosphorique et sulfurique s'expliquent par le fait que ces deux composés possèdent un point d'ébullition élevé (213°C et 340°C respectivement), ce qui leur permet de réagir avec l'aluminium avant d'être décomposées par la chaleur de la flamme.

7.2 Etude de l'explosion des pâtes d'Al/H₂SO₄

La réaction particulièrement brutale de ces mélanges a été étudiée afin de comprendre le mécanisme par lequel l'explosion se forme. Ces recherches revêtent une grande importance pour les chimistes qui utilisent les poudres nanométriques d'aluminium. Les explosions des pâtes nano-Al/H₃PO₄ n'ont jamais été décrites dans la littérature qui s'intéresse à la sécurité chimique. Ainsi, ni le « Bretherick's handbook of reactive chemical hazards » [45], ni le rapport de l'INRS traitant de réactions chimiques dangereuses [46] ne mentionnent ce risque. C'est la raison pour laquelle ces recherches ont été publiées dans la revue « Hazardous Materials » sous le titre : « Aluminum nanopowder : A substance to be handled with care. » [47].

Deux poudres d'aluminium ont été utilisées : la première, de granulométrie nanométrique (23,7 m²/g ; $\approx$ 100 nm) et la seconde, de granulométrie micrométrique (1,16 m²/g ; $\approx$ 2 μ m) pour préparer les pâtes Al/H₂SO₄ (Figure 9).

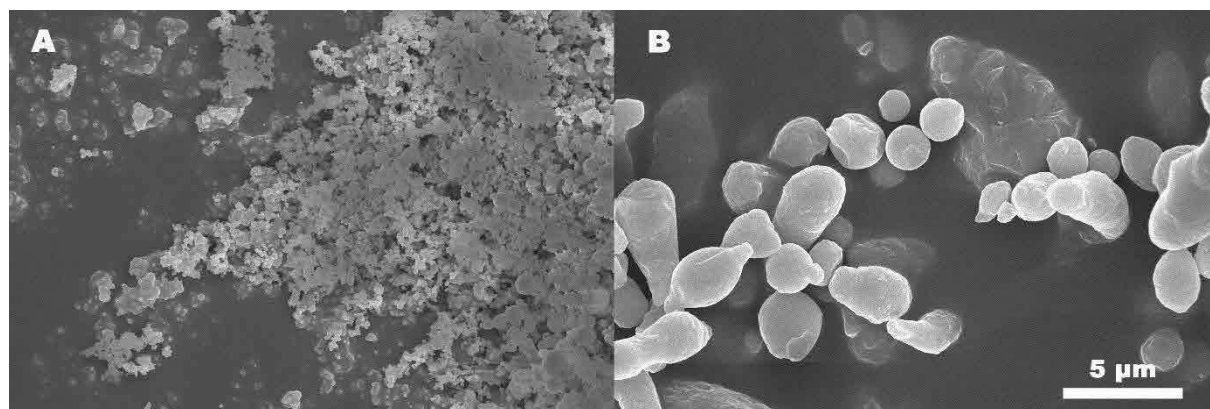


Figure 9 : Image en microscopie électronique à balayage (MEB) du nano-Al (A) et du micro-Al (B)

Les poudres d'aluminium sont mélangées à température ambiante avec de l'acide sulfurique à une concentration de 98%. Les pâtes sont préparées en petite quantités (100-200 mg) et testées dans la foulée. La masse d'échantillon éprouvé est d'environ 100 mg. Aucune réaction immédiate n'est observée lorsque l'aluminium est mélangé à l'acide (dégagement d'hydrogène). Cette stabilité temporaire est due à la couche de passivation des particules d'aluminium qui protège le cœur d'aluminium métallique de l'attaque acide. Selon les données rapportées par Shreir *et al.*, la cinétique de corrosion de l'aluminium par l'acide sulfurique est relativement lente quand l'acide est très dilué ou très concentré mais elle augmente avec la température (Figure 10)[25]. D'autre part, la corrosion de l'aluminium par l'acide sulfurique est considérablement accélérée lorsque la taille des particules d'aluminium est diminuée, c'est-à-dire en utilisant du nano-aluminium.

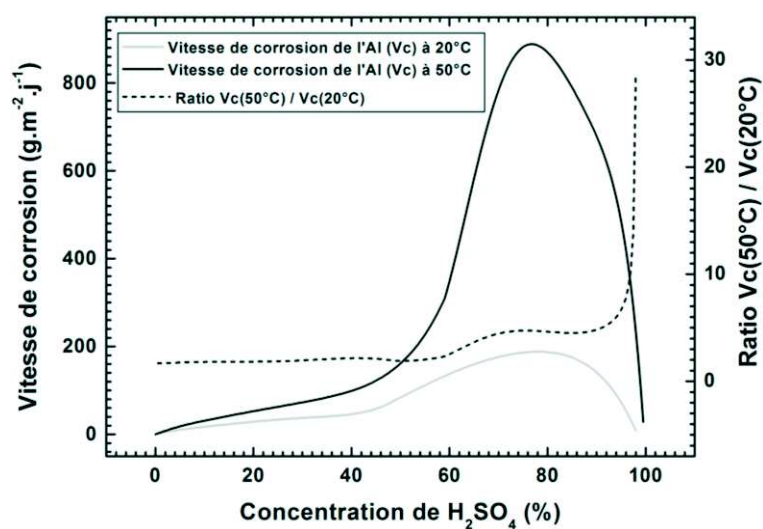


Figure 10 : Vitesse de corrosion de l'aluminium dans l'acide sulfurique en fonction de la concentration de la solution acide à 20°C et à 50°C (d'après Shreir [25]); La courbe pointillée représente le rapport entre les taux de corrosion à 50°C et 20°C.

Le temps d'oxydation des particules d'aluminium dans l'acide sulfurique (t_{ox} en s) peut être estimé à partir de l'équation 3.:

$$t_{ox} = \frac{(8.64 \times 10^4) X_{Al}}{C_R S_{BET}} \quad 3.$$

C_R est la vitesse de corrosion exprimée en $\text{g.m}^{-2}.\text{j}$, S_{BET} est la surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}$) et X_{Al} est le pourcentage d'aluminium métallique contenu dans la poudre d'aluminium. Ce dernier facteur peut être négligé dans les échantillons d'aluminium de grande taille de particules ($X_{\text{Al}} \approx 1$), dans lesquels la teneur en métal est proche de 100%. Pour les poudres nanométrique d'aluminium il faut en tenir compte, car la quantité de métal oxydable est beaucoup plus petite ($0,50 < X_{\text{Al}} < 0,95$). La teneur en métal du nano-Al et du micro-Al, qui ont été utilisés pour effectuer les expériences rapportées, est respectivement égale à 69,4 et 91,7%. La durée d'oxydation des poudres d'aluminium à 20°C et 50°C, qui a été calculée en appliquant l'équation 3 aux données rapportées par Shreir *et al.* (Figure 10), est représenté sur la figure 11. La durée d'oxydation de l'aluminium est fonction de la taille des particules. En effet celle-ci est plus courte pour une taille de particule nanométrique que pour une taille micrométrique. De plus la température joue un rôle important dans cette diminution de la durée d'oxydation, elle diminue d'autant plus que la température passe de 20 à 50°C. La durée d'oxydation dépend également de la concentration en acide, plus celui-ci sera concentré plus la durée d'oxydation sera raccourcie. La zone d'oxydation maximale de l'aluminium se situe pour une concentration en acide de 70 à 90%. Dans le cas des expérimentations faites ci-dessus, la concentration de l'acide sulfurique utilisé est de 98%, ce qui correspond à la fin de la courbe. On remarque que pour des concentrations en acide supérieures à 90%, la durée d'oxydation de l'aluminium augmente. Ce phénomène est expliqué par le fait que la présence d'eau est indispensable à l'attaque de l'alumine recouvrant et protégeant les particules d'aluminium contre les attaques acides. Cette réaction chimique nécessite de l'eau, qui provient soit de la solution acide, soit de l'enveloppe d'alumine elle-même. Selon Veil, la dissolution de l'alumine dans l'acide sulfurique est d'autant plus difficile à réaliser si cet oxyde a été préalablement calciné à haute température, donc déshydraté[48]. Cet effet expérimental confirme que la présence de groupes hydroxyle sur l'alumine est nécessaire pour que la dissolution ai lieu dans les acides. En d'autres termes, l'alumine hautement cristallisée (par exemple le corindon) préparée par calcination à haute température ($> 1000^\circ\text{C}$) est presque insoluble est des acides, alors que l'alumine amorphe se dissout assez facilement. Comme l'aluminium utilisé dans ces expérimentations est passivé par une couche d'alumine amorphe, il peut réagir au contact des acides, même si ce processus est cinétiquement lent à température ambiante.

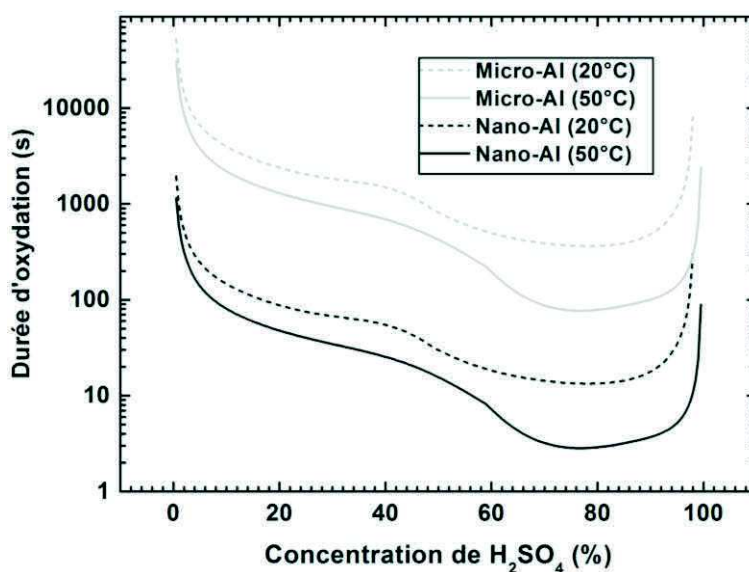


Figure 11 : Evolution de la durée d'oxydation du micro et nano-Al à 20°C et 50°C en fonction de la concentration de l'acide sulfurique (H₂SO₄)

Le chauffage d'une pâte, composée de micro-aluminium et d'acide sulfurique, par une flamme donne des fumées blanches qui sont produites par la pyrolyse de l'acide sulfurique en eau et trioxyde de soufre (SO₃). Un léger moussage de l'échantillon, attribué au dégagement des gaz produits par la décomposition de H₂SO₄ et à la réaction partielle de l'acide avec l'aluminium est observée. Un chauffage prolongé de l'échantillon active une réaction flash entre l'aluminium qui n'a pas été oxydé et le sulfate d'aluminium[21] qui est produit par la réaction à chaud de l'acide avec l'aluminium.

Le chauffage dans les mêmes conditions expérimentales, de pâtes de nano-aluminium et d'acide sulfurique, provoque presque instantanément une explosion violente qui souffle la flamme du bec Bunsen utilisé pour allumer le mélange.

7.3 Réaction des pâtes nano-Al/H₂SO₄

La réaction explosive entre l'aluminium nanométrique et l'acide sulfurique a été étudiée par vidéo rapide. La quantité d'aluminium dans les différentes compositions varie de 23 à 48% en masse ce qui influe sur la consistance des pâtes qui sont plus ou moins liquides en fonction de la teneur en aluminium.

7.3.1 Préparation et allumage des pâtes nano-Al/H₂SO₄

Le nano-aluminium (≈ 60 mg) et l'acide sulfurique (60 à 200 mg) sont pesés dans un bécher dans lequel ils sont disposés séparément. Le mélange est réalisé au temps opportun, en faisant glisser la nano-poudre dans l'acide, puis en homogénéisant le mélange avec une spatule. Le mélange est réalisé dans la minute qui précède sa mise à feu, pour éviter toute réaction prématurée de l'acide avec l'aluminium. L'échantillon testé (100 mg) est prélevé et déposé sur une spatule métallique puis allumé par la flamme d'un bec Bunsen. Bien que ce mode d'allumage soit simple, il est particulièrement bien adapté à la nature des pâtes Al/H₂SO₄ qui sont, d'un point de vue chimique, à la fois métastables et corrosives. En outre, l'allumage par une flamme est très représentatif de situations d'accidents pyrotechnique, qui peuvent être rencontrées en laboratoire ou dans l'industrie.

7.3.2 Observations et interprétations

Les réactions d'explosion des pâtes sont observées par vidéos rapides à l'aide d'une caméra Photron SA4 opérant à une cadence d'enregistrement de 60000 images/s placée perpendiculairement à la spatule où a lieu l'explosion. L'expansion de la boule de feu, produite par l'allumage de l'hydrogène dégagé par la réaction, est analysée images par images pour déterminer la vitesse de propagation de la réaction.

Les compositions testées diffèrent par leur teneur en aluminium. La composition la plus pauvre en aluminium (26%) a une consistance liquide du fait qu'elle contient beaucoup d'acide sulfurique (77%). Sa réaction dans la flamme donne de petites explosions d'hydrogène qui se produisent successivement et dispersent la composition. Les gaz libérés par la combustion donnent des mouvements tourbillonnants rapides aux gouttelettes de matière incandescente éjectées mais aucune explosion violente d'hydrogène n'est observée. La réaction d'une composition plus riche en aluminium (32%) se caractérise par une première explosion d'hydrogène qui enflamme et disperse la pâte en un grand nombre de grappes incandescentes, animées d'une vitesse atteignant environ 100 m/s. Ces dernières provoquent l'inflammation de l'hydrogène libéré par la réaction. L'explosion du mélange H₂/air souffle la flamme du bec Bunsen ayant servi à allumer la composition. Ce phénomène produit une boule

de feu lumineuse, avec un diamètre maximal d'environ 50 mm. La composition plus riche en Al (48%) a un comportement explosif similaire à la précédente, mais l'allumage initial de l'hydrogène se produit directement, c'est-à-dire sans que la pâte ne soit au préalable dispersée sous forme de particules incandescentes. Le temps nécessaire pour obtenir l'explosion principale est deux fois plus court que dans le cas de la composition renfermant 32% d'aluminium.

Dans les deux compositions les plus riches en aluminium, l'explosion principale d'hydrogène est caractérisée par une flamme qui se propage à une vitesse constante entre 758 et 1065 m/s. Cette plage de vitesses correspond au domaine d'explosion appelé le régime "sonique", qui est observé dans les mélanges H_2 /air, contenant $\approx 16\%$ en volume d'hydrogène[49]. En d'autres termes, l'explosion d'hydrogène principale a lieu au moment où la concentration du mélange H_2 /air atteint son seuil minimal d'énergie d'allumage, qui se situe entre 15 et 35% en volume H_2 selon Ono *et al.*[50].

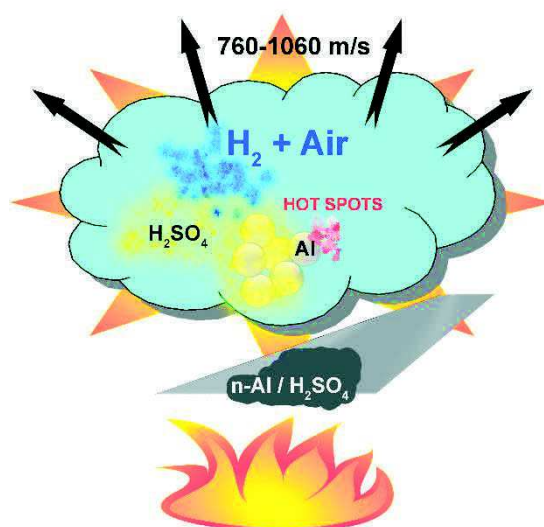


Figure 12 : Illustration schématique du mécanisme de réaction de l'aluminium nanométrique avec de l'acide sulfurique concentré

8. Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que les nanothermites peuvent être préparées sous forme de mousses solides et hautement poreuses. Ces résultats constituent une première scientifique dans ce domaine et ouvrent d'intéressantes perspectives d'application, notamment pour l'intégration des nanothermites dans les systèmes pyrotechniques. Les composants de la nanothermite (nano-Al/nano-WO₃) sont associés grâce à un ciment aluminophosphaté composé d'un oxydant réactif, le phosphate d'aluminium (AlPO₄) et d'une alumine amorphe. Ces derniers sont formés par la réaction d'une solution aqueuse d'acide orthophosphorique (H₃PO₄) avec de l'aluminium (Al) en excès. En d'autres termes, les nanoparticules qui composent la nanothermite ne sont pas présentes sous forme de poudres libres, mais sont des «briques» élémentaires cimentées dans une structure complexe. Les monolithes de nanothermites préparés par ce procédé ont une bonne résistance mécanique et adhèrent fortement à la surface des récipients dans lesquels le processus de moussage est effectué. Le moulage des mousses de nanothermites est réalisé dans des récipients recouverts d'un matériau antiadhésif (PTFE) pour faciliter l'opération de démoulage. Leurs seuils de sensibilité aux sollicitations thermiques, mécaniques et à l'électricité statique (DES) sont particulièrement élevés. Cela en fait des matériaux énergétiques remarquablement sûrs et insensibles par rapport aux nanothermites pulvérulentes. Ce procédé innovant[51] de mise en forme des nanothermites en mousse poreuse et solide, est une avancée majeure dans ce domaine. Les mousses de nanothermites sont le chaînon manquant entre les poudres de nanothermite et leur intégration dans divers systèmes pyrotechniques fonctionnels.

La stabilité des nanoparticules d'aluminium, utilisées pour la fabrication des mousses de nanothermites, au contact d'acides minéraux a également été étudiée. Il a été mis en évidence que les mélanges d'aluminium nanométrique avec de l'acide sulfurique explosent violemment lorsqu'ils sont soumis à une flamme. Cet effet a été attribué au dégagement rapide d'hydrogène produit par la réaction de l'acide avec l'aluminium et à l'explosion subséquente de gaz mélangé à l'air.

9. Perspectives

Ces mousses sont des candidates intéressantes pour le développement des NSTEX sous forme solide. Le procédé de moussage des nanothermites pourrait être appliqué à la préparation de nanomatériaux hybrides détonants comme les NSTEX, soit en introduisant l'explosif dans le milieu pâteux avant le moussage, soit en l'infiltrant dans une mousse de nanothermite préexistante au moyen d'une solution.

10. Références bibliographiques du chapitre

- [1] D. Prentice, M. L. Pantoya, and A. E. Gash, "Combustion Wave Speeds of Sol–Gel-Synthesized Tungsten Trioxide and Nano-Aluminum: The Effect of Impurities on Flame Propagation," *Energy Fuels*, vol. 20, no. 6, pp. 2370–2376, Nov. 2006.
- [2] T. M. Tillotson, A. E. Gash, R. L. Simpson, L. W. Hrubesh, J. H. Satcher, and J. F. Poco, "Nanostructured energetic materials using sol–gel methodologies," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 285, no. 1, pp. 338–345, 2001.
- [3] A. E. Gash, R. L. Simpson, and J. H. Satcher, "Aerogels and Sol–Gel Composites as Nanostructured Energetic Materials," in *Aerogels Handbook*, M. A. Aegerter, N. Leventis, and M. M. Koebel, Eds. New York, NY: Springer New York, 2011, pp. 585–606.
- [4] A. E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Satcher, J. F. Poco, L. W. Hrubesh, and R. L. Simpson, "Use of Epoxides in the Sol–Gel Synthesis of Porous Iron(III) Oxide Monoliths from Fe(III) Salts," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 3, pp. 999–1007, Mar. 2001.
- [5] S. Yan, G. Jian, and M. R. Zachariah, "Electrospun Nanofiber-Based Thermite Textiles and their Reactive Properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 12, pp. 6432–6435, Dec. 2012.
- [6] C. Altavilla and E. Ciliberto, *Inorganic nanoparticles: synthesis, applications, and perspectives*. CRC Press, 2010.
- [7] M. R. Sovizi, S. S. Hajimirsadeghi, and B. Naderizadeh, "Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2–3, pp. 1134–1139, Sep. 2009.
- [8] S. M. Pourmortazavi, S. G. Hosseini, M. Rahimi-Nasrabadi, S. S. Hajimirsadeghi, and H. Momenian, "Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 1141–1144, Mar. 2009.
- [9] J. A. Puszynski, "Processing and characterization of aluminum-based nanothermites," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 96, no. 3, pp. 677–685, Jun. 2009.
- [10] S. Fischer and M. Grubelich, "A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications," 1996, p. 3018.
- [11] Y.-S. Kwon, A. A. Gromov, and J. I. Strokova, "Passivation of the surface of aluminum nanopowders by protective coatings of the different chemical origin," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 12, pp. 5558–5564, Apr. 2007.

- [12] J. Wang, A. Hu, J. Persic, J. Z. Wen, and Y. Norman Zhou, "Thermal stability and reaction properties of passivated Al/CuO nano-thermite," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 72, no. 6, pp. 620–625, Jun. 2011.
- [13] W. P. C. de Klerk, "Assessment of Stability of Propellants and Safe Lifetimes," *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 40, no. 3, pp. 388–393, Jun. 2015.
- [14] R. Meyer, J. Köhler, and A. Homburg, *Explosives*. John Wiley & Sons, 2008.
- [15] Y. Yang *et al.*, "Hierarchical MnO₂/SnO₂ Heterostructures for a Novel Free-Standing Ternary Thermite Membrane," *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 16, pp. 9449–9455, Aug. 2013.
- [16] Y. Yang *et al.*, "Nanowire Membrane-based Nanothermite: towards Processable and Tunable Interfacial Diffusion for Solid State Reactions," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, Dec. 2013.
- [17] A. Prakash, A. V. McCormick, and M. R. Zachariah, "Synthesis and Reactivity of a Super-Reactive Metastable Intermolecular Composite Formulation of Al/KMnO₄," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 7, pp. 900–903, Apr. 2005.
- [18] C. Wu, K. Sullivan, S. Chowdhury, G. Jian, L. Zhou, and M. R. Zachariah, "Encapsulation of Perchlorate Salts within Metal Oxides for Application as Nanoenergetic Oxidizers," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 1, pp. 78–85, Jan. 2012.
- [19] R. W. Armstrong, B. Baschung, D. W. Booth, and M. Samirant, "Enhanced Propellant Combustion with Nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 2, pp. 253–255, Feb. 2003.
- [20] G. Jian, J. Feng, R. J. Jacob, G. C. Egan, and M. R. Zachariah, "Super-reactive Nanoenergetic Gas Generators Based on Periodate Salts," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, no. 37, pp. 9743–9746, Sep. 2013.
- [21] M. Comet, G. Vidick, F. Schnell, Y. Suma, B. Baps, and D. Spitzer, "Sulfates-Based Nanothermites: An Expanding Horizon for Metastable Interstitial Composites," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, no. 15, pp. 4458–4462, Apr. 2015.
- [22] W. Zhou, J. B. DeLisio, X. Li, L. Liu, and M. R. Zachariah, "Persulfate salt as an oxidizer for biocidal energetic nano-thermites," *J Mater Chem A*, vol. 3, no. 22, pp. 11838–11846, 2015.
- [23] T. Shimizu, "A Concept And The Use Of Negative Explosives," presented at the 11th International Pyrotechnics Seminar, Vail, Colorado, 1986.
- [24] R. Kniep, "Orthophosphates in the Ternary System Al₂O₃-P₂O₅-H₂O," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 25, no. 6, pp. 525–534, 1986.
- [25] L. L. Shreir, G. T. Burstein, and R. A. Jarman, Eds., *Corrosion*. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1994.
- [26] P. Deepa and R. Padmalatha, "Corrosion behaviour of 6063 aluminium alloy in acidic and in alkaline media," *Arab. J. Chem.*, Aug. 2013.
- [27] A. S. Fouda, M. Abdallah, and M. Eissa, "Corrosion inhibition of Aluminum in 1 M phosphoric acid solutions using some Chalcones derivatives and synergistic action with halide ions," *Afr. J. Pure Appl. Chem.*, vol. 7, no. 12, pp. 394–404, 2013.
- [28] M. S. Uwineza, M. Essahli, and A. Lamiri, "Corrosion Inhibition of Aluminium in 2 M Phosphoric Acid Using the Essential Oil of Mentha Pulegium Leaves:," *Port. Electrochimica Acta*, vol. 34, no. 1, pp. 53–62, 2016.
- [29] J. J. Granier and M. L. Pantoya, "Laser ignition of nanocomposite thermites," *Combust. Flame*, vol. 138, no. 4, pp. 373–383, Sep. 2004.
- [30] J. H. Dodd, "Phosphorus(V) Oxide–Phosphoric Acid," *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. John Wiley & Sons, 2001.
- [31] J. H. Dodd, "Polyphosphoric acid," *E-EROS Encycl. Reag. Org. Synth.*, 2001.

- [32] F. D. Popp and W. E. McEwen, "Polyphosphoric acids as a reagent in organic chemistry," *Chem. Rev.*, vol. 58, no. 2, pp. 321–401, 1958.
- [33] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus: an outline of its chemistry, biochemistry, and uses*, 5th ed. Amsterdam ; New York: Elsevier, 1995.
- [34] M. B. Hocking, *Modern Chemical Technology and Emission Control*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985.
- [35] H. Poignant, L. Le Marechal, and Y. Toudic, "Etude de la solubilité du phosphate d'aluminium (AlPO₄) dans des solutions hydrothermales d'acide orthophosphorique H₃PO₄," *Mater. Res. Bull.*, vol. 14, no. 5, pp. 603–612, 1979.
- [36] Pesiri David, Auman Christopher E., Bilger Luke, and Booth David, "Industrial scale nano-aluminum powder manufacturing," *J. Pyrotech.*, vol. 19, pp. 19–31, 2004.
- [37] B. Rufino, M.-V. Coulet, R. Bouchet, O. Isnard, and R. Denoyel, "Structural changes and thermal properties of aluminium micro- and nano-powders," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 12, pp. 4224–4232, Jul. 2010.
- [38] "W. M. Haynes, David R. Lide, Thomas J. Bruno-CRC Handbook of Chemistry and Physics (2016-2017)-CRC Press (2016).pdf." .
- [39] G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, and W. A. Jesser, "Small particle melting of pure metals," *Thin Solid Films*, vol. 144, no. 2, pp. 297–308, 1986.
- [40] S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L. H. Allen, "Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 1, p. 99, 1996.
- [41] J. Sun and S. L. Simon, "The melting behavior of aluminum nanoparticles," *Thermochim. Acta*, vol. 463, no. 1–2, pp. 32–40, Oct. 2007.
- [42] Q. S. Mei, S. C. Wang, H. T. Cong, Z. H. Jin, and K. Lu, "Pressure-induced superheating of Al nanoparticles encapsulated in Al₂O₃ shells without epitaxial interface," *Acta Mater.*, vol. 53, no. 4, pp. 1059–1066, Feb. 2005.
- [43] J. Y. Malchi, R. A. Yetter, T. J. Foley, and S. F. Son, "The Effect of Added Al₂O₃ on the Propagation Behavior of an Al/CuO Nanoscale Thermite," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 180, no. 7, pp. 1278–1294, May 2008.
- [44] W. R. Ellis and R. C. Murray, "The thermal decomposition of anhydrous nitric acid vapour," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 3, no. 7, pp. 318–322, 1953.
- [45] L. Bretherick, P. G. Urben, and M. J. Pitt, *Bretherick's handbook of reactive chemical hazards: an indexed guide to published data*, 6th ed. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1999.
- [46] J. Leleu, "Réactions chimiques dangereuses, INRS," INRS, ED 697, 2003.
- [47] C. Martin, M. Comet, F. Schnell, J.-E. Berthe, and D. Spitzer, "Aluminum nanopowder: A substance to be handled with care," *J Hazard Mater*, vol. 342, pp. 347–352, Jan. 2018.
- [48] Veil S., *Traité de chimie minérale "Aluminium"*, Masson et Cie., vol. Tome VII. 1932.
- [49] C. M. Guirao, R. Knystautas, and J. H. S. Lee, *A summary of hydrogen-air detonation experiments*. Division of Systems Research, Office of Nuclear Regulatory Research, US Nuclear Regulatory Commission, 1989.
- [50] R. Ono, M. Nifuku, S. Fujiwara, S. Horiguchi, and T. Oda, "Minimum ignition energy of hydrogen–air mixture: Effects of humidity and spark duration," *J. Electrostat.*, vol. 65, no. 2, pp. 87–93, Feb. 2007.
- [51] M. Comet, C. Martin, F. Schnell, and D. Spitzer, "Nanothermite foams: From nanopowder to object," *Chem. Eng. J.*, vol. 316, pp. 807–812, May 2017.

Conclusion générale



1. Conclusion

L'objectif de cette thèse était de mettre au point de nouveaux matériaux détonants, susceptibles de remplacer avantageusement les explosifs primaires à base de plomb. Les performances exceptionnelles de l'azoture de plomb comme substance d'amorçage rendaient ce défi scientifique et technique particulièrement difficile à relever. Ces recherches trouvent leur origine dans la volonté d'éliminer toute cause de dispersion du plomb dans l'environnement, en raison du risque élevé que représente ce métal pour la santé humaine. C'est ainsi que le règlement REACH devrait prochainement prohiber, ou du moins fortement restreindre, l'usage des explosifs plombés ainsi que celui de leurs précurseurs, les sels de plomb. Les substances détonantes qui ont été préparées et étudiées dans le cadre de cette thèse, sont des matériaux nanocomposites hybrides, formées d'une nanothermite et d'un explosif secondaire organique de granulométrie submicrométrique à nanométrique. Ces substances d'un nouveau genre ont été appelées " NSTEX " (NanoStructured Thermites and Explosives), elles sont dotées de performances comparables, voire supérieures à celles de l'azoture de plomb. Elles sont en outre moins sensibles et plus sûres au plan toxicologique, puisqu'elles peuvent être préparées à partir de substances exemptes de métaux lourds (ex. : Al/Na₂SO₄/PETN).

Jusqu'à ce jour, les explosifs primaires constituaient la solution technique à la fois la plus simple et la plus efficace pour initier la détonation des explosifs secondaires, qui sont utilisés à des fins civiles ou militaires. Désormais, la technologie NSTEX a atteint un degré de maturité suffisant pour être considérée comme une solution de substitution aux explosifs primaires traditionnels, dans les années à venir.

Le premier chapitre a dressé l'état de l'art dans les différents domaines auxquels s'est intéressée cette thèse. Cette étude bibliographique a montré que les explosifs primaires étaient les seules substances chimiques dont la réaction produise un choc suffisant pour amorcer la détonation des explosifs secondaires. Les molécules utilisées comme explosifs primaires renferment des métaux toxiques comme le plomb, le cobalt ou le nickel. Les autres techniques d'amorçage consistent à provoquer la détonation d'explosifs secondaires au moyen de dispositifs sophistiqués et coûteux, qui sont conçus pour des applications très

pointues. Aucun de ces systèmes n'est adapté pour remplacer les explosifs primaires à grande échelle, dans les détonateurs par exemple.

L'analyse de l'état de l'art a également montré, que la quasi-totalité des recherches effectuées dans le monde pour remplacer les explosifs plombés portaient sur la synthèse de nouvelles molécules organométalliques. Pour intéressante qu'elle soit, cette approche comporte des difficultés qui ne paraissent pas pouvoir être surmontées facilement dans les délais relativement courts qu'impose l'évolution réglementaire. En outre, les propriétés d'une molécule d'explosif primaire dépendent de sa structure moléculaire ; elles ne sont donc ni ajustables, ni modulables. Ces constatations démontrent l'intérêt de l'approche suivie dans le cadre de cette thèse : produire des compositions détonantes dont les performances puissent être ajustées à la finalité recherchée, en jouant sur des paramètres faciles à contrôler, comme la composition ou la densité. Notons également que l'intégration des nanomatériaux hybrides détonants (NSTEX) dans des systèmes pyrotechniques ne nécessitera pas de dispositif complexe, puisqu'à l'instar des explosifs primaires, ces matériaux sont capables de transiter de la déflagration à la détonation.

L'un des points importants dans l'analyse de l'état de l'art, est le phénomène de transition de la déflagration à la détonation (TDD) d'un explosif. Ce changement de mode de réaction se produit très rapidement, et en une distance très courte avec les explosifs primaires. Dans le cas des NSTEX, les conditions dans lesquelles se produit la TDD ont une importance capitale. C'est la raison pour laquelle, l'analyse bibliographique s'est également intéressée aux propriétés réactives des nanothermites, qui jouent une influence majeure sur la détonabilité des NSTEX.

Enfin, l'analyse de la littérature a montré qu'à ce jour très peu de recherches ont été réalisées sur les matériaux hybrides nanocomposites. Les rares publications qui traitent de ce sujet, décrivent des modes de préparation ou de caractérisation inadaptés, qui n'ont pas permis à leurs auteurs le comprendre le mécanisme de fonctionnement de ces matériaux et les perspectives immenses qu'ils ouvrent en pyrotechnie et en détonique.

Le second chapitre décrit les techniques expérimentales qui ont été utilisées pour étudier les propriétés des NSTEX, en s'intéressant particulièrement à ce en quoi, elles sont spécifiques, dans leur nature ou dans leur mode d'utilisation.

Le troisième chapitre qui constitue le cœur du sujet de cette thèse, traite de la mise en détonation des explosifs secondaires par des nanothermites, en retraçant le cheminement des expérimentations qui ont permis de mettre au point les matériaux nanocomposites hybrides (NSTEX). Ce chapitre décrit d'abord les constituants qui entrent dans la composition des nanothermites, puis les méthodes de préparation des différents nanomatériaux énergétiques, nanothermites et NSTEX. Les seuils de sensibilité de ces nouveaux matériaux ont été mesurés et comparés à ceux d'un explosif primaire de référence : l'azoture de plomb. Il ressort de ces expériences, que les NSTEX sont beaucoup moins sensibles au frottement et à l'ESD que l'azoture, ce qui en fait des matériaux beaucoup plus sûrs d'utilisation.

L'étude expérimentale des NSTEX a permis de comprendre les mécanismes selon lesquels réagissent ces matériaux énergétiques. Certains explosifs comme l'hexogène (RDX), la pentrite (PETN) ou l'octogène (HMX) transitent facilement en détonation, s'ils sont associés, sous forme de poudres de granulométrie submicrométrique ou nanométrique, à une nanothermite. L'usage de poudres d'explosif de granulométries plus grossières ne permet pas d'atteindre ce résultat. Le calcul de l'énergie d'activation de la transition de la déflagration à la détonation dans les NSTEX, montre que la TDD dépend à la fois de la nature de l'explosif et de celle de la nanothermite à laquelle il est associé. Signalons enfin qu'un NSTEX ne peut détoner que sous forme de poudre libre ou très peu compactée.

La vitesse de détonation de NSTEX du type nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX est accélérée en augmentant leur teneur en nano-RDX. Cette observation a conduit à moduler la vitesse de détonation des NSTEX en jouant sur la densité de l'explosif. Pour cela, la détonation a été induite dans une poudre libre de NSTEX, puis accélérée dans une poudre comprimée à une densité plus élevée. A l'inverse, l'onde de détonation peut être ralentie en passant au travers d'une strate de NSTEX de moindre densité. Enfin, des barrières de nanodiamant ont été utilisées pour ralentir l'onde de détonation ou faire dégénérer la détonation en déflagration.

La vitesse de détonation d'un NSTEX est inférieure à la vitesse de détonation qu'aurait l'explosif pur à la même densité. Ce ralentissement provient de la résistance qu'oppose la nanothermite à la propagation de l'onde de détonation. La notion de facteur de freinage a été introduite pour décrire cet effet.

La détonation, qui prend naissance dans les poudres libres de NSTEX et qui est accélérée dans les poudres de NSTEX densifiées, peut être transmise à une charge d'explosif secondaire. Pour

que le choc produit par un NSTEX de type nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX qui contient 60 % en masse de RDX suffise à amorcer de la pentrite, le NSTEX doit être compacté à 30% de sa DTM et sa vitesse de détonation doit atteindre 3 km/s. L'amorçabilité de différents explosifs secondaires (RDX, HMX, TNT, HNS, TATB) a été estimée de manière théorique, en considérant leur sensibilité au choc. Ces calculs ont montré que la détonation de ces explosifs ne pouvait pas être initiée par la réaction de NSTEX sous forme de poudres libres. L'usage de NSTEX riches en explosif et comprimés à une densité suffisante sera nécessaire pour faire détoner ces explosifs, qui sont moins sensibles que la pentrite.

Les propriétés d'un NSTEX de type nano-Al/nano-WO₃/nano-RDX renfermant 60% en masse de RDX, sont assez proches de celles de l'azoture de plomb. Néanmoins, la chaleur d'explosion du NSTEX et ses seuils de sensibilités au frottement et à la décharge électrostatique (DES) sont plus élevés que ceux de l'azoture, ce qui constitue un résultat remarquable.

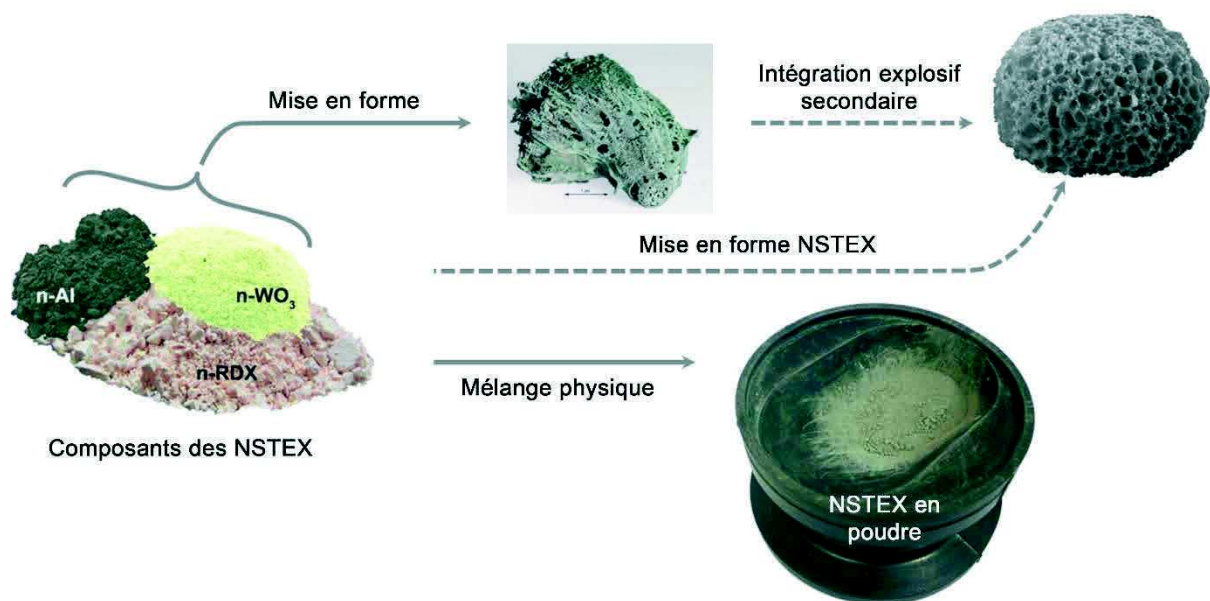
Dans l'objectif de produire des NSTEX qui transitent plus facilement en détonation, de nouvelles thermites à base de poudre d'aluminium ou de titane de granulométrie nanométrique associée à de nouveaux comburants comme le trifluorure de bismuth (BiF₃), le permanganate de potassium (KMnO₄) ou encore le persulfate d'argent (Ag₂S₂O₈) ont été étudiées. Les compositions à base de permanganate de potassium sont particulièrement intéressantes, mais cet oxydant est malheureusement incompatible avec les substances organiques. Pour cette raison, ces nouvelles thermites ne peuvent pas être utilisées pour préparer des NSTEX.

Le quatrième chapitre présente la stabilisation de poudres de nanothermites sous forme de mousses solides, ultraporeuses. Le front de flamme se propage d'autant plus vite dans les nanothermites que leur porosité est importante. C'est pour cette raison qu'une nanothermite nano-Al/nano-WO₃ a été stabilisée par un ciment phosphaté sous la forme d'un monolithe poreux et extrêmement solide. Cela permet d'une part, de piéger les nanoparticules dans le ciment, ce qui évite leur dispersion, et d'autre part, de transformer la nanothermite en objet ayant une forme déterminée et une bonne résistance mécanique. Enfin, le ciment phosphaté sert également d'oxydant réactif dans la réaction aluminothermique.

L'étape suivante consistera à intégrer un explosif secondaire dans la mousse de nanothermite, soit en imprégnant la mousse déjà formée par une solution d'explosif, soit en appliquant le procédé de moussage avec une poudre de NSTEX.

En résumé, ce travail de thèse co-financé par la DGA (Direction Générale de l'Armement) et l'ISL (Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis) a permis de mettre au point des matériaux hybrides détonants appelés NSTEX et de comprendre leurs mécanismes de fonctionnement. Il a été démontré que ces matériaux sont capables de transiter de la déflagration à la détonation puis d'initier la détonation d'une charge de pentrite (PETN). Ce mécanisme a été appelé "transduction pyrotechnique".

La figure ci-dessous résume les recherches qui ont déjà été effectuées sur les matériaux nanocomposites hybrides détonants (NSTEX). Les traits en pointillés représentent les recherches qui restent à accomplir pour intégrer ces matériaux dans les systèmes pyrotechniques, produits par l'industrie.



2. Liste des publications

- M. Comet, **C. Martin**, M. Klaumünzer, F. Schnell, and D. Spitzer, “Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosives,” Appl. Phys. Lett., vol. 107, no. 24, p. 243108, Dec. 2015.
- M. Comet, **C. Martin**, F. Schnell, and D. Spitzer, “Nanothermite foams: From nanopowder to object,” Chem. Eng. J., vol. 316, pp. 807–812, May 2017.
- J. Hübner, M. Klaumünzer, M. Comet, **C. Martin**, L. Vidal, M. Schäfer, C. Kryschi, D. Spitzer, “Insights into combustion mechanisms of variable aluminum-based iron oxide/-hydroxide nanothermites”, Combust Flame no. 184, pp 186–194, October 2017
- **C. Martin**, M. Comet, F. Schnell, D. Spitzer, “Nanothermite with Meringue-Like Morphology: from Loose Powder to Ultra-Porous Objects”, J. Vis. Exp. (~~XX~~), e56479, En cours de soumission
- **C. Martin**, M. Comet, F. Schnell, D. Spitzer, “Aluminum nanopowder: A substance to be handled with care”, J. Hazard. Mater. vol 342, pp. 347-352, January 2018.

3. Liste des présentations

- Europyro 2015, 11th International GTPS Seminar, 41th International Pyrotechnics Seminar Toulouse, 4-7 May 2015: « Energetic nanocompositions: Smart materials, effects and applications » **C. Martin**, M. Comet, M. Klaumünzer, V. Pichot, F. Schnell, Y. Suma, D. Spitzer
- Europyro 2015, 11th International GTPS Seminar, 41th International Pyrotechnics Seminar Toulouse, 4-7 May 2015: « Nanothermites: a toolbox for solving contemporary challenges in pyrotechnics » M. Comet, **C. Martin**, M. Klaumünzer, V. Pichot, F. Schnell, Y. Suma, D. Spitzer
- 24/06/2015 Présentation orale en Anglais aux PhD Days de l’ISL des travaux de la thèse.
- 23/06/2016 Présentation orale en Anglais aux PhD Days de l’ISL des travaux de la thèse.
- 21/06/2017 Présentation orale en Anglais aux PhD Days de l’ISL des travaux de la thèse.

- Diverses présentations des travaux de thèse devant le laboratoire lors de réunions scientifiques.
- Dans différentes présentations d'axes réalisées à l'ISL, comme co-auteur :
 - Réunion d'axe le 09/12/2015: Nano-Energetic Foams; M. Comet, **C. Martin**, F. Schnell, D. Spitzer
 - Réunion d'axe le 11/03/2015: High-performance nanothermites: landscape of possibilities; M. Comet, **C. Martin**, F. Schnell, V. Pichot, M. Klaumünzer, D. Hassler, D. Doblas, D. Spitzer
 - Réunion d'axe le 09/03/2016: Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosives; M. Comet, **C. Martin**, M. Klaumünzer, F. Schnell, D. Spitzer
 - Réunion d'axe le 16/03/2017: Nanothermite foams: From nanopowder to object; M. Comet, **C. Martin**, F. Schnell, D. Spitzer

Annexes



Table des illustrations :

Figures :

Figure 1 : Courbes d'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de NSTEX à base de 60% de nano-RDX et dont la nature de l'oxydant entrant dans la composition de la nanothermite est variée 220

Figure 2 : Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) de la mousse de nanothermite et du trioxyde de tungstène (WO_3)..... 221

Figure 3 : Diffractogrammes de rayons-X de la mousse Al/H_3PO_4 préparée par mélange de 3,00 g de nano-Al avec 4,00 g de H_3PO_4 (85%) après préparation (1) et oxydation en ATG à 600°C (2), 700°C (3) et 850°C (4). 221

Figure 4 : Diffractogramme de rayons X de la mousse de thermitite, préparée par mélange de 3,45 g de nano- WO_3 avec 3,00 g de nano-Al et 4,00 g de H_3PO_4 (85%) dilué avec 2,00 g d'eau, oxydée en ATG à 950°C (1), 1150°C (2)..... 222

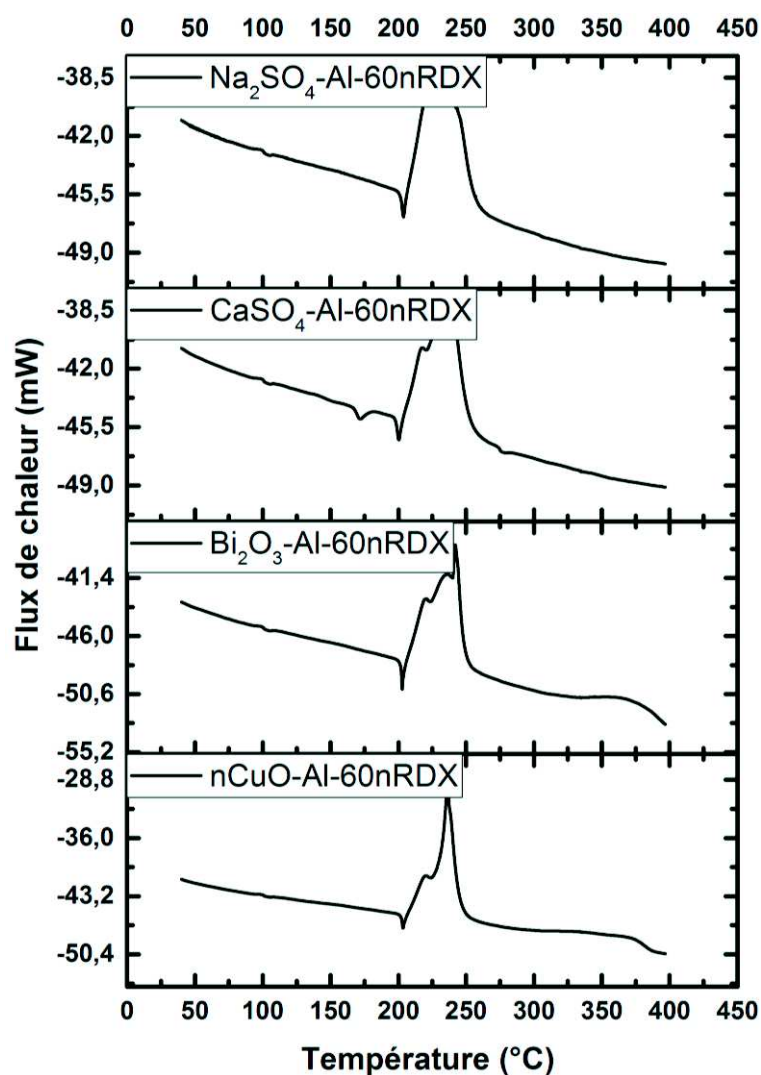


Figure 1 : Courbes d'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de NSTEX à base de 60% de nano-RDX et dont la nature de l'oxydant entrant dans la composition de la nanothermite est variée

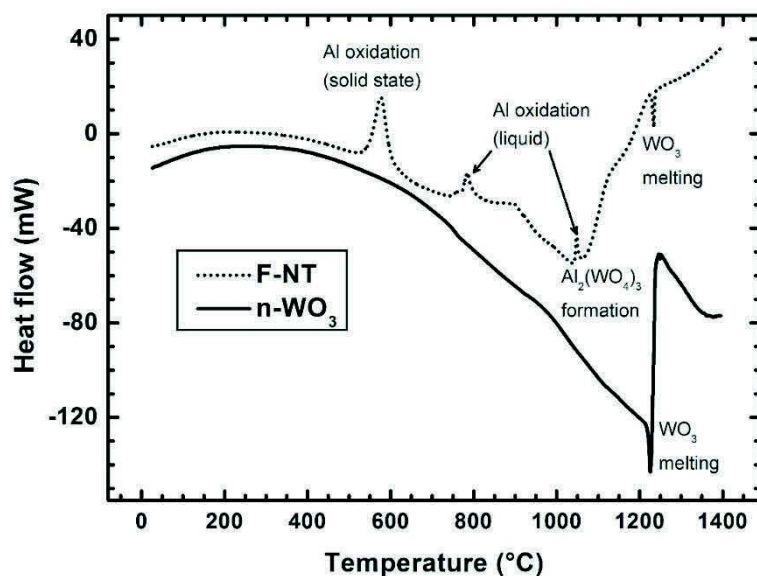


Figure 2 : Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) de la mousse ne nanothermite et du trioxyde de tungstène (WO_3)

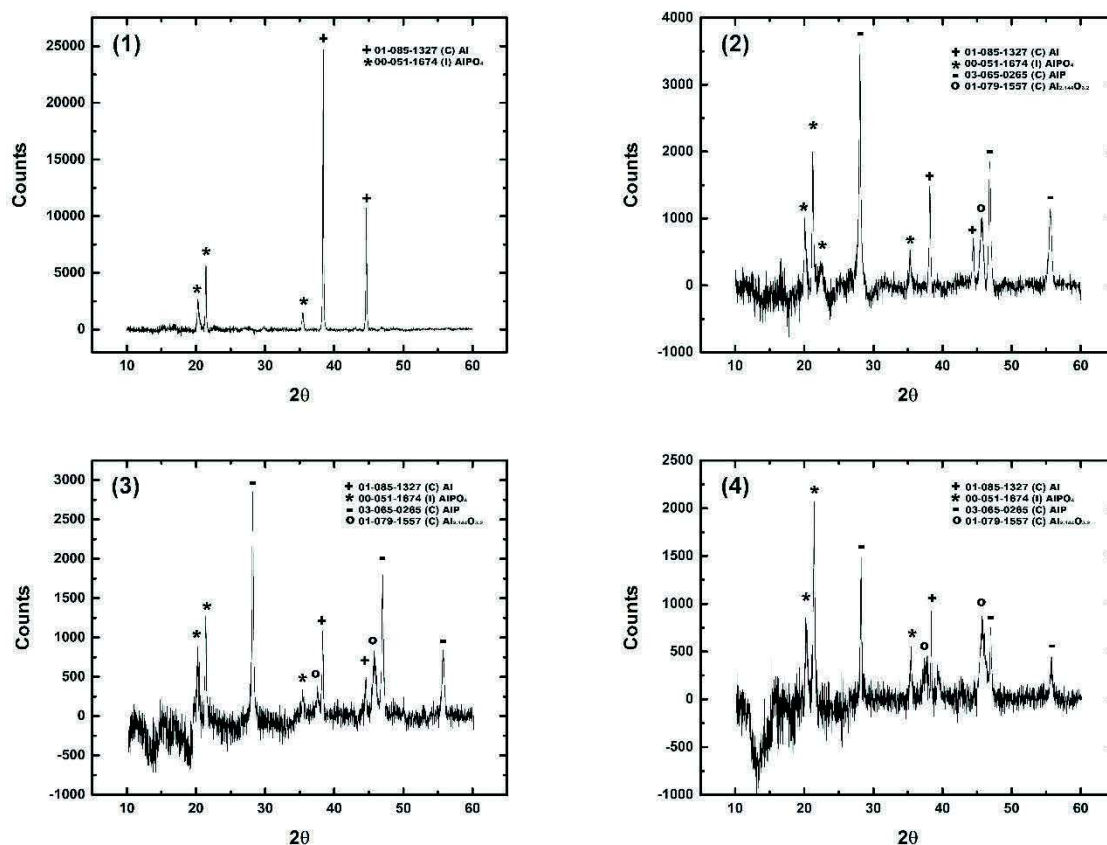


Figure 3 : Diffractogrammes de rayons-X de la mousse $\text{Al}/\text{H}_3\text{PO}_4$ préparée par mélange de 3,00 g de nano-Al avec 4,00 g de H_3PO_4 (85%) après préparation (1) et oxydation en ATG à 600°C (2), 700°C (3) et 850°C (4).

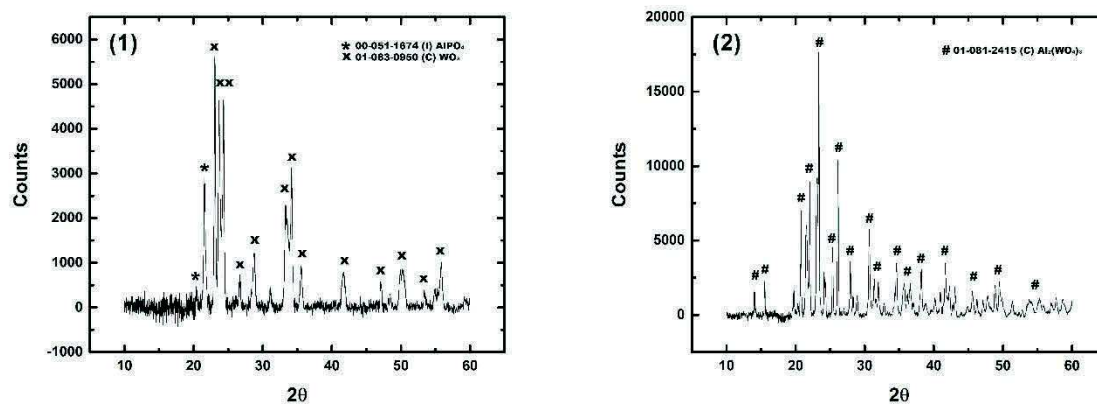


Figure 4 : Diffractogramme de rayons X de la mousse de thermites, préparée par mélange de 3,45 g de nano- WO_3 avec 3,00 g de nano-Al et 4,00 g de H_3PO_4 (85%) dilué avec 2,00 g d'eau, oxydée en ATG à 950°C (1), 1150°C (2).

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

Résumé

Le principal objectif de la thèse est l'initiation en détonation d'explosifs secondaires (RDX, PETN, HMX) grâce à des nanothermites, qui sont des compositions aluminothermiques renfermant un oxyde ou un sulfate métallique. Des matériaux nanocomposites hybrides détonants (NSTEX), ont été développés en associant une nanothermite avec une nanopoudre d'explosif secondaire, préparée par le procédé SFE. La naissance, la propagation et la modulation de la détonation dans les NSTEX ont été étudiées d'un point de vue expérimental et théorique. La transmission de la détonation produite par les NSTEX à une charge secondaire de pentrite a apporté la preuve que ces nouveaux matériaux énergétiques peuvent être employés comme substances d'amorçage, en remplacement des explosifs primaires à base de plomb.

Un procédé permettant de stabiliser les poudres de nanothermites sous forme de mousses solides et très poreuses a également été mis au point. Ces recherches ont une importance capitale pour l'intégration future des nanothermites et des NSTEX dans les systèmes pyrotechniques, parce que la réactivité exceptionnelle de ces nouveaux matériaux énergétique ne se manifeste qu'en milieu poreux, et que d'autre part, ils ne peuvent pas être utilisés sous forme de poudres libres.

Mots-clefs : Nanothermite, explosif secondaire, NSTEX, détonation, explosif primaire, amorçage

Résumé en anglais

The main objective of this thesis is to initiate the detonation of secondary explosives (RDX, PETN, HMX) by using nanothermites, which are aluminothermic mixtures prepared from metallic oxides or sulfates. Detonating hybrid nanocomposites materials (NSTEX) were prepared by mixing a nanothermite with a secondary explosive, which is prepared in nanopowder by SFE process. The formation, the propagation and the modulation of detonation in NSTEX were studied from an experimental and conceptual standpoint. The transmission of NSTEX detonation to a secondary charge of pentaerythritol tetranitrate has confirmed that these new energetic materials can be used as initiating substances in place of lead-based primary explosives.

A method to turn the loose powder of nanothermite into porous, solid foam was also developed. This research is of great importance for the future integration of nanothermites and NSTEX in pyrotechnic systems, because these materials are reactive only when they are porous, and on the other hand, they cannot be used at the state of loose powders.

Keywords : Nanothermite, secondary explosive, NSTEX, detonation, primary explosive, priming