

*ÉCOLE DOCTORALE Physique et Chimie-Physique*  
Nanomatériaux pour des Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes (NS3E)  
UMR 3208 ISL/CNRS/UNISTRA

**THÈSE** présentée par :

**Jean-Edouard BERTHE**

soutenue le : **13 Décembre 2018**

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

Discipline/ Spécialité : Science des matériaux

**Amélioration des explosifs par ajustement de leur balance en oxygène lors de la cristallisation par Evaporation Flash de Spray**

THÈSE dirigée par :

**M. SPITZER Denis**

Dr. HDR, Directeur de Recherches à l'ISL, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

**M. MUHR Hervé**

Dr. HDR, Directeur de Recherches au CNRS,  
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

**M. CHINNAYYA Ashwin**

Professeur, ISAE-ENSMA Institut Pprime Poitiers

---

AUTRES MEMBRES DU JURY :

**Mme POURROY Geneviève**

Directrice de Recherches au CNRS

**Mme LOBRY Emeline**

Maître de Conférences, Université de Strasbourg

**M. BAUDIN Gérard**

Directeur de Recherches au CEA/DAM, Centre d'Etude de Gramat

**M. NOUGUEZ Bruno**

Responsable Innovation au sein de la direction R&D, EURENCO



---

---

# Remerciements

---

---

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitation Extrêmes (NS3E) à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL). Je tiens à remercier les directeurs de l'ISL, Messieurs Christian De VILLEMAGNE et Thomas CZIRWITZKY pour leur accueil au sein de l'établissement.

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail et d'avoir participé à la soutenance de thèse. Je remercie Messieurs Hervé MUHR et Ashwin CHINNAYYA pour leur rôle de rapporteur, Mesdames Geneviève POURROY, Emeline LOBRY et Messieurs Gérard BAUDIN et Bruno NOUGUEZ pour avoir examiné cette thèse. Leurs commentaires et discussions ont été constructifs et intéressants.

Je tiens à remercier Monsieur Denis SPITZER, en tant que directeur de cette unité mixte de recherche pour son accueil au sein du laboratoire et en tant que directeur de cette thèse, pour son encadrement et ses conseils durant ces trois années de thèse.

Je souhaite remercier particulièrement Madame Emeline LOBRY, enseignante chargée de recherche, pour ses conseils avisés et les discussions que l'on a pu avoir aussi bien sur le plan professionnel que personnel. Nos échanges m'ont permis d'avancer, et j'ai grandement apprécié notre collaboration.

J'exprime également ma gratitude aux personnes qui m'ont permis d'avancer dans mon travail, Marc COMET, Cédric MARTIN et Vincent CHARLOT comme chefs de tirs lors de tests de détonation, mais également Yves SUMA et Yanick BOEHRER pour l'enregistrement en caméra rapide.

Merci à Michael SCHAEFER, Vincent PICHOT, Mazheva GUILLEVIC, Pierre GIBOT, Martin KLAUMÜNZER, Jakob HÜBNER, Fabien SCHNELL, Fabrice CISZEK, Florent PESSINA, Axel LE BRIZE avec qui j'ai eu l'occasion de travailler.

Je remercie tous les collègues chercheurs, post-doctorants, techniciens, doctorants, stagiaires, avec qui j'ai eu plaisir à discuter, à prendre le café, ainsi que le train. Laurent SCHLUR, Pierre AGOSTINI, Karine BONNOT, Geoffrey GERRER, Virginie GOETZ, Chloé SIMET, Denis PRÜSSING, Aymeric SEVE, William HILL, Franck PIPART, Morgane GUERCHOUX.

Merci également au personnel de l'atelier central et du bureau d'étude qui ont été réactifs pour fournir du support matériel et m'ont permis d'avancer.

Un grand merci à ma famille qui m'a toujours encouragé, soutenu dans mes études et qui a été présente jusqu'au bout.





# SOMMAIRE

Remerciements .....	3
Introduction générale .....	1
Chapitre 1 : Matériaux énergétiques : de l'intérêt du contrôle de la taille des cristaux et de la balance en oxygène .....	5
Chapitre 2 : Phénomènes de cristallisation et approches pour la compréhension du SFE .....	57
Chapitre 3 : Etude de la cristallisation d'oxydant par évaporation flash de spray .....	111
Chapitre 4 : Cristallisation de mélanges explosif/DNA avec une balance en oxygène proche de 0%. 139	
Conclusion générale .....	217
Annexe .....	222
Glossaire.....	237





---

---

# Introduction générale

---

---

Depuis la découverte de la poudre noire au 8<sup>ème</sup> siècle en Chine, les matériaux énergétiques ont prouvé leur utilité de nombreuses manières et de ce fait, leur développement n'a jamais cessé de progresser. En effet, la poudre noire fût déjà utilisée à des fins diverses comme feu d'artifice, poudre explosive et poudre propulsive dans les premières armes à feu. De nos jours, les matériaux énergétiques sont largement utilisés pour briser la roche afin de creuser des canaux et des tunnels, comme pour le tunnel du Mont-Blanc, où plusieurs centaines de tonnes d'explosifs ont permis d'évacuer des centaines de milliers de mètres cube de roche. Dans l'aérospatiale, les propergols utilisés dans les lanceurs permettent d'envoyer du matériel (plusieurs tonnes) et des Hommes dans l'espace. La présence de systèmes pyrotechniques dans les voitures permet de protéger ses occupants par les airbags en générant plus de 30 L de gaz en moins de 150 ms. Parmi ces matériaux énergétiques, les explosifs secondaires constituent une classe pouvant libérer une quantité d'énergie très importante et de manière quasi instantanée. Ils sont caractérisés, lors de leur réaction de décomposition, par une détonation qui peut se propager à une vitesse de plus de  $9 \text{ km.s}^{-1}$ . Cette vitesse de détonation est souvent liée à la nature et aux performances de l'explosif secondaire ; plus elle est élevée plus l'explosif est puissant. Toutefois, la sensibilité des explosifs secondaires est telle qu'un explosif primaire est nécessaire pour les initier. Les explosifs secondaires sont utilisés dans la formulation de poudres propulsives et de charges explosives (plastiques, mines, torpilles et bombes). De nombreuses recherches ont pour but d'améliorer les performances des explosifs tout en gardant une sensibilité raisonnable aux différents stimuli (impact, chaleur, choc, friction, décharge électrostatique). Il existe plusieurs axes d'amélioration envisagés, tels que la réduction de la taille des particules, la cristallisation de matériaux composites (cocristaux) et la synthèse de nouvelles molécules énergétiques (afin d'obtenir des structures moléculaires plus énergétiques, des cristaux plus denses, une balance en oxygène proche de zéro, etc...). C'est dans cette optique que s'inscrivent les travaux présentés dans ce manuscrit.

En effet, cette thèse porte sur la cristallisation de mélanges d'un explosif et d'un oxydant, à une échelle sub-micrométrique, afin d'obtenir une balance en oxygène proche de zéro et la plus homogène possible dans tout le mélange et ainsi obtenir des propriétés plus intéressantes que celles de l'explosif de départ. Le présent travail de thèse est structuré autour de quatre grands chapitres.

## Introduction générale

Le **chapitre 1** présente un état de l'art des caractéristiques des matériaux énergétiques, en mettant l'accent sur les différentes classes, la présentation des quelques explosifs secondaires et des oxydants mentionnés et utilisés dans ce travail, ainsi que sur l'importance de la balance en oxygène. Ainsi, la balance en oxygène apparaît comme un paramètre important, dont la valeur peut être corrélée aux performances énergétiques de l'explosif, telles que sa vitesse de détonation, son énergie libérée, sa sensibilité à l'impact, mais également à la chaleur de décomposition des matériaux énergétiques. La recherche bibliographique porte également sur les méthodes de désensibilisation et d'augmentation de la réactivité des explosifs secondaires. L'influence de la réduction de la taille des particules sur les sensibilités à l'impact, à la friction, à la décharge électrostatique ainsi que sur la réactivité de l'explosif secondaire est décrite. Dans les vingt dernières années, de nombreux laboratoires de recherche se sont rendus compte de l'importance de diminuer la taille des particules des explosifs et plus généralement des matériaux énergétiques pour obtenir des améliorations de bien des propriétés des matériaux énergétiques. Pour n'en citer qu'une, il s'est rapidement avéré que la diminution des tailles de particules, dans le domaine submicrométrique voire nanométrique, permet une forte désensibilisation de ces matériaux et donc la réduction de leur dangerosité à la manipulation. Ainsi beaucoup de laboratoires se sont lancés dans la conception de nouvelles techniques pour produire les explosifs et leurs mélanges avec les plus petites particules possible. De nombreux procédés développés pour submicroniser et nanocristalliser les explosifs, sont présentés en mettant en avant les avantages et les inconvénients de chacun. Bien que la quasi-totalité des techniques et procédés présentés permet une production de matériaux énergétiques dans de petites quantités (à l'échelle d'un laboratoire), le développement à l'échelle industrielle est quant à lui plus difficile à atteindre. Ce défi majeur a incité le laboratoire NS3E à concevoir la technique de l'évaporation flash de spray (SFE), présentée dans cette première partie et utilisée tout au long de ces travaux. Enfin, si beaucoup d'exemples concernent la conception et la production de produits purs, cette étude bibliographique porte également sur la co-cristallisation et la cristallisation de matériaux composites à base d'explosif secondaire afin d'améliorer les propriétés de ce dernier, préfigurant ainsi les travaux que nous avons conduits, par évaporation flash de spray, notamment pour l'élaboration de nanocomposites à balance en oxygène ajustée, à l'échelle la plus locale ou la plus fine possible.

Le **chapitre 2** porte sur les phénomènes de cristallisation et les approches menées pour la compréhension du procédé d'évaporation flash de spray. Il décrit le principe de cristallisation autour des deux phénomènes que sont la nucléation et la croissance, afin d'apporter les éléments clés pour la compréhension des résultats obtenus dans la suite du manuscrit. La sursaturation est présentée comme la force motrice de ces deux phénomènes, elle-même régie par les conditions opératoires. Cette même sursaturation, influence le polymorphisme du produit cristallisé comme décrit par la règle

d'Ostwald. De ce fait, l'étude thermodynamique de l'évaporation de solvants dans ces conditions est menée pour estimer le taux d'évaporation correspondant et ainsi pouvoir sélectionner les solvants les mieux adaptés au procédé d'évaporation flash de spray. De plus, des travaux complémentaires menés pour la première fois en temps réel et in-situ sur notre procédé d'élaboration par anémogramétrie par phase Doppler, montrent l'influence des différents paramètres opératoires (température, pression, solvant) sur la taille et la vitesse des gouttes générées par la pulvérisation. Ces travaux mettent aussi en évidence les aspects de turbulence et d'expansion-explosion des gouttes et une corrélation est faite entre les résultats de simulation thermodynamique et l'analyse par phase Doppler. Ces travaux préliminaires, sur l'étude du phénomène d'évaporation, nous permettront de comprendre certains résultats de cristallisation présentés dans les chapitres suivants.

Le **chapitre 3** traite ainsi de la cristallisation d'oxydant par évaporation flash de spray, et plus précisément du DiNitroamide d'Ammonium (DNA). Les propriétés de cet oxydant mis actuellement en avant comme remplaçant potentiel du perchlorate d'ammonium, et ce principalement pour des raisons environnementales, sont présentées dans un premier temps soulignant les avantages et inconvénients vis-à-vis d'autres oxydants. Les différentes synthèses de ce composé sont décrites ainsi que les études d'ores et déjà menées pour palier à ses défauts. Dans ce chapitre, nous présentons nos travaux ayant permis la cristallisation du dinitroamide d'ammonium par le procédé d'évaporation flash de spray. Ce chapitre est un préalable essentiel, du fait que durant ce travail, le DNA a joué le rôle de composé structurant et aussi du fait qu'il démontre, pour la première fois, la faisabilité de cristalliser un sel inorganique par évaporation flash de spray, constituant une étape importante pour la suite des travaux. On peut aussi ajouter que la nano cristallisation du DNA, obtenu jusqu'à présent soit sous forme d'aiguilles ou de billes (après sa fusion) de tailles micrométriques, est une première, puisque ce dernier n'avait à ce jour jamais été obtenu dans une granulométrie aussi fine. De plus, les travaux menés se sont également intéressés aux aspects de positionnement environnemental du DNA, puisqu'il est bien connu que les cristaux micrométriques de forme aciculaire du DNA lui confèrent une forte sensibilité à l'humidité environnante. Ainsi, une étude comparative de l'hygroscopie, menée sur le produit nanostructuré et le produit de départ, a été réalisée.

Le **chapitre 4** a pour but d'étudier les mélanges oxydants/explosifs avec une BO de -1% obtenues par SFE. Il détaille l'étude de la cristallisation de trois explosifs secondaires purs suivant différents paramètres par SFE. Les explosifs, RDX, HMX et CL-20, ont été choisis en fonction de leurs performances et du fait de leur utilisation répandue actuellement. Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence des paramètres de cristallisation (température de chauffe de la buse, pression dans les réservoirs, solvant avec ou sans anti-solvant) sur la taille et le polymorphisme des cristaux obtenus. Par la suite, les mélanges avec le dinitroamide d'ammonium sont réalisés avec chacun de

## Introduction générale

ces explosifs. Plusieurs expériences sont menées en variant la pression ou le solvant afin de comparer les résultats de cristallisation. Afin d'évaluer l'intérêt de ces nouveaux matériaux composites, leurs sensibilités à l'impact, à la friction, à la décharge électrostatique sont comparées aux sensibilités du composé de départ, à celles du produit cristallisé pur par SFE et celles du mélange obtenu par cristallisation lente. La vitesse de détonation, suivant la densité de chargement, et la distance de transition de la détonation à la déflagration sont également étudiées pour le matériau composite et l'explosif correspondant cristallisé pur par SFE dans les mêmes conditions. Ainsi, des propriétés réactives nouvelles de composites à base de DNA et d'explosifs ont été obtenues.

Enfin, la conclusion générale résume les résultats importants obtenus durant cette thèse concernant l'étude de l'évaporation flash de spray, la cristallisation d'un sel inorganique pur par ce procédé ainsi que sa cristallisation en mélange avec des explosifs secondaires afin d'améliorer la réactivité et la sensibilité de ceux-ci. Les différentes voies intéressantes à explorer suite à ces travaux sont également présentées pour les futurs travaux à mener.

---

# Chapitre I : Matériaux énergétiques : de l'intérêt du contrôle de la taille des cristaux et de la balance en oxygène

---



Illustration de la fabrication de la poudre noire, Lorraine, 1630, l'homme de gauche moule les composés de la poudre noire (salpêtre, soufre et charbon de bois), pendant que l'homme de droite, par friction de la poudre humidifiée sur un tamis, fabrique des grains de poudres, *Chemistry of Powder and Explosives*, Tenny Lombard Davis, date de première parution 1943.



## Table des matières

Introduction sur les matériaux énergétiques .....	9
1. Caractéristiques .....	9
1.1. Modes de décomposition .....	9
1.2. Sensibilités.....	10
2. Balance en oxygène .....	11
3. Classes de matériaux énergétiques .....	15
3.1. Poudres propulsives et propergols .....	15
3.2. Compositions pyrotechniques .....	15
3.3. Explosifs.....	16
3.3.1. Explosifs primaires .....	16
3.3.2. Explosifs secondaires .....	17
3.3.2.1. RDX.....	17
3.3.2.2. HMX .....	18
3.3.2.3. CL-20 .....	19
3.3.3. Oxydants .....	20
3.3.3.1. Perchlorate d'Ammonium .....	20
3.3.3.2. Nitrate d'Ammonium .....	21
3.3.3.3. Nitroformate d'hydrazinium .....	21
3.3.3.4. Dinitroamidure d'ammonium .....	22
4. Méthodes de désensibilisation et d'augmentation de la réactivité des explosifs secondaires....	23
4.1. Réduction et contrôle de la taille des particules d'explosifs secondaires.....	24
4.1.1. Influence de la réduction de taille de particule sur leurs propriétés.....	25
4.1.1.1. Sensibilité à l'impact .....	25
4.1.1.2. Sensibilité à la friction .....	26

## Chapitre I.

4.1.1.3.	Sensibilité à la décharge électrostatique (DES) .....	26
4.1.1.4.	Influence sur la réactivité .....	27
4.1.2.	Procédés de réduction et de contrôle de la taille des particules d'explosifs secondaires ...	28
4.1.2.1.	Broyage .....	28
4.1.2.2.	Procédé de re-précipitation solvant/anti-solvant .....	29
4.1.2.3.	Séchage par atomisation .....	30
4.1.2.4.	Séchage par atomisation assistée par ultrasons .....	32
4.1.2.5.	Atomisation lyophilisée (SFD, spray freeze drying) .....	33
4.1.2.6.	Electronébuliseur .....	34
4.1.2.7.	Sol-Gel .....	35
4.1.2.8.	Précipitation de liquide supercritique : RESS, SAS .....	36
4.1.2.8.1.	Expansion rapide de solution supercritique .....	37
4.1.2.8.2.	Recristallisation par gaz/anti-solvant supercritique .....	38
4.1.2.9.	Dépôt physique en phase vapeur : (PVP, physical vapor deposition) .....	38
4.1.2.10.	Technique d'évaporation flash de spray .....	39
4.2.	La Co-cristallisation .....	41
4.3.	Matériaux composites .....	42
4.3.1.	Explosif secondaire/polymère .....	42
4.3.2.	Explosif secondaire /explosif secondaire .....	43
4.3.3.	Explosif secondaire /métal (oxyde) .....	44
4.3.4.	Explosif secondaire /composé carboné .....	44
	Conclusion .....	45
	Références .....	47

## Introduction sur les matériaux énergétiques

Le premier matériau énergétique fut découvert en Chine au VIII<sup>ème</sup> siècle. Il s'agit de la poudre noire, composée de salpêtre, de charbon et de soufre. Ses propriétés lui permettaient d'être utilisée comme explosif, poudre propulsive et également comme feux d'artifices. Ses principaux défauts sont une hygroscopie élevée et la production de résidus lors de sa décomposition. Plus tard, la nitrocellulose et la nitroglycérine sont apparues dans la formulation des matériaux énergétiques, augmentant ainsi leurs performances. Alfred Nobel a découvert le premier explosif commercial, la dynamite, issue d'un mélange de nitroglycérine et de terre de diatomée (kieselghur). Lors de la Seconde Guerre Mondiale, des matériaux énergétiques à haute énergie sont apparus (HEM pour *High Energy Materials*) tels que la pentrite (PETN), le trinitrotoluène (TNT), l'hexogène (RDX), et l'octogène (HMX). Ces explosifs, auxquels s'est rajouté plus tard l'hexanitrohexaaisowurtzitan (HNIW ou plus couramment CL-20), sont actuellement largement utilisés dans la formulation de plastics (PBX pour *Plastic-Bonded eXplosive*, une formulation à base d'explosif et de liant) et de compositions du type C4. Le CL-20 apparaît de nos jours comme l'explosif le plus puissant, même si d'autres ont fait leur apparition, comme l'octanitrocubane (ONC), dont le coût de production est un frein à son emploi à grande échelle. Parmi les matériaux énergétiques, il y a également les matériaux composites comme les thermites et les oxydants. De manière générale, les matériaux énergétiques ont des propriétés qui leurs sont propres et déterminent leurs utilisations finales. On les trouve dans de nombreux domaines militaires ou civils tels que les mines et les carrières, l'aérospatiale, les munitions et l'automobile. Par exemple, l'explosif secondaire est un composé chimique utilisé pour la destruction car il possède des propriétés de brisance dues à l'onde de choc produite lors de sa détonation. C'est donc un matériau qu'il faut manipuler avec précaution pour éviter des réactions involontaires. Plusieurs méthodes ont pour objectif de désensibiliser ces matériaux (que ce soit à l'impact, à la friction, à la décharge électrostatique, à la chaleur, au choc, etc...) tout en gardant, voire en améliorant leurs performances.

## 1. Caractéristiques

### 1.1. Modes de décomposition

Les matériaux énergétiques peuvent être définis de manière générale, comme des composés chimiques capables de libérer une certaine quantité d'énergie lors d'une réaction d'oxydo-réduction. Cette réaction est provoquée par un stimulus (impact, chaleur, décharge électrique, friction) et induit une libération d'énergie sous forme de chaleur, de gaz chauds ou/et de pression.

## Chapitre I.

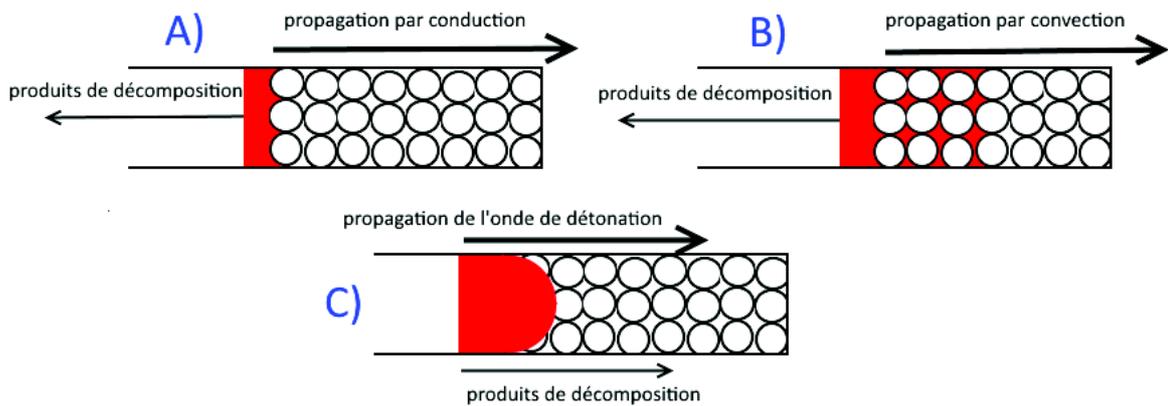


Figure I. 1 : Illustration des modes de décomposition des matériaux énergétiques

On distingue trois modes de décomposition pour les matériaux énergétiques illustrés figure I. 1 :

- ❖ La combustion (figure I. 1A) est le mode de décomposition le plus lent ( $\text{mm.s}^{-1}$  -  $\text{m.s}^{-1}$ ). Elle nécessite beaucoup d'oxygène, qu'elle trouve dans son environnement. La plupart des explosifs sont capables de brûler sans détoner, s'ils ne sont pas confinés. Le phénomène se propage par conduction de proche en proche, dans un sens opposé à celui des produits de décomposition.
- ❖ La déflagration (figure I. 1B) est un phénomène plus rapide ( $\text{m.s}^{-1}$  -  $\text{km.s}^{-1}$ ) même si, comme pour la combustion, sa vitesse est inférieure à la vitesse du son dans le matériau. Elle est autoalimentée par la libération de chaleur de la réaction. Le sens du flux des produits de réaction est opposé à celui du front de réaction.
- ❖ La détonation (figure I. 1C) produit une onde de choc. Sa vitesse de propagation est supérieure à celle de la vitesse du son dans le matériau ( $> \text{km.s}^{-1}$ ). De forts gradients de pression et de température sont produits dans le front d'onde, initiant instantanément la réaction chimique.

Les matériaux énergétiques ont donc des régimes de décomposition différents, permettant d'obtenir des effets particuliers (propulsion, destruction, chaleur, lumière, son, etc...).

### 1.2. Sensibilités

En plus des caractéristiques « classiques » des matériaux (taille, morphologie, stabilité thermique,...), on s'intéresse particulièrement à la sensibilité des matériaux énergétiques. Un composé énergétique

peut être sensible à différents types de stimuli, pour lesquels il est nécessaire de définir le seuil de tolérance. Généralement, les études de sensibilité vont porter sur l'impact, la friction, la décharge électrostatique et le choc. Ces sensibilités sont importantes à connaître pour des raisons de sécurité, afin de pouvoir manipuler et stocker les poudres en réduisant autant que possible le risque de réaction involontaire.

Dans la littérature, deux types de résultats peuvent être exprimés : la probabilité que la réaction ait lieu pour une énergie donnée, et à l'inverse l'énergie pour une probabilité donnée que la réaction ait lieu. Par exemple pour la sensibilité à l'impact, de nombreuses études font mention de la hauteur (et donc de l'énergie) pour laquelle il y a 50% de chance de réaction ou à l'inverse pour une hauteur donnée, les probabilités de réaction sont mesurées. Le détail des méthodes de mesures de sensibilités employées dans ces travaux est présenté en annexe section 3.

## 2. Balance en oxygène

La balance en oxygène, exprimée en pourcentage massique, représente la concentration d'oxygène contenue dans un explosif ou un oxydant. Elle peut être définie comme le taux d'oxygène disponible après oxydation de l'hydrogène, du carbone et des métaux (magnésium, aluminium,...) pour produire de l'eau, du dioxyde de carbone, des oxydes métalliques, etc... Si le signe de la balance en oxygène est positif, le matériau est un oxydant, il est donc riche en oxygène. A l'inverse, une balance en oxygène négative, indique une faible quantité d'oxygène présent et concerne entre autres les explosifs. Lorsque qu'il y a suffisamment d'oxygène pour produire exclusivement, du CO<sub>2</sub>, de l'H<sub>2</sub>O et des oxydes métalliques sans excès, la balance en oxygène est nulle, ce qui est défini comme le cas idéal. Pour une molécule de la forme C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>N<sub>c</sub>O<sub>d</sub>, avec une masse molaire M, la formule utilisée pour calculer la balance en oxygène (BO) est donnée ci-dessous :

$$BO (\%) = \frac{1600 * (d - 2a - \frac{b}{2})}{M} \quad 2.$$

avec a, b, c et d, respectivement le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène.

En 1949, Lothrop *et al.*<sup>22</sup> sont les premiers à mettre en évidence un lien entre la balance en oxygène et les propriétés des explosifs, notamment leurs brisances. Les valeurs de brisances sont déterminées par des tests de mortier balistique, qui consistent à charger l'explosif dans un pendule et à mesurer l'angle de recul du pendule lors de la décomposition de l'explosif. Les valeurs de brisance augmentent proportionnellement avec la balance en oxygène, jusqu'à 0%, puis décroissent de manière toujours proportionnelle lorsque la balance en oxygène continue d'augmenter. Le calcul théorique de la vitesse

## Chapitre I.

de détonation d'un explosif organique en connaissant uniquement sa structure chimique (donc la balance en oxygène) et la densité de chargement, est donné par Martin *et al.*<sup>23</sup> avec une erreur d'environ 2%. En 1995, Shanley *et al.*<sup>24</sup> mettent en relation la balance en oxygène avec l'énergie libérée lors de la décomposition de composés énergétiques, sur plus de 300 produits différents. L'énergie est classée suivant des niveaux de faible à élevée, tandis que la balance en oxygène varie entre -308% (acétylène) et 100% (oxygène). Les énergies les plus élevées sont obtenues pour une balance en oxygène comprise entre -114% (diazométhane) et 47% (peroxyde d'hydrogène).

Kamlet *et al.*<sup>25</sup> se servent de la balance en oxygène pour prédire la sensibilité à l'impact des explosifs. Il faut cependant noter que la formule utilisée dans ce cas, pour calculer la balance en oxygène tient compte des groupements carboxyles. Elle s'écrit de la façon suivante :

$$BO_{100} = \frac{100(2d - b - 2a - 2n_{COO})}{M} \quad \mathbf{3.}$$

avec  $d$ ,  $b$ ,  $a$  et  $n_{COO}$  le nombre d'atome(s) d'oxygène, d'hydrogène, de carbone et de groupement(s) carboxyle présents respectivement dans la molécule. La corrélation avec les mesures de sensibilité à l'impact s'effectue avec une masse de 2,5 kg et pour une probabilité de réaction de 50%. Cette méthode est différente de celle utilisée au laboratoire NS3E, décrite en annexe section 3 pour déterminer la sensibilité d'un matériau énergétique. Deux tendances sont distinguées suivant si l'explosif possède ou non un groupement  $-CH$  contigu d'un groupement  $-NO_2$ . Brassy *et al.*<sup>26</sup> proposent un moyen de réduire ces deux familles en une seule en ne tenant pas compte du groupement  $-CH$ . Il est possible dans ces conditions de prédire la sensibilité d'un explosif en fonction de sa composition. La sensibilité à l'impact d'un explosif polynitré a tendance à diminuer de moitié pour une balance en oxygène variant de -3 à 3%.

La chaleur d'explosion est également liée à la balance en oxygène, comme le montrent Akhavan *et al.*<sup>27</sup>. Elle est définie par la libération de chaleur dans des conditions adiabatiques lors de la décomposition de l'explosif. Les résultats présentés montrent que pour les explosifs, la valeur de la chaleur d'explosion augmente de manière exponentielle avec l'augmentation de la balance en oxygène. Pendant la seconde Guerre Mondiale, le TNT (trinitrotoluène) dont la balance en oxygène est de -74% a été mélangé avec le nitrate d'ammonium (NA, balance en oxygène +20%), pour un rapport massique respectif de 20/80, pour former l'Amatol. Ce mélange, avec une balance en oxygène de 1%, fut utilisé dans le chargement des grenades car il permet d'améliorer de 30% la chaleur d'explosion du TNT<sup>1</sup>. Ces études soulignent l'importance de la balance en oxygène pour optimiser les propriétés des explosifs, comme le montre la figure I. 2. Globalement, une balance en oxygène de 0% sera liée à une vitesse de détonation, une chaleur de décomposition et une brisance élevées alors que les seuils de

sensibilité à l'impact et aux chocs seront plus faibles. De ce fait, de nombreuses recherches ont été menées, par la suite, sur des molécules énergétiques avec une balance en oxygène nulle.

En 2000<sup>28</sup>, Zhang *et al.* ont synthétisé l'octanitrocubane (ONC), une molécule avec une structure en cage comportant 8 groupements nitramine. L'ONC a une BO de 0% et, lors de sa décomposition, ne produit de ce fait que du dioxyde de carbone et du dioxyde d'azote. Le manque d'hydrogène dans sa structure rend cette molécule intéressante pour la production de propergols à faible signature étant donné qu'elle ne produit pas d'eau quand elle se décompose. L'ONC a une masse volumique élevée (1,98 g/cm<sup>3</sup>) même si elle est inférieure à la masse volumique maximale prédite (2,10 g/cm<sup>3</sup>). Ceci signifie qu'il existe d'autres polymorphes de l'ONC non identifiés pour le moment. L'équation de Kamlett-Jacobs a permis de mettre en avant une vitesse de détonation supérieure à celles du HMX et même du CL-20, avec une sensibilité au choc plus faible cependant. De même, lors de l'étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*) du 1-amino-5-nitro-tertazole-5N-oxyde (ANTZO), Wu *et al.*<sup>29</sup> ont établi que ce composé avait une vitesse ainsi qu'une chaleur de détonation, plus élevées que celles du CL-20 et une sensibilité à l'impact plus faible que celle du TNT. Par la même méthode, des travaux menés par He *et al.*<sup>30</sup> permettent d'obtenir, sur plusieurs molécules polynitramines cycliques possédant une balance en oxygène nulle, une énergie de formation et une masse volumique élevées (1625,31 kJ/mol et 2,05g/cm<sup>3</sup>) induisant une vitesse et une pression de détonation de 9,94 km.s<sup>-1</sup> et de 47,30 GPa. Même si pour un certain nombre de molécules énergétiques, ayant une balance en oxygène proche de 0%, on a montré par une approche théorique (DFT), des propriétés de réactivité et/ou de sensibilité intéressantes, une grande majorité d'entre elles n'a pas encore été synthétisée. En effet, à part l'octanitrocubane, les caractéristiques mesurées expérimentalement n'ont pas pu être comparées aux valeurs théoriques. Souvent les synthèses se révèlent compliquées, comme dans le cas du [1,2,3,4]tétrazino[5,6-e]-[1,2,3,4]tétrazine 1,3,6,8-tetraoxyde (TTTO), dont la synthèse nécessite 10 étapes<sup>31</sup>. Ce composé, dont l'étude théorique a été menée pour la première fois en 1999, possède une balance en oxygène nulle. Des études théoriques ont déterminé une masse volumique de 1,98 g/cm<sup>3</sup>, une vitesse de détonation de 9,71 km.s<sup>-1</sup> et une pression de détonation de 43,2 GPa. Mais ce composé n'a été synthétisé pour la première fois qu'en 2016. Néanmoins, tous ces résultats tendent à montrer l'importance de la balance en oxygène vis-à-vis des performances des explosifs (vitesse de détonation, chaleur d'explosion, etc...).

## Chapitre I.

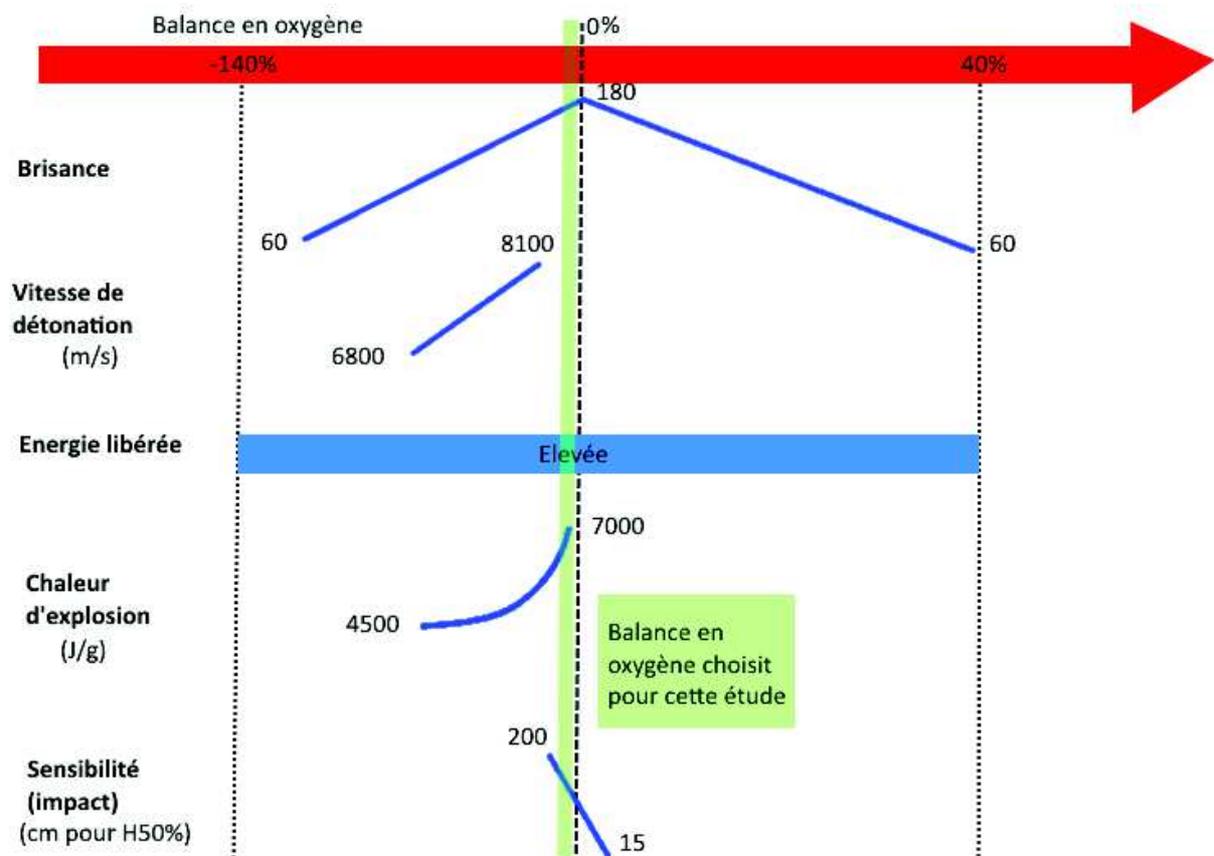


Figure 1. 2 : Schéma représentatif de l'évolution des caractéristiques, suivant les valeurs données dans la littérature, des matériaux énergétiques en fonction de la balance en oxygène

L'importance de la balance en oxygène est donc mise en avant, avec les différentes études présentées dans cette partie. Ces études mettent en évidence, pour un matériau énergétique, le lien entre sa BO et sa vitesse de détonation, sa brisance, sa sensibilité à l'impact, sa chaleur de décomposition et la chaleur qu'il peut libérer. A ce jour, seul un composé avec une balance en oxygène optimisée à 0% a été synthétisé. Celui-ci, bien que possédant une vitesse de détonation élevée, n'a cependant pas la phase cristallographique la plus énergétique déterminée par des approches théoriques. Bien que de nombreux composés aient été étudiés par la théorie de la fonctionnelle de la densité, leur cristallisation s'avère difficile et souvent coûteuse. Or, le mélange physique de deux composés constituant l'Amatol (NA/TNT), pour une BO de 1%, améliore la chaleur d'explosion de l'explosif. Cette dernière approche, semble une voie prometteuse à l'amélioration des explosifs en terme de coût et de facilité de mise en œuvre. D'autant plus, comme présenté dans la suite de ce chapitre, qu'avec l'apparition des nanomatériaux énergétiques, il est désormais possible d'envisager des mélanges homogènes à très faible échelle spatiale.

### 3. Classes de matériaux énergétiques

Les matériaux énergétiques sont principalement caractérisés par leur mode de décomposition, leur balance en oxygène, et leurs sensibilités. Suivant leur finalité, ils peuvent être divisés en plusieurs classes. Il n'est pas rare de cette manière, qu'un même composé appartienne à plusieurs classes suivant son utilisation finale.

#### 3.1. Poudres propulsives et propergols

Les poudres propulsives sont des combustibles, contenant l'oxygène nécessaire à leur auto-combustion. Ces composés, une fois allumés par une flamme ou une étincelle, brûlent et génèrent des gaz de manière contrôlée. Ils sont utilisés pour la propulsion de munitions, de missiles ainsi que de lanceurs spatiaux. L'efficacité des poudres propulsives est souvent quantifiée par leur impulsion spécifique et leur vitesse de combustion. L'impulsion spécifique ( $I_{sp}$ ) est exprimée comme une durée pendant laquelle 1 kg de matière produit une poussée définie. La poudre propulsive la plus connue est la poudre noire, qui produit beaucoup de résidus et de fumée lorsqu'elle réagit. Pour pallier cet inconvénient, des poudres sans fumée ont été développées :

- La poudre simple base pour les calibres de petite et moyenne taille, est constituée à 90% de nitrocellulose, gélifiée avec un plastifiant tel que le phtalate de dibutyle et stabilisée par la diphénylamine ;
- La poudre double base est constituée de nitrocellulose et de nitroglycérine en plus des additifs et stabilisants habituels. Elle produit une flamme avec une température élevée induisant une forte érosion du canon ;
- La poudre triple base, consiste à ajouter de la nitroguanidine (jusqu'à 50%-55%)<sup>1</sup> à la nitrocellulose et la nitroglycérine. Elle fournit une énergie comprise entre celles de la simple base et de la double base, en produisant moins de chaleur que cette dernière. La poudre triple base est donc plus adaptée au chargement de gros calibres.

#### 3.2. Compositions pyrotechniques

Les compositions pyrotechniques regroupent les mélanges d'oxydants et de réducteurs avec des liants. Elles sont utilisées pour des effets bien particuliers comme la production de chaleur, de bruit, de lumière ou encore de fumée à des fins d'initiateur pyrotechnique, de munition incendiaire, de fusée éclairante, de traceur, de leurre, et également pour le signalement. Les thermites sont un exemple de

## Chapitre I.

matériaux composites. Elles sont composées d'un oxyde et d'un réducteur métalliques. Leur réaction de décomposition peut s'écrire :



avec  $MOx$  l'oxydant,  $M'$  le réducteur et  $\Delta H$  la chaleur libérée. Les compositions pyrotechniques sont caractérisées par un régime de déflagration. Un matériau composite peut également être un mélange de deux explosifs (pentolite : PETN/TNT), avec ou sans ajout d'oxydant ou de réducteur (dynamite, Nobel) ou encore un mélange d'un oxydant et d'un réducteur (ANFO, nitrate d'ammonium avec du fuel). L'exemple le plus connu et le plus ancien est, sans conteste, la poudre noire, constituée de charbon, de soufre et de nitrate de potassium (salpêtre). Les proportions de chaque composant entrant dans sa composition influencent son utilisation finale, ainsi que le conditionnement (confinement, densité de chargement, granulométrie) c'est pour cette raison que la poudre noire a déjà été citée comme exemple dans les poudres propulsives. Un autre exemple de cette classe de matériaux est la dynamite.

### 3.3. Explosifs

Les explosifs sont caractérisés par leur capacité à détoner. Leur initiation s'effectue par la formation de points chauds. Ces derniers sont liés à des défauts du réseau cristallin, comme du vide, ou une occupation interstitielle, voire des dislocations. Ce sont donc de petites régions du réseau cristallin dans lesquelles l'énergie introduite par les stimuli extérieurs (choc, chaleur, impact, friction,...) provoque l'initiation de la détonation. Cette classe de matériaux énergétiques est divisée en deux, suivant les sensibilités et les performances observées : les explosifs primaires et les explosifs secondaires.

#### 3.3.1. Explosifs primaires

Les explosifs primaires sont plus sensibles et libèrent moins d'énergie que les explosifs secondaires. Leurs seuils de sensibilité sont inférieurs à ceux de la pentrite (tableau I. 1), qui est considéré comme l'explosif secondaire le plus sensible. Ils sont plus dangereux à manipuler étant donné qu'un choc, une étincelle ou une friction de faible intensité peuvent les faire réagir. Ils sont donc utilisés en petite quantité (<1g). Dans une chaîne pyrotechnique, les explosifs primaires vont servir à initier les explosifs secondaires. Ils sont caractérisés par une distance de transition de la déflagration à la détonation relativement courte, afin de limiter la taille des détonateurs. Actuellement, l'utilisation de l'azoture de plomb est très fréquente dans les détonateurs. Avec les normes environnementales européennes REACH qui visent à réduire, et à interdire l'utilisation de composés dangereux pour l'Homme et

l'environnement, les métaux lourds, tels que le plomb, sont voués à disparaître. Le plomb est classé comme toxique pour la reproduction (catégorie 1A)<sup>2</sup>. De nombreuses recherches sont menées afin de trouver un remplaçant à l'azoture de plomb. Une solution envisagée est l'utilisation de nanothermites. Glavier *et al.*<sup>3</sup> montrent qu'un système à base d'Al/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nanothermite) peut initier une charge de RDX pour propulser une pièce métallique afin d'initier par l'impact une charge explosive. Une étude menée par Comet *et al.*<sup>4</sup> met en avant un mélange de nanothermite Al/WO<sub>3</sub> ou Al/Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> avec du RDX nanométrique permettant d'initier en détonation une charge de pentrite (PETN). Les auteurs soulignent que les performances obtenues sont supérieures à celles de l'azoture de plomb, tout en étant moins dangereux d'un point de vue toxicité et sensibilité.

Tableau I. 1 : Seuils de sensibilités de la pentrite à l'impact et à la friction<sup>5</sup>

Impact	Friction
3 J	60 N

### 3.3.2. Explosifs secondaires

Les explosifs secondaires sont moins sensibles aux différents stimuli, mais libèrent une énergie bien plus importante que les explosifs primaires. De ce fait, les explosifs secondaires ne sont pas utilisés en l'état, mais ils sont mis en forme avec des plastifiants et/ou des liants, comme par exemple la formulation C4, qui est composée de 90% de RDX et de 10% de polyisobutylène (plastifiant). Les nitramines (R-N(NO<sub>2</sub>)-R'), tel que le RDX, le HMX et le CL-20 sont des représentants importants de cette famille.

#### 3.3.2.1. RDX

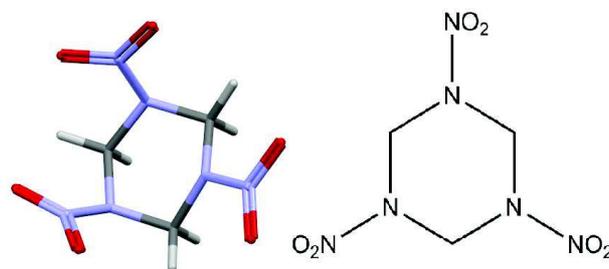


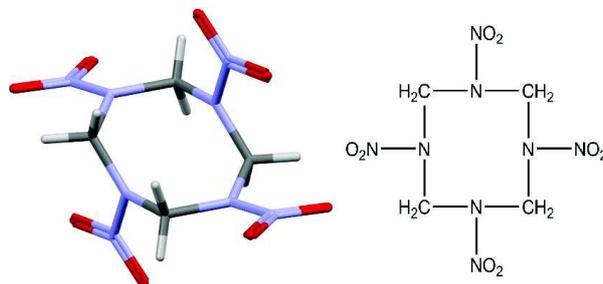
Figure I. 3 : Structure moléculaire du RDX

Le 1,3,5-trinitrohexahydro-1,3,5-triazine est aussi connu sous les dénominations cyclotriméthylènetrinitramine, cyclo-1,3,5-triméthylène-2,4,6-trinitramine,

## Chapitre I.

1,3,5-trinitro-hexahydro-s-triazine, hexahydro-1,3,5-trinitro-s-triazine, triméthylènenitramine, T4, cyclonite, hexogène, très souvent abrégé RDX. Cette abréviation pourrait avoir plusieurs significations, à savoir son premier nom de code de recherche, « Research Department eXplosives » ou « Royal Demolition eXplosive ». Le RDX, dont la structure moléculaire est présentée figure I. 3, offre de bonnes propriétés de brisance et fut largement utilisé depuis la Seconde Guerre Mondiale jusqu'à aujourd'hui dans la composition d'explosifs plastifiés tel que le C4 et le PBX. Il possède plusieurs structures cristallographiques. Sa balance en oxygène (BO) (définition section 4 de ce chapitre) est de -21,6%. La forme  $\alpha$ -RDX est la plus stable à pression atmosphérique avec une forme orthorhombique, mais il existe une forme  $\gamma$ -RDX lorsque la pression augmente à 3,8 GPa entre la température ambiante et 225°C<sup>6</sup>. Au-delà de cette température, apparaît la forme  $\beta$ -RDX pour une pression comprise entre 2,5 et 7 GPa<sup>7</sup>. Lorsque la pression et/ou la température diminue(nt), la forme  $\alpha$ -RDX apparaît de manière spontanée<sup>8</sup>. Il existe une forme  $\epsilon$ -RDX à pression ambiante pour des températures négatives comprises entre -123°C à -53°C<sup>9</sup>. Une dernière forme cristallographique existe, le  $\delta$ -RDX, mais à l'heure actuelle peu de données ont été communiquées à son sujet<sup>10</sup>.

### 3.3.2.2. HMX



Le 1,3,5,7-tétranitro-1,3,5,7-tétrazocine, également nommé 1,3,5,7-tétranitro-1,3,5,7-tétrazacyclo-octane, cyclotétraméthylène-tétranitramine, octogène, homocyclonite ou plus fréquemment HMX (pour *High Melting explosive*), possède 4 formes cristallines connues. La forme  $\beta$ -HMX (figure I. 4) est la plus stable, la plus dense (1,96 g/cm<sup>3</sup>), avec la vitesse de détonation la plus élevée (9100 m.s<sup>-1</sup> pour une masse volumique de 1,9 g/cm<sup>3</sup>) et est également la moins sensible à l'impact. Le HMX, comme le RDX, peut libérer une grande quantité de gaz lors de sa décomposition (900 L/kg), avec une impulsion spécifique importante. De plus, les produits de sa réaction sont non-toxiques, sans fumée et non corrosifs. Il est donc très utilisé dans la formulation de poudres propulsives. Ce composé a une balance en oxygène de -21,6% et une énergie de formation de 104,8 kJ/mol.

## 3.3.2.3. CL-20

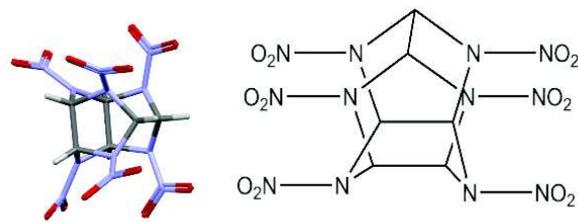


Figure I. 5 : Structure moléculaire du CL-20

L'hexanitrohexaazaisowurtzitane, que l'on trouve également sous le nom de 2,4,6,8,10,12-(hexanitro-hexaaza)-tetracyclododecane, HNIW ou CL-20 (figure I. 5) a été découvert en 1986 par Arnold Nielsen en Californie à China Lake, d'où son nom. Contrairement au RDX et au HMX, dont la molécule est cyclique, la molécule de CL-20 a une structure sous forme de cage. Etant donné que pour une molécule organique l'énergie qu'elle peut libérer dépend de la différence entre l'enthalpie de formation de ses produits de combustion et l'enthalpie de formation de la molécule, cette structure en cage possède une enthalpie de formation plus élevée que des molécules linéaires lui permettant ainsi de libérer plus d'énergie lors de sa décomposition. Cette particularité rend le CL-20 très intéressant pour la formulation de compositions énergétiques (PBX ou propergols). De plus, sa balance en oxygène est plus élevée avec une valeur de -11%.

Les différentes propriétés caractéristiques des explosifs secondaires, présentés dans cette partie, sont résumées dans le tableau 2.

Tableau I. 2 : Résumé des propriétés du RDX, du HMX et du CL-20<sup>5</sup>

Explosif secondaire	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Balance en oxygène (%)	Vitesse de détonation maximale théorique (km.s <sup>-1</sup> ) *
RDX (α)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	222,1	1,82	-21,6	8,7
HMX (β)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	296,2	1,96	-21,6	9,1
CL-20 (ε)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	438,2	2,04	-11,0	9,6

\* méthode approchée de Kamlet-Jacobs

### 3.3.3. Oxydants

Les oxydants sont riches en oxygène et présentent donc une balance en oxygène positive (voir la section 4 de ce chapitre). Dans la littérature, ils peuvent être désignés comme des explosifs tertiaires en raison de leurs très faibles sensibilités au choc. De ce fait ils nécessitent un explosif secondaire initié par un explosif primaire, pour entrer en détonation. Le transfert de l'onde de choc au sein du matériau est alors difficile en raison d'un diamètre critique de détonation élevé (>20mm<sup>11</sup>). Les oxydants les plus connus sont le Perchlorate d'Ammonium (PA), le Nitrate d'Ammonium (NA), l'Hydrazinium NitroFormate (HNF) et le Dinitroamidure d'Ammonium (DNA).

#### 3.3.3.1. Perchlorate d'Ammonium

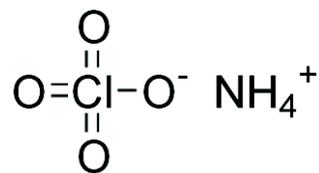


Figure I. 6 : Structure moléculaire du perchlorate d'ammonium

Dans l'industrie aérospatiale, le perchlorate d'ammonium (figure I. 6) est le plus utilisé en raison de ses bonnes performances, de sa BO élevée (34%) et de son faible coût de mise en œuvre. En revanche, il présente un inconvénient majeur : il produit de l'acide chlorhydrique lors de sa décomposition. Il est identifié comme nocif pour la santé et l'environnement, car il pollue les sols et les eaux, dégrade la couche d'ozone et peut provoquer des dysfonctionnements de la thyroïde. Actuellement, une composition à base de polybutadiène comme liant, de perchlorate d'ammonium comme oxydant, et de 12% voire 16% de poudre d'aluminium, est très utilisée pour la propulsion aérospatiale. Cette composition fut employée dans les lanceurs de la fusée Ariane 5<sup>12</sup>. Lors d'un lancement de fusée de ce type, 100 tonnes d'acide chlorhydrique sont ainsi synthétisées et dispersées dans la nature<sup>13</sup>. Il est donc envisagé depuis plusieurs années de trouver un remplaçant au perchlorate d'ammonium dans la formulation de propergols.

### 3.3.3.2. Nitrate d'Ammonium

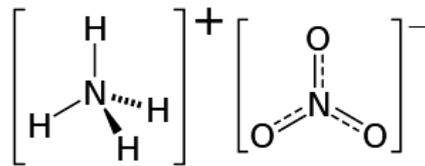


Figure I. 7 : Structure moléculaire du nitrate d'ammonium

Le nitrate d'ammonium, dont la structure moléculaire est donnée figure I. 7, est un oxydant non chloré, mais qui possède une BO relativement faible (20%) et une hygroscopicité importante. Il est beaucoup utilisé dans les fertilisants, son coût de production est faible contrairement aux autres oxydants. En plus d'une transition de phase possible à température ambiante, impactant sur les propriétés intrinsèques du composé, son utilisation ne permet pas d'obtenir des performances suffisantes en termes d'impulsion spécifique, pouvant rivaliser avec celles du PA<sup>14</sup> (222 s pour 85% NA avec une résine, contre 244 s pour PA dans la même proportion).

### 3.3.3.3. Nitroformate d'hydrazinium

Le nitroformate d'hydrazinium (HNF pour « *Hydrazinium NitroFormate* ») est un oxydant découvert en 1951 et est étudié depuis 1980 pour remplacer le PA. Il possède une BO de 13%<sup>1</sup>. Malgré le fait qu'il ne libère pas d'acide, il n'est pas considéré comme totalement écologique car il est synthétisé à partir d'hydrazine, un composé cancérigène et toxique. De plus, sa synthèse avec le nitroforme est une étape dangereuse. Le HNF est incompatible avec certains liants habituels tels que le PBHT (polybutadiène hydroxytélechélique) et les isocyanates en raison de l'attaque de leur double liaison, conduisant à la détérioration des propriétés mécaniques de la poudre propulsive. En revanche, dans une composition avec du PAG (PolyAzoture de Glycidyle), il permet d'obtenir des performances équivalentes voire supérieures à celles du mélange PA/Al/PBHT. Le PAG est cependant un liant énergétique coûteux, ce qui limite son utilisation.

### 3.3.3.4. Dinitroamide d'ammonium

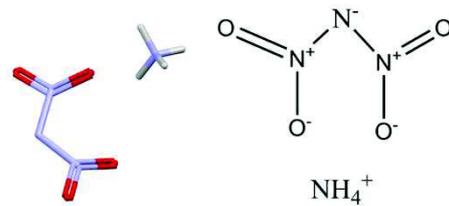


Figure I. 8 : Structure moléculaire du dinitroamide d'ammonium

Le DiNitroamide d'Ammonium (DNA), également appelé ADN pour *Ammonium DiNitramide* en anglais, de formule chimique  $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$  (figure I. 8), est un oxydant très prometteur pour remplacer le Nitrate d'Ammonium (NA) et le Perchlorate d'Ammonium (PA) dans les formulations de poudres propulsives et de propergols. Le DNA est également utile pour la composition d'explosifs sous-marins, son mélange avec des particules d'aluminium permet la génération d'une bulle de gaz de forte énergie. Il produit moins de fumées lors de sa décomposition et est moins dangereux pour l'environnement que les propergols à base de perchlorate d'ammonium. Ces raisons ont suscité un fort intérêt ces dernières années autour de sa mise en œuvre effective. Le DNA pur est formé de cristaux limitant son efficacité et sa stabilité thermique. Pour pallier à ces inconvénients, la mise en forme sphérique du DNA suivant différents procédés, a été le sujet de plusieurs recherches<sup>15-17</sup> tout comme son enrobage par un stabilisant<sup>18</sup>.

Le DNA est présent sous les deux formes polymorphiques,  $\alpha$  et  $\beta$ . La plus commune est l' $\alpha$ -DNA, obtenue sous une pression inférieure à  $2 \times 10^4$  atm, sous forme d'une structure stable monoclinique du cristal, tandis qu'au-delà des  $2 \times 10^4$  atm, apparaît la forme  $\beta$ -ADN<sup>19</sup>. Les différentes études montrent que le DNA a un point de fusion de  $92^\circ\text{C}$ , une enthalpie de formation à  $25^\circ\text{C}$  de  $-256,6$  kcal/kg et une masse volumique de  $1,8$  g/cm<sup>3</sup>.

L'étude de Lan *et al.*<sup>20</sup> montre que les solvants peuvent influencer la morphologie du cristal de DNA. Alors qu'avec l'acétone, le propanol, le DMSO (DyMéthylSulfOxyde) et l'éthanol, on obtient des cristaux laminaires, l'utilisation d'isopropanol/NaF lors de la recristallisation, permet l'obtention d'une morphologie de type polyèdre. Les cristaux laminaires sont obtenus par la croissance préférentielle suivant deux dimensions, contrairement aux cristaux polyédriques dont la croissance a lieu dans les trois dimensions.

Les principales caractéristiques des oxydants, présentés en amont, sont recensées dans le tableau I. 3.

Tableau I. 3 : Résumé des propriétés du perchlorate d'ammonium, du nitrate d'ammonium, du nitroformate d'hydrazinium et du dinitroamide d'ammonium<sup>5,21</sup>

Oxydant	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Balance en oxygène (%)
PA	H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub> Cl	117,5	1,95	34,0
NA	H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80,0	1,72	20,0
HNF	CH <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub>	183,2	1,91	13,0
DNA	H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	124,1	1,81	25,8

## 4. Méthodes de désensibilisation et d'augmentation de la réactivité des explosifs secondaires

Actuellement, il existe des explosifs secondaires présentant de bonnes performances (vitesse de détonation élevée) mais dont l'usage est limité pour des raisons de sensibilité ou de coût de production. C'est notamment le cas du CL-20 qui, sous sa forme beta, présente une masse volumique de 2 g/cm<sup>3</sup> et une vitesse de détonation proche de 9100 m.s<sup>-1</sup>. C'est également le cas de l'octanitrocubane (ONC) qui présente de très bonnes performances dues à sa balance en oxygène de 0%, mais dont le coût de production est actuellement encore trop élevé pour envisager une utilisation courante. Certaines recherches ont pour objectif la synthèse de nouvelles molécules d'explosif, afin d'augmenter la teneur en oxygène ou encore d'ajouter des groupements azotés<sup>32,33</sup>. D'autres investigations se concentrent sur les matériaux existants en modifiant leur forme, leur taille de particules, ou en les combinant à d'autres matériaux de façon plus ou moins intime (co-cristallisation et matériaux composites). De manière générale, améliorer les explosifs secondaires, peut se traduire par le souci d'augmenter leurs performances énergétiques (vitesse de détonation plus élevée, diamètre critique de détonation réduit, etc...) et de diminuer leur sensibilité (à l'impact, à la friction, à la décharge électrostatique, à la chaleur, etc...). Plusieurs méthodes d'amélioration, telles que la réduction des tailles de particules, la co-cristallisation, ou encore la fabrication de matériaux composites, peuvent être envisagées. Les procédés utilisés sont généralement les mêmes dans les trois cas. De nombreux travaux ont montré que la réduction de la taille des particules induit des changements de réactivité et de comportement des matériaux énergétiques<sup>34,35</sup>. On distingue pour cela deux approches différentes (figure 9) :

## Chapitre I.

- L'approche Top-down (descendante) : cette méthode consiste à réduire la taille d'un matériau massif de départ par des actions physiques, mécaniques (broyage, frittage), afin d'obtenir des particules plus fines.
- L'approche Bottom-up (ascendante) : dans cette approche, les germes se forment puis grandissent pour donner les particules, comme par exemple lors de la cristallisation en solution.

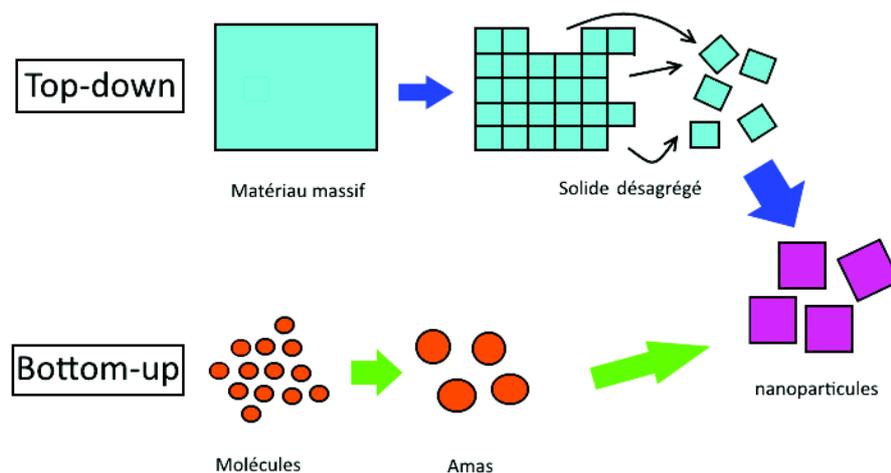


Figure I. 9 : Schéma des approches top-down et bottom-up

Le top-down est une approche physique qui concerne les techniques d'ablation laser, de lithographie, ou de broyage par exemple. Ces techniques permettent souvent de produire en grande quantité mais avec un mauvais contrôle de la taille et de la pureté. De manière générale, l'approche bottom-up permet de mieux contrôler la qualité des particules obtenues. Les techniques concernées étaient pour l'instant, par exemple, la pyrolyse, la synthèse hydrothermale, la microémulsion et le sol-gel.

### 4.1. Réduction et contrôle de la taille des particules d'explosifs secondaires

La réduction de la taille des particules à l'échelle submicrométrique voire nanométrique, a été étudiée par de nombreux chercheurs dans des domaines variés (domaines pharmaceutique, alimentaire, énergétique)<sup>36-39</sup>. Il existe actuellement de nombreux procédés utilisés dans ce but, tels que les procédés de précipitation par voie sol-gel, par fluide supercritique, par séchage par pulvérisation/lyophilisation, par broyage ou par dépôt physique en phase vapeur. Cependant, seuls quelques-uns de ces procédés ont réellement fait l'objet d'une commercialisation.

## 4.1.1. Influence de la réduction de taille de particule sur leurs propriétés

Il est établi maintenant que la réduction de taille d'un matériau va changer ses propriétés physico-chimiques<sup>40</sup>. En ce qui concerne les matériaux énergétiques, nous allons voir que les sensibilités (à la friction, à l'impact, à la décharge électrostatique, à la chaleur, etc...) peuvent varier, ainsi que leur réactivité (propagation du front de flamme, diamètre critique de détonation). Pour des raisons de sécurité, il est important de connaître les seuils de tolérance de chaque matériau aux différents types de stimuli.

### 4.1.1.1. Sensibilité à l'impact

On remarque une tendance générale de désensibilisation des explosifs lorsque la taille des particules diminue. En effet, dans le cas du RDX par exemple, Stepanov<sup>41</sup>, Radacsi<sup>42</sup> et Risse<sup>43</sup> remarquent que le passage de la taille micrométrique à la taille nanométrique induit une augmentation du seuil de sensibilité à l'impact. Le même constat est fait, dans le tableau I. 5, pour le CL-20<sup>44,45</sup>, le HMX<sup>46</sup>, le NTO<sup>47</sup> et le HNS<sup>48</sup>. Le fait de réduire aussi considérablement la taille des pores permet d'augmenter la température et la pression d'initiation des points chauds, conduisant à une désensibilisation à l'impact. Stepanov *et al.*<sup>41</sup> ont cristallisé du RDX avec une taille moyenne de 500 nm par RESS (*Rapid Expansion of Supercritical Solution*). La sensibilité du produit obtenu est moins importante que pour le RDX de taille micrométrique (tableau I. 4). Cependant, ils notent également que le RDX avec une taille de 200 nm, obtenu suivant le même procédé, a une sensibilité à l'impact plus importante que celle du produit ayant une taille de particules de 500 nm. De cette observation, les auteurs suggèrent qu'au-delà d'une certaine taille de cristaux, le RDX redevient plus sensible à l'impact, un nouveau phénomène de réaction d'initiation, intervient.

Tableau I. 4 : Sensibilité du RDX suivant la taille des particules, Stepanov et al.<sup>41</sup>

	RDX		
<b>Diamètre (µm)</b>	0,2	0,5	4
<b>Impact H<sub>50%</sub> (cm) pour 2,5 kg</b>	57	73	32

Habituellement, il est admis que l'initiation des explosifs, sous forme de cristaux, intervient par la formation de points chauds qui accumulent de l'énergie au sein du matériau suite à un stimulus. Pour

## Chapitre I.

le RDX avec une taille de particule diminuant jusqu'à 500 nm, la réduction de sensibilité est liée à la réduction du volume de vide présent. En revanche, lorsque la taille des cristaux de RDX décroît en dessous de 500 nm, le matériau devient homogène, la réactivité augmente du fait de l'importance de la surface spécifique du matériau.

Tableau I. 5 : Sensibilité d'explosifs à l'impact

Explosif	CL-20 <sup>44</sup>		HMX <sup>49</sup>		NTO <sup>47</sup>		HNS <sup>48</sup>	
	micro	nano	micro	nano	micro	nano	micro	nano
Impact H <sub>50%</sub> (cm)	25 <sup>b</sup>	55 <sup>b</sup>	32,6 <sup>b</sup>	>79,4 <sup>b</sup>	26,2 <sup>a</sup>	35,5 <sup>a</sup>	19,3 <sup>c</sup>	24,7 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>2,5 kg ; <sup>b</sup>2,0 kg ; <sup>c</sup>5,0 kg

### 4.1.1.2. Sensibilité à la friction

De même que pour l'impact, on note une désensibilisation à la friction lors de la réduction de la taille des particules. Par électronébuleuseur, Radacsi *et al.*<sup>42</sup> ont obtenu du  $\beta$ -HMX avec une taille de particule comprise entre 200 et 500 nm. Le seuil de sensibilité à la friction est mesuré à 252 N et > 360 N pour le micro et le nano-HMX respectivement. Le même comportement a été observé pour du CL-20<sup>44</sup> et du RDX<sup>43,50</sup> entre autre, comme le montre le tableau I. 6.

Tableau I. 6 : Sensibilité d'explosifs à la friction

Explosif	RDX <sup>42</sup>		CL-20 <sup>44</sup>		HMX <sup>42</sup>	
	micro	nano	micro	nano	micro	nano
Friction (N)	144	>360	6,4	Pas de réaction	252	>360

### 4.1.1.3. Sensibilité à la décharge électrostatique (DES)

La sensibilité à la décharge électrostatique d'un explosif est un paramètre très important à connaître car un corps humain est capable d'emmagasiner jusqu'à 150 mJ et de restituer cette énergie sous forme d'une décharge électrostatique. Cette valeur correspond à une capacité du corps humain de

200 pF pour une tension de 40 kV. En pratique, le corps humain libère en moyenne une énergie de 11 mJ, car la capacité moyenne est de 150 pF et la tension libérée emmagasinée est de 12 kV<sup>51</sup>. Il est donc essentiel de savoir si un produit est susceptible d'être initié lorsque l'opérateur n'a pas évacué ses charges électriques. Lors de l'étude des sensibilités du RDX<sup>43,50</sup>, du CL-20<sup>52</sup>, et du HMX<sup>53</sup>, recensées dans le tableau I. 7, il apparaît que la réduction de taille induit une nouvelle fois l'augmentation du seuil de sensibilité. Huang *et al.*<sup>54</sup>, lors de la cristallisation de FOX-7 par atomisation lyophilisée, ont cependant noté une augmentation de la sensibilité à la décharge électrostatique. Ils mesurent, pour le FOX-7 submicrométrique (200 à 800 nm), un seuil à 2,65 J au lieu de 4,11 J pour le produit micrométrique. Les auteurs expliquent que le FOX-7 submicrométrique, de par son énergie de surface plus importante, est plus sensible à la décharge électrostatique.

Tableau I. 7 : Sensibilité d'explosifs à la décharge électrostatique

Explosif	RDX <sup>43</sup>		CL-20 <sup>44</sup>		HMX <sup>53</sup>		FOX-7 <sup>54</sup>	
	micro	nano	micro	nano	Micro	nano	micro	Nano
Décharge électrostatique (J)	0,119	0,359	45	60	0,28	0,374	4,11	2,65

#### 4.1.1.4. Influence sur la réactivité

Lors de l'étude de composites à base d'HMX et de RDX par Liu *et al.*<sup>55</sup>, il apparaît que la vitesse de détonation (vitesse moyenne sur 5 tests) augmente avec la réduction de la taille des particules d'explosifs. Ces augmentations sont respectivement de 130 et 140 m.s<sup>-1</sup> dans le cas du RDX et du HMX pour des tailles de particules variant d'une centaine de microns (86 µm pour le RDX et 120 µm pour le HMX) à 160 nm dans les deux cas. Dans une composition de nitrate d'ammonium, RDX et aluminium, Pivkina *et al.*<sup>56</sup> montrent que l'utilisation de nanopoudres permet de doubler la vitesse de combustion. Pour une pression de 100 atm, la vitesse de combustion passe de 15 mm.s<sup>-1</sup> pour des particules de RDX avec un diamètre moyen de 50 µm à 30 mm.s<sup>-1</sup> pour un diamètre moyen de 50 nm. La différence de vitesse de combustion entre les deux échantillons augmente avec la pression, pour une pression de 70 atm, l'écart de vitesse entre les deux échantillons est de 5 mm.s<sup>-1</sup>. Cependant, dans un matériau composite tel que le HMX/Al<sup>57</sup>, le fait de varier la taille des particules du HMX (entre 50 nm et 1,6 µm) n'affecte pas la vitesse de combustion. En revanche, la réduction de la taille des agrégats induite par la présence de HMX plus fin, permet d'augmenter l'impulsion spécifique. L'utilisation de particules

## Chapitre I.

d'aluminium plus fines (180 nm) permet de multiplier par 2,5 la vitesse de combustion. Ce résultat peut s'expliquer par l'apparition de la phase  $\alpha$  du HMX lors de sa nano-structuration. En 2015, Comet *et al.*<sup>4</sup>, en mélangeant des nanothermites (Al/WO<sub>3</sub> ou Al/Bi<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) et du RDX submicrométrique élaboré par le procédé SFE, ont obtenu un nanocomposite moins sensible qu'un explosif primaire, mais plus performant. La vitesse du front de flamme de ce composite, appelé « NSTEX » pour *NanoStructured Thermite and Explosive* peut être ajustée jusqu'à atteindre 3,5 km.s<sup>-1</sup>. Du fait de sa faible distance de transition de la déflagration à la détonation (< 2 cm) et du peu de matière nécessaire pour initier en détonation de la pentrite, ce matériau composite présente un grand intérêt pour remplacer les habituels explosifs primaires dans les détonateurs. Mil'chenko *et al.*<sup>58</sup> montrent que la nano-structuration de PETN permet de diminuer l'épaisseur critique de détonation du matériau, augmentant la probabilité d'obtenir la vitesse de détonation maximale pour une épaisseur de matériau donnée.

### 4.1.2. Procédés de réduction et de contrôle de la taille des particules d'explosifs secondaires

#### 4.1.2.1. Broyage

Le broyage consiste à réduire de manière mécanique la taille des grains d'un matériau. Le matériau et des billes sont placés dans une chambre en rotation. Cette rotation, avec une vitesse qui peut être modifiée suivant les besoins, permet la mise en mouvement des billes qui vont venir heurter le matériau. Les billes effectuent une action mécanique sur la matière avec une énergie dépendant de leur masse, de leur taille, et de la vitesse de rotation de la chambre. Le broyage est une technique discontinue, de ce fait chaque lot n'est pas systématiquement identique à un autre. Redner *et al.*<sup>59</sup> ont utilisé cette technique avec des suspensions de RDX dans de l'eau, de l'iso-butanol utilisé comme tensioactif et dispersant, afin de garder l'explosif en suspension et d'éviter l'agglomération. Le chargement de solide (20 g de RDX) représente 10% en masse du mélange. Ils ont ainsi obtenu du RDX avec une taille moyenne de particules de 310 nm après 60 min de broyage, présentant une sensibilité à l'impact moins importante que le matériau d'origine, pour un rendement de 25%. De la même manière, Wang *et al.*<sup>49</sup> ont désensibilisé du HMX (à l'impact, à la friction et au choc) en produisant des nanoparticules (<100 nm).

Si le procédé de broyage semble être une technique intéressante pour l'élaboration de nanoparticules, il présente toutefois des inconvénients comme le souligne Patel *et al.*<sup>60</sup>. En effet, durant la caractérisation du CL-20 (diamètre moyen de 300 nm) obtenu par ce procédé, il apparaît que le produit

est dénaturé avec l'apparition de la forme hydratée du composé. La présence d'alcool polyvinylique (PVOH) et d'isobutanol peut expliquer ce changement de phase. Toutefois, le CL-20 et le RDX (diamètre moyen = 400 nm) obtenus, présentent tous les deux une meilleure tenue mécanique à la pression. En 2014, la formation de fines particules a été réalisée avec un broyeur bi-directionnel par Liu *et al.*<sup>55</sup> pour le CL-20, le RDX et le HMX, avec des tailles pouvant atteindre 160 nm. Pour des lots de 500 à 1000 g, les auteurs donnent un rendement de 97% pour une durée de broyage entre 4 et 6 h.

La méthode de broyage nécessite de travailler dans des conditions humides pour des raisons de sécurité, car l'énergie apportée est élevée. La phase liquide ajoutée, ainsi que les billes utilisées pour le broyage (en zircone ou alumine généralement) peuvent polluer le produit récupéré, voire influencer sa structure cristallographique<sup>61</sup>. Outre l'aspect discontinu du procédé de broyage, cette technique permet une productivité limitée (jusqu'à 1kg) par le chargement permis dans l'enceinte de broyage.

#### 4.1.2.2. Procédé de re-précipitation solvant/anti-solvant

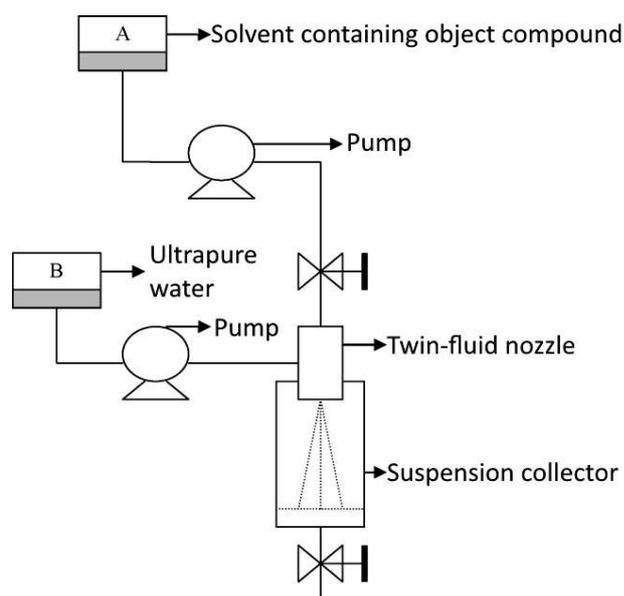


Figure I. 10 : Schéma du procédé de précipitation solvant/anti-solvant utilisé par Wang et al.<sup>48</sup>

Le procédé de re-cristallisation solvant/anti-solvant est relativement simple à mettre en place, comme le montre la figure I. 10. De ce fait, il présente une approche intéressante pour la nanocristallisation de matériaux énergétiques comme le montre l'équipe de Zhang<sup>62</sup>. Le produit dissout dans un solvant est ensuite ajouté à un anti-solvant afin de le précipiter. Le HMX dissout dans l'acétone est déposé dans un anti-solvant organique à température ambiante et sous agitation. Les auteurs obtiennent ainsi

## Chapitre I.

du HMX sous les formes gamma et beta avec une taille de particule moyenne de 50 nm. Nalwa *et al.*<sup>63</sup> furent les premiers en 1993 à utiliser cette technique pour la nanocristallisation de composés organiques dissous dans de l'éthanol et précipités dans de l'eau. Un explosif secondaire, le TATB (triaminotrinitrobenzene) sphérique, a été cristallisé avec une taille de de particule de 30 à 50 nm par Yang *et al.*<sup>64</sup>. Dans cette étude, l'explosif est dissout dans de l'acide nitrique puis précipité dans de l'eau froide en présence de tensioactif. Xu *et al.*<sup>65</sup> montrent qu'il est possible de cristalliser une forme particulière du CL-20 en fonction des solvants, des anti-solvants et de la température utilisés.

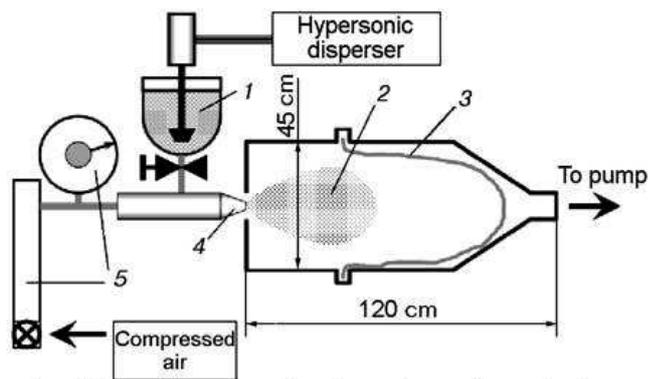
Le procédé solvant / anti-solvant assisté par buse, présente l'avantage d'augmenter le rendement et la productivité de la méthode classique, grâce à une nucléation plus rapide. Récemment, Zhang *et al.*<sup>66</sup> ont cristallisé du LLM-105 submicrométrique. De la même manière, Yang *et al.* ont nanocristallisé du TATB, dont la stabilité thermique a changé. La température de décomposition est de 230 °C contre 310°C pour le matériau initial<sup>64</sup>. Une nouvelle fois, les paramètres choisis influencent grandement la cristallisation comme le soulignent Bayat *et al.* lors de leurs travaux sur du HMX<sup>67</sup>. Wang *et al.*<sup>48</sup> ont mis au point un système avec une buse à travers laquelle le soluté et l'anti-solvant sont pulvérisés. Il est possible avec ce système d'obtenir du HNS avec une taille moyenne de 120 nm.

Bayat *et al.* ont également nanocristallisé du CL-20 par précipitation solvant / anti-solvant mais cette fois-ci assistée par ultrasons<sup>44</sup>. Pour pousser plus loin le concept, Wang *et al.* ont développé le procédé de cristallisation assistée par ultrasons et par pulvérisation (USAC, Ultrasound and Spray-Assisted Crystalization)<sup>45</sup>. Ce procédé a pour but de pulvériser à travers une buse, une solution saturée pour former un aérosol. Les gouttelettes sont projetées dans un anti-solvant se trouvant dans un bain à ultrasons. Toutefois, les résultats obtenus semblent moins intéressants pour un système plus complexe. En effet, les particules de CL-20 obtenues sont plus fines et moins agglomérées dans les travaux de Bayat, pour une pureté de cristaux équivalente.

La méthode de précipitation par solvant / anti-solvant permet d'obtenir des particules très fines (jusqu'à 50 nm) dans des conditions standard. Cependant, cette méthode n'est pas continue et ne permet pas une productivité importante à cause du temps de séchage.

### 4.1.2.3. Séchage par atomisation

Le séchage par atomisation est très utilisé dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique, biochimique et chimique. Cette technique consiste à obtenir une poudre à partir d'une solution. Pour cela, la solution est pulvérisée par atomisation, formant ainsi des gouttelettes dont le solvant va s'évaporer une fois en contact avec l'air chaud (figure I. 11). Ensuite, la poudre est généralement récupérée grâce à des cyclones.



1. tank with an Al suspension in a nitramine solution
2. spray-drying jet
3. fabric filter
4. atomizer
5. devices for controlling air flow

Figure I. 11 : Schéma d'un système du séchage par atomisation décrit par Zhigach et al.<sup>68</sup>

Ce procédé peut être adapté par de nombreuses manières comme par le choix de la buse, par le type de gaz utilisé pour l'atomisation (de l'air dans la plupart des cas, ou de l'azote lors d'utilisation de solvants organiques), ou encore par un système de double-buse avec l'une pulvérisant la solution et la seconde pulvérisant le gaz d'atomisation. De plus, dans tous les cas précédents, il est également possible d'ajuster la pression dans la buse. Dans la chambre d'atomisation, il existe des systèmes où le gaz utilisé pour sécher les gouttelettes est pulvérisé dans le même sens que celles-ci ou alors à contre-courant, pour refroidir plus vite, suivant la sensibilité à la chaleur du matériau.

Grâce à ce procédé, il est également possible de cristalliser des matériaux énergétiques. La cristallisation d'explosifs, avec un diamètre de particules d'environ  $1\ \mu\text{m}$ , a été obtenue par Zhigach *et al.*<sup>68</sup> à partir de solution d'acétone avec une concentration à 1% en masse d'explosif. Les auteurs ont constaté que la morphologie du RDX et du HMX peut varier entre des particules sphériques ou plates suivant les paramètres utilisés, alors que le CL-20 cristallise uniquement sous forme de particules plates. Cette différence est donnée par la concentration initiale de la solution qui est comparable à la concentration de saturation pour le HMX et le RDX, contrairement au cas du CL-20. Il est noté également que le HMX est récupéré sous sa forme  $\gamma$ , sans changement dans le temps.

Van der Heijden *et al.*<sup>69</sup> se sont concentrés sur la cristallisation du RDX et ont obtenu des particules avec un diamètre compris entre 400 nm et quelques microns. Ils soulignent que le RDX obtenu possède la même stabilité thermique que le RDX de départ, mais ils ne donnent aucun résultat sur les sensibilités du matériau.

A l'heure actuelle, malgré la grande polyvalence du séchage par atomisation et son rendement élevé, peu de composés énergétiques purs ont été cristallisés. De plus, les quelques exemples de la littérature montrent que les tailles obtenues sont submicrométriques.

### 4.1.2.4. Séchage par atomisation assistée par ultrasons

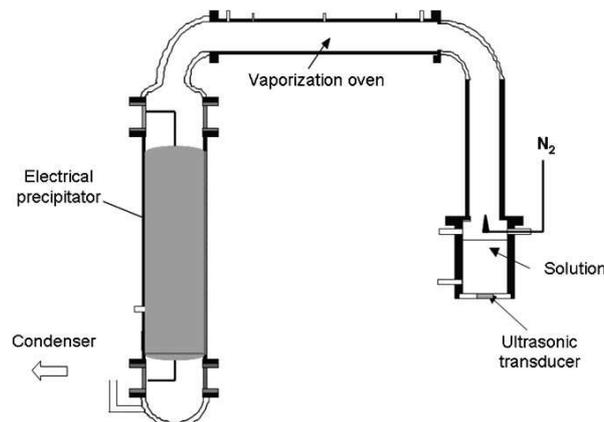


Figure I. 12 : Procédé de précipitation assisté par ultrasons et atomisation, Spitzer et al.<sup>70</sup>

Cette technique est présentée en détail par Bang et Suslick<sup>71</sup>. Ils présentent la large gamme de matériaux qu'il est possible de cristalliser jusqu'à des tailles nanométriques. Elle repose sur la sonication, par un transducteur piézoélectrique, d'une solution contenant le matériau afin de la nébuliser. L'aérosol ainsi formé est conduit par un gaz inerte dans un four. Ainsi, le solvant s'évapore, il y a formation de particules denses et fines. Un précipitateur électrique est utilisé pour récupérer le produit. La taille des gouttes est contrôlée par la fréquence de vibration du système piézoélectrique. Lors du séchage par atomisation assistée par ultrasons il est nécessaire de trouver une fréquence qui permet une génération de gouttes suffisamment élevée avec des diamètres relativement petits. La cristallisation de RDX a été entreprise par deux équipes. Spitzer *et al.*<sup>73</sup>, ont développé un procédé de précipitation assisté par ultrasons et atomisation, au sein du laboratoire NS3E (avant le développement du procédé d'évaporation flash de spray présenté plus tard), conduisant à l'obtention de RDX avec une taille de 100 nm. La température du four et la concentration sont des paramètres importants pouvant influencer la taille et la morphologie des particules, comme le souligne Kim *et al.*<sup>75</sup> Une température du four élevée (175°C) diminue la probabilité de fusion d'une goutte contenant un cristal avec un cristal déjà formé, ou avec une autre goutte contenant également un cristal. Les particules ainsi obtenues sont plus fines, le même phénomène est observé pour une concentration plus faible. Une autre équipe

de recherche a nanocristallisé du FOX-7 avec ce procédé, le diamètre moyen des particules obtenues est de 78 nm<sup>73</sup>. Le FOX-7 obtenu par cette méthode continue présente peu de défauts cristallins, expliquant une énergie libérée plus rapidement et en plus grande quantité lors de sa décomposition.

#### 4.1.2.5. Atomisation lyophilisée (SFD, spray freeze drying)

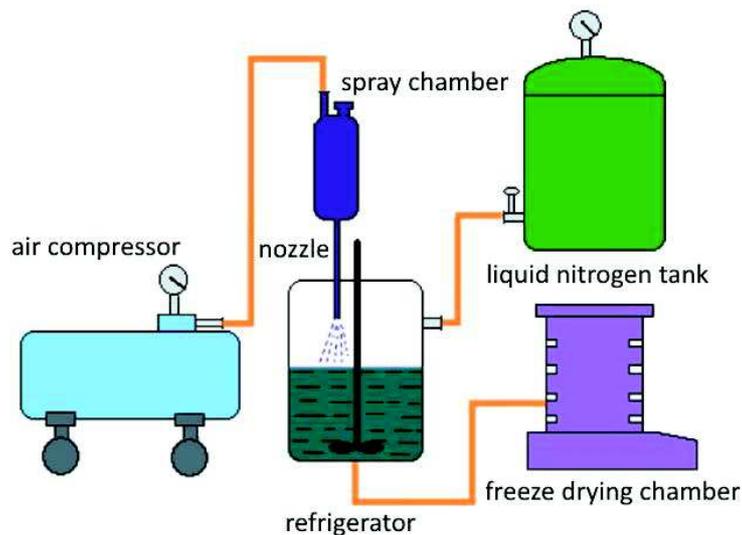


Figure I. 13 : Schéma du procédé d'atomisation lyophilisée donné par Huang et al.<sup>54</sup>

Dans ce procédé, la solution est pulvérisée dans un gaz froid puis dans un liquide cryogénique (figure I. 13). Habituellement, de l'azote liquide est utilisé. Les gouttelettes micrométriques, générées par l'atomisation, commencent à se refroidir dans le gaz puis se solidifient au contact du liquide cryogénique. Ces gouttelettes solides sont ensuite lyophilisées pour former des poudres. Ce procédé semble plus intéressant que le séchage par atomisation classique, pour la cristallisation de particules micrométriques, en termes de productivité et de qualité des cristaux obtenus<sup>74</sup>, grâce aux meilleures propriétés aérodynamiques de l'aérosol. La cristallisation peut être adaptée en ajustant la vitesse de refroidissement. Le solvant peut également influencer la cristallisation<sup>75</sup>, de même que la concentration du matériau dans la solution joue un rôle important<sup>54</sup>.

Il existe une variante de l'atomisation lyophilisée en phase liquide (SFL, *Spray Freezing into Liquid*), où la solution est directement pulvérisée dans le liquide cryogénique. En 2007, Yang *et al.*<sup>47</sup> ont nanocristallisé du NTO (5-Nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one) par cette voie avec une taille de particule comprise entre 70 et 90 nm. Cette technique discontinue est relativement coûteuse de par

l'utilisation de liquide cryogénique, de plus sa productivité est limitée par les temps de séchage et de traitement après cristallisation.

### 4.1.2.6. Electronébuliseur

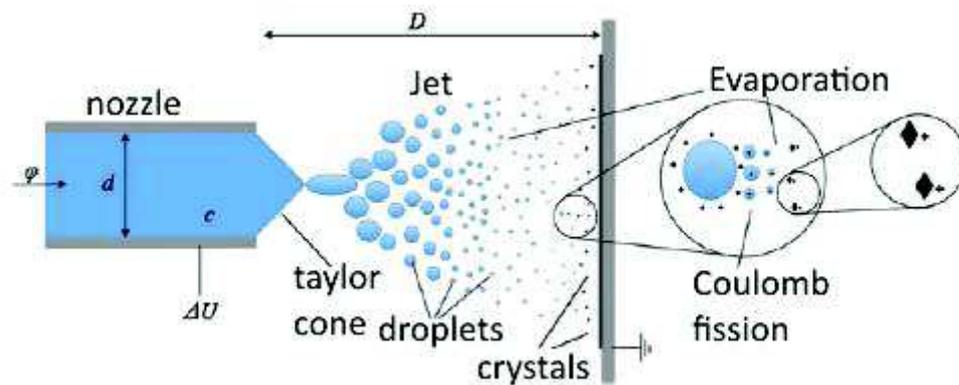


Figure I. 14 : Schéma de fonctionnement d'un électronébuliseur, Radacsi et al.<sup>76</sup>

L'électronébuliseur (*electospray* en anglais) fonctionne en pulvérisant à un débit donné, une solution à travers une buse sur une plaque (souvent en acier), comme illustré par la figure I. 14. Un champ électrique est créé entre la buse et la plaque métallique grâce à un générateur bipolaire de courant continu. La tension utilisée dépend de la solution, du débit d'atomisation et de la distance entre les deux électrodes. Ce procédé est utilisé pour la cristallisation de composés pharmaceutiques, permettant d'augmenter leur biodisponibilité grâce à la réduction de taille importante, comme le montrent les travaux de Radacsi *et al.*<sup>76</sup>. Les auteurs remarquent que la concentration de la solution influence la morphologie des particules. En effet, dans ce cas l'augmentation de la concentration d'acide niflumique dans la solution d'acétone conduit à une augmentation de la taille des particules avec apparition de formes d'aiguilles plutôt que de sphères. Une étude portant sur l'effet des différents paramètres du procédé, montre qu'un diamètre de buse plus important ainsi qu'une différence de potentiel plus faible, conduisent à des particules plus grandes, du fait d'une fission de Coulomb plus faible en surface. La fission de Coulomb est un phénomène survenant lorsque le solvant s'évapore, augmentant notamment la densité de charge surfacique. Lorsque la surface atteint une valeur critique (limite de Rayleigh), les forces électrostatiques deviennent plus importantes que la tension de surface, formant des gouttelettes plus petites pour réduire la densité de charge de surface. Ces auteurs ont également cristallisé du RDX avec le même procédé en obtenant des particules de RDX de 400 nm<sup>46</sup>.

L'inconvénient de ce procédé est la faible vitesse de production qui dépend de la concentration et du flux de liquide passant à travers la buse, ainsi que du champ électrique pouvant produire des étincelles dans certaines conditions.

#### 4.1.2.7. Sol-Gel

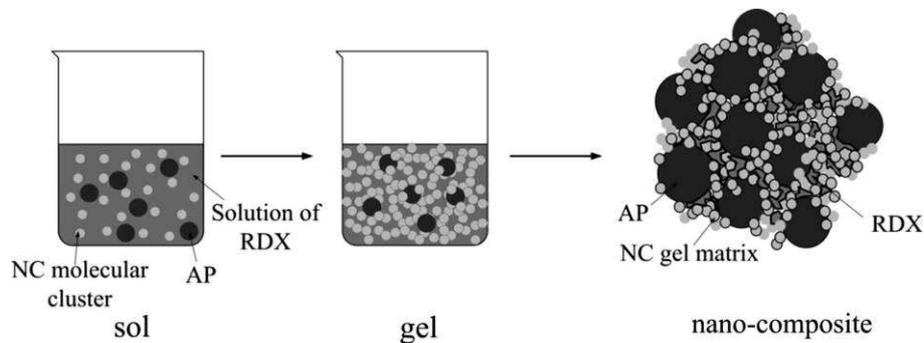


Figure I. 15 : Schéma de formation d'un nano-composite par voie sol-gel, Jin et al.<sup>77</sup>

Le procédé de cristallisation par voie sol-gel consiste à faire croître un réseau tridimensionnel (gel) par liaisons de particules primaires contenues dans la solution initiale (sol). Le gel se forme avec une certaine porosité (mésoporosité ou macroporosité) piégeant la solution restante. En contrôlant l'évaporation de la phase liquide, il est possible d'obtenir un solide dense et poreux, appelé xerogel. Dans le cas d'une extraction supercritique (avec du dioxyde de carbone, figure I. 15), le matériau sera très poreux et plus léger, c'est le cas de l'aérogel. Cette méthode présente l'avantage d'utiliser de l'équipement très accessible, en revanche, le matériau cristallisé est piégé dans une matrice ; le matériau récupéré n'est donc pas pur. En 1989 Pekala *et al.*<sup>78</sup> décrivent un procédé de cristallisation par voie sol-gel avec l'utilisation de résorcinol, de formaldéhyde et de carbonate de sodium, pour obtenir des aérogels organiques. Ce procédé sera repris plus tard par Simpson *et al.*<sup>79</sup> pour la nanocristallisation de perchlorate d'ammonium au sein de ce gel. L'oxydant est dissout dans de l'eau et ajouté à la solution de résorcinol/formaldéhyde au début de la formation du gel. Une fois le gel formé, la cristallisation du perchlorate d'ammonium a lieu lors du remplacement dans les pores du solvant résiduel (eau) par un anti-solvant de l'oxydant, suivi d'une étape de séchage. La microscopie électronique à transmission a permis de mesurer des tailles de cristaux de 20 nm.

Il est également courant de trouver des gels de silice à base de tetraméthoxysilane (TMOS) ou de tétraéthoxysilane (TEOS) dans le cas de la nanocristallisation de matériaux énergétiques. En effet, Ingale *et al.*<sup>80</sup> ont cristallisé du TNT nanométrique par procédé sol-gel avec pour précurseur le TMOS.

## Chapitre I.

Ils ont constaté qu'il était possible d'adapter la sensibilité du matériau en variant le taux d'explosif ou en adaptant les microstructures du matériau grâce aux différents paramètres.

Ces résultats sont également rapportés par Li *et al.*<sup>81</sup> sur la création de gel monolithique, pour la cristallisation de CL-20. Les auteurs utilisent une variante de sol-gel lyophilisé<sup>82</sup>, le sol-gel-cryogel, utilisé pour obtenir des pores micro- ou submicrométriques. Ils obtiennent de cette façon du  $\alpha$ -CL-20 dans une matrice énergétique à base de PAG, de NC (nitrocellulose), de DIH (diisocyanate d'hexaméthylène) ou de THMNM (tris(hydroxyméthyl)nitrométhane).

Le procédé Sol-Gel est facile à mettre en œuvre, mais les matériaux obtenus ne sont pas purs et la productivité est limitée par son aspect discontinu et le temps de séchage nécessaire.

### 4.1.2.8. Précipitation de liquide supercritique : RESS, SAS

En 1822, Charles Cagniard de Latour découvre la notion de point critique et de fluide supercritique ; c'est à dire lorsqu'un fluide est chauffé et soumis à une pression supérieure au-delà des valeurs critiques. Par la suite, Hannay and Hogarth remarquent qu'un gaz en conditions supercritiques est capable de dissoudre des matériaux solides. C'est ainsi que sont apparus les procédés de fluide supercritique utilisés de nos jours pour l'extraction<sup>83</sup>, la cristallisation<sup>84</sup>, la synthèse<sup>85</sup> et la chromatographie<sup>86</sup>. Il faut noter que les paramètres critiques sont propres à chaque composant. Sur un diagramme de phase, le point critique est défini par la température et la pression correspondant à l'extrémité de la courbe séparant les phases liquide et gazeuse. Dans le cas du CO<sub>2</sub>, le point critique est défini à 31°C et 7,38 MPa (figure I. 16).

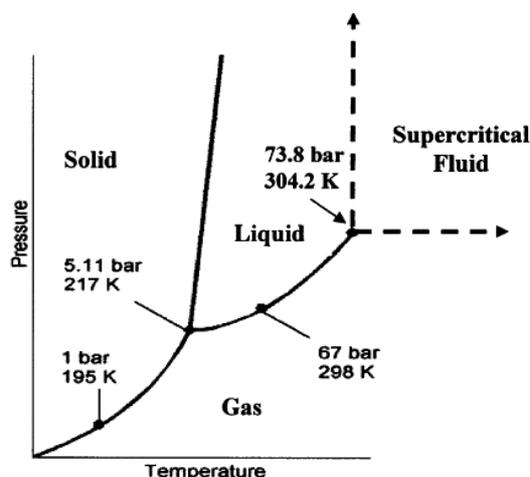


Figure I. 16 : Diagramme de phase du CO<sub>2</sub>

Il existe deux techniques principales utilisant les propriétés de fluide supercritique qui permettent l'obtention de cristaux submicrométriques voire nanométriques : l'expansion rapide de solution supercritique (« RESS », pour « Rapid Expansion of Supercritical Solution ») et la recristallisation par anti-solvant gazeux (« GAS », pour « Gas Anti-Solvent recrystallization »).

#### 4.1.2.8.1. Expansion rapide de solution supercritique

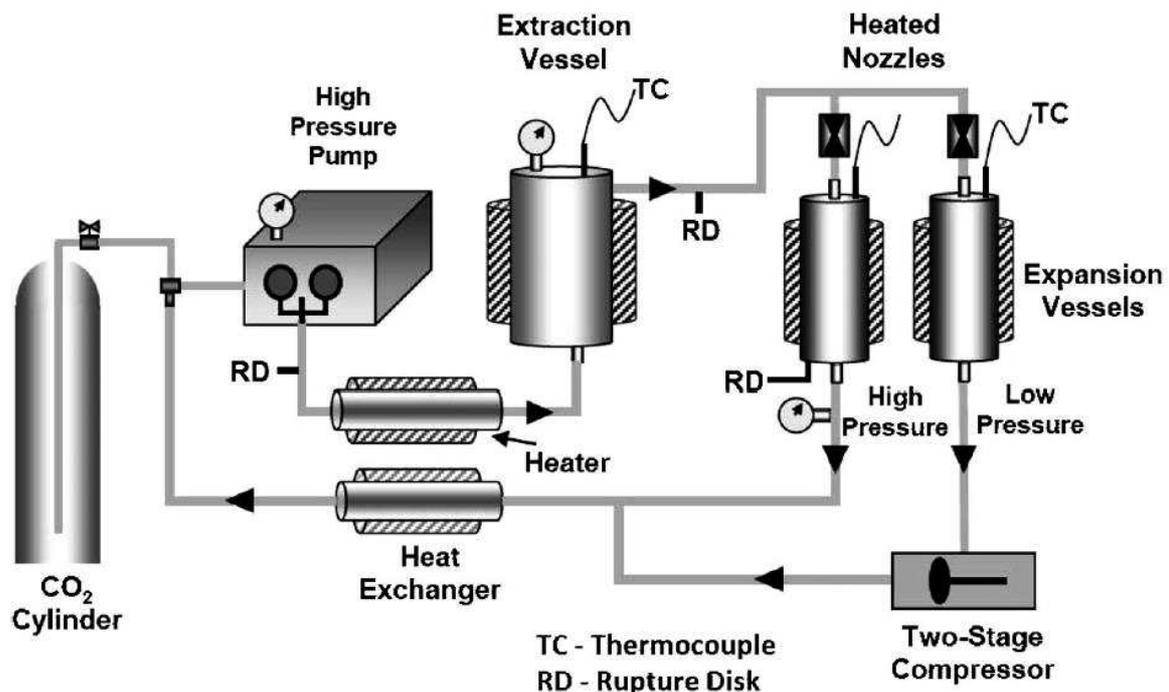


Figure I. 17 : Schéma du procédé RESS utilisé par Stepanov et al.<sup>41</sup>

Le RESS peut être utilisé pour la formation de poudre, de fibres ou de films<sup>87,88</sup>. Cette technique repose sur le phénomène de précipitation d'un soluté lorsque la solution supercritique est pulvérisée, à travers une buse, dans une chambre d'expansion à basse pression (figure I. 17). Il existe d'autres variantes de ce procédé avec des co-solvants solides (RESS-SC)<sup>89</sup> mais aussi dans des solutions aqueuses (RESS-AS)<sup>90</sup>.

Couramment, le dioxyde de carbone est le gaz le plus utilisé dans ce procédé en raison d'une toxicité, d'un impact sur l'environnement et d'un coût plus faibles, bien que la technique reste onéreuse. De cette façon Stepanov *et al.*<sup>91</sup> ont cristallisé du RDX très fin avec une taille de particules variant de 110 à 220 nm. La solubilité du RDX dans le CO<sub>2</sub> en phase supercritique atteint une valeur maximale de 0,25 mg de RDX/g de CO<sub>2</sub>, pour une température entre 30°C et 80°C et une pression variant de 6,9 à 48,3 MPa<sup>92</sup>. Lee *et al.*<sup>93</sup> ont utilisé le DiMéthyle Ether (DME) liquide sous pression comme solvant afin de

## Chapitre I.

crystalliser également du RDX sous forme de particules sphériques submicrométriques. Des études ont été menées sur l'optimisation des conditions et la sensibilité à l'initiation du RDX obtenu par RESS<sup>41,91</sup>.

### 4.1.2.8.2. Recristallisation par gaz/anti-solvant supercritique

Dans cette technique, un gaz/liquide comprimé est utilisé comme anti-solvant conduisant à la précipitation du matériau initialement dissout dans un solvant liquide. Muller *et al.*<sup>94</sup> montrent qu'il est possible d'ajuster la taille des particules obtenues par ce procédé en ajustant les paramètres tels que le choix du solvant, le débit et la température de l'anti-solvant. De la même manière Bayat *et al.*<sup>52</sup> ont optimisé les paramètres pour la nanocrystallisation du HMX. Ils ont ainsi obtenu du HMX avec une taille de particules de 56 nm, pour une concentration de HMX de 3,5 mol/L, un débit de la solution de 3 mL/min, avec pour solvant le cyclohexane et un débit de CO<sub>2</sub> de 70 mL/min. La réduction de la taille des particules par cette méthode reste un cas anecdotique, la plupart des travaux rencontrés dans la littérature montrent l'obtention de matériaux micrométriques<sup>95-98</sup>.

### 4.1.2.9. Dépôt physique en phase vapeur : (PVP, physical vapor deposition)

Le dépôt physique en phase vapeur de nanomatériaux énergétiques présente un intérêt pour créer des microsystèmes et des systèmes microélectromécaniques (*MEMS, MicroEletroMecanic Systems*), en raison d'une productivité limitée et du fait de la pureté des produits obtenus<sup>99,100</sup>.

La méthode consiste à évaporer sous vide le matériau qui va se condenser sur une surface refroidie par de l'azote. Le support de dépôt peut être en quartz, en NaCl monocristallin, en plexiglas ou encore en cuivre. La surface de dépôt peut varier de 25 mm<sup>2</sup> à 200 mm<sup>2</sup>, de ce fait, avec la vitesse de dépôt et l'aspect non continu du procédé, la productivité est restreinte.

Des fines couches sont ainsi obtenues pour différents explosifs secondaires (PETN, TATB, RDX) par Mil'chenko *et al.*<sup>58</sup>. Il est noté que la température du substrat influence l'organisation du dépôt. Sur support de quartz, Pivkina et Frolov ont obtenus des particules de RDX et de nitrate d'ammonium, dont la caractérisation par microscopie à force atomique a permis de mesurer une taille moyenne des particules de 100 nm<sup>56,101</sup> pour le matériau composite et de 50 nm pour le nitrate d'ammonium seul.

### 4.1.2.10. Technique d'évaporation flash de spray

De manière générale, l'évaporation flash est induite par une dépressurisation importante d'un liquide. En 1981, Myatake *et al.*<sup>102</sup> étudient l'évaporation flash de l'eau en variant la taille de l'orifice de la buse, la température et le débit (figure I. 18).

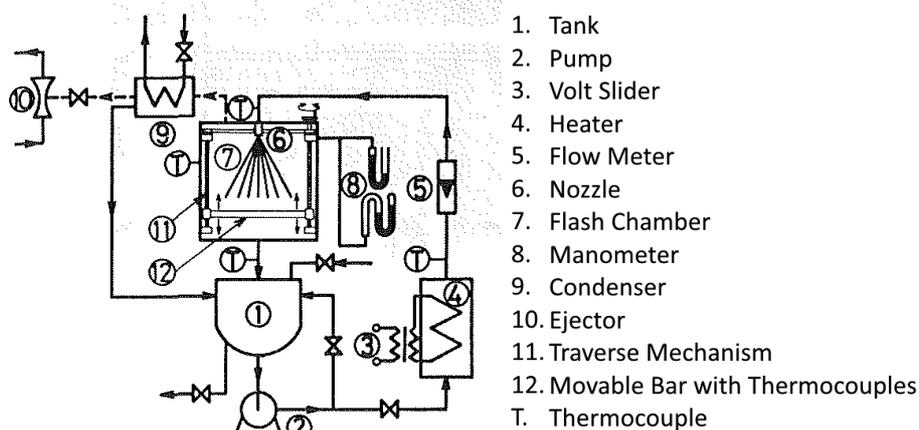


Figure I. 18 : Schéma du procédé d'évaporation flash utilisé par Miyatake et al.<sup>103</sup>

Un procédé d'évaporation flash de spray (SFE, *Spray Flash Evaporation*) a été développé et breveté par Risse *et al.*<sup>104,105</sup> à l'Institut de Recherche Franco-Allemand de Saint-Louis au sein du laboratoire NS3E en 2011. La solution contenant le matériau est mise sous pression grâce à un flux d'azote. Elle est ensuite pulvérisée par une buse (à cône creux) chauffée dans une chambre sous vide. Les chutes rapides de pression et de température induisent une évaporation très rapide du solvant, caractérisée par la production de particules sub-micrométriques et nanométriques. Le SFE est un procédé polyvalent permettant la cristallisation de matériaux organiques et inorganiques. Ce procédé a été utilisé pour la cristallisation de RDX<sup>106</sup>, de K-6<sup>50</sup>, de HMX<sup>53</sup>, de TNT<sup>107,108</sup>, de CL-20, de perchlorate d'ammonium, de dinitroamide d'ammonium, d'oxydes métalliques<sup>109</sup> et de composés pharmaceutiques<sup>110</sup>. Il présente l'avantage de permettre la cristallisation en continu de matériau, avec la possibilité de récupérer le solvant à l'aide d'un condenseur, mais aussi d'adapter le système de récupération (filtre ou cyclone) pour optimiser les rendements. L'obtention d'hexolite (RDX/TNT) nanométrique par cette méthode a permis la synthèse de nanodiamants très fins (de taille moyenne de 2,8 nm et de tailles < 4nm) par détonation<sup>111</sup>.

A l'heure actuelle, tous les procédés utilisés pour la cristallisation d'explosifs avec des particules de taille réduite présentent des avantages et des inconvénients (tableau I. 8). Dans cette étude, nous utilisons le procédé d'évaporation flash de spray développé au sein du laboratoire.

## Chapitre I.

Tableau I. 8 : Résumé des procédés de cristallisation employés pour la réduction et le contrôle de la taille de particules d'explosifs

Procédé	Conditions opératoires	Procédé continu ?	Taille minimale des particules	Inconvénients
Broyage	Standards*	non	submicron	<ul style="list-style-type: none"> <li>• reproductibilité entre les lots</li> <li>• énergie et pollution due à la friction</li> </ul>
SFE	Température > 100°C pression entre 2 à 6 MPa	oui	Submicron ou nano	<ul style="list-style-type: none"> <li>• choix limité de solvants</li> <li>• forte consommation énergétique</li> </ul>
précipitation solvant/anti-solvant	Standards*	non	nano	<ul style="list-style-type: none"> <li>• temps de séchage et de traitement après précipitation</li> </ul>
séchage par atomisation	Température 40-70°C	oui	submicron	<ul style="list-style-type: none"> <li>• vitesse d'évaporation plus lente</li> </ul>
Electronébuliseur	Standards*	non	submicron	<ul style="list-style-type: none"> <li>• potentiel électrique</li> </ul>
séchage par atomisation assistée par ultrasons	75-175°C	oui	submicron	<ul style="list-style-type: none"> <li>• récupération sur un support</li> <li>• faible surface de dépôt</li> </ul>
atomisation lyophilisée	"-50°C à -200°C"	non	nano	<ul style="list-style-type: none"> <li>• coût</li> <li>• temps de purification et de séchage</li> </ul>
sol-gel	Standards*	non	nano	<ul style="list-style-type: none"> <li>• matrice non énergétique</li> </ul>
précipitation de liquide supercritique	pression élevée (7 à 50 MPa)	non	submicron	<ul style="list-style-type: none"> <li>• coût</li> <li>• sécurité liée à la pression élevée</li> </ul>
dépôt physique en phase vapeur	T=80-200°C et P=10 <sup>-1</sup> Pa	non	nano	<ul style="list-style-type: none"> <li>• dépôt sur un substrat</li> <li>• temps de dépôt</li> </ul>

\* à pression et température ambiante (25°C, 1,013.10<sup>5</sup> Pa)

## 4.2. La Co-cristallisation

Outre la réduction de taille de particules, une autre façon d'améliorer les propriétés des matériaux est la co-cristallisation. Cette méthode consiste à cristalliser dans un même réseau cristallin deux ou plusieurs molécules différentes. Elle est utilisée entre autre dans le secteur pharmaceutique, où elle présente un grand intérêt pour notamment augmenter la biodisponibilité, la solubilité et la stabilité des cristaux<sup>112</sup>, elle présente aussi un fort intérêt dans le secteur pyrotechnique<sup>110</sup>. La co-cristallisation permet de combiner les propriétés des composants, voire d'en obtenir de nouvelles<sup>113</sup>. Dans le domaine de la pyrotechnie, il est possible par ce biais d'ajuster les sensibilités, mais aussi la stabilité et les performances par la combinaison de matériaux énergétiques. Un des co-cristaux qui suscite beaucoup d'intérêt en pyrotechnie est le CL-20/HMX avec un ratio molaire (2/1). Le CL-20 est connu pour présenter une vitesse de détonation élevée mais aussi des sensibilités mécaniques importantes. Le co-cristal CL-20/HMX permet d'obtenir une sensibilité plus faible à l'impact (sensibilité équivalente à celle du  $\beta$ -HMX) avec une vitesse de détonation théorique donnée à  $9484 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , soit une vitesse de détonation comprise entre celles de  $\epsilon$ -CL-20 et de  $\beta$ -HMX<sup>114</sup>. Gao *et al.*<sup>115</sup> mesurent une vitesse de détonation similaire avec des nano-co-cristaux des mêmes produits, dont la taille est comprise entre 50 nm et 400 nm, obtenus par absorption électrostatique assistée par nébulisation ultrasonique. De plus, lors de sa décomposition, ce co-cristal produit peu de fumée, présentant un atout pour la formulation de poudres propulsives. Qiu *et al.*<sup>116</sup> obtiennent du CL-20/HMX avec une taille moyenne de 200 nm par broyage en suspension aqueuse. Très récemment, An *et al.*<sup>117</sup> ont obtenu des co-cristaux plats avec une épaisseur inférieure à 100 nm lors d'évaporation par atomisation. Des analyses de la structure par FT-IR et Raman prouvent que la formation du co-cristal est due aux liaisons hydrogène entre le groupement ( $-\text{NO}_2$ ) du CL-20 et ( $-\text{CH}_2-$ ) du HMX. A noter que dans cette étude, la sensibilité à l'impact du co-cristal est bien plus faible que celle du CL-20 seul, du HMX seul et du mélange physique (h50% donnée à 47,3 cm contre 19,6 cm pour le HMX). Anderson *et al.* utilisent une technique de mélange par résonance acoustique pour la co-cristallisation de CL-20/HMX<sup>118</sup>. Dans ce cas, les sensibilités du produit divergent des résultats précédents, le co-cristal est plus sensible que le HMX et que le CL-20. Ces auteurs ont également co-cristallisé du CL-20 avec du 1-méthyl-3,5-dinitro-1,2,4-triazole (MDNT)<sup>119</sup> afin d'obtenir une sensibilité à la friction plus faible que celle du CL-20 en conservant les sensibilités à l'impact et à la décharge électrostatique. Ils ont mesuré les vitesses de détonation par interférométrie micro-ondes<sup>120</sup>, et ont montré que le co-cristal présente une vitesse de détonation plus élevée de  $500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  par rapport à celle du mélange physique pour une masse volumique de  $1,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  dans des proportions stœchiométriques 1:1. D'autres co-cristallisations du CL-20 avec des matériaux énergétiques ou non, ont été étudiées, comme par exemple CL-20/TPPO<sup>121</sup>, CL-20/TEX<sup>122</sup>, CL-20/Caprolactam<sup>123</sup>, CL-20/TATB<sup>124</sup>, CL-20/TNT<sup>125-127</sup>, CL-20/NQ<sup>128</sup>, CL-20/FOX-7<sup>129</sup>, CL-20/DMF<sup>130</sup> et

## Chapitre I.

CL-20/RDX<sup>131</sup>. Bien que précédemment seuls des co-cristaux à base de CL-20 aient été cités (la liste n'étant toutefois pas exhaustive), il existe une multitude d'autres matériaux faisant l'objet de co-cristallisations et qui présentent un grand intérêt. Tous ces travaux tendent à montrer qu'il est ainsi possible au travers de la co-cristallisation et le mélange intime de deux espèces moléculaires différentes, d'ajuster les propriétés des explosifs (masse volumique, résistance mécanique, vitesse de détonation), afin de répondre aux exigences recherchées.

### 4.3. Matériaux composites

La fabrication de matériaux composites apparaît souvent dans la littérature comme une manière prometteuse d'améliorer les performances des explosifs. Le matériau composite a pour but d'assembler deux composants afin d'influencer sur les propriétés recherchées. Un mélange physique de deux produits illustre bien ce que peut être un matériau composite. Il existe plusieurs types de matériaux composites à base d'explosifs : avec un autre explosif ; avec un polymère ; avec un oxyde ; ou encore un métal. Les matériaux composites peuvent avoir plusieurs configurations (mélange physique de particules dissociées, cœur-coquille, matrice support) et peuvent être constitués de plus de deux composants<sup>77,81</sup>.

#### 4.3.1. Explosif secondaire/polymère

De nombreux matériaux composites de RDX avec différents polymères tels que l'acétate de polyvinyle (PVA), le poly(butyrale de vinyle) (PVB), le caoutchouc fluoré (du type F2604 ou Viton), le PAG et dioctyle sebacate (DOS) par électronebuliseur<sup>132-136</sup> ont été étudiés. Le mélange matériau énergétique/polymère ne change pas la structure cristalline du RDX, mais réduit les sensibilités à l'impact et à la friction de ce composé énergétique. La stabilité thermique (énergie d'activation et température d'auto-ignition) peut être modifiée selon le polymère choisi, de même que la stabilité chimique. La cristallisation du RDX dans un liant tel que le PVA et la résine de vinyle (VMCC) permet de réduire la sensibilité aux chocs due à une petite taille à la fois des cristaux de RDX et des points chauds<sup>137</sup>. Essel *et al.*<sup>138</sup> ont réalisé des composites RDX avec du polyvinylpyrrolidone (PVP) et du polyéthylèneimine (PEI), choisis pour leur affinité avec la surface du RDX. En plus des bénéfices déjà abordés précédemment, il est noté que l'enrobage du RDX avec ces polymères améliore le contrôle de la réactivité et la compatibilité avec les liants lors de la fabrication des propergols ou d'explosifs. Le PVP influence également la forme et la taille de la cristallisation du RDX<sup>139</sup>. Kim *et al.* montrent que la présence de composé amphiphile peut promouvoir la nucléation lors de la cristallisation de RDX<sup>140</sup>. L'alcool polyvinylique (PVOH) a été employé dans la fabrication de composites avec le HMX, le CL-20

et le RDX par Patel *et al.*<sup>60,141</sup>. Du  $\beta$ -HMX/PVOH est obtenu avec des tailles de particule variant entre 300 nm et 1,2  $\mu$ m. Il y a une corrélation entre la diminution de la taille des particules, l'amélioration de la tenue mécanique et la diminution de la sensibilité au choc. La micro-encapsulation d'explosif avec la résine de mélamine-formaldéhyde diminue la sensibilité à l'impact, et augmente la stabilité thermique (température de décomposition plus élevée) comme le montre Yang *et al.*<sup>142</sup>. Des systèmes plus complexes de composites tertiaires ont été réalisés par Stepanov *et al.*<sup>143</sup>. Lors du séchage par atomisation du CL-20/HMX/PVA, un produit amorphe est obtenu lorsque le taux de HMX contenu dépasse les 15% en masse (le taux de PVA est fixé à 5% en masse, seules les proportions de HMX et CL-20 varient). Par un procédé sol-gel, Jin *et al.* ont préparé un nano-composite de perchlorate d'ammonium, RDX et nitrocellulose<sup>77</sup> dont l'énergie libérée lors de la décomposition est plus élevée que celle du mélange physique et dont la sensibilité est réduite. La formation de matériaux composites, matériau énergétique/polymère, offrent de nombreuses possibilités permettant d'ajuster les paramètres des produits obtenus<sup>144-148</sup>.

La création de matériaux composites avec des oxydants s'avère également très utile pour influencer les propriétés, telles que la stabilité thermique<sup>149</sup>. En effet, Jos *et al.*<sup>150</sup> font référence à la diminution de l'hygroscopicité du nitrate d'ammonium grâce à la diéthylamine, avec une réduction du taux d'absorption d'humidité de 63,6 et 60,5% pour des humidités relatives de 92,5 et 72,3% respectivement.

### 4.3.2. Explosif secondaire /explosif secondaire

Très récemment, Sève *et al.*<sup>151</sup> ont employé le HNS (Hexanitrosilbène) dans la cristallisation du TNT comme inhibiteur de croissance, avec le procédé de SFE. Avec une solution à 99,6% en masse de TNT et 0,4% en masse de HNS dissout dans l'acétone, du TNT est récupéré avec une taille moyenne de 50 nm. La cristallisation du HMX/TNT, entreprise par Pichot *et al.*<sup>152</sup>, montre une transformation de la structure cristallographique du HMX sous sa forme  $\gamma$ . De la même manière, la cristallisation de RDX/TNT a été entreprise. L'analyse par spectroscopie Nano-Raman exaltée de surface (TERS, *Tip Enhanced Raman Spectroscopy*) met en évidence la structure cœur-coquille du matériau composite<sup>153</sup>. Le matériau composite HMX/TATB préparé par broyage en voie humide<sup>154</sup>, présente un intérêt dans la désensibilisation du HMX, et l'amélioration de la stabilité thermique. Huang *et al.*<sup>155</sup>, ont obtenu une structure cœur-coquille de ce composite par procédé à ultrasons, le produit est caractérisé par spectroscopie photoélectronique par rayons X.

### 4.3.3. Explosif secondaire /métal (oxyde)

Le mélange d'explosif avec un métal ou un oxyde métallique est également intéressant. La nanocristallisation de matériaux composites à base de nitramine et d'aluminium a été étudiée par Zhigach *et al.*<sup>68</sup> lors du séchage par atomisation d'une suspension. Les nanoparticules d'aluminium sont alors intégrées dans la matrice de l'explosif, dont la morphologie peut être influencée par le flux d'air à travers la buse, par le taux de suspension dans le flux d'air, et par la quantité de solide dans la suspension. La distribution de taille est moins large pour un composite HMX/Al que pour son mélange physique. De plus, l'enrobage de l'aluminium par son oxyde induit une augmentation de la taille du HMX conduisant à une augmentation de sa vitesse de combustion<sup>156</sup>. Gogulya *et al.*<sup>157,158</sup> soulignent l'importance de la taille de l'aluminium choisi. En effet, dans une matrice de HMX, le nano-aluminium va augmenter la sensibilité et diminuer la vitesse de détonation alors que dans un mélange physique, ces phénomènes sont négligeables. Les oxydes métalliques permettent généralement d'augmenter la température de décomposition mais aussi de faciliter l'initiation de l'explosif.

### 4.3.4. Explosif secondaire /composé carboné

Le graphène est un feuillet hexagonal d'atomes de carbone liés par liaisons covalentes, dont l'empilement donne du graphite. Ce dernier, est déjà utilisé de façon courante pour le lissage et la désensibilisation de poudres propulsives ou de la poudre noire. De ce fait, d'autres composés graphitiques sont apparus pour influencer les propriétés des matériaux énergétiques. Ainsi, Li *et al.*<sup>159</sup> ont ajouté des nanotubes de carbone au HMX afin de diminuer sa température de décomposition, en augmentant sa conductivité thermique. De plus, la stabilité mécanique est accrue avec une diminution de la sensibilité à l'impact, à la friction et au choc. Liu *et al.*<sup>160</sup> ont enrobé du HMX avec de l'oxyde de graphène. La couche d'oxyde de graphène représente 0,23% en masse, elle est homogène et dense, elle diminue la sensibilité à l'impact et à la DES (Décharge électrostatique). La sensibilité à l'impact passe d'une probabilité de 100% à 30% pour une hauteur de 25 cm et une masse de 10 kg, et le seuil de sensibilité à la DES passe de 0,66 J à 1,12 J. L'utilisation de composé carboné est une approche intéressante pour ajuster les propriétés des explosifs.

Cette étude bibliographique, expose les différentes voies d'amélioration des explosifs secondaires actuellement développées. La réduction de taille de particule présente l'avantage de pouvoir garder un composé pur. De nombreux procédés ont été développés dans ce but, chacun avec ses défauts (coût de fonctionnement élevé, productivité faible, etc...) et ses avantages (comme la capacité de nanocristalliser). Les deux autres voies consistent à mélanger l'explosif avec un autre composé qui peut être énergétique ou non. Un mélange au sein d'une même cristallite constitue la co-cristallisation,

tandis qu'à une échelle plus grossière, des matériaux composites sont produits. Ces différentes techniques d'amélioration ont chacune leur intérêt, elles sont donc adoptées en fonction du résultat escompté.

## Conclusion

Les matériaux énergétiques sont capables de libérer une importante énergie de manière très rapide. Ils sont caractérisés par leur mode de décomposition (combustion, déflagration et détonation) et par leur sensibilité à différents stimuli (impact, friction, décharge électrostatique, choc). Ces propriétés sont importantes pour évaluer le risque et l'effet lors de la réaction de décomposition, permettant ainsi d'adapter l'environnement de travail, de stockage et de transport à chaque matériau énergétique. Parmi ces derniers, on distingue notamment les explosifs secondaires, dont la sensibilité est relativement faible, mais qui sont utilisés pour leurs performances énergétiques (vitesse de détonation pouvant dépasser  $9 \text{ km.s}^{-1}$ ) et les oxydants qui sont utilisés pour leur apport d'oxygène dans les compositions. La balance en oxygène est la principale caractéristique qui différencie ces deux types de composés. La BO est une caractéristique importante des matériaux énergétiques, car de nombreuses études ont montré que sa valeur peut être liée à celles de la vitesse de détonation, de la brisance, de l'énergie libérée, de la sensibilité à l'impact, et également, aux valeurs de la chaleur d'explosion. Afin d'améliorer les performances des explosifs secondaires (réduction des sensibilités et augmentation de la vitesse de détonation), de nombreuses voies ont été explorées. L'une d'entre-elles consiste à synthétiser de nouvelles molécules avec une balance en oxygène de 0%, dont les résultats montrent que la sensibilité à l'impact est amoindrie et les performances énergétiques sont supérieures aux explosifs de références à l'heure actuelle (RDX, HMX et CL-20). La synthèse de nouvelles molécules est cependant onéreuse, et bien que plusieurs cas aient été étudiés par une approche théorique, peu de nouvelles molécules ont été synthétisées. Outre le mélange d'explosifs secondaires avec d'autres composés, à l'échelle moléculaire comme pour les co-cristaux, micrométrique dans le cas des matériaux composites, une dernière approche pour l'amélioration des explosifs secondaires consiste en la réduction de leur taille de particules à l'échelle sub-micrométrique voire nanométrique. Cette dernière technique présente, de manière générale, l'avantage de réduire la taille des points chauds et donc aussi la sensibilité des explosifs.

Dans ce travail, comme illustré par la figure I. 19, une balance en oxygène ajustée, proche de 0%, pour un mélange d'explosif secondaire avec un oxydant, est envisagée en la combinant avec une réduction de la taille des particules, afin d'obtenir des mélanges homogènes à l'échelle micrométrique. Cependant, cette méthode nécessite un procédé qui permette la cristallisation de particules

## Chapitre I.

nanométriques, tout en étant polyvalent vis-à-vis des composés utilisés. Pour cela, le procédé d'évaporation flash de spray a été choisi.

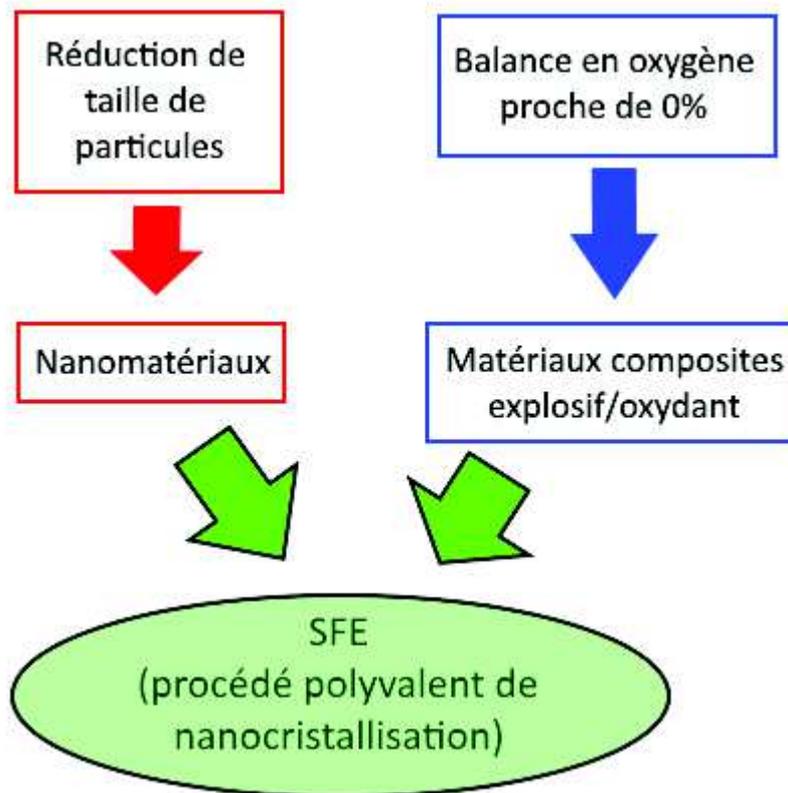


Figure I. 19 : Schéma de la nouvelle voie d'amélioration d'explosifs secondaire proposée dans ce travail

## Références

- (1) Agrawal, J. P. *High Energy Materials, Propellants, Explosives and Pyrotechnics*; WILEY-VCH; 2010; Vol. 35.
- (2) Parlement européen et du conseil. Regulation (CE) N° 1907/2006 of European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH). December 18, 2006.
- (3) Glavier, L.; Nicollet, A.; Jouot, F.; Martin, B.; Barberon, J.; Renaud, L.; Rossi, C. Nanothermite/RDX-Based Miniature Device for Impact Ignition of High Explosives. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2017**, *42* (3), 308–317.
- (4) Comet, M.; Martin, C.; Klaumünzer, M.; Schnell, F.; Spitzer, D. Energetic Nanocomposites for Detonation Initiation in High Explosives without Primary Explosives. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107* (24), 243108.
- (5) Meyer, R.; Köhler, J.; Homburg, A. *Explosives*, 6th edition.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- (6) Davidson, A. J.; Oswald, I. D. H.; Francis, D. J.; Lennie, A. R.; Marshall, W. G.; Millar, D. I. A.; Pulham, C. R.; Warren, J. E.; Cumming, A. S. Explosives under Pressure-the Crystal Structure of  $\gamma$ -RDX as Determined by High-Pressure X-Ray and Neutron Diffraction. *CrystEngComm* **2008**, *10* (2), 162–165.
- (7) Millar, D. I. A.; Oswald, I. D. H.; Francis, D. J.; Marshall, W. G.; Pulham, C. R.; Cumming, A. S. The Crystal Structure of  $\beta$ -RDX—an Elusive Form of an Explosive Revealed. *Chem. Commun.* **2009**, No. 5, 562–564.
- (8) Russell, T. P.; Miller, P. J.; Piermarini, G. J.; Block, S. Pressure/Temperature/Reaction Phase Diagrams for Several Nitramine Compounds. *MRS Proc.* **1992**, *296*, 199.
- (9) Millar, D. I. A.; Oswald, I. D. H.; Barry, C.; Francis, D. J.; Marshall, W. G.; Pulham, C. R.; Cumming, A. S. Pressure-Cooking of Explosives-the Crystal Structure of  $\epsilon$ -RDX as Determined by X-Ray and Neutron Diffraction. *Chem Commun* **2010**, *46* (31), 5662–5664.
- (10) Gao, C.; Zhang, X.; Zhang, C.; Sui, Z.; Hou, M.; Dai, R.; Wang, Z.; Zheng, X.; Zhang, Z. Effect of Pressure Gradient and New Phases for 1,3,5-Trinitrohexahydro-s-Triazine (RDX) under High Pressures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (21), 14374–14383.
- (11) Price, D.; Clairmont, A. R.; Jaffe, I. Explosive Behaviour of Ammonium Perchlorate. *Combust. Flame* **1967**, *11* (5), 415–425.
- (12) Martin J. L. Turner. *Rocket and Spacecraft Propulsion*, 3rd ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- (13) Larsson, A.; Wingborg, N. Green Propellants Based on Ammonium Dinitramide (ADN). In *Advances in Spacecraft Technologies*; InTech; 2011.
- (14) Oommen, C.; Jain, S. R. Ammonium Nitrate: A Promising Rocket Propellant Oxidizer. *J. Hazard. Mater.* **1999**, *67* (3), 253–281.
- (15) Teipel, U.; Heintz, T.; Krause, H. H. Crystallization of Spherical Ammonium Dinitramide (ADN) Particles. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2000**, *25* (2), 81–85.

## Chapitre I.

- (16) Highsmith, T. K.; Johnston, H. E. Prilled Energetic Particles, and Process for Making the Same, US6610157, 2003.
- (17) Highsmith, T. K.; McLeod, C. S.; Wardle, R. B.; Hendrickson, R. Thermally-Stabilized Prilled Ammonium Dinitramide Particles, and Process for Making the Same, US6136115, 2000.
- (18) Heintz, T.; Pontius, H.; Aniol, J.; Birke, C.; Leisinger, K.; Reinhard, W. Ammonium Dinitramide (ADN)-Prilling, Coating, and Characterization. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2009**, *34* (3), 231–238.
- (19) Russell, T. P.; Piermarini, G. J.; Block, S.; Miller, P. J. Pressure, Temperature Reaction Phase Diagram for Ammonium Dinitramide. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (8), 3248–3251.
- (20) Lan, Y.; Zhai, J.; Li, D.; Yang, R. The Influence of Solution Chemistry on the Morphology of Ammonium Dinitramide Crystals. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50* (14), 4933–4939.
- (21) Gadiot, G. M. H. J. L.; Mul, J. M.; Meulenbrugge, J. J.; Korting, P. A. O. G.; Schnorkh, A. J.; Schöyer, H. F. R. New Solid Propellants Based on Energetic Binders and HNF. *World Space Congr.* **1993**, *29* (10), 771–779.
- (22) Lothrop, W. C.; Handrick, G. R. The Relationship between Performance and Constitution of Pure Organic Explosive Compounds. *Chem. Rev.* **1949**, *44* (3), 419–445.
- (23) Martin, A. R.; Yallop, H. J. Some Aspects of Detonation. Part 1.-Detonation Velocity and Chemical Constitution. *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *54* (0), 257–263.
- (24) Shanley E. S.; Melhem G. A. The Oxygen Balance Criterion for Thermal Hazards Assessment. *Process Saf. Prog.* **1995**, *14* (1), 29–31.
- (25) Kamlet, M. J.; Adolph, H. G. The Relationship of Impact Sensitivity with Structure of Organic High Explosives. II. Polynitroaromatic Explosives. *Propellants Explos. Pyrotech.* **1979**, *4* (2), 30–34.
- (26) Brassy C.; Roux M.; Auzanneau M. Réflexions Sur La Sensibilité Des Explosifs Polynitrés Aromatiques. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2004**, *12* (2), 53–59.
- (27) Akhavan, J. *The Chemistry of Explosives*; The Royal Society of Chemistry, 2011.
- (28) Zhang, M.-X.; Eaton, P. E.; Gilardi, R. Hepta- and Octanitrocubanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (2), 401–404.
- (29) Wu, Q.; Zhu, W.; Xiao, H. A New Design Strategy for High-Energy Low-Sensitivity Explosives: Combining Oxygen Balance Equal to Zero, a Combination of Nitro and Amino Groups, and N-Oxide in One Molecule of 1-Amino-5-Nitrotetrazole-3N-Oxide. *J Mater Chem A* **2014**, *2* (32), 13006–13015.
- (30) He, P.; Zhang, J.-G.; Wang, K.; Yin, X.; Zhang, T.-L. Combination Multinitrogen with Good Oxygen Balance: Molecule and Synthesis Design of Polynitro-Substituted Tetrazolotriazine-Based Energetic Compounds. *J. Org. Chem.* **2015**, *80* (11), 5643–5651.
- (31) Klenov Michael S.; Guskov Alexey A.; Anikin Oleg V.; Churakov Aleksandr M.; Strelenko Yurii A.; Fedyanin Ivan V.; Lyssenko Konstantin A.; Tartakovsky Vladimir A. Synthesis of Tetrazino-tetrazine 1,3,6,8-Tetraoxide (TTTO). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (38), 11472–11475.
- (32) Pagoria, P. A Comparison of the Structure, Synthesis, and Properties of Insensitive Energetic Compounds. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2016**, *41* (3), 452–469.
- (33) Pagoria, P. F.; Lee, G. S.; Mitchell, A. R.; Schmidt, R. D. A Review of Energetic Materials Synthesis. *Energ. Mater.* **2002**, *384* (1–2), 187–204.

- (34) Ingale, S. V.; Umamaheswara Sastry, P.; Wagh, P. B.; Tripathi, A. K.; Tewari, R.; Jayakrishnan, V. B.; Phapale, S. B.; Rao, P. T.; Wasnik, R. D.; Bhattacharya, B.; et al. Preparation of Nano-Structured RDX in a Silica Xerogel Matrix. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2013**, *38* (4), 515–519.
- (35) Pichot, V.; Risse, B.; Mory, J.; Nicollet, C.; Schnell, F.; Comet, M.; Spitzer, D. Mechanical Behavior of Nanostructured and Microstructured Explosives. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2015**, *40* (2), 203–209.
- (36) Jeong, Y.-I.; Shim, Y.-H.; Kim, C.; Lim, G.-T.; Choi, K.-C.; Yoon, C. Effect of Cryoprotectants on the Reconstitution of Surfactant-Free Nanoparticles of Poly(DL-Lactide-Co-Glycolide). *J. Microencapsul.* **2005**, *22* (6), 593–601.
- (37) Al-Kassas, R.; Bansal, M.; Shaw, J. Nanosizing Techniques for Improving Bioavailability of Drugs. *J. Controlled Release* **2017**, *260*, 202–212.
- (38) Gao, Y.; Wang, J.; Wang, Y.; Yin, Q.; Glennon, B.; Zhong, J.; Ouyang, J.; Huang, X.; Hao, H. Crystallization Methods for Preparation of Nanocrystals for Drug Delivery System. *Curr. Pharm. Des.* **2015**, *21* (22), 3131–3139.
- (39) Akkbarzade, H.; Parsafar, G. A.; Bayat, Y. Structural Stability of Nano-Sized Crystals of HMX: A Molecular Dynamics Simulation Study. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258* (7), 2226–2230.
- (40) Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. *Arab. J. Chem.* **2017**.
- (41) Stepanov, V.; Anglade, V.; Balas Hummers, W. A.; Bezmelnitsyn, A. V.; Krasnoperov, L. N. Production and Sensitivity Evaluation of Nanocrystalline RDX-Based Explosive Compositions. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2011**, *36* (3), 240–246.
- (42) Radacsi, N.; Bouma, R. H. B.; Krabbendam-la Haye, E. L. M.; ter Horst, J. H.; Stankiewicz, A. I.; van der Heijden, A. E. D. M. On the Reliability of Sensitivity Test Methods for Submicrometer-Sized RDX and HMX Particles. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2013**, *38* (6), 761–769.
- (43) Risse, B. Continuous Crystallization of Ultra-Fine Energetic Particles by the Flash-Evaporation Process, Université de Lorraine, 2012.
- (44) Bayat, Y.; Zeynali, V. Preparation and Characterization of Nano-CL-20 Explosive. *J. Energ. Mater.* **2011**, *29* (4), 281–291.
- (45) Wang, J.; Li, J.; An, C.; Hou, C.; Xu, W.; Li, X. Study on Ultrasound- and Spray-Assisted Precipitation of CL-20. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2012**, *37* (6), 670–675.
- (46) Radacsi, N.; Stankiewicz, A. I.; Creighton, Y. L. M.; van der Heijden, A. E. D. M.; ter Horst, J. H. Electrospray Crystallization for High-Quality Submicron-Sized Crystals. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34* (4), 624–630.
- (47) Yang, G.; Nie, F.; Li, J.; Guo, Q.; Qiao, Z. Preparation and Characterization of Nano-NTO Explosive. *J. Energ. Mater.* **2007**, *25* (1), 35–47.
- (48) Wang, J.; Huang, H.; Xu, W. Z.; Zhang, Y. R.; Lu, B.; Xie, R. Z.; Wang, P.; Yun, N. Prefilming Twin-Fluid Nozzle Assisted Precipitation Method for Preparing Nanocrystalline HNS and Its Characterization. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162* (2–3), 842–847.
- (49) Wang, Y.; Jiang, W.; Song, X.; Deng, G.; Li, F. Insensitive HMX (Octahydro-1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-Tetrazocine) Nanocrystals Fabricated by High-Yield, Low-Cost Mechanical Milling. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2013**, *10* (2), 277–287.

## Chapitre I.

- (50) Blas, L.; Klaumünzer, M.; Pessina, F.; Braun, S.; Spitzer, D. Nanostructuring of Pure and Composite-Based K6 Formulations with Low Sensitivities. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2015**, *40* (6), 938–944.
- (51) Berger, N.; Denozière, M.; Gilet, J.-C.; Institut national de recherche et de sécurité (France). *Electricité statique*; Institut national de recherche et de sécurité: Paris, 2004.
- (52) Bayat, Y.; Pourmortazavi, S. M.; Iravani, H.; Ahadi, H. Statistical Optimization of Supercritical Carbon Dioxide Antisolvent Process for Preparation of HMX Nanoparticles. *J. Supercrit. Fluids* **2012**, *72* (Complete), 248–254.
- (53) Risse, B.; Schnell, F.; Spitzer, D. Synthesis and Desensitization of Nano- $\beta$ -HMX. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2014**, *39* (3), 397–401.
- (54) Huang, B.; Qiao, Z.; Nie, F.; Cao, M.; Su, J.; Huang, H.; Hu, C. Fabrication of FOX-7 Quasi-Three-Dimensional Grids of One-Dimensional Nanostructures via a Spray Freeze-Drying Technique and Size-Dependence of Thermal Properties. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *184* (1), 561–566.
- (55) Liu, J.; Jiang, W.; Yang, Q.; Song, J.; Hao, G.; Li, F. Study of Nano-Nitramine Explosives: Preparation, Sensitivity and Application. *Def. Technol.* **2014**, *10* (2), 184–189.
- (56) Pivkina, A.; Ulyanova, P.; Frolov, Y.; Zavyalov, S.; Schoonman, J. Nanomaterials for Heterogeneous Combustion. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2004**, *29* (1), 39–48.
- (57) Muravyev, N.; Frolov, Y.; Pivkina, A.; Monogarov, K.; Ordzhonikidze, O.; Ivan, B.; Korlyukov, A. Influence of Particle Size and Mixing Technology on Combustion of HMX/Al Compositions. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2010**, *35* (3), 226–232.
- (58) Mil'chenko, D. V.; Gubachev, V. A.; Andreevskikh, L. A.; Vakhmistrov, S. A.; Mikhailov, A. L.; Burnashov, V. A.; Khaldeev, E. V.; Pyatoikina, A. I.; Zhuravlev, S. S.; German, V. N. Nanostructured Explosives Produced by Vapor Deposition: Structure and Explosive Properties. *Combust. Explos. Shock Waves* **2015**, *51* (1), 80–85.
- (59) Redner, P.; Kapoor, D.; Patel, R.; Chung, M.; Martin, D. *Production and Characterization of Nano-RDX*; DTIC Document, 2006.
- (60) Patel, R. B.; Stepanov, V.; Swaszek, S.; Surapaneni, A.; Qiu, H. Investigation of CL-20 and RDX Nanocomposites. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2015**, n/a-n/a.
- (61) Berner, M. K.; Zarko, V. E.; Talawar, M. B. Nanoparticles of Energetic Materials: Synthesis and Properties (Review). *Combust. Explos. Shock Waves* **2013**, *49* (6), 625–647.
- (62) Yongxu, Z.; Dabin, L.; Chunxu, L. Preparation and Characterization of Reticular Nano-HMX. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2005**, *30* (6), 438–441.
- (63) Nalwa, H. S.; Kakuta, A.; Mukoh, A.; Kasai, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Nakanishi, H.; Matsuda, H. Fabrication of Organic Nanocrystals for Electronics and Photonics. *Adv. Mater.* **1993**, *5* (10), 758–760.
- (64) Yang, G.; Nie, F.; Huang, H.; Zhao, L.; Pang, W. Preparation and Characterization of Nano-TATB Explosive. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2006**, *31* (5), 390–394.
- (65) Xu, J.; Tian, Y.; Liu, Y.; Zhang, H.; Shu, Y.; Sun, J. Polymorphism in Hexanitrohexaazaisowurtzitane Crystallized from Solution. *J. Cryst. Growth* **2012**, *354* (1), 13–19.

- (66) Zhang, J.; Wu, P.; Yang, Z.; Gao, B.; Zhang, J.; Wang, P.; Nie, F.; Liao, L. Preparation and Properties of Submicrometer-Sized LLM-105 via Spray-Crystallization Method. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2014**, *39* (5), 653–657.
- (67) Bayat, Y.; Eghdamtalab, M.; Zeynali, V. Control of the Particle Size of Submicron HMX Explosive by Spraying in Non-Solvent. *J. Energ. Mater.* **2010**, *28* (4), 273–284.
- (68) Zhigach, A. N.; Leipunskii, I. O.; Berezkina, N. G.; Pshechenkov, P. A.; Zotova, E. S.; Kudrov, B. V.; Gogulya, M. F.; Brazhnikov, M. A.; Kuskov, M. L. Aluminized Nitramine-Based Nanocomposites: Manufacturing Technique and Structure Study. *Combust. Explos. Shock Waves* **2009**, *45* (6), 666.
- (69) Van der Heijden, A. E. D. M.; Creighton, Y. L. M.; Marino, E.; Bouma, R. H. B.; Scholtes, G. J. H. G.; Duvalois, W.; Roelands, M. C. P. M. Energetic Materials: Crystallization, Characterization and Insensitive Plastic Bonded Explosives. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2008**, *33* (1), 25–32.
- (70) Spitzer, D.; Baras, C.; Schäfer, M. R.; Cizek, F.; Siegert, B. Continuous Crystallization of Submicrometer Energetic Compounds. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2011**, *36* (1), 65–74.
- (71) Bang, J. H.; Suslick, K. S. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (10), 1039–1059.
- (72) Kim, J.-W.; Shin, M.-S.; Kim, J.-K.; Kim, H.-S.; Koo, K.-K. Evaporation Crystallization of RDX by Ultrasonic Spray. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (21), 12186–12193.
- (73) Gao, B.; Wu, P.; Huang, B.; Wang, J.; Qiao, Z.; Yang, G.; Nie, F. Preparation and Characterization of Nano-1,1-Diamino-2,2-Dinitroethene (FOX-7) Explosive. *New J. Chem.* **2014**, *38* (6), 2334.
- (74) Maa, Y.-F.; Nguyen, P.-A.; Sweeney, T.; Shire, S. J.; Hsu, C. C. Protein Inhalation Powders: Spray Drying vs Spray Freeze Drying. *Pharm. Res.* **1999**, *16* (2), 249–254.
- (75) Engstrom, J. D.; Simpson, D. T.; Lai, E. S.; Williams, R. O.; Johnston, K. P. Morphology of Protein Particles Produced by Spray Freezing of Concentrated Solutions. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2007**, *65* (2), 149–162.
- (76) Radacsi, N.; Ambrus, R.; Szunyogh, T.; Szabó-Révész, P.; Stankiewicz, A.; Heijden, A. van der; Horst, J. H. ter. Electrospray Crystallization for Nanosized Pharmaceuticals with Improved Properties. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12* (7), 3514–3520.
- (77) Jin, M.; Wang, G.; Deng, J.; Li, G.; Huang, M.; Luo, Y. Preparation and Properties of NC/RDX/AP Nano-Composite Energetic Materials by the Sol-gel Method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2015**, *76* (1), 58–65.
- (78) Pekala, R. W. Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde. *J. Mater. Sci.* **1989**, *24* (9), 3221–3227.
- (79) Simpson, R. L.; Tillotson, T. M.; Hrubesh, L. W.; Gash, A. E. Nanostructured Energetic Materials Derived from Sol-Gel (Ammonium Perchlorate); Karlsruhe, Germany, 2010.
- (80) Ingale, S. V.; Wagh, P. B.; Sastry, P. U.; Basak, C. B.; Bandyopadhyay, D.; Phapale, S. B.; Gupta, S. C. Studies on Impact Sensitivity of Nanosized Trinitrotoluene (TNT) Confined in Silica Processed by Sol-Gel Method. *Def. Technol.* **2016**, *12* (1), 46–51.
- (81) Li, J.; Brill, T. B. Nanostructured Energetic Composites of CL-20 and Binders Synthesized by Sol Gel Methods. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2006**, *31* (1), 61–69.

## Chapitre I.

- (82) Tappan, B. C.; Brill, T. B. Thermal Decomposition of Energetic Materials 86. Cryogel Synthesis of Nanocrystalline CL-20 Coated with Cured Nitrocellulose. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2003**, *28* (5), 223–230.
- (83) Herrero, M.; Cifuentes, A.; Ibañez, E. Sub- and Supercritical Fluid Extraction of Functional Ingredients from Different Natural Sources: Plants, Food-by-Products, Algae and Microalgae: A Review. *Food Chem.* **2006**, *98* (1), 136–148.
- (84) York, P. Strategies for Particle Design Using Supercritical Fluid Technologies. *Pharm. Sci. Technol. Today* **1999**, *2* (11), 430–440.
- (85) Byrappa, K.; Ohara, S.; Adschiri, T. Nanoparticles Synthesis Using Supercritical Fluid Technology – towards Biomedical Applications. *Drug Deliv. Appl. Supercrit. Fluid Technol.* **2008**, *60* (3), 299–327.
- (86) Steuer, W.; Grant, I.; Erni, F. Comparison of High-Performance Liquid Chromatography, Supercritical Fluid Chromatography and Capillary Zone Electrophoresis in Drug Analysis. *J. Chromatogr. A* **1990**, *507*, 125–140.
- (87) Matson, D. W.; Fulton, J. L.; Petersen, R. C.; Smith, R. D. Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions: Solute Formation of Powders, Thin Films, and Fibers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26* (11), 2298–2306.
- (88) Matson, D. W.; Petersen, R. C.; Smith, R. D. Production of Powders and Films by the Rapid Expansion of Supercritical Solutions. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22* (6), 1919–1928.
- (89) Thakur, R.; Gupta, R. B. Rapid Expansion of Supercritical Solution with Solid Cosolvent (RESS–SC) Process: Formation of Griseofulvin Nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (19), 7380–7387.
- (90) Essel, J. T.; Cortopassi, A. C.; Kuo, K. K.; Adair, J. H.; Leh, C. G.; Klapoetke, T. M. *Synthesis of Energetic Materials by Rapid Expansion of a Supercritical Solution into Aqueous Solution (RESS-AS) Process*; DTIC Document, 2010.
- (91) Stepanov, V.; Anglade, V.; Bezmelnitsyn, A.; Krasnoperov, L. N. Production and Characterization of Nanocrystalline Explosive RDX. In *AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA*; 2006.
- (92) Morris, J. B. Solubility of RDX in Dense Carbon Dioxide at Temperatures between 303 K and 353 K. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43* (2), 269–273.
- (93) Lee, B.-M.; Kim, D. S.; Lee, Y.-H.; Lee, B.-C.; Kim, H.-S.; Kim, H.; Lee, Y.-W. Preparation of Submicron-Sized RDX Particles by Rapid Expansion of Solution Using Compressed Liquid Dimethyl Ether. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *57* (3), 251–258.
- (94) Müller, M.; Meier, U.; Kessler, A.; Mazzotti, M. Experimental Study of the Effect of Process Parameters in the Recrystallization of an Organic Compound Using Compressed Carbon Dioxide as Antisolvent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39* (7), 2260–2268.
- (95) Gallagher, P. M.; Coffey, M. P.; Krukonis, V. J.; Hillstrom, W. W. Gas Anti-Solvent Recrystallization of RDX: Formation of Ultra-Fine Particles of a Difficult-to-Commminute Explosive. *J. Supercrit. Fluids* **1992**, *5* (2), 130–142.
- (96) Lee, B.-M.; Kim, S.-J.; Lee, B.-C.; Kim, H.-S.; Kim, H.; Lee, Y.-W. Preparation of Micronized  $\beta$ -HMX Using Supercritical Carbon Dioxide as Antisolvent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (15), 9107–9115.

- (97) Teipel, U.; Förter-Barth, U.; Gerber, P.; Krause, H. H. Formation of Particles of Explosives with Supercritical Fluids. *Propellants Explos. Pyrotech.* **1997**, *22* (3), 165–169.
- (98) Lee, B.-M.; Jeong, J.-S.; Lee, Y.-H.; Lee, B.-C.; Kim, H.-S.; Kim, H.; Lee, Y.-W. Supercritical Antisolvent Micronization of Cyclotrimethylenetrinitramin: Influence of the Organic Solvent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (24), 11162–11167.
- (99) Rossi, C.; Zhang, K.; Esteve, D.; Alphonse, P.; Tailhades, P.; Vahlas, C. Nanoenergetic Materials for MEMS: A Review. *J. Microelectromechanical Syst.* **2007**, *16* (4), 919–931.
- (100) Piekiet, N. W.; Morris, C. J. Small-Scale, Self-Propagating Combustion Realized with On-Chip Porous Silicon. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (18), 9889–9897.
- (101) Frolov, Y. V.; Pivkina, A. N.; Ul'yanova, P. A.; Zav'yalov, S. A. Synthesis of Energy-Rich Nanomaterials. *Combust. Explos. Shock Waves* **2002**, *38* (6), 709–713.
- (102) Miyatake, O.; Tomimura, T.; Ide, Y.; Yuda, M.; Fujii, T. Effect of Liquid Temperature on Spray Flash Evaporation. *Desalination* **1981**, *37* (3), 351–366.
- (103) Miyatake, O.; Tomimura, T.; Ide, Y. Enhancement of Spray Flash Evaporation by Means of the Injection of Bubble Nuclei. *J. Sol. Energy Eng.* **1985**, *107* (2), 176–182.
- (104) Risse, B.; Spitzer, D. Method for Producing Cocrystals by Means of Flash Evaporation. WO2016001445A1, January 2016.
- (105) Risse, B.; Hassler, D.; Spitzer, D. Preparation of Nanoparticles by Flash Evaporation. WO2013117671A1, August 2013.
- (106) Pessina, F.; Schnell, F.; Spitzer, D. Tunable Continuous Production of RDX from Microns to Nanoscale Using Polymeric Additives. *Chem. Eng. J.* **2016**, *291*, 12–19.
- (107) Pichot, V.; Seve, A.; Berthe, J.; Schnell, F.; Spitzer, D. Study of the Elaboration of HMX and HMX Composites by the Spray Flash Evaporation Process. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2017**, *42* (12), 1418–1423.
- (108) Sève, A.; Pichot, V.; Schnell, F.; Spitzer, D. Trinitrotoluene Nanostructuring by Spray Flash Evaporation Process. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2017**, *42* (9), 1051–1056.
- (109) Klaumünzer, M.; Schlur, L.; Schnell, F.; Spitzer, D. Continuous Crystallization of ZnO Nanoparticles by Spray Flash Evaporation versus Batch Synthesis. *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38* (8), 1477–1484.
- (110) Spitzer, D.; Risse, B.; Schnell, F.; Pichot, V.; Klaumünzer, M.; Schaefer, M. R. Continuous Engineering of Nano-Cocrystals for Medical and Energetic Applications. *Sci. Rep.* **2014**, *4*.
- (111) Pichot, V.; Risse, B.; Schnell, F.; Mory, J.; Spitzer, D. Understanding Ultrafine Nanodiamond Formation Using Nanostructured Explosives. *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- (112) Shan, N.; Zaworotko, M. J. The Role of Cocrystals in Pharmaceutical Science. *Drug Discov. Today* **2008**, *13* (9–10), 440–446.
- (113) Landenberger, K. B.; Bolton, O.; Matzger, A. J. Energetic–Energetic Cocrystals of Diacetone Diperoxide (DADP): Dramatic and Divergent Sensitivity Modifications via Cocrystallization. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (15), 5074–5079.
- (114) Bolton, O.; Simke, L. R.; Pagoria, P. F.; Matzger, A. J. High Power Explosive with Good Sensitivity: A 2:1 Cocrystal of CL-20:HMX. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12* (9), 4311–4314.

## Chapitre I.

- (115) Gao, B.; Wang, D.; Zhang, J.; Hu, Y.; Shen, J.; Wang, J.; Huang, B.; Qiao, Z.; Huang, H.; Nie, F.; et al. Facile, Continuous and Large-Scale Synthesis of CL-20/HMX Nano Co-Crystals with High-Performance by Ultrasonic Spray-Assisted Electrostatic Adsorption Method. *J Mater Chem A* **2014**, *2* (47), 19969–19974.
- (116) Qiu, H.; Patel, R. B.; Damavarapu, R. S.; Stepanov, V. Nanoscale 2CL-20·HMX High Explosive Cocrystal Synthesized by Bead Milling. *CrystEngComm* **2015**, *17* (22), 4080–4083.
- (117) An, C.; Li, H.; Ye, B.; Wang, J. Nano-CL-20/HMX Cocrystal Explosive for Significantly Reduced Mechanical Sensitivity. *J. Nanomater.* **2017**, *2017*, 7.
- (118) Anderson, S. R.; am Ende, D. J.; Salan, J. S.; Samuels, P. Preparation of an Energetic-Energetic Cocrystal Using Resonant Acoustic Mixing. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2014**, *39* (5), 637–640.
- (119) Anderson, S. R.; Dubé, P.; Krawiec, M.; Salan, J. S.; Ende, D. J. am; Samuels, P. Promising CL-20-Based Energetic Material by Cocrystallization. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2016**, *41* (5), 783–788.
- (120) Vuppuluri, V. S.; Samuels, P. J.; Caflin, K. C.; Gunduz, I. E.; Son, S. F. Detonation Performance Characterization of a Novel CL-20 Cocrystal Using Microwave Interferometry. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2017**.
- (121) Urbelis, J. H.; Young, V. G.; Swift, J. A. Using Solvent Effects to Guide the Design of a CL-20 Cocrystal. *CrystEngComm* **2015**, *17* (7), 1564–1568.
- (122) Chen, P.-Y.; Zhang, L.; Zhu, S.-G.; Cheng, G.-B. Intermolecular Interactions, Thermodynamic Properties, Crystal Structure, and Detonation Performance of CL-20/TEX Cocrystal Explosive. *Can. J. Chem.* **2015**, *93* (999), 1–7.
- (123) Guo, C.; Zhang, H.; Wang, X.; Xu, J.; Liu, Y.; Liu, X.; Huang, H.; Sun, J. Crystal Structure and Explosive Performance of a New CL-20/Caprolactam Cocrystal. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1048*, 267–273.
- (124) Xu, H.; Duan, X.; Li, H.; Pei, C. A Novel High-Energetic and Good-Sensitive Cocrystal Composed of CL-20 and TATB by a Rapid Solvent/Non-Solvent Method. *RSC Adv* **2015**, *5* (116), 95764–95770.
- (125) Li, H.; Shu, Y.; Gao, S.; Chen, L.; Ma, Q.; Ju, X. Easy Methods to Study the Smart Energetic TNT/CL-20 Co-Crystal. *J. Mol. Model.* **2013**, *19* (11), 4909–4917.
- (126) Bolton, O.; Matzger, A. J. Improved Stability and Smart-Material Functionality Realized in an Energetic Cocrystal. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (38), 8960–8963.
- (127) Guo, D.; An, Q.; Zybin, S. V.; Goddard III, W. A.; Huang, F.; Tang, B. The Co-Crystal of TNT/CL-20 Leads to Decreased Sensitivity toward Thermal Decomposition from First Principles Based Reactive Molecular Dynamics. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (10), 5409–5419.
- (128) Gao, H.; Du, P.; Ke, X.; Liu, J.; Hao, G.; Chen, T.; Jiang, W. A Novel Method to Prepare Nano-Sized CL-20/NQ Co-Crystal: Vacuum Freeze Drying. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2017**, *42* (8), 889–895.
- (129) Gao, H.; Zhang, S.; Ren, F.; Liu, F.; Gou, R.; Ding, X. Theoretical Insight into the Co-Crystal Explosive of 2,4,6,8,10,12-Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)/1,1-Diamino-2,2-Dinitroethylene (FOX-7). *Comput. Mater. Sci.* **2015**, *107*, 33–41.
- (130) Millar, D. I. A.; Maynard-Casely, H. E.; Allan, D. R.; Cumming, A. S.; Lennie, A. R.; Mackay, A. J.; Oswald, I. D. H.; Tang, C. C.; Pulham, C. R. Crystal Engineering of Energetic Materials: Co-Crystals of CL-20. *CrystEngComm* **2012**, *14* (10), 3742.

- (131) Gao, H.; Jiang, W.; Liu, J.; Hao, G.; Xiao, L.; Ke, X.; Chen, T. Synthesis and Characterization of a New Co-Crystal Explosive with High Energy and Good Sensitivity. *J. Energ. Mater.* **2017**, 1–9.
- (132) Yao, J.; Li, B.; Xie, L.; Peng, J. Electro spray Preparation and Thermal Properties of the Composites Based on RDX. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, 130 (2), 835–842.
- (133) Yao, J.; Liu, J.; Wang, Y.; Li, B.; Xie, L. Electrostatics spray Preparation and Properties of RDX/DOS Composites. *Def. Technol.* **2017**, 13 (4), 263–268.
- (134) Wagh, P. B.; Ingale, S. V.; Kumar, R.; Naina, R. H.; Kaushik, T. C.; Gupta, S. C. Impact Sensitivity of RDX and Viton Compositions Prepared by Co-Precipitation Method. *Def. Sci. J.* **2015**, 65 (4), 287–291.
- (135) Li, G.; Liu, M.; Zhang, R.; Shen, L.; Liu, Y.; Luo, Y. Synthesis and Properties of RDX/GAP Nano-Composite Energetic Materials. *Colloid Polym. Sci.* **2015**, 293 (8), 2269–2279.
- (136) Yao, J.; Li, B.; Xie, L.; Peng, J. Electro spray Preparation and Properties of RDX/F2604 Composites. *J. Energ. Mater.* **2017**, 1–13.
- (137) Qiu, H.; Stepanov, V.; Di Stasio, A. R.; Chou, T.; Lee, W. Y. RDX-Based Nanocomposite Microparticles for Significantly Reduced Shock Sensitivity. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 185 (1), 489–493.
- (138) Essel, J. T.; Cortopassi, A. C.; Kuo, K. K.; Leh, C. G.; Adair, J. H. Formation and Characterization of Nano-Sized RDX Particles Produced Using the RESS-AS Process. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2012**, 37 (6), 699–706.
- (139) Kim, J. W.; Shim, H. M.; Kim, J. K.; Shin, M. S.; Kima, H. S.; Koo, K. K. Effect Of Polyvinylpyrrolidone On Crystallization Of Rdx By Ultrasonic Spray; 2011.
- (140) Kim, J.-W.; Park, J.-H.; Shim, H.-M.; Koo, K.-K. Effect of Amphiphilic Additives on Nucleation of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine. *Cryst. Growth Des.* **2013**, 130927134832004.
- (141) Patel, R. B.; Stepanov, V.; Swaszek, S.; Surapaneni, A.; Qiu, H. Investigation of HMX-Based Nanocomposites. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2015**, 40 (2), 210–214.
- (142) Yang, Z.; Ding, L.; Wu, P.; Liu, Y.; Nie, F.; Huang, F. Fabrication of RDX, HMX and CL-20 Based Microcapsules via in Situ Polymerization of Melamine–formaldehyde Resins with Reduced Sensitivity. *Chem. Eng. J.* **2015**, 268, 60–66.
- (143) Stepanov, V.; Patel, R. B.; Mudryy, R.; Qiu, H. Investigation of Nitramine-Based Amorphous Energetics. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2015**, 41 (1), 142–147.
- (144) Qiu, H.; Stepanov, V.; Chou, T.; Surapaneni, A.; Di Stasio, A. R.; Lee, W. Y. Single-Step Production and Formulation of HMX Nanocrystals. *Powder Technol.* **2012**, 226, 235–238.
- (145) Zeng, G.; Pang, W.; Zhou, J. Preparation and Characterization of TATB Based Nanocomposites. *Procedia Eng.* **2015**, 102, 610–614.
- (146) Ji, W.; Li, X.; Wang, J. Preparation and Characterization of CL-20/EPDM by a Crystal Refinement and Spray Drying Method. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2015**, 12 (4), 831–840.
- (147) Ji, W.; Li, X.; Wang, J.; Ye, B.; Wang, C. Preparation and Characterization of the Solid Spherical HMX/F2602 by the Suspension Spray-Drying Method. *J. Energ. Mater.* **2016**, 34 (4), 357–367.
- (148) Singh, A.; Sharma, T. C.; Kumar, M.; Narang, J. K.; Kishore, P.; Srivastava, A. Thermal Decomposition and Kinetics of Plastic Bonded Explosives Based on Mixture of HMX and TATB with Polymer Matrices. *Def. Technol.* **2017**, 13 (1), 22–32.

## Chapitre I.

- (149) Oxley, J. C.; Smith, J. L.; Rogers, E.; Yu, M. Ammonium Nitrate: Thermal Stability and Explosivity Modifiers. *Energ. Mater.* **2002**, *384* (1–2), 23–45.
- (150) Jos, J.; Mathew, S. Ammonium Nitrate as an Eco-Friendly Oxidizer for Composite Solid Propellants: Promises and Challenges. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2016**, 1–29.
- (151) Sève, A.; Pichot, V.; Schnell, F.; Spitzer, D. Trinitrotoluene Nanostructuring by Spray Flash Evaporation Process. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2017**.
- (152) Pichot, V.; Seve, A.; Berthe, J.-E.; Schnell, F.; Spitzer, D. Study of the Elaboration of HMX and HMX Composites by the Spray Flash Evaporation Process. *Propellants Explos. Pyrotech.* n/a-n/a.
- (153) Deckert-Gaudig, T.; Pichot, V.; Spitzer, D.; Deckert, V. High-Resolution Raman Spectroscopy for the Nanostructural Characterization of Explosive Nanodiamond Precursors. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (2), 175–178.
- (154) Wang, Z.; Guo, X.; Wu, F.; Yan, T. Preparation of HMX/TATB Composite Particles Using a Mechanochemical Approach. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2015**, n/a-n/a.
- (155) Huang, B.; Hao, X.; Zhang, H.; Yang, Z.; Ma, Z.; Li, H.; Nie, F.; Huang, H. Ultrasonic Approach to the Synthesis of HMX/TATB Core-shell Microparticles with Improved Mechanical Sensitivity. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21* (4), 1349–1357.
- (156) Zhigach, A. N.; Leipunskii, I. O.; Pivkina, A. N.; Muravyev, N. V.; Monogarov, K. A.; Kuskov, M. L.; Afanasenkova, E. S.; Berezkina, N. G.; Pshechenkov, P. A.; Bragin, A. A. Aluminum/HMX Nanocomposites: Synthesis, Microstructure, and Combustion. *Combust. Explos. Shock Waves* **2015**, *51* (1), 100–106.
- (157) Gogulya, M. F.; Makhov, M. N.; Brazhnikov, M. A.; Dolgoborodov, A. Y.; Arkhipov, V. I.; Zhigach, A. N.; Leipunskii, I. O.; Kuskov, M. L. Explosive Characteristics of Aluminized HMX-Based Nanocomposites. *Combust. Explos. Shock Waves* **2008**, *44* (2), 198–212.
- (158) Gogulya, M. F.; Makhov, M. N.; Dolgoborodov, A. Y.; Brazhnikov, M. A.; Arkhipov, V. I.; Shchetinin, V. G. Mechanical Sensitivity and Detonation Parameters of Aluminized Explosives. *Combust. Explos. Shock Waves* **2004**, *40* (4), 445–457.
- (159) Li Hanjian; Ren Hui; Jiao Qingjie; Du Shujing; Yu Lan. Fabrication and Properties of Insensitive CNT/HMX Energetic Nanocomposites as Ignition Ingredients. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2015**, *41* (1), 126–135.
- (160) Liu, T.; Geng, C.; Zheng, B.; Li, S.; Luo, G. Encapsulation of Cyclotetramethylenetetranitramine (HMX) by Electrostatically Self-Assembled Graphene Oxide for Desensitization. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2017**, *42* (9), 1057–1065.

---

---

## **Chapitre 2 : Phénomènes de cristallisation et approches pour la compréhension du SFE**

---

---



## Table des matières

Introduction .....	62
1. Cristallisation .....	62
1.1. Sursaturation.....	63
1.2. Nucléation .....	64
1.2.1. Nucléation primaire .....	65
1.2.1.1. La nucléation primaire homogène .....	65
1.2.1.2. La nucléation primaire hétérogène .....	67
1.2.2. La nucléation secondaire .....	69
1.3. La croissance .....	69
1.4. Polymorphisme et Règle d’Ostwald .....	71
2. La cristallisation par évaporation flash de spray (SFE) .....	73
2.1. Description du procédé SFE.....	74
2.2. Approche théorique du SFE.....	76
2.3. Paramètres ajustables lors d’une évaporation par SFE .....	79
3. Approche thermodynamique .....	80
4. Etude du spray d’évaporation par analyse phase Doppler .....	83
4.1. Principe de l’anémogrammétrie phase Doppler.....	84
4.2. Conditions expérimentales.....	86
4.3. Résultats.....	89
4.3.1. Influence de la température sur le spray de pulvérisation.....	89
4.3.2. Influence de la pression sur le spray d’évaporation par SFE .....	101
4.3.3. Influence du solvant sur le spray d’évaporation flash .....	103
4.3.4. Influence du débit de la pompe sur le spray d’évaporation flash .....	105

## Chapitre II.

Conclusion.....106

Références .....108

### Nomenclature :

$\mu$	potentiel chimique	$\text{J.mol}^{-1}$
S	sursaturation absolue	$\text{g.m}^{-3}$
$\sigma$	Rapport de sursaturation	
$r_N$	vitesse de nucléation	$\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
$\Delta G$	énergie libre d'excès	J
T	température	K
A	surface	$\text{m}^2$
V	volume	$\text{m}^3$
$\gamma$	tension interfaciale	$\text{J.m}^{-2}$
$\Delta G_s$	énergie libre d'excès de surface	$\text{J.m}^{-2}$
$\Delta G_v$	énergie libre d'excès par unité de volume	$\text{J.m}^{-3}$
r	rayon du noyau	m
v	volume moléculaire	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
$\rho$	masse volumique	$\text{g.cm}^{-3}$
M	masse molaire	$\text{g.mol}^{-1}$
$k_N$	constante cinétique de nucléation	
C	concentration massique	$\text{g.m}^{-3}$
$\varepsilon$	puissance spécifique consommée par l'agitation	W
R	vitesse massique de croissance cristalline	$\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

m	masse	g
G	vitesse linéaire de croissance cristalline	m.s <sup>-1</sup>
$\emptyset_v$	facteur de forme volumique du cristal	
$\emptyset_s$	facteur de forme surfacique du cristal	
A	facteur pré-exponentiel	m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
B	paramètre énergétique relatif au travail	J
$\varphi$	production d'entropie	J.K <sup>-1</sup>
W	vitesse globale de réaction	Mol.s <sup>-1</sup>

# Introduction

Dans le chapitre précédent, la cristallisation des matériaux énergétiques avec une taille, une morphologie, et une structure contrôlée a été présentée comme une méthode efficace pour améliorer les propriétés des explosifs (sensibilité et/ou réactivité). Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la compréhension du procédé de cristallisation par évaporation flash de spray. La cristallisation est une des opérations unitaires du génie chimique ayant pour but d'obtenir, à partir d'une solution contenant un soluté, un produit solide aux propriétés contrôlées. Il est capital de bien connaître le système (soluté + solvant) et la solubilité du soluté dans le solvant. Au cours du procédé d'évaporation flash de spray, la cristallisation est induite par l'évaporation soudaine du solvant. La sursaturation constitue la force motrice de la cristallisation. La taille finale du produit est fonction des phénomènes de nucléation et de croissance. Dans cette partie, les différents phénomènes qui régissent la cristallisation par évaporation en solution sont présentés, afin de mettre en avant les paramètres influençant la cristallisation et la qualité des cristaux obtenus. Dans la seconde partie de ce chapitre, le procédé d'évaporation flash de spray, développé au sein de notre laboratoire, sera introduit. Les différents paramètres influençant les propriétés des particules (pression, température, solvant,...) seront détaillés. Les différentes étapes se déroulant au sein du procédé SFE seront présentées. Dans le cadre de notre étude, nous nous limiterons à l'étude de la génération et de l'évaporation des gouttelettes de solvant sans soluté. Ainsi, on s'intéressera aux propriétés thermodynamiques des solvants. Le taux d'évaporation correspondant sera calculé en régime stationnaire, afin d'estimer les conditions flash. La dernière partie de ce chapitre présente l'étude expérimentale de la taille des gouttes et de leurs vitesses selon deux directions pour différents solvants et différentes conditions opératoires (telles que la température de la buse, la pression appliquée en entrée de buse, le débit de la pompe) du spray obtenu. Cette étude sera réalisée par anémogrammétrie phase Doppler. Elle a pour but d'apporter de premiers éléments de compréhension du procédé pour mieux contrôler le pilotage des différentes conditions opératoires et la cristallisation qui en résulte.

## 1. Cristallisation

Dans cette étude, nous nous intéresserons spécifiquement à la cristallisation en solution. Elle est constituée de deux étapes : la nucléation et la croissance cristalline. La nucléation correspond à la naissance des germes de cristaux d'une taille critique. La croissance, quant à elle, correspond à l'augmentation de la taille de ces cristaux. La distribution de taille des cristaux obtenus dépend en partie des cinétiques de nucléation et de croissance. La cristallisation résulte du changement de phase

d'un composé passant de l'état liquide à l'état solide. Elle est définie par la variation du potentiel chimique ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) entre l'état actuel ( $\mu_i$ ) et l'état d'équilibre ( $\mu_0$ ). On définit l'énergie libre de Gibbs ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), par la formule suivante :

$$\Delta G = (\mu_i - \mu_0) = -RT \ln\left(\frac{a}{a_0}\right) = -RT \ln(\sigma) \quad \mathbf{1.}$$

avec,  $R$ , la constante universelle des gaz parfaits ( $\approx 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$ , la température absolue (K),  $a$ , le coefficient d'activité du soluté, et  $a_0$ , le coefficient d'activité du soluté à l'équilibre. Le rapport des deux coefficients est défini par  $\sigma$ , le rapport de saturation. La cinétique des phénomènes de nucléation et de croissance, qui joue un rôle important dans la compréhension de la cristallisation, dépend du degré de sursaturation de la solution. Cette sursaturation peut être obtenue par refroidissement, par évaporation, ou par précipitation. Dans cette étude, on s'intéresse à la cristallisation en solution par évaporation.

## 1.1. Sursaturation

La sursaturation est la force motrice de la cristallisation, elle est définie comme la différence de la concentration de la substance à cristalliser en solution au cours de la cristallisation et la concentration de la substance à cristalliser en solution à l'état d'équilibre thermodynamique (transferts de matière et de chaleur nuls). De manière générale, plus la sursaturation est élevée, plus la nucléation est rapide.

La sursaturation absolue est définie par :

$$s = C - C_e \quad \mathbf{2.}$$

où  $C$  est la concentration de la substance à cristalliser dans la solution et  $C_e$ , la concentration de la substance à cristalliser en solution à l'état d'équilibre. Les concentrations sont exprimées en masse ou en mole par unité de volume. La cristallisation a lieu si  $C > C_e$  (si  $s > 0$ ) et dans le cas contraire, les cristaux se dissolvent ( $s < 0$ ).

Dans la littérature, il est souvent fait référence au rapport de saturation ( $\sigma$ ) et à la saturation relative ( $S$ ), définis par :

$$\sigma = \frac{C}{C_e} \text{ et } S = \sigma - 1 \quad \mathbf{3.}$$

La figure II.1 illustre l'évolution de la concentration en soluté dans le milieu au cours de la cristallisation par évaporation. Initialement la solution présente une concentration en soluté et en solvant caractérisée par l'état A. Lors de l'évaporation, la fraction massique de solvant va diminuer jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre ( $X_{eq}$ ), correspondant à une solution saturée (point B). Si l'évaporation

## Chapitre II.

se poursuit, la solution devient sursaturée, pouvant induire une faible probabilité de cristallisation spontanée. La fraction de solvant va diminuer pour atteindre une valeur critique, qui définit la limite de la zone métastable. A ce moment-là, la nucléation spontanée a lieu pouvant conduire à la formation de cristaux (point C). Ce phénomène est lié à une augmentation de la concentration en soluté, jusqu'à la concentration d'équilibre. Il apparaît donc que la variation de la quantité de solvant, résultante de son évaporation, est importante pour déterminer le degré de sursaturation.

La zone entre la courbe de solubilité et la limite de la zone métastable, est la zone métastable. Sa largeur dépend du type de nucléation, du type de solvant, de la vitesse d'évaporation, des effets mécaniques et de la présence d'impuretés. Une zone large permet de contrôler plus facilement la nucléation, contrairement à une zone plus étroite laissant moins de marge de manœuvre<sup>1</sup>.

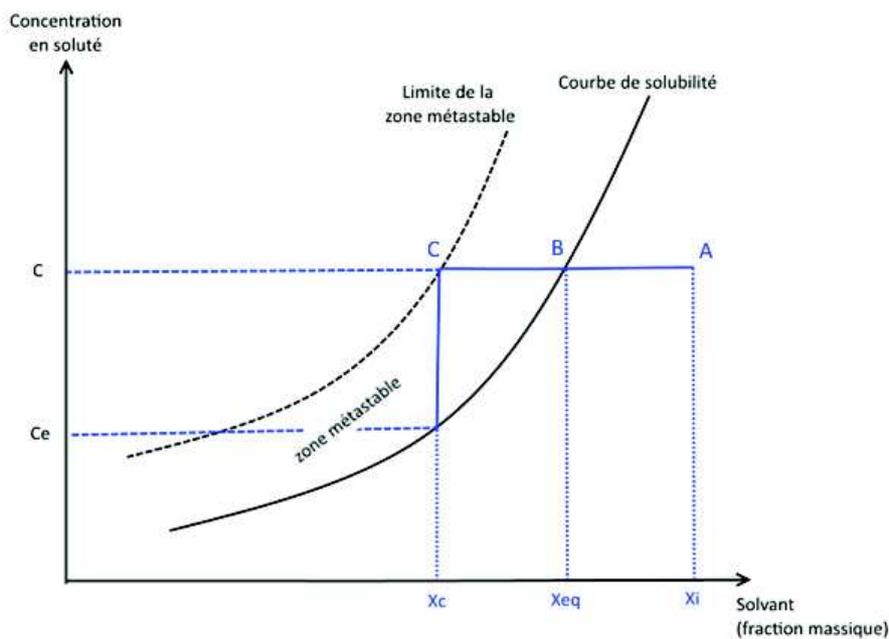


Figure II. 1 : Evolution de la solubilité en fonction de la fraction massique de solvant à pression et température constantes,  $X_i$  la fraction massique de solvant initiale,  $X_{eq}$  la fraction massique de solvant à l'équilibre,  $X_c$  la fraction massique de solvant critique

### 1.2. Nucléation

La nucléation est la première étape de la cristallisation et de ce fait, elle joue un rôle primordial. La théorie classique de nucléation (CNT pour *Classical Nucleation Theory*) a été développée à l'origine pour décrire la condensation de vapeurs sursaturées dans une phase liquide, puis a été étendue à la cristallisation de liquides sur-refroidis et de solutions sursaturées. La CNT considère que dans une solution sursaturée, la fluctuation simultanée de la densité et de l'ordre conduit à la formation de nucléi dont la structure est identique à celle des cristaux finaux. Cette théorie a été développée dans

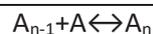
les années 1930, comme outil pour la simulation numérique, par plusieurs groupes de recherche. Une des modifications majeures de la CNT est la nucléation « deux – étapes ». Dans la CNT originelle, le système devait franchir une simple barrière énergétique, correspondant aux nucléi d'une certaine taille critique. En réalité, une première barrière d'énergie libre doit être franchie par la fluctuation de la densité du soluté, formant un amas de molécules connectées. Cet objet n'a pas de structure cristalline, et suivant le système dans lequel il se situe, il peut être stable ou instable du fait des conditions de sursaturation de la solution. Le système doit alors franchir une nouvelle barrière d'énergie libre, afin d'ordonner ses molécules dans un amas dense avec une structure cristalline. Depuis sa création, la théorie classique de nucléation a montré son utilité dans différents domaines, que ce soit pour la nucléation de systèmes colloïdaux<sup>2</sup>, en solution d'un composé organique<sup>3</sup>, par nucléation primaire homogène<sup>4</sup> ou hétérogène<sup>5</sup>, et par nucléation secondaire<sup>6</sup>, entre autres.

## 1.2.1. Nucléation primaire

La nucléation primaire a lieu spontanément dans une solution ne contenant pas de composé solide. Elle est divisée en deux classes : homogène et hétérogène.

### 1.2.1.1. La nucléation primaire homogène

La formation de nucléi ne résulte pas de la collision simultanée de molécules, mais de la collision bimoléculaire du type :



où A est la molécule de la substance soluble dans la solution, tandis que  $A_2, A_3, \dots, A_{n-1}$  sont les agrégats de ces molécules appelés « embryons » ou noyaux. Les embryons ne sont pas stables, ils se forment et se dissolvent très rapidement. Lorsque l'embryon croît au-delà d'une certaine taille critique, grâce à l'augmentation de la sursaturation, il y a formation d'une première structure ayant des propriétés d'une phase solide,  $A_n$ . Ce sont ces agrégats qui vont croître pour ensuite former des cristaux. La vitesse de formation des noyaux est exprimée par une relation d'Arrhenius :

$$r_N = r_{N,max} * \exp \left[ \frac{\Delta G_{cr}}{kT} \right] \quad 4.$$

## Chapitre II.

avec  $r_N$  la vitesse de nucléation ( $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $r_{N,\text{max}}$  la constante représentant la vitesse maximale possible de nucléation ( $10^{36} \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  correspond à sa valeur théorique maximale),  $\Delta G_{\text{cr}}$  est l'énergie libre d'excès du noyau (J),  $k$  la constante de Boltzmann ( $\approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $T$  la température absolue (K).

L'énergie libre d'excès de formation d'un embryon est la somme entre l'énergie libre d'excès de surface de l'embryon  $\Delta G_S$  et l'énergie libre d'excès de volume de l'embryon  $\Delta G_V$ , se traduisant par :

$$\Delta G = S\Delta G_S + V\Delta G_V \quad 5.$$

où,  $S$  et  $V$  sont respectivement la surface ( $\text{m}^2$ ) et le volume ( $\text{m}^3$ ) de l'embryon,  $\gamma$  la tension interfaciale ( $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ) entre la solution et la surface de l'embryon et  $\Delta G_V$  l'énergie libre d'excès par unité de volume de l'embryon ( $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

En supposant que le noyau soit sphérique, avec un rayon de taille  $r$  (m), l'équation peut s'écrire :

$$\Delta G = \pi r^2 \gamma + \frac{\pi}{6} r^3 \Delta G_V \quad 6.$$

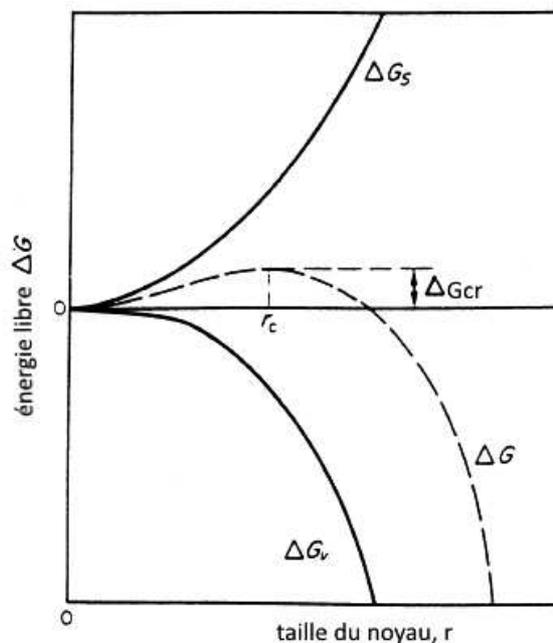


Figure II. 2 : Variation de l'énergie libre d'excès de formation en fonction de la taille du noyau

La figure II. 2 représente la variation d'énergie libre d'excès en fonction de la taille du noyau selon l'équation 6. Sa valeur maximale  $\Delta G_{\text{cr}}$  est atteinte pour une taille critique  $r_c$ . Les embryons de taille plus petite vont se dissoudre dans la solution, tandis que les embryons de taille plus grande vont croître pour former des cristaux. La taille critique est définie pour une dérivée nulle de la fonction de l'énergie libre d'excès du noyau, elle est exprimée de la façon suivante :

$$r_c = -\frac{4\gamma}{\Delta G_v} \quad 7.$$

L'énergie libre d'excès maximale de formation,  $\Delta G_{max}$ , est définie en remplaçant  $\Delta G_v$  dans l'équation 6, pour obtenir :

$$\Delta G_{max} = \frac{1}{3}\pi r_c^2 \gamma \quad 8.$$

Il est établi que la taille des noyaux produits pendant la nucléation dépend de la nature de la substance et du rapport de sursaturation, suivant l'expression de Gibbs-Thompson :

$$r_c = \frac{4\gamma v}{kT \ln \sigma} = \frac{A}{\ln \sigma} \quad 9.$$

avec  $v$ , le volume moléculaire de la substance qui cristallise ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $\sigma$ , le rapport de la concentration de la substance en solution au cours de la cristallisation et de la concentration de la substance en solution à l'état fondamental.

De ce fait, la vitesse de nucléation peut se traduire par :

$$r_N = r_{N,max} \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT)^3 (\ln \sigma)^2}\right] = r_{N,max} \exp\left[-\frac{B}{(\ln \sigma)^2}\right] \quad 10.$$

Cette équation met en évidence l'importance de la sursaturation sur la cinétique de nucléation. Pour des rapports de sursaturation faible, la vitesse de nucléation est proche de zéro. A l'inverse si le rapport de sursaturation augmente significativement, la vitesse de nucléation augmente également. Il est difficile de connaître la tension superficielle, le volume moléculaire et la forme réelle des noyaux, c'est pourquoi, ces grandeurs physico-chimiques et géométriques se regroupent souvent dans des constantes, comme ici, A et B.

### 1.2.1.2. La nucléation primaire hétérogène

La nucléation primaire hétérogène concerne les solutions contenant des impuretés solides, elle est considérée comme la nucléation la plus probable dans les réacteurs industriels. Cette nucléation est en générale plus favorable que la nucléation primaire homogène, car les particules étrangères servent de support sur lesquels des noyaux peuvent se former, et diminuent l'excès d'énergie libre de formation du noyau. Tout objet (paroi du cristalliseur, ou agitateur) en contact avec la solution peut servir à favoriser la nucléation, en diminuant la barrière énergétique à franchir tel que :

$$\Delta G_{cr,hét} = f(\theta)\Delta G_{cr,hom} \quad 11.$$

## Chapitre II.

donc,

$$r_N = A_{hét} r_{N,max} \exp \left[ -\frac{B_{hét}}{(\ln \sigma)^2} \right] \quad \mathbf{12.}$$

avec  $f(\theta)$ , le facteur dépendant de l'angle de mouillage, défini par l'équation :

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad \mathbf{13.}$$

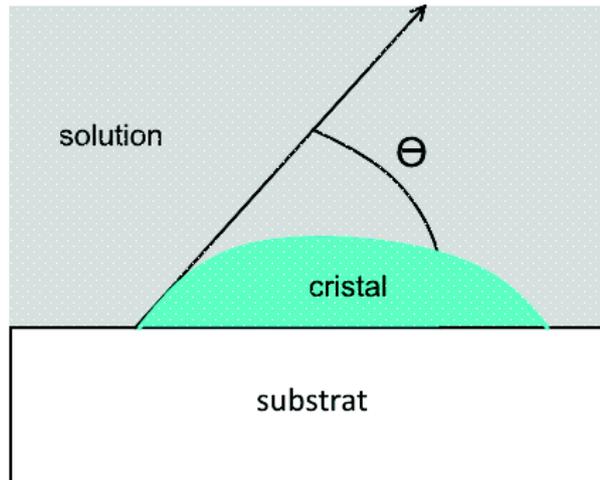


Figure II. 3 : Schéma de l'angle de contact du noyau sur le substrat

- Si  $\theta = 180^\circ$ , alors  $f(\theta)=1$ , dans des conditions de non mouillabilité, la présence de particules solides étrangères ne facilite pas la nucléation, la nucléation primaire hétérogène est absente ;
- Si  $\theta = 0^\circ$ , alors  $f(\theta)=0$ , dans des conditions de mouillabilité totale, la nucléation a alors lieu facilement pour des sursaturations très faibles ;
- Si  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ , alors  $0 < f(\theta) < 1$ , la présence de particules solides facilite la nucléation, elles agissent comme des catalyseurs.

Dans le cas de la nucléation primaire hétérogène, la zone métastable est plus étroite que dans le cas de la nucléation primaire homogène. La vitesse de nucléation est alors approchée par une relation empirique :

$$r_N = k_{N,p} s^n \quad \mathbf{14.}$$

avec  $k_{N,p}$ , une constante cinétique de la nucléation primaire,  $s$ , la sursaturation absolue et  $n$ , compris entre 3 et 6, pour une nucléation primaire hétérogène et entre 6 et 100 lors de la nucléation primaire homogène.

## 1.2.2. La nucléation secondaire

La nucléation secondaire peut avoir lieu lorsque des composés cristallins ou amorphes sont déjà présents ou délibérément ajoutés à la solution sursaturée. Plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu lors de la nucléation secondaire :

- La nucléation secondaire de surface, forme des noyaux à la surface des cristaux par un mécanisme similaire à celui de la nucléation primaire hétérogène ;
- La nucléation secondaire d'attrition (ou de contact) est sûrement la plus importante. Elle consiste en la formation des noyaux par un processus mécanique d'attrition des cristaux, elle est induite par les contacts cristal-cristal, cristal-agitateur ou encore cristal-paroi du cristalliseur.

La nucléation secondaire est un phénomène complexe, en raison des nombreuses sources possibles de noyaux secondaires. De ce fait, il n'existe pas de théorie générale, mais une formule empirique est utilisée pour prédire la vitesse de nucléation secondaire dans le cas d'un réacteur batch agité :

$$r_N = k_{N,s} \varepsilon^p C_c^m s^n \quad 15.$$

avec  $C_c$ , la concentration des cristaux en suspension ( $\text{g.m}^{-3}$ ),  $k_{N,s}$ , la constante cinétique de la nucléation secondaire ( $\text{m}^3.\text{W}^{-1}.\text{g}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ),  $\varepsilon$ , la puissance spécifique consommée par l'agitation ( $\text{W}$ ),  $m = 2$  pour les noyaux produits par contact cristal-cristal,  $m = 1$  pour les noyaux produits par contact cristal-paroi et cristal-agitateur,  $m < 1$  pour une nucléation secondaire surfacique,  $p$  est compris entre 0 et 2 mais souvent les valeurs varient entre 0,2 et 0,8,  $n$ , représente l'ordre de nucléation, et  $k_{N,s}$  varie en fonction de la température et  $s$  est la sursaturation absolue ( $\text{g.m}^{-3}$ ). Les coefficients  $k_{N,s}$ ,  $n$ ,  $m$  et  $p$  dépendent de plusieurs facteurs tels que la valeur de sursaturation, les propriétés des cristaux, la présence d'impuretés et ne sont pas extrapolables, ils doivent donc être déterminés expérimentalement pour chaque système étudié.

De manière générale, lors d'une cristallisation d'un produit, la vitesse de nucléation globale correspond à la somme des vitesses des nucléations primaires homogènes, primaires hétérogènes, secondaires de surface et secondaires d'attrition. Lors d'une sursaturation faible (sursaturation relative  $< 8$ ), seule la vitesse de nucléation secondaire est prépondérante.

## 1.3. La croissance

Après l'apparition des embryons stables, les molécules présentes dans la solution continuent de se déposer pour accroître la taille des cristaux. C'est le phénomène de croissance, qui influence la qualité

## Chapitre II.

(présence ou absence de défauts) des cristaux obtenus, leur distribution de taille, leur morphologie et leur pureté.

La vitesse de croissance cristalline  $R$  peut être exprimée comme la variation de masse ou de taille du cristal en fonction du temps. La vitesse massique de croissance cristalline peut être exprimée comme la quantité de substance se déposant sur la surface du cristal en fonction du temps par l'équation :

$$R = \frac{1}{A_{crist}} \frac{dm_{crist}}{dt} \quad 16.$$

où  $m_{crist}$  est la masse du cristal (g) et  $A_{crist}$  est la surface externe du cristal ( $m^2$ ), que l'on peut exprimer par :

$$m_{crist} = \phi_V \rho_V r^3 \quad \text{et} \quad A_{crist} = \phi_S r^2 \quad 17.$$

d'où,

$$R = \frac{1}{\phi_S r^2} 3\phi_V \rho_V r^2 \frac{dr}{dt} = \frac{3\phi_V}{\phi_S} \rho_V G \quad \text{pour} \quad G = \frac{dr}{dt} \quad 18.$$

avec  $G$  la vitesse linéaire de croissance cristalline ( $m.s^{-1}$ ), définissant l'augmentation de la taille du cristal en fonction du temps. Cette grandeur est souvent utilisée car les distributions sont exprimées en fonction de la taille des cristaux, de même que les appareils de mesures granulométriques donnent la taille des cristaux.  $\phi_V$  est le facteur de forme volumique du cristal,  $\phi_S$  est le facteur de forme surfacique du cristal,  $\rho_V$  est la masse volumique du cristal ( $g.m^3$ ) et  $r$ , la taille caractéristique du cristal (m).

Plusieurs théories existent quant à la croissance cristalline, mais la plus utilisée, la théorie de la diffusion, se fait en deux étapes consécutives. D'abord un processus de transfert de matière qui correspond à l'arrivée des molécules au sein de la solution à la surface du cristal, suivi par un processus d'intégration des molécules dans le réseau cristallin. Chacun de ces phénomènes a sa propre cinétique, la plus faible d'entre-elles détermine la vitesse de croissance cristalline globale.

Lorsque le processus d'intégration est le processus limitant de la croissance cristalline, celle-ci est dite en régime d'intégration. Le modèle proposé par Burton, Cabrera et Frank<sup>7</sup> (modèle BCF) est le plus utilisé pour expliquer le phénomène d'intégration dans le réseau cristallin. Le régime d'intégration dépend fortement de la surface du cristal. Une surface plate induit une vitesse de croissance plus faible qu'une surface en escaliers ou en crans, ces surfaces auront tendance à disparaître en premier.

## 1.4. Polymorphisme et Règle d'Ostwald

Le polymorphisme peut être défini comme la capacité d'un composé à exister dans différentes formes cristallines dans lesquelles les molécules peuvent être avoir des arrangements différents ou des conformations différentes dans le réseau cristallin. De nombreux composés sont sujets au polymorphisme, mais l'importance de ce phénomène est soulignée dans l'industrie pharmaceutique. En effet, un changement de phase cristallographique peut changer les propriétés thermiques, physiques, mécaniques ou chimiques du composé, telles que la masse volumique, les températures de fusion ou de décomposition, la forme et la couleur des cristaux, la solubilité, la réactivité, etc... Un problème est apparu en 1998 sur le Ritonavir® (un composé pharmaceutique) avec l'apparition d'une nouvelle phase dont la solubilité était différente, engendrant des problèmes de biodisponibilité par voie orale. Dans le domaine des matériaux énergétiques, un changement de forme cristallographique peut changer la masse volumique du composé, sa vitesse de décomposition ainsi que sa sensibilité. De nombreuses observations similaires ont montré l'importance de pouvoir contrôler la structure cristalline.

Afin de mieux comprendre la création des polymorphes, Llinas *et al.*<sup>8</sup> ont mené une étude sur la vitesse de cristallisation, mettant en évidence que les procédés de cristallisation rapide produisent plus fréquemment des cristaux métastables. Mirmehrabi *et al.*<sup>9</sup> se sont penchés sur la sélection du solvant, basée sur l'électronégativité atomique, pour la préparation de cristaux avec une structure cristallographique définie.

Une raison du polymorphisme intervient lors de la nucléation et est décrite par les règles de phase d'Ostwald. Celles-ci stipulent que lors de la précipitation d'un soluté avec une sursaturation élevée, ce n'est habituellement pas la phase thermodynamiquement la plus stable qui apparaît en premier, mais une phase métastable. La phase métastable va apparaître en première puis recristalliser en une phase thermodynamiquement plus stable. Il existe deux approches permettant d'expliquer ce phénomène : l'approche cinétique et l'approche thermodynamique.

L'approche cinétique repose sur la cinétique de nucléation de la phase stable exprimée suivant :

$$r_{Nst} = A_{st} r_{N,max} \exp\left(-\frac{B_{st}}{\ln^2 \sigma_{st}}\right) \quad 19.$$

et suivant la cinétique de nucléation de la phase métastable :

$$r_{Nmet} = A_{met} r_{N,max} \exp\left(-\frac{B_{met}}{\ln^2 \sigma_{met}}\right) \quad 20.$$

## Chapitre II.

avec  $A$ , le facteur pré-exponentiel ( $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ), qui dépend de la fréquence d'attachement et  $B$ , le paramètre énergétique relatif au travail (J) de formation pour un nucléus de taille critique de la phase correspondante. Or, dans un état métastable, les restrictions de l'attachement sont moins importantes, Keller *et al.*<sup>10</sup> en déduisent que :

$$A_{met} > A_{st} \quad \mathbf{21.}$$

Nyut *et al.*<sup>11</sup> ont montré que l'effet de la sursaturation s'oppose au paramètre énergétique  $A$ , si  $B_{met} < B_{st}$ , alors la phase métastable devient cinétiquement préférentielle pour une sursaturation plus élevée.

L'approche thermodynamique a été entreprise par Van Santen<sup>12</sup> en se basant sur des résultats de la thermodynamique du non-équilibre. D'après la deuxième loi de la thermodynamique de l'équilibre, l'entropie augmente ou reste stable lors d'une transformation (changement de structure cristalline), tandis que la thermodynamique du non-équilibre met en évidence que la production d'entropie est minimale dans l'état stationnaire.

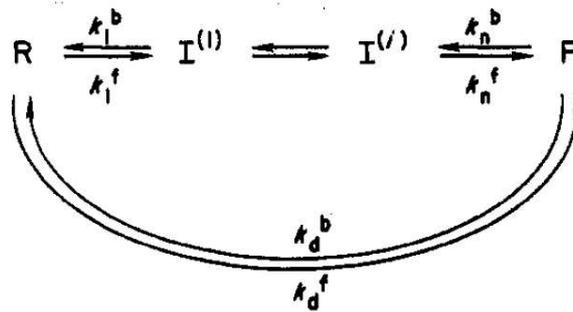


Figure II. 4 : Schéma du parcours de stabilisation de la phase métastable<sup>12</sup>

Van Santen compare l'entropie de production pour la transformation de **R** à **P** (figure II.4) en passant par des intermédiaires à celle d'une transformation directe. Par dérivation de la théorie de la thermodynamique de non-équilibre, il en déduit :

$$\frac{\varphi_d}{\varphi} = \frac{W_d^f}{W} = \sum_n \frac{W_n^f}{W_n^f} \quad \mathbf{22.}$$

où  $\varphi$  est la production d'entropie ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $\varphi_d$  est la production d'entropie si aucun intermédiaire n'est formé,  $W$  est la vitesse globale de réaction,  $W_n^f$  est la vitesse de réaction avant l'étape de la  $n$ -ième réaction. Cette équation met en évidence que la production d'entropie est minimisée pour la transformation par des intermédiaires, c'est-à-dire par la création d'état(s) métastable(s), justifiant ainsi, par une approche thermodynamique, la règle de phases d'Ostwald.

Outre, cet aspect cinétique décrit par la règle d'Ostwald, l'obtention de polymorphe(s) dépend également des solvants utilisés, de la présence d'impuretés, mais également de la stabilité du polymorphe. Le solvant a un rôle essentiel car il conditionne la saturation de départ, mais il favorise également la croissance et la morphologie des cristaux par une adsorption préférentielle sur des faces spécifiques, inhibant la croissance de plans cristallins et donc pouvant favoriser un polymorphisme spécifique<sup>13</sup>. La transition polymorphique a lieu par la transition d'un polymorphe métastable à un polymorphe plus stable.

Dans cette partie, les différents mécanismes qui régissent la cristallisation en solution par évaporation ont été présentés. La cristallisation se définit principalement comme la succession de deux phénomènes : la nucléation et la croissance. Il apparaît que la sursaturation joue un rôle important, car elle régit la vitesse de nucléation (aussi bien primaire homogène/hétérogène que secondaire) responsable, comme présentée par la règle d'Ostwald, de l'obtention de cristaux stables ou métastables. Or, lors de la cristallisation en solution par évaporation, la sursaturation dépend à la fois de la solubilité du produit dans le solvant à l'état initial, mais aussi de la vitesse d'évaporation. Dans le travail qui suit, la caractérisation du jet d'atomisation lors de l'évaporation flash de spray est menée afin de déterminer les comportements d'évaporation des gouttes et donc l'évolution de la sursaturation en fonction des différents paramètres utilisés.

## 2. La cristallisation par évaporation flash de spray (SFE)

La cristallisation est un procédé complexe, dont chaque étape peut influencer les propriétés du produit final. Cette technique est très utilisée dans la purification de produits pharmaceutiques, où l'importance de la qualité (polymorphisme, défauts cristallins, taille des particules, pureté, etc...) des cristaux est majeure<sup>14</sup>. Actuellement, la plupart des cristallisations se font par lot, mais cette méthode souligne des problèmes d'homogénéité entre les lots<sup>15</sup>. Afin de pallier ces inconvénients, les procédés de cristallisation continus sont en plein essor, car ils permettent de garder des conditions opératoires constantes et une productivité élevée. Dans l'industrie pharmaceutique, deux procédés continus majeurs existent<sup>16</sup>, le cristalliseur MSMPR (*Mixed-Suspension Mixed-Product Removal*) et le cristalliseur tubulaire (potentiellement avec ajout d'anti-solvant). Dans le premier cas le temps de séjour dans le cristalliseur est plus long, avec un équipement moins onéreux, en revanche il est moins efficace en terme de productivité que le cristalliseur tubulaire. Ces deux procédés sont des exemples qui montrent que la cristallisation en continu a un bel avenir.

Dans cette optique, le procédé d'évaporation flash de spray (SFE) a été développé pour la cristallisation des matériaux énergétiques.

### 2.1. Description du procédé SFE

L'évaporation flash est un phénomène physique apparaissant lorsque la température d'ébullition d'un liquide est en dessous de la température d'ébullition dans les conditions standard, suite à une chute importante de pression et/ou une augmentation rapide de température. On distingue l'évaporation flash statique, comme dans le cas d'un film liquide, de l'évaporation flash de spray. L'évaporation flash est appliquée à de nombreux procédés, comme la déshydratation d'aliments<sup>17</sup>, la désalinisation de l'eau de mer<sup>18</sup> et la croissance de composés semi-conducteurs<sup>19</sup>. De nombreuses études ont été menées surtout sur la compréhension de l'évaporation flash. Les premiers travaux d'évaporation flash de spray ont été menés par Miyatake *et al.*<sup>20,21</sup>, par l'étude expérimentale d'un jet de pulvérisation dans une chambre à faible pression et une solution chauffée à 60°C. Les auteurs concluent que la vitesse d'évaporation et les performances d'évaporation sont bien plus importantes lors de l'évaporation flash de spray que durant une évaporation flash classique, avec notamment un temps de résidence du liquide plus faible dans la chambre d'évaporation accompagnée d'une chute de température du liquide beaucoup plus importante. Ikegami *et al.*<sup>22</sup> ont montré, en changeant l'orientation de la buse dans la chambre d'évaporation, qu'une buse orientée vers le haut (dans le sens opposé au flux de la pompe) permet une évaporation complète sur une distance plus courte que lorsque la buse est orientée vers le bas. Les travaux menés par El-Fiqi *et al.*<sup>23</sup>, sur un jet de pulvérisation d'eau, pour une température initiale variant de 40 à 70 °C, une buse d'un diamètre inférieur à 0,4 mm, une pression d'injection de 6 bar, et un débit variable, montrent que le degré de surchauffe ( $\Delta T_{SH} = 2-18$  °C), lorsqu'il augmente, permet d'améliorer la dispersion du spray et d'augmenter la cinétique d'évaporation. Ces résultats sont également confirmés par Mutair *et al.*<sup>24</sup> lors de l'étude de l'influence de la vitesse de la solution traversant la buse (entre 0,8 et 2,21 m.s<sup>-1</sup>), de la température initiale de l'eau (2 à 40 °C), du degré de surchauffe et du diamètre de la buse (54,4 ; 81,3 et 107 mm). Ces études montrent que l'évaporation flash de spray peut être influencée par de nombreux paramètres, tels que la pression, la température du liquide, le diamètre et l'orientation de la buse. Afin de maîtriser la cristallisation par cette technique, il est important de les avoir identifiés et de les contrôler.

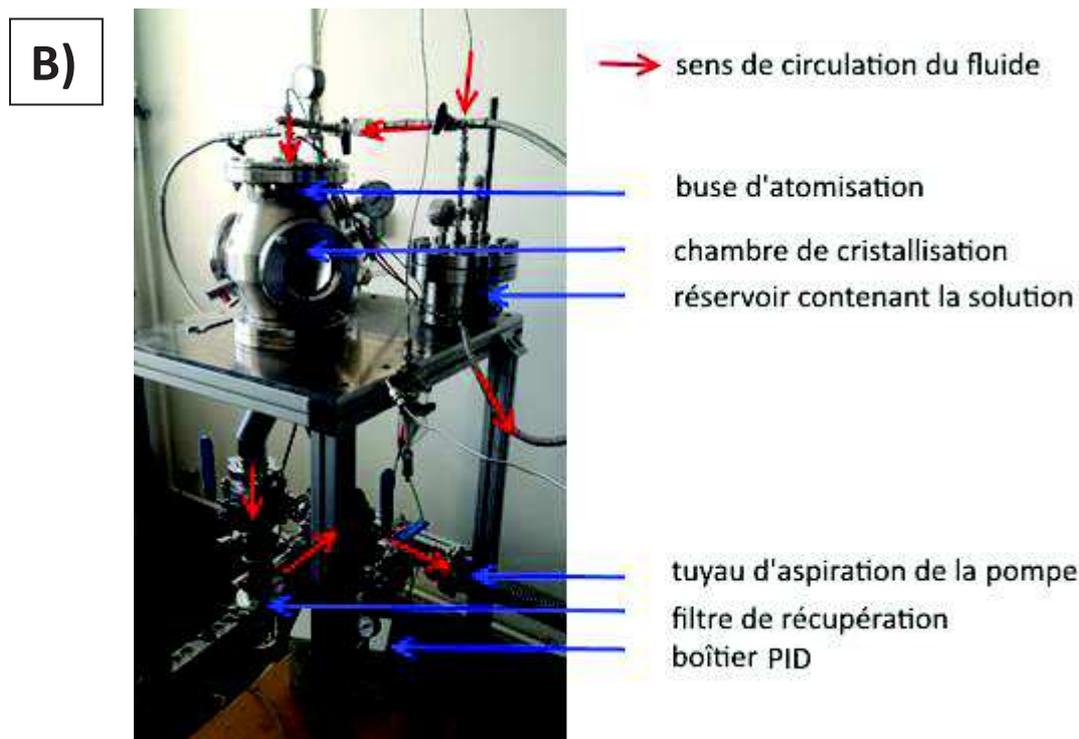
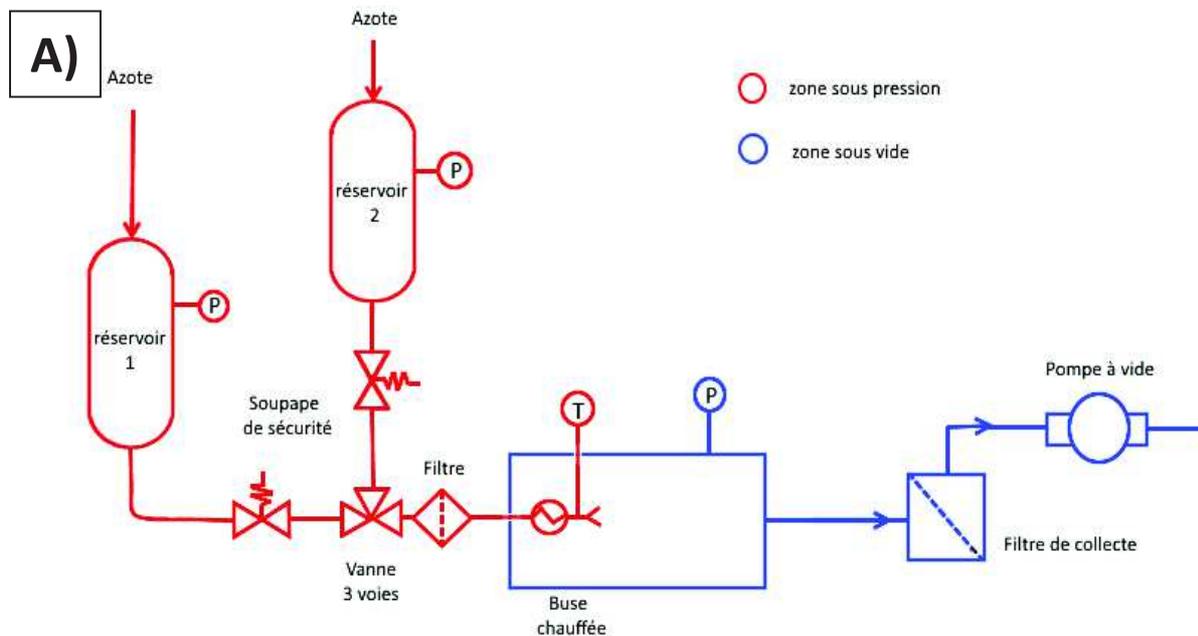


Figure II. 5 : A) Schéma du procédé d'évaporation flash de spray, B) photographie du pilote utilisé

Le procédé d'évaporation flash de spray utilisé dans cette étude a été développé et breveté<sup>25,26</sup> par le laboratoire NS3E. Ce procédé permet de cristalliser des produits seuls ou en mélanges<sup>27</sup>. La Figure II. 5 B) présente le pilote qui a principalement été utilisé pendant ce travail. Comme le montre la Figure II. 5 A), il se distingue par une partie haute pression et une partie basse pression. Le procédé possède deux réservoirs, l'un rempli avec la solution contenant le produit à cristalliser, qui sera injectée lorsque

## Chapitre II.

les conditions expérimentales seront stables, et le second avec du solvant seul servant à l'étape de chauffe et de refroidissement de la buse. La solution, mise sous pression grâce à un flux d'azote, est pulvérisée dans une chambre sous vide par une buse en rubis avec un diamètre de 80  $\mu\text{m}$  (Brumstyl). La solution est chauffée au niveau de la buse. Le contrôle de la température est effectué par un boîtier PID (proportionnel, intégral et dérivé) qui mesure la température grâce à un thermocouple de type K inséré au niveau de la buse et qui contrôle la puissance du collier chauffant (250 W) situé en amont de la buse. La pulvérisation de cette solution surchauffée dans la chambre sous vide (autour de 5 mbar) permet une évaporation rapide du solvant. Le produit est récupéré grâce à des filtres dont la taille des mailles mesure 50  $\mu\text{m}$ . Dans le travail présenté ici, le vide est assuré par une pompe à palette lubrifiée de 35  $\text{m}^3/\text{h}$  (Balzers) exclusivement pour les expérimentations de cristallisation et par une pompe à palette lubrifiée de 60  $\text{m}^3/\text{h}$  (Bush) pour l'étude du jet d'évaporation par phase Doppler présenté dans ce chapitre. La pression est mesurée en différents points du procédé grâce à des jauges de pression adaptées soit à la basse (dans la chambre), soit à la haute pression (dans les réservoirs et en amont de la buse).

### 2.2. Approche théorique du SFE

La solution est mise sous pression afin d'augmenter sa température au-delà de sa température normale d'ébullition (à pression ambiante). Ainsi, la solution surchauffée est dans un état stable tant que la surpression a lieu. Quand la pression diminue, la solution n'est plus dans son équilibre thermodynamique conduisant à l'évaporation du solvant. La conversion de chaleur thermique en chaleur latente intervient dans un processus d'évaporation adiabatique, de manière instantanée avec la chute de pression. Ce phénomène induit la formation de bulles dans le liquide, consommant la chaleur latente apportée par le liquide environnant et refroidissant ainsi le liquide. Razzaghi *et al.*<sup>28</sup> proposent un modèle d'atomisation flash, pour lequel à l'intérieur de chaque gouttelettes il y a formation d'une bulle (figure II. 6) Cette bulle grossit, jusqu'à faire éclater la goutte, formant ainsi le spray. L'étude de l'évaporation de gouttes d'eau surchauffées dans une vapeur sursaturée à 9 bar a été entreprise par Owen *et al.*<sup>29</sup>. Les résultats montrent que pour une surchauffe inférieure à 5°C, l'évaporation des gouttes a lieu en surface, entre 5°C et 18°C la création de bulles internes commence, puis au-delà de 18°C les gouttes éclatent et se désintègrent (flash). Mais l'évaporation peut déjà intervenir en amont de la sortie de buse. En fonction de la quantité de vapeur, des caractéristiques du liquide ou de la vapeur, du débit et de la géométrie du tuyau, différents régimes de flux sont observés<sup>30</sup>. On distingue deux cas limites : le flux bouillonnant pour lequel les bulles fines sont dispersées dans le liquide et le flux annulaire où le liquide s'écoule le long de la paroi du tube jusqu'à

la buse et où la vapeur est au centre. Entre ces deux cas, il existe différents régimes pour lesquels la taille et la morphologie des bulles vont varier.

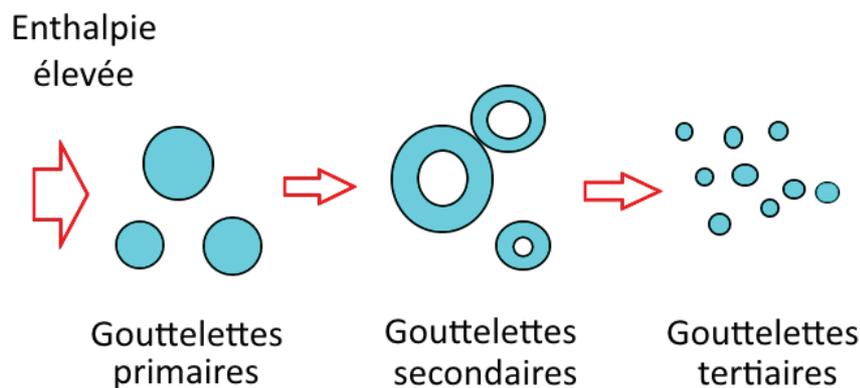


Figure II. 6 : Schéma de la modélisation de la formation d'un spray dans des conditions flash ; les gouttelettes primaires surchauffées sont formées par un procédé hydrodynamique, du fait de l'excès de chaleur, des bulles se forment à l'intérieur de ces gouttelettes puis grossissent, jusqu'à faire éclater la gouttelette secondaire pour former des gouttelettes tertiaires.

Le procédé d'évaporation flash est favorable pour des solvants dont la température d'ébullition est basse, avec une capacité thermique molaire élevée et une faible enthalpie de vaporisation. Risse et al<sup>31</sup>. notent que des solvants avec une température d'ébullition comprise entre 30 et 70 °C permettent une mise en œuvre aisée. La surchauffe de la solution dépend des propriétés thermodynamiques du solvant. La quantité de liquide évaporée peut s'exprimer suivant :

$$\Delta m_{flash} = m_0(T_0 - T_S) \frac{C_{p,l}(T_0)}{\Delta_{vap}H(T_S, P_S)} \quad 23.$$

avec  $m_0$ , la quantité initiale de liquide,  $C_{p,l}(T_0)$ , la capacité de chaleur molaire du liquide à la température de surchauffe  $T_0$  et  $\Delta_{vap}H(T_S, P_S)$ , l'enthalpie de vaporisation dans les conditions de sursaturation après l'atomisation. L'enthalpie de vaporisation est donnée par l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta V_m} \quad 24.$$

où  $T$  est la température en degrés Kelvin et  $\Delta V_m$ , le changement de volume molaire, correspondant à la différence de volume molaire du gaz et celui du liquide. Vu que le volume du gaz est plus important que celui du liquide,  $\Delta V_m \approx V_{m,(g)}$ . En considérant la loi des gaz parfaits, il vient :

$$\Delta V_m = \frac{RT}{P} \quad 25.$$

Avec  $R$  la constante des gaz parfaits et  $P$ , la pression dans la chambre d'atomisation. En considérant que l'enthalpie de vaporisation est indépendante de la température, l'équation 24 peut s'écrire :

## Chapitre II.

$$\Delta_{vap}H = \ln \frac{P_2}{P_1} \frac{R}{\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)} \quad 26.$$

Où  $P_1$  et  $T_1$  sont les valeurs choisies de pression et de température, tandis que  $P_2$  et  $T_2$  sont la pression et la température dans les conditions de sursaturation (dans la chambre de cristallisation).

Le taux d'évaporation peut être exprimé en fonction de la quantité de liquide évaporée :

$$X_{vap} = \frac{\Delta m_{flash}}{m_0} \quad 27.$$

Le rapport d'évaporation idéal pour une évaporation flash est de 1, se traduisant par le fait que tout le solvant est évaporé, mais Risse *et al.*<sup>31</sup> remarquent qu'il y a peu de condensation dans la chambre avec  $X_{vap} > 0,7$ .

Le procédé d'évaporation flash de spray, peut se décomposer en cinq parties :

- La création de gouttelettes à la sortie de la buse, générant le spray d'atomisation ;
- L'évaporation du solvant induisant une augmentation de la concentration en soluté dans les gouttelettes et donc la sursaturation du milieu réactionnel ;
- Une période d'induction avant la nucléation ;
- L'apparition des premiers cristaux par nucléation ;
- La croissance des cristaux.

Il est difficile de délimiter dans le temps chacun de ces phénomènes, dont certains peuvent se dérouler simultanément. Gebauer *et al.*<sup>32</sup> ont montré que le procédé de cristallisation (évaporation) flash était déterminé par le temps d'augmentation de la sursaturation (dû à l'évaporation partielle des gouttelettes et leur refroidissement à la température d'équilibre), le temps d'induction et le temps de trajet des gouttes (temps de séjour). Le temps d'induction est défini comme la durée entre le moment où la sursaturation maximale est atteinte et le début de la nucléation. Les auteurs mettent en évidence que le temps d'induction est le facteur limitant d'un procédé de cristallisation flash, car le temps de séjour (temps de vol) est fixe et court (entre 7 et 10 ms dans leur cas) et l'évaporation quant à elle intervient très rapidement (0,01 et 0,005 ms).

Dans cette partie, les différents aspects théoriques qui régissent le fonctionnement général de l'évaporation flash de spray ont été discutés. Or, le procédé utilisé ici permet de mettre en œuvre des conditions souvent plus extrêmes que celles citées dans la littérature. Parmi ces conditions, seul le taux d'évaporation flash a été étudié par Risse *et al.*<sup>33</sup> pour le procédé SFE utilisé dans les travaux présentés

ici. L'intérêt de ce chapitre est donc, d'une part de revalider le choix des solvants en calculant le taux d'évaporation par une méthode de simulation thermodynamique et d'autre part, d'apporter des éléments de compréhension du phénomène de création et d'évaporation des gouttes de solvant dans la chambre d'expansion avec ce procédé SFE. Pour cela, une étude de la taille et des vitesses des gouttes générées par pulvérisation est menée par anémogramétrie phase Doppler, en fonction de différents paramètres ajustables du SFE.

## 2.3. Paramètres ajustables lors d'une évaporation par SFE

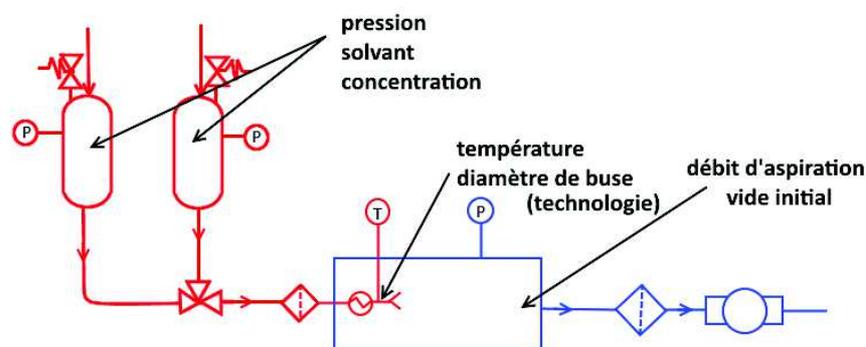


Figure II. 7 : Schéma du procédé de SFE et des différents paramètres modifiables

Les différents paramètres qui peuvent être ajustés dans le procédé de SFE, sont présentés ci-dessous :

- La température de la buse, responsable de la température de surchauffe, influençant le taux d'évaporation, doit être adaptée au composé à cristalliser (afin que ce dernier ne soit pas dégradé) et aux propriétés thermodynamiques du solvant. Plus la température de surchauffe est élevée, plus le phénomène d'évaporation est rapide, car l'énergie stockée dans le solvant est importante ;
- La pression de pré-expansion doit être supérieure à la pression de vapeur du solvant surchauffé et suffisamment élevée pour assurer une génération de gouttelettes. Lorsque la pression dans les réservoirs augmente, le débit augmente également avec la technologie utilisée ;
- Le débit d'aspiration de la pompe qui va influencer sur le temps de séjour ;

## Chapitre II.

- La pression dans la chambre d'atomisation : qui dépend de la puissance de la pompe (débit d'aspiration) et des caractéristiques du spray d'évaporation (débit, taille de gouttes, etc...) ;
- Le diamètre de l'orifice de la buse qui va influencer sur le débit et la taille des gouttelettes ;
- La concentration en soluté dans la solution joue un rôle important sur la capacité de production et la taille des cristaux obtenus. En effet, la concentration va influencer sur la sursaturation. Une faible concentration produit des particules plus grosses avec une productivité plus basse que pour une concentration plus importante. L'augmentation de la concentration jusqu'à un certain seuil, diminue la taille des particules. Au-delà d'une certaine concentration, la taille des particules augmente<sup>33</sup>.

Tous ces paramètres sont capables de modifier la nucléation et donc la cristallisation par leur influence sur la sursaturation. Il est donc important de déterminer l'influence de chacun de ces paramètres, afin de contrôler la cristallisation. Dans la littérature, les quelques études présentées concernent essentiellement l'évaporation flash en milieu aqueux. Dans ces cas, les pressions et les températures de flash plus faibles<sup>34-36</sup>, génèrent des gouttes micrométriques et ne conduisent pas à une évaporation totale dans la chambre.

Dans notre étude, les solvants choisis sont l'acétone, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle et le méthanol. L'acétone est classiquement utilisé au laboratoire pour la cristallisation des explosifs, mais en raison de l'utilisation d'oxydant comme le dinitroamidure d'ammonium, des expérimentations ont eu lieu avec l'acétate d'éthyle et l'acétate de méthyle. Nous verrons dans le chapitre suivant que le DNA est moins soluble dans l'acétate de méthyle et l'acétate d'éthyle, de ce fait pour une même masse de DNA dissoute dans un même volume de solvant, la limite de saturation est plus rapidement atteinte qu'en présence d'acétone.

Dans la suite de ce chapitre, les travaux présentés ont pour objectif de mieux comprendre l'influence de chaque paramètre sur le phénomène d'évaporation flash de spray. Une première partie concerne l'étude de l'évaporation statique de solvant dans des conditions d'évaporation flash par simulation thermodynamique. Une seconde partie a pour objectif d'étudier l'influence de paramètres ajustables présentés ici (hormis le diamètre et la technologie de buse), sur la génération et l'évaporation dans le jet de pulvérisation par mesure d'anémogrammétrie par phase Doppler.

## 3. Approche thermodynamique

Dans un premier temps, les taux d'évaporation des solvants ont été calculés à l'aide du logiciel de simulation thermodynamique *Simulis Thermodynamics* de la société ProSim. Le but est de vérifier la compatibilité thermodynamique des solvants utilisés avec l'évaporation flash de spray. Les

températures d'ébullition, les capacités calorifiques ainsi que les enthalpies de vaporisation à 25°C sont données dans le tableau II. 1 (tirées de la base de données de Prosim).

Tableau II. 1 : Propriétés thermodynamiques des solvants étudiés

Solvant	Température d'ébullition °C (à pression ambiante)	Capacité calorifique liquide (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Enthalpie de vaporisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Acétone	56,29	126,3	31,22
Acétate d'éthyle	77,06	170,8	35,66
Acétate de méthyle	56,94	142,0	44,09
Méthanol	64,68	81,2	37,64

Tableau II. 2 : Résultats des calculs thermodynamiques avec ProSim pour une pression dans les réservoirs de 40 bar et une pression dans la chambre de cristallisation de 5 mbar, avec T<sub>0</sub> la température de chauffe de la solution, T<sub>s</sub> la température dans la goutte, ΔT<sub>SH</sub> la variation de température, X<sub>vap</sub>, le taux d'évaporation du solvant, T<sub>crit</sub>, et P<sub>crit</sub>, respectivement la température et la pression critique du solvant

Solvant	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	ΔT <sub>SH</sub> (°C)	X <sub>vap</sub>	T <sub>crit</sub> (°C)	P <sub>crit</sub> (bar)
Acétone	160	-44,65	204,65	0,772	235,05	47,01
	110		154,65	0,552		
Acétate d'éthyle	160	-28,96	188,96	0,894	250,15	38,80
	110		138,96	0,629		
Acétate de méthyle	160	-42,91	202,91	0,826	233,40	47,5
	110		152,91	0,589		
Méthanol	160	-24,76	184,76	0,512	239,35	80,84
	110		134,76	0,356		
Eau	160	0,51	159,49	0,282	373,98	220,55
	110		109,49	0,192		

## Chapitre II.

Tableau II. 3 : Résultats des calculs thermodynamiques avec ProSim pour une pression dans les réservoirs de 20 bar et une pression dans la chambre de cristallisation de 5 mbar, avec  $T_0$ , la température de chauffe de la solution,  $T_s$ , la température dans la goutte,  $\Delta T_{SH}$ , la variation de température,  $X_{vap}$ , le taux d'évaporation du solvant,  $T_{crit}$ , et  $P_{crit}$ , respectivement la température et la pression critique du solvant

Solvant	$T_0$ (°C)	$T_s$ (°C)	$\Delta T_s$ (°C)	$X_{vap}$	$T_{crit}$ (°C)	$P_{crit}$ (bar)
Acétone	160	-44,65	204,65	0,776	235,05	47,01
	110		154,65	0,551		
Acétate d'éthyle	160	-28,96	188,96	0,896	250,15	38,80
	110		138,96	0,627		
Acétate de méthyle	160	-42,91	202,91	0,83	233,40	47,5
	110		152,91	0,588		
Méthanol	160	-24,76	184,76	0,514	239,35	80,84
	110		134,76	0,356		
Eau	160	0,51	159,49	0,281	373,98	220,55
	110		109,49	0,191		

Le modèle Peng-Robinson (PR) est utilisé pour cette étude, afin de calculer le taux d'évaporation avec une enthalpie et une pression dans la chambre de cristallisation constantes (système isolé, l'énergie interne ne varie pas, ni le volume). Ce modèle est basé sur l'équation d'état à deux paramètres, il est adapté pour les calculs d'équilibre liquide-vapeur à des pressions élevées. Ainsi, son choix est approprié dans l'étude du taux d'évaporation de solvants par SFE.

Le taux d'évaporation a été calculé dans différents solvants afin de les comparer entre eux, pour une pression à l'entrée de la buse de 40 bar et un vide maintenu à 5 mbar dans la chambre de cristallisation (tableau II. 2). Les températures et pressions critiques de chaque solvant sont données afin de s'assurer que les conditions de cristallisation de fluides supercritiques ne soient pas atteintes.

L'acétate d'éthyle présente le taux d'évaporation le plus élevée que ce soit à 160° ou à 110°C. L'acétate de méthyle et l'acétone présentent également un taux d'évaporation élevé ( $X_{vap}>0,7$ ) contrairement au méthanol et à l'eau. Lors de l'utilisation de ces deux derniers solvants, leur faible taux d'évaporation va induire une vaporisation partielle dans la chambre de cristallisation, se traduisant par une condensation, et donc une sursaturation plus faible par une différence de pression moins importante.

Pour ces raisons, les solvants comme l'eau ou le méthanol ne sont pas adaptés pour la configuration actuelle du procédé de SFE. La même étude avec une pression appliquée dans les réservoirs de 20 bar donne des valeurs très proches (voir tableau II. 3), présentant ainsi un intérêt si l'on souhaite diminuer le débit de la buse (imposé avec la technologie utilisée par la pression appliquée en amont et en fonction de l'orifice).

## 4. Etude du spray d'évaporation par analyse phase Doppler

La caractérisation de spray touche de nombreux domaines, que ce soit l'industrie pharmaceutique<sup>37</sup>, l'automobile<sup>38</sup>, ou encore l'agroalimentaire<sup>39</sup>. Afin de mesurer l'évolution de la taille des gouttes et de leurs vitesses, plusieurs méthodes sont disponibles. Castanet *et al.*<sup>40</sup> utilisent une caméra rapide (jusqu'à 80 000 images/seconde avec une taille de pixel comprise entre 5,5 et 7,6  $\mu\text{m}$ ). Un objectif est utilisé pour un grossissement allant de 2,1 à 2,6. Cette technique est limitée par le nombre de gouttes étudiées (moins d'une dizaine par image), et par la taille des gouttes (150  $\mu\text{m}$ ). La précision sur la taille des gouttes est fortement réduite quand celle-ci diminue, liée à la résolution de l'image (résolution spatiale de 5  $\mu\text{m}$ ). L'intérêt de cette technique est une observation rapide du spray et de la morphologie des gouttes. Les tailles de gouttes mesurées de cette manière sont limitées (>10  $\mu\text{m}$ ), tout comme leurs vitesses (<15  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>41</sup>.

De nombreuses techniques en ligne de caractérisation de spray sont basées sur la diffraction d'un faisceau laser par les gouttes. On cite par exemple le système de mesure par diffraction de la lumière de Malvern (type Spraytech), utilisé pour déterminer une distribution spatiale des tailles moyennes de gouttes. Ce système ne permet toutefois pas de mesurer simultanément la vitesse des gouttes. L'analyse par anémogrammétrie phase Doppler permet de mesurer simultanément la taille et la vitesse des gouttes traversant un volume de mesure.

Bien que les résultats obtenus par les deux méthodes, optiques et de diffraction de la lumière, soient similaires pour des gouttes de quelques dizaines de microns de diamètre, et une vitesse relativement lente, l'interférométrie phase Doppler est adaptée à la caractérisation d'un spray dense et permet de détecter des gouttes de taille plus faible, comme le montre Tuck *et al.*<sup>42</sup>. En théorie, la taille minimale mesurable correspond à la longueur d'onde du faisceau ( $\approx 500 \text{ nm}$ ). L'analyse phase Doppler est donc utilisée dans cette étude afin de caractériser le spray produit dans la chambre de cristallisation lors du procédé d'évaporation flash de spray.

## 4.1. Principe de l'anémogrammétrie phase Doppler

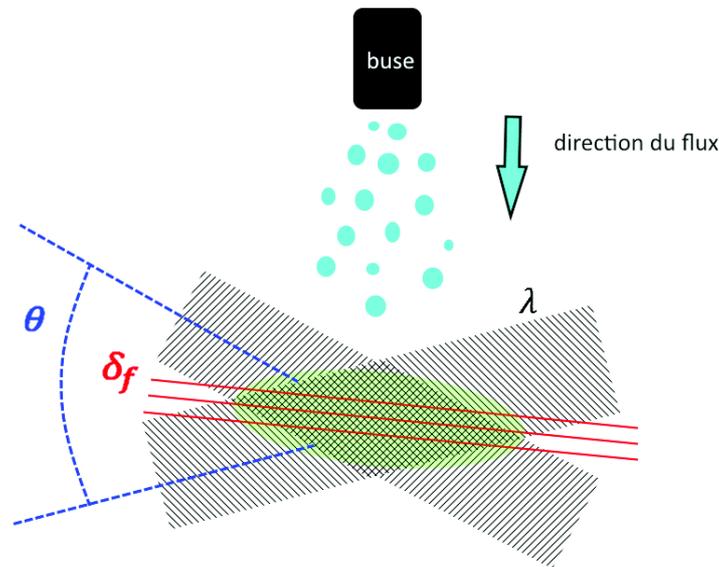


Figure II. 8 : Schéma du volume de mesure sous le jet de pulvérisation

L'analyse phase Doppler repose sur le principe de la diffraction de la lumière. C'est une méthode plus complète que l'anémométrie phase Doppler (LDA), car en plus de mesurer la vitesse des gouttes, il est possible également de mesurer leur taille. De manière générale, le volume de mesure est défini par l'intersection de deux faisceaux laser issus de la même source. Ce volume de mesure, présenté sur la figure II. 8, est ellipsoïdal du fait de la distribution gaussienne de l'intensité dans les faisceaux. Lorsque les faisceaux s'interceptent, les fronts d'onde sont approximativement plans, et de ce fait, les interférences produisent des plans parallèles lumineux ou sombres. Ce sont des franges, espacées par une distance  $\delta_f$ , dont la valeur dépend de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) et de l'angle ( $\vartheta$ ) entre les deux faisceaux, tel que :

$$\delta_f = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)} \quad 28.$$

La mesure est effectuée sur des gouttes unitaires passant à travers ce volume. Les rayons qui traversent les gouttes sont diffractés par ces dernières, ce qui génère un motif d'interférence optique. La lumière diffractée est ensuite analysée par des capteurs optiques convertissant le signal réceptionné en signal Doppler avec une fréquence linéaire proportionnelle à la vitesse des gouttes. Le décalage de phase entre les signaux Doppler de chaque détecteur est une mesure directe de la taille de goutte. Une double source laser est utilisée afin d'éliminer les erreurs de mesures liées à la trajectoire ou aux effets de fente. De plus, ce système, optimisé pour les sprays avec des milieux

transparents, permet d'améliorer la précision des mesures en rejetant les gouttes non-sphériques. Grâce à ce système, il est possible de mesurer les vitesses axiales et transversales des gouttes dans le spray en plus de mesurer leur taille.

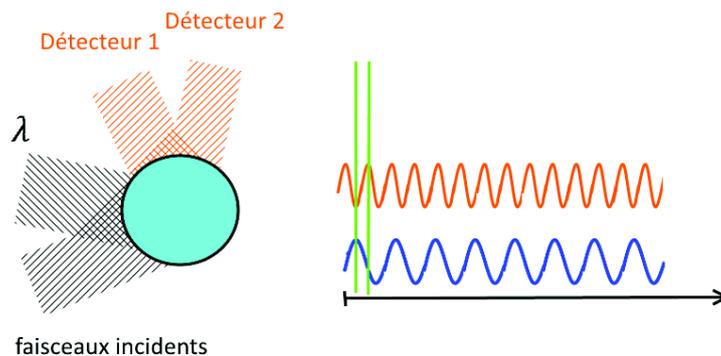


Figure II. 9 : Schéma de la réfraction de la lumière sur une goutte de solvant et la différence de phase entre les deux détecteurs

Lorsque la lumière incidente est principalement réfractée (figure II. 9), la taille des gouttes peut être définie selon :

$$\phi = \frac{-2\pi D}{\lambda} \frac{n \sin \theta \sin \Psi}{\sqrt{2(1 + \cos \theta \cos \Psi \cos \varphi)(1 + n^2 - n\sqrt{2(1 + \cos \theta \cos \Psi \cos \varphi)})}} \quad 29.$$

Avec,  $\Psi$  et  $\varphi$ , les angles de diffraction, respectivement mesurés depuis les axes de transmission optique et l'angle azimut donné par la position de rotation sur l'axe du faisceau incident, et :

$$n = \frac{\text{indice de réfraction de la goutte}}{\text{indice de réfraction du milieu environnant}}$$

La vitesse axiale des gouttes est donnée par la formule suivante :

$$U = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)} f_D \quad 30.$$

Avec  $f_D$ , la fréquence Doppler, correspondant à la différence entre les fréquences d'ondes des deux faisceaux incidents.

## Chapitre II.

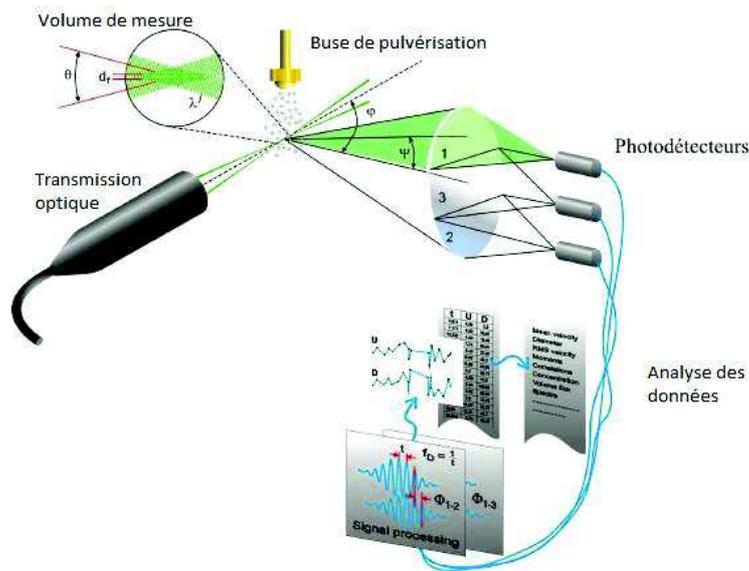


Figure II. 10 : Schéma récapitulatif de l'installation de mesure par phase Doppler (document fourni par Dantec Dynamics)

L'appareil d'anémogranulométrie phase Doppler est fourni par Dantec Dynamics (figure II. 10). Il est constitué de deux sources laser (*Diode-Pumped Solid-State laser*) dont la puissance de chacune peut atteindre 300 mW, la première a une longueur d'onde de 532 nm et la seconde de 561 nm. L'appareil est également constitué d'une cellule de Bragg afin de séparer les faisceaux et de décaler les signaux en fréquence. La lentille a une distance focale de 200 mm permettant d'obtenir un volume de mesure de  $3,6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$  (diamètre du volume de mesure de 0,1 mm et longueur de ce volume de mesure 0,68 mm). Une fibre optique multimode est utilisée pour la réception du signal, le signal est capté par une optique de réception dont la distance focale est de 310 mm, avec des filtres interchangeables. Les signaux sont traités avec un processeur BSA P800, avec une fréquence maximale de 200 MHz, une largeur de bande maximale de 160 MHz et minimale de 80 kHz. Cette configuration permet de mesurer des vitesses de gouttes comprises entre  $-116$  et  $215 \text{ m.s}^{-1}$  avec une précision à 0,1% de la gamme de vitesse sélectionnée, ainsi que des diamètres de gouttes compris entre  $0,5 \mu\text{m}$  et  $3500 \mu\text{m}$  pour une précision de 0,5% de la gamme de taille sélectionnée.

### 4.2. Conditions expérimentales

Les analyses phase Doppler ont été menées afin de déterminer les tailles et les vitesses (axiale  $U$  et radiale  $V$ , figure II. 12) des gouttes des différents solvants utilisés dans les travaux de cristallisation présentés dans les chapitres suivants. Le système de mesure phase Doppler est fixé sur une table trois axes, motorisés (figure II. 11) afin de connaître précisément la position du volume de mesure dans le spray. Une chambre de cristallisation avec des hublots en verre BK7 décalés d'un angle de  $30^\circ$  est

utilisée car cette valeur correspond à l'angle de réfraction attendu pour les solvants étudiés. Pour un indice de réfraction inférieur à 1,4, un angle de réfraction compris entre 20 et 40° permet d'obtenir les valeurs de facteur de conversion phase/diamètre les plus élevés, c'est-à-dire que la résolution des mesures est meilleure dans ces conditions<sup>43</sup>.

Les analyses d'anémogramétrie phase Doppler ont pour objectif d'étudier l'influence de quatre paramètres sur la taille des gouttes et sur leurs vitesses (axiale et radiale) :

- La température de chauffe : pour un même solvant, l'acétone, la température de chauffe initiale a été fixée à 110°C, 140°C et 160°C, en gardant constant les autres paramètres (pression initiale, pression de la chambre, pompe et diamètre de la buse) ;
- La pression en amont de la buse : fixée à 20 bar ou à 40 bar, pour un même solvant (acétone), une température de chauffe, une pression dans la chambre et un diamètre de buse identiques ;
- Le solvant : il s'agit entre autres, des solvants utilisés dans les chapitres 3 et 4 pour les cristallisations (acétone, acétate de méthyle, acétate d'éthyle) avec la température de la buse fixée à 110°C, une pression dans les réservoirs de 20 bar, une pression dans la chambre de 5 mbar, et une buse de 80 µm de diamètre ;
- La pompe (débit d'aspiration) : deux pompes à palette lubrifiées ont été testées, l'une bi-étagée avec un débit de 35 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> et la deuxième, mono-étagée avec un débit de 60 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.

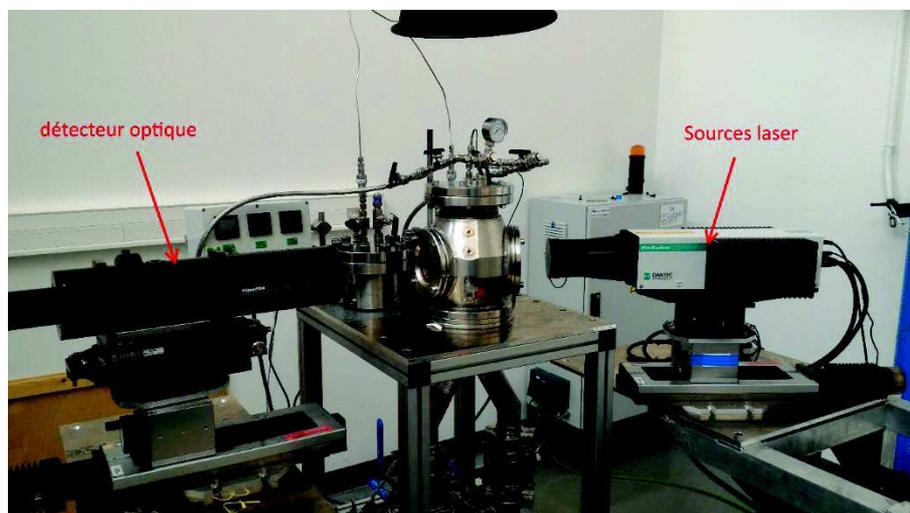


Figure II. 11 : Photographie de l'installation équipée pour la mesure de phase Doppler

Les axes de déplacements de la table trois axes sont schématisés sur la figure 12, ainsi que la direction des vitesses (U, axiale et V, transversale) en prenant comme référentiel le centre de l'orifice de sortie de la buse.

## Chapitre II.

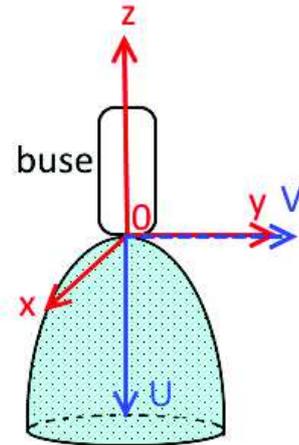


Figure II. 12 : Schéma représentatif de la direction, par rapport à la sortie de buse, des axes et des vitesses lors de la mesure par phase Doppler

Tableau II. 4 : Paramètres physico-chimiques des solvants utilisés pour l'étude PDPA (données ProSim)

Solvant	Indice de réfraction à 25°C	Viscosité (cP) à 25 °C
Acétone	1,3560	0,306847
Acétate d'éthyle	1,3704	0,430305
Acétate de méthyle	1,3589	0,363456
Méthanol	1,3265	0,537992

Tableau II. 5 : Etudes des variations de mesures (vitesse et diamètre) en fonction du nombre de gouttes étudiées

Nombre de gouttes	Vitesse moyenne axiale (U)	Vitesse moyenne transversale (V)	Diamètre moyen ( $D_{32}$ )
	$m.s^{-1}$	$m.s^{-1}$	$\mu m$
5000	142,19	3,74	3,94
10000	148,75	2,08	3,70
20000	150,6	0,95	3,55
50000	149,82	1,21	3,67

Les différentes propriétés physico-chimiques de chaque solvant, nécessaires à l'analyse phase Doppler, sont données dans le tableau II. 4. Celles-ci sont intégrées lors de l'acquisition. Les mesures ont été réalisées sur 20 000 gouttes, car après étude (tableau II. 5), cette valeur présente un bon compromis entre le temps d'acquisition et la précision des résultats obtenus. La puissance des lasers a été fixée, respectivement, à 79 mW ( $\lambda = 532$  nm) et 84 mW ( $\lambda = 561$  nm), permettant d'obtenir un signal bien défini.

### 4.3. Résultats

Les résultats sont donnés suivant le type de solvant, la température de chauffe de la solution et la pression appliquée dans les réservoirs. Le diamètre mesuré et utilisé dans cette étude, correspond au diamètre de Sauter ( $d_{32}$ ), généralement utilisé pour l'étude de transfert de masse et de réaction. Il représente le diamètre pour une goutte dont le rapport volume/surface est identique à celui du spray. Le diamètre de Sauter est défini suivant :

$$d_{32} = m_3/m_2 \quad 31.$$

avec  $m_q$  le moment d'ordre  $q$  pour une fonction de probabilité de densité  $p(d)$ .

$$m_q = \int_{d_{min}}^{d_{max}} d^q p(d) dd \quad 32.$$

Pour une distribution discrète, la valeur de  $d_{32}$  est donnée par l'expression suivante :

$$d_{32} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad 33.$$

#### 4.3.1. Influence de la température sur le spray de pulvérisation

- Acétone, 160°C, 40 bar :

Dans le cône de spray, le diamètre des gouttes est majoritairement inférieur à 2  $\mu\text{m}$  (figure II. 13), le diamètre maximal de goutte est mesuré à 14,5  $\mu\text{m}$  dans la zone définie par X compris entre -20 et -25, Y entre -10 et -20 pour Z compris entre -8 et -16. Deux autres zones avec une population de gouttes de 9  $\mu\text{m}$  et de 6  $\mu\text{m}$  se situent respectivement à X entre -5 et -15 mm, Y entre 0 et 10 mm, Z entre -2 et -10 mm et à X entre 0 et -5 mm, Y entre -15 et -25 mm, Z entre -8 et -16 mm.

Chapitre II.

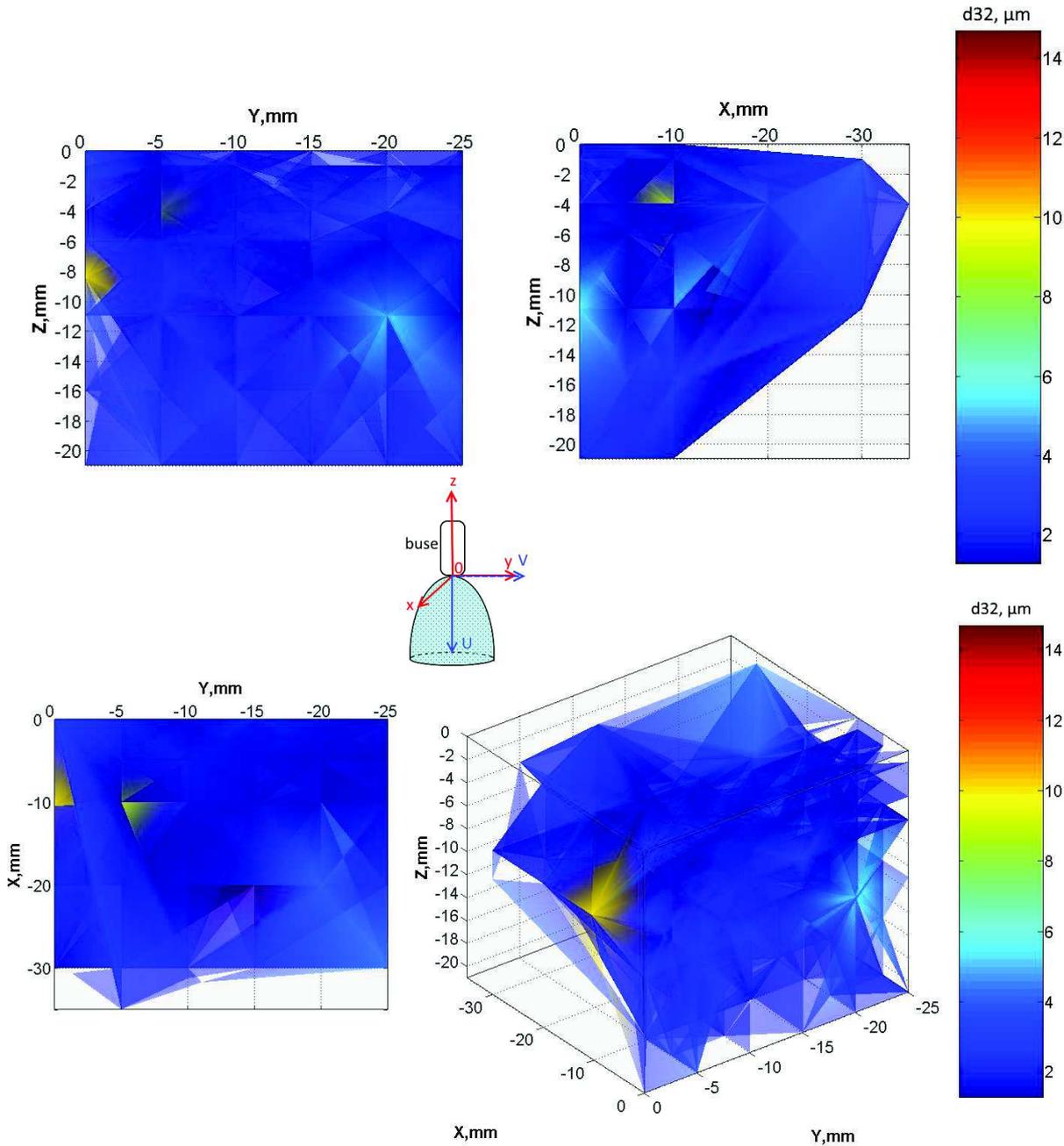


Figure II. 13 : Représentation du diamètre de Sauter des gouttes de l’acétone chauffée à 160°C avec une pression de 40 bar par SFE suivant les projections selon XY, XZ, YZ et XYZ

Ces résultats témoignent du mouvement des gouttes dans le spray de pulvérisation, induite par l’éclatement de goutte suite à son élargissement par la génération de bulle interne, comme présenté sur la figure II. 6. Dans ce cas, la génération de gaz interne des gouttes de solvant avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , va former des gouttes pouvant atteindre 14,5  $\mu\text{m}$  de diamètre (d’après nos mesures). Ces dernières vont ensuite voir leur taille rapidement diminuer lorsque le phénomène d’éclatement

se produit. Ces phénomènes de croissance et de décroissance interviennent sur une distance de 4mm suivant l'axe axiale et 10 mm suivant l'axe X.

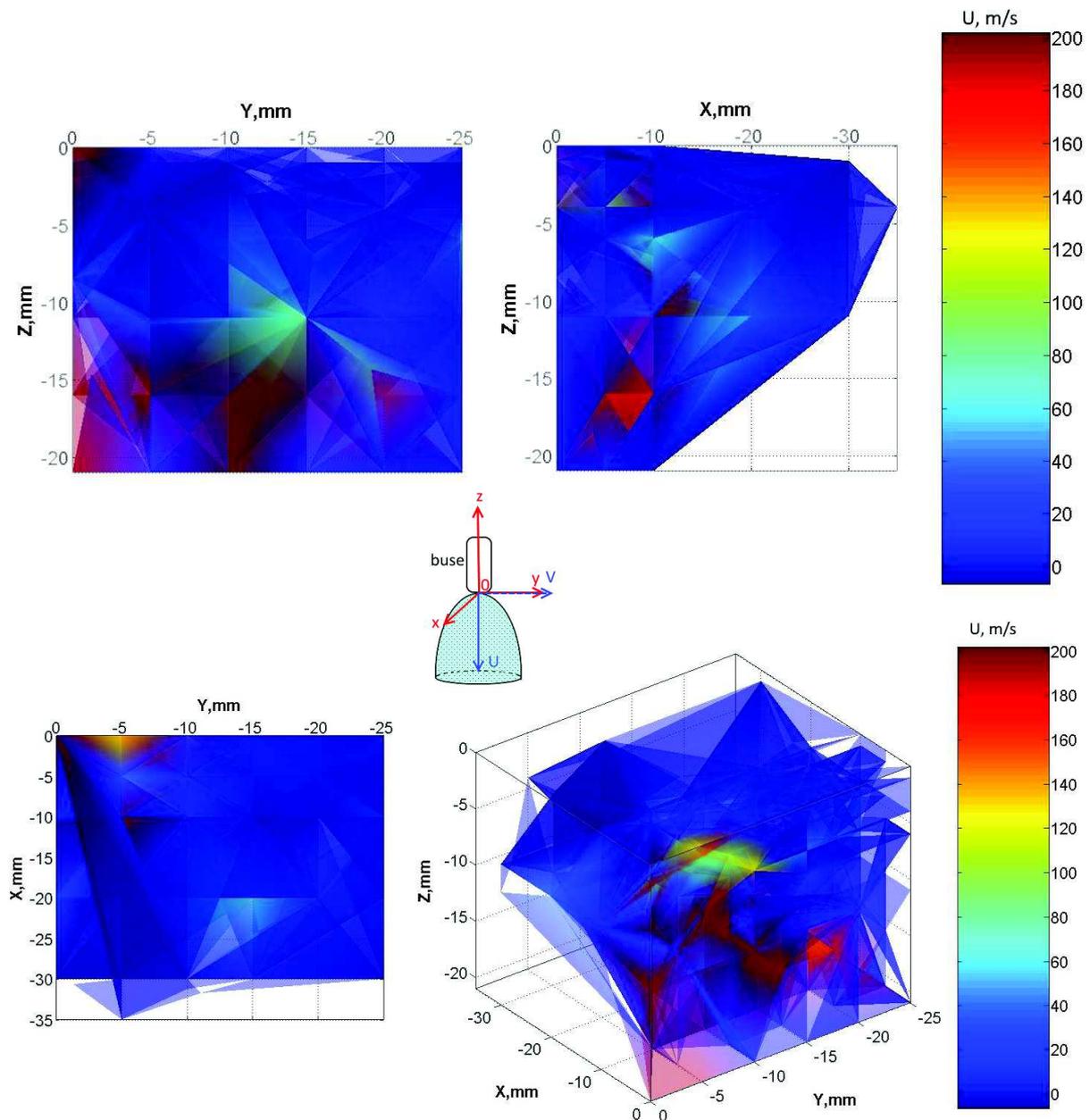


Figure II. 14 : Représentation de la vitesse axiale des gouttes de l'acétone chauffée à 160° avec une pression de 40 bar par SFE dans les projections suivant XY, XZ, YZ et XYZ

Dans l'ensemble du spray, la vitesse axiale, représentée sur la figure II. 14, est principalement soit proche de zéro, soit supérieure à  $100 \text{ m.s}^{-1}$ . La vitesse maximale ( $120 \text{ m.s}^{-1}$ - $200 \text{ m.s}^{-1}$ ) est observée sur toute la hauteur de Z, pour X entre 0 et -10 mm lorsque Z est soit entre 0 et -5 mm, soit entre -15 et -20 mm, entre les deux, X est compris entre -10 et -20 mm. Dans ces conditions, la vitesse mesurée est aux limites de mesure de l'appareil (défini à  $201 \text{ m.s}^{-1}$ ). Pour les mêmes intervalles de Z, la vitesse est

## Chapitre II.

maximale si Y est compris respectivement entre 0 et -5 mm et entre -10 à -20 mm. Une vitesse intermédiaire ( $80 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est mesurée pour X compris entre -5 et -25 mm, Y entre -10 et -20 mm et Z entre -5 et -15 mm. La vitesse axiale est élevée dès la sortie de buse et définit ensuite un cône sur toute la longueur du spray analysé. Cette vitesse devient plus importante en s'éloignant de la sortie de buse, pouvant signifier que le débit de la pompe est responsable de cette vitesse. En dehors du cône de pulvérisation la vitesse axiale est faible ( $< 60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Le diamètre du cône de pulvérisation pour une position suivant Z à -20 mm est d'au moins 25 mm (valeur limite mesurée suivant Y).

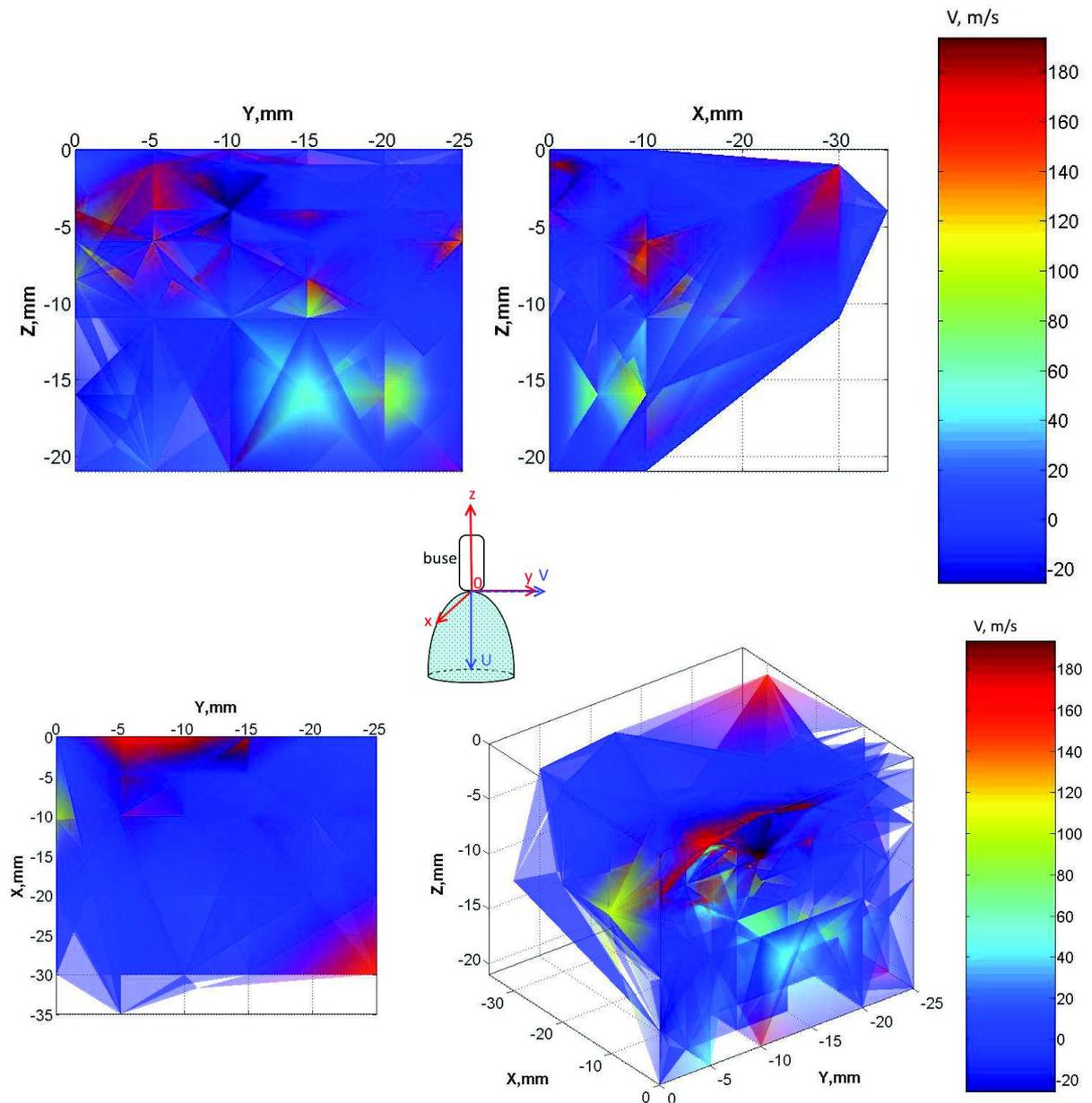


Figure II. 15 : Représentation de la vitesse transversale des gouttes de l'acétone chauffée à  $160^\circ$  avec une pression de 40 bar par SFE dans les projections suivant XY, XZ, YZ et XYZ

La vitesse radiale (figure II. 15) peut atteindre jusqu'à  $190 \text{ m.s}^{-1}$ . Les vitesses transversales apparaissent dans le même cône défini précédemment, mais également à l'extérieur de celui-ci. Ainsi, une vitesse radiale importante est observée pour X compris entre 0 et -5 mm, si Y est compris entre 0 et -15 mm et Z entre 0 et -10 mm. De la même façon, si X est compris entre -20 et -30 mm, Y entre -15 et -25 mm pour le même intervalle de Z, la vitesse V est élevée. Elle atteint sa valeur maximale à quelques mm de la sortie de la buse. Contrairement à la vitesse axiale qui reste proche de son maximum dans tout le cône, la vitesse radiale diminue en s'éloignant de la sortie de la buse. Cette observation souligne les turbulences et les mouvements de gouttes que l'on peut avoir dans le spray. Il faut noter également l'importance de la vitesse radiale à l'extrémité du spray, importante lorsque Z est petit, puis elle diminue rapidement, suggérant que l'évaporation des gouttelettes a eu lieu suite à leur éclatement.

Ces résultats, concernant la taille de gouttes et leurs vitesses axiales et radiales, montrent que le rayon du spray d'atomisation à la sortie de buse est de 5 mm (défini par la zone de vitesse élevée lorsque Z est proche de 0 mm) pour atteindre un rayon maximum de 25 mm, pour Z = -20 mm. Les mesures de vitesses axiales mettent en avant les turbulences et de ce fait, le mouvement des gouttelettes dans le spray pour une température de chauffe de l'acétone de  $160^\circ\text{C}$  avec une pression à l'entrée de la buse de 40 bar. Ces turbulences sont dues à l'éclatement des gouttelettes, formant des gouttes de diamètre plus important à l'intérieur du spray. La taille des gouttes est en corrélation avec leur vitesse (aussi bien axiale que transversale), en effet, une taille de goutte importante apparaît lorsque ces vitesses sont faibles.

## Chapitre II.

- Acétone 140 °C, 40 bar :

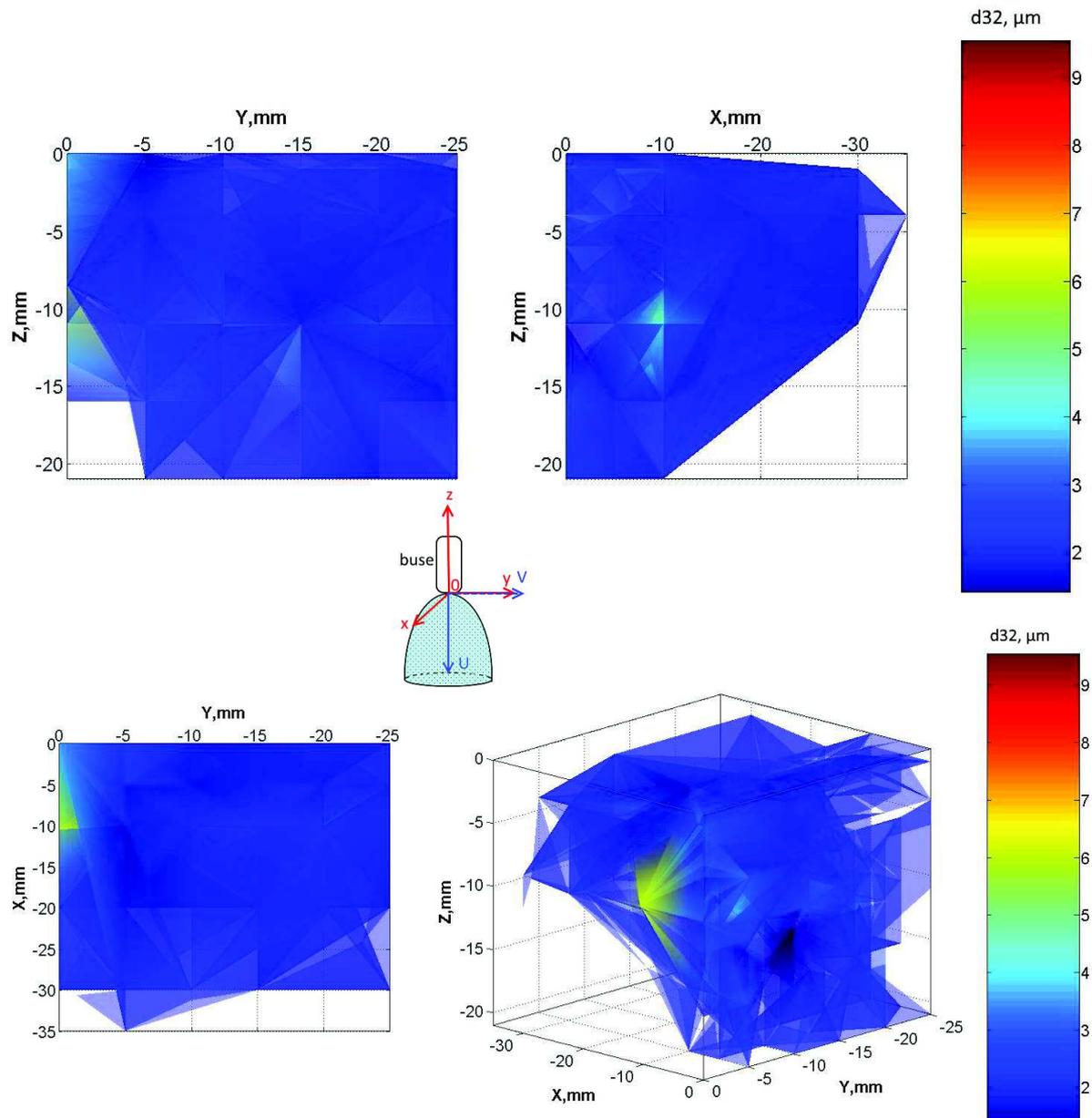


Figure II. 16 : Représentation du diamètre de Sauter des gouttes de l'acétone chauffé à 140°C avec une pression de 40 bar par SFE suivant les projections selon XY, XZ, YZ et XYZ

Pour l'acétone chauffée à 140°C et atomisée par SFE avec une pression de 40 bar, le diamètre principal des gouttes mesuré dans cette zone de pulvérisation est inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , comme le montre la figure II. 6. Toutefois, deux zones se distinguent : X compris entre -5 et 15 mm, avec Y compris entre 0 et -5 mm pour Z compris entre -8 et -15 mm, le diamètre moyen des gouttes est de 6,5  $\mu\text{m}$  et lorsque X est compris entre 0 et -5 mm, Y est compris entre -8 et -15 mm, et Z est compris entre -10 et -15 mm, le diamètre des gouttes est d'environ 10  $\mu\text{m}$ . Comparé au cas précédent avec une température de 160°C, les tailles maximales sont observées dans les mêmes régions. Cependant, ces tailles de gouttes

sont moins importantes à 140°C avec une valeur maximale de 9,5  $\mu\text{m}$  contre 14,5  $\mu\text{m}$  à 160°C (phénomène d'expansion des gouttes moins importantes).

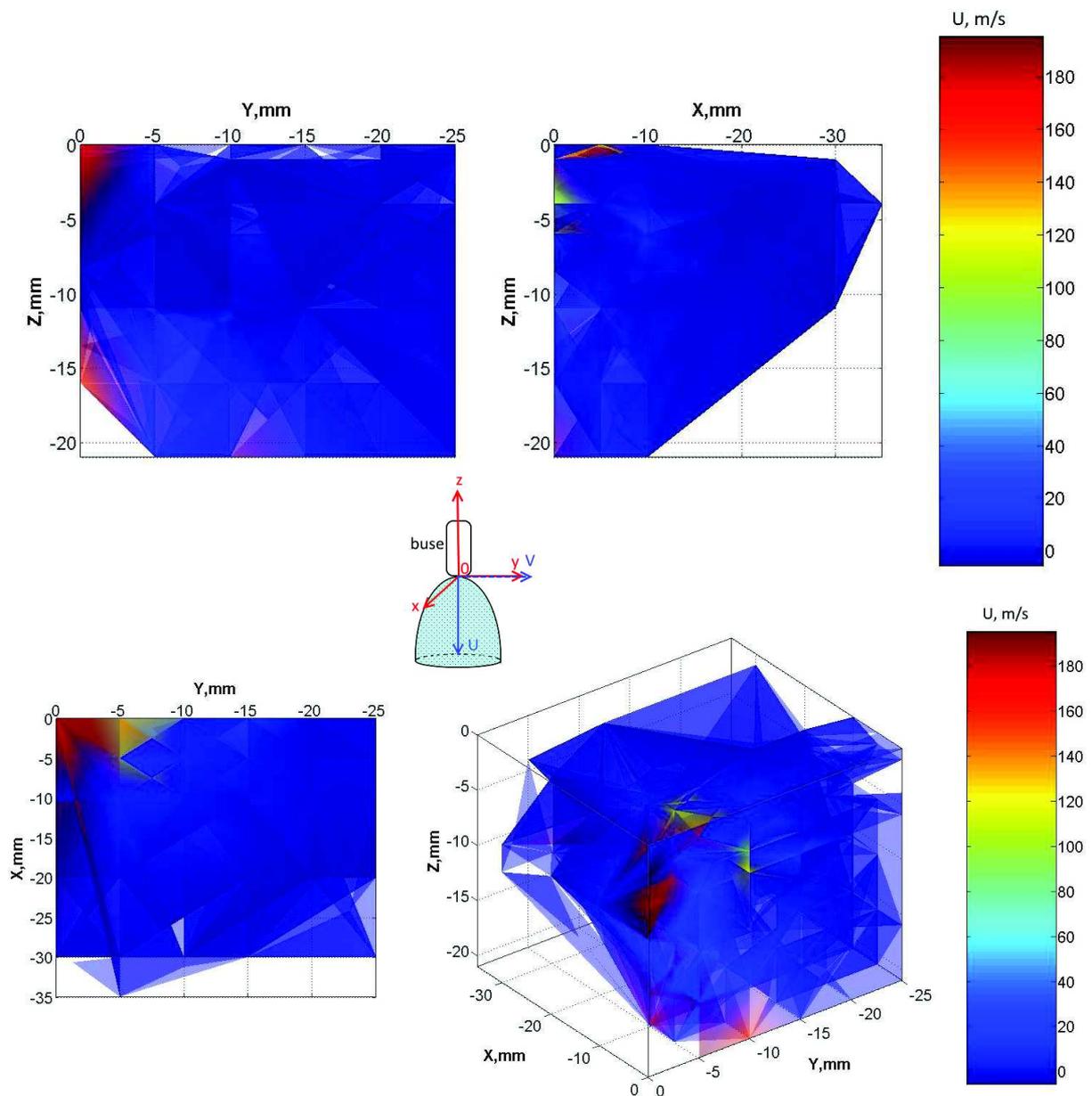


Figure II. 17 : Représentation de la vitesse axiale des gouttes de l'acétone chauffée à 140° avec une pression de 40 bar par SFE dans les projections suivant XY, XZ, YZ et XYZ

La vitesse maximale axiale (figure II.17) mesurée est de 190  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  avec une vitesse intermédiaire à 120  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La vitesse axiale est prédominante le long de l'axe Z pour X compris entre 0 et -10 mm et Y dans l'intervalle [0,-5] mm. Dans la zone définie par Y entre -5 et -10 mm, X entre 0 et -10 mm et Z entre 0 et 5 mm, la vitesse est d'environ 120  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les vitesses de gouttes à 140°C sont légèrement moins importantes avec une vitesse maximale de 200  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , mais dans tous les cas on reste aux limites de

## Chapitre II.

détection de la technique PDPA utilisée. La représentation de ces vitesses en fonction de leur position spatiale met une nouvelle fois en évidence un cône dans lequel les vitesses axiales restent élevées et en dehors duquel elles sont faibles. La taille du cône ainsi représenté est plus étroite que dans le cas précédent à 160°C, mettant en évidence un spray moins dispersé, avec un rayon de 15 mm lorsque  $z$  est égal à -20 mm.

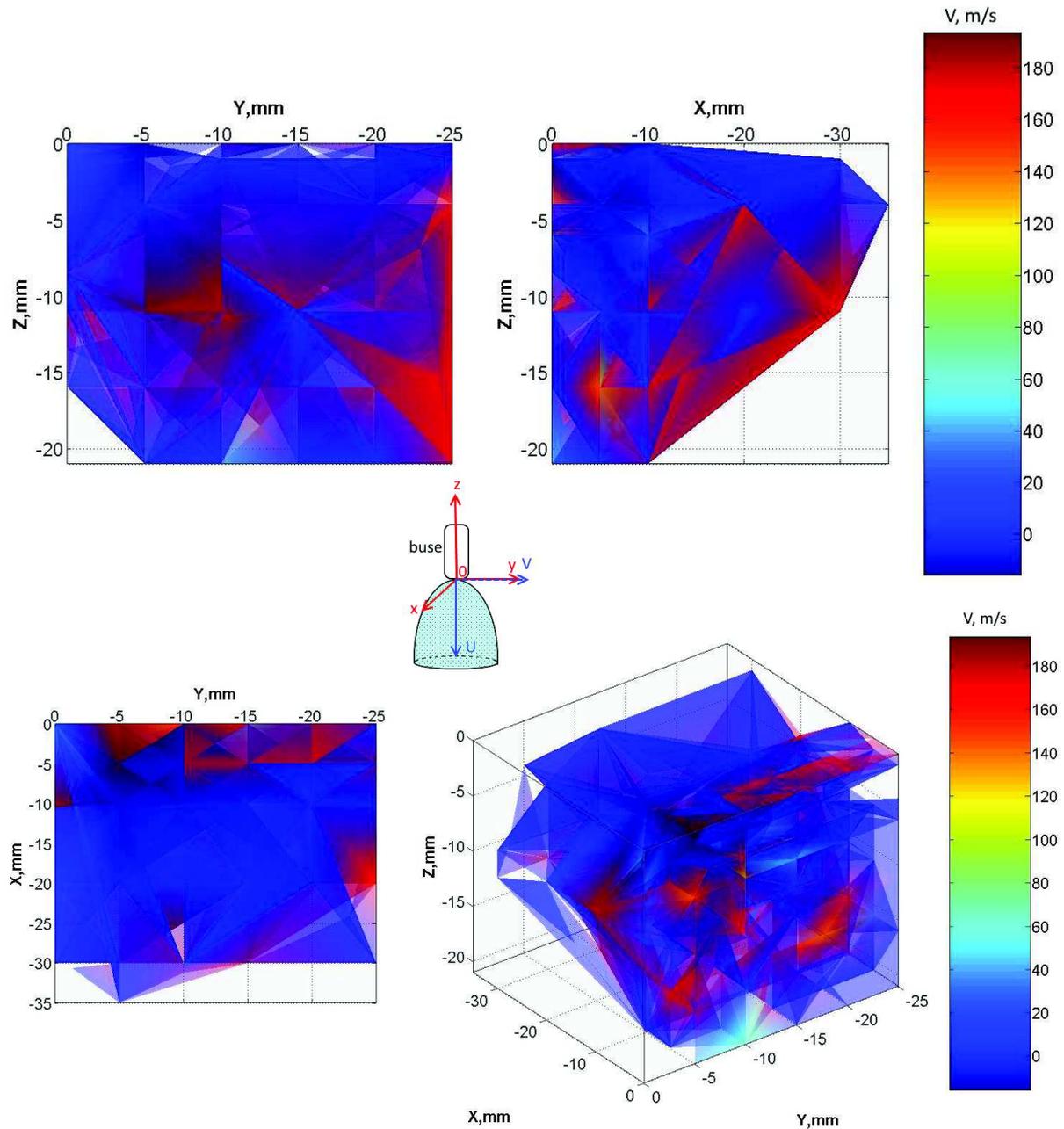


Figure II. 18 : Représentation de la vitesse radiale des gouttes de l'acétone chauffée à 140° avec une pression de 40 bar par SFE dans les projections suivant XY, XZ, YZ et XYZ

La vitesse radiale est faible en début de spray (Z entre 0 et -5 mm), en revanche elle atteint les 190 m.s<sup>-1</sup> dans la majorité du reste du spray, comme présenté sur la figure II. 18. Ces résultats montrent que la vitesse axiale se situe préférentiellement dans l'axe de la sortie de buse, et en dehors la vitesse transversale prédomine. La présence d'une vitesse axiale faible et d'une vitesse radiale élevée est corrélée à la présence de gouttes de diamètres élevés. La vitesse radiale est plus importante lorsque la buse est chauffée à une température de 140°C, plutôt qu'à 160°C.

- Acétone 110 °C 40 bar :

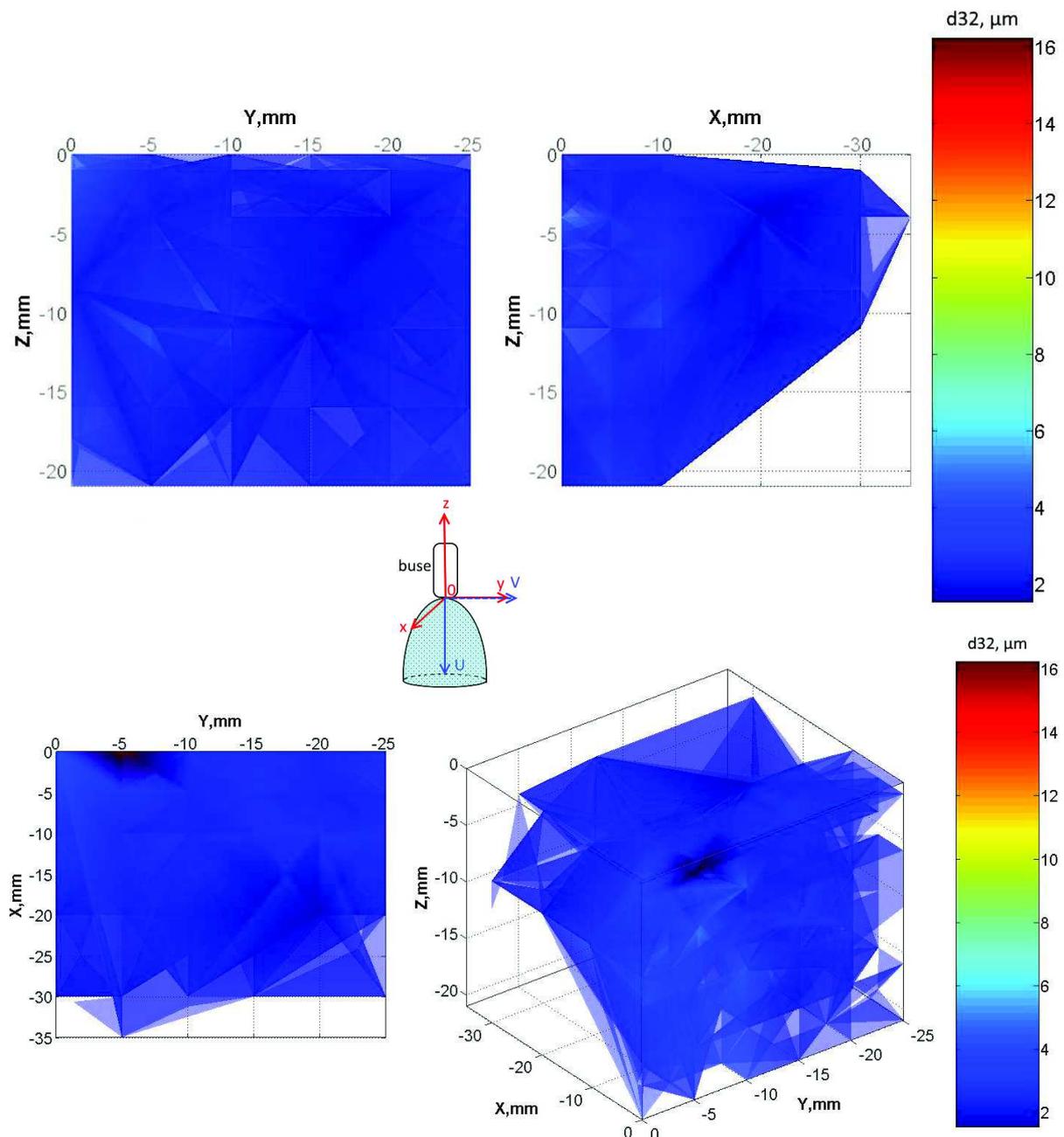


Figure II. 19 : Représentation du diamètre de Sauter des gouttes de l'acétone chauffée à 110°C avec une pression de 40 bar par SFE suivant les projections selon XY, XZ, YZ et XYZ

## Chapitre II.

L'analyse par phase Doppler d'un spray d'acétone, pour une température de chauffe de 110°C et d'une pression de 40 bar par SFE, met en évidence la présence d'une population de gouttes principalement avec un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  (figure II. 19). Une exception apparaît lorsque X et Z sont compris entre 0 et -5 mm, et Y compris entre -2 et -10 mm. Le diamètre moyen des gouttes est alors de 16  $\mu\text{m}$ . Lorsque l'on descend dans le spray sous cette position, le diamètre moyen diminue rapidement (sur une hauteur de 10 mm) à 6  $\mu\text{m}$  puis 2  $\mu\text{m}$ . La représentation de la taille des gouttes dans l'espace met en évidence une forme conique dont le sommet correspond à la sortie de buse. Contrairement aux deux cas précédents, il n'y a pas de taille de goutte importante relevée en dehors de ce volume, soulignant ainsi une dispersion plus faible du jet de pulvérisation pouvant être lié à un éclatement des gouttes plus modéré à la sortie de buse.

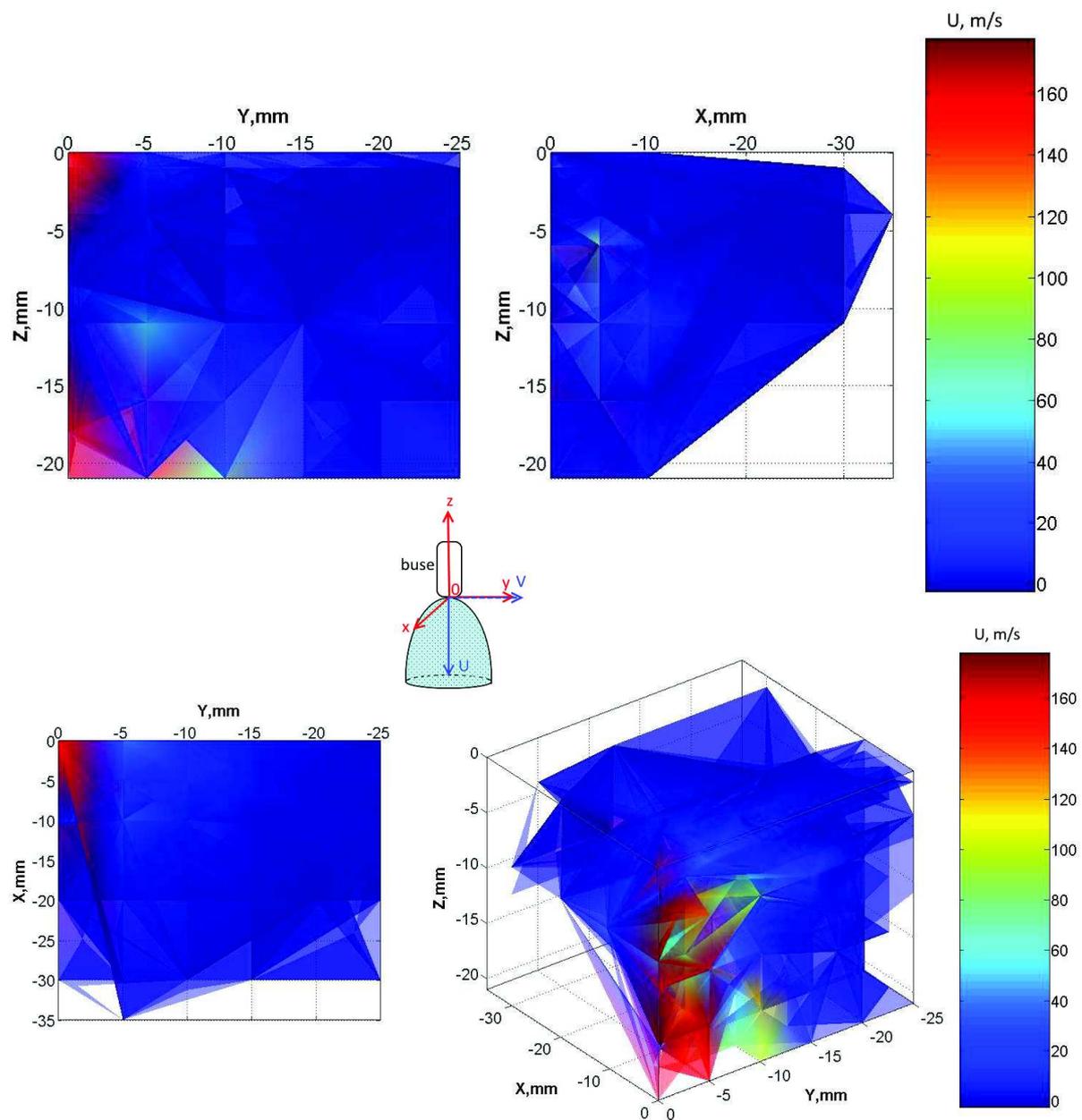


Figure II. 20 : Représentation de la vitesse axiale des gouttes de l'acétone chauffée à 110° avec une pression de 40 bar par SFE dans les projections suivant XY, XZ, YZ et XYZ

Dans ces mêmes conditions, la vitesse axiale des gouttes est élevée dans le centre du spray également (figure II. 20). Elle est de  $170 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , sur un volume défini par X compris entre 0 et -10 mm, Y compris entre 0 et 5 mm, sur toute la hauteur de Z. En dehors de ce volume, la vitesse décroît jusqu'à devenir nulle. Pour  $z = -20 \text{ mm}$ , le rayon du cône est de 10 mm (comme dans le cas précédent), bien que la vitesse axiale soit de  $110 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (à  $110^\circ\text{C}$ ) contre  $140 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (à  $140^\circ\text{C}$ ) pour  $Y = -10 \text{ mm}$  et  $X = 0 \text{ mm}$ . La baisse de température induit une réduction de la vitesse axiale dans le cône de pulvérisation pouvant s'expliquer par un flux moins turbulent en amont de la buse.

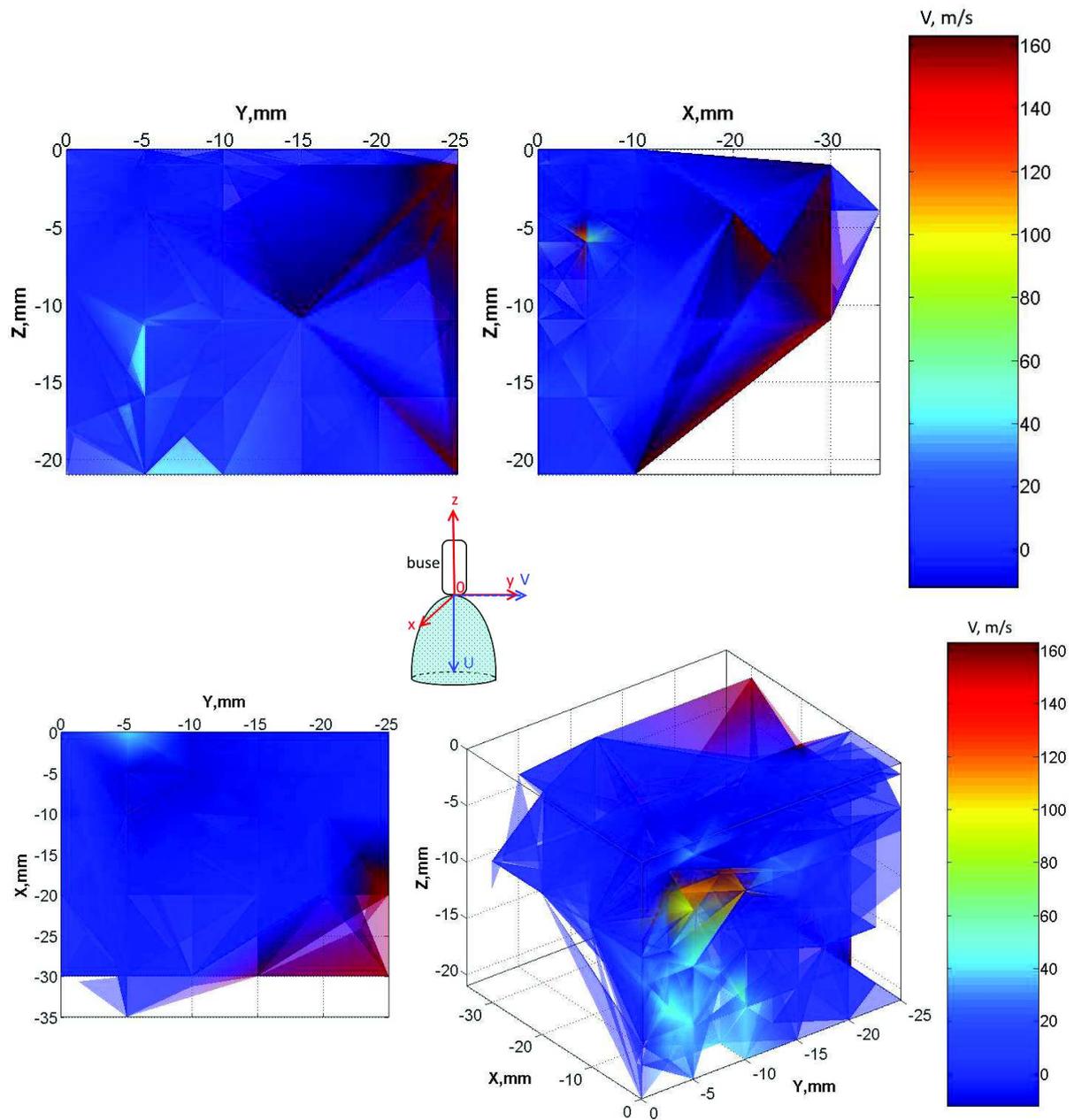


Figure II. 21 : Représentation de la vitesse transversale des gouttes de l'acétone chauffée à 110° avec une pression de 40 bar par SFE dans les projections suivant XY, XZ, YZ et XYZ

La vitesse radiale maximale est mesurée à  $160 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , comme le montre la figure II. 21. Elle apparaît à l'extrémité de la zone suivant  $X = -35 \text{ mm}$  et  $Y = -25 \text{ mm}$ . La représentation 3D, met en évidence un cône pour  $X$  compris entre 0 et -5 mm,  $Y$  compris entre 0 et -10 pour  $Z$  inférieur à -4 mm. A la pointe de ce cône ( $Z = -4 \text{ mm}$ ), la vitesse transversale est de  $120 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , puis diminue à  $50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  quand  $Z$  devient inférieur à -10 mm. Pour une solution chauffée à  $110^\circ\text{C}$  sous une pression de 40 bar, la représentation des différentes vitesses et diamètres de goutte du spray, met en évidence la forme conique et la taille du cône de pulvérisation.

La baisse de température induit un changement de comportement du spray, constitué de gouttes plus larges à la sortie de buse, celles-ci s'évaporent progressivement au lieu d'éclater suite au grossissement de bulles internes.

Tous ces résultats de tailles et de vitesses de gouttes obtenus par mesure d'anémogrammétrie phase Doppler, lors du changement de température de chauffe de la buse, dans le cas d'une pulvérisation d'acétone par évaporation flash de spray avec une pression de 40 bar, montrent l'influence de la température sur les caractéristiques du spray. En effet, on observe qu'une température plus élevée (140°C–160°C) induit l'expansion et l'éclatement de goutte suite à la génération de gaz interne. La forme et la taille du spray ont été identifiées grâce aux mesures de vitesses axiales ( $U_{max}$ ). Il apparaît qu'une température élevée augmente la dispersion du spray (cône plus large), avec un rayon de 25 mm à 20 mm de la sortie de buse chauffée à 160°C contre un rayon compris entre 5 et 10 mm à la même distance d'une buse chauffée à 110°C. En corrélation avec les travaux de Razzaghi<sup>28</sup>, à la sortie de buse, au-delà de 140°C, la taille de goutte est très petite, pouvant s'expliquer par la création de gouttelettes tertiaires, tandis qu'à 110°C des gouttelettes secondaires (donc plus large) sont pulvérisées, s'expliquant par une différence de flux (bouillonnant ou laminaire) encore non identifié à l'intérieur même de la buse.

De manière globale, une augmentation de température va accroître les vitesses (axiales et radiales) de gouttes, suite à l'éclatement de gouttes dans le spray. L'éclatement de ces gouttes à la sortie de buse est alors plus prononcé, d'où un diamètre de goutte plus petit, mais qui peut croître dans différentes zones du jet de pulvérisation. De ce fait, le cône de pulvérisation est également plus étendu ; une diminution de moitié du diamètre est observée entre une température de chauffe à 160°C et 110°C à 20 mm de la sortie de buse.

### 4.3.2. Influence de la pression sur le spray d'évaporation par SFE

L'étude a été réalisée sur un spray d'acétone, avec une température de chauffe de la buse à 110°C. Les mesures comparatives des diamètres moyens, des vitesses axiales et des vitesses radiales ont été réalisées suivant l'axe Z, en variant la pression (figure II. 22). Il apparaît que le diamètre moyen à la sortie de buse est plus petit pour une pression plus faible, pour 20 bar le  $d_{32}$  est de 2,75  $\mu\text{m}$  contre 4,2  $\mu\text{m}$  à 40 bar. Ce diamètre devient plus important 4 mm en dessous de la sortie de la buse, avec une valeur atteignant 3,7  $\mu\text{m}$ , alors qu'à 40 bar le diamètre des gouttes fluctue entre 2,8  $\mu\text{m}$  et 3,6  $\mu\text{m}$ . La vitesse axiale à 20 bar fluctue, elle est nulle au début et à la fin de la zone étudiée, entre, elle atteint 100  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Pour une pression de 40 bar, la vitesse axiale est plus élevée et reste relativement constante

## Chapitre II.

entre 150 et 180  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Concernant la vitesse radiale, elle est nulle sur toute la longueur du spray à 40 bar, tandis qu'à 20 bar, elle fluctue autour de 10  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  jusqu'à  $z = -11$  mm, puis elle varie entre -60 et -20  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

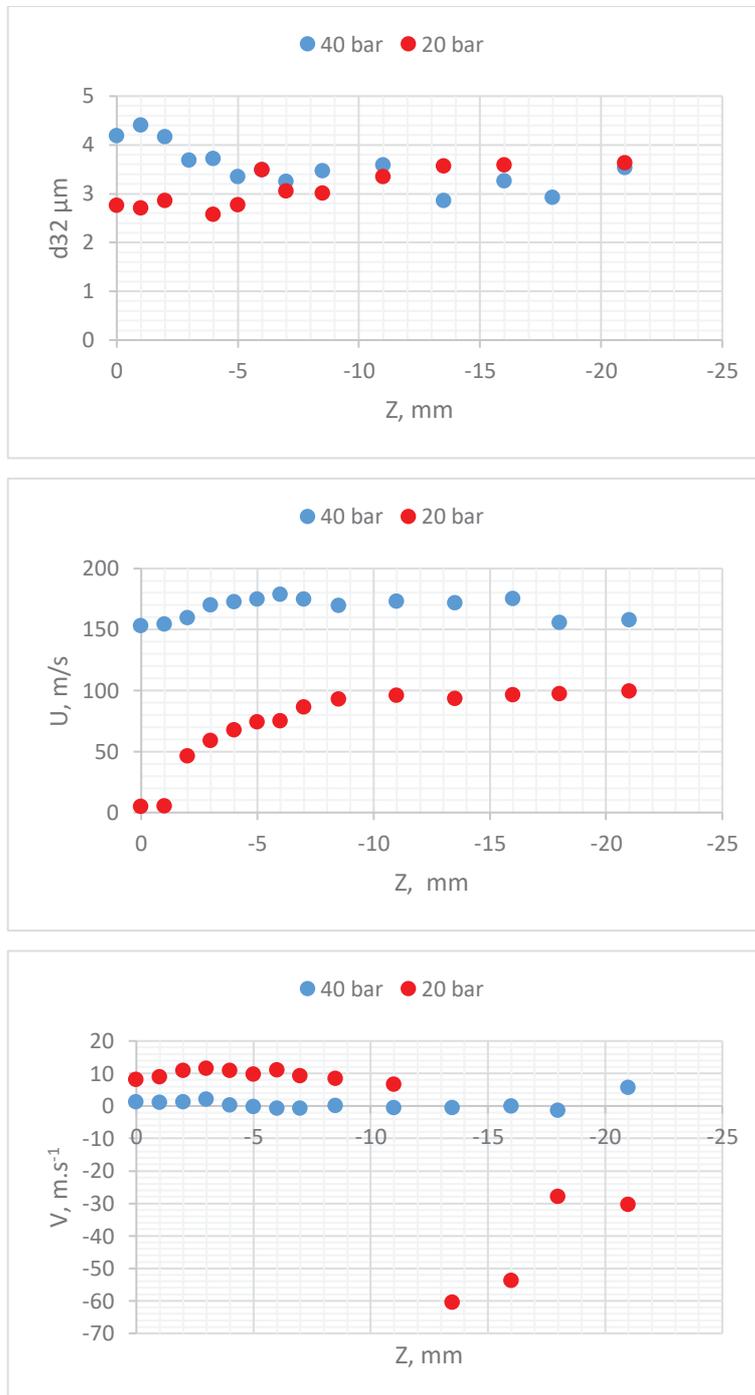


Figure II. 22 : Courbes (de haut en bas) du diamètre de Sauter des gouttes, de la vitesse axiale et transversale en fonction de la hauteur dans le spray de pulvérisation suivant la pression appliquée

Il en ressort qu'une pression plus élevée provoque une vitesse axiale plus importante. Ceci est sans surprise étant donné que le débit est plus important. La vitesse transversale est quasi nulle au centre du spray, comme observé précédemment. Le diamètre de gouttes plus important à la sortie de buse diminue, devient similaire à celui obtenu pour 20 bar à 5 mm après la sortie de buse, ceci pouvant s'expliquer par une chauffe moins homogène de la solution. L'influence de la pression sur la taille de goutte semble se traduire principalement sur leur temps de séjour.

### 4.3.3. Influence du solvant sur le spray d'évaporation flash

L'étude porte sur l'analyse par phase Doppler de différents solvants pour des conditions de température de chauffe et de pressions à l'entrée de la buse identiques (110°C et 20 bar). L'étude du diamètre de Sauter montre que celui-ci varie de 2  $\mu\text{m}$ , pour l'acétate de méthyle en sortie de buse, à 8  $\mu\text{m}$ , pour le méthanol à 4 mm de la sortie de buse. Pour tous les solvants, la taille de goutte est plus petite à la sortie de la buse que dans le reste du spray, mais tend vers une valeur stable de 10 mm de distance de la sortie de buse. La vitesse axiale est proche de 0  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  en sortie de buse pour tous les solvants puis se stabilise à 10-15  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour le méthanol, tandis qu'elle atteint 100  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'acétate de méthyle. Concernant, la vitesse radiale, celle-ci fluctue entre -100  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et 175  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectivement pour l'acétate de méthyle et l'acétate d'éthyle en sortie de buse. Ces valeurs tendent à se rapprocher de 0  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  à 13 mm de la sortie de buse. La stabilisation des vitesses axiales et radiales correspond à la stabilisation du jet de pulvérisation, d'un point de vue thermodynamique et hydrodynamique. Les mesures des diamètres de gouttes montrent que le méthanol produit des gouttes de taille plus importante (8 $\mu\text{m}$ ) que les autres solvants, tandis que les plus petites tailles de gouttes sont obtenues pour l'acétate de méthyle. Ces observations sont en accord avec les taux d'évaporations calculés précédemment (tableaux II. 2 et 3) : dans les conditions expérimentales, le taux d'évaporation calculé du méthanol est le plus faible et de ce fait, on observe qu'il produit des gouttes plus grosses. De la même manière, la vitesse axiale est de 10  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour le méthanol alors que la valeur la plus élevée est mesurée à 100  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour l'acétate de méthyle, suivi par l'acétone et l'acétate d'éthyle (toujours en corrélation avec le taux d'évaporation correspondant). La vitesse radiale du méthanol est également proche de zéro. Pour l'acétate de méthyle et l'acétate d'éthyle, un changement de sens de la vitesse transversale des gouttes intervient 13 mm en dessous du début du spray, soulignant la présence de turbulence. Dans le cas de l'acétate d'éthyle la vitesse transversale passe de 175  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  à -40  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et pour l'acétate de méthyle la vitesse transversale passe de -80 à 175  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

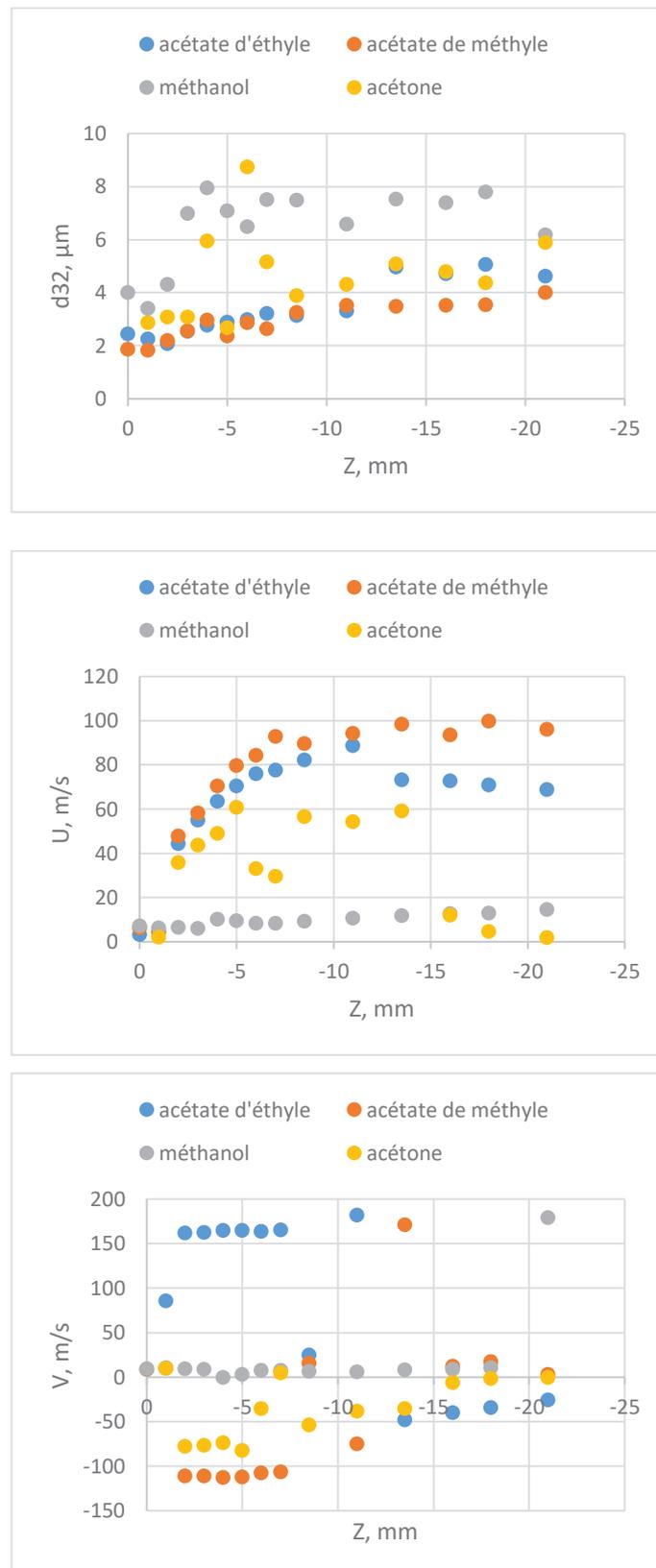


Figure II. 23 : Courbes (de haut en bas et de gauche à droite) du diamètre de Sauter des gouttes, de la vitesse axiale  $U$  et de la vitesse transversale  $V$  en fonction de la position axiale dans le spray d'atomisation pour différents solvants,  $P = 20$  bar et  $T = 110^\circ\text{C}$

Les vitesses très faibles ( $10 \text{ m.s}^{-1}$ ) observées pour le méthanol, sont liées à la taille importante des gouttes, en corrélation avec le faible taux d'évaporation de ce solvant. De manière générale, les vitesses (axiale et radiale) sont liées à la taille des gouttes : plus les gouttes sont petites, moins il y a de frottement de surface, favorisant une vitesse élevée. Le fait d'avoir des vitesses radiales positives et négatives, bien que non nulles, montre que l'on est au centre du spray, mais qu'il peut y avoir de fortes turbulences au début du spray, qui s'atténuent ensuite, d'où la stabilisation générale vers une vitesse radiale nulle après 15 mm.

#### 4.3.4. Influence du débit de la pompe sur le spray d'évaporation flash

Les mesures d'anémogrammétrie phase Doppler ont également été menées pour deux pompes différentes, avec l'acétone pour une température de chauffe de la buse de  $110^\circ\text{C}$  et une pression dans les réservoirs de 20 bar. Bien que toutes les deux soient des pompes à palettes lubrifiées, elles se distinguent principalement par le débit d'aspiration et leur technologie ; la première est une pompe bi-étagée avec un débit de  $35 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  permettant un vide théorique (sans apport de flux) de  $6,5.10^{-3}$  mbar tandis que la seconde (simple étage) à un débit de  $60 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  et permet un vide théorique de 0,1 mbar (sans apport de flux). Les résultats présentés, figure II. 24, montrent que le diamètre de goutte est initialement similaire dans les deux cas ( $2,8\text{-}3 \mu\text{m}$ ), mais diminue en s'éloignant de la buse avec la pompe bi-étagée jusqu'à  $2 \mu\text{m}$ , contre une augmentation à  $3,5 \mu\text{m}$  pour la pompe simple étage. Cette différence s'explique par la pression dans la chambre, plus basse avec cette première pompe. Néanmoins, la vitesse axiale est proche de zéro pour la pompe bi-étagée, tandis qu'elle atteint les  $100 \text{ m.s}^{-1}$  et se stabilise à cette valeur pour la pompe simple étage. De même, pour la vitesse transversale, celle-ci est de  $10 \text{ m.s}^{-1}$  dans les deux cas, puis devient nulle avec la pompe bi-étagée et passe par  $-60 \text{ m.s}^{-1}$  pour ensuite se stabiliser à  $-30 \text{ m.s}^{-1}$  pour la pompe simple étage. Le débit de la pompe a donc un impact significatif sur les vitesses des gouttes de solvant. Il apparaît que la vitesse axiale est initialement conditionnée par les autres paramètres précédemment étudiés, mais le débit de la pompe est responsable de son évolution en s'éloignant de la buse, et va déterminer la vitesse maximale atteinte. Le débit est également responsable d'éventuelles turbulences qui peuvent intervenir durant le spray. La pompe bi-étagée de  $35 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  permet d'obtenir des gouttes plus fines, tout en leur induisant des vitesses plus modérées. Le choix des pompes influence donc le temps de séjour des gouttes dans la chambre de cristallisation, comme pour la pression en entrée de buse.

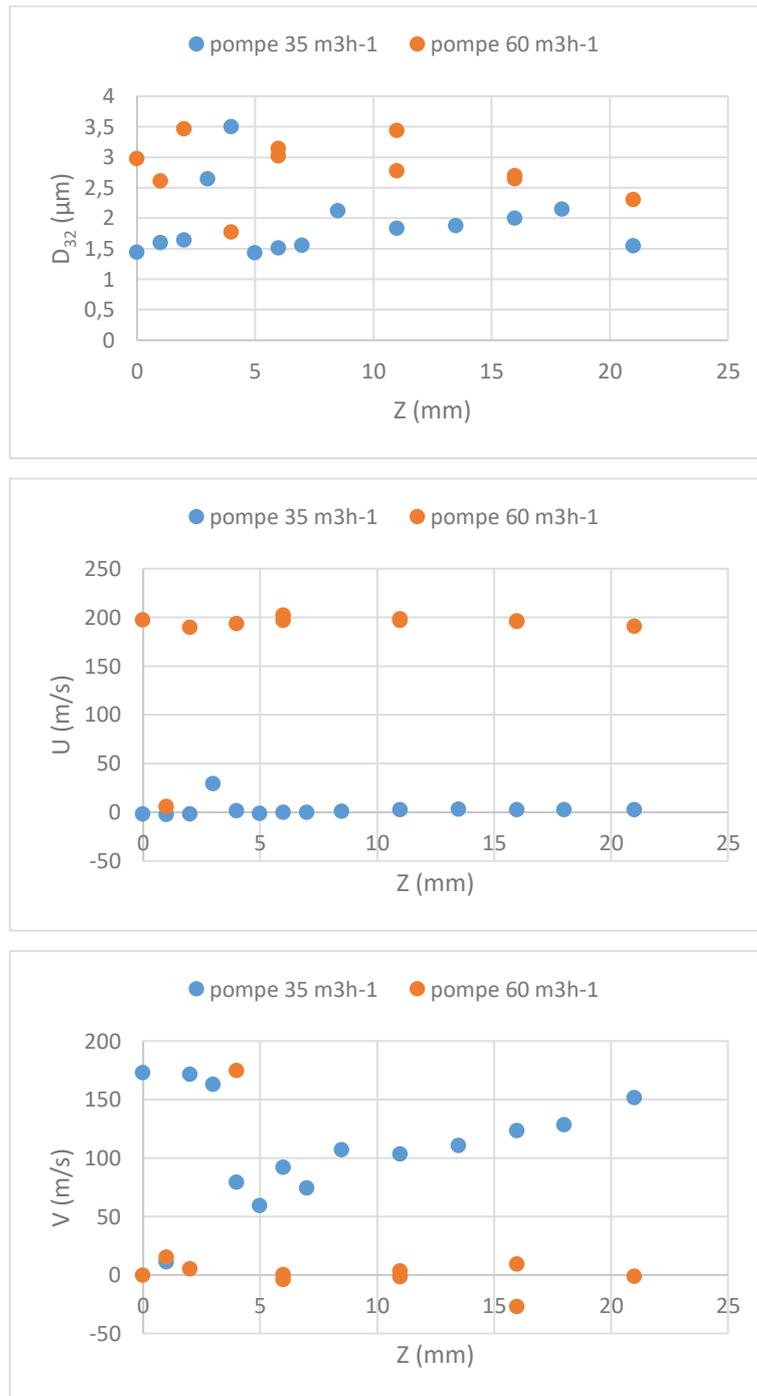


Figure II. 24 : Courbes, en haut à gauche, du diamètre de Sauter des gouttes, en haut à droite de la vitesse axiale U et en bas de la vitesse transversale V en fonction de la position axiale dans le spray d'atomisation pour deux pompes, dans le cas de l'acétone avec  $P = 20 \text{ bar}$  et  $T=110^\circ\text{C}$

## Conclusion

La théorie de la cristallisation a été abordée dans ce chapitre, mettant en avant la complexité du phénomène régi par la nucléation et la croissance. Il est établi que la sursaturation est la force motrice,

et qu'une sursaturation élevée induit une nucléation importante et une croissance faible, permettant d'obtenir des particules de très faible taille (jusqu'au nanomètre). Dans le cas du procédé d'évaporation flash de spray, la sursaturation est créée par une chute brutale de pression et de température, conditionnée à la nature du solvant par un taux d'évaporation qui est propre à ce dernier dans ces conditions. Le choix du solvant est donc important dans le procédé SFE et représente le point crucial. Il doit pouvoir solubiliser convenablement le produit à cristalliser (et permettre d'obtenir le polymorphe souhaité) tout en disposant d'un taux d'évaporation élevé. L'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle et l'acétone répondent à nos critères pour les conditions d'évaporation flash de spray contrairement au méthanol, en raison d'un taux d'évaporation moins élevé pour ce dernier. L'étude du spray d'évaporation par analyse phase Doppler (diamètre moyen de gouttes, vitesses axiales et transversales des gouttes) a été menée, afin de caractériser le spray en fonction des différents facteurs tels que la température de la solution et la pression, appliquées en entrée de buse, le choix du solvant et le débit de la pompe. Les résultats ont montré qu'une augmentation de la température de chauffe de la buse, augmente la dispersion (largeur) du spray, suite à une probable plus importante et plus rapide génération de bulles, responsable de l'éclatement virulent des gouttes, pour former le spray. La pression initiale appliquée en entrée de buse, lorsqu'elle est plus élevée, permet d'obtenir des diamètres de gouttes plus importants qu'à basse pression, mais rapidement cette taille des gouttes diminue. Il faut également noter que pour une pression plus importante, la vitesse axiale est plus élevée dans l'axe de sortie de la buse, tandis que la vitesse transversale est proche de zéro. Ce résultat est en accord avec l'augmentation de la pression en entrée de buse, conduisant à l'augmentation du débit (vitesse axiale plus importante). De la même manière, lorsque le débit de la pompe est plus élevé, les vitesses seront plus élevées dans le spray, et lorsque le vide théorique permis par cette pompe est plus bas, la taille des gouttes est plus faible. On constate que la pression, la température de la buse, ainsi que la nature du solvant, sont principalement responsables des tailles et des vitesses de gouttes à la sortie de buse, et que plus loin, la pompe conditionne ces caractéristiques. La dernière partie de cette étude a mis en avant la corrélation entre les résultats du taux d'évaporation d'un solvant et son comportement lors de son évaporation dans ces conditions. En accord avec l'étude de simulation thermodynamique, un solvant avec un faible taux d'évaporation (tel que le méthanol) produit des gouttes avec un diamètre plus élevé, accompagné de vitesses axiales et transversales plus faibles. Ces résultats seront comparés dans la suite de ce manuscrit, aux résultats de cristallisation d'explosifs secondaires et d'oxydant suivant les différents changements de paramètres du procédé, afin d'établir une corrélation entre les caractéristiques du spray et la taille des cristaux obtenus.

### Références

- (1) Kim, K.-J.; Mersmann, A. Estimation of Metastable Zone Width in Different Nucleation Processes. *Ind. Cryst.* **2001**, *56* (7), 2315–2324.
- (2) Auer, S.; Frenkel, D. Numerical Prediction of Absolute Crystallization Rates in Hard-Sphere Colloids. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (6), 3015–3029.
- (3) Davey, R. J.; Schroeder, S. L. M.; ter Horst, J. H. Nucleation of Organic Crystals-A Molecular Perspective. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (8), 2166–2179.
- (4) Sarupria, S.; Debenedetti, P. G. Homogeneous Nucleation of Methane Hydrate in Microsecond Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (20), 2942–2947.
- (5) Kahl, G.; Löwen, H. Classical Density Functional Theory: An Ideal Tool to Study Heterogeneous Crystal Nucleation. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21* (46), 464101.
- (6) Jamshed, A.; Shahzeb, K.; Lennart, L. Secondary Crystal Nucleation: Nuclei Breeding Factory Uncovered. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (49), 14681–14684.
- (7) Burton, W. K.; Cabrera, N.; Frank, F. C. The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of Their Surfaces. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **1951**, *243* (866), 299.
- (8) Llinàs, A.; Goodman, J. M. Polymorph Control: Past, Present and Future. *Drug Discov. Today* **2008**, *13* (5), 198–210.
- (9) Mirmehrabi, M.; Rohani, S. An Approach to Solvent Screening for Crystallization of Polymorphic Pharmaceuticals and Fine Chemicals. *J. Pharm. Sci.* **2005**, *94* (7), 17.
- (10) Keller, A.; Hikosaka, M.; Rastogi, S.; Toda, A.; Barham, P. J.; Goldbeck-Wood, G. An Approach to the Formation and Growth of New Phases with Application to Polymer Crystallization: Effect of Finite Size, Metastability, and Ostwald's Rule of Stages. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2579–2604.
- (11) Nyvlt, J. The Ostwald Rule of Stages. *Cryst. Res. Technol.* **1995**, *30* (4), 443–449.
- (12) Santen, R. A. V. The Ostwald Step Rule. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5768–5769.
- (13) Lahav, M.; Leiserowitz, L. The Effect of Solvent on Crystal Growth and Morphology. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 2245–2253.
- (14) Blagden, N.; de Matas, M.; Gavan, P. T.; York, P. Crystal Engineering of Active Pharmaceutical Ingredients to Improve Solubility and Dissolution Rates. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2007**, *59* (7), 617–630.
- (15) Chen, J.; Sarma, B.; Evans, J. M. B.; Myerson, A. S. Pharmaceutical Crystallization. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (4), 887–895.
- (16) Zhang, D. Progress of Pharmaceutical Continuous Crystallization. *Engineering* **2017**, *11*.
- (17) Zotarelli, M. F.; Porciuncula, B. D. A.; Laurindo, J. B. A Convective Multi-Flash Drying Process for Producing Dehydrated Crispy Fruits. *J. Food Eng.* **2012**, *108* (4), 523–531.
- (18) Mutair, S.; Ikegami, Y. Experimental Investigation on the Characteristics of Flash Evaporation from Superheated Water Jets for Desalination. *Desalination* **2010**, *251* (1–3), 103–111.
- (19) Richards, J. L.; Hart, P. B.; Gallone, L. M. Epitaxy of Compound Semiconductors by Flash Evaporation. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34* (11), 3418–3420.

- (20) Miyatake, O.; Tomimura, T.; Ide, Y.; Fujii, T. An Experimental Study of Spray Flash Evaporation. *Desalination* **1981**, *36* (2), 113–128.
- (21) Miyatake, O.; Tomimura, T.; Ide, Y.; Yuda, M.; Fujii, T. Effect of Liquid Temperature on Spray Flash Evaporation. *Desalination* **1981**, *37* (3), 351–366.
- (22) Ikegami, Y.; Sasaki, H.; Gouda, T.; Uehara, H. Experimental Study on a Spray Flash Desalination (Influence of the Direction of Injection). *Desalination* **2006**, *194* (1), 81–89.
- (23) El-Fiqi, A. K.; Ali, N. H.; El-Dessouky, H. T.; Fath, H. S.; El-Hefni, M. A. Flash Evaporation in a Superheated Water Liquid Jet. *Desalination* **2007**, *206* (1), 311–321.
- (24) Mutair, S.; Ikegami, Y. Experimental Study on Flash Evaporation from Superheated Water Jets: Influencing Factors and Formulation of Correlation. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2009**, *52* (23–24), 5643–5651.
- (25) Risse, B.; Hassler, D.; Spitzer, D. Préparation de Nanoparticules Par Évaporation Flash. WO2013117671 A1, 2013.
- (26) Risse, B.; Spitzer, D. Method for Producing Cocrystals by Means of Flash Evaporation. WO2016001445A1, January 2016.
- (27) Spitzer, D.; Risse, B.; Schnell, F.; Pichot, V.; Klaumünzer, M.; Schaefer, M. R. Continuous Engineering of Nano-Cocrystals for Medical and Energetic Applications. *Sci. Rep.* **2014**, *4*.
- (28) Razzaghi, M. Droplet Size Estimation of Two-Phase Flashing Jets. *Nuclea Eng. Des.* **1989**, *10*.
- (29) Owen, I.; Jalil, J. M. Heterogeneous Flashing in Water Drops. *Int. J. Multiph. Flow* **1991**, *17* (5), 653–660.
- (30) Karami, R.; Ashgriz, N. *Handbook of Atomization and Spray*, Springer.; Nasser Ashgriz, 2011.
- (31) Risse, B.; Spitzer, D.; Hassler, D.; Schnell, F.; Comet, M.; Pichot, V.; Muhr, H. Continuous Formation of Submicron Energetic Particles by the Flash-Evaporation Technique. *Chem. Eng. J.* **2012**, *203* (0), 158–165.
- (32) Gebauer, J.; Kind, M. Profiles of Temperature, Concentration and Supersaturation within Atomized Droplets during Flash-Crystallization. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2015**, *91*, 130–140.
- (33) Risse, B. Continuous Crystallization of Ultra-Fine Energetic Particles by the Flash-Evaporation Process, Université de Lorraine, 2012.
- (34) Cai, B.; Tuo, X.; Song, Z.; Zheng, Y.; Gu, H.; Wang, H. Modeling of Spray Flash Evaporation Based on Droplet Analysis. *Appl. Therm. Eng.* **2018**, *130*, 1044–1051.
- (35) Dan, Z.; Daotong, C.; Junjie, Y.; Bingchao, Z. Experimental Study on Static Flash Evaporation of Aqueous NaCl Solution. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2012**, *55* (23–24), 7199–7206.
- (36) Saury, D.; Harmand, S.; Siroux, M. Flash Evaporation from a Water Pool: Influence of the Liquid Height and of the Depressurization Rate. *Int. J. Therm. Sci.* **2005**, *44* (10), 953–965.
- (37) Saini, D.; Biris, A. S.; Srirama, P. K.; Mazumder, M. K. Particle Size and Charge Distribution Analysis of Pharmaceutical Aerosols Generated by Inhalers. *Pharm. Dev. Technol.* **2007**, *12* (1), 35–41.
- (38) Li, T.; Nishida, K.; Hiroyasu, H. Droplet Size Distribution and Evaporation Characteristics of Fuel Spray by a Swirl Type Atomizer. *Fuel* **2011**, *90* (7), 2367–2376.

## Chapitre II.

- (39) Nuyttens, D.; Baetens, K.; De Schampheleire, M.; Sonck, B. Effect of Nozzle Type, Size and Pressure on Spray Droplet Characteristics. *Biosyst. Eng.* **2007**, *97*, 333–345.
- (40) Castanet, G.; Dunand, P.; Caballina, O.; Lemoine, F. High-Speed Shadow Imagery to Characterize the Size and Velocity of the Secondary Droplets Produced by Drop Impacts onto a Heated Surface. *Exp. Fluids* **2013**, *54* (3), 1489.
- (41) Minov, S. V.; Cointault, F.; Vangeyte, J.; Pieters, J. G.; Nuyttens, D. Pesticide Spray Characterisation Using High Speed Imaging Techniques. *Farm Mach. Process. Manag. Sustain. Agric. 7th Int. Sci. Symp.* **2015**, *7*, 280–286.
- (42) Tuck, C. R.; Ellis, M. C. B.; Miller, P. C. H. Techniques for Measurement of Droplet Size and Velocity Distributions in Agricultural Sprays. *Crop Prot.* **1997**, *16* (7), 619–628.
- (43) Dantec Dynamics. LDA and PDA Reference Manual. 2011.

---

---

**Chapitre 3 : Etude de la cristallisation  
d'oxydant par évaporation flash de spray**

---

---



## Table des matières

Introduction .....	114
1. Cristallisation du DiNitroamidure d'Ammonium (DNA) .....	119
1.1. Etude des paramètres de cristallisation du DNA .....	119
2. Etude de la morphologie, de la pureté et de la réactivité.....	121
2.1. Morphologie.....	122
2.2. Structure cristalline .....	125
2.3. Analyse du comportement thermique .....	128
2.4. Etude de l'hygroscopicité .....	130
2.5. Sensibilités.....	131
2.6. Réactivité.....	132
Conclusion.....	135
Références .....	136

### Introduction

Il existe trois oxydants avec une balance en oxygène élevée, que l'on trouve habituellement dans la composition des matériaux énergétiques : le Perchlorate d'Ammonium (PA), le Nitrate d'Ammonium (NA) et le DiNitroamidure d'Ammonium (DNA). Le perchlorate d'ammonium possède la balance en oxygène la plus élevée parmi ces trois composés. C'est actuellement l'oxydant le plus utilisé notamment pour la propulsion de fusées grâce à son impulsion spécifique élevée, en dépit de sa toxicité avérée. Le nitrate d'ammonium, quant à lui, est moins dangereux pour la santé, en revanche, il est fortement hygroscopique et sa balance en oxygène n'est que de 20%. Etant donné son faible coût de production, il fut mélangé au TNT, pour former un composé appelé « Amatol », pendant la Première Guerre Mondiale afin de pallier les problèmes d'approvisionnement de ce dernier. Parmi les trois oxydants présentés ici, le dinitroamidure d'ammonium présente le meilleur compromis. En effet, sa balance en oxygène est de 25,8%, il possède une impulsion spécifique pouvant surpasser celle du perchlorate d'ammonium. Le DNA est un oxydant non-chloré et de ce fait, moins nocif pour la santé et l'environnement que le perchlorate d'ammonium. Son défaut majeur est son hygroscopicité plus importante que celle du nitrate d'ammonium (61,9% à 25°C)<sup>1</sup>. C'est ce composé qui a été retenu pour la cristallisation par évaporation flash de spray, bien que des essais préliminaires de cristallisation sur le nitrate d'ammonium et le perchlorate d'ammonium aient été réalisés étant donné le délai de réception du dinitroamidure d'ammonium durant ces travaux de thèse. Les valeurs de solubilités sont données dans le tableau III. 1. Il apparaît que le nitrate d'ammonium est très peu soluble dans l'acétone, contrairement au perchlorate d'ammonium. En raison de cette faible solubilité, des mélanges acétone/méthanol (90/10 vol%) ont été expérimentés, ainsi que des mélanges solvants et anti-solvants. Cette dernière tentative conduisait systématiquement à la précipitation de l'oxydant, tandis que la première ne permettait pas d'obtenir les conditions expérimentales de l'évaporation flash. Dans ces conditions, le produit ne recristallisait pas. En revanche le perchlorate d'ammonium est soluble dans l'acétone. La cristallisation de ce composé par SFE a été réalisée avec succès, les paramètres utilisés sont donnés dans le tableau III. 2. Une analyse de diffraction des rayons X confirme bien une structure cristallographique identique au produit de départ (figure III. 1). Suite à ce travail préliminaire, qui a montré la faisabilité de cristalliser du perchlorate d'ammonium par SFE, ce sujet fut étudié plus en profondeur par Julien COLLIN, pendant un stage de six mois au sein du laboratoire. Les résultats montrent une réduction de taille de particules du composé, jusqu'à l'échelle submicrométrique, bien que celles-ci soient agglomérées entre elles.

Tableau III. 1 : Solubilités du nitrate d'ammonium et du perchlorate d'ammonium dans différents solvants, exprimées en pourcentage massique

	Nitrate d'Ammonium	Perchlorate d'Ammonium
Acétone	NC	2,26 <sup>b</sup>
Acétate d'éthyle	NC	0,029 <sup>b</sup>
Méthanol	17,1 <sup>a</sup>	6,85 <sup>b</sup>
Ethanol	2,5 <sup>a</sup>	1,9 <sup>b</sup>
Eau	212 <sup>b</sup>	20,2 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> à 20°C, <sup>b</sup> à 25°C, NC= non communiqué

Tableau III. 2 : Paramètres de cristallisation du perchlorate d'ammonium par SFE

<b>Température de la buse</b>	140°C
<b>Pression dans les réservoirs</b>	40 bar
<b>Pression dans la chambre</b>	7 mbar
<b>Taille des mailles des filtres de récupération</b>	50 µm
<b>Débit de la pompe</b>	35m <sup>3</sup> /h
<b>Concentration de PA en solution</b>	1% en masse dans l'acétone

Les travaux présentés dans ce chapitre concernent la cristallisation du dinitroamide d'ammonium par évaporation flash de spray. En effet, en raison du choix limité de solvant adéquat, il apparaît difficile de cristalliser le nitrate d'ammonium par SFE. D'autre part, en raison de sa toxicité, il est difficile de conduire les caractérisations sur le perchlorate d'ammonium cristallisé par SFE.

Dans les années 1970, le dinitroamide d'ammonium fut synthétisé pour la première fois en Union Soviétique à Moscou<sup>2</sup> afin d'être utilisé pour la propulsion de missiles intercontinentaux (TOPOL). Le projet fut alors classé confidentiel par l'URSS et redécouvert plus tard, en 1990, par Botaro *et al.*<sup>3,4</sup>.

Depuis, le dinitroamide d'ammonium fait l'objet de nombreuses études, car il présente un fort

## Chapitre III.

intérêt pour remplacer le perchlorate d'ammonium dans les formulations de propegols solides.

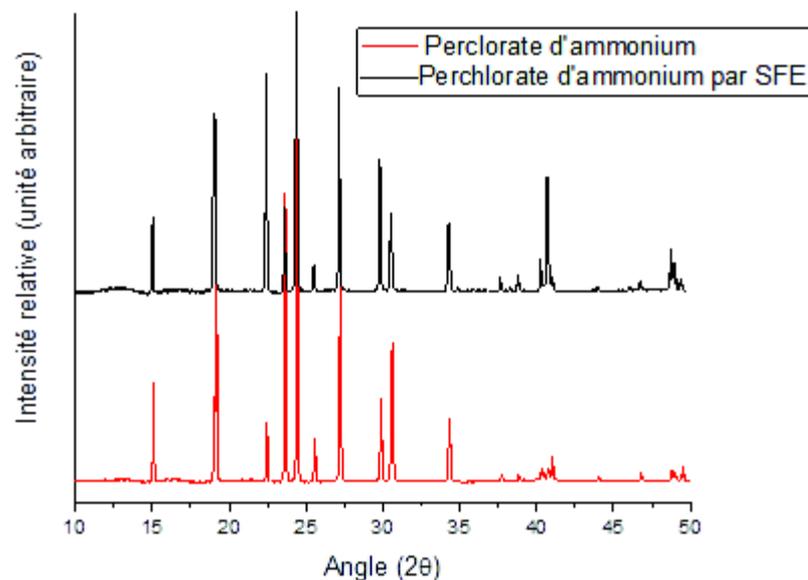


Figure III. 1 : Diffractogramme du perchlorate d'ammonium de départ (en rouge) et recristallisé par SFE (en noir)

En effet, lors de sa décomposition, ce composé produit peu de fumée étant donné qu'il ne contient pas d'halogène. De plus, une navette spatiale utilisant du DNA dans ses propulseurs peut mettre en orbite 8% de masse supplémentaire comparé à des propulseurs à base de PA<sup>5</sup>. Le dinitroamide d'ammonium cristallin est de couleur blanc-jaune. La molécule est constituée d'un anion dinitramide  $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$  et d'un cation ammoniacque  $\text{NH}_4^+$  (figure III. 2).

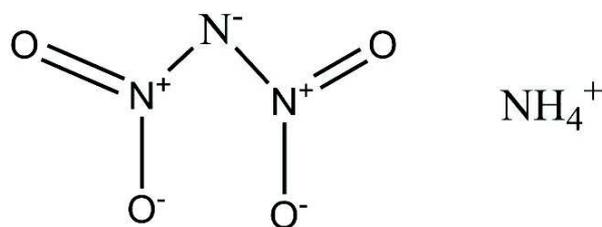


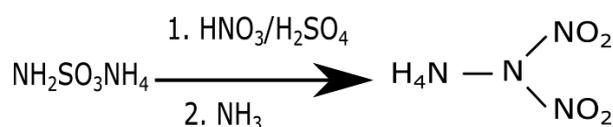
Figure III. 2 : Molécule de dinitroamide d'ammonium

Brill *et al.*<sup>6</sup> identifient les produits de la réaction de décomposition du dinitroamide d'ammonium comme principalement du  $\text{NH}_3$ , du  $\text{NO}_2$ , du  $\text{HNO}_3$  et dans une moindre mesure du nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) et de l'eau<sup>6</sup>. Sous atmosphère d'hydrogène pure, la réaction ne produit que du diazote et de l'eau<sup>7</sup>. Les principales caractéristiques du dinitroamide d'ammonium sont données dans le tableau ci-dessous (tableau III. 3).

Tableau III. 3 : Propriétés du dinitroamide d'ammonium

<b>Formule chimique</b>	$\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$
<b>Masse moléculaire</b>	124,06 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Balance en oxygène</b>	25,79%
<b>Masse volumique à 20°C à l'état solide</b>	1,812 g.cm <sup>-3</sup> <sup>7</sup>
<b>Point de fusion</b>	91,5°C <sup>8</sup>
<b>Température de décomposition</b>	A partir de 127°C (jusqu'à 200°C) <sup>8</sup>
<b>Energie de formation</b>	-1,09*10 <sup>9</sup> J.g <sup>-1</sup> <sup>9</sup>
<b>Chaleur de décomposition</b>	1970 <sup>8</sup> J.g <sup>-1</sup>
<b>Chaleur de fusion</b>	142 <sup>9</sup> /134 <sup>8</sup> J.g <sup>-1</sup>
<b>Humidité relative critique à 25°C</b>	55,2%

De nombreuses méthodes de synthèse existent et sont présentées par Venkatachalam *et al.*<sup>10</sup>. La méthode la plus utilisée en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son rendement correct (60%), a été développée par Langlet *et al.*<sup>11</sup>. Elle consiste à nitrer les dérivés du sulfate d'ammonium en utilisant un mélange d'acide sulfonitrique ordinaire suivi par une réaction avec l'ammoniac (NH<sub>3</sub>). En 2016, Kim *et al.*<sup>12</sup> proposent l'utilisation de sulfamate de potassium pour la réaction de nitration lors de la synthèse du dinitroamide d'ammonium, comme décrit dans la figure III. 4. Dans cette réaction, le sulfamate de potassium influence la pureté et l'homogénéité du produit obtenu. Contrairement à la synthèse présentée par Langlet *et al.*, celle-ci s'effectue en trois étapes ; la nitration du sulfamate de potassium (1.), suivie par la neutralisation des produits obtenus avec l'hydroxyde de potassium, pour former du dinitroamide de potassium (2.) et, par ajout de sulfate d'ammonium, aboutissant à la formation de sulfate de potassium et de dinitroamide d'ammonium (3.). Avec cette méthode, les auteurs obtiennent une pureté du dinitroamide d'ammonium égale à 99,2% et un rendement réactionnel de 57,3%.

Figure III. 3 : Réaction de synthèse du dinitroamide d'ammonium par Langlet *et al.* <sup>11</sup>

## Chapitre III.

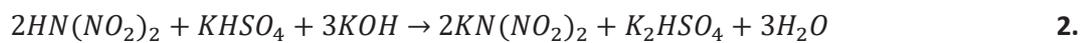
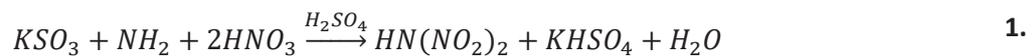


Figure III. 4 : Réactions de synthèse du dinitroamide d'ammonium par Kim et al. <sup>12</sup>

Plus récemment encore, en 2017, Johansson *et al.*<sup>13</sup> ont breveté un nouveau procédé de synthèse du dinitroamide d'ammonium en une étape, par réaction de GUDN avec un composé d'ammonium (sulfate, sulfamate, ammoniacque). Ce procédé présente l'avantage de ne pas contaminer le dinitroamide d'ammonium par la présence de potassium et, de plus, nécessite une faible quantité de solvant. Lors de la réaction entre le GUDN et le sulfate d'ammonium, avec utilisation de 2-propanol pour précipiter, les auteurs notent un rendement de 79,2%.

Le dinitroamide d'ammonium, obtenu suivant ces synthèses, se présente sous forme de cristaux aciculaires de tailles micrométriques, pouvant être agglomérés. Des études montrent également une incompatibilité chimique du DNA vis-à-vis de l'isocyanate et de liants (polybutadiène hydroxytélchélique) utilisés habituellement dans la formulation de poudres propulsives pour leur mise en forme. Dans ces conditions, le DNA est peu utilisable dans la formulation de propergols, malgré ses propriétés intéressantes. Plusieurs procédés ont été développés pour diminuer le facteur de forme, c'est-à-dire diminuer le rapport entre la longueur et la largeur du cristal, du dinitroamide d'ammonium et augmenter sa stabilité chimique. L'équipe de Teipel a obtenu, par un procédé de cristallisation en émulsion en deux étapes, le DNA sous forme sphérique avec des tailles de particules variant entre 10 et 600  $\mu\text{m}$ <sup>14</sup>. Dans un premier temps, le composé fondu est dispersé dans une phase continue dans laquelle il est insoluble. Dans un deuxième temps, les gouttes de DNA sont refroidies pour obtenir des particules solides sphériques. De leur côté, Highsmith *et al.*, utilisent du DNA fondu qu'ils pulvérisent par une buse chauffée dans une colonne comportant des zones à températures contrôlées. Les gouttes de DNA tombent par gravité et sont refroidies par un gaz froid<sup>15,16</sup>. Heintz *et al.* ont procédé à l'enrobage du DNA par lit fluidisé<sup>17</sup>. Cette méthode permet d'améliorer la compatibilité du DNA, de le protéger contre les conditions environnementales, d'augmenter la stabilité mécanique des particules discrètes, de diminuer la tendance à agglomérer et enfin de réduire la sensibilité à l'impact. L'utilisation du PAG lors de l'enrobage permet d'améliorer la stabilité mécanique du dinitroamide d'ammonium.

Le DNA présente donc un intérêt certain pour remplacer le PA, entre autres, dans le chargement de lanceurs spatiaux, malgré sa forte hygroscopicité, le facteur de forme élevé de ses cristaux, et des incompatibilités chimiques. Dans la littérature, plusieurs travaux ont déjà été menés afin de palier à ces inconvénients. Dans ce chapitre, une nouvelle approche est présentée, qui consiste à recristalliser par évaporation flash de spray, le dinitroamidure d'ammonium afin de réduire sa taille de particules et ainsi changer ses propriétés.

## 1. Cristallisation du DiNitroamidure d'Ammonium (DNA)

### 1.1. Etude des paramètres de cristallisation du DNA

Afin de cristalliser le dinitroamidure d'ammonium par évaporation flash de spray, il est important d'étudier les solvants dans lesquels le DNA est soluble et de sélectionner ceux compatibles avec le procédé utilisé, pour notamment respecter les conditions d'évaporation flash. Wingborg *et al.*<sup>1</sup> ont étudié la solubilité du dinitroamidure d'ammonium dans l'eau à différentes températures (tableau III. 4) mais aussi sa solubilité dans d'autres solvants<sup>18,19</sup>.

Tableau III. 4 : Solubilité du DNA dans l'eau en fonction de la température <sup>1</sup>

Température (°C)	Solubilité (% massique)
-15	58,3
-10	62,7
0	69,3
20	78,1

Tableau III. 5 : Solubilité du DNA dans différents solvants

Solvant	Solubilité (% massique)	Température (°c)
Méthanol	86,9 <sup>19</sup>	20
Acétone	47,6 <sup>20</sup>	32
Acétate d'Éthyle	2 <sup>20</sup>	32

## Chapitre III.

Les résultats de solubilité dans les différents solvants trouvés dans la littérature sont recensés dans le tableau ci-dessous (tableau III. 5). De manière générale, les solvants aprotiques polaires permettent une bonne solubilisation du DNA. Récemment, Lan *et al.*<sup>21</sup> ont montré que les solvants utilisés pouvaient induire une cristallisation laminaire, comme dans le cas de l'acétone, ou une cristallisation polyédrique, lors de la cristallisation dans un mélange isopropanol/fluorure de sodium.

Comme mentionné dans le chapitre 2, le solvant choisi pour la cristallisation par SFE doit répondre à certains critères. Pour cette raison, parmi les solvants identifiés ici, trois solvants ont été sélectionnés suite au calcul de leur taux d'évaporation : l'acétone, l'acétate d'éthyle et l'acétate de méthyle. Les études de la solubilité du DNA dans l'acétate d'éthyle et l'acétate de méthyle, ont été réalisées à température ambiante (25°C) (tableau III. 6). La solubilité du DNA dans l'acétone n'a pas été remesurée étant donné les taux élevés observés à 32°C (tableau III. 5). Dans nos locaux, un composé énergétique, dont les seuils de sensibilités sont connus et supérieurs aux valeurs de l'OTAN (voir annexe), peut être manipulé à raison de 5g maximum. La quantité de matière énergétique dissoute dans les solutions n'excèdera donc pas cette valeur lors de la recristallisation.

Tableau III. 6 : Solubilité du DNA mesurée à 25°C

Solvant	Solubilité g pour 100g de solvant à 25°C
Acétate d'éthyle	1,23
Acétate de méthyle	7,13

Le dinitroamidure d'ammonium a une température de décomposition qui débute autour de 127°C. Il a donc été nécessaire de choisir des conditions opératoires adéquates. Une approche thermodynamique des trois solvants sélectionnés (acétone, acétate d'éthyle et acétate de méthyle) a permis de vérifier que pour une température de buse de 110°C, le taux d'évaporation correspondant est suffisamment élevé ( $\geq 55\%$ ). L'étude thermodynamique est détaillée dans le chapitre II (section 3). Il est également montré par cette étude qu'une pression de 20 bar était suffisante pour obtenir des conditions d'évaporation flash. Des premiers essais de cristallisation à 40 bar n'ont pas permis de cristalliser le produit, contrairement à 20 bar. La réduction du débit induite par la baisse de pression est favorable à la cristallisation du DNA grâce à un temps de séjour plus long. Les paramètres utilisés sont listés dans le tableau III. 7.

Tableau III. 7 : Conditions opératoires mises en œuvre pour la cristallisation du DNA

<b>Température de la buse</b>	110°C
<b>Pression dans les réservoirs</b>	20 bar
<b>Pression dans la chambre</b>	7 mbar
<b>Taille des mailles des filtres de récupération</b>	50 µm
<b>Débit de la pompe</b>	35m <sup>3</sup> /h à 500 rpm
<b>Concentration de DNA en solution</b>	1% en masse

En raison du rendement trop faible (< 10% en masse) lors de la cristallisation du dinitroamide d'ammonium dissout dans l'acétone, les produits obtenus de cette manière n'ont pas pu être caractérisés par manque de matière. Ce faible rendement peut s'expliquer par la forte solubilité du DNA dans l'acétone. Il faut donc une forte évaporation avant d'atteindre la concentration de saturation et la nucléation se trouve limitée, contrairement aux cas des deux autres solvants.

Les rendements de cristallisation du DNA les plus élevés sont obtenus dans l'acétate de méthyle et dans l'acétate d'éthyle, pour des valeurs comprises entre 10% et 29%. Bien que ces rendements restent faibles, suffisamment de matière est produite pour pouvoir caractériser les produits. Après plusieurs essais de cristallisation du DNA seul, de la silice fumée CAB-O-SIL hydrophile a été rajoutée dans les produits récupérés, comme agent desséchant, du fait de la forte hygroscopicité du dinitroamide d'ammonium (les caractéristiques du produit sont données en annexe section 1). De manière générale, 1% en masse est ajouté au dinitroamide d'ammonium recristallisé. Ce composé était déjà utilisé comme agent antiagglomérant dans les études portant sur le dinitroamide d'ammonium<sup>19</sup>.

## 2. Etude de la morphologie, de la pureté et de la réactivité

La caractérisation des produits obtenus a été réalisée pour les deux cas, pour le DNA obtenu dans l'acétate d'éthyle et pour le DNA obtenu dans l'acétate de méthyle, afin d'étudier l'influence du solvant. L'étude morphologique des particules est réalisée par microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique. Les analyses par diffraction des rayons X ainsi que par la spectroscopie Raman, permettent quant à elles d'évaluer la pureté des produits. Toutes les techniques de caractérisations sont présentées en annexe section 2. Par la suite, des caractérisations ont été conduites étant donné la nature de l'oxydant, à savoir son hygroscopicité, ses sensibilités à certains stimuli et sa réactivité, comme présenté en annexe section 3.

### 2.1. Morphologie

Dans un premier temps, on s'intéresse au produit initial. Les images MEB du dinitroamidure d'ammonium fournies par EURENCO (figure III. 5) montrent bien que nous avons des cristaux aciculaires de plusieurs micromètres de longueur ( $\approx 25 \mu\text{m}$ ). L'arrière plan fondu est lié à la chaleur produite par l'énergie des électrons utilisés par le MEB. Dans les travaux de Karlsson et Östmark<sup>22</sup>, les cristaux de dinitroamidure d'ammonium présentent des tailles de plusieurs centaines de microns de longueur, sous forme de plaques et d'aiguilles. De manière générale le DNA après synthèse a un facteur de forme élevé, en plus d'être de taille micrométrique.

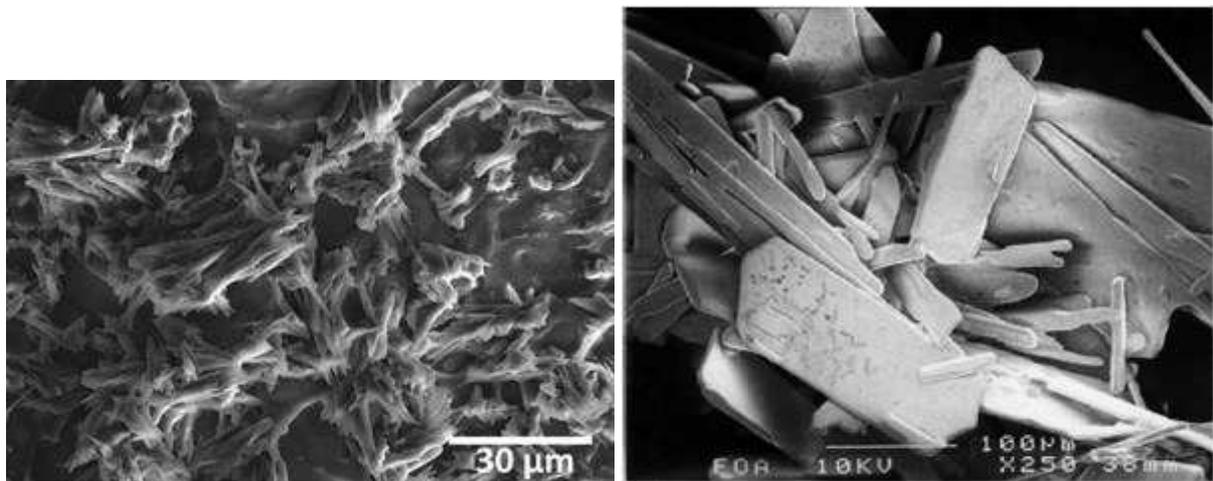


Figure III. 5 : Image MEB du DNA fournie par EURENCO (gauche) et celui étudié par Karlsson et al.<sup>22</sup> (droite)

Pour le dinitroamidure d'ammonium cristallisé par SFE à partir de la solution d'acétate de méthyle, un grossissement de  $\times 50\,000$  permet d'observer la nano-structuration du composé recristallisé (figure III. 6). A faible grossissement ( $\times 1000$ ), on observe un produit dont la morphologie laisse à penser que les particules sont agglomérées sur le filtre. L'arrière-plan homogène semble délimité par une forme de quadrillage à la surface. En approchant à fort grossissement de l'arrière-plan, il apparaît que cette surface est constituée de nanoparticules. La taille moyenne des particules de dinitroamidure d'ammonium cristallisé est mesurée, sur un nombre de 500 particules comme étant égale à 37 nm. Dans chacun des cas observés lors de la cristallisation de DNA par SFE en solution avec l'acétate de méthyle, les nanoparticules sont agglomérées sous forme de plaques, de cubes ou de sphères comme le montrent les images de la figure III. 8. Un cliché MEB d'un mélange de silice fumée dans un échantillon de nano-DNA est présenté en figure III. 7. Bien que les tailles de particules soient proches de celles du dinitroamidure d'ammonium recristallisé (28 nm), la silice se différencie par un contraste plus clair.

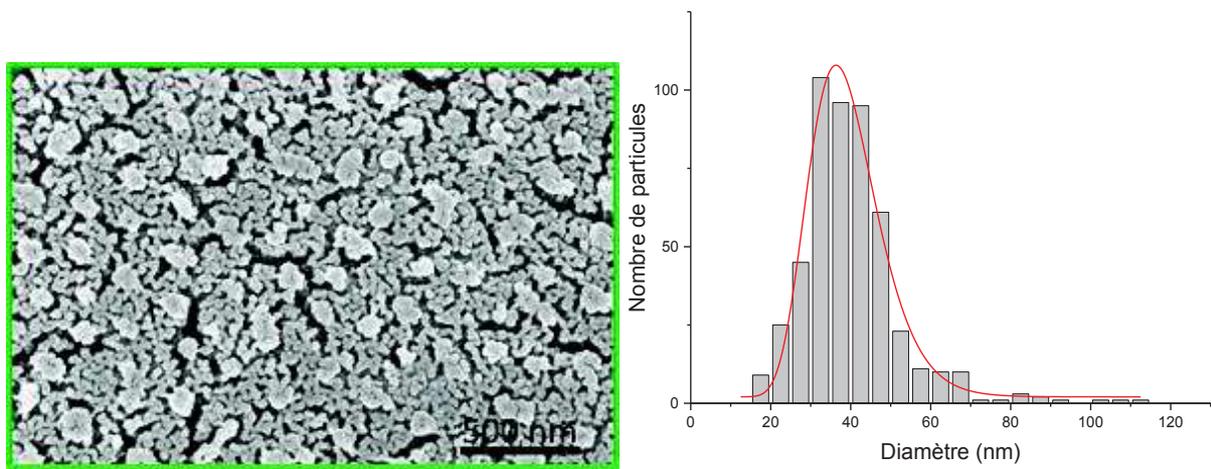
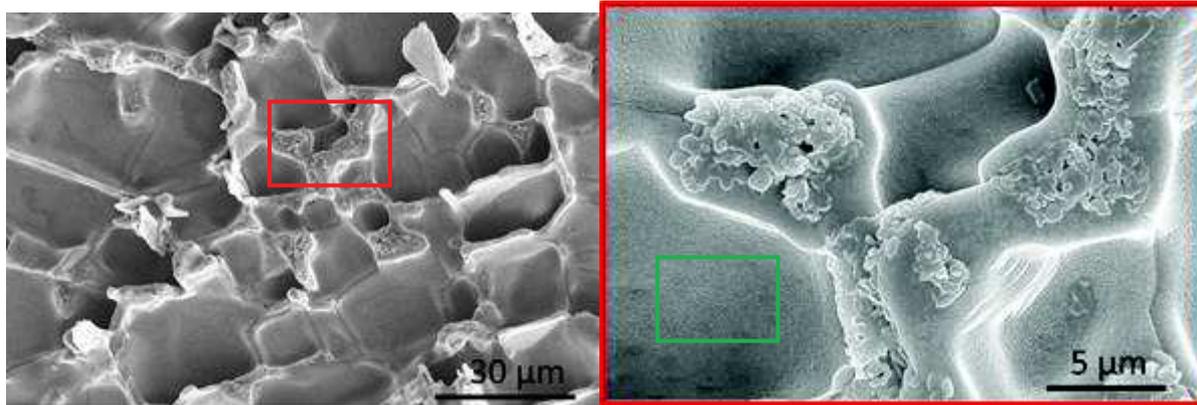


Figure III. 6 : Images MEB, à différents grossissements (x1000 en haut à gauche, jusqu'à x50000, en bas à gauche) du DNA cristallisé par SFE dans l'acétate de méthyle et distribution de taille sur les particules observées

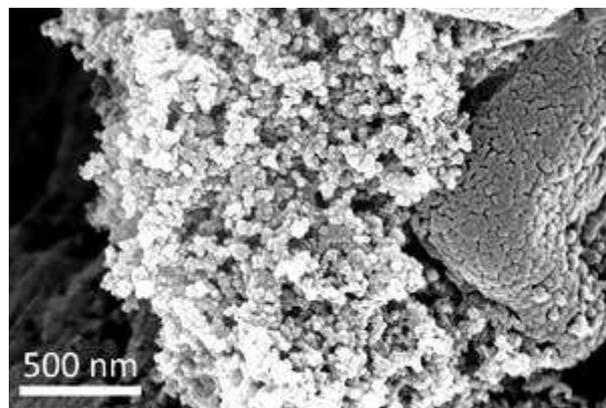


Figure III. 7 : Image MEB de DNA cristallisé par SFE dans l'acétate d'éthyle avec présence de CAB-O-SIL (au centre de l'image)

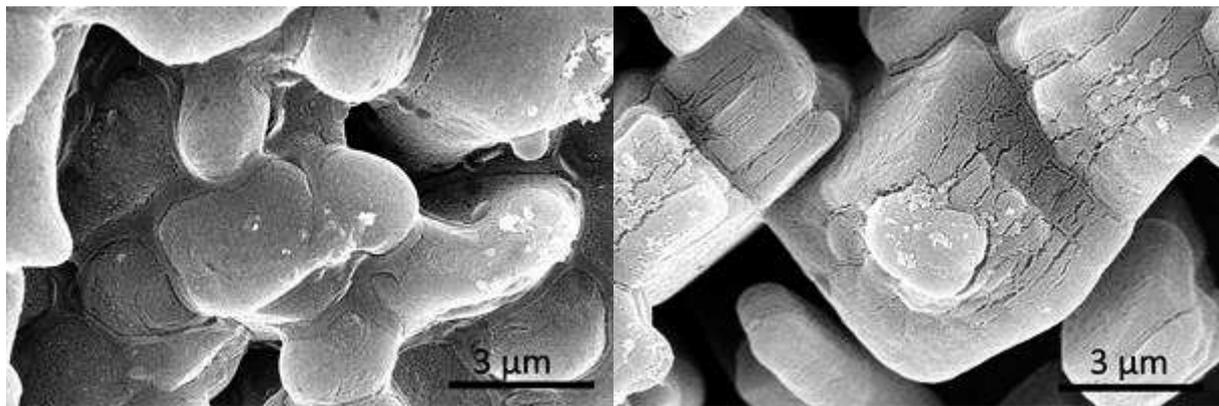


Figure III. 8 : Image MEB d'un même échantillon de DNA cristallisé dans l'acétate de méthyle par SFE

Le dinitroamidure d'ammonium recristallisé dans l'acétate d'éthyle présente la même morphologie que celui obtenu dans l'acétate de méthyle, avec des particules sphériques, de taille nanométrique, agglomérées (figure III. 9). La distribution de taille donne une valeur moyenne pour le diamètre des particules de 28 nm, soit plus petite que dans le cas de l'acétate de méthyle. Le facteur de forme du dinitroamidure d'ammonium nanocristallisé est alors compris entre 1 (sphère parfaite) et 1,3 (particule ovale).

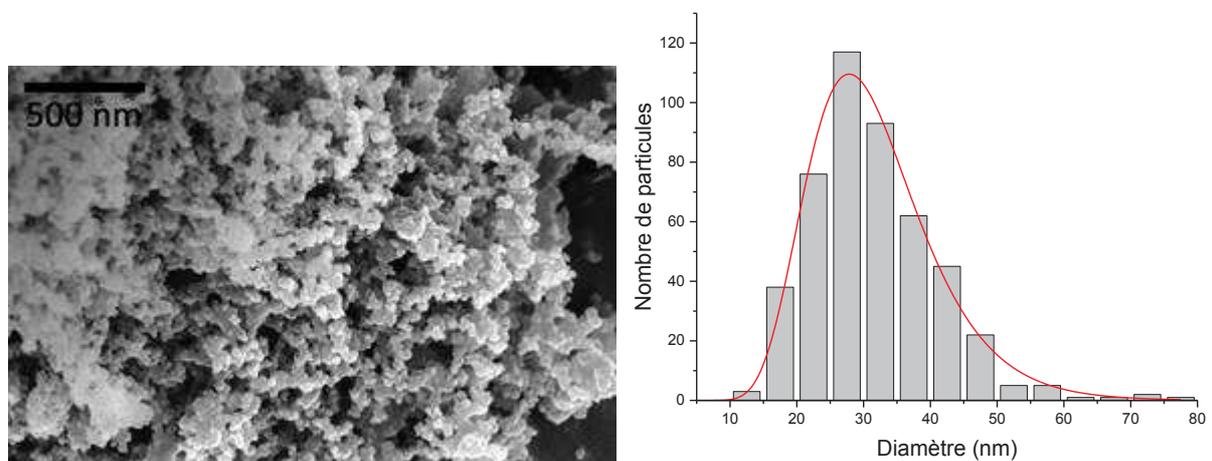


Figure III. 9 : Image MEB du DNA cristallisé par SFE dans l'acétate d'éthyle et sa distribution de taille des particules

La microscopie à force atomique a été réalisée sur ces deux échantillons (figure III. 10). Dans les deux cas, il est possible d'observer les mêmes tailles de particules que précédemment, toutefois la définition et le nombre de particules ne sont pas suffisants pour permettre la détermination d'une distribution de taille de particules. Les effets de pointe qui peuvent apparaître lors de l'analyse d'un échantillon

par AFM, limite l'utilisation des images obtenues pour l'étude de distribution de taille de particules. De plus, une image par microscopie à force atomique avec une bonne résolution (un balayage à 1024 lignes avec une vitesse de scan de 0,1 Hz) nécessite un temps d'acquisition de plusieurs heures ( $\approx 4\text{h/image}$ ) pour ce type d'échantillon.

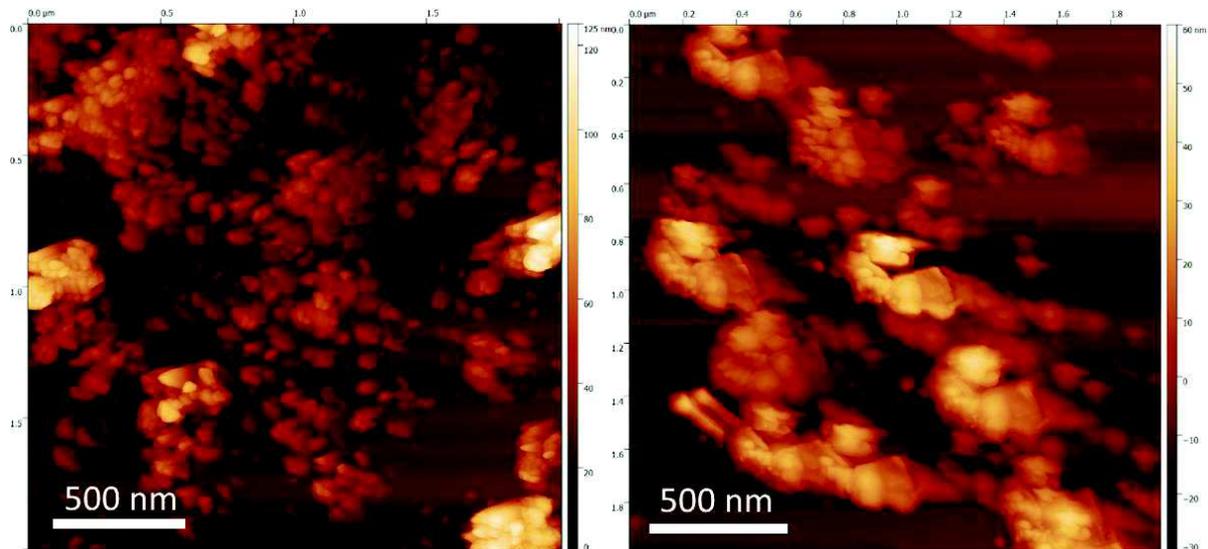


Figure III. 10 : Images AFM du DNA cristallisé dans l'acétate de méthyle (gauche) et dans l'acétate d'éthyle (droite)

En l'absence d'un anti-solvant adapté à la suspension de particules de dinitroamidure d'ammonium, la diffusion dynamique de la lumière a été testée sans succès, pour obtenir une distribution de taille plus précise.

## 2.2. Structure cristalline

Afin de juger de la pureté des produits obtenus, la diffraction des rayons X ainsi que la spectroscopie Raman ont été utilisées pour les produits obtenus par recristallisation dans les deux solvants : l'acétate d'éthyle et l'acétate de méthyle.

La diffraction des rayons X réalisée sur le dinitroamidure d'ammonium montre des différences entre la référence du *Cambridge Crystallographic Data Center* (Gilardi *et al.*<sup>23</sup>, *crystallographic information file*) et le produit initial fourni par EURENCO. L'intensité des pics n'est pas proportionnelle, le DNA fourni par EURENCO a eu une croissance préférentielle suivant le plan  $\{2,2,0\}$ , responsable de la forme aciculaire des cristaux. Un léger décalage angulaire est observé, il résulte de la différence de hauteur de l'échantillon sur le support. Cette dernière observation est également valable pour les produits obtenus par évaporation flash de spray.

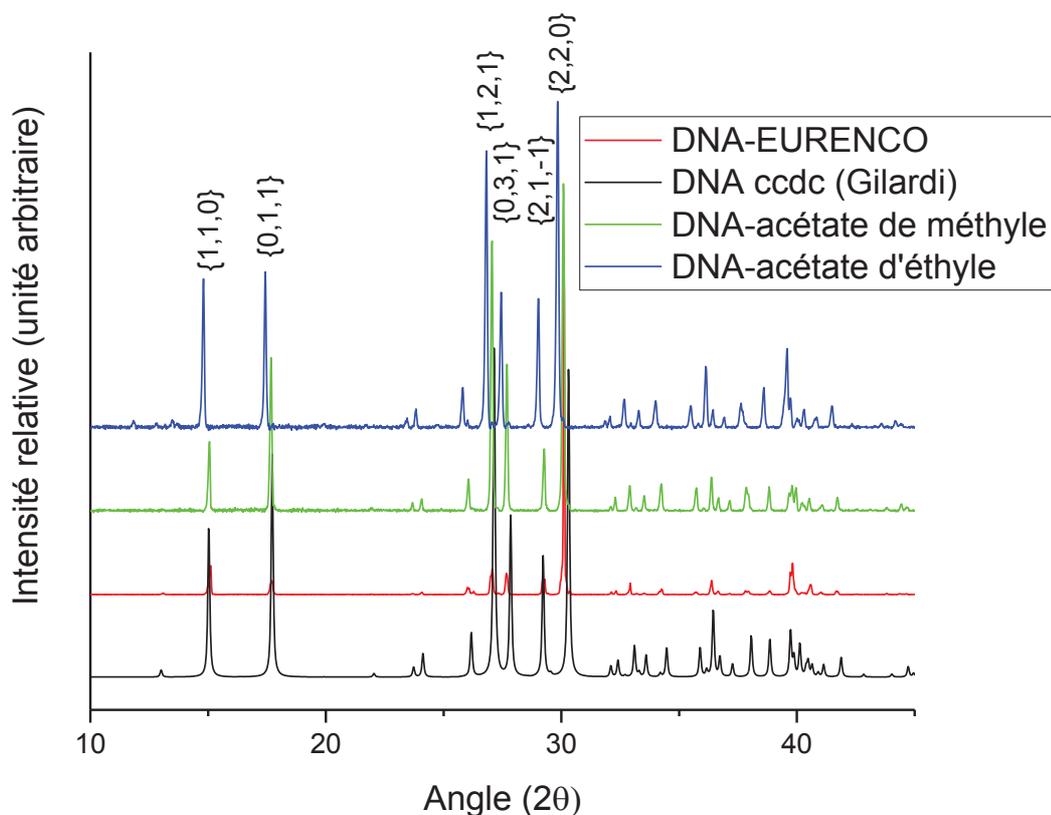


Figure III. 11 : Diffractogrammes des rayons X des différents DNA analysés

Tableau III. 8 : Tailles de cristallites du dinitroamidure d'ammonium de départ et du dinitroamidure d'ammonium recristallisé par SFE dans deux solvants différents pour  $2\theta = 30,1^\circ$

Echantillon	Largeur à mi-hauteur	Taille de cristallite
	°	Nm
DNA-EURENCO	0,06009	152,19
DNA-acétate d'éthyle	0,09994	91,50
DNA-acétate de méthyle	0,11269	81,19

Les principaux plans cristallins sont respectivement définis pour  $2\theta$  de 15 ; 17,7 ; 27,2 ; 27,9 ; 29,3 et 30,4 avec  $h,k,l$  correspondant à  $\{1,1,0\}$  ;  $\{0,1,1\}$  ;  $\{1,2,1\}$  ;  $\{0,3,1\}$  ;  $\{2,1,-1\}$  et  $\{2,2,0\}$ . Les diffractogrammes obtenus pour les DNA cristallisés par SFE, montrent une différence notable de l'intensité des pics contrairement au dinitroamidure d'ammonium fourni par EURENCO. Les largeurs à

mi-hauteur des pics des diffractogrammes montrent une taille moins importante des cristallites des produits obtenus par SFE (déterminé par l'équation de Scherrer donnée en annexe). Cependant, les valeurs mesurées, de 91 nm pour le DNA cristallisé dans l'acétate d'éthyle et de 81 nm pour celui obtenu dans l'acétate de méthyle, sont supérieures aux tailles de cristaux mesurés précédemment par microscopie. L'explication la plus probable de ce phénomène est la suivante : les sphères d'environ 30 nm précédemment observées par MEB et AFM, ne sont pas en réalité des particules unitaires, mais des parties de cristaux de DNA qui forment une chaîne indissociable d'au moins 3 sphères avec la même orientation des plans cristallins, constituant la particule réelle. Il peut également être envisagé que la présence de particules de tailles micrométriques, bien que peu représentative de la population des particules, influence fortement les résultats de diffraction des rayons-X et donc le calcul de taille de cristallites. Cependant, à ce stade, il est impossible de dissocier ces sphères, la taille des particules ne peut donc pas être déterminée précisément.

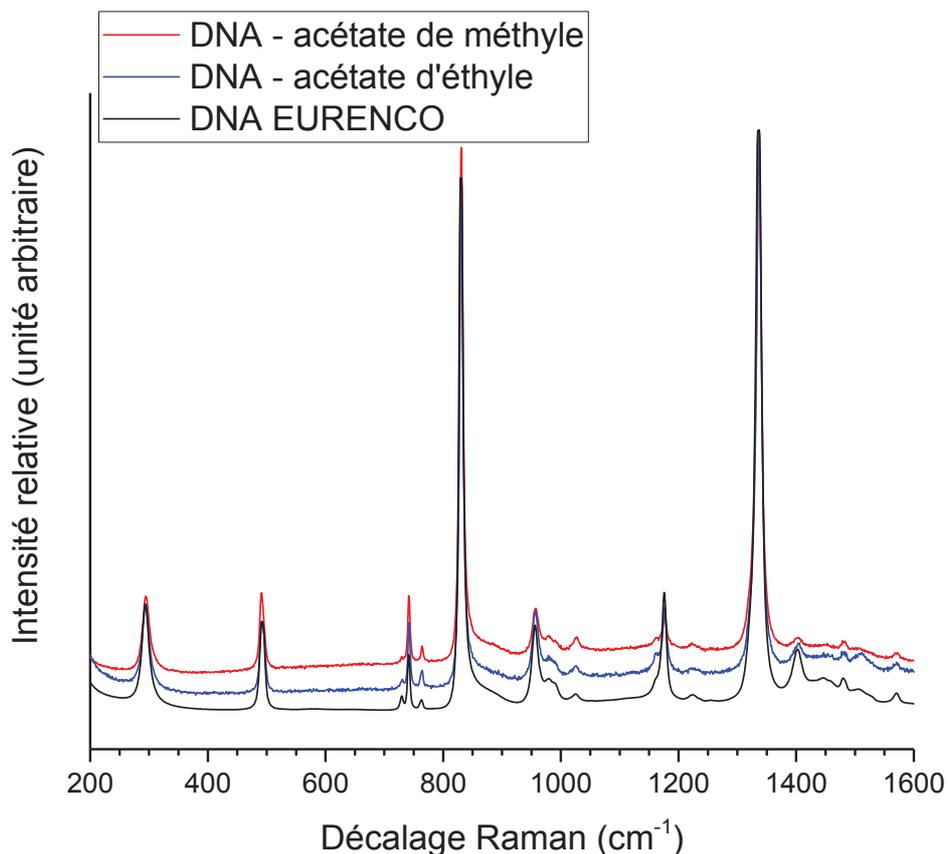


Figure III. 12 : Spectres Raman du dinitroamide d'ammonium initial et recristallisé par SFE

Par spectroscopie Raman, les vibrations des liaisons ont été étudiées à la fois pour le dinitroamide d'ammonium de départ et pour le dinitroamide d'ammonium recristallisé par SFE (figure III. 12). Les résultats obtenus sont en accord avec les études d'Östmark *et al.*<sup>7</sup>, bien que la longueur d'onde du

## Chapitre III.

laser utilisé induit des différences d'intensité. Tous les pics majeurs sont recensés dans le tableau III. 8, avec la signification de chacun d'eux. Le pic à  $1040\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la présence de nitrate d'ammonium est ici de faible intensité comparé à d'autres études, aussi bien dans le matériau de départ que dans le produit recristallisé. La recristallisation du dinitroamide d'ammonium par évaporation flash de spray ne change pas la proportion de nitrate d'ammonium contenue.

Tableau III. 9 : Interprétation des pics suivant le nombre d'onde correspondant

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Désignation
291	$\delta$ cisaillement $\text{N}_3$
492	v relâchement $\text{NO}_2$ dans le plan
742	$\delta$ basculement $\text{NO}_2$ dans le plan
830	$\delta$ cisaillement $\text{NO}_2$ dans le plan
956	v étirement $\text{N}_3$
1179	v étirement $\text{NO}_2$ or du plan
1336	v étirement $\text{NO}_2$ dans le plan

Le produit est commercialisé comme pur par EURENCO, avec 100% de dinitroamide d'ammonium contenu, la limite d'acceptation étant de 98%. Une hypothèse envisageable est que le produit évolue légèrement avec la chauffe engendrée par le laser produisant ainsi, en faible quantité, du nitrate d'ammonium, suivant la réaction de décomposition



### 2.3. Analyse du comportement thermique

La calorimétrie différentielle à balayage réalisée sur le dinitroamide d'ammonium fourni par EURENCO et sur ceux cristallisés par SFE avec l'acétate d'éthyle et l'acétate de méthyle a été réalisée. Les valeurs mesurées sont retranscrites dans le tableau III. 9. Le point de fusion suivant les différents échantillons est un paramètre relativement stable, avec une valeur pouvant varier de  $93^\circ\text{C}$  à  $94,4^\circ\text{C}$ . La largeur du pic de fusion est identique dans les trois cas, mettant en avant une pureté similaire pour les échantillons étudiés. Le début de décomposition pour le DNA fourni par EURENCO est mesuré à  $150^\circ\text{C}$ , ce qui correspond aux valeurs observées dans la littérature où le début de décomposition varie entre  $127^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$ <sup>7,8</sup>. Concernant la température de décomposition du dinitroamide d'ammonium cristallisé par SFE, elle est similaire pour tous les échantillons ( $125$ - $126^\circ\text{C}$ ). En revanche, la largeur du pic varie avec parfois apparition d'un épaulement, pouvant être lié au nitrate d'ammonium créé lors de la décomposition du DNA<sup>7,24</sup>. Löbbecke *et al.*<sup>8</sup> notent une perte de masse de 30% jusqu'à  $160^\circ\text{C}$  liée

à la formation de nitrate d'ammonium et d'acide nitrique. Pour le DNA fourni par EURENCO, une perte de masse identique intervient à 175°C. Le pic endothermique après 200°C correspond à la sublimation du nitrate d'ammonium.

Tableau III. 10 : Valeurs de température et de chaleur relevées lors de la décomposition du DNA EURENCO et des DNA recristallisés par SFE

Echantillon	Température de fusion (°C)	Chaleur de fusion (J.g <sup>-1</sup> )	Pic de décomposition (°C)	Chaleur de décomposition (J.g <sup>-1</sup> )
DNA EURENCO	94,3	143	183,0	1748
DNA-éthyle acétate	93,8	147	163,3	2429
DNA-méthyle acétate	93,6	147	176,0	3767

Concernant le dinitroamidure d'ammonium recristallisé par SFE, que ce soit dans l'acétate de méthyle ou dans l'acétate d'éthyle, le début de décomposition a lieu à des températures plus faibles, de même que les pics de décomposition. Pour le DNA cristallisé dans l'acétate de méthyle, une cinétique de décomposition différente est notée avant et après 160°C. Ce phénomène est particulièrement visible sur l'analyse thermogravimétrique de ce produit. La production d'acide nitrique et de nitrate d'ammonium est plus importante dans ce cas, expliquant ainsi le palier de décomposition de 130°C à 155°C, suivi par le pic de décomposition à 176 °C.

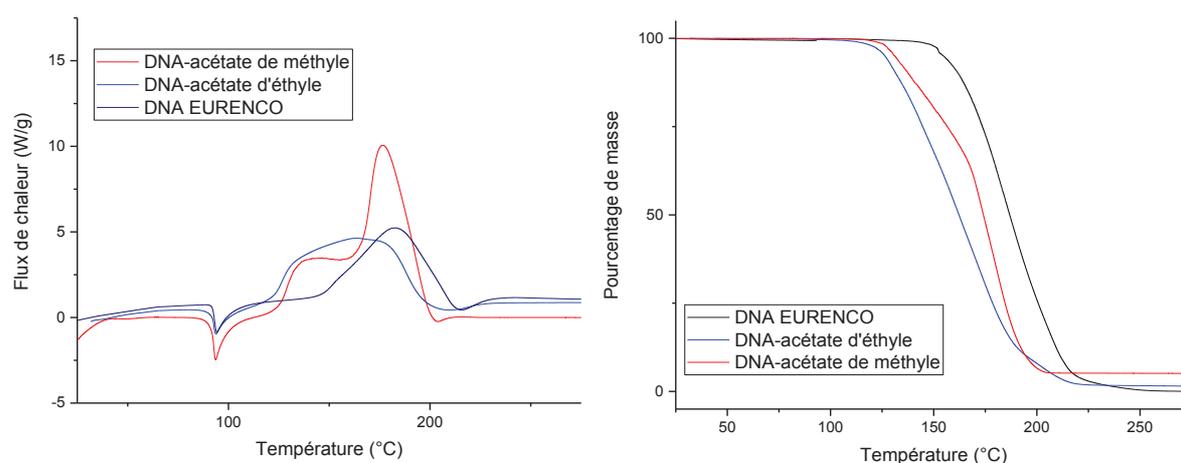


Figure III. 13 : Thermogrammes d'ATG-DSC pour le DNA commercial et recristallisés par SFE dans l'acétate de méthyle et dans l'acétate d'éthyle

## Chapitre III.

Par intégration des différents pics exothermiques et endothermiques, il est possible d'évaluer les chaleurs de fusion et de décomposition du dinitroamidure d'ammonium (tableau III. 9). La chaleur de décomposition du dinitroamidure d'ammonium augmente après recristallisation par évaporation flash de spray, pouvant s'expliquer par la réduction de la taille des particules conduisant à une meilleure diffusion de chaleur au sein du matériau.

A partir des observations précédentes, il apparaît que le dinitroamidure d'ammonium cristallisé dans l'acétate de méthyle est similaire à celui obtenu dans l'acétate d'éthyle d'un point de vue taille, morphologie, structure cristalline et comportement thermique. Ainsi, pour la suite des résultats expérimentaux, étant donné les rendements relativement faibles, l'étude a été menée sur le DNA nanostructuré de manière générale sans distinction des solvants de recristallisation employés dans le SFE.

### 2.4. Etude de l'hygroscopicité

Le dinitroamidure d'ammonium étant très hygroscopique, une étude a été réalisée sur la vitesse de capture de l'eau environnant à la fois pour le nano-DNA avant d'ajouter de la silice fumée et pour le dinitroamidure d'ammonium d'origine. Dans les travaux de Benazet *et al.*<sup>25</sup>, la recristallisation du dinitroamidure d'ammonium tend à diminuer l'hygroscopicité du produit. L'humidité relative critique pour le DNA est donnée par Wingborg *et al.*<sup>1</sup> à 55,2% pour une température de 25°C.

Dans le travail présenté ici (figure III. 14), l'étude consiste à sécher le matériau à l'étuve pendant 6h à 70°C. Le matériau est ensuite placé dans une pièce dont la température et l'humidité relative sont connues, puis des relevés de masse sont réalisés à intervalles réguliers. De cette façon, la quantité d'eau captée par le produit est mesurée. Pour une humidité relative de 54% à 19°C, la vitesse d'absorption de l'humidité environnante est plus faible pour le matériau nanométrique que pour le composé de départ. Après trois heures, les deux produits ont fixé 2% de leur masse en eau. Les mesures avec une humidité relative de 57% à 19°C montrent que la limite de saturation du dinitroamidure d'ammonium nanométrique est plus élevée (20% en masse d'eau après 150 heures) que celle du dinitroamidure d'ammonium micrométrique qui fixe 14% en masse d'eau après 150 heures. En accord avec Santhosh *et al.*<sup>20</sup>, la courbe d'absorption d'eau tend vers un équilibre. Les résultats obtenus ici, montrent qu'à 19°C l'humidité relative critique est inférieure à 54%.

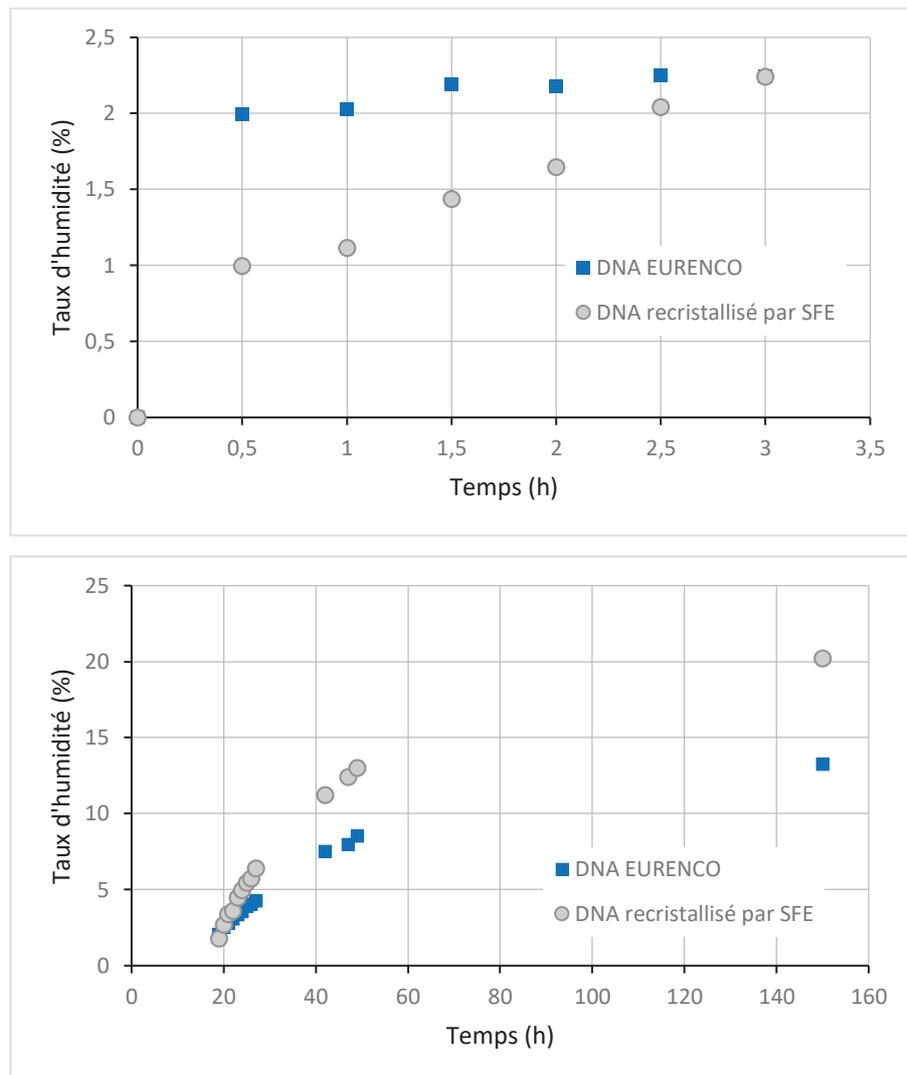


Figure III. 14 : Courbes du taux d'eau absorbée par le dinitroamidure d'ammonium à 19°C en fonction du temps avec une humidité relative environnante de 54% (haut) et de 57% (bas)

La nanostructuration du DNA semble diminuer son hygroscopicité bien qu'au-delà d'un seuil d'humidité relative, le nanomatériau va capter plus d'eau. Une étude plus approfondie devrait être menée afin de déterminer le taux d'humidité critique pour une température donnée, par l'utilisation d'une enceinte climatique afin de contrôler précisément le taux d'humidité et la température.

## 2.5. Sensibilités

Les mesures de sensibilités ont été réalisées pour le dinitroamidure d'ammonium fourni par EURENCO, et le DNA obtenu par SFE. Ces résultats sont comparés à la littérature. Les seuils de sensibilité à l'impact, à la friction et à la décharge électrostatique (DES) sont définis pour une série de 6 tests négatifs, comme décrit en annexe section 4.1. Les résultats présentés dans le tableau III. 10, montrent

## Chapitre III.

que la nanostructuration permet de diminuer la sensibilité à l'impact. En effet, le seuil de sensibilité augmente de 1,5 J par rapport au seuil de sensibilité du produit d'origine. Concernant la friction, la sensibilité reste inchangée, et bien supérieure au seuil de tolérance (ici > 360 N). La sensibilité à la décharge électrostatique augmente légèrement avec la nanostructuration du dinitroamide d'ammonium. Cependant la valeur du seuil de sensibilité reste bien supérieure à celle du seuil de tolérance à la DES fixée par l'OTAN. Les valeurs de références données pour comparaison sont issues de la littérature pour le DNA micrométrique. Les résultats donnés par la littérature sont exprimés pour une probabilité d'au moins 50% que la réaction ait lieu, avec pour l'impact, la distance à laquelle la masse est lâchée. Les résultats ont été convertis en énergie en utilisant la formule 3 donnée en annexe section 3.4. En plus de la pureté des produits analysés, les méthodes utilisées pour les mesures, expliquent les différences de valeurs obtenues. Ainsi pour le dinitroamide d'ammonium, dans la littérature, les valeurs de sensibilité à l'impact varient de 3 à 6 J. Les sensibilités à la friction et à la décharge électrostatique mettent en évidence l'insensibilité du matériau à ces types de stimuli. La désensibilisation à l'impact induite par la nanostructuration du DNA, s'explique par la réduction des points chauds, elle-même induite par la diminution des défauts du fait de la décroissance forte, permise par le SFE, de la taille des particules.

Tableau III. 11 : Valeurs des sensibilités des différents dinitroamide d'ammonium étudiés

Echantillon	Impact (J)	Friction (N)	DES (mJ)
DNA littérature	$6^7/4^{24}$	>343 <sup>7</sup>	>156 <sup>24</sup>
DNA EURENCO donné	3-4	>350	-
DNA-EURENCO mesuré	3	>360	1496
Nano-DNA	4,5	>360	996

### 2.6. Réactivité

Afin d'évaluer les changements de réactivité induits par la nanostructuration du dinitroamide d'ammonium, des tests de décomposition ont été conduits. Le procédé de mise à feu est décrit en annexe section 3.2. Des tubes en PMMA (polyméthacrylate de méthyle) sont remplis avec le produit à tester (soit le dinitroamide d'ammonium fourni par EURENCO soit le dinitroamide d'ammonium cristallisé par SFE). Le produit une fois chargé reste pulvérulent, et un suivi de la densité de remplissage est réalisé. Une densité théorique maximale (DTM) de 16% est mesurée pour le dinitroamide d'ammonium nanostructuré.

En guise de témoin, le même protocole a été mis en place avec le dinitroamidure d'ammonium fourni par EURENCO, avec un chargement du tube mesuré à 26% de la DTM. Cependant, aucune décomposition n'est observée dans le cas du dinitroamidure d'ammonium d'origine. La thermitte d'allumage se consume mais le phénomène ne se propage pas, comme le montre la figure III. 15 à droite. Ce résultat peut s'expliquer par la densité trop élevée vis-à-vis du diamètre du chargement, de la même manière que Price *et al.*<sup>26</sup> ont montré pour la réaction du perchlorate d'ammonium que le diamètre critique de détonation augmente avec la densité de chargement.

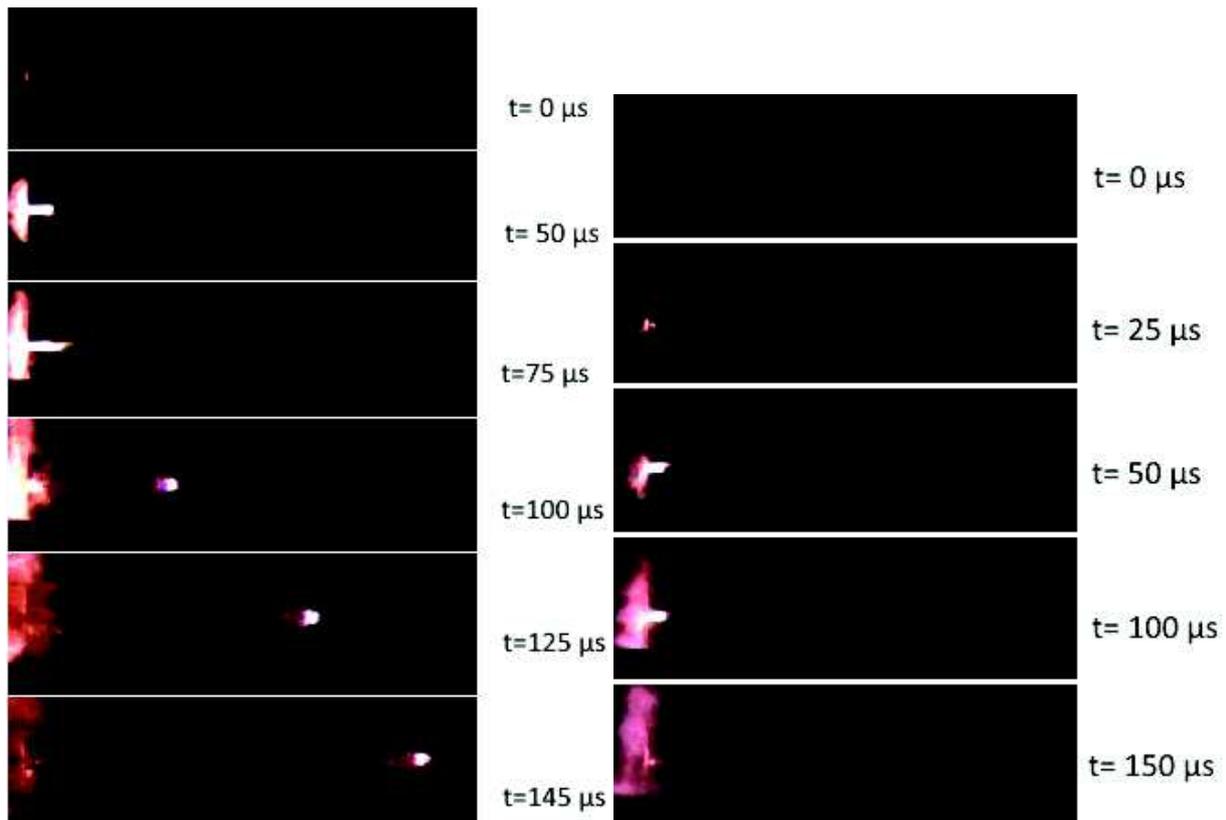


Figure III. 15 : Images obtenues par caméra rapide des tests de détonation du dinitroamidure d'ammonium nanocristallisé par SFE (gauche) et du dinitroamidure d'ammonium EURENCO (droite)

En revanche, le dinitroamidure d'ammonium nanostructuré par évaporation flash de spray, est initié avec succès. Le phénomène de décomposition est suivi par caméra rapide, afin de mesurer les vitesses de réaction (figure III. 16). Il est possible de cette manière de distinguer 3 étapes. La première, l'allumage, intervient lorsque le relais (la thermitte) se décompose pour fournir suffisamment d'énergie afin d'initier le composé à étudier. Une fois allumé, le composé étudié commence à déflager de manière constante, avec une vitesse moyenne mesurée sur deux essais à  $225 \pm 13 \text{ m.s}^{-1}$ . Ce phénomène est suivi par une détonation, apparaissant au bout d'une distance de  $11,5 \pm 0,6 \text{ mm}$  dans le tube. La détonation est caractérisée par une forme en « V » et se propage avec une vitesse de 1900

### Chapitre III.

$\pm 224 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La présence de morceaux de petite taille du tube de PMMA après la réaction permet également de confirmer le phénomène de détonation. Le dinitroamidure d'ammonium cristallisé par SFE, contrairement au composé de départ, est donc capable de détoner dans un diamètre inférieur à 3 mm. Or dans la littérature, bien que Pak *et al.*<sup>27</sup> avaient déterminé un diamètre critique de détonation compris entre 4 et 8 mm, les résultats expérimentaux de Karlsson<sup>22</sup> et Östmark<sup>28</sup> montrent que la détonation se produit pour un diamètre de charge supérieur ou égal à 25 mm. Suite à leurs différents travaux, ils estiment que le diamètre critique de détonation est compris entre 10 mm (test sans réaction) et 25 mm. Il faut noter également, dans notre étude, que la distance de transition de la déflagration vers la détonation est de  $11,5 \pm 0,6 \text{ mm}$ .

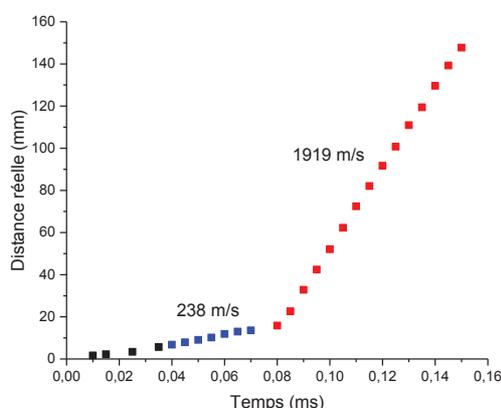


Figure III. 16 : Courbe des vitesses des différents phénomènes de décomposition du dinitroamidure d'ammonium obtenus par SFE

Ces résultats mettent en avant l'augmentation de la réactivité du dinitroamidure d'ammonium nanostructuré lors de sa cristallisation par le procédé d'évaporation flash de spray. Il faut noter également, que le produit reste facile à manipuler du fait de l'augmentation de son insensibilité par rapport au produit de départ. Le fait d'obtenir une poudre pulvérulente avec de telles performances peut être un bon moyen de remplacer les charges coulées de ce composé. Ces dernières présentent l'intérêt d'avoir une densité de chargement plus élevée, mais ont tendance à rétrécir ou à se contracter du fait de la génération de gaz pendant le processus de refroidissement, ce qui produit des défauts tels que des poches de vide, des craquelures, etc... Or, le DNA cristallisé par SFE permet d'augmenter la densité de chargement comparée aux cristaux aciculaires microscopiques habituellement utilisés. De ce fait, l'étude de la réactivité du DNA nanostructuré en fonction de sa DTM ou encore du diamètre de la charge est une piste intéressante à explorer, pour évaluer le potentiel complet de ce composé nanostructuré.

## Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats des travaux menés sur la cristallisation du dinitroamidure d'ammonium par évaporation flash de spray ont été décrits. Le choix des solvants ainsi que les paramètres de cristallisation ont été étudiés et sélectionnés afin d'obtenir du dinitroamidure d'ammonium nanostructuré, avec des sphères de taille comprise entre 25 et 40 nm, constituants des cristallites d'environ 90 nm, mais sans pouvoir définir la taille des particules. Les résultats de diffraction de rayons X et de spectroscopie Raman ont montré que le DNA n'est pas dénaturé lors de la recristallisation par SFE. L'analyse thermique permet de mesurer un pic de fusion à 93,1°C et une décomposition débutante à 127°C. Etant donnée l'importante hygroscopicité du matériau observé habituellement, une étude sur le taux d'eau environnante fixée par le produit en fonction du temps, a été réalisée sur le produit de départ et sur le produit recristallisé. Cette étude met en évidence une plus faible aptitude du dinitroamidure d'ammonium cristallisé par SFE à capter l'humidité. Les tests de sensibilité montrent que le produit nanostructuré par SFE est moins sensible à l'impact. Sa sensibilité à la friction est identique à celle du dinitroamidure d'ammonium de départ, tandis que le seuil de sensibilité à la décharge électrostatique est plus faible. Les tests de réactivité mettent en évidence une amélioration de la réactivité du dinitroamidure d'ammonium nanostructuré. En effet, avec un chargement à 16% de la densité théorique maximale sous forme de poudres pulvérulentes, celui-ci est capable de détoner avec une vitesse pouvant atteindre 2000 m.s<sup>-1</sup>. Ainsi, le diamètre critique de détonation du dinitroamidure d'ammonium nanométrique obtenu par SFE est inférieur à 3 mm.

La recristallisation du dinitroamidure d'ammonium par procédé d'évaporation flash de solvant a été menée avec succès, c'est une première dans la cristallisation de sel inorganique par cette technique. Cette première étape est encourageante pour la cristallisation de mélanges explosifs/dinitroamidure d'ammonium, afin d'améliorer la balance en oxygène et de ce fait améliorer les propriétés des explosifs comme cela est exposé lors du prochain chapitre du présent manuscrit.

### Références

- (1) Wingborg, N. Ammonium Dinitramide–Water: Interaction and Properties. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51* (5), 1582–1586.
- (2) Luk'yanov, O. A.; Gorelik, V. P.; Tartakovskii, V. A. Dinitramide and Its Salts. *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43* (1), 89–92.
- (3) Bottaro, J. C.; Schmitt, R. J.; Penwell, P. E.; Ross, D. S. *Method of Forming Dinitramide Salts*; Google Patents, 1993.
- (4) Bottaro, J. Recent Advances in Explosives and Solid Propellants. *Ten Alps Publ.* **1996**.
- (5) Ravi, P.; Badgular, D. M.; Gore, G. M.; Tewari, S. P.; Sikder, A. K. Review on Melt Cast Explosives. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2011**, *36* (5), 393–403.
- (6) Brill, T. B.; Brush, P. J.; Patil, D. G. Thermal Decomposition of Energetic Materials 58. Chemistry of Ammonium Nitrate and Ammonium Dinitramide near the Burning Surface Temperature. *Combust. Flame* **1993**, *92* (1), 178–186.
- (7) Östmark, H.; Bemm, U.; Langlet, A.; Sandén, R.; Wingborg, N. The Properties of Ammonium Dinitramide (ADN): Part 1, Basic Properties and Spectroscopic Data. *J. Energ. Mater.* **2000**, *18* (2–3), 123–138.
- (8) Löbbecke, S.; Krause, H. H.; Pfeil, A. Thermal Analysis of Ammonium Dinitramide Decomposition. *Propellants Explos. Pyrotech.* **1997**, *22* (3), 184–188.
- (9) Meyer, R.; Köhler, J.; Homburg, A. *Explosives*, 6th edition.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- (10) Venkatachalam, S.; Santhosh, G.; Ninan Ninan, K. An Overview on the Synthetic Routes and Properties of Ammonium Dinitramide (ADN) and Other Dinitramide Salts. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2004**, *29* (3), 178–187.
- (11) Langlet, A.; Ostmark, H.; Wingborg, N. Method of Preparing Dinitramidic Acid and Salts Thereof. 5976483A, 1999.
- (12) Kim, W.; Kwon, Y.; Jo, Y. M.; Park, Y. C. Structural Effect of Potassium Sulfamate on Synthesis of Ammonium Dinitramide. *J. Energ. Mater.* **2017**, *35* (1), 44–52.
- (13) Johansson, J.; Latypov, N.; Ek, S.; Skarstind, M.; Skifs, H. Synthesis of Ammonium Dinitramide, Adn, US 20170008768A1. 20170008768A1.
- (14) Teipel, U.; Heintz, T.; Krause, H. H. Crystallization of Spherical Ammonium Dinitramide (ADN) Particles. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2000**, *25* (2), 81–85.
- (15) Highsmith, T. K.; Johnston, H. E. Prilled Energetic Particles, and Process for Making the Same, US6610157, 2003.
- (16) Highsmith, T. K.; McLeod, C. S.; Wardle, R. B.; Hendrickson, R. Thermally-Stabilized Prilled Ammonium Dinitramide Particles, and Process for Making the Same, US6136115, 2000.
- (17) Heintz, T.; Pontius, H.; Aniol, J.; Birke, C.; Leisinger, K.; Reinhard, W. Ammonium Dinitramide (ADN)-Prilling, Coating, and Characterization. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2009**, *34* (3), 231–238.
- (18) Fuhr, I. Crystallization of the Energetic Oxidizer Salt Ammonium Dinitramide: Theoretical and Experimental Considerations, Martin-Luther-Universität, 2008.

- (19) Larsson, A.; Wingborg, N. Green Propellants Based on Ammonium Dinitramide (ADN). In *Advances in Spacecraft Technologies*; InTech; 2011.
- (20) Santhosh, G. Investigations on the Physical, Chemical and Electrochemical Properties of Ammonium Dinitramide (ADN), 2005.
- (21) Lan, Y.; Zhai, J.; Li, D.; Yang, R. The Influence of Solution Chemistry on the Morphology of Ammonium Dinitramide Crystals. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50* (14), 4933–4939.
- (22) Karlsson, S.; Östmark, H. Sensitivity and Performance Characterization of Ammonium Dinitramide (ADN). FOA, Defence Research Establishment, Stockholm, Sweden.
- (23) Gilardi, R.; Flippen-Anderson, J.; George, C.; Butcher, R. J. A New Class of Flexible Energetic Salts: The Crystal Structures of the Ammonium, Lithium, Potassium, and Cesium Salts of Dinitramide. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (40), 9411–9416.
- (24) Jones, D. E. G.; Kwok, Q. S. M.; Vachon, M.; Badeen, C.; Ridley, W. Characterization of ADN and ADN-Based Propellants. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2005**, *30* (2), 140–147.
- (25) Benazet, S.; Jacob, G. Preparation of Ammonium Dinitroamide (ADN) Crystals, ADN Crystals and Energetic Composites Containing Them, US7789980, September 2010.
- (26) Price, D.; Clairmont, A. R.; Jaffe, I. Explosive Behaviour of Ammonium Perchlorate. *Combust. Flame* **1967**, *11* (5), 415–425.
- (27) Pak, Z. Some Ways to Higher Environmental Safety of Solid Rocket Propellant Application. In *29th Joint Propulsion Conference and Exhibit*; Joint Propulsion Conferences; American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1993.
- (28) Östmark, H.; Helte, A.; Karlsson, S.; Hahma, A.; Edvinsson, H. Detonation Properties and Reaction Rate Modeling of Melt Cast Ammonium Dinitramide (ADN). In *Proceedings of the 12th International Detonation Symposium*; 2002; pp 11–16.



---

---

**Chapitre 4 : Cristallisation de mélanges  
explosif/DNA avec une balance en oxygène  
proche de 0%.**

---

---



## Table des matières

Introduction .....	142
1. La cristallisation des explosifs purs par SFE .....	143
1.1. RDX.....	143
1.2. HMX.....	152
1.3. CL-20 .....	167
1.4. Conclusion .....	178
2. Mélanges de dinitroamide d'ammonium et d'explosifs .....	179
2.1. Cristallisation du mélange dinitroamide d'ammonium/RDX.....	180
2.2. Cristallisation du mélange dinitroamide d'ammonium/HMX.....	188
2.3. Cristallisation du mélange dinitroamide d'ammonium/CL-20 .....	195
2.4. Conclusion .....	203
3. Réactivité des explosifs et de leurs mélanges avec le dinitroamide d'ammonium cristallisés par évaporation flash de spray .....	203
3.1. Sensibilités.....	204
3.2. Vitesses de détonation .....	206
3.3. Conclusion .....	210
Conclusion.....	211
Références .....	215

### Introduction

Dans le chapitre précédent, la faisabilité de la cristallisation du dinitroamidure d'ammonium par évaporation flash de spray a été démontrée. Ce chapitre a pour but d'étudier la cristallisation des mélanges de cet oxydant avec des explosifs pour obtenir une balance en oxygène proche de 0%. Le but, comme présenté dans le chapitre 1, est d'accroître les performances énergétiques de l'explosif par le contrôle de la BO et également par une réduction de la taille des particules. Un panel de trois explosifs secondaires a été sélectionné suivant leur intérêt et leur utilisation actuelle courante, et en raison de leurs performances élevées (sensibilité correcte et vitesse de détonation relativement importante). Il s'agit du RDX, du HMX et du CL-20. Chacun de ces explosifs, dans un premier temps, a été cristallisé seul par SFE. La cristallisation des explosifs a été réalisée suivant différentes conditions opératoires afin d'évaluer leurs influences sur les caractéristiques finales des produits obtenus (taille, morphologie, performance...). Dans un second temps, la cristallisation des mélanges d'explosifs avec le DNA sera détaillée pour une balance en oxygène fixée à -1%. Cette valeur de balance en oxygène, étant négative, permet de garder la prédominance du comportement de l'explosif avec toutefois une valeur proche de 0%. Les produits ainsi obtenus sont caractérisés afin d'étudier leurs morphologies, leurs structures, leurs comportements thermiques, les différents seuils de sensibilités (impact, friction et décharge électrostatique) et leurs réactivités (vitesse de détonation, distance de transition de la déflagration à la détonation). Dans le but d'observer l'influence du procédé de cristallisation sur les propriétés des produits obtenus, des cristallisations lentes des mélanges du dinitroamidure d'ammonium avec les explosifs, ont été menées à des fins de comparaison.

Les produits ont été obtenus par le procédé d'évaporation flash de spray décrit dans le chapitre 2. Selon la solubilité des différents explosifs, l'influence du solvant sur la taille et la morphologie des particules a été étudiée. De même, les paramètres du procédé ont été investigués : la pression en amont de la buse et la température de chauffe de la buse, qui influent sur le phénomène d'évaporation flash, modifiant les débits, la taille de gouttes ou la dispersion du spray.

Il faut noter que le même modèle de buse est utilisé pour chacune des expérimentations (modèle BRUMSTYL en saphir dont l'orifice a un diamètre de 80  $\mu\text{m}$ ). Le vide dans la chambre d'expansion est en permanence, maintenu à 5 mbar grâce à une pompe à palettes lubrifiées dont la capacité d'aspiration est de 35  $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  et le produit est systématiquement récupéré à l'aide d'un filtre ayant un maillage de 50  $\mu\text{m}$ .

Concernant la cristallisation lente des mélanges d'explosifs avec le dinitroamidure d'ammonium, elle a été réalisée en utilisant le solvant qui semblait le plus adapté dans chaque cas (d'un point de vue

solubilisation et propriétés d'évaporation), lors de la cristallisation par SFE. Les expériences se sont déroulées sous hotte à une température fixe de 22°C.

## 1. La cristallisation des explosifs purs par SFE

### 1.1. RDX

Le RDX, comme présenté dans le premier chapitre, est un explosif secondaire couramment utilisé en raison de ses bonnes propriétés de brisance, liées à une masse volumique élevée (1,82 g/cm<sup>3</sup>) et une vitesse de détonation élevée (8750 m.s<sup>-1</sup> pour une masse volumique de 1,72 g/cm<sup>3</sup>). Les différentes propriétés du RDX sont recensées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV. 1 : Propriétés du RDX

<b>Formule chimique brute</b>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
<b>Masse molaire</b>	222,1 g/mol
<b>Balance en oxygène</b>	-21,6%
<b>Masse volumique</b>	1,82 g/cm <sup>3</sup>
<b>Température de fusion</b>	204°C*
<b>Température de décomposition</b>	237°C*
<b>Vitesse de détonation<sup>1</sup></b>	8700 m.s <sup>-1</sup> pour une masse volumique de 1,72 g/cm <sup>3</sup>

\*pour une rampe de chauffe de 10°C/min Lee et al.<sup>2</sup>

Tableau IV. 2 : Conditions opératoires de cristallisation du RDX par SFE avec une concentration de 1 g/100 mL de solvant

<b>Solvant</b>	<b>Température de la buse</b>	<b>Pression dans les réservoirs</b>
Acétone	160 °C	40 bar
Acétone	160°C	20 bar
Acétone	110°C	40 bar
Acétone	110°C	20 bar
Acétone/Eau (90/10vol)	160°C	40 bar

## Chapitre IV.

Le RDX peut exister sous 5 formes cristallines différentes, mais seule la phase  $\alpha$  est stable. Dans cette étude, la cristallisation du RDX est réalisée par le procédé d'évaporation flash de spray, afin de déterminer les meilleurs paramètres envisageables pour la cristallisation du mélange RDX/dinitroamidure d'ammonium. Les solutions de RDX sont préparées avec 1 g de RDX pour 100 mL de solvant. Trois paramètres différents ont été étudiés (tableau IV. 2).

Etant donné la faible solubilité du RDX dans l'acétate d'éthyle et l'acétate de méthyle ( $< 0,1\text{g}/100\text{ g}$  solvant à  $25^\circ\text{C}$ ), le RDX a été cristallisé exclusivement à partir de solutions d'acétone, solvant dans lequel sa solubilité à  $25^\circ\text{C}$  est de  $8,2\text{ g}/100\text{ g}$  de solvant<sup>3</sup>. Afin de modifier les conditions de sursaturation, un mélange acétone et eau a également été testé, pour évaluer l'influence éventuelle de l'humidité environnante sur la cristallisation ; l'eau jouant ici le rôle d'anti-solvant. Ce mélange est d'autant plus intéressant que Pouretedal *et al.*<sup>4</sup> ont montré qu'il permettait de réduire le nombre de défauts internes lors de la recristallisation du RDX et du HMX, avec un rapport volumique solvant/anti-solvant 1:1, optimisé par une méthode statistique (Taguchi). Cependant, les mêmes proportions n'ont pu être utilisées, car l'eau condense fortement dans le procédé d'évaporation flash de spray, le mélange acétone/eau employé est de 90/10 en volume.

Le composé de départ, le RDX fourni par EURENCO, est constitué de particules de taille micrométrique comme le montre l'image de microscopie électronique (figure IV. 1). La taille moyenne des particules est de  $3,69\ \mu\text{m}$  (span de 3,47, défini par  $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$  comme présenté en annexe section 3.1) avec des morphologies sphériques, ovoïdales ou encore polyédriques. La mesure de taille de particules est effectuée en tenant compte de la largeur et de la longueur des particules, modélisée par une fonction log normal.

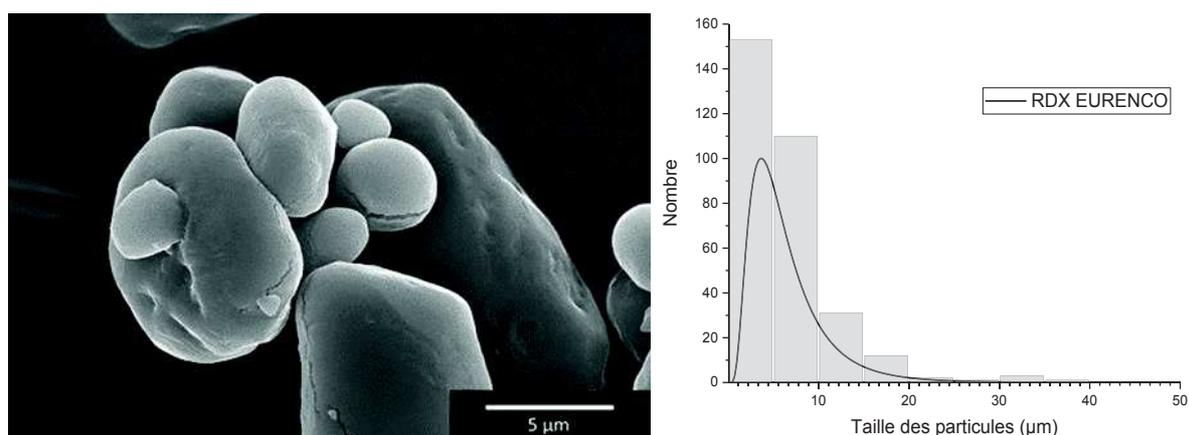


Figure IV. 1 Image MEB du RDX EURENCO et sa distribution de taille de particules

La diffraction des rayons X confirme la présence de la phase  $\alpha$  (figure IV. 2), caractérisée par une croissance préférentielle suivant les plans  $\{1,0,2\}$  et  $\{0,2,3\}$  pour  $2\theta$  de  $17,9$  et  $29,4^\circ$ <sup>5</sup>. La taille de

crystallite correspondante à  $2\theta = 25,3^\circ$  est de 97,77 nm (déterminé par l'équation de Scherrer suivant la méthode décrite en annexe section 2.1).

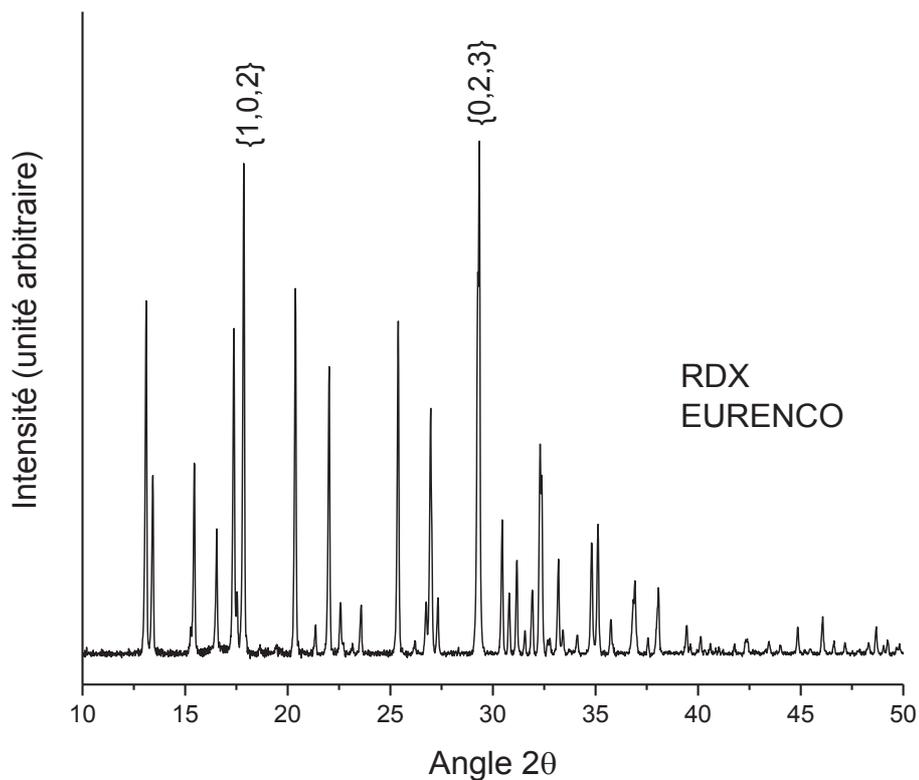


Figure IV. 2 : Diffractogramme des rayons X du RDX EURENCO

L'analyse du comportement thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), pour une rampe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  (figure IV. 3), en creuset plaqué or, hermétique comme présenté en annexe, montre un pic de fusion à  $203^\circ\text{C}$  suivis par le pic exothermique de la décomposition du produit.

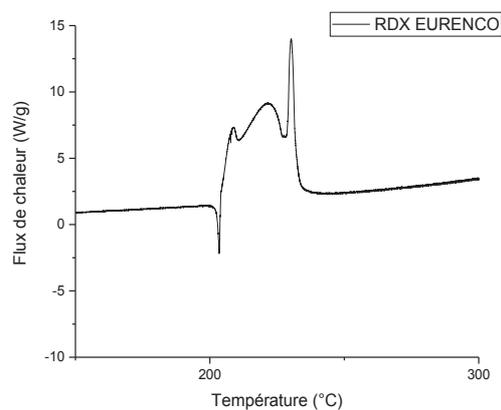
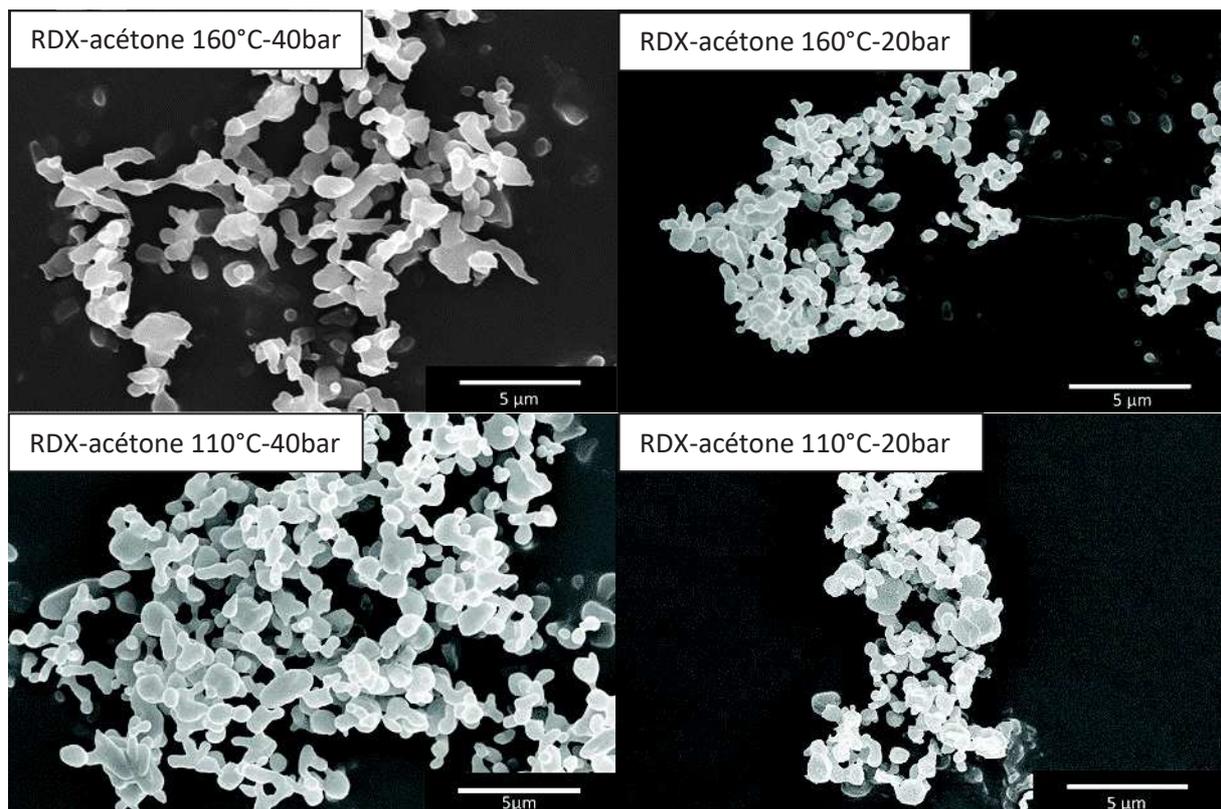


Figure IV. 3 : Thermogramme de DSC du RDX EURENCO

## Chapitre IV.

### Etude de la pression et de la température en entrée de buse lors de la cristallisation du RDX par SFE :

La cristallisation du RDX a été réalisée par le procédé d'évaporation flash de spray pour des solutions d'acétone en variant d'une part la température de chauffe de la buse (à 160°C et 110°C) et d'autre part la pression dans les réservoirs (à 40 bar et à 20 bar), comme présenté dans le tableau IV. 2. L'analyse des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage réalisée sur les échantillons montre une réduction de taille significative (figure IV. 4), comparé au RDX de départ. En effet, lors du changement de température de 160°C à 110°C, la taille de particules passe de 0,45 à 0,50 µm pour une pression de 40 bar et de 0,42 à 0,32 µm pour 20 bar. On constate également une diminution de la taille moyenne obtenue, jusqu'à 0,18 µm de moins à 110°C pour une pression variant de 40 à 20 bar, alors qu'à 160°C la variation de pression induit principalement une réduction de la distribution de taille (span de 2,55 à 40 bar contre 1,95 à 20 bar). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Risse *et al.*<sup>6</sup> qui avaient déjà obtenu des particules de RDX inférieures à 0,50 µm pour une pression de 40 bar et une température de 160°C.



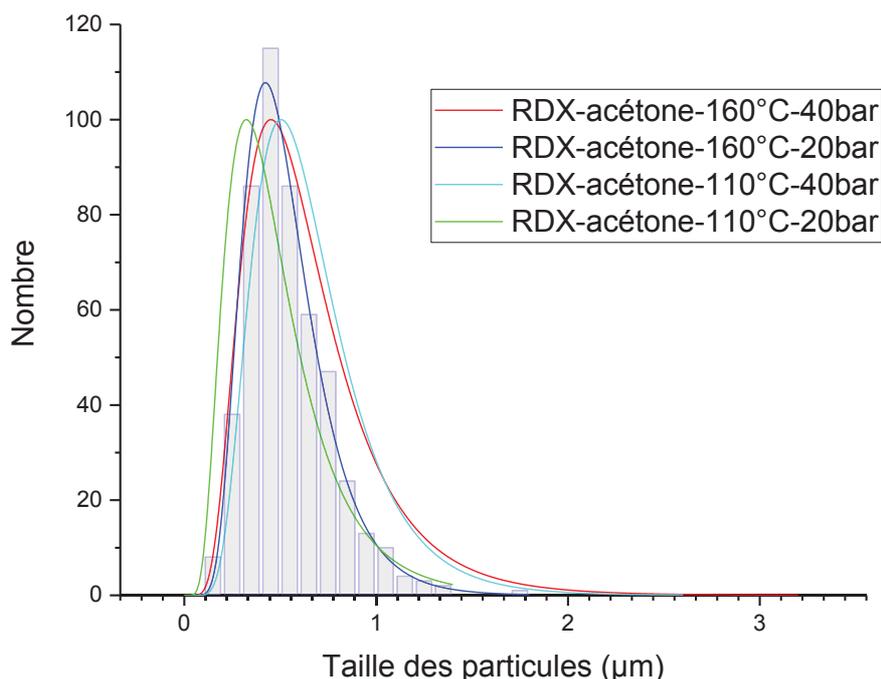


Figure IV. 4 : Images de microscopie électronique à balayage du RDX cristallisé par SFE, en variant la pression (40-20 bar) et la température (160°C-110°C), et les distributions de tailles correspondantes, ainsi que l'histogramme du RDX cristallisé dans l'acétone à 160°C et 20 bar

Les diffractogrammes des rayons X (figure IV.5), confirment l'obtention systématique du  $\alpha$ -RDX, sans réduction des tailles de cristallites (tableau IV.3). Parmi les 5 phases cristallographiques du RDX, la cristallisation par SFE de ce composé avec les paramètres décrits précédemment permet d'obtenir uniquement la phase la plus stable, en accord avec les pressions et les températures de changement de phase mentionnées plus tôt. Gao *et al.*<sup>7</sup> ont également montré que le changement de phase du RDX était réversible et qu'il revenait systématiquement à la phase  $\alpha$  à pression ambiante. L'intensité relative des pics de DRX est proportionnelle dans chaque cas, expliquant ainsi l'obtention d'une même morphologie principalement sphérique. Il n'y a pas de croissance préférentielle suivant un plan particulier.

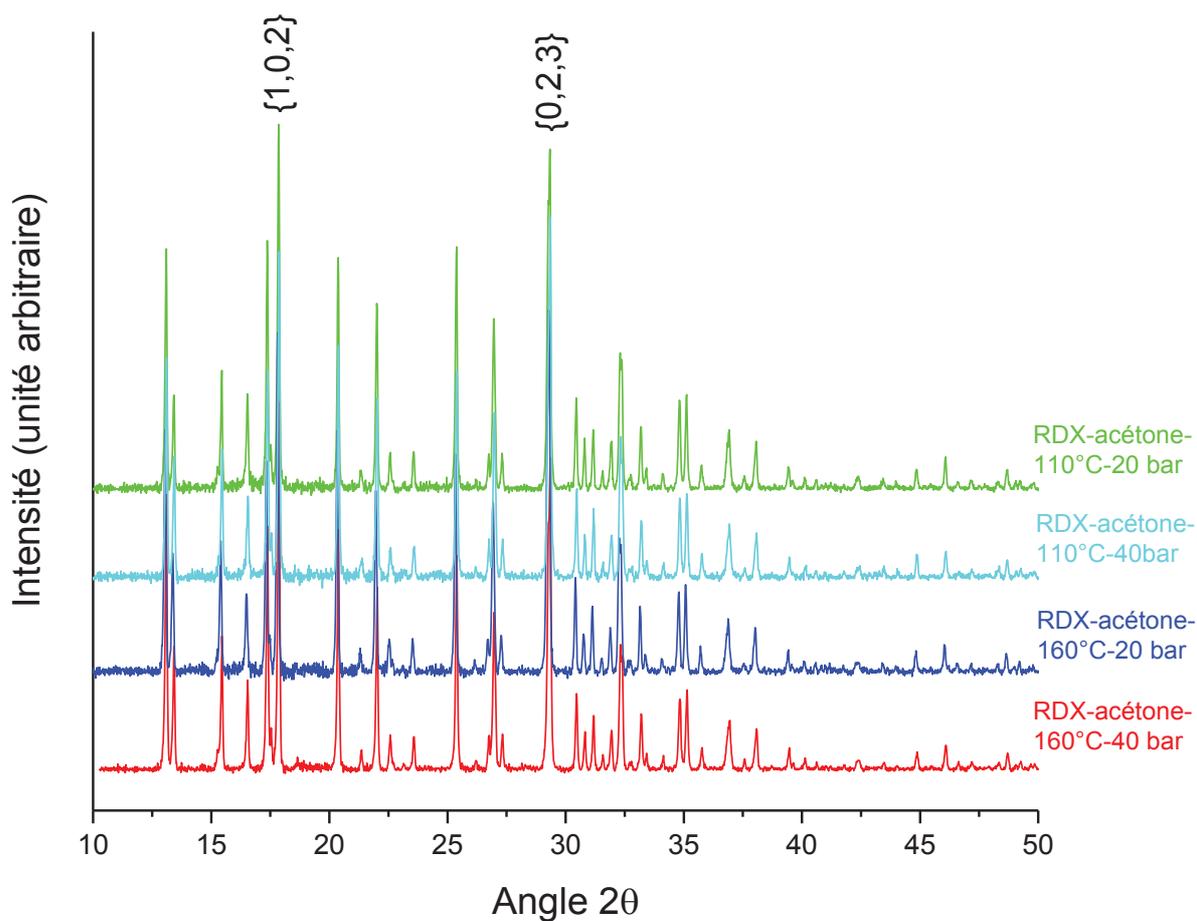


Figure IV. 5 : Diffractogrammes des rayons X des RDX cristallisés par SFE, en variant la pression (40-20 bar) et la température (160°C-110°C)

Tableau IV. 3 : Valeurs des largeurs à mi-hauteur et des tailles de cristallites correspondantes pour les différents échantillons de RDX étudiés pour  $2\theta = 25,3^\circ$

Échantillon	Largeur à mi-hauteur (°)	Taille de cristallite (nm)
RDX-acétone 160°C-40bar	0,10066	89,93
RDX-acétone 160°C-20bar	0,0957	94,58
RDX-acétone 110°C-40bar	0,10103	89,60
RDX-acétone 110°C-20bar	0,09475	95,54

Le comportement thermique déterminé par DSC est similaire à celui du RDX EURENCO. Une calorimétrie différentielle à balayage, couplée à une analyse thermogravimétrique a également été utilisée pour une même rampe de chauffe (5°C/min), à des fins de comparaison entre les effets de mesure en creuset plaqué or hermétique et en creuset ouvert en alumine sous atmosphère d'argon. Ces mesures mettent en évidence, bien que la température de décomposition soit identique (203°C), trois pics de décomposition en ATG-DSC, contrairement à l'unique pic de décomposition observé en DSC. Ce phénomène est expliqué par la pressurisation qui change le mode de décomposition du composé. La pression induite lors de la décomposition du matériau dans un creuset hermétique change l'aspect de la courbe, comme le montre Long *et al.*<sup>8</sup>. Les trois pics en creuset fermé s'expliquent par la décomposition du RDX liquide, l'évaporation du RDX et la décomposition du RDX évaporé. Les analyses de thermogravimétrie couplée à la calorimétrie différentielle à balayage n'ont été réalisées que sur un échantillon en raison d'un épuisement du lot cristallisé après toutes les autres caractérisations. C'est également valable pour les autres explosifs dans la suite de ce chapitre.

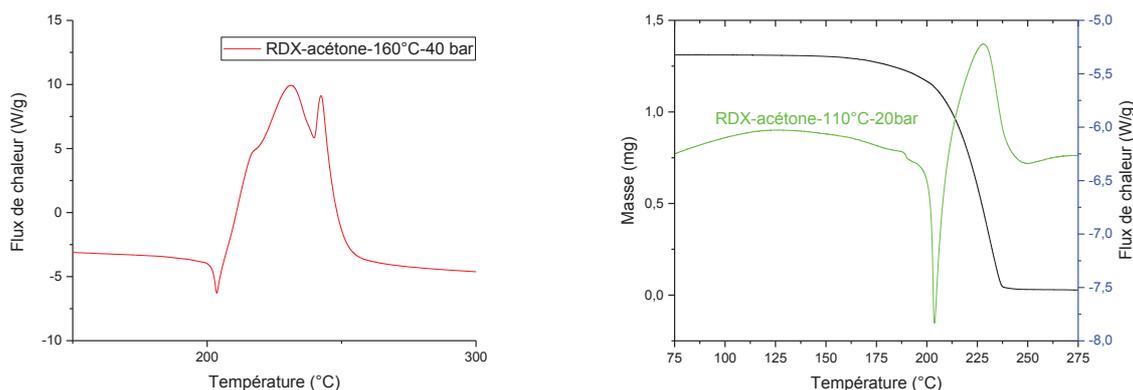


Figure IV. 6 : Thermogrammes par DSC à gauche du RDX cristallisé par SFE à 160°C et 40 bar et à droite, par ATG-DSC du RDX cristallisé par SFE à 110°C et 20 bar

Ces derniers résultats montrent que les RDX obtenus par SFE en variant la température et la pression ont la même structure cristallographique et une stabilité thermique identique.

Lors de la cristallisation par SFE, la température influe sur la surchauffe de la solution, et de ce fait, sur l'éclatement des gouttelettes à la sortie de buse et sur leur dispersion (largeur du spray) comme cela a été vu dans le chapitre 2. Une augmentation de la température conduit à la génération de gouttes plus petites à la sortie de buse qui vont croître dans le spray, suite à la génération de bulles internes, puis éclater. Ce phénomène se traduit par des turbulences (vitesses radiales élevées). Ce phénomène est accentué par la pression utilisée en entrée de buse. Pour cette raison, on observe une réduction

## Chapitre IV.

de la taille des particules entre 160°C et 110°C pour une pression de 20 bar, alors qu'à 40 bar, la largeur de distribution de taille est réduite pour une légère augmentation de la taille des particules.

La pression a donc un rôle important lors de l'évaporation flash de spray. En effet, une pression plus faible va diminuer le débit de la buse et ainsi augmenter le temps de séjour, tout en générant des gouttes de tailles similaires à la sortie de buse. Cette réduction de débit permet également une chauffe (surchauffe) plus homogène au niveau de la buse, le liquide reste plus longtemps à la température de chauffe limitant les échanges de chaleur dans la buse, responsable d'un spray plus homogène. C'est pour cette raison que le diamètre des particules est systématiquement réduit en baissant la pression que ce soit à 160°C ou à 110°C.

### Influence du solvant sur la cristallisation du RDX par SFE :

L'utilisation d'un anti-solvant tel que l'eau, suivant les proportions données dans le tableau IV. 2, avec une pression de 40 bar et chauffée à 160°C, ne présente pas de différence significative pour le résultat obtenu dans l'acétone pur avec les mêmes paramètres. En effet, une nouvelle fois la phase cristallographique est la même (figure IV. 8), avec une taille de cristallite de 86,48 nm, ainsi que le comportement thermique (figure IV. 9). De plus, la taille moyenne et la morphologie des cristaux obtenus sont similaires (figure IV. 7). Seule la distribution de taille des particules est plus étroite en présence d'eau.

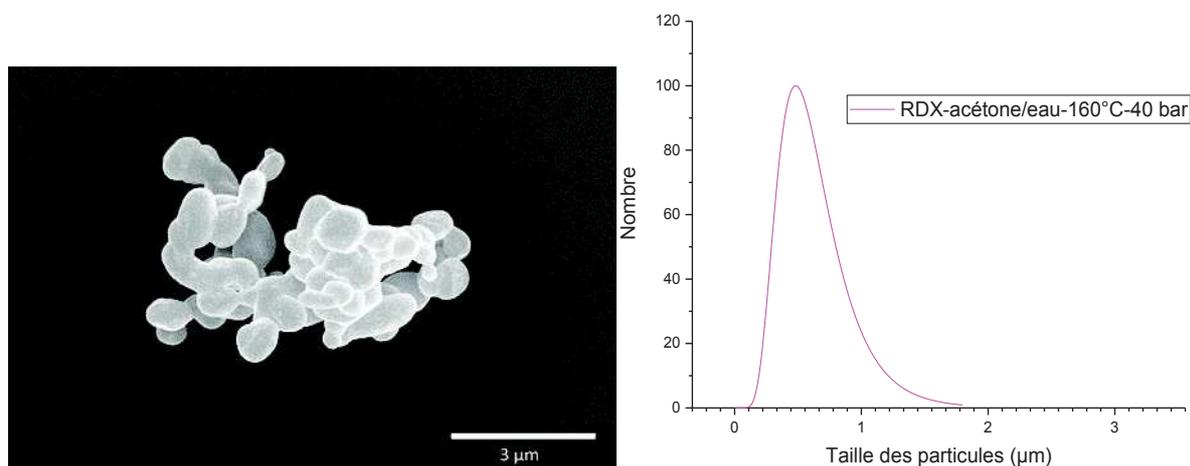


Figure IV. 7 : Image de microscopie électronique à balayage du RDX cristallisé par SFE dans un mélange binaire (acétone/eau) à 160°C et 40 bar et la distribution des tailles de particules correspondante

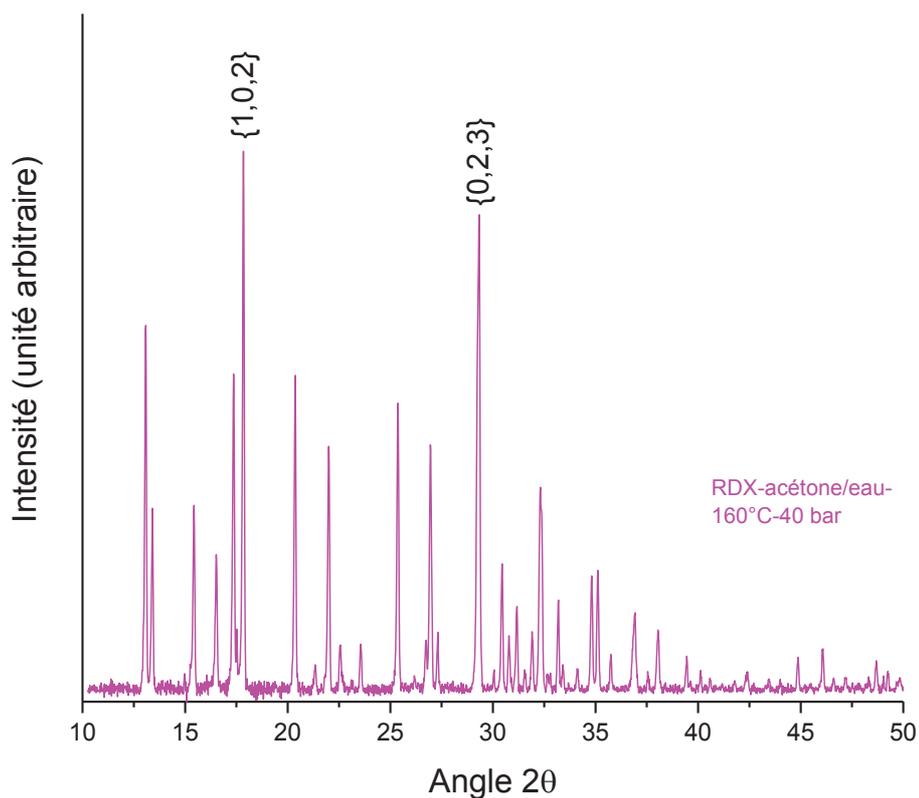


Figure IV. 8 : Diffractogramme des rayons X du RDX cristallisé par SFE, en solution d'acétone/eau à 160°C et 40 bar

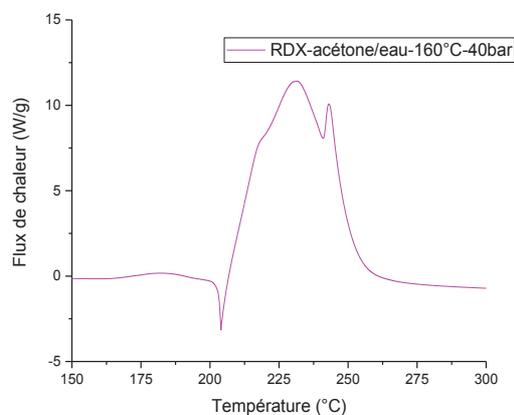


Figure IV. 9 : Thermogramme par DSC du RDX cristallisé par SFE dans un mélange binaire (acétone/eau) à 160°C et 40 bar

L'ajout d'un anti-solvant diminue la solubilité du RDX, et permet d'atteindre plus rapidement la sursaturation, favorisant la nucléation lors de la cristallisation. Cependant, ce résultat est contrebalancé par l'effet de l'eau sur les propriétés thermodynamiques, se manifestant par une condensation dans la chambre de cristallisation. L'acétone étant plus volatile que l'eau, la solubilité du

## Chapitre IV.

RDX diminue durant l'évaporation du spray, augmentant la sursaturation responsable d'une distribution de taille plus étroite.

Tableau IV. 4 : Récapitulatif des résultats obtenus pour la cristallisation du RDX par SFE avec différents paramètres

Nom	Morphologie	D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	Span	Polymorphe	Taille de cristallite (nm)
RDX EURENCO	Sphérique	3,69	3,47	$\alpha$	97,77
RDX- acétone- 160°C-40 bar	Sphérique	0,45	2,55	$\alpha$	89,93
RDX- acétone- 160°C-20 bar	Sphérique	0,42	1,95	$\alpha$	94,58
RDX- acétone- 110°C-40 bar	Sphérique	0,50	2,14	$\alpha$	89,60
RDX- acétone- 110°C-20 bar	Sphérique	0,32	2,82	$\alpha$	95,54
RDX- acétone/eau- 160°C-40bar	Sphérique	0,48	2,13		86,48

Le RDX cristallisé par SFE en fonction de plusieurs paramètres, possède une même taille de cristallite (similaire à celle du produit initial), bien que la taille de particules varie (tableau IV. 4). Ainsi, l'ajout d'un anti-solvant permet de réduire la largeur de la distribution de taille des particules, tandis qu'une pression plus basse va décroître leur taille. Les produits obtenus possèdent la même structure cristallographique (phase  $\alpha$ ), avec des particules de formes sphériques et un comportement thermique similaire à celui du composé de départ.

### 1.2. HMX

Le HMX est un explosif secondaire présentant de meilleures performances réactives que le RDX notamment du fait d'une masse volumique et une vitesse de détonation plus élevées (tableau IV. 5). De ce fait, il est utilisé dans la composition de charges libérant une forte énergie.

Tableau IV. 5 : Propriétés du HMX

<b>Formule chimique brute</b>	$C_4H_8N_8O_8$
<b>Masse molaire</b>	296,2 g/mol
<b>Balance en oxygène</b>	-21,6%
<b>Masse volumique</b>	$\alpha$ -HMX 1,87 g/cm <sup>3</sup> $\beta$ -HMX 1,96 g/cm <sup>3</sup> $\gamma$ -HMX 1,82 g/cm <sup>3</sup> $\delta$ -HMX 1,78 g/cm <sup>3</sup>
<b>Température de fusion</b>	278°C*
<b>Température de décomposition</b>	287°C*
<b>Vitesse de détonation<sup>1</sup></b>	9100 m.s <sup>-1</sup> pour une masse volumique de 1,9 g/cm <sup>3</sup>

\*pour une chauffe de 10°C/min Singh *et al.*<sup>9</sup>

Il possède 4 formes cristallines. La plus intéressante est le  $\beta$ -HMX, car elle possède la masse volumique la plus élevée et donc la vitesse de détonation la plus grande. Le  $\delta$ -HMX, apparaissant lors de la chauffe du  $\beta$ -HMX à 159°C, est la forme la plus sensible à l'impact, à la friction et à la décharge électrostatique. Les travaux de Cady *et al.*<sup>10</sup> montrent que le  $\gamma$ -HMX est une forme instable identifiée comme une phase hydratée, tandis que le  $\beta$ -HMX est le moins sensible à l'impact. Ces observations mettent en avant le rôle important de la forme cristalline du HMX sur ses propriétés. La solubilité du HMX dans l'acétone est donnée par Sitzmann *et al.* à 2,8 g/100 g<sup>3</sup> à 25°C. Des études préliminaires ont montré que le HMX était suffisamment soluble dans l'acétate d'éthyle (0,34 g/100g) et dans l'acétate de méthyle (0,49g/100g) à température ambiante pour permettre son utilisation comme solvant commun avec le DNA. La cristallisation du HMX par évaporation flash de spray a été étudiée pour une concentration de 1 g/300 mL de solvant. La cristallisation du HMX a été réalisée en faisant varier plusieurs paramètres : la nature du solvant, les valeurs de température et de pression en amont de la buse comme présenté dans le tableau IV. 6 ci-dessous.

## Chapitre IV.

Tableau IV. 6 : Conditions opératoire de cristallisation du HMX par SFE pour une concentration de 1g/300mL

Solvant	Température de la buse	Pression dans les réservoirs
Acétone	160°C	40 bar
Acétone	160°C	20 bar
Acétone	110°C	40 bar
Acétone	110°C	20 bar
Acétone/eau	160°C	40 bar
Acétate de méthyle	110°C	20 bar

Le HMX utilisé pour cette étude (fourni par EURENCO), est un mélange de grosses particules facettées et de plus petites particules plutôt sphériques, comme illustré par la figure IV. 10. Ainsi, la taille de particule moyenne mesurée est de 0,70  $\mu\text{m}$  avec une large distribution de tailles (span 4,55). La diffraction des rayons X met en évidence la phase  $\beta$ -HMX (figure IV. 11) avec des pics à  $2\theta = 14,7^\circ$  ;  $16,1^\circ$  ;  $20,6^\circ$  ;  $23,1^\circ$  et  $31,9^\circ$  correspondant, respectivement, aux plans cristallins  $\{0,1,1\}$  ;  $\{0,0,2\}$  ;  $\{1,-1,1\}$  ;  $\{1,1,2\}$  et  $\{1,-1,3\}$ . La taille de cristallite mesurée est de 78,1 nm pour  $2\theta = 22,2^\circ$ . La spectroscopie Raman confirme la présence de  $\beta$ -HMX, mise en évidence par la figure IV. 12 et le tableau IV. 7. Le thermogramme de calorimétrie différentielle à balayage du HMX EURENCO présente un pic endothermique à  $195^\circ\text{C}$ , identifié comme la transition de la phase  $\beta$  à la phase  $\delta$  (figure IV. 13). Un second pic endothermique correspondant à la fusion apparaît à  $273^\circ\text{C}$  juste avant le pic de décomposition à  $275^\circ\text{C}$ .

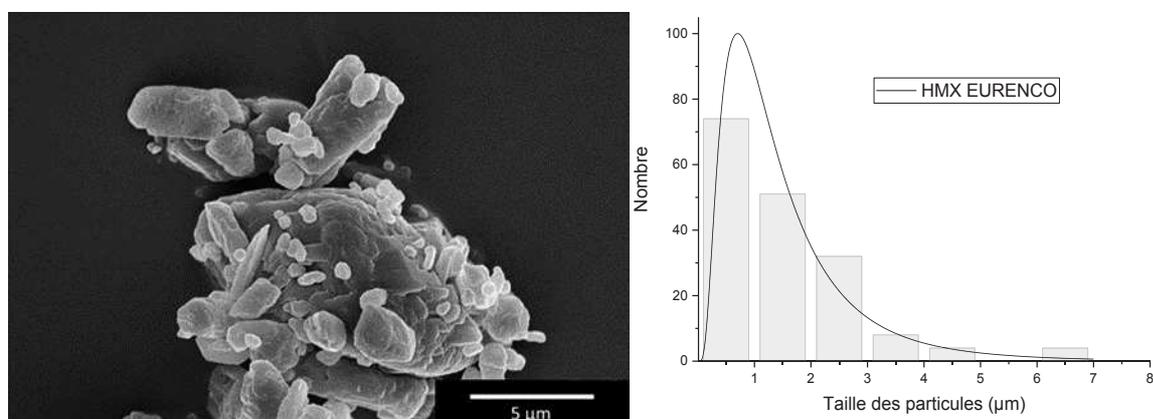


Figure IV. 10 : Image MEB du HMX EURENCO et sa distribution de tailles de particules

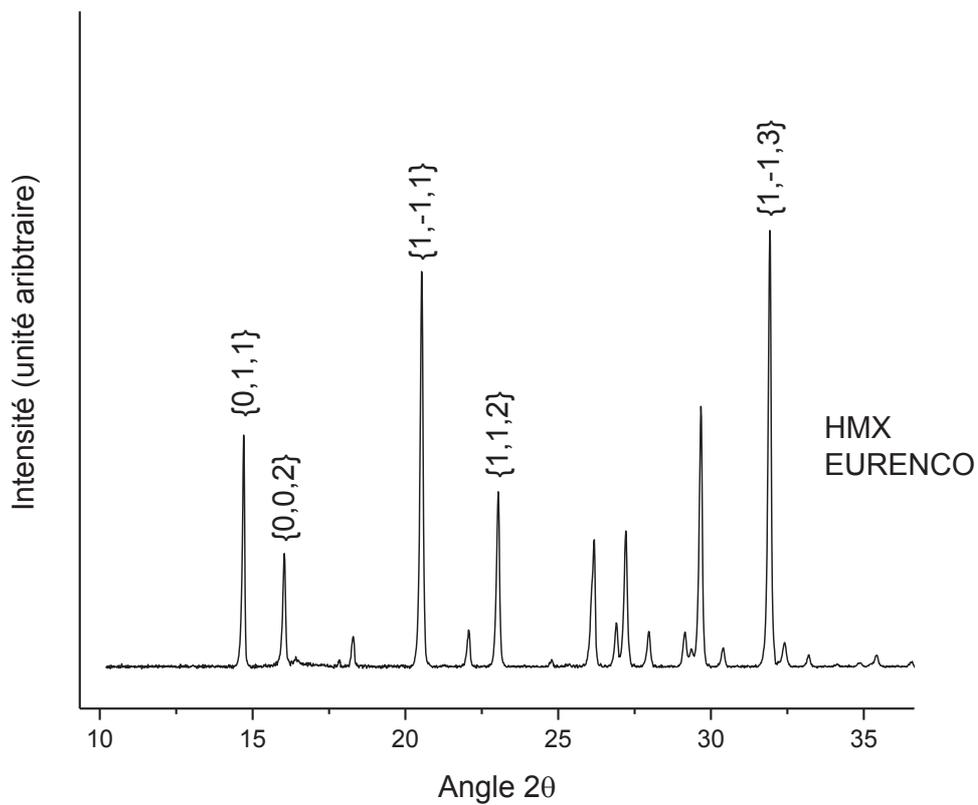


Figure IV. 11 : Diffractogramme des rayons X du HMX EURENCO

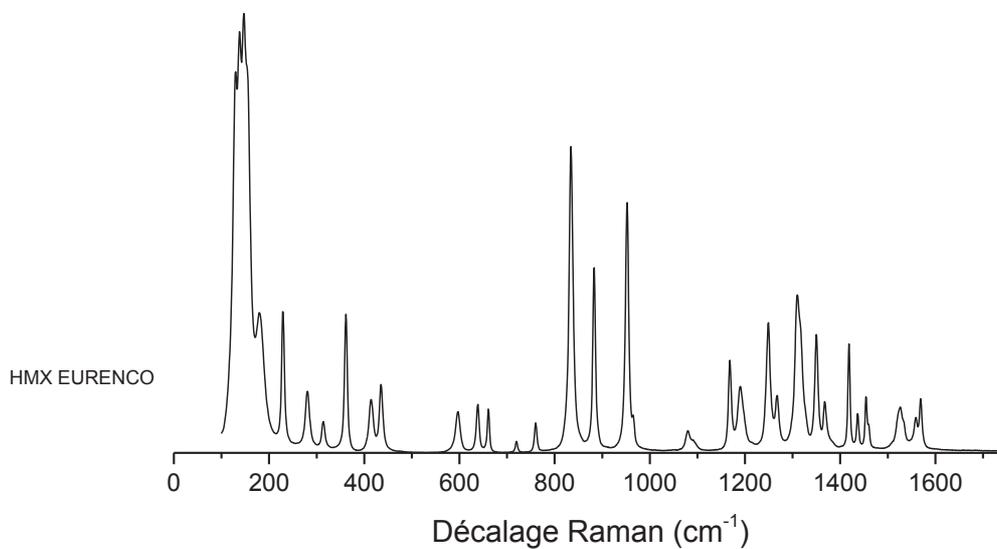


Figure IV. 12 : Spectre Raman du HMX EURENCO

## Chapitre IV.

Tableau IV. 7 : Fréquences de vibration caractéristiques des phases  $\beta$ ,  $\alpha$  et  $\gamma$  du HMX <sup>11</sup>

$\beta$	$\alpha$	$\gamma$
312	400	402
358	450	458
412	846	485
432	878	840
834	893	847
881	928	878
950	945	928
	995	940

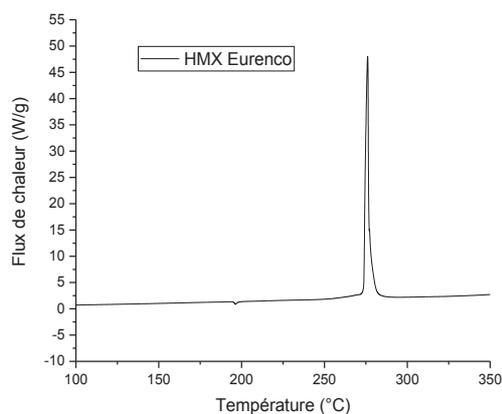
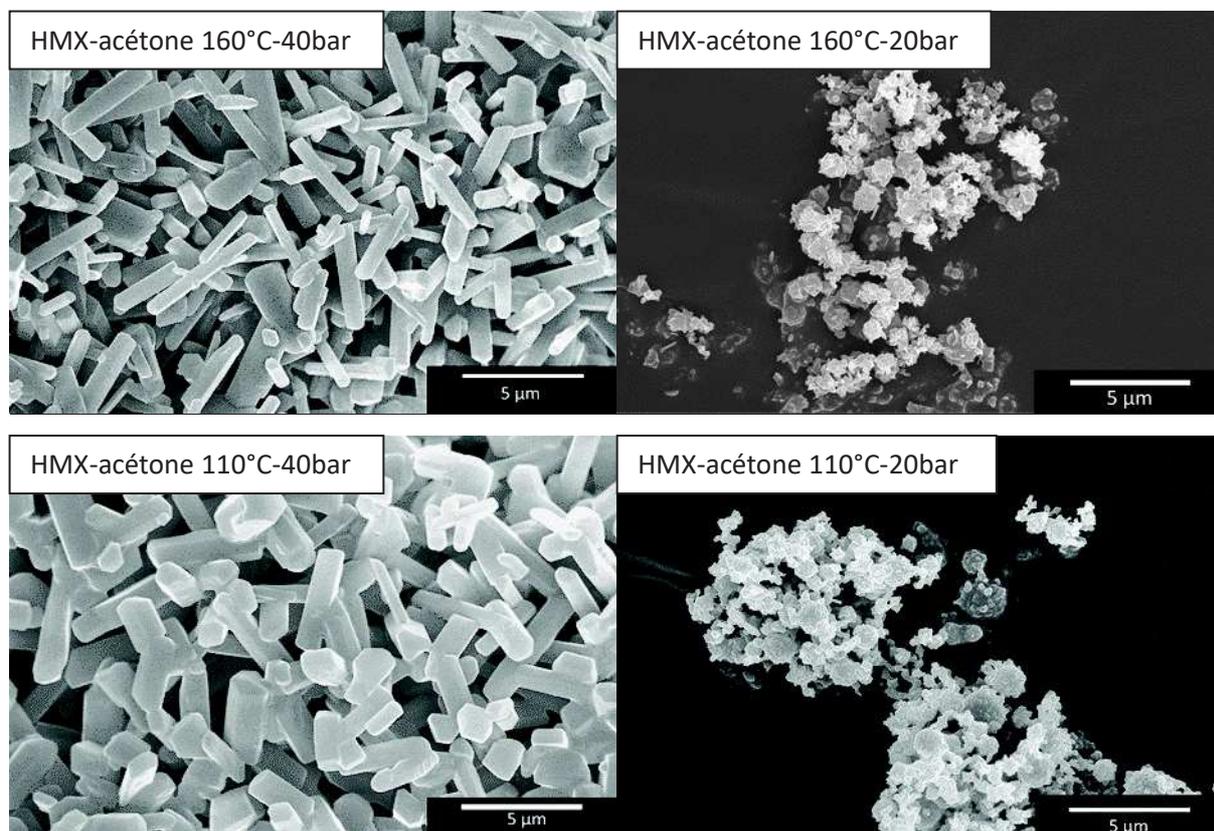


Figure IV. 13 : Thermogramme par DSC du HMX EURENCO

### Influence de la température et de la pression sur la cristallisation de HMX par SFE en solution d'acétone :

Le HMX cristallisé par SFE avec une température de 160°C à 40 bar, présente une forme aciculaire d'une longueur de 2,43  $\mu\text{m}$  et d'une largeur de 0,66  $\mu\text{m}$  (figure IV. 14). Les cristaux sont plus homogènes que ceux du HMX EURENCO, ils présentent donc une distribution de taille plus étroite, respectivement de 2,62 pour la longueur et 2,09 pour la largeur. Le diffractogramme des rayons X met en évidence la présence de la phase  $\gamma$  et  $\alpha$ , avec une taille de cristallite de 25,3 nm (figure IV. 15). Le  $\gamma$ -

HMX est identifié par ses principaux pics, pour  $2\theta = 13,9^\circ ; 14,4^\circ ; 16,9^\circ ; 19,7^\circ ; 28,1^\circ$  correspondant aux plans cristallins  $\{2,0,0\} ; \{-1,1,1\} ; \{0,0,2\} ; \{-1,1,2\}$  et  $\{4,0,0\}$ . La phase  $\alpha$  est caractérisée par ses pics de diffraction à  $2\theta = 14,6^\circ ; 16,6^\circ ; 19,7^\circ ; 24,7^\circ ; 25,2^\circ$  et  $32,5^\circ$  dont les plans cristallins correspondants sont  $\{0,4,0\} ; \{1,1,1\} ; \{1,3,1\} ; \{1,5,1\} ; \{2,6,0\}$  et  $\{2,0,2\}$ . Le  $\gamma$ -HMX étant instable, une autre étude de diffraction des rayons X a été menée afin de suivre l'évolution des échantillons dans le temps (figure IV. 16). Les échantillons ont été stockés dans un environnement à une température et une pression ambiantes. Dans ce cas-là, le produit évolue en moins de 2 ans vers la phase  $\alpha$  uniquement. De la spectroscopie Raman a été conduite (figure IV. 17) afin de corrélérer l'analyse de la diffraction des rayons X. Les fréquences de vibrations (tableau IV. 10) entre  $300$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux mouvements vibrationnels du cycle ( $300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ), à la vibration du groupement ( $\text{NO}_2$ ) ( $590\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ) et à la vibration d'étirement du cycle ( $834\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ )<sup>11</sup>. Ces analyses confirment le polymorphisme identifié par la diffraction des rayons X après vieillissement.



## Chapitre IV.

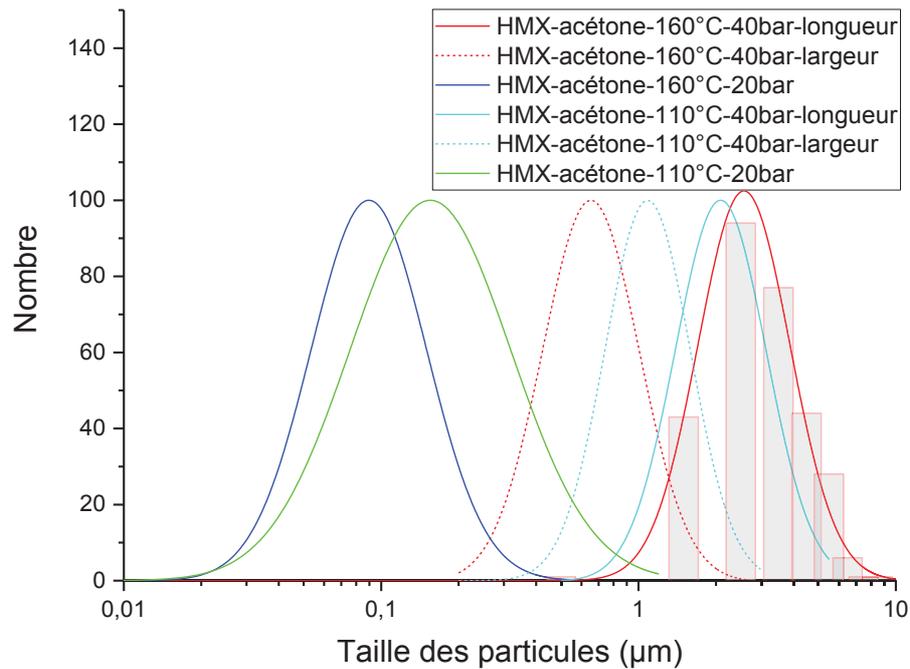


Figure IV. 14 : Images de microscopie électronique à balayage du HMX cristallisé par SFE, en variant la pression (40-20 bar) et la température (160°C-110°C), et les distributions de taille correspondantes, avec l'histogramme correspondant à la longueur des cristaux de HMX cristallisé dans l'acétone à 160°C et 40 bar

On souligne que Pichot *et al.* avec les mêmes conditions expérimentales, mais pour une installation de dimension plus grande et une pompe différente (débit de  $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) obtiennent une stabilisation (après 9 mois) vers une phase différente, la phase  $\beta^{12}$ . D'autre part l'analyse par DSC, révèle l'absence du pic de transition de phase  $\beta \rightarrow \delta$  intervenant à  $195^\circ\text{C}$  mesuré sur le HMX de départ. Le thermogramme présente un pic de décomposition pour une température de  $272^\circ\text{C}$  (figure IV. 18).

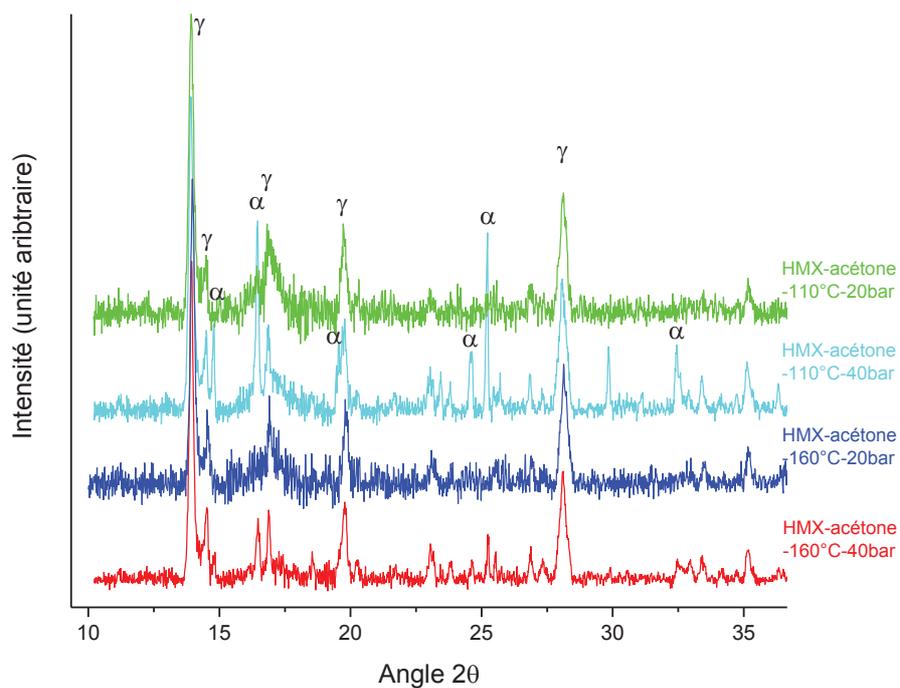


Figure IV. 15 : Diffractogrammes des rayons X des HMX après cristallisation par SFE, en variant la pression (40-20 bar) et la température (160°C-110°C)

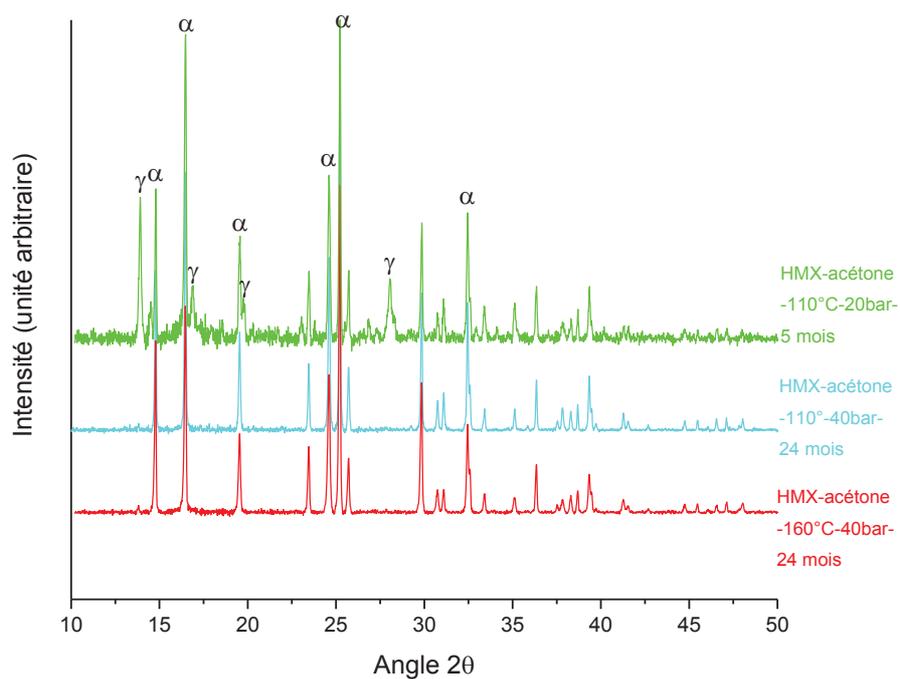


Figure IV. 16 : Diffractogrammes des rayons X des HMX cristallisés par SFE, en variant la pression (40-20 bar) et la température (160°C-110°C) après vieillissement

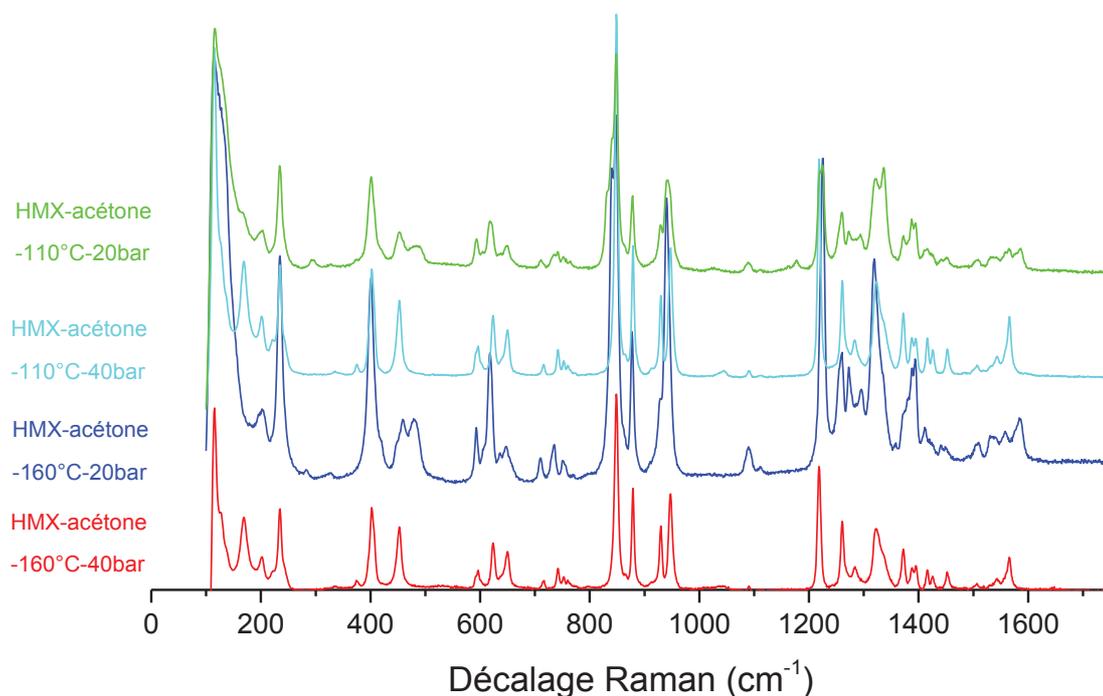


Figure IV. 17 : Spectres Raman des HMX cristallisés par SFE, en variant la pression (40-20 bar) et la température (160°C-110°C)

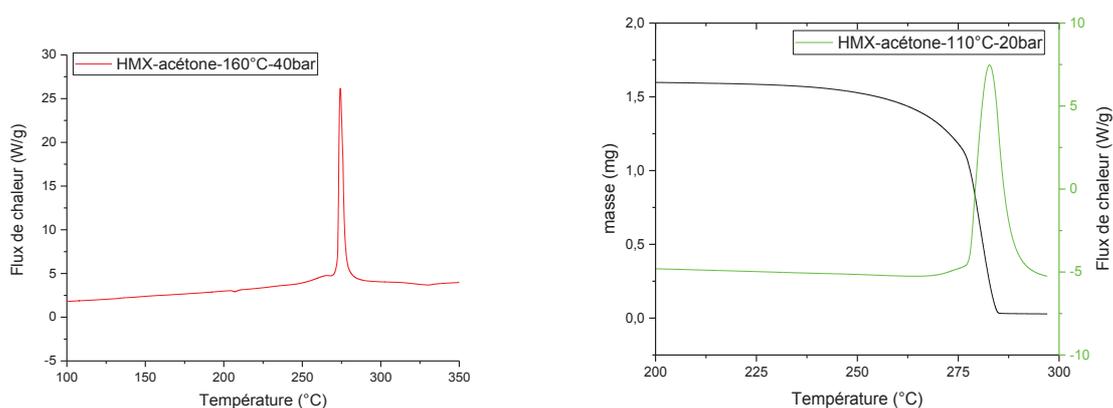


Figure IV. 18 : Thermogrammes par ATG-DSC et DSC de HMX cristallisés par SFE

Le HMX cristallisé par SFE avec une pression de 40 bar et une température de chauffe de la buse de 110°C se présente sous forme de plaques arrondies avec une taille moyenne de 0,09  $\mu\text{m}$  (figure IV. 14). L'analyse de DRX met en évidence, majoritairement, la phase  $\gamma$  du produit (figure IV. 15), puis une évolution en phase  $\alpha$  comme précédemment après deux ans de vieillissement (figure IV. 16). La taille

de cristallite mesurée pour  $2\theta = 22,8^\circ$ , est dans un premier temps de 28,2 nm puis de 79,3 nm. Le polymorphisme identifié par la DRX est confirmé par la spectroscopie Raman (figure IV. 17).

Lors de la cristallisation par SFE de HMX pour une solution chauffée à  $160^\circ\text{C}$  et une pression en entrée de buse de 20 bar, des particules sous formes de bâtonnets hexagonaux sont obtenues. Ils ont une longueur de  $2,65\ \mu\text{m}$  et une largeur de  $1,86\ \mu\text{m}$  (figure IV. 14). Hormis ce changement de forme, les résultats sont quasiment identiques au premier produit obtenu pour une même pression, mais avec une température plus élevée. Ainsi, la distribution de taille est similaire, le produit est identifié comme un mélange de polymorphes  $\alpha$  et  $\gamma$ , qui évolue sous la phase  $\alpha$  uniquement (figures IV. 15 à 17). En conséquence la taille de cristallite (à  $2\theta = 22,8^\circ$ ) est, après cristallisation, de 27,1 nm et de 87,5 nm après vieillissement de deux ans. L'analyse thermique (figure IV. 18) présente un pic de décomposition à  $279^\circ\text{C}$ , dont la différence avec le premier produit HMX obtenu par SFE s'explique par la proportion de phase  $\alpha$  présente.

Ensuite, la cristallisation de HMX a été réalisée pour une pression de 20 bar et une température de  $110^\circ\text{C}$ . Les particules obtenues sont sphériques avec une taille moyenne de  $0,15\ \mu\text{m}$  pour une distribution de taille large (span de 4,7) (figure IV. 14). L'étude de la cristallographie du produit montre que du  $\gamma$ -HMX est obtenu dans un premier temps (taille de cristallite de 27,8 nm) (figure IV. 15), puis après vieillissement (figure IV. 16), comme pour les autres cas présentés en amont évolue en phase  $\alpha$  (après 5 mois de vieillissement, un mélange  $\alpha$  et  $\gamma$ -HMX est identifié, pour une taille de cristallite de 57,3 nm). Par analyse de calorimétrie différentielle à balayage couplée à une analyse thermogravimétrique, le pic de décomposition est observé à  $282^\circ\text{C}$  (figure IV. 18). En intégrant le pic de décomposition, on obtient une chaleur de décomposition égale à  $1042\ \text{J/g}$  tandis que Lee *et al.*<sup>2</sup>, pour une même température de décomposition, mesurent une chaleur de  $1387\ \text{J/g}$  sur du HMX dont le polymorphisme n'est pas mentionné.

Ces résultats montrent que la phase métastable est systématiquement obtenue lors de la cristallisation du HMX par SFE en solution dans l'acétone pour une concentration de  $1\text{g}/300\ \text{mL}$  quels que soient les paramètres de pression et de température utilisés. Les produits évoluent systématiquement dans la phase  $\alpha$  contrairement aux travaux de Pichot *et al.*<sup>12</sup>, qui obtiennent du  $\beta$ -HMX. Une explication possible est le temps de séjour plus court. Il est difficile de conclure dans ces conditions sur l'influence de la pression en entrée de buse ou celle de la température de chauffe. Toutefois, les particules les plus fines sont obtenues pour une pression et une température basses ( $110^\circ\text{C}$ , 20 bar).

## Chapitre IV.

### Influence du solvant sur la cristallisation de HMX par SFE :

L'influence du solvant a également été étudiée pour la cristallisation de HMX par SFE. L'utilisation d'un mélange acétone/eau (90/10) pour une température de 160°C et une pression de 40 bar permet d'obtenir une morphologie sphérique avec une réduction de taille significative (taille moyenne des particules de 0,13  $\mu\text{m}$ ) pour une distribution de taille étroite (span de 1,93) (figure IV. 19). Après cristallisation de ce produit, la diffraction des rayons X montre que le produit est constitué de la phase  $\gamma$  (figure IV. 20), avec une taille de cristallite de 94,4 nm tandis qu'après vieillissement (12 mois) la phase  $\beta$  apparaît (figure IV. 21), avec une taille de cristallite de 57,3 nm. Le polymorphisme est confirmé par la spectroscopie Raman (figure IV. 22), tandis que l'analyse thermique (figure IV. 23) donne un pic de décomposition à 282°C.

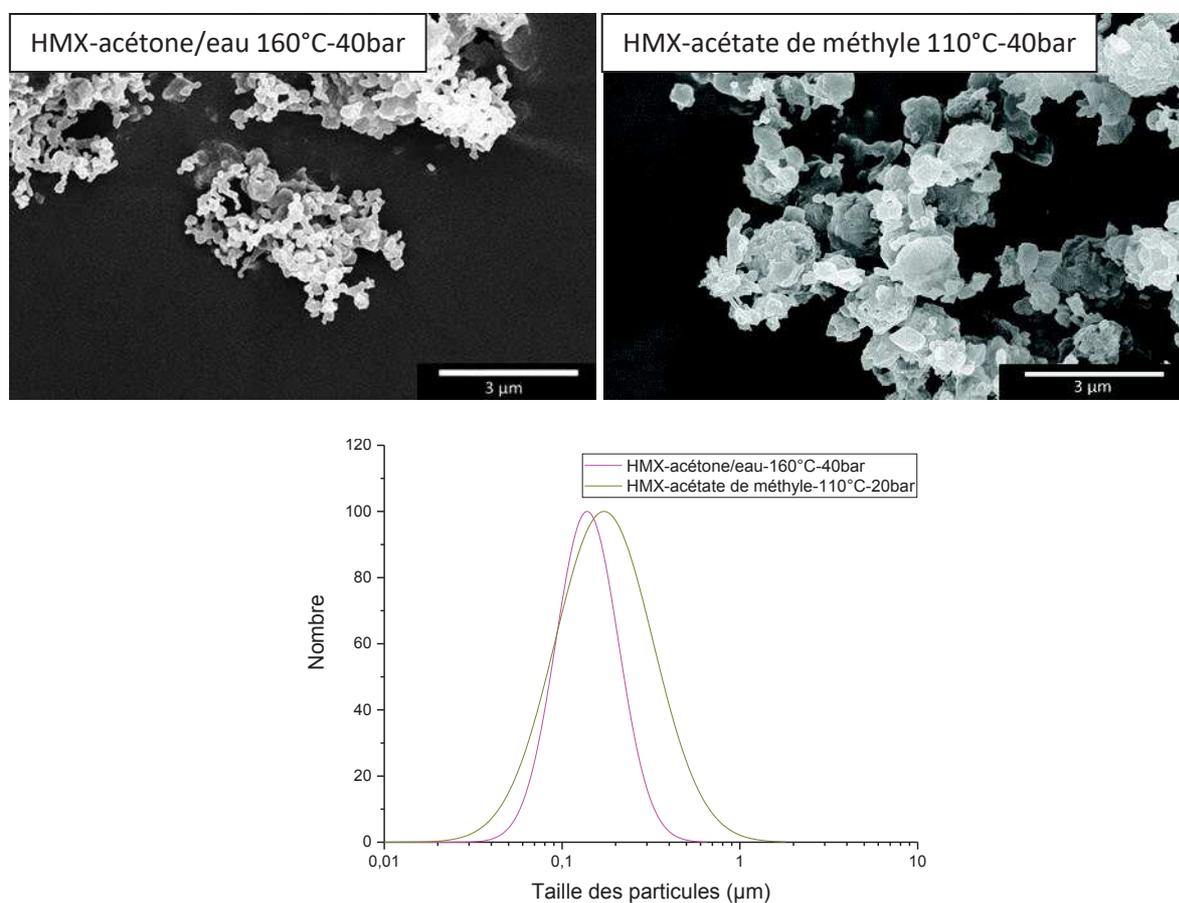


Figure IV. 19 : Images MEB et distributions de taille des HMX cristallisés par SFE dans différentes solutions

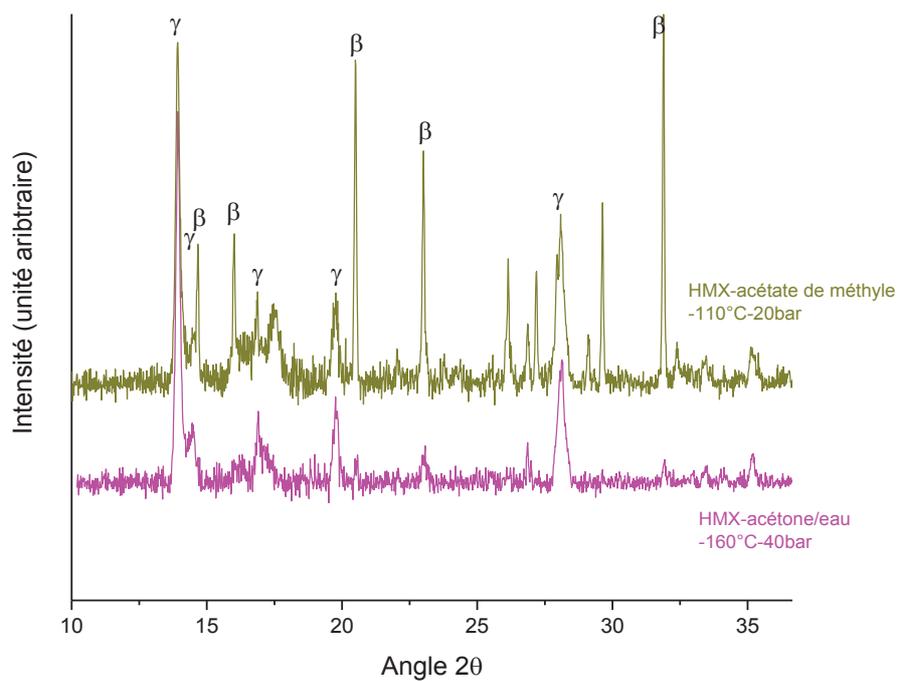


Figure IV. 20 : Diffractogrammes des rayons X des HMX cristallisés par SFE, en solution d'acétate de méthyle et dans un mélange acétone/eau après vieillissement

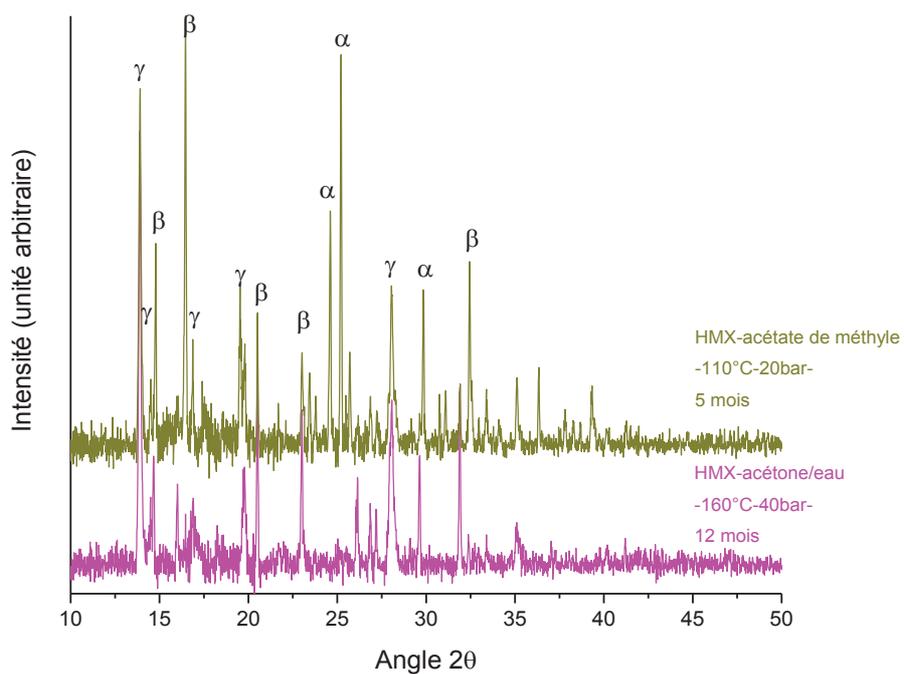


Figure IV. 21 : Diffractogrammes des rayons X des HMX cristallisés par SFE, en solution d'acétate de méthyle et dans un mélange acétone/eau après vieillissement

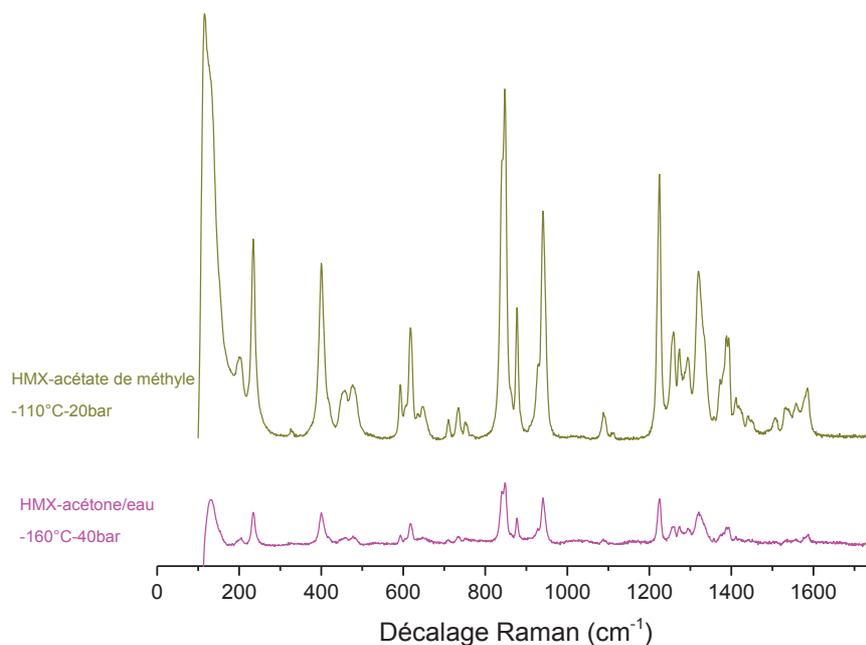


Figure IV. 22 : Spectres Raman des HMX cristallisés par SFE, en solution d'acétate de méthyle et dans un mélange acétone/eau

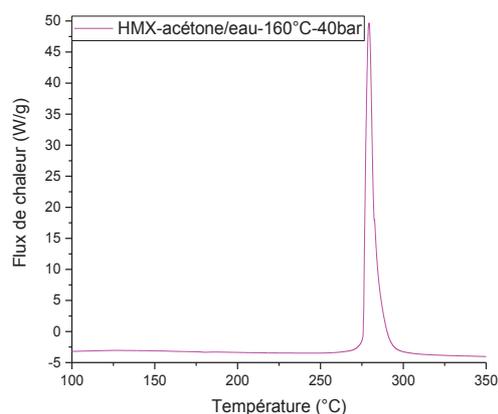


Figure IV. 23 : Thermogramme par ATG-DSC et DSC de HMX cristallisés par SFE dans une solution acétone/eau avec une température de 160°C et une pression de 40bar

Le produit obtenu lors de la cristallisation par SFE en solution d'acétate de méthyle pour une température de 110°C et une pression de 20 bar, se présente sous forme de particules sphériques avec un diamètre moyen de 0,17  $\mu\text{m}$  (figure IV. 19). Cependant sa distribution de taille est large, avec un span calculé à 4,5. De la même manière que précédemment, le polymorphisme est présent sous la forme d'un mélange de phases  $\gamma$  et  $\beta$  (figure IV. 20), qui évolue en mélange tertiaire  $\gamma$ ,  $\beta$  et  $\alpha$  (figures IV. 21 et 22), après vieillissement de 5 mois.

Ces deux résultats montrent que le choix du solvant (notamment le pouvoir de solubilisation de ce dernier) influence le polymorphisme. La présence de la phase  $\beta$  est relevée dans les deux cas après vieillissement, bien que l'évolution en phase  $\alpha$  puisse intervenir à long terme. La présence de germe d' $\alpha$ -HMX malgré la présence des phases  $\gamma$  et  $\beta$  dès la cristallisation, va conditionner l'évolution systématique du produit dans la phase  $\alpha$ . L'utilisation de l'acétate de méthyle, en plus d'augmenter la sursaturation (d'autant plus que son taux d'évaporation est élevé), va favoriser ou inhiber la croissance de certains polymorphes, responsable de la présence de  $\beta$ -HMX tout de suite après cristallisation.

Le HMX cristallisé par SFE en solution d'acétone pour une température de 160 °C et une pression de 40 bar, est caractérisé par un seul pic exothermique correspondant à sa décomposition à 272°C. De la même manière, le pic de décomposition du HMX cristallisé dans les mêmes conditions, mais en baissant la température à 110°C, apparaît à 279 °C. Le fait de ne pas avoir de pic de transition de phase pour les HMX cristallisés par SFE à 40 bar avec une température de 110°C ou de 160°C, est cohérent avec le fait que ces deux produits sont un mélange de la phase  $\alpha$  et  $\gamma$  plus ou moins stabilisés en  $\alpha$ -HMX à ce moment de la caractérisation. L'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage sur du HMX cristallisé dans l'acétone à 110°C et 20 bar, donne un pic de décomposition à 282°C. Cette valeur peut s'expliquer par la prédominance de la phase  $\gamma$  précédemment identifiée.

## Chapitre IV.

Tableau IV. 8 : Résumé des résultats de cristallisation de HMX par SFE

Nom	D <sub>50</sub> (µm)	Span	Morphologie	Phase	Phase après stockage	Taille de cristallite (nm)	Taille de cristallite après vieillissement (nm)
HMX EURENCO	0,70	4,55		β		78,1	
HMX-acétone-160°C-40 bar	Longueur : 2,43 Largeur : 0,66	2,62 2,09	bâtonnets	γ + α	α	25,3	76,1
HMX- acétone-160°C-20 bar	0,09	2,66	plaques	γ	α	28,2	-
HMX- acétone-110°C-40bar	Longueur : 2,65 Largeur : 1,07	2,37 1,86	bâtonnets	γ + α	α	27,1	87,5
HMX- acétone-110°C-20 bar	0,15	4,7	sphérique	γ	γ + α	27,8	57,3
HMX- acétone/eau-160°C-40 bar	0,13	1,93	sphérique	γ	γ + β	94,4	57,3
HMX- acétate de méthyle- 110°C-20 bar	0,17	4,5	sphérique	γ + β	γ + α + β	27,6	89,4

### 1.3. CL-20

L'hexanitrohexaazaisowurtzitane, plus couramment appelé CL-20 ou HNIW, est actuellement l'explosif le plus énergétique, ses principales caractéristiques sont données dans le tableau IV. 9. Le CL-20 possède 4 structures cristallographiques ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ ) dans les conditions standards de température et de pression. Un autre polymorphe apparaît, la phase  $\zeta$ , pour une pression élevée (0,7 GPa) à température ambiante. Les différents polymorphes peuvent être classés en fonction de leur stabilité de la façon suivante  $\epsilon > \gamma > \alpha > \beta$ . On retiendra  $\epsilon$ -CL-20 comme la forme la plus intéressante car possédant la masse volumique la plus élevée de 2,04 g/cm<sup>3</sup> pour une vitesse de détonation de 9660 m.s<sup>-1</sup>. L' $\alpha$ -CL-20 est la structure cristallographique semi-hydratée, elle cristallise en présence d'eau.

Tableau IV. 9 : Propriétés du CL-20

<b>Formule chimique brute</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>12</sub>
<b>Masse molaire</b>	438,19 g/mol
<b>Balance en oxygène</b>	-11%
<b>Masse volumique</b>	$\alpha$ -CL-20 1,97 g/cm <sup>3</sup> $\beta$ -CL-20 1,98 g/cm <sup>3</sup> $\gamma$ -CL-20 1,92 g/cm <sup>3</sup> $\epsilon$ -CL-20 2,04 g/cm <sup>3</sup>
<b>Température de décomposition</b>	247°C*
<b>Vitesse de détonation</b>	9600 m.s <sup>-1</sup> pour $\epsilon$ - CL-20 <sup>1</sup> 9380 m.s <sup>-1</sup> pour $\beta$ - CL-20 <sup>1</sup>

\*Pour une rampe de chauffe de 10°C/min Chen *et al.*<sup>13</sup>

Les solubilités du CL-20 dans plusieurs solvants tels que l'acétone, l'éthanol et l'acétate d'éthyle sont données par von Holtz *et al.*<sup>14</sup> avec des valeurs respectivement égales à 94,6 ; 0,63 et 45 g/100 g de solvant à 25°C. Dans cette étude, le CL-20 a été cristallisé dans l'acétone, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, le méthanol et également dans un mélange solvant/anti-solvant : acétate d'éthyle/n-heptane, comme présenté dans le tableau IV. 10. Chaque solution a été préparée avec une

## Chapitre IV.

concentration d'1 g de CL-20 pour 100 mL de solvant, sauf pour la solution de méthanol préparée avec 0,5 g de CL-20 pour des raisons de solubilité.

Tableau IV. 10 : Paramètres de cristallisation du CL-20 par SFE

Solvant	Température de la buse	Pression dans les réservoirs
Acétone	160°C	40 bar
Acétone	160°C	20 bar
Acétone	110°C	40 bar
Acétone	110°C	20 bar
Méthanol	160°C	40 bar
Acétate d'éthyle	160°C	40 bar
Acétate d'éthyle/n-heptane (30/70)	160°C	40 bar
Acétate de méthyle	110°C	20 bar

Le CL-20 EURENCO, utilisé comme composé initial, a des cristaux polyédriques, avec une taille moyenne de 98,49  $\mu\text{m}$  pour un span de 4,21 (figure IV. 24).

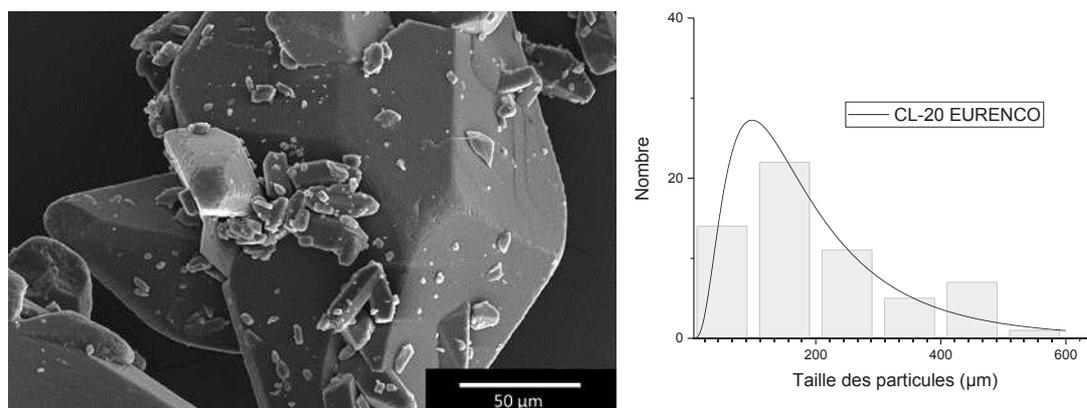


Figure IV. 24 : Image MEB du CL-20 EURENCO et sa distribution de taille de particules

La structure cristallographique (figure IV. 25) est identifiée par DRX comme la phase  $\epsilon$ , caractérisée par ses plans  $\{1,1,0\}$ ;  $\{0,0,2\}$ ;  $\{1,1,1\}$ ;  $\{1,1,-2\}$ ;  $\{0,1,3\}$ ;  $\{2,2,1\}$  et  $\{2,3,-2\}$  à  $2\theta = 12,6^\circ$ ;  $13,9^\circ$ ;  $15,8^\circ$  ;

16,3° ; 22,0° ; 27,8° et 30,3°<sup>15</sup>. La taille de cristallite correspondante pour  $2\theta = 22,2^\circ$  est de 108,68 nm. La spectroscopie Raman est également employée pour confirmer le polymorphisme du CL-20, comme le montre la figure IV. 26. En 2004, Goede *et al.*<sup>16</sup> ont montré que les polymorphes du CL-20 possèdent des fréquences de vibrations bien distinctes et qui leurs sont spécifiques. Cette technique, étant donné sa fiabilité démontrée, est également utilisée pour déterminer le taux d'impureté (détectable jusqu'à un taux de 2%) présent dans l' $\epsilon$ -CL-20. Des fréquences de vibrations caractéristiques des formes  $\epsilon$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  du CL-20 comprises entre 750 et 900  $\text{cm}^{-1}$ , liées principalement à la vibration d'étirement des cycles et de cisaillement du groupement  $\text{NO}_2$ , sont listées dans le tableau IV. 11. L'étude du comportement thermique, figure IV. 27, montre un pic de décomposition à 233°C.

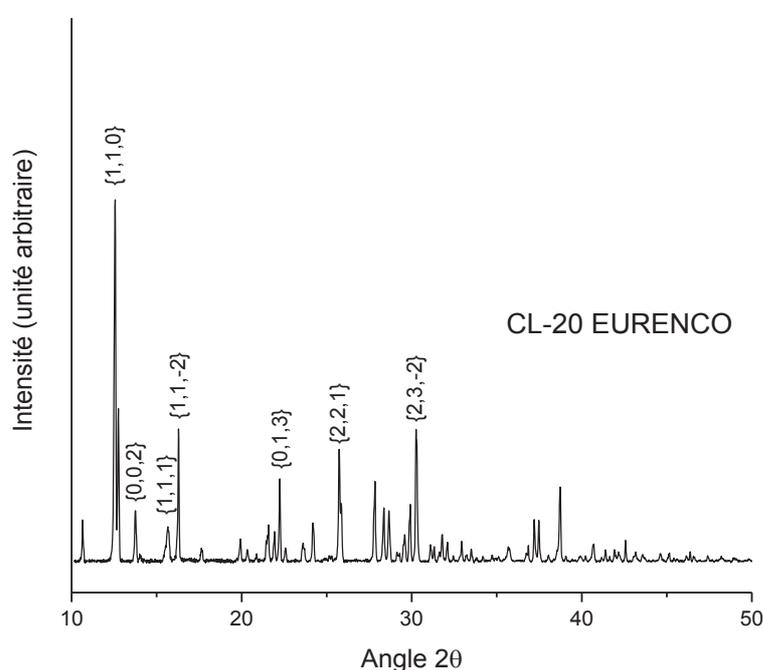


Figure IV. 25 : Diffractogramme des rayons X du CL-20 EURENCO

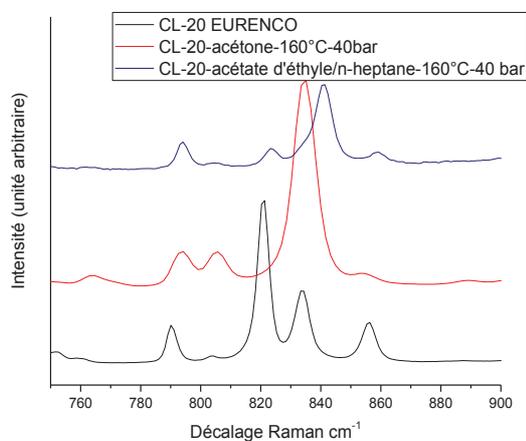


Figure IV. 26 : Spectres Raman correspondants aux polymorphes des différents CL-20 cristallisés par SFE

Tableau IV. 11 : Fréquences de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) caractéristiques des phases  $\epsilon$ ,  $\beta$  et  $\alpha$  du CL-20

$\epsilon$	$\beta$	$\alpha$
791	761	794
821	790	823
834	804	841
856	831	859
	851	

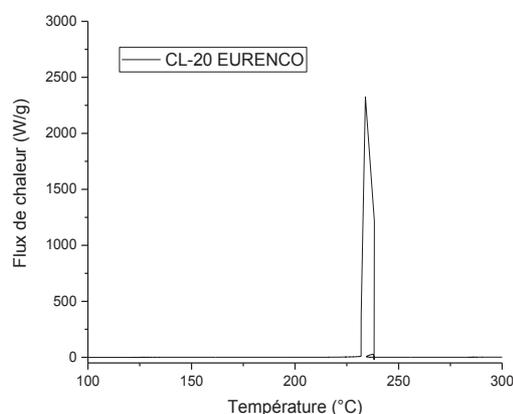


Figure IV. 27 : Thermogramme par DSC du CL-20 EURENCO

#### Influence de la température et de la pression sur la cristallisation du CL-20 par SFE en solution d'acétone :

La cristallisation du CL-20 à partir d'une solution de CL-20 EURENCO dissout dans de l'acétone, pour une température de chauffe de la buse de  $160^{\circ}\text{C}$  et une pression de la chambre de 40 bar, permet d'obtenir des particules sphériques avec un diamètre moyen de  $0,45\ \mu\text{m}$  pour un span de 2,45 (figure IV. 28). Le diffractogramme des rayons X, confirme la présence du  $\beta$ -CL-20 (figure IV. 29), identifié à  $13,6^{\circ}$  ;  $13,7^{\circ}$  ;  $24,1^{\circ}$  ;  $28,3^{\circ}$  et  $30,3^{\circ}$  par les plans cristallins  $\{0,2,0\}$  ;  $\{1,1,1\}$  ;  $\{2,2,1\}$  ;  $\{1,2,3\}$  et  $\{2,1,3\}$ <sup>17</sup>, avec une taille de cristallite de  $65,06\ \text{nm}$  ( $2\theta = 24,8^{\circ}$ ). Ce résultat est confirmé par spectroscopie Raman, comme le montre la figure IV. 26 où les bandes caractéristiques identifiées par Goede *et al.*<sup>16</sup> sont visibles. Par DSC, le pic de décomposition du produit est alors mesuré pour une température de  $235^{\circ}\text{C}$  (figure IV. 30).

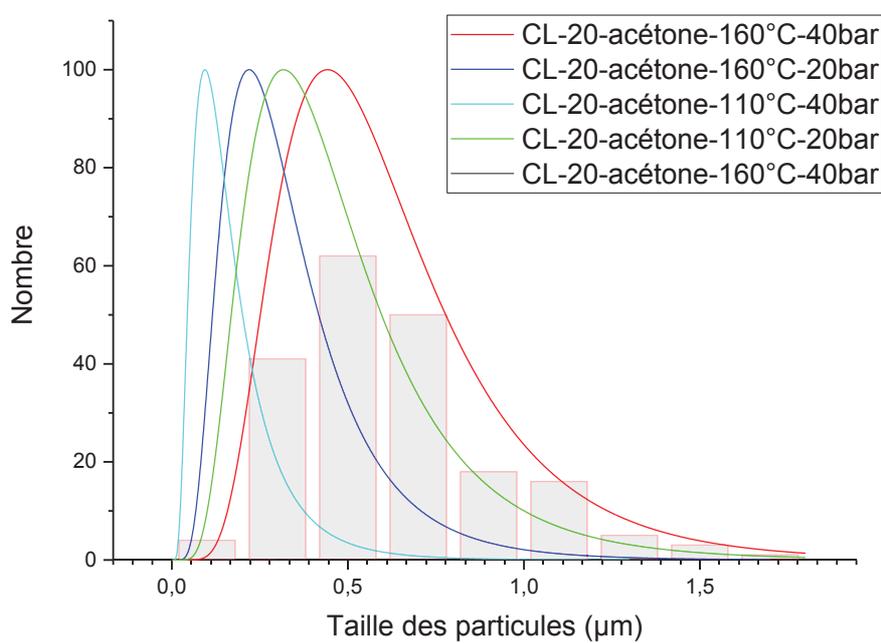
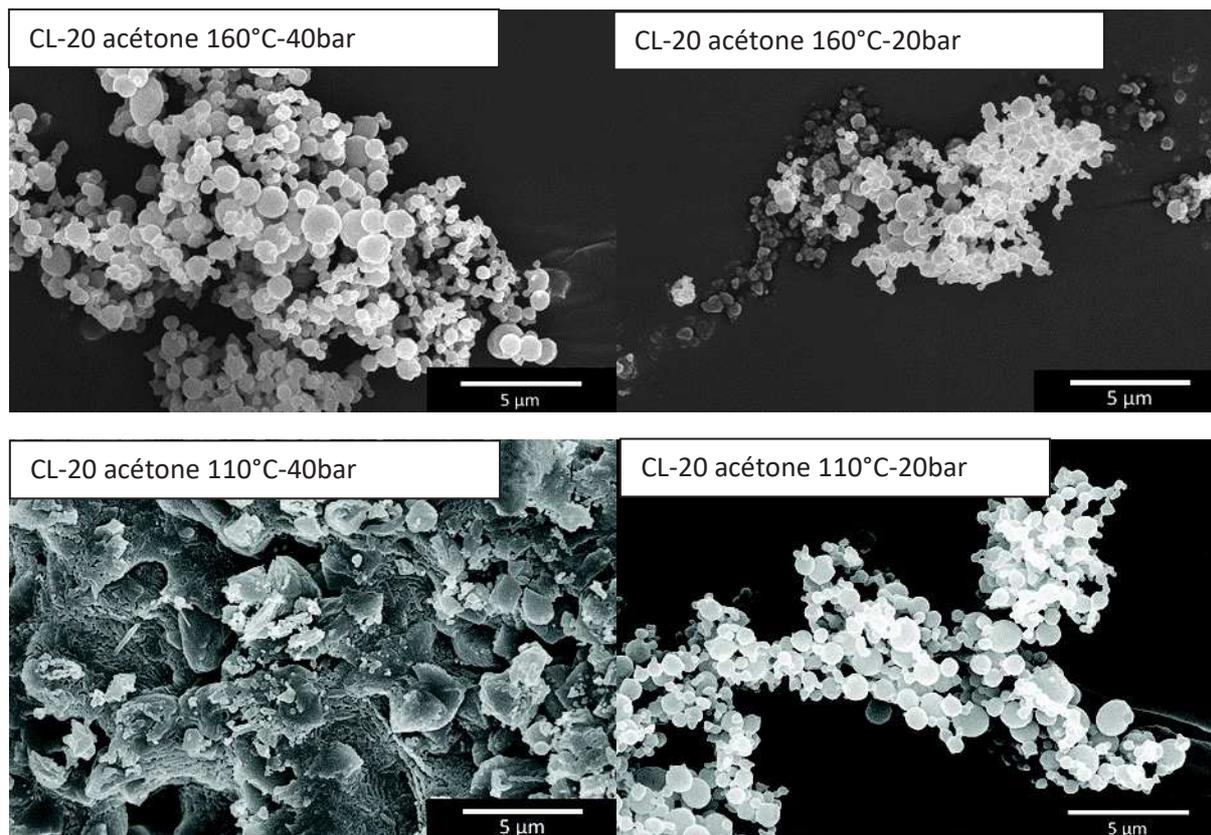


Figure IV. 28 : Images MEB et distributions des tailles des particules de CL-20 cristallisées par SFE en variant la pression et la température, avec l'historgramme correspondant à la taille du CL-20 cristallisé par SFE dans l'acétone à 160°C et 40 bar.

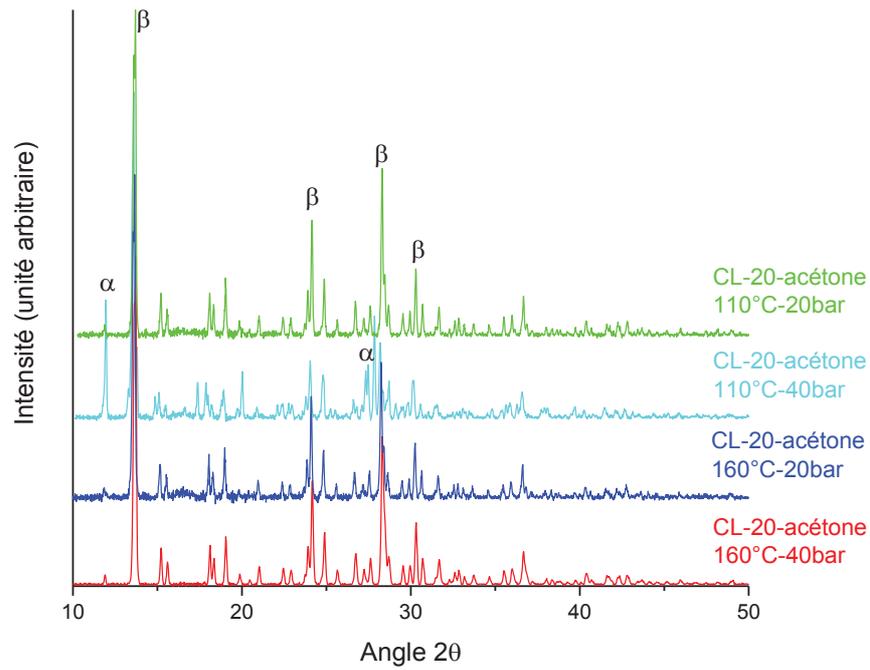


Figure IV. 29 : Diffractogrammes des rayons X des CL-20 cristallisés par SFE dans l'acétone en fonction de la température et de la pression

Tableau IV. 12 : Valeurs des largeurs à mi-hauteur et des tailles des cristallites de CL-20 cristallisés par SFE en variant la pression et la température (à  $2\theta = 24,8^\circ$ )

Echantillon	Largeur à mi-hauteur (°)	Taille de cristallite (nm)
CL-20-acétone 160°C-40 bar	0,13899	65,1
CL-20- acétone 160°C-20 bar	0,15623	57,9
CL-20- acétone 110°C-40 bar	0,29212	30,9
CL-20- acétone 110°C-20 bar	0,11401	79,3

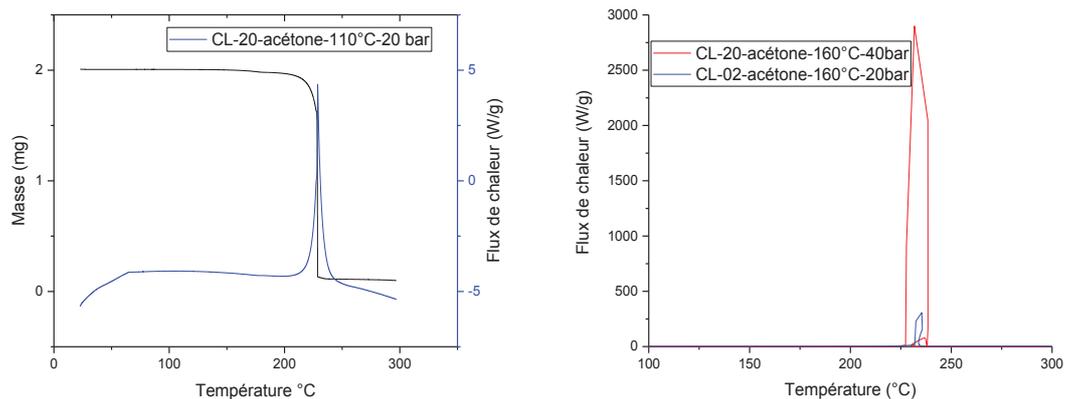


Figure IV. 30 : Thermogrammes d'ATG-DSC à gauche et de DSC à droite des CL-20 cristallisés par SFE dans l'acétone en fonction de la température et de la pression

Lors de l'utilisation du SFE avec une température de 160 °C et une pression de 20 bar, le produit est caractérisé par des particules sphériques (figure IV. 28) avec un diamètre moyen de 0,22  $\mu\text{m}$ , toutefois, avec une largeur de distribution de taille importante (span de 3,20). La structure cristallographique correspond au  $\beta$ -CL-20 (figure IV. 29), avec une taille de cristallite de 57,9 nm.

La cristallisation du CL-20 avec une pression de 40 bar et une pression de 110°C, toujours dans l'acétone, produit des particules sphériques agglomérées (figure IV. 28). La taille moyenne de particule est de 0,9  $\mu\text{m}$  avec une large distribution de taille, défini par un span de 4,10. La DRX met en évidence la présence à la fois de la phase  $\beta$  et de la phase  $\alpha$  (phase semi-hydratée) identifiée par ses pics à 12,1° ; 13,7° ; 13,9° ; 27,5° ; 27,6° et 28,0° correspondant respectivement aux plans {1,1,1} ; {1,1,2} ; {0,2,1} ; {2,1,5} ; {2,3,0} et {1,2,6} (figure IV. 29), avec une taille de cristallite de 30,95 nm.

Dans ces mêmes conditions, mais avec un changement de pression à l'entrée de la buse à 20 bar, les particules cristallisées sont sphériques avec un diamètre moyen de 0,32  $\mu\text{m}$  (figure IV. 28), avec un span correspondant à 2,75. Le polymorphe obtenu est du  $\beta$ -CL-20 (figure IV. 29), avec une taille de cristallite de 79,3 nm. La DSC-ATG utilisé pour une même rampe de chauffe que précédemment montre un pic de décomposition de 228°C (figure IV. 30), soit un décalage de 7°C par rapport aux résultats de la DSC pour le même polymorphe.

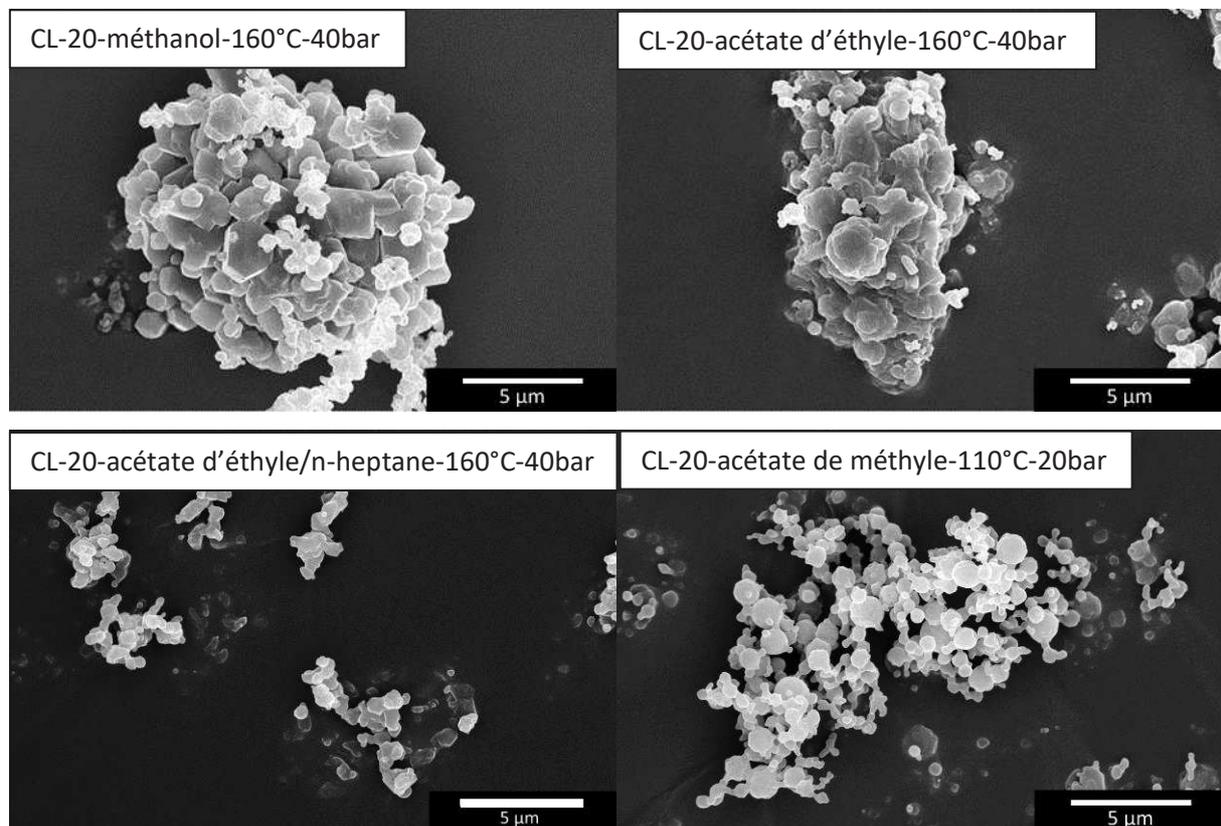
Ces résultats montrent que le changement de pression et de température utilisées dans cette étude lors de l'évaporation flash de spray, n'aboutissent pas à la cristallisation de la forme la plus stable, à savoir  $\epsilon$ -CL-20, mais à la cristallisation majoritairement de la phase  $\beta$ . Une corrélation peut être établie entre la morphologie des particules et le polymorphisme du produit. En effet, une morphologie sphérique correspond à la présence de la phase  $\beta$ . Cependant, il n'y a pas de corrélation pouvant être

## Chapitre IV.

mise en place sur l'évolution de la taille et de la largeur de distribution de taille en fonction de la température et de la pression de la buse. En revanche, une nouvelle fois, une température et une pression plus basses permettent la cristallisation homogène d'un explosif secondaire, de faible taille moyenne et présentant une distribution de taille étroite.

### Influence de la solution sur la cristallisation de CL-20 par SFE :

L'utilisation du méthanol pour solubiliser le CL-20, avec une température de chauffe de 160 °C et une pression dans la buse de 40 bar, produit des agglomérats de particules facettées (figure IV. 31). La taille moyenne correspondante est de 0,44 µm pour une distribution très large, avec un span de 7,92. Le diffractogramme des rayons X (figure IV. 32) met en évidence la présence de la phase semi-hydratée ( $\alpha$ ) avec une taille de cristallite de 89,4 nm. Le polymorphisme est une nouvelle fois confirmé par les résultats de spectroscopie Raman.



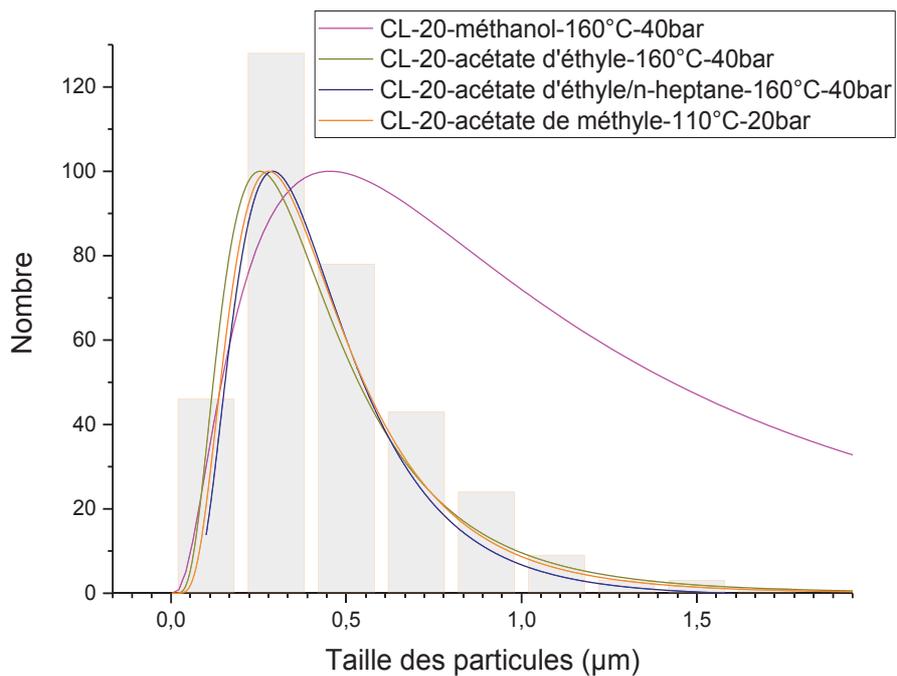


Figure IV. 31 : Images MEB et distribution de taille des particules de CL-20 cristallisées par SFE en fonction de différents solvants, ainsi que l'histogramme du CL-20 cristallisé par SFE dans l'acétate de méthyle à 110°C et 20 bar

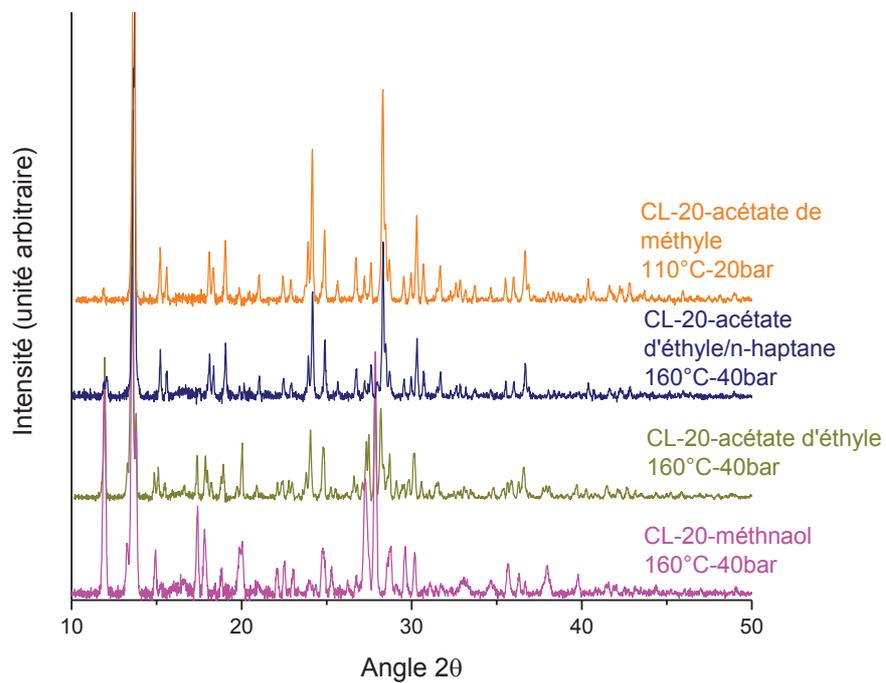


Figure IV. 32 : Diffractogrammes des rayons X des CL-20 cristallisés par SFE dans différents solvants

## Chapitre IV.

Tableau IV. 13 : Valeurs des largeurs à mi-hauteur et des tailles des cristallites des CL-20 cristallisés par SFE en variant les solvants, à  $2\theta = 24,8^\circ$

Echantillon	Largeur à mi-hauteur (°)	Taille de cristallite (nm)
CL-20- méthanol 160°C-40 bar	0,10119	89,4
CL-20- acétate d'éthyle 160°C-40 bar	0,12146	74,4
CL-20-acétate d'éthyle/n-heptane 160°C-40 bar	0,11272	80,2
CL-20- acétate de méthyle 110°C-20 bar	0,11965	75,6

Une solution d'acétate d'éthyle a été étudiée pour la cristallisation du CL-20 avec une température de 160°C et une pression de 40 bar. Les particules obtenues sont sphériques et agglomérées (figure IV. 31). Le diamètre moyen mesuré est de 0,25  $\mu\text{m}$  pour un span de 3,57. La diffraction des rayons X, montre que le produit est un mélange de la phase  $\alpha$  et  $\beta$  du CL-20 (figure IV. 32). La taille de cristallite mesurée est de 74,4 nm.

Un mélange solvant/anti-solvant d'acétate d'éthyle et de n-heptane pour les mêmes conditions que précédemment, produit des particules sphériques (figure IV. 31) avec un diamètre moyen de 0,28  $\mu\text{m}$  avec un span de 2,79. La phase  $\beta$  du CL-20 est cristallisée de cette manière (figure IV. 32), avec une taille de cristallite de 80,2 nm.

La dernière solution expérimentée, concerne la dissolution du CL-20 dans l'acétate de méthyle avec une température de chauffe à 110°C et une pression dans la buse de 20 bar. Le produit récupéré est constitué de particules sphériques (figure IV. 31) de 0,28  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen, pour une distribution de taille relativement large (span de 3,08). De la même manière que précédemment, seule la phase  $\beta$  est identifiée (figure IV. 32), avec une taille de cristallite de 75,6 nm.

Le solvant choisi peut donc influencer sur le polymorphisme du CL-20, en accord avec les travaux de Urbelis *et al.*<sup>18</sup> sur la cristallisation de ce composé par évaporation lente. Dans leur étude, lors de la cristallisation dans l'acétone, le CL-20 produit était caractérisé par des formes irrégulières et la présence de trois polymorphes :  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\epsilon$ , tandis que dans l'acétate d'éthyle, bien que la forme des cristaux soit toujours irrégulière, seul du  $\epsilon$ -CL-20 était identifié. Les auteurs mettent en évidence la croissance concomitante de plusieurs polymorphes induite par l'adsorption interfaciale spécifique du solvant sur le soluté pouvant inhiber la nucléation ou la croissance d'un ou de plusieurs polymorphes. Par SFE ce résultat est conditionné par une pression et une température appliquées à la solution, généralement élevée. En raison du changement de polymorphisme, la taille et la forme des cristaux varient. La présence d'un anti-solvant tel que le n-heptane, permet de réduire la taille des cristaux tout en gardant une même morphologie, la même phase cristallographique et une distribution de taille similaire. Dans ce cas, la sursaturation est augmentée par une solubilité plus faible, favorisant une nouvelle fois la nucléation. La solubilité du CL-20 dans l'acétate de méthyle est encore trop élevée pour influencer de manière notable les résultats de cristallisation, malgré un taux d'évaporation du solvant plus élevé.

La cristallisation du CL-20 par évaporation flash de spray montre systématiquement une réduction significative de la taille des particules vis-à-vis du produit de départ, ainsi qu'une réduction de la taille des cristallites, celle-ci varie entre 30 nm et 90 nm contre 110 nm pour le CL-20 fourni par EURENCO. Cependant la morphologie varie, des particules plus facettées sont obtenues en corrélation avec la présence d' $\alpha$ -CL-20. Cette morphologie induit une largeur de distribution des tailles de particules, plus importante, contrairement au  $\beta$ -CL-20 qui est principalement cristallisé par SFE. Seul le méthanol permet clairement d'obtenir la phase semi-hydratée du CL-20, mais aucune des conditions testées ne permet de conserver le polymorphisme du produit de départ ( $\epsilon$ ). L'étude du comportement thermique met en avant la moindre stabilité thermique du  $\alpha$ -CL-20. De manière générale, il est difficile de définir une tendance des propriétés du CL-20 cristallisé par SFE en fonction des paramètres utilisés. Toutefois, deux paramètres se distinguent, le choix du solvant pour influencer le polymorphisme (suivant le pouvoir de solubilisation du solvant) et l'ajout d'un anti-solvant pour réduire la largeur de la distribution de taille des particules.

## Chapitre IV.

Tableau IV. 14 : Résultats de cristallisation du CL-20 par SFE suivant les différentes conditions opératoires

Nom	Morphologie	Cristallite (nm)	D <sub>50</sub> (µm)	Span	Phase
CL-20 EURENCO	polyédrique	108,7	98,49	4,21	ε
CL-20- acétone- 160°C-40 bar	sphérique	65,1	0,452	2,45	β
CL-20- acétone- 160°C-20 bar	sphérique	57,9	0,223	3,20	β
CL-20- acétone- 110°C-40 bar	sphérique	30,9	0,093	4,10	α + β
CL-20- acétone- 110°C-20 bar	sphérique	79,3	0,322	2,75	β
CL-20- méthanol- 160°C-40 bar	polyédrique	89,4	0,442	7,92	α
CL-20- acétate d'éthyle-160°C-40 bar	sphérique	74,4	0,255	3,57	α + β
CL-20- acétate d'éthyle/n-heptane- 160°C-40 bar	sphérique	80,2	0,286	2,79	β
CL-20- acétate de méthyle-110°C-20 bar	sphérique	75,6	0,282	3,08	β

### 1.4. Conclusion

Dans cette partie, l'étude de la cristallisation de trois explosifs (couramment utilisés actuellement dans l'industrie) a été réalisée par le procédé d'évaporation flash de spray. Plusieurs paramètres ont été modifiés afin d'évaluer leur impact sur les propriétés des produits obtenus. Avant toute chose, il est essentiel de mettre l'accent sur le manque de similitudes entre les trois explosifs étudiés, pouvant s'expliquer en partie par leurs solubilités respectives dans les solvants. Le cas du RDX permet d'évaluer

l'influence sur la taille et la morphologie des particules étant donné que la structure cristallographique obtenue est toujours la même. Les particules obtenues sont de tailles sub-micrométriques. La réduction de pression à l'entrée de la buse induit une diminution de la taille des particules tandis que la température, sur la gamme de température testée, n'influence pas la taille ou la morphologie des produits. Concernant la cristallisation du HMX, trois polymorphes peuvent être obtenus. Pour un solvant dans lequel le HMX a une très faible solubilité, la sursaturation très élevée initialement, conduit à la formation de  $\beta$ -HMX instable. Une pression élevée favorise directement la cristallisation de la phase  $\alpha$ , même si dans la majorité des cas, la phase métastable ( $\gamma$ ) est obtenue, celle-ci se stabilisant en  $\alpha$  avec le temps. En revanche une température plus élevée est responsable d'une réduction de la taille moyenne du  $\gamma$ -HMX. L' $\alpha$ -HMX est caractérisé par des particules plus grandes sous forme de bâtonnets (longueur micrométrique et largeur sub-micrométrique). L'ajout d'un anti-solvant permet de réduire la largeur de la distribution de taille pour le HMX et le RDX, par une augmentation de la sursaturation, tandis que les plus petites tailles de particules sont obtenues dans l'acétone à 110°C et 20 bar. Concernant la cristallisation du CL-20, les expériences n'ont jusqu'à présent pas permis de cristalliser par SFE la phase la plus intéressante, d'un point de vue stabilité et performances énergétiques. Cependant, le SFE permet de réduire significativement la taille des particules du CL-20, les plus petites particules sont obtenues en solution d'acétone chauffée à 110°C avec une pression de 40 bar dans les réservoirs. Le solvant influence principalement le polymorphisme du composé, tandis qu'un ajout d'anti-solvant, comme pour les deux autres explosifs, permet de réduire la distribution des tailles des particules, par une nucléation prédominante suite à une sursaturation plus élevée. Dans le méthanol, la solubilité du CL-20 est très faible, le polymorphe semi-hydraté est identifié dans le produit. Toutefois, tous ces résultats sur la cristallisation d'explosifs secondaires par SFE, ne permettent pas d'extraire une tendance générale suivant l'un de ces paramètres, car celle-ci dépend du composé choisi. Bien qu'une réduction de taille de particules soit obtenue systématiquement, cette étude souligne l'influence de ces paramètres sur le polymorphisme, la taille et la distribution de taille des particules du produit.

## 2. Mélanges de dinitroamidure d'ammonium et d'explosifs

L'étude de la cristallisation des explosifs par le procédé d'évaporation flash de spray ayant été réalisée avec succès, pour une température de buse de 110°C et une pression dans les réservoirs de 20 bar, la suite de cette étude porte sur la cristallisation par le même procédé, de mélanges d'explosifs avec le dinitroamidure d'ammonium. Une nouvelle fois, l'influence des paramètres (nature du solvant, pression) sera étudiée, et les produits seront comparés à ceux obtenus par cristallisation lente.

## 2.1. Cristallisation du mélange dinitroamidure d'ammonium/RDX

La cristallisation du mélange DNA/RDX a été réalisée à partir d'une solution de concentration massique de 2% (afin de s'assurer d'une production suffisante pour toutes les caractérisations) pour une balance en oxygène fixée à -1% (soit un ratio massique de 1/1,25 de dinitroamidure d'ammonium/RDX). Bien que le dinitroamidure d'ammonium cristallise avec un faible rendement dans l'acétone (voir chapitre 2), la cristallisation du mélange DNA/RDX par évaporation flash de spray a été envisagée dans ce solvant. La cristallisation est réalisée avec les paramètres identifiés pour la cristallisation du dinitroamidure d'ammonium seul (voir chapitre 3). Deux mélanges sont envisagés par SFE en faisant varier uniquement la pression dans les réservoirs, la température étant fixée à 110°C (tableau IV. 15). Ces résultats seront comparés à la cristallisation lente du mélange DNA/RDX. Cette dernière est réalisée en dissolvant le produit dans un bécher sous agitation magnétique, puis en laissant le solvant s'évaporer sous hotte à 22°C pendant plusieurs jours jusqu'à l'obtention d'un produit sec.

Tableau IV. 15 : Paramètres de cristallisation des mélanges DNA/RDX

Solvant	Température (°C)	Pression (bar)	Procédé
Acétone	110	40	SFE
Acétone	110	20	SFE
Acétone	22	1	évaporation lente

La cristallisation de ce mélange par évaporation lente, produit des cristaux micrométriques comme le montre l'image MEB figure IV.33. La diffraction des rayons X, figure IV. 34, confirme la présence des deux composés après cristallisation lente ( $\alpha$ -RDX et de DNA). La taille de cristallite mesurée sur un pic caractéristique du RDX est de 88,1 nm. La spectroscopie Raman confocale en champ lointain permet quant à elle de confirmer la présence de micro-cristaux de RDX (vert), identifiée par une bande de vibration comprise entre 2990 et 3010  $\text{cm}^{-1}$  (étirement d'une liaison CH) et de DNA (rouge), identifiée par une bande de vibration 820-830  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la flexion O-N-O, de manière distincte (figure IV. 35).

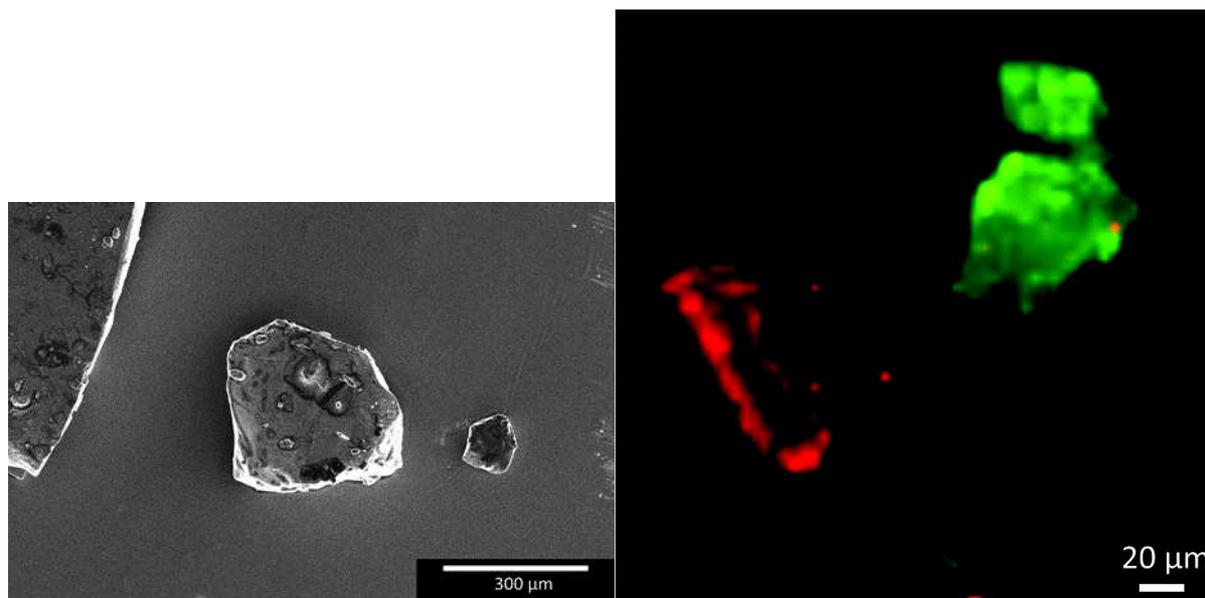


Figure IV. 33 : Image MEB et cartographie par spectroscopie Raman confocale du mélange DNA/RDX obtenu par cristallisation lente (DNA en rouge et RDX en vert)

Ce résultat est confirmé par spectroscopie Raman. Les spectres obtenus montrent toutefois les bandes de vibrations caractéristiques du  $\alpha$ -RDX, notamment celles liés à l'étirement du groupement -CH entre 2800 et 3100  $\text{cm}^{-1}$ , à la rotation du cycle à 226  $\text{cm}^{-1}$ , à l'étirement N-N et au cisaillement  $\text{NO}_2$  à 848  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi qu'entre 1221 et 1316  $\text{cm}^{-1}$  à l'étirement N-C, N-N et ONO, avec le balancement  $\text{CH}_2$ . Les bandes de vibrations caractéristiques du dinitroamidure d'ammonium sont également présentes à 495, 833, 958, 1178 et 1338  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux fréquences de vibrations de cisaillement et d'étirement du  $\text{NO}_2$  ainsi qu'à l'étirement  $\text{N}_3$ <sup>19</sup>. L'analyse ATG-DSC, présente les pics endothermiques et exothermiques propres à chacun des deux composants (figure IV. 36).

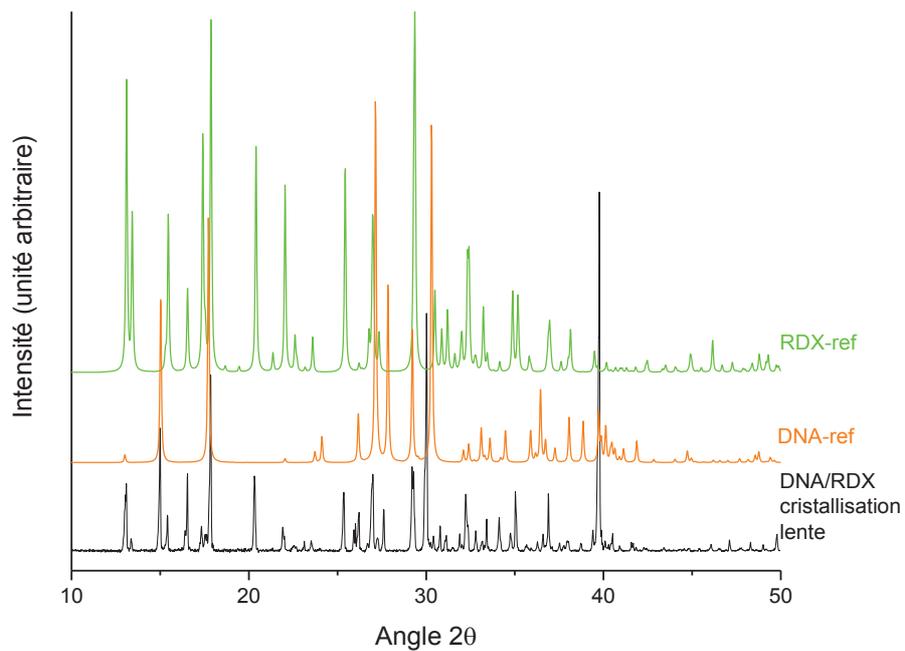


Figure IV. 34 : Diffraction des rayons X réalisée sur les mélanges DNA/RDX obtenus par cristallisation lente

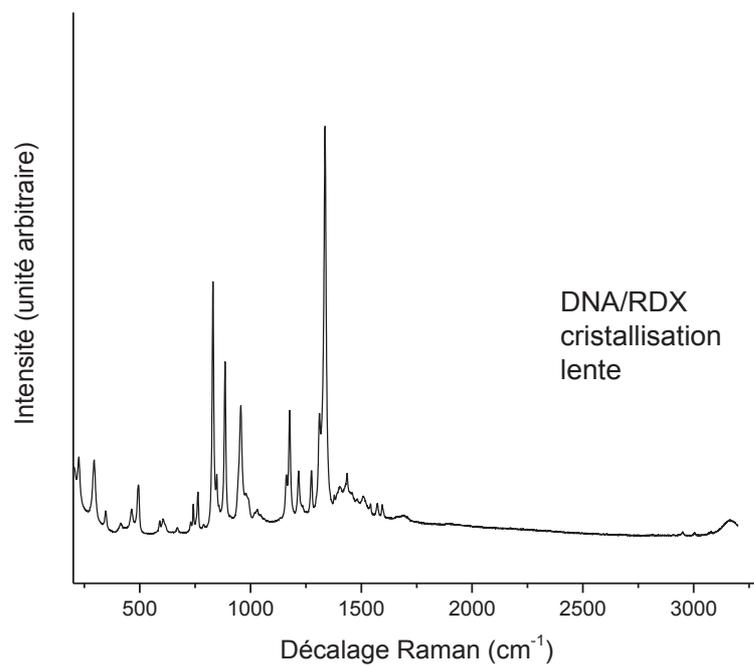


Figure IV. 35 : Spectre Raman du mélange DNA/RDX obtenu par cristallisation lente

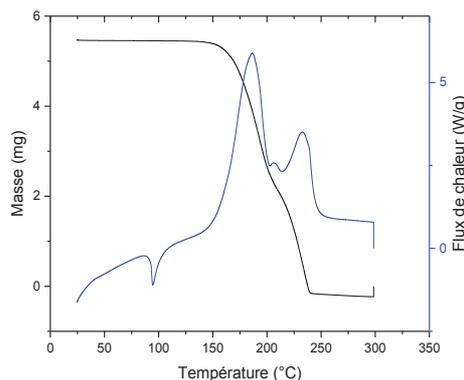


Figure IV. 36 : Thermogramme d'ATG-DSC du mélange DNA/RDX obtenu par cristallisation lente

Les mélanges de ces composés obtenus par SFE ont été réalisés pour une même température, en variant la pression.

Le mélange obtenu à 40 bar, montre des particules micrométriques, voir sub-micrométriques, sans pouvoir distinguer leur disposition spatiale dans l'échantillon (figure IV. 37). La spectrométrie photoélectronique X, réalisée sur ce mélange (figure IV. 38), souligne l'absence de la liaison  $\text{NH}_4$  caractéristique du DNA. Seul le RDX est identifié par cette technique, bien que le DNA se décompose seulement en partie lors de sa mise sous ultra-vide (annexe section 3.5). Or la présence des deux composés est confirmée une nouvelle fois par DRX (figure IV. 39) et spectroscopie Raman (figure IV. 40). Par DRX, la taille de cristallite est mesurée à 101,1 nm sur un pic du RDX à  $2\theta = 20,3^\circ$  et 92,2 nm pour le pic de DNA à  $2\theta = 15,2^\circ$ .

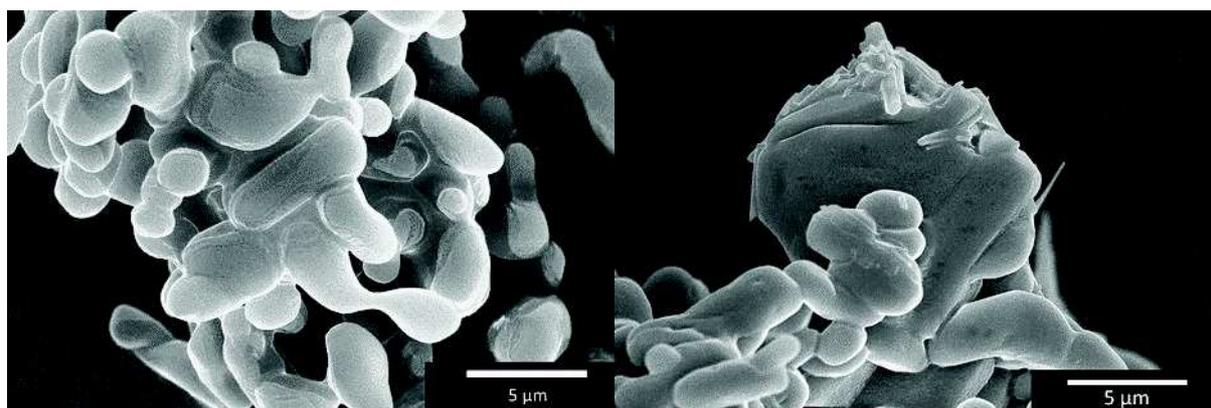


Figure IV. 37 : Images MEB des mélanges de DNA/RDX cristallisés par SFE à 40 bar (gauche) et 20 bar (droite)

La spectroscopie Raman confocale permet quant à elle de confirmer l'obtention d'un mélange de RDX et DNA à très faible échelle (sub-micrométrique), comme montré par la figure IV. 41. Ce contact intime entre les deux types de particule est confirmé, avec la présence de DNA sous la particule de RDX, en

## Chapitre IV.

accord avec les résultats de XPS. La configuration la plus probable, est que le dinitroamidure d'ammonium forme une matrice liant les particules de RDX à leur base, et de ce fait ne se retrouve pas en surface de l'échantillon.

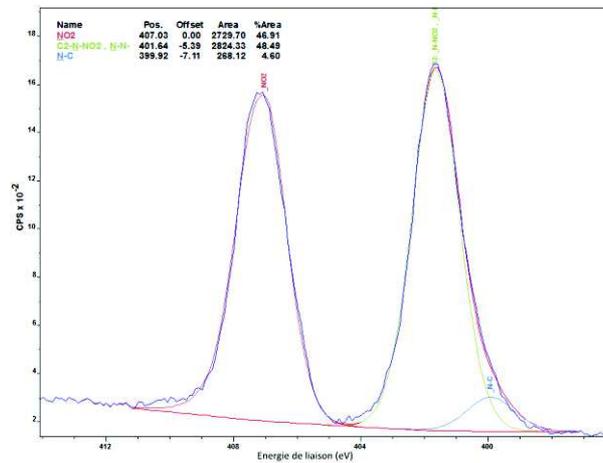


Figure IV. 38 : Courbes XPS suivant l'élément chimique N1s du mélange DNA/RDX par SFE à 40 bar

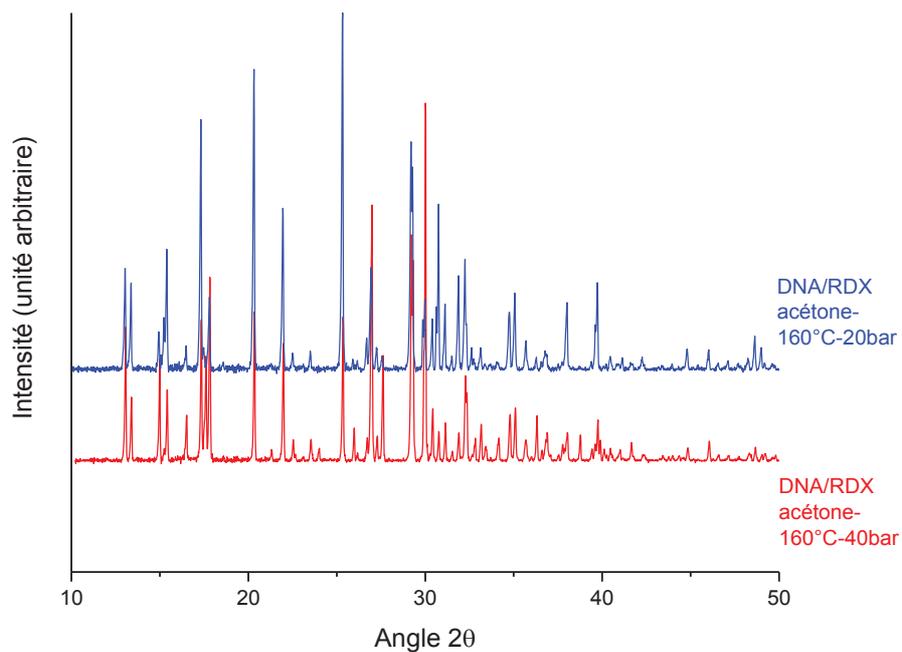


Figure IV. 39 : Diffraction des rayons X réalisée sur les mélanges DNA/RDX obtenus par SFE en variant la pression

Tableau IV. 16 : Valeurs de la largeur à mi-hauteur et de la taille de cristallites des échantillons de DNA/RDX correspondant au pic de RDX à  $2\theta=20,3^\circ$

Echantillon	Largeur à mi-hauteur ( $^\circ$ )	Taille de cristallite (nm)
DNA/RDX-acétone- 110°C-40 bar	0,08869	101,1
DNA/RDX- acétone- 110°C-20 bar	0,08203	109,3

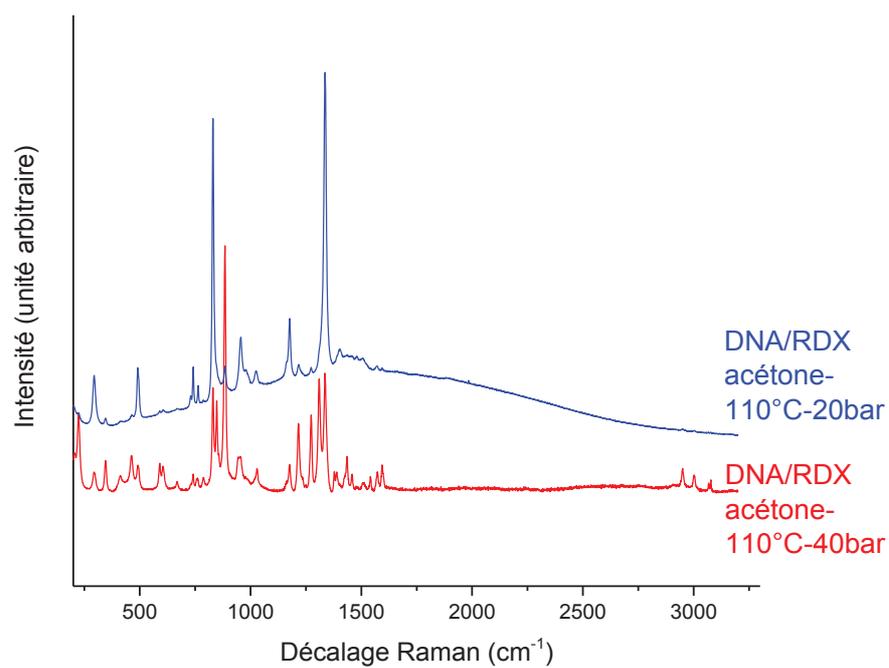


Figure IV. 40 : Spectres Raman des mélanges DNA/RDX obtenus par cristallisation lente et par SFE

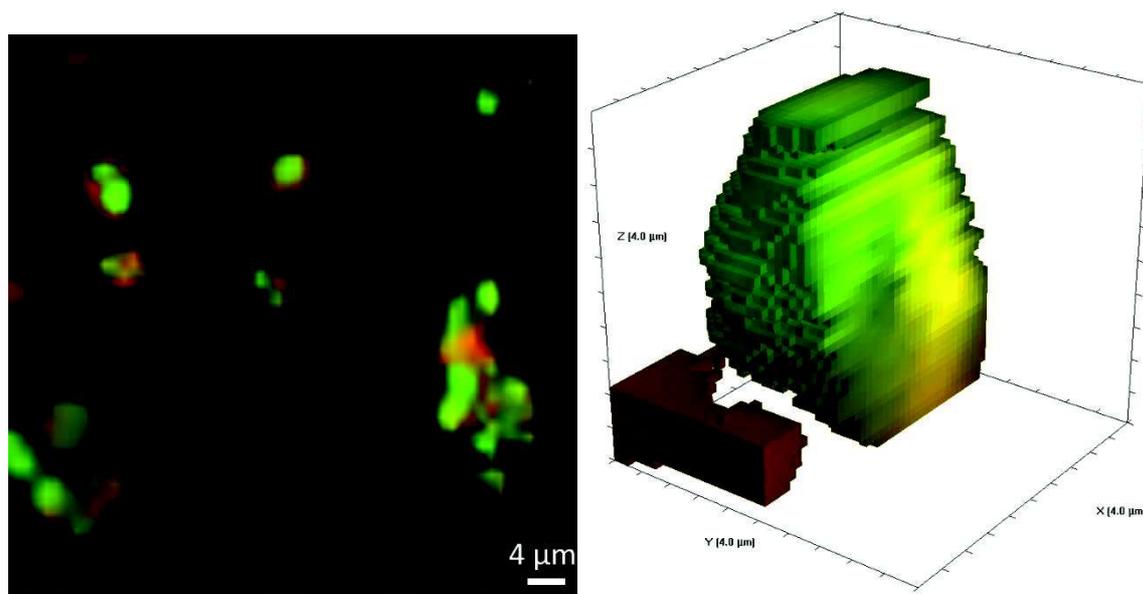


Figure IV. 41 : Cartographie Raman confocale en champ lointain et représentation d'une particule du mélange DNA/RDX par SFE à 40 bar (DNA en rouge et RDX en vert)

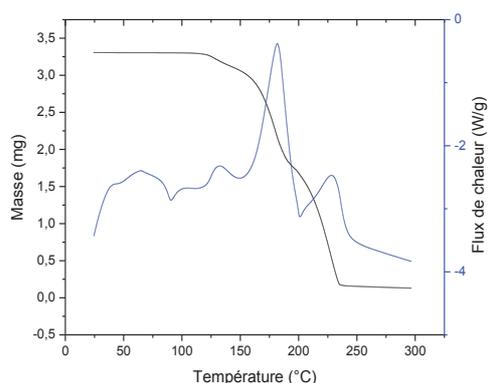


Figure IV. 42 : Thermogramme d'ATG-DSC du mélange DNA/RDX par SFE

Pour une pression de 20 bar, la microscopie électronique à balayage montre des particules micrométriques sphériques correspondant au RDX et des agglomérats (figure IV. 37) formés des mêmes nanosphères identifiées dans le chapitre précédent comme du DNA. Le diffractogramme des rayons X (figure IV. 39), ainsi que la spectroscopie Raman (figure IV. 40), confirme la présence de ces deux composés, avec une taille de cristallite de 109,3 nm (tableau IV. 18). Le comportement thermique étudié par ATG-DSC (figure IV. 42), montre un pic de fusion du dinitroamide d'ammonium à 89,9°C, soit 5°C en dessous de celle du produit pur. Ce phénomène est suivi par la formation de nitrate d'ammonium et du pic de décomposition du DNA à 181°C. On observe également la sublimation du

DNA qui chevauche la fusion du RDX. Le RDX se décompose ensuite à 228°C. La proportion d'oxydant et d'explosif du produit a été conservée, comme le montre le spectre de RMN du proton de la figure IV. 43. Le pic à 7,48 ppm correspond aux hydrogènes du DNA et celui à 6,24 ppm aux hydrogènes du RDX.

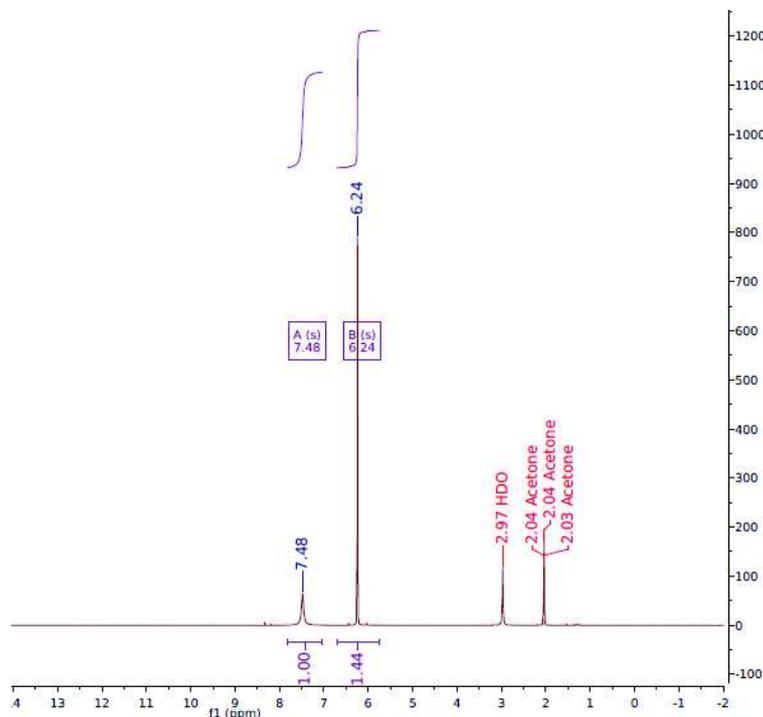


Figure IV. 43 : Spectre RMN du mélange DNA(7,48 ppm)/RDX(6,24 ppm)

Ces résultats démontrent la faisabilité de la cristallisation d'un mélange oxydant- explosif à petite échelle : le SFE permet de réduire considérablement la taille des particules obtenues tout en conservant les proportions initiales de chaque composant et le polymorphisme du RDX et DNA. Une pression plus faible, conduit à une meilleure cristallisation du DNA (particules bien définies), grâce à un temps de séjour plus long. En revanche les particules de RDX observées sont plus larges que celles du RDX cristallisé seul dans les mêmes conditions. Pour une pression plus élevée, la présence de cristaux de RDX, favorise une nucléation primaire hétérogène du DNA, expliquant la cristallisation de celui-ci sur les particules de RDX pour former une matrice. La réduction de taille des particules de RDX est due à la cristallisation du DNA sur les cristaux de RDX, gênant la croissance de ce dernier. Quels que soient les paramètres utilisés, par SFE, les particules de RDX ont des tailles supérieures (micrométriques) à celles obtenues lors de sa cristallisation des monocomposés dans les mêmes conditions. Le DNA semble agir comme inhibiteur de nucléation du RDX. Les résultats d'ATG-DSC montrent une stabilité thermique plus élevée pour le mélange issu de la cristallisation lente due à une interaction plus faible entre les composés, les particules cristallisant indépendamment.

## 2.2. Cristallisation du mélange dinitroamidure d'ammonium/HMX

La cristallisation du mélange DNA/HMX est réalisée dans une solution d'acétate de méthyle ou d'acétone, avec une concentration à 2% en masse dans l'acétone et 1% en masse dans l'acétate de méthyle pour une balance en oxygène fixée à -1%. Etant donné que les balances en oxygène de HMX et de RDX sont identiques, les mêmes masses que précédemment sont utilisées dans les solutions, à savoir un ratio 1/1,25 de dinitroamidure d'ammonium/HMX. Dans cette partie, les expériences ont été menées suivant les conditions opératoires définies ci-dessous.

Tableau IV. 17 : Paramètres de cristallisation des mélanges DNA/HMX

Solvant	Température (°C)	Pression (bar)	Procédé
Acétone	110	40	SFE
Acétone	110	20	SFE
Acétate de méthyl	110	20	SFE
Acétate de méthyl	22	1	Evaporation lente

Comme précédemment, la cristallisation lente du mélange de HMX et DNA, produit des particules grossières de tailles micrométriques (figure IV. 44). La DRX (figure IV. 45) et la spectroscopie Raman (figure IV. 54) confirment la présence des deux composés avec du  $\alpha$ -HMX avec une taille de cristallite de 72,49 nm et du DNA. Il n'est pas possible d'isoler un pic sur le diffractogramme des rayons X caractéristique du DNA, en conséquence, sa taille de cristallite n'a pas été déterminée. La spectroscopie Raman confocale en champ lointain identifie les particules comme étant soit du HMX (vert), identifié par la bande vibration 3032-3072  $\text{cm}^{-1}$  (étirement -CH), soit du DNA (rouge), identifié par la bande vibration comprise entre 820-830  $\text{cm}^{-1}$  (flexion O-N-O). Concernant l'analyse thermique (figure IV. 46) du même mélange DNA/HMX obtenu par cristallisation lente, le pic de fusion du dinitroamidure d'ammonium apparaît à 95°C, suivi par deux pics de décomposition à 188°C pour le dinitroamidure d'ammonium et à 270°C pour HMX.

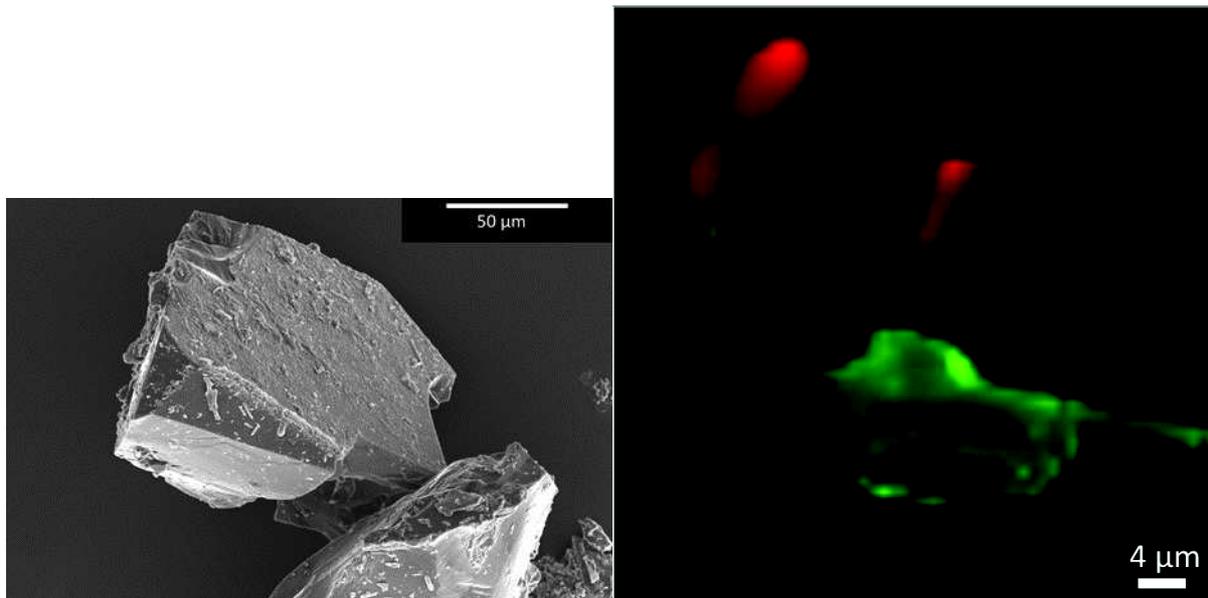


Figure IV. 44 : Image MEB et cartographie par spectroscopie Raman confocale en champ lointain du mélange par cristallisation lente du DNA/HMX (DNA en rouge et HMX en vert)

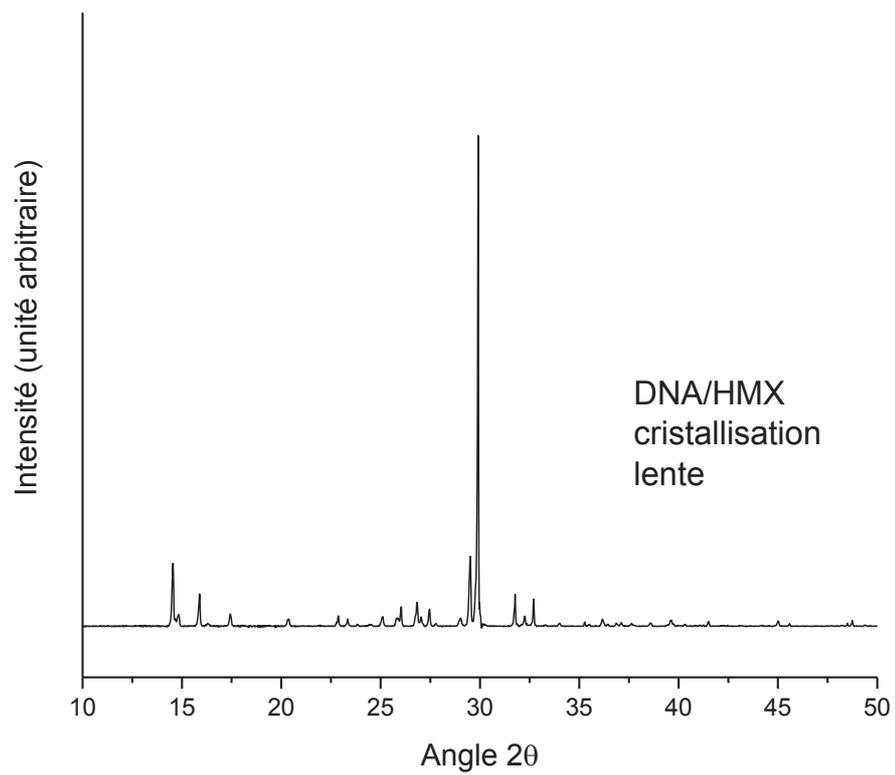


Figure IV. 45 : Diffractogramme des rayons X du mélange DNA/HMX obtenu par cristallisation lente

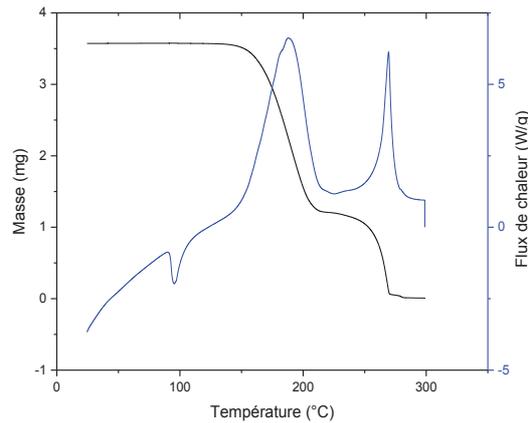


Figure IV. 46 : Thermogramme d'ATG-DSC du mélange DNA/HMX obtenu par cristallisation lente

La cristallisation de ce mélange par SFE a été entreprise dans un premier temps, dans une même solution (acétone) et pour une même température (110°C), mais en variant la pression en entrée de la buse.

A 40 bar, des particules aciculaires sont observées par MEB (figure IV. 47), sans pouvoir distinguer les deux composés, tandis que la DRX (figure IV. 50) et la spectroscopie Raman (figure IV. 54) confirment leur présence. Le HMX est identifié sous la phase  $\alpha$ , avec une taille de cristallite de 76,49 nm ( $2\theta = 25,0^\circ$ ), similaire à la taille de cristallite du  $\alpha$ -HMX cristallisé seul par SFE à 160°C et 40 bar. La spectrométrie photoélectronique X met une nouvelle fois en évidence l'absence de DNA à la surface de l'échantillon (figure IV. 48), par l'absence de liaison  $\text{NH}_4$ . La spectroscopie Raman confocale (figure IV. 49), prouve l'obtention d'un mélange à l'échelle submicrométrique des deux composés avec de nombreux contacts entre l'explosif et l'oxydant.

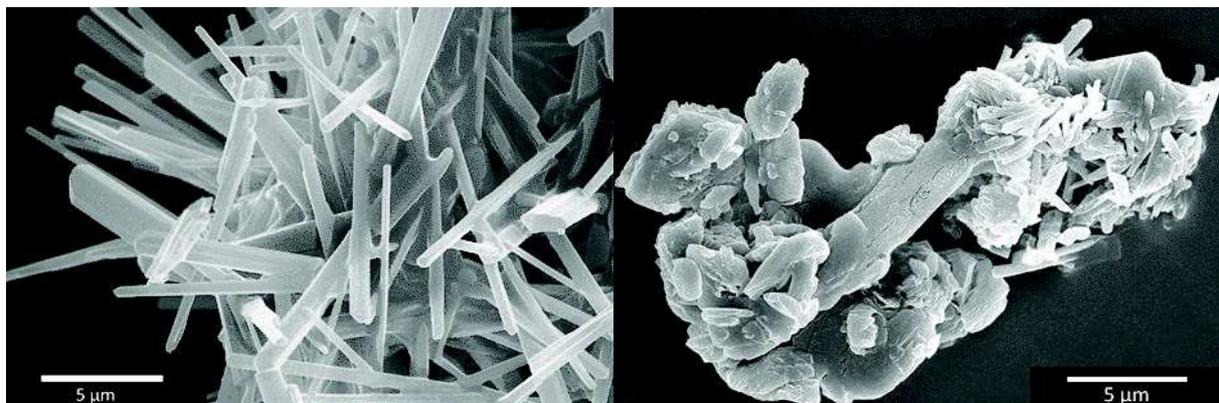


Figure IV. 47 : Images MEB des mélanges DNA/HMX cristallisés par SFE en variant la pression (40 bar à gauche et 20 bar à droite)

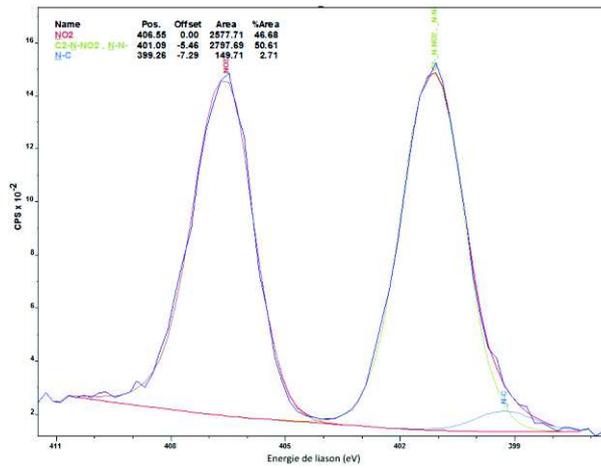


Figure IV. 48 : Courbes XPS suivant l'élément chimique N1s du mélange DNA/HMX obtenu par SFE à 40 bar

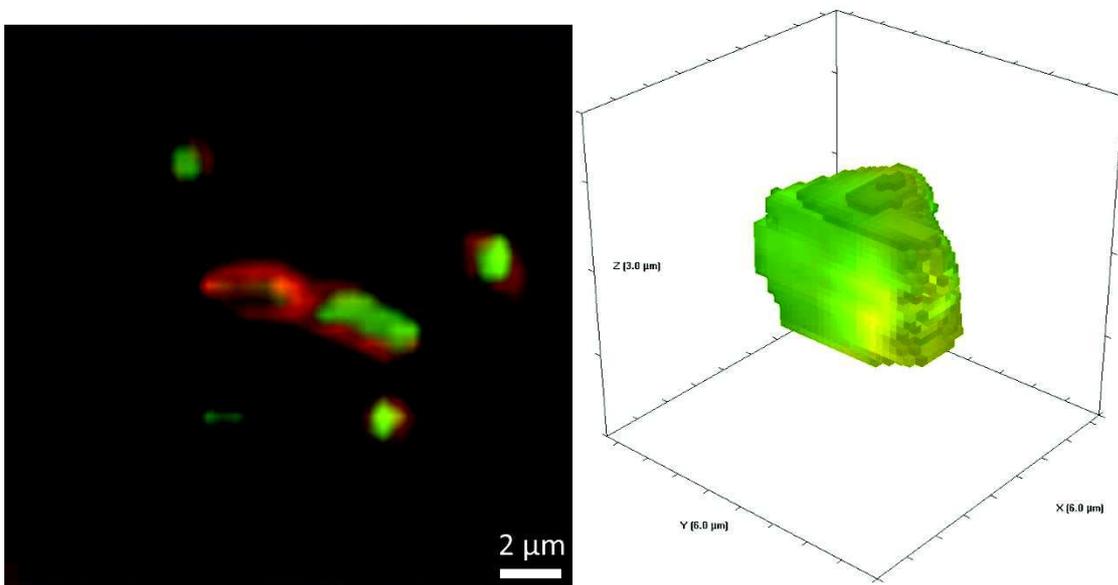


Figure IV. 49 : Cartographie et représentation du mélange DNA/HMX obtenu par SFE à 40 bar, par spectroscopie Raman confocale en champ lointain (CL-20 en vert et DNA en rouge)

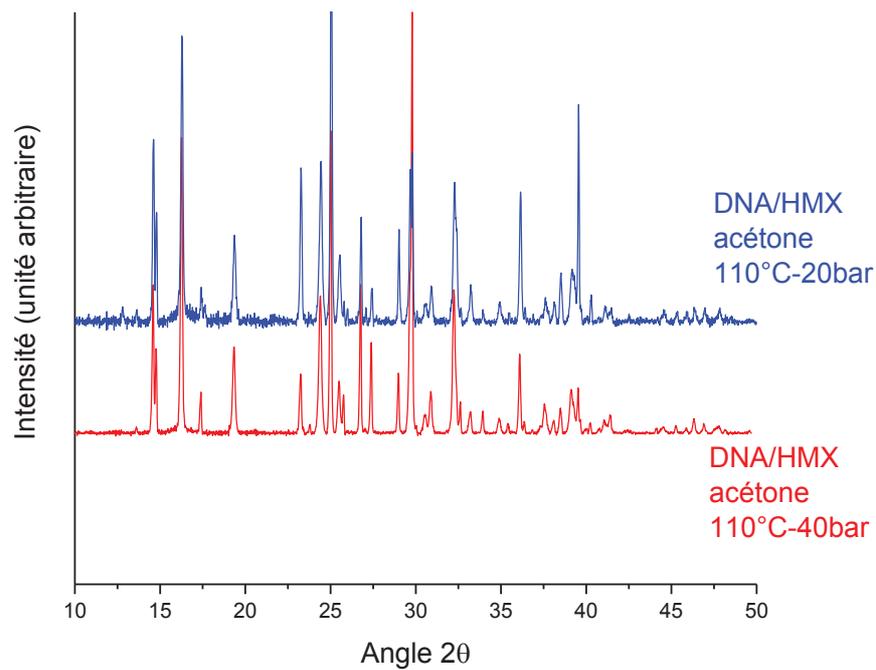


Figure IV. 50 : Diffractogramme des rayons X de mélanges DNA/HMX obtenus par SFE avec une pression de 40 et de 20 bar

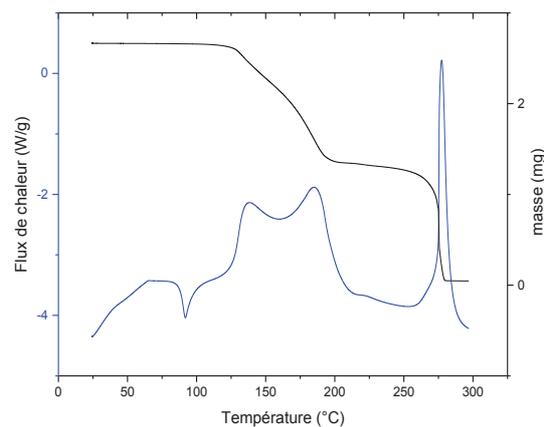


Figure IV. 51 : Thermogramme d'ATG-DSC du mélange DNA/HMX cristallisé par SFE dans l'acétone à 20 bar et 110°C

Le même mélange réalisé à 20 bar, permet d'obtenir des cristaux de HMX et de dinitroamide d'ammonium, comme le montre la figure IV. 47. La présence d' $\alpha$ -HMX est confirmée de la même manière que dans le cas précédent, avec une taille de cristallite de 75,94 nm ( $2\theta = 25,0^\circ$ ).

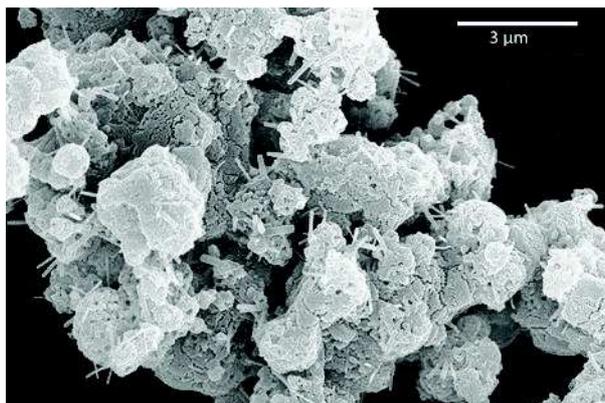


Figure IV. 52 : Image MEB du mélange DNA/HMX obtenu par SFE dans l'acétate de méthyle

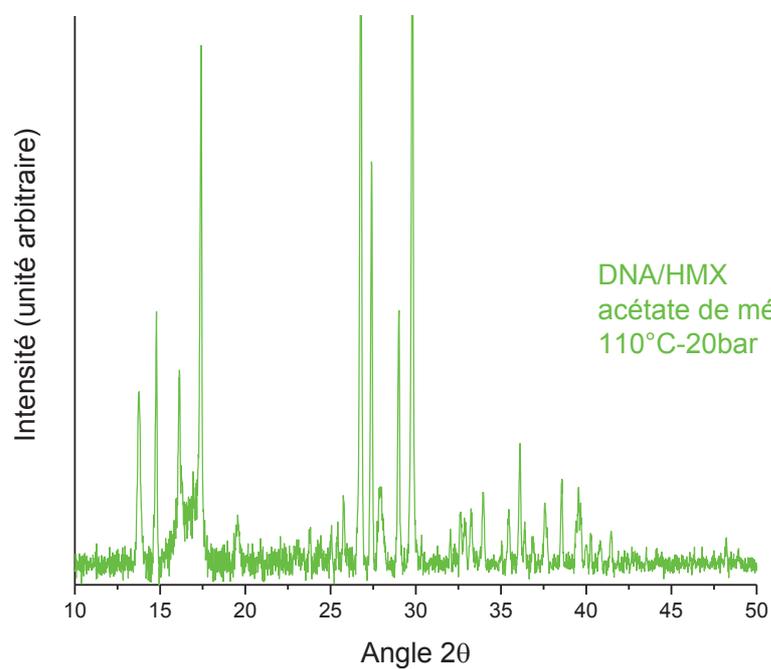


Figure IV. 53 : Diffractogramme des rayons X du mélange DNA/HMX obtenu par SFE dans une solution d'acétate de méthyle

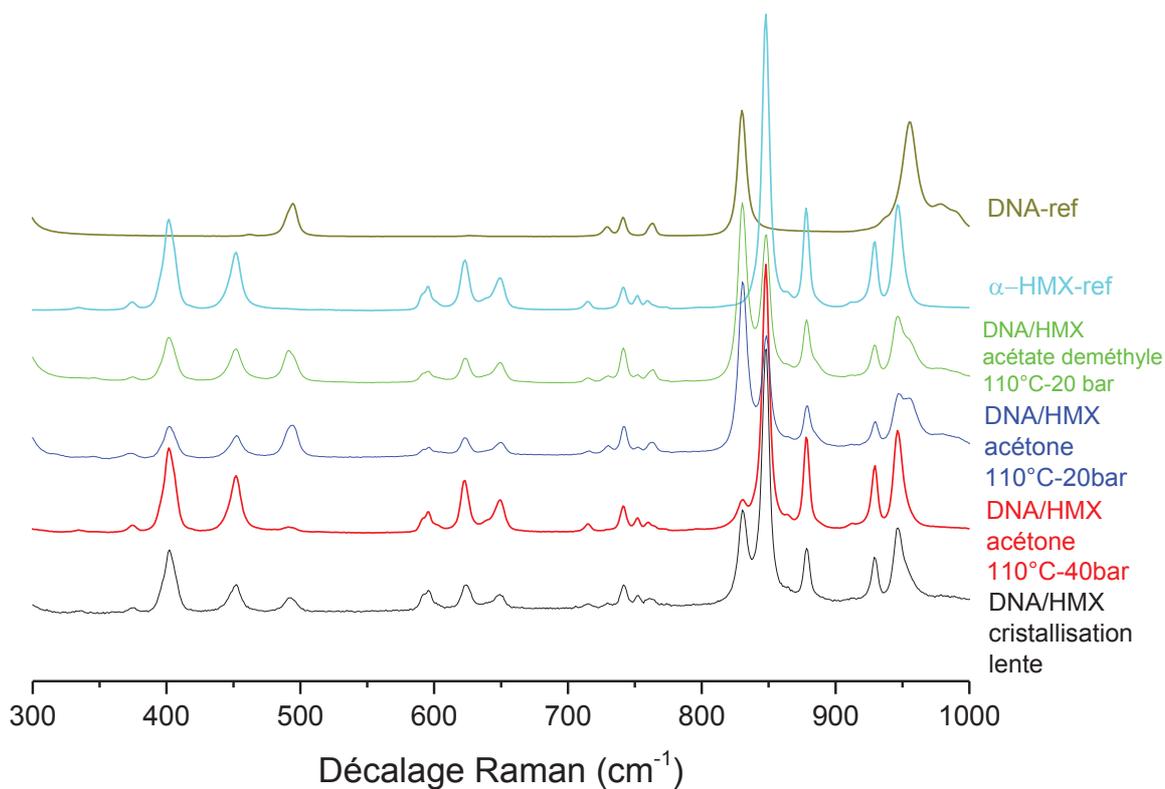


Figure IV. 54 : Spectres Raman des mélanges DNA/HMX obtenus par cristallisation lente et par SFE

Un dernier mélange a été réalisé pour une pression en entrée de buse de 20 bar et une température de chauffe de 110°C en solution d'acétate de méthyle. Une morphologie différente est observée, avec un mélange non homogène de particules sphériques nanométriques et d'aiguilles d'une longueur submicrométrique et d'une largeur nanométrique (figure IV. 48). La DRX (figure IV. 53) et la spectroscopie Raman (figure IV. 54) confirment la cristallisation des deux composés, avec un mélange de phase  $\gamma$  et  $\alpha$  pour le HMX. Contrairement à la cristallisation du HMX pur dans ces conditions, la phase  $\beta$  est absente. La taille de cristallite mesurée est de 49,86 nm. Une nouvelle fois, le solvant influence le polymorphisme de l'explosif cristallisé, et de ce fait permet de modifier la morphologie et la taille des particules cristallisées.

Tableau IV. 18 : Résumé des résultats de cristallisation des mélanges DNA/HMX

Nom	Morphologie	Phase cristallographique	Taille de cristallite (nm)
DNA/HMX- acétone-110°C-40 bar	Aiguilles $\mu\text{m}$	$\alpha$	72,49
DNA/HMX- acétone-110°C-20 bar	Bâtonnets $\mu\text{m}$	$\alpha$	76,49
DNA/HMX- acétate de méthyle 110°C-20 bar	Sphères 90 nm Aiguilles 700 nm par 60 nm	$\gamma$ et $\alpha$	75,94
DNA/HMX cristallisation lente	> 100 $\mu\text{m}$	$\alpha$	49,86

### 2.3. Cristallisation du mélange dinitroamide d'ammonium/CL-20

Comme dans les travaux de cristallisation de mélanges d'explosifs et d'oxydant réalisés précédemment, une concentration de 2% en masse de DNA/CL-20 est dissoute dans la solution, avec un ratio massique 1/2,45 de dinitroamide d'ammonium/CL-20, pour satisfaire une balance en oxygène de -1%. La cristallisation a été menée dans trois solvants : l'acétate d'éthyle, l'acétone et l'acétate de méthyle. Dans chaque cas, la buse est chauffée à 110°C. Cinq conditions expérimentales sont investiguées.

La cristallisation lente du mélange de CL-20 avec le dinitroamide d'ammonium, produit des particules micrométriques de l'explosif et de l'oxydant comme le montre la microscopie électronique à balayage (figure IV. 55) et la spectroscopie Raman confocale en champ lointain. Dans cette dernière technique, le DNA (en rouge) est toujours identifié par la bande de vibration  $820\text{-}830\text{ cm}^{-1}$  (flexion O-N-O), tandis que le CL-20 (en vert) est identifié par la bande de vibration comprise entre  $3036\text{-}3056\text{ cm}^{-1}$  (étirement liaison -CH).

## Chapitre IV.

Tableau IV. 19 : Paramètres de cristallisation des mélanges DNA/CL-20

Solvant	Température (°C)	Pression (bar)	Procédé
Acétone	110	40	SFE
Acétone	110	20	SFE
Acétate d'éthyle	110	20	SFE
Acétate de méthyle	110	20	SFE
Acétate de méthyle	22	1	Evaporation lente

La diffraction des rayons X (figure IV. 56), ainsi que la spectroscopie Raman (figure IV. 66) mettent en évidence la phase semi-hydratée du CL-20. La cristallisation du CL-20 sous sa forme hydratée s'explique par l'humidité captée par le DNA. Ce dernier,  $\alpha$ -CL-20, est caractérisé par ses plans  $\{1,1,1\}$ ;  $\{1,1,2\}$ ;  $\{0,2,1\}$  et  $\{1,2,6\}$  à  $12$ ;  $13,7$ ;  $13,9$  et  $27,9^\circ$ . La taille de cristallite mesurée est de  $86,2$  nm ( $2\theta = 11,9^\circ$ ). L'étude du comportement thermique (figure IV. 57) montre que le pic de fusion du dinitroamide d'ammonium est observé à  $95^\circ\text{C}$ , puis celui-ci se décompose à  $182^\circ\text{C}$ , suivi par la décomposition du CL-20 à  $244^\circ\text{C}$ .

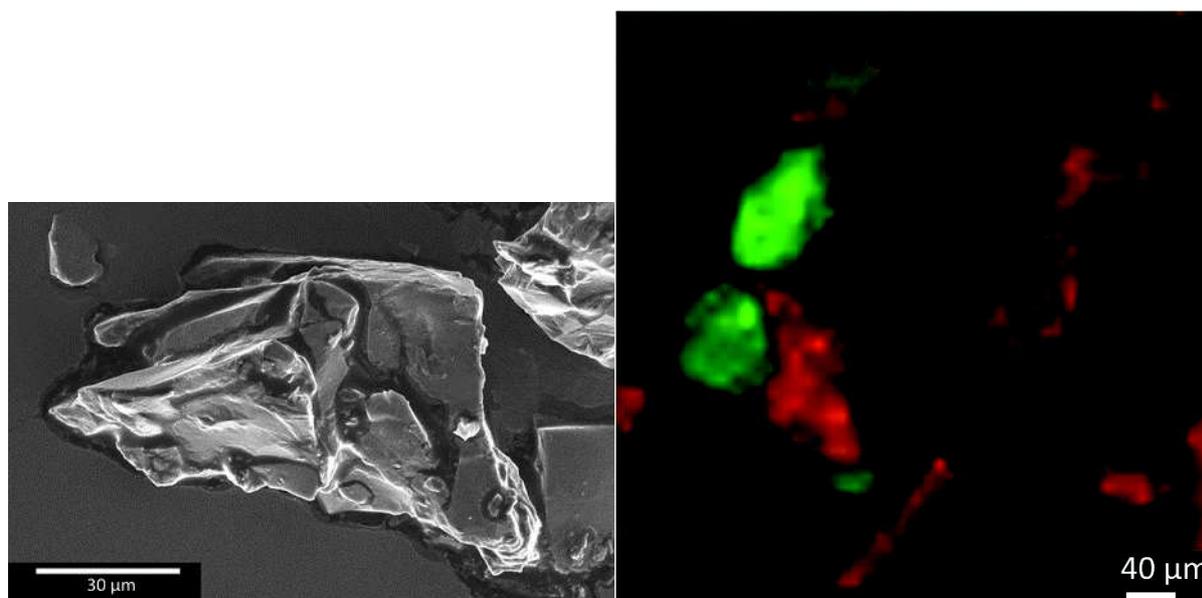


Figure IV. 55 : Image MEB et cartographie par spectroscopie Raman confocale en champ lointain du mélange DNA/CL-20 obtenu par cristallisation lente (DNA en rouge et CL-20 en vert)

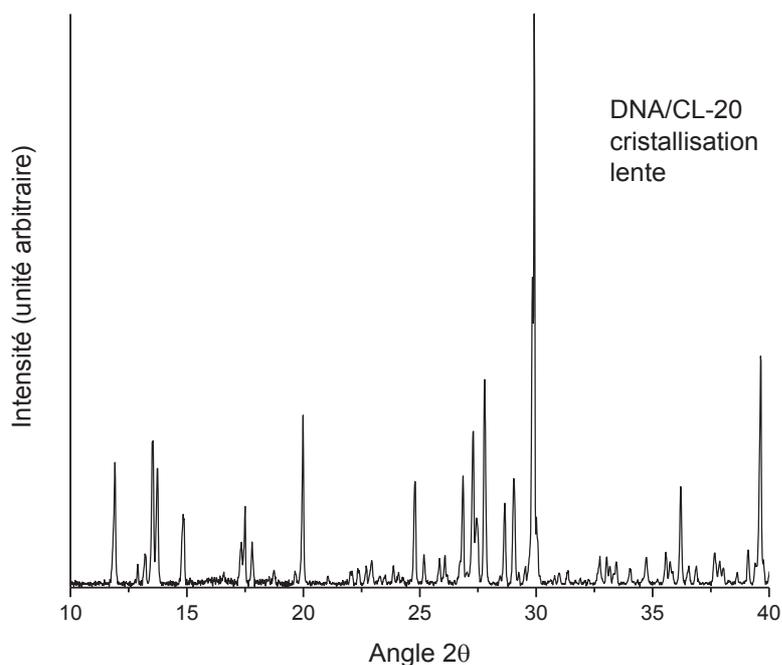


Figure IV. 56 : Diffractogramme des rayons X du mélange DNA/CL-20 obtenu par cristallisation lente

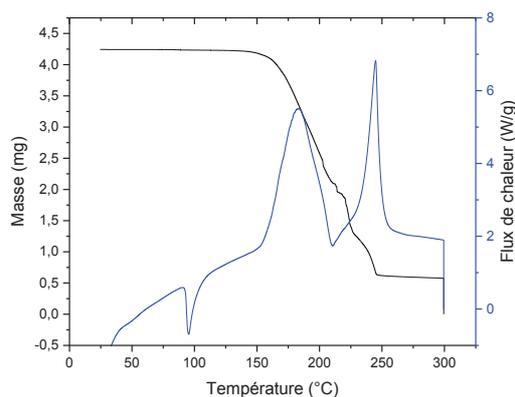


Figure IV. 57 : Thermogramme d'ATG-DSC du mélange DNA/CL-20 obtenu par cristallisation lente

La cristallisation par SFE de ce mélange avec une pression de 40 bar, pour une température de 110°C dans une solution d'acétone, produit des particules submicrométriques sans distinction possible de l'oxydant et de l'explosif (figure IV. 58). L'analyse XPS montre, comme pour les autres mélanges (figure IV. 59), l'absence de DNA en surface de l'échantillon, bien que la DRX (figure IV. 61) et la spectroscopie Raman (figure IV. 66) confirment la présence des deux composés dans le mélange cristallisé par SFE. Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton, permet de confirmer la conservation de la proportion initiale de DNA et CL-20 (figure IV. 62). La spectroscopie Raman

## Chapitre IV.

confocale met en évidence un mélange à l'échelle submicrométrique de ces composés, avec un contact intime entre les particules (figure IV. 60).

Lors de la cristallisation du mélange, comme précédemment en diminuant la pression à 20 bar, la présence de cristaux de CL-20 (particules micrométriques) et de DNA (particules nanostructurées) est observée par MEB (figure IV. 58). Comme pour la cristallisation du mélange par SFE à une pression de 40 bar, la phase  $\alpha$  est identifiée pour le CL-20. L'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (figure IV. 63), présente à 94°C le pic de fusion du DNA, suivi par un large pic exothermique correspondant à la décomposition du dinitroamidure d'ammonium et à la formation de nitrate d'ammonium. A 240°C la décomposition du CL-20 a lieu.

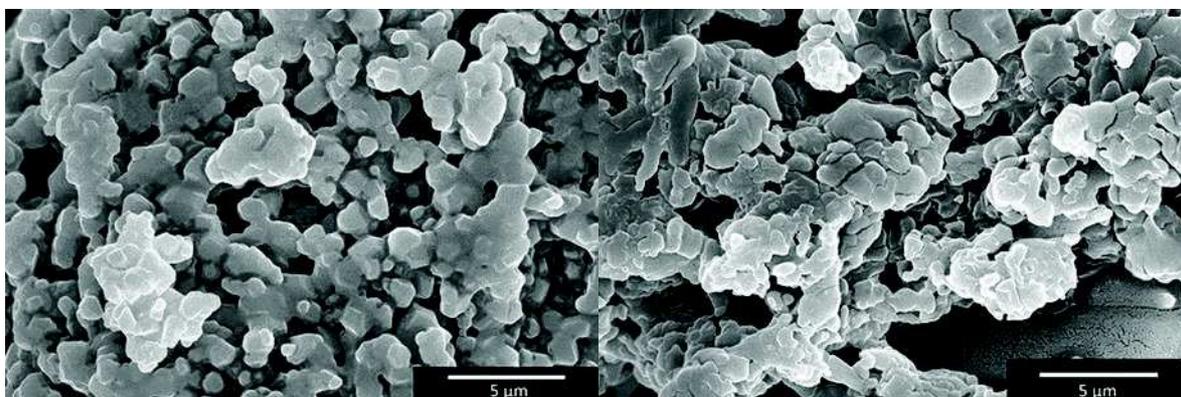


Figure IV. 58 : Images MEB des mélanges DNA/CL-20 cristallisés par SFE en solution d'acétone à 110°C, 40 bar (à gauche) et 20 bar (à droite)

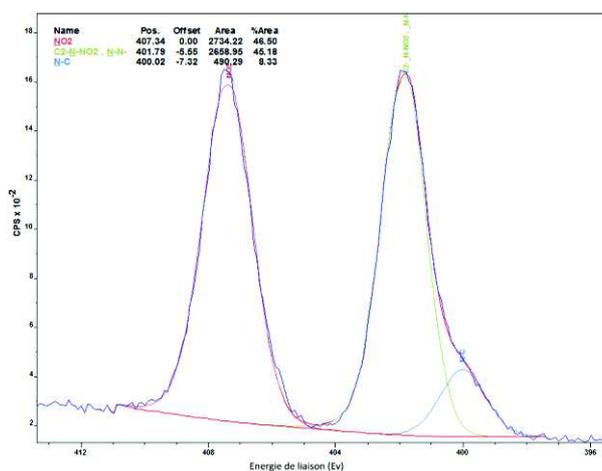


Figure IV. 59 : Spectres XPS suivant l'élément chimique N1s du mélange DNA/CL-20 obtenu par SFE à 40 bar

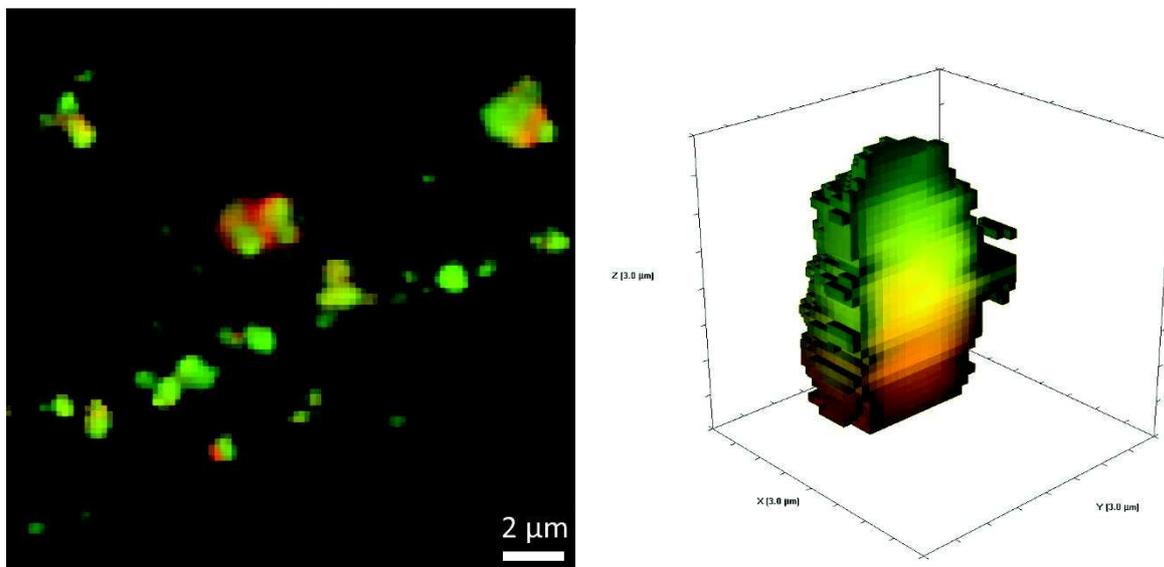


Figure IV. 60 : Cartographie par spectroscopie Raman confocale en champ lointain du mélange DNA/CL-20 obtenu par SFE dans l'acétone, pour une pression de 40 bar (DNA en rouge et CL-20 en vert)

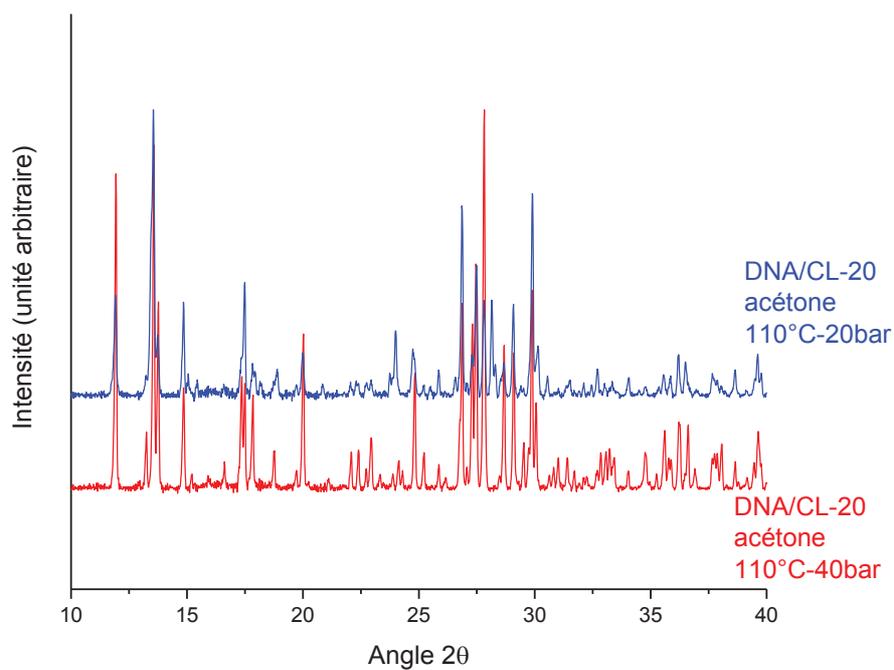


Figure IV. 61 : Diffractogrammes des rayons X du mélange DNA/CL-20 obtenu par SFE en variant la pression

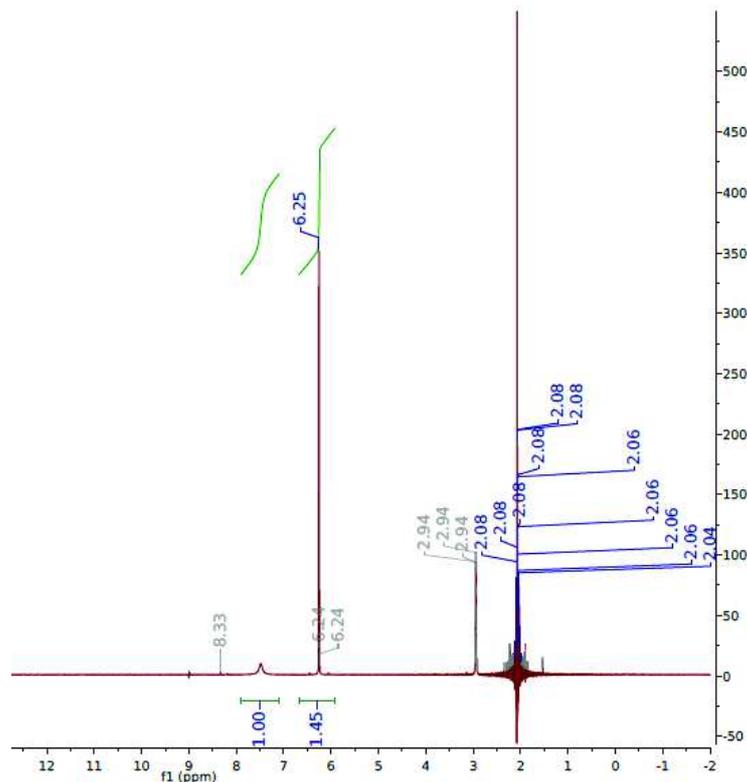


Figure IV. 62 : Spectre RMN du proton du mélange DNA/CL-20 par SFE dans l'acétone à 20 bar

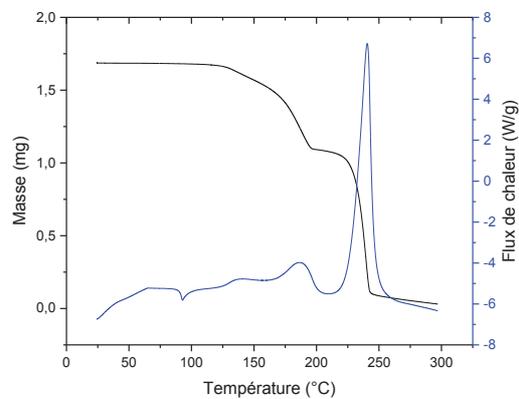


Figure IV. 63 : Thermogramme d'ATG-DSC à balayages des mélanges DNA/CL-20 obtenus par SFE

L'utilisation d'un solvant tel que l'acétate d'éthyle, toujours avec une pression à l'entrée de la buse de 20 bar et une température de chauffe à 110°C, permet de cristalliser un mélange de particules de CL-20 et de dinitroamidure d'ammonium, comme le montre l'image MEB figure IV. 62. La diffraction des rayons X (figure IV. 65) met en évidence la présence de  $\beta$ -CL-20 dans ce mélange, avec une taille de cristallite de 71,5 nm. La spectroscopie Raman réalisée 6 mois après cette cristallisation (figure IV. 66)

montre en revanche la prédominance d' $\alpha$ -CL-20 (phase semi-hydratée) dans le mélange. La présence d'eau, captée par le dinitroamide d'ammonium explique cette évolution du produit.

Dans les mêmes conditions, l'utilisation d'acétate de méthyle, produit également un mélange de CL-20 et de dinitroamide d'ammonium. La microscopie électronique à balayage montre des particules de CL-20 plus grosses et facettées que précédemment (figure IV. 64), mélangé à des agglomérats micrométriques de nanoparticules de DNA. Le CL-20 obtenu sous phase  $\alpha$ , mis en évidence par la DRX (figure IV. 65) et par la spectroscopie Raman (figure IV. 66), est caractérisé par une taille de cristallite de 84,0 nm ( $2\theta = 11,9^\circ$ ).

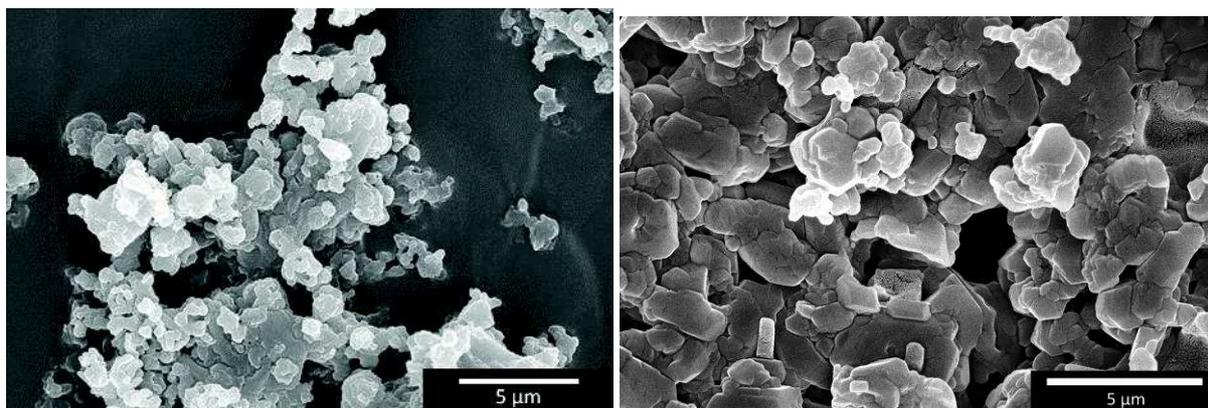


Figure IV. 64 : Images MEB du DNA/CL-20 par SFE dans l'acétate d'éthyle (à gauche) et dans l'acétate de méthyle (à droite), à 110°C et 20 bar

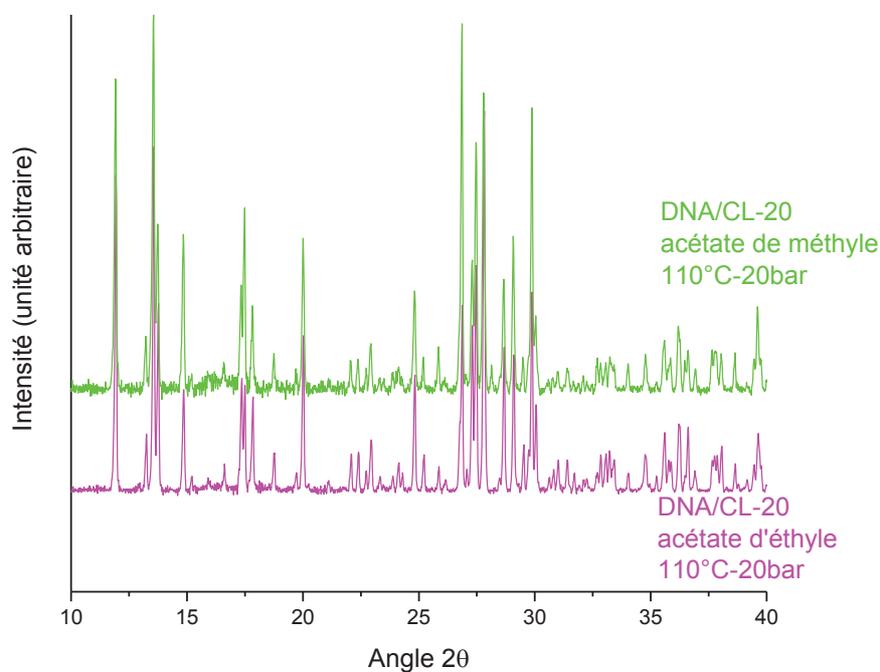


Figure IV. 65 : Diffractogrammes des rayons X des mélanges DNA/CL-20 obtenus par SFE dans l'acétate de méthyle et dans l'acétate d'éthyle

## Chapitre IV.

Tableau IV. 20 : Valeurs des largeurs à mi-hauteur et des tailles de cristallites des mélanges DNA/CL-20 pour  $2\theta = 11,9^\circ$

Echantillon	Largeur à mi-hauteur (°)	Taille de cristallite (nm)
DNA/CL-20- cristallisation lente	0,10305	86,2
DNA/CL-20-acétone 110°C-40bar	0,08989	98, 8
DNA/CL-20- acétone 110°C-20bar	0,12411	71,5
DNA/CL-20- acetate d'éthyle 110°C-20bar	0,14575	60,2
DNA/CL-20- Acetate de méthyle 110°C-20bar	0,1052	84,0

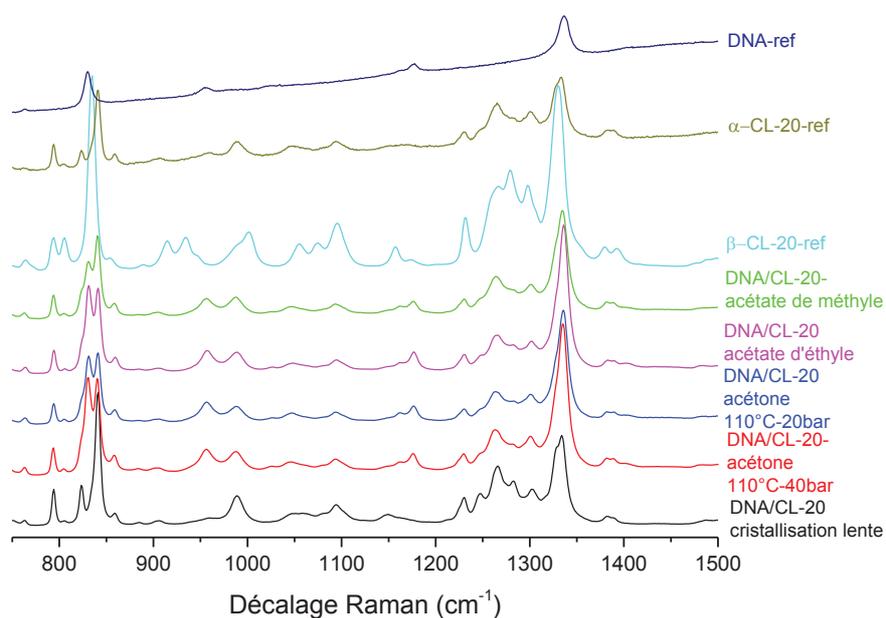


Figure IV. 66 : Spectres Raman des mélanges DNA/CL-20 obtenus par SFE et par cristallisation lente

Une nouvelle fois, la cristallisation d'un mélange d'explosif avec le dinitroamidure d'ammonium a été réalisée avec succès. La baisse de pression lors de la cristallisation par SFE, montre une cristallisation sous forme de particules nanostructurées agglomérées (comme pour sa cristallisation seule, voir

chapitre 3) du DNA dans le mélange (grâce à un temps de séjour plus long). Chaque expérience conduit systématiquement à l'obtention d' $\alpha$ -CL-20, dû à la présence d'eau liée à la forte hygroscopicité du DNA. La nanocristallisation du DNA dans le mélange est également responsable d'une stabilité thermique plus faible, comme déjà identifié sur le composé cristallisé pur, grâce à une meilleure diffusion de la chaleur.

## 2.4. Conclusion

La cristallisation d'explosifs avec du dinitroamidure d'ammonium, pour une balance en oxygène de -1%, prouve qu'il est possible de produire ce type de matériau composite par SFE. Les produits obtenus montrent que pour une pression basse (20 bar), des mélanges de cristaux d'explosifs micrométriques (sub-micrométriques) de HMX avec des nanoparticules de DNA distinctes sont obtenus, tandis que la cristallisation lente produit uniquement des particules grossières. C'est pour cette raison que les mélanges obtenus par cristallisation lente sont thermiquement plus stables. Les caractérisations des échantillons produits avec une pression de 40 bar, montrent que le dinitroamidure d'ammonium forme une matrice liant les particules d'explosifs, car le temps de séjour plus court des gouttes (vitesses axiales plus élevées), favorise la nucléation primaire hétérogène du DNA sur les particules d'explosifs déjà formées. Quelles que soient les conditions de cristallisation, pour un type de mélange, la même phase cristallographique est principalement obtenue, à savoir du  $\alpha$ -RDX, du  $\alpha$ -HMX et du  $\alpha$ -CL-20. Ainsi, le mélange intime d'un oxydant avec un explosif a été entrepris avec succès dans ces trois cas différents. Suite à ces résultats, la réactivité et la sensibilité de ces composés doivent être évaluées afin d'estimer leur intérêt vis-à-vis des explosifs de départ.

## 3. Réactivité des explosifs et de leurs mélanges avec le dinitroamidure d'ammonium cristallisés par évaporation flash de spray

Cette partie traite de l'étude de la sensibilité des échantillons et de leurs réactivités mesurées lors de tests en tube, afin d'évaluer l'évolution des explosifs, en commençant par le RDX, puis le HMX et enfin le CL-20. Les modes opératoires des tests de réactivité sont décrits dans la partie expérimentale de l'annexe section 4. Les tests de détonation sont filmés par caméra rapide, permettant de mesurer les distances parcourues par le front de réaction à intervalles de temps réguliers, pour en déduire les vitesses de détonation, mais aussi les distances de transition de la déflagration à la détonation. La vitesse de détonation correspond à la pente de la droite qui représente la courbe de la distance de

## Chapitre IV.

propagation du front de détonation en fonction du temps. La distance de transition de la déflagration à la détonation est définie par l'intersection des courbes de déflagration et de détonation. Les tests de détonations en tube n'ont pas été réalisés pour les explosifs de départ car leur diamètre critique de détonation est supérieur à 8 mm, ils ne peuvent donc pas détoner dans un tube avec un diamètre interne de 3 mm.

### 3.1. Sensibilités

Les tests de sensibilité montrent que le RDX cristallisé par SFE (tableau IV. 21) a un seuil de sensibilité à l'impact plus bas et un seuil de sensibilité à la décharge électrostatique plus élevé que ceux du RDX micrométrique. On notera que le produit reste insensible à la friction. L'ajout de dinitroamide d'ammonium, pour obtenir une balance en oxygène de -1% permet, aussi bien par cristallisation lente que par SFE, de réduire la sensibilité du RDX à la décharge électrostatique. Il faut noter que dans tous les cas, le produit est insensible à la friction (> 360 N). Le dinitroamide d'ammonium associé au RDX par cristallisation lente est moins sensible à l'impact que le même mélange obtenu par SFE, avec des valeurs identiques à celles du dinitroamide d'ammonium cristallisé pur. Les valeurs élevées de sensibilité à la DES peuvent s'expliquer par la présence d'eau capté par le DNA.

Tableau IV. 21 : Seuils de sensibilité du RDX de départ, cristallisé par SFE et des mélanges avec le dinitroamide d'ammonium obtenus par SFE et par cristallisation lente

NOM	Impact (J)	Friction (N)	DES (mJ)
RDX EURENCO	4,0	>360	199
RDX-acétone-110°C-20bar	<1,6	>360	261
DNA/RDX-acétone-110°C-20bar	1,6	>360	477
DNA/RDX-cristallisation lente	4,5	>360	957
Nano DNA (tableau III. 11)	4,5	>360	996

Ces résultats montrent que les mélanges de dinitroamide d'ammonium et de RDX sont moins sensibles que le RDX pur obtenu dans les mêmes conditions par le procédé d'évaporation flash de spray. La présence d'oxydant permet de réduire la sensibilité de l'explosif, que ce soit par cristallisation lente ou par SFE.

Tableau IV. 22 : Seuils de sensibilités du HMX de départ, cristallisé par SFE, et des mélanges DNA/HMX obtenus par SFE et par cristallisation lente

Nom	Impact (J)	Friction (N)	DES (mJ)
HMX EURENCO	5,0	>360	733
HMX- acétone- 110°C-20bar	3,0	>360	1212
DNA/HMX- acétone-110°C- 20bar	2,1	>360	957
DNA/HMX- cristallisation lente	1,6	128	268
Nano DNA (tableau III. 11)	4,5	>360	996

Les sensibilités du HMX seul ou mélangé avec le dinitroamide d'ammonium sont présentées dans le tableau IV. 22. Le HMX de départ (fourni par EURENCO) est le moins sensible à l'impact avec une valeur mesurée à 5 J. En comparant toutes ces valeurs, le mélange DNA/HMX obtenu par cristallisation lente se présente comme le plus sensible, avec une sensibilité à l'impact de 1,6 J, une sensibilité à la friction de 128 N et un seuil de sensibilité à la décharge électrostatique de 268 mJ. La sensibilité accrue à la friction peut s'expliquer par la taille micrométrique des particules (figure IV. 19) et par la présence de la phase  $\alpha$ -HMX. La cristallisation par SFE de HMX pur et de HMX avec du dinitroamide d'ammonium, augmente la sensibilité à l'impact, tandis que les produits restent insensibles à la friction. En revanche, ces deux produits sont moins sensibles à la décharge électrostatique. Ces valeurs peuvent être attribuées au polymorphisme de l'explosif, c'est-à-dire au  $\gamma$ -HMX.

Les sensibilités du CL-20 (initial et cristallisé par SFE) et des mélanges de DNA/CL-20 obtenus par cristallisation lente ou par évaporation flash de spray, ont été étudiées (tableau IV. 23). De manière générale, le CL-20 est un explosif secondaire sensible. Parmi tous les produits à base de CL-20 étudiés, la sensibilité à l'impact reste importante ; la réaction a lieu pour une énergie de 1,6 J (valeur minimale mesurable par notre appareil).

## Chapitre IV.

Tableau IV. 23 : Seuils de sensibilités du CL-20 initial, cristallisé par SFE et des mélanges avec le dinitroamidure d'ammonium obtenus par SFE et par cristallisation lente

Nom	Impact (J)	Friction (N)	DES (mJ)	Polymorphisme
CL-20 EURENCO	<1,6	128	157	$\epsilon$
CL-20- acétone-110°C- 20bar	<1,6	112	186	$\beta$
DNA/CL-20- acetone- 110°C-20bar	<1,6	96	238	$\alpha$
DNA/CL-20- cristallisation lente	<1,6	72	488	$\alpha$
Nano DNA (tableau III. 11)	4,5	>360	996	$\alpha$

Il est intéressant de noter que le CL-20 de départ a le seuil de sensibilité à la friction le plus élevé et celui à la décharge électrostatique le plus faible. Les sensibilités du CL-20 fourni par EURENCO et celle du produit pur cristallisé par SFE sont relativement proches. Les mélanges de CL-20 et de dinitroamidure d'ammonium sont quant à eux plus sensibles à la friction et moins sensibles à la décharge électrostatique. Les valeurs minimales de la sensibilité à la friction sont données pour le mélange issu d'une cristallisation lente à 72 N, de même que ce mélange possède les valeurs maximales de sensibilité à la décharge électrostatique (488 mJ). La cristallisation lente du DNA/CL-20 donne un produit à la fois sensible à la friction et à l'impact. Les mélanges de CL-20 et de DNA, étant donné la présence de la même phase cristallographique du CL-20, montrent que la réduction de taille de particules avec notamment du nano-DNA permet de réduire la sensibilité à la friction et d'augmenter celle à la décharge électrostatique, ces valeurs sont alors supérieures à celles fixées par l'OTAN.

### 3.2. Vitesses de détonation

Les valeurs des vitesses de détonation sont issues de tests de détonation en tube, sur les produits sous forme de poudres pulvérulentes tels que décrit en annexe section 4.2. Pour chaque produit, trois essais sont réalisés, les valeurs sont données dans le tableau IV. 24. Elles correspondent à la moyenne de ces valeurs tandis que les courbes présentées, correspondent à un essai parmi les trois essais réalisés. Le

phénomène de détonation est caractérisé de manière systématique, d'une part, par la forme en « V » du front de propagation de la réaction, et d'autre part, par la taille millimétrique des débris de tube récupérés après réaction.

Etant donné que le RDX fourni par EURENCO est caractérisé par un diamètre critique de détonation de 8 mm, sa détonation dans un tube de 3 mm n'a pas été testée ici. En revanche, les réactions de détonation du RDX pur et du mélange avec le DNA, cristallisés par SFE, ont bien eu lieu dans un tube de 3 mm de diamètre interne. Les résultats (figure IV. 67) montrent que le RDX cristallisé par SFE, pour une densité de chargement de 8,20% de la DTM et 16,0% de la DTM a une vitesse de détonation (VDD) respectivement de 2742 m.s<sup>-1</sup> et de 3358 m.s<sup>-1</sup>, avec une distance de transition de la déflagration à la détonation de 20,8 mm. Le mélange de RDX avec le DNA cristallisé par SFE (DNA/RDX dans une solution d'acétone avec une température de 110°C et une pression de 20 bar), donne une vitesse moyenne de détonation de 2806 m.s<sup>-1</sup> et de 3359 m.s<sup>-1</sup> pour une densité de chargement respectivement de 26,2% de la DTM et de 37,2% de la DTM. La distance moyenne de transition de la déflagration à la détonation (DTDD) mesurée est de 9,5 mm.

Ainsi, la présence de dinitroamide d'ammonium nanostructuré augmente la densité de chargement bien que les particules de RDX dans le mélange soient plus grosses. Néanmoins cette augmentation de densité ne permet pas d'augmenter la vitesse de détonation comparée à celle de l'explosif pur et ce, malgré une balance en oxygène proche de 0%. Cette observation peut s'expliquer par la présence d'eau dans le mélange captée par le dinitroamide d'ammonium. La distance de transition de la déflagration à la détonation est réduite de moitié par la présence de nano-DNA. Cette valeur est proche de celle du DNA pur cristallisée par SFE (11,5 mm), et présente ainsi un intérêt pour son utilisation dans des détonateurs.

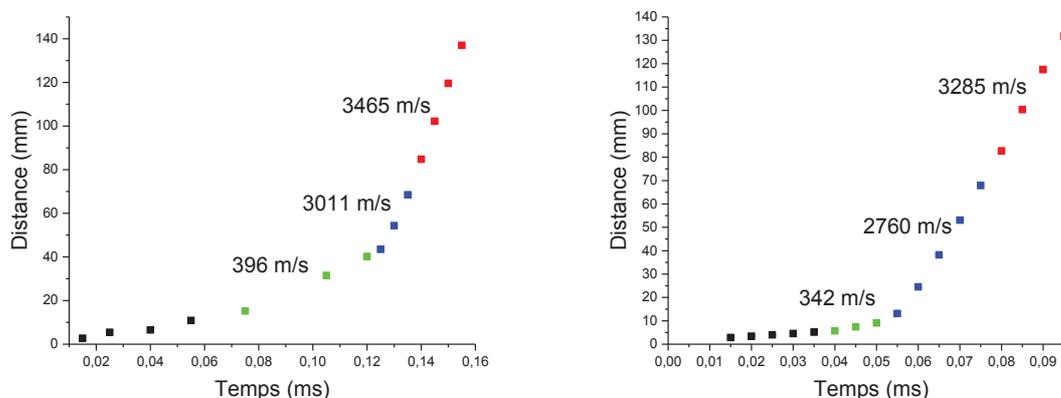


Figure IV. 67 : Distance parcourue par le front de décomposition dans un tube dans du RDX cristallisé par SFE (gauche) et du mélange DNA/RDX (avec un rapport massique de 1/1,25) obtenu de la même manière (droite)

## Chapitre IV.

La réactivité du HMX cristallisé par évaporation flash de spray (HMX cristallisé par SFE en solution d'acétate de méthyle à 110°C et 20 bar) n'a pas pu être analysée, étant donné la non réaction du produit dans ce protocole expérimental. La densité de chargement mesurée est de 5,6% de la DTM pour la partie non tassée et de 9,5% de la DTM pour la partie tassée. Ce matériau ne détone pas du fait d'une densité de chargement trop faible pour entretenir la réaction, soit par le polymorphisme du HMX ( $\gamma$ - $\alpha$ ). En revanche la cristallisation par SFE du mélange avec l'oxydant permet de mesurer une vitesse moyenne de détonation de 3181 m.s<sup>-1</sup> pour une densité de chargement de 17,5% de la DTM en non tassé et une vitesse moyenne de détonation à 3636 m.s<sup>-1</sup> pour un chargement en tassé à 24,5% de la DTM (figure IV. 68). La réactivité du composé est donc meilleure dans ce cas-là que celle de l'explosif recristallisé seul par SFE. La distance moyenne de transition de la déflagration à la détonation a été mesurée à 6,1 mm, donc inférieure à celle du DNA cristallisé pur par SFE. Ces résultats prouvent que le HMX peut détoner en présence de dinitroamidure d'ammonium nanostructuré dans un diamètre de 3 mm, sur une courte distance.

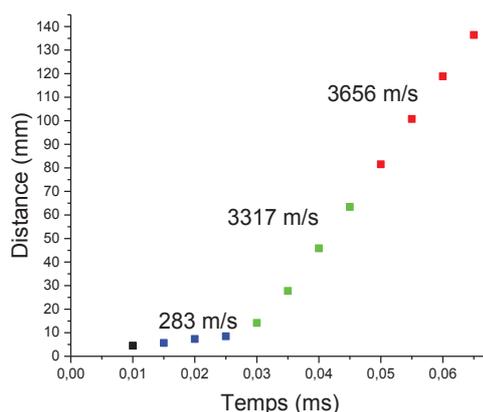


Figure IV. 68 : Distance parcourue par le front de décomposition dans un tube dans du DNA/HMX (avec un rapport massique de 1/1,25) cristallisé par SFE

L'étude de la réactivité a été réalisée pour le CL-20 et le mélange DNA/CL-20 cristallisés par SFE dans les mêmes conditions. La réaction dans le tube de PMMA a lieu dans les deux cas (figure IV. 69), grâce à la taille relativement petite des particules. Pour le CL-20 obtenu par SFE en solution d'acétate de méthyle à 110°C et 20 bar, le chargement s'effectue avec une densité à 14,7% de la DTM et à 8,3% de la DTM, respectivement pour la partie tassée et non tassée. La vitesse moyenne de détonation de la partie tassée est de 3267 m.s<sup>-1</sup> et de 2977 m.s<sup>-1</sup> pour la partie non tassée. Concernant le DNA/CL-20 obtenu dans les mêmes conditions, la densité est mesurée à 29,1% de la DTM pour la partie tassée et

de 19,4% de la DTM pour la partie non-tassée. Les vitesses moyennes de détonation correspondantes sont respectivement de  $3500 \text{ m.s}^{-1}$  et de  $2821 \text{ m.s}^{-1}$ .

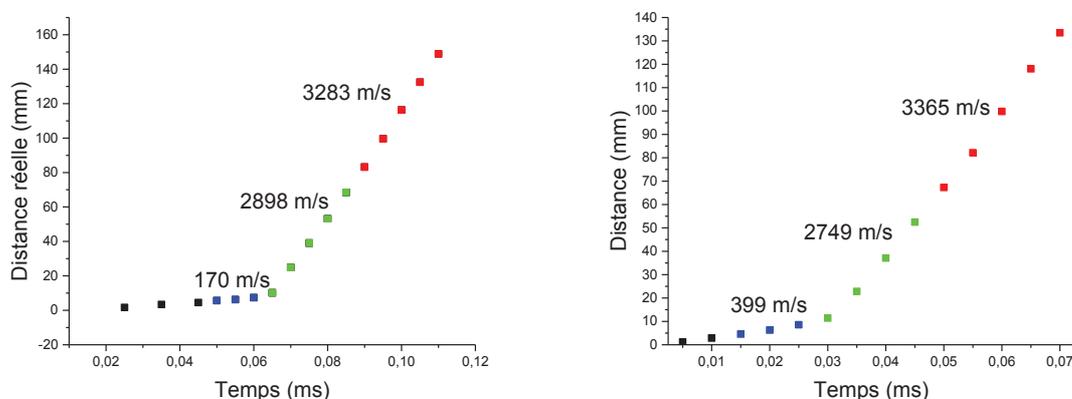


Figure IV. 69 : Distance parcourue par le front de décomposition dans un tube dans du CL-20 cristallisé pur par SFE (gauche) et cristallisé avec le dinitroamide d'ammonium par SFE pour un rapport massique 1/2,45 de DNA/CL-20 (droite)

Malgré des densités de chargement différentes, les vitesses de détonation sont similaires. Au vu de ces résultats, l'ajout de dinitroamide d'ammonium, dans le cas du CL-20 ne semble pas apporter de plus value au produit en matière de vitesse de détonation ou alors son effet est contre-balançé par le polymorphisme du CL-20 ( $\alpha$ -CL-20 dans le mélange). Cette observation est accentuée par la distance moyenne de transition de la déflagration à la détonation de chacun des produits, avec une valeur de 4,3 mm correspondant à l'échantillon de CL-20 et de 6,7 mm pour le mélange DNA/CL-20. Krause *et al.*<sup>20</sup> avaient déterminé expérimentalement que le  $\beta$  et le  $\alpha$ -CL-20 détonent avec une vitesse identique. En partant de cette observation, le résultat peut être expliqué par la taille plus importante des cristaux de CL-20 dans le mélange, contre balancée par la présence de nano-DNA.

Les réactivités du CL-20 cristallisé par SFE et du mélange de DNA/CL-20 ont été étudiées. Contrairement aux autres explosifs, la distance de transition de la déflagration à la détonation du CL-20 est courte (4 mm) et celle-ci augmente avec la présence du dinitroamide d'ammonium dans le mélange. De plus, les vitesses de détonation mesurées sont similaires pour un densité de chargement plus faible dans le cas du CL-20 pur.

## Chapitre IV.

Tableau IV. 24 : Résumé des résultats de réactivité évaluée sur les explosifs cristallisés par SFE et leurs mélanges avec le dinitroamidure d'ammonium

Produit (acétone- 110°C- 20bar)	Etat	DTM	VDD	DTDD	$\Delta VDD$	$\Delta DTDD$
		%	m.s <sup>-1</sup>	M	m.s <sup>-1</sup>	m
HMX	tassé	9,50				
	pulvérulent	5,60				
RDX	tassé	16,00	3358,20	0,0208	124,5	0,013
	pulvérulent	8,20	2742,93			
CL-20	tassé	14,70	3267,93	0,0044	55,2	0,001
	pulvérulent	8,30	2977,37			
DNA	tassé			0,0116	87,4	0,004
	pulvérulent	16,31	1919,70			
DNA/HMX	tassé	24,40	3636,30	0,0061	133,2	0,001
	pulvérulent	17,50	3181,30			
DNA/RDX	tassé	37,20	3359,35	0,0095	72,3	0,025
	pulvérulent	26,50	2806,10			
DNA/CL-20	tassé	29,10	3500,70	0,0067	135,7	0,004
	pulvérulent	19,40	2821,17			

### 3.3. Conclusion

La réactivité des explosifs et de leurs mélanges avec le dinitroamidure d'ammonium pour une balance en oxygène fixée à -1% a été étudiée. Les résultats de sensibilité, lorsqu'on les compare, sont très mitigés. Bien que pour le RDX, la nanocristallisation avec le DNA désensibilise l'explosif à la fois à l'impact et à la décharge électrostatique, concernant les deux autres mélanges soit l'effet inverse est observé (HMX et DNA/HMX), soit une sensibilité (à la DES) est réduite tandis qu'une autre augmente (friction) (CL-20 et DNA/CL-20).

Le résultat le plus remarquable est obtenu avec le mélange DNA/HMX pour lequel la réaction de détonation se produit (tableau IV. 27), alors que l'explosif seul cristallisé dans les mêmes conditions

par SFE ne réagit pas. De plus, la vitesse mesurée est la plus grande mesurée dans cette étude. Par rapport aux explosifs purs, cette valeur se justifie par la densité de chargement qui est plus élevée pour le mélange, en revanche, elle est plus faible que pour les deux autres mélanges à base de RDX et de CL-20. De plus, la distance de transition de la déflagration à la détonation du DNA/HMX est la plus faible après celle du CL-20. Pour les deux autres mélanges, bien que la présence de nano-DNA permette d'augmenter la densité de chargement, les vitesses de détonation sont en revanche très proches, comme pour le DNA/CL-20, voire plus faible que celle de l'explosif cristallisé seul, comme pour le DNA/RDX. Néanmoins, dans ce dernier cas, la distance de transition de la déflagration à la détonation est deux fois plus courte.

## Conclusion

Dans ce chapitre, la cristallisation par évaporation flash de spray a été entreprise pour les trois explosifs secondaires couramment utilisés dans l'industrie : le RDX, le HMX et le CL-20. Les résultats montrent une réduction de taille importante, à l'échelle submicrométrique, dans chacun des cas. Concernant la cristallisation de HMX et de CL-20, les formes cristallographiques du composé de départ ne sont pas conservées, contrairement au cas du RDX. Par évaporation flash de spray, le HMX est stabilisé sous sa phase  $\alpha$  et le CL-20 est obtenu sous sa forme  $\beta$ . Il faut noter également que par ce procédé, en solution d'acétone pour le RDX et en solution d'acétate de méthyle pour le HMX et le CL-20, avec une température de la buse à 110°C et une pression de 20 bar, les conditions d'évaporation flash conduisent à une cristallisation homogène. De plus, la taille des particules obtenues est plus petite que lors de la cristallisation par SFE dans l'acétone avec une température de la buse de 160°C et une pression dans la chambre de 40 bar. Les résultats obtenus, montrent que la pression et le solvant sont les paramètres qui influencent le plus la taille et la morphologie des particules obtenues. Concernant le RDX, une pression plus basse permet de mieux chauffer la solution tout en augmentant le temps de séjour, favorisant une cinétique élevée de nucléation et donc la formation de particules plus petites. De même, un solvant avec une solubilité plus faible et un taux d'évaporation plus élevé améliore également la nucléation via une sursaturation plus importante. L'ajout d'un anti-solvant (avec une température d'évaporation plus élevée) va diminuer la distribution de taille de particule par augmentation de la sursaturation.

Par la suite, les mélanges de dinitroamidure d'ammonium avec des explosifs (RDX, HMX et CL-20) ont été réalisés à la fois par le procédé d'évaporation flash de spray, mais aussi par cristallisation lente. De manière générale, la cristallisation par évaporation flash de spray de mélanges d'explosifs avec le dinitroamidure d'ammonium, avec une pression de 20 bar, produit un oxydant nanométrique au milieu de particules d'explosifs de tailles micrométriques. Contrairement à la cristallisation lente, une

## Chapitre IV.

interaction plus importante est observée entre le dinitroamide d'ammonium et les explosifs obtenus par SFE conduisant à une stabilité thermique plus faible et donc une réactivité plus élevée. Il faut cependant noter l'obtention de la phase semi-hydratée du CL-20 dans le mélange et la stabilisation cristallographique du HMX sous sa forme  $\alpha$ . Des matériaux composites avec une balance en oxygène de -1% ont ainsi été cristallisés.

Les sensibilités de l'explosif de départ ont été comparées à celles de l'explosif cristallisé pur par SFE, ainsi qu'aux sensibilités des mélanges avec le dinitroamide d'ammonium obtenus par cristallisation lente et par SFE. Les valeurs mesurées montrent que le dinitroamide d'ammonium peut influencer les sensibilités à l'impact, à la friction et à la décharge électrostatique. La présence d'oxydant nanocristallisé ou micrométrique joue un rôle important également. La cristallisation du mélange de DNA/RDX est un bon exemple ; comparé au RDX cristallisé seul, le mélange obtenu par le même procédé permet d'augmenter le seuil de sensibilité à l'impact, tout en restant en dessous du seuil fixé par l'OTAN. Ce mélange DNA/RDX obtenu par cristallisation lente, présente une flegmatisation importante du produit. La présence d'eau, due à l'hygroscopicité plus importante du dinitroamide d'ammonium microscopique, peut expliquer ce résultat. Néanmoins, l'intérêt des matériaux composites par rapport aux explosifs de départ est nuancé par le changement éventuel de phase cristallographique de ce dernier.

Les réactivités des explosifs ainsi que celles des mélanges avec le dinitroamide d'ammonium obtenus par SFE ont été étudiées. Pour le RDX, la distance de transition de la déflagration à la détonation est diminuée par l'ajout de dinitroamide d'ammonium. Il est intéressant de noter dans le cas du HMX, que la cristallisation avec le dinitroamide d'ammonium permet de faire détoner le HMX dans un diamètre de charge de 3 mm alors qu'il ne détone pas lorsqu'il est seul. En revanche, pour le CL-20, la cristallisation par SFE avec ajout de DNA, hormis une flegmatisation à la décharge électrostatique, ne permet pas d'améliorer la réactivité de l'explosif. En effet, la distance de transition de la déflagration à la détonation est plus petite avec le CL-20 pur et la vitesse de détonation, pour une même densité de chargement, est plus élevée. Ces résultats tendent à montrer que l'ajustement de la balance en oxygène d'un explosif, par l'ajout d'un oxydant lors de la cristallisation, peut améliorer les propriétés de l'explosif. La cristallisation du mélange DNA/HMX par SFE est très prometteuse, car pour une densité de chargement moindre que celles des mélanges DNA/RDX et DNA/CL-20, il possède la vitesse de détonation la plus élevée, certainement dépendante d'une meilleure interaction entre les deux composés, mais aussi d'un polymorphisme plus favorable.

En termes de perspectives, il serait intéressant de compléter cette étude de réactivité avec des chargements de densités différentes. Price *et al.*<sup>21</sup> ont montré que la vitesse de détonation des

explosifs est proportionnelle à la densité du composé et que le diamètre de la charge influence sur la valeur de cette vitesse de détonation. De cette manière, en extrapolant les courbes de vitesse de détonation en fonction de la densité, il serait possible de déterminer si pour une même densité, les mélanges à base d'explosifs possèdent une vitesse de détonation plus élevée que celle des explosifs purs. Cette étude est envisageable en raison de la balance en oxygène de -1% pour les mélanges, considérant ainsi que le matériau se comporte comme un explosif et non comme un oxydant.

## Chapitre IV.

Tableau IV. 25 : Résumé des résultats de cristallisation d'explosifs purs et de mélanges avec le DNA par SFE

Nom	Taille de particule de l'explosif	Phase cristallographique	Morphologie des cristaux	Sensibilité à l'impact (J)	Sensibilité à la friction (N)	Sensibilité à la décharge électrostatique (mJ)	Vitesse de détonation (m.s <sup>-1</sup> )	Densité de chargement (%TMD)	DTDD (mm)
RDX-acétone-110°C-20bar	Sub-micro	$\alpha$	sphérique	<1,6	>360	261	2742,93 3358,2	26,5 37,2	20,8
DNA/RDX-acétone-110°C-20bar	Micro	$\alpha$	sphérique, ellipsoïdale	1,6	>360	477	2806,1 3359,35	8,1 16	9,5
HMX- acétone-110°C-20bar	Sub-micro	$\gamma+\alpha+\beta$	sphérique	3,0	>360	1212			
DNA/HMX-acétone-110°C-20bar	Sub-micro	$\alpha$	aciculaire	2,1	>360	957	2977,37 3636,3	17,5 24,5	6,1
CL-20- acétone-110°C-20bar	Sub-micro	$\beta$	sphérique	<1,6	112	182	3075 3267,93	7,6 15,9	4,3
DNA/CL-20-acétone-110°C-20bar	micro	$\alpha$	facetté	<1,6	96	238	2821,17 3500,7	19,4 29,1	6,7

## Références

- (1) Meyer, R.; Köhler, J.; Homburg, A. *Explosives*, 6th edition.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- (2) Lee, J.-S.; Hsu, C.-K.; Chang, C.-L. A Study on the Thermal Decomposition Behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX. *Mater. Charact. Therm. Anal. Calorim. Collect. Pap. Sched. 28th North Am. Therm. Anal. Soc. Conf. Orlando FL 4-6 Oct. 2000* **2002**, 392–393, 173–176.
- (3) Sitzmann, M. E.; Foti, S.; Misener, C. C. *Solubilities of High Explosives: Removal of High Explosive Fillers from Munitions by Chemical Dissolution*; DTIC Document, 1973.
- (4) Pouretedal, H. R.; Damiri, S.; Shahsavan, A. Modification of RDX and HMX Crystals in Procedure of Solvent/Anti-Solvent by Statistical Methods of Taguchi Analysis Design and MLR Technique. *Def. Technol.* **2018**, 14 (1), 59–63.
- (5) Choi, C. S.; Prince, E. The Crystal Structure of Cyclotrimethylenetrinitramine. *Acta Crystallogr. B* **1972**, 28 (9), 2857–2862.
- (6) Risse, B. Continuous Crystallization of Ultra-Fine Energetic Particles by the Flash-Evaporation Process, Université de Lorraine, 2012.
- (7) Gao, C.; Zhang, X.; Zhang, C.; Sui, Z.; Hou, M.; Dai, R.; Wang, Z.; Zheng, X.; Zhang, Z. Effect of Pressure Gradient and New Phases for 1,3,5-Trinitrohexahydro-s-Triazine (RDX) under High Pressures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20 (21), 14374–14383.
- (8) Long, G. T.; Vyazovkin, S.; Brems, B. A.; Wight, C. A. Competitive Vaporization and Decomposition of Liquid RDX. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (11), 2570–2574.
- (9) Singh, A.; Sharma, T. C.; Kumar, M.; Narang, J. K.; Kishore, P.; Srivastava, A. Thermal Decomposition and Kinetics of Plastic Bonded Explosives Based on Mixture of HMX and TATB with Polymer Matrices. *Def. Technol.* **2017**, 13 (1), 22–32.
- (10) Cady, H. H.; Smith, L. C.; Los Alamos Scientific Laboratory.; U.S. Atomic Energy Commission. *Studies on the Polymorphs of HMX*; Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California: Los Alamos, N.M., 1962.
- (11) Goetz, F.; Brill, T. B. Laser Raman Spectra of .Alpha.-, .Beta.-, .Gamma.-, and .Delta.-Octahydro-1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazocine and Their Temperature Dependence. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83 (3), 340–346.
- (12) Pichot, V.; Seve, A.; Berthe, J.; Schnell, F.; Spitzer, D. Study of the Elaboration of HMX and HMX Composites by the Spray Flash Evaporation Process. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2017**, 42 (12), 1418–1423.
- (13) Chen, J.; He, S.; Huang, B.; Wu, P.; Qiao, Z.; Wang, J.; Zhang, L.; Yang, G.; Huang, H. Enhanced Thermal Decomposition Properties of CL-20 through Space-Confining in Three-Dimensional Hierarchically Ordered Porous Carbon. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (12), 10684–10691.
- (14) Von Holtz, E.; Ornellas, D.; Foltz, M. F.; Clarkson, J. E. The Solubility of  $\epsilon$ -CL-20 in Selected Materials. *Propellants Explos. Pyrotech.* **1994**, 19 (4), 206–212.
- (15) Bolotina, N. B.; Hardie, M. J.; Speer Jr, R. L.; Pinkerton, A. A. Energetic Materials: Variable-Temperature Crystal Structures of  $\gamma$ - and  $\epsilon$ -HNIW Polymorphs. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37 (5), 808–814.

## Chapitre IV.

- (16) Goede, P.; Latypov, N. V.; Östmark, H. Fourier Transform Raman Spectroscopy of the Four Crystallographic Phases of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\epsilon$  2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-Hexaazatetracyclo[5.5.0.0.05,9.03,11]Dodecane (HNIW, CL-20). *Propellants Explos. Pyrotech.* **2004**, *29* (4), 205–208.
- (17) Nielsen, A. T.; Chafin, A. P.; Christian, S. L.; Moore, D. W.; Nadler, M. P.; Nissan, R. A.; Vanderah, D. J.; Gilardi, R. D.; George, C. F.; Flippen-Anderson, J. L. Synthesis of Polyazapolycyclic Caged Polynitramines. *Tetrahedron* **1998**, *54* (39), 11793–11812.
- (18) Urbelis, J. H.; Young, V. G.; Swift, J. A. Using Solvent Effects to Guide the Design of a CL-20 Cocrystal. *CrystEngComm* **2015**, *17* (7), 1564–1568.
- (19) Dreger, Z. A.; Gupta, Y. M. High Pressure Raman Spectroscopy of Single Crystals of Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazine (RDX). *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (15), 3893–3903.
- (20) Krause, H. H. New Energetic Materials. In *Energetic Materials*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005; pp 1–25.
- (21) Price, D. The Detonation Velocity-Loading Density Relation for Selected Explosives and Mixtures of Explosives. *J. Energ. Mater.* **1983**, *1* (1), 55–82.

---

---

## Conclusion générale

---

---

Les matériaux énergétiques ont un rôle important dans notre société, grâce à l'énergie considérable qu'ils libèrent que ce soit sous forme de chaleur, de gaz ou d'onde de choc. Ils permettent de quitter l'attraction terrestre, de briser la roche ou d'éjecter un pilote de son avion avant le crash. Pouvoir augmenter cette énergie signifie dépasser les limites actuelles, et permettrait par exemple d'emmener plus de satellites en orbite avec un même lancement de fusée, augmentant ainsi la rentabilité ou encore de produire le même effet (de détonation, de poussée,...) avec une quantité de matière plus faible. Pour cette raison, de nombreuses recherches tentent d'augmenter les performances énergétiques de ces matériaux, signifiant également qu'en cas de réaction involontaire, le danger est plus important. Il est donc primordial de contrôler la sensibilité du matériau énergétique afin de limiter la probabilité qu'un tel phénomène se produise, et ainsi pouvoir s'adapter lors de sa manipulation et de son stockage.

L'explosif secondaire est un des composés pouvant libérer une quantité d'énergie très élevée, d'où son utilisation dans les compositions pyrotechniques de poudres propulsives mais également dans les charges explosives. Il existe différentes voies visant à améliorer les performances énergétiques de ces composés. Une des plus importantes est la réduction de taille des particules, qui permet généralement de diminuer la sensibilité du matériau par la réduction des points chauds et des défauts cristallins, mais également d'améliorer la réactivité grâce à une plus grande surface spécifique. Etant donné le grand intérêt de cet axe d'amélioration des explosifs, de nombreux procédés ont été développés aussi bien par voie sèche que par voie humide, proposant une approche *bottom-up* ou *top-down*. Chacun de ces procédés possède des avantages et des inconvénients. L'un d'entre eux, l'évaporation flash de spray (SFE), se démarque par sa capacité à produire des nanomatériaux, en plus de présenter une grande diversité de composés cristallisables. En outre, elle permet la cristallisation de matériaux composites ou de co-cristaux, ce qui constitue également des axes importants dans l'amélioration des performances des explosifs. Bien qu'il existe des matériaux composites d'explosifs secondaires avec des polymères ou des composés carbonés, seuls les matériaux composites avec un autre explosif secondaire ou avec un oxyde métallique ont déjà été réalisés par SFE. Dans la recherche bibliographique, plusieurs études montrent l'importance de la balance en oxygène sur la sensibilité mais aussi sur l'énergie libérée par l'explosif. Une balance en oxygène autour de 0% semble augmenter

## Conclusion générale

les performances énergétiques, telles que la vitesse de détonation, l'énergie libérée et la chaleur de décomposition. Au lieu de synthétiser une nouvelle molécule avec une balance en oxygène nulle, le travail effectué ici consiste à cristalliser un matériau composite avec des explosifs secondaires (communément utilisés) et un oxydant, par un procédé d'évaporation flash de spray afin d'obtenir une composition énergétique avec une balance en oxygène quasi nulle et contrôlée à l'échelle locale.

Il a été montré, dans une première partie, que la cristallisation est un phénomène complexe, qui se décompose en deux étapes ; la nucléation et la croissance dont la force motrice principale est la sursaturation. Le contrôle de la cristallisation est important car il régit la taille des particules et le polymorphisme obtenus. Pour une sursaturation élevée, la nucléation est importante avec une croissance faible favorisant l'obtention de particules fines. Dans ce cas-là, la règle de phase d'Ostwald stipule que l'on obtient préférentiellement une phase métastable qui peut recristalliser en une phase thermodynamiquement plus stable. Dans un procédé de cristallisation rapide comme le SFE, il est fort probable d'obtenir une phase métastable. Une étude thermodynamique de différents solvants avec un logiciel de simulation a montré que tous les solvants ne sont pas adaptés pour le procédé d'évaporation flash de spray, pour certains le taux d'évaporation, dans les conditions expérimentales, étant trop faible. Ces solvants ne vont pas s'évaporer totalement pouvant induire une condensation sur les parois de la chambre d'expansion et diminuer la qualité du vide. L'analyse d'anémogramme par phase Doppler a mis en évidence qu'une augmentation de la température induit un jet de pulvérisation plus large avec des turbulences accrues suite à l'expansion et l'éclatement des gouttes de solvant, liées à des vitesses axiales et radiales plus élevées, bien que le diamètre de ces gouttes soit initialement plus faible. Un changement de pression à l'entrée de la buse ne modifie pas significativement la taille des gouttes, mais en revanche diminue la vitesse axiale étant donné le débit plus faible. Cette étude a montré également la corrélation entre la taille et les vitesses de gouttes dans le spray de pulvérisation ainsi qu'une cohérence avec les simulations thermodynamiques sur les solvants dans ces conditions expérimentales. Un taux d'évaporation élevée, comme pour l'acétate de méthyle, est lié à une taille de goutte plus faible (4  $\mu\text{m}$  maximum) avec des vitesses axiale et transversale importantes (100  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), assimilées à un cône large de pulvérisation. Le type de pompe influence également les propriétés du jet de pulvérisation. Une pompe double étage, par un vide initial plus bas, va diminuer la taille des gouttes dans le spray, tandis que le débit d'aspiration va conditionner les vitesses de ces gouttes ; les vitesses sont plus importantes avec une pompe de débit plus élevé. Ces résultats montrent qu'il est possible suivant le solvant, avec une pression et une température relativement basses (20 bar et 110°C) vis-à-vis des conditions opératoires utilisées jusqu'à présent, de rester dans les conditions d'évaporation flash. Mais des études complémentaires doivent être menées afin de cartographier de manière systématique le spray dans sa globalité jusqu'à l'évaporation totale.

Les influences de l'orifice de la buse, de gammes de pression et température plus larges doivent également être étudiées.

Ces paramètres sont intéressants pour envisager la cristallisation du dinitroamidure d'ammonium sans le dénaturer, car cet oxydant très prometteur pour remplacer l'ammonium perchlorate dans les années à venir, a une température de décomposition relativement basse de 125°C. Les solvants choisis pour cette étude étaient l'acétate de méthyle et l'acétate d'éthyle, dont le taux d'évaporation est élevé dans ces conditions, avec une solubilisation suffisante du DNA pour cette étude (jusqu'à 7 g/100 g de solvant pour l'acétate de méthyle). Tandis que les premiers tests avec une pression dans la chambre à 40 bar ne permettaient pas de cristalliser le composé, les résultats ont été concluants pour une pression de 20 bar. En effet le dinitroamidure d'ammonium obtenu dans ces conditions est nanostructuré, avec un facteur de forme réduit. Ces résultats montrent la capacité du procédé d'évaporation flash de spray de cristalliser un sel inorganique. Les différentes caractérisations ont confirmé la pureté du produit obtenu. Par ailleurs, cette nanostructuration semble améliorer l'hygroscopicité du composé, ainsi que sa sensibilité à l'impact le rendant plus sûr à la manipulation. Les tests de détonation en tube ont montré une meilleure détonabilité du produit, avec une détonation ( $2 \text{ km.s}^{-1}$ ) obtenue pour un diamètre de charge de 3 mm de diamètre, pour une distance de transition de la déflagration à la détonation de 11 mm, alors que le produit de départ ne détone pas dans ces conditions expérimentales. Il serait intéressant d'effectuer ces tests de réactivité pour des diamètres de charge et des densités de chargement différents, afin de déterminer leur influence sur la vitesse de détonation.

Les travaux ont été menés sur la cristallisation d'explosifs purs afin d'évaluer l'influence des différents paramètres sur le produit final. Les résultats confirment la cristallisation flash du RDX pour une pression dans le réservoir de 20 bar et une température de la buse de 110°C. De plus, ces conditions permettent d'obtenir un diamètre moyen des particules plus petit. D'autre part, le cas du HMX, souligne la cristallisation de la phase métastable en premier, en accord avec la loi d'Ostwald. Cette phase métastable recristallise ensuite progressivement (après plusieurs mois) en une phase plus stable. Les résultats ont également montré l'influence du solvant sur le polymorphisme du cristal avec le cas du CL-20.

Par la suite, le mélange de ces explosifs avec le dinitroamidure d'ammonium a été entrepris par cristallisation dans une même solution par évaporation flash de spray. La variation de pression influence la cristallisation. En effet, une pression plus basse (20 bar) a permis de cristalliser du nano DNA au milieu des particules micrométriques d'explosif, alors que pour une pression plus élevée (40 bar), on ne peut pas distinguer les particules de DNA dans le produit sur les images MEB, bien que les

## Conclusion générale

analyses cristallographiques confirment sa présence. La spectroscopie Raman confocale en champ lointain met en évidence des particules d'explosifs liés par une matrice d'oxydant. Tous les mélanges ont été réalisés avec succès, seul le RDX garde son polymorphisme de départ. Pour le HMX et le CL-20 la phase  $\alpha$  a été obtenue.

Les seuils de sensibilité ont été déterminés pour chacun de ces mélanges. Dans le cas du mélange RDX/DNA (avec conservation des polymorphismes), les seuils de sensibilité à l'impact et à la décharge électrostatiques sont augmentés, tandis qu'il reste insensible à la friction, comparé au RDX EURENCO et au RDX cristallisé par SFE dans les mêmes conditions. Concernant le mélange HMX/DNA par SFE, il faut noter principalement une augmentation de la sensibilité à l'impact qui augmente vis-à-vis de celle du produit HMX EURENCO et de celle de HMX cristallisé seul par SFE, alors que pour le mélange CL-20/DNA, la sensibilité à l'impact reste inférieure à 1,6 J, pour un seuil de sensibilité à la DES qui augmente.

Le mélange intime de HMX et DNA permet au HMX de détoner dans un diamètre de 3 mm contrairement au HMX cristallisé pur par SFE dans les mêmes conditions, grâce à une densité de chargement plus élevée. Les mélanges du DNA avec RDX détonnent également dans ces conditions, avec une distance de la déflagration à la détonation diminuée par rapport au RDX cristallisé seul. En revanche la présence de nano-DNA mélangé au CL-20 submicrométrique n'améliore pas les propriétés réactives de celui-ci, probablement dû à la présence de la forme hydratée du CL-20 qui est moins énergétique.

Pour résumer, la cristallisation du dinitroamide d'ammonium a été réalisée pour la première fois avec succès par le procédé d'évaporation flash de spray en ajustant les paramètres. Le DNA ainsi obtenu est nanostructuré, avec un facteur de forme et une réactivité améliorés vis-à-vis du composé de départ. Cette étape a servi de référence pour la cristallisation des mélanges avec les explosifs secondaires pour une balance en oxygène de -1%. Parmi les résultats obtenus le mélange DNA/HMX montre une réactivité accrue par rapport au HMX cristallisé pur pour une sensibilité qui reste au-dessus des seuils fixés par l'OTAN, malgré l'obtention de la phase hydratée qui est moins énergétique que la phase  $\beta$ . Ce mélange présente un intérêt pour la composition de nouveaux détonateurs (distance de transition de la déflagration à la détonation plus courte). Cependant, une étude plus approfondie doit être menée sur l'évolution de la vitesse de détonation en fonction de la densité de chargement du produit et des diamètres de chargement. Cette nouvelle approche d'amélioration des explosifs est donc concluante ; il est possible d'améliorer les propriétés (sensibilité, réactivité) des explosifs par l'ajout d'oxydant, afin de créer un composite avec une balance en oxygène ajustée, bien que suivant l'explosif le résultat fluctue. Aussi, pour approfondir cette étude, il serait intéressant de varier la

balance en oxygène des mélanges, allant jusqu'à obtenir une BO positive. Jusqu'à présent seul un mélange physique est obtenu par SFE. Il serait intéressant de réussir à co-cristalliser ces produits voire même obtenir des structures cœur-coquilles (avec l'oxydant au cœur), ce qui permettrait d'une part de diminuer l'hygroscopicité de l'oxydant, mais également d'accroître la disponibilité de l'oxygène dans le mélange.

---

---

# Annexe

---

---

## 1. Matériaux

Le dinitroamidure d'ammonium est fourni par EURENCO Bofors. Il est composé de cristaux blancs-jaunâtre. Les tests de conformité donnent une pureté de 100%, sans trace d'humidité, avec une température de fusion de 94°C. L'acétate d'éthyle est fourni par Carl Roth GmbH, de même que l'acétate de méthyle, avec des puretés, respectivement, supérieure à 99,5% et supérieure ou égale à 99%. Deux types d'acétone sont utilisés : le premier avec une pureté de 99,5% fourni par Höfer Chemie GmbH est utilisé pour les étapes de chauffage et de refroidissement du SFE, et le deuxième, pour les travaux de cristallisation par SFE, de qualité HPLC (*High Pressure Liquid Chromatography*), est fourni par Carl Roth GmbH. Le méthanol est également fourni par Carl Roth GmbH avec une pureté supérieure ou égale à 99%. La silice utilisée est du type CAB-O-SIL M5, une silice fumée non traitée fournie par Acros Organics. Ce composé amorphe a une surface spécifique élevée de 200 m<sup>2</sup>/g, avec des tailles de particules de 28 nm, formant des chaînes d'une longueur comprise entre 0,2 et 0,3 microns. Tous les explosifs (RDX, HMX et CL-20) sont fournis par EURENCO, et sont de taille de particule micrométrique.

Lors de leur stockage, les produits énergétiques sont humidifiés afin de limiter les risques de réaction involontaire. Ils sont donc séchés à l'étuve (quelques grammes) avant d'être utilisés. Des études préliminaires ont été menées afin de déterminer la durée nécessaire pour que la masse des échantillons soit stable (plus de trace d'humidité). De ces expériences préliminaires ressort que trois heures de séchage à l'étuve à 60°C suffisent pour déshydrater l'échantillon. Pour garantir un séchage optimal, un traitement à 70°C pendant 4h a été systématiquement appliqué lors de l'utilisation de chaque nouveau lot.

## 2. Caractérisation de la taille et de la morphologie

### 2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

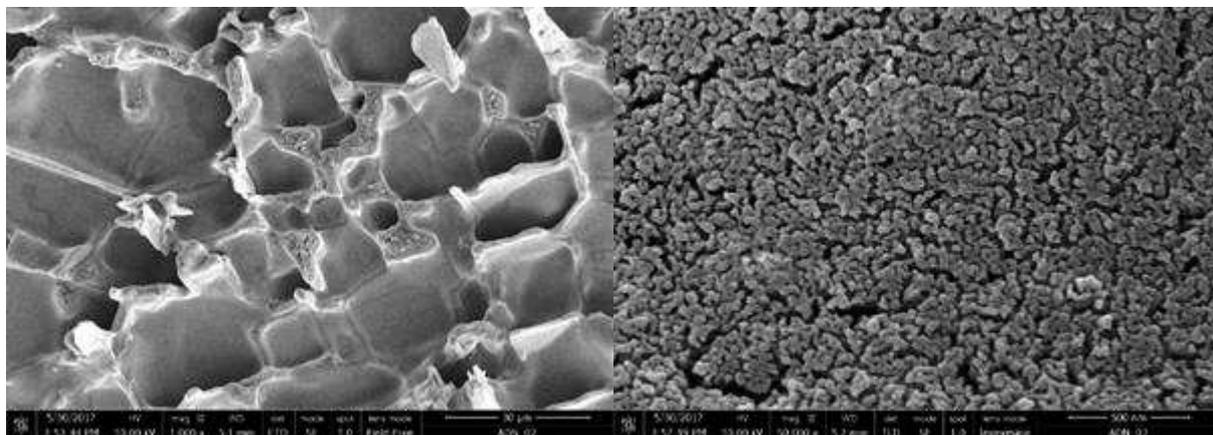


Figure 1 : Images de microscopie électronique à balayage avec un grossissement x1000 (gauche) et x50000 (droite) sur une même position d'un échantillon de dinitroamidure d'ammonium recristallisé par SFE

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'obtenir des images en haute résolution de la topographie d'échantillons. Il est ainsi possible d'observer la forme, la surface et la taille des particules avec des échelles variant de quelques microns jusqu'à quelques nanomètres (figure 1). Des électrons issus d'une source sont accélérés puis focalisés par des lentilles électroniques sur la surface de l'échantillon. Suite au balayage du faisceau électronique, la surface de l'échantillon émet des électrons secondaires de faible énergie qui vont servir à former l'image. En règle générale, les échantillons doivent supporter le vide ( $<10^{-5}$  mbar). Dans le cas contraire, il existe des microscopes électroniques à balayage dits « environnementaux » où une pression plus élevée, peut être contrôlée. De cette façon, il est possible d'étudier des échantillons humides ou gras. Il est également important que l'échantillon puisse évacuer les charges électriques superficielles et puisse dissiper l'échauffement provoqué par le faisceau électronique. L'échantillon doit donc être préparé avec minutie en éliminant les traces d'eau ou de gras. Il est ensuite déposé sur un support de MEB, une platine mécaniquement et thermiquement stable, puis recouvert d'une fine couche d'or (10 nm) par pulvérisation cathodique. De cette façon, il est possible d'imager l'échantillon à des échelles très petites (de l'ordre du nanomètre). Cependant, malgré toutes ces précautions, la sensibilité des échantillons à la chaleur est souvent le facteur limitant en termes de grossissement. En effet, le faisceau d'électrons chauffe la surface de l'échantillon et provoque des changements de morphologie correspondant à sa fusion partielle ou à une recristallisation locale. Ces phénomènes pouvant induire du dégazage, et donc polluer le microscope, sont à éviter. Le MEB utilisé au sein de l'Institut franco-allemand de Saint-Louis

## Annexe

est un Nova NanoSEM 450 de la marque FEI, équipé d'un canon thermoélectronique à émission de champ, permettant d'améliorer sa résolution. La tension d'accélération maximale du système est de 20 kV et le grossissement maximal exploitable est de 300 000 fois. Il est également possible d'effectuer une caractérisation chimique d'un échantillon grâce au système Bruker Nano Quantax de spectroscopie X à dispersion d'énergie. Les distributions de taille des particules sont réalisées à partir de ces images MEB sur un panel d'environ 500 particules. Les mesures sont effectuées avec le logiciel Gwyddion (présenté dans la partie suivante) tandis que l'histogramme de distribution de taille est déterminé par Origin, et modélisé par une fonction logarithmique. Le span, valeur caractéristique de la largeur de la distribution de taille des particules, est déterminé par la formule suivante :

$$\frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad 1.$$

Le  $D_{90}$ ,  $D_{10}$  et  $D_{50}$  représentent respectivement les tailles moyennes des particules de 90%, 10% et de la moitié de la population observée.

## 2.2. Microscopie à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*)

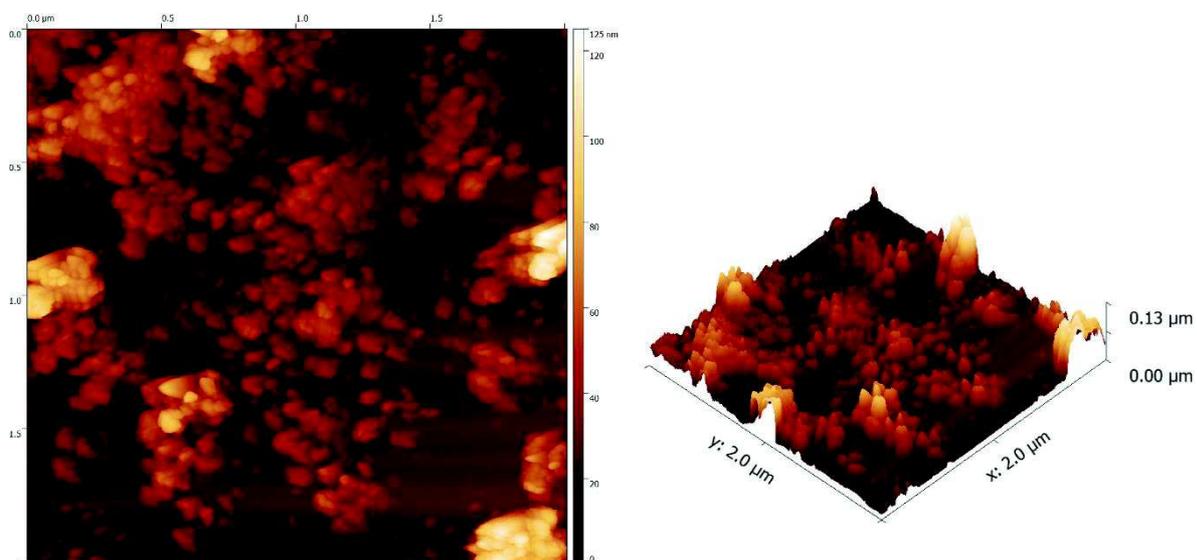


Figure 2 : Image AFM (gauche) et sa représentation 3D (droite) d'un échantillon de dinitroamidure d'ammonium recristallisé par SFE

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation non destructive. Elle permet d'observer la morphologie et la topographie d'échantillons de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique et même atomique. Cette technique est apparue dans les années 1980 chez

IBM au laboratoire de recherche de Zurich. Une pointe fixée sur un levier balaye la surface d'un échantillon ligne par ligne. Il existe trois modes de balayage : contact, intermittent et non contact. Le mode intermittent est ici employé car il présente l'avantage de ne pas détériorer l'échantillon tout en ayant une bonne résolution malgré une vitesse de balayage plus lente que le mode contact. La variation d'amplitude et de phase du levier en fonction des forces atomiques (Van der Waals, dipôle-dipôle) permettent de construire une image AFM par la réflexion d'un faisceau laser focalisé sur le levier. Le microscope à force atomique utilisé vient de Bruker Metrology Group (Santa Barbara, USA) avec une configuration Multimode Nanoscope IV. Les données sont traitées avec le logiciel Gwyddion, comme présenté en exemple sur la figure 3.

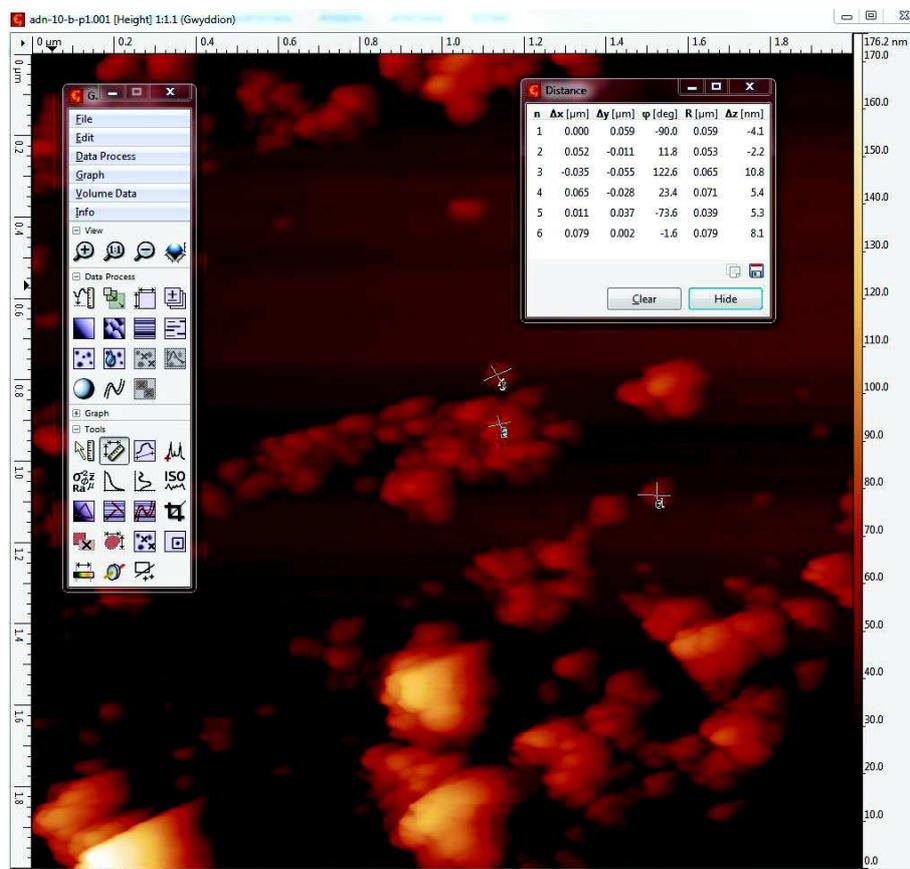


Figure 3 : Traitement d'image AFM avec le logiciel Gwyddion

Dans ce travail, des pointes, RTESP-300 (*Rotated Tip Etched Silicon Probes*) de chez Bruker, sont utilisées et les microleviers ont une fréquence de résonance de 300 kHz. Les pointes sont constituées d'antimoine dopé au silicium, avec une conductivité de  $0,01-0,025 \text{ (Ohm.cm)}^{-1}$ . Du fait de leur robustesse, elles permettent d'analyser de nombreux échantillons en mode intermittent ou non-contact.

### 3. Propriétés du solide

#### 3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée sur un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur LinxEye (anode en cuivre  $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Cette méthode de caractérisation structurale des matériaux cristallins est non destructive. Elle permet de définir la nature, la phase et l'orientation préférentielle du cristal. Le faisceau monochromatique des rayons X incidents pénètre la matière sur une épaisseur de plusieurs centaines de micromètres. Ce sont les interférences constructives avec la matière qui vont induire un pic de diffraction, identifié suivant un plan  $\{hkl\}$  où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller. La loi de Bragg détermine l'orientation des plans cristallins, suivant la formule

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

où  $d_{hkl}$  est la distance entre les plans de diffraction,  $\theta_{hkl}$  est l'angle incident,  $n$  un nombre entier et  $\lambda$  la longueur d'onde du ray incident.

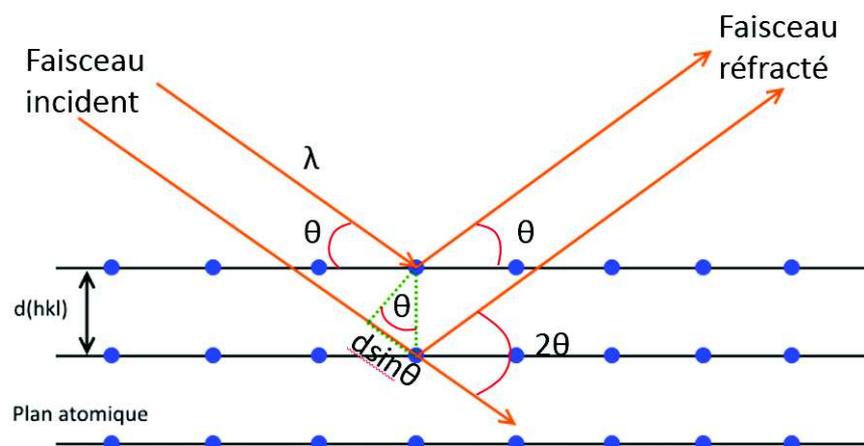


Figure 4 : Schéma de la diffraction des rayons X suivant la loi de Bragg

Il est possible par cette technique d'identifier la composition de l'échantillon et aussi de mesurer la taille des cristallites suivant l'équation de Scherrer

$$D = \frac{K \cdot \lambda_{\text{Cu}}}{\beta \cdot \cos \theta} \quad 3.$$

avec  $D$  la taille de cristallite,  $K$  la constante propre à l'appareil ici 0,89,  $\lambda_{cu} = 1,54056 \text{ \AA}$ ,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur du pic (dépend de la largeur observée moins la largeur instrumentale) et  $\vartheta$  l'angle correspondant.

### 3.2. Analyse thermique : Calorimétrie différentielle à Balayage et Analyse Thermogravimétrique

Au sein du laboratoire, deux méthodes sont disponibles pour évaluer le comportement thermique des échantillons : l'analyse thermogravimétrique (TGA pour *ThermoGravimetric Analysis*) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*). La DSC seule est réalisée avec un appareil Q1000 de TA Instruments sous flux d'azote à 50 mL/min. L'échantillon ( $\approx 1 \text{ mg}$ ) est placé dans un creuset plaqué or (qui est inerte aux matériaux étudiés) et fermé hermétiquement. Il est placé à côté d'un deuxième creuset plaqué or vide qui sert de référence. La température dans la cellule varie, grâce à une résistance, suivant un domaine et une rampe de température prédéfinis. Le choix de la rampe va influencer la forme et la précision des pics. Il est possible par cette technique de déterminer les températures de fusion, de transition vitreuse et de décomposition des matériaux. La différence de température entre l'échantillon et le creuset de référence est mesurée, permettant de définir le flux de chaleur correspondant. La masse importante du creuset plaqué or, choisi pour des raisons de sécurité, peut produire des artefacts et ne permet pas de définir les chaleurs correspondantes aux pics exothermiques et endothermiques.

La Q600 de TA Instruments permet la mesure simultanée du changement de masse de l'échantillon (analyse thermogravimétrique) et de la calorimétrie différentielle à balayage. Dans ce cas, des creusets en alumine sont utilisés. Comme précédemment, deux creusets sont nécessaires : l'un servant de référence (vide) et le second renferme l'échantillon. La mesure s'effectue généralement sous flux de gaz inerte tel que l'azote ou l'argon. Il est possible de chauffer les échantillons jusqu'à 1500°C. L'intégrale d'un pic endothermique ou exothermique, permet de calculer la chaleur correspondante au phénomène.

### 3.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, par diffusion de la lumière, permet d'étudier les transitions vibrationnelles. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infra-rouge. Concernant la caractérisation du dinitroamide d'ammonium, la spectroscopie Raman est plus adaptée, car elle n'est pas influencée par l'humidité que contient le produit, et la définition des pics est plus nette<sup>1</sup>. Cette spectroscopie repose sur la diffusion d'une onde électromagnétique monochromatique suite à l'exposition d'un

## Annexe

échantillon. Deux types de diffusion sont alors caractérisées suivant leur fréquence : une diffusion élastique (diffusion de Rayleigh) dont la longueur d'onde est identique à celle de la lumière excitatrice, et une diffusion inélastique (diffusion Raman) caractérisée par une longueur d'onde différente à celle de la lumière excitatrice. Parmi les diffusions Raman, il est possible de distinguer deux phénomènes :

- Si l'énergie du photon diffusé possède une énergie plus faible que le photon incident, la molécule gagne de l'énergie, correspondant à l'énergie de vibration pour transiter de l'état fondamental à l'état excité, c'est le Raman Stokes ;
- A l'inverse, si l'énergie du photon diffusé est supérieure à l'énergie du photon incident, la molécule dans un état excité a cédé de l'énergie au photon incident correspondant à l'énergie de vibration lors de l'état excité à l'état fondamental, c'est le phénomène de Raman Anti-Stokes.

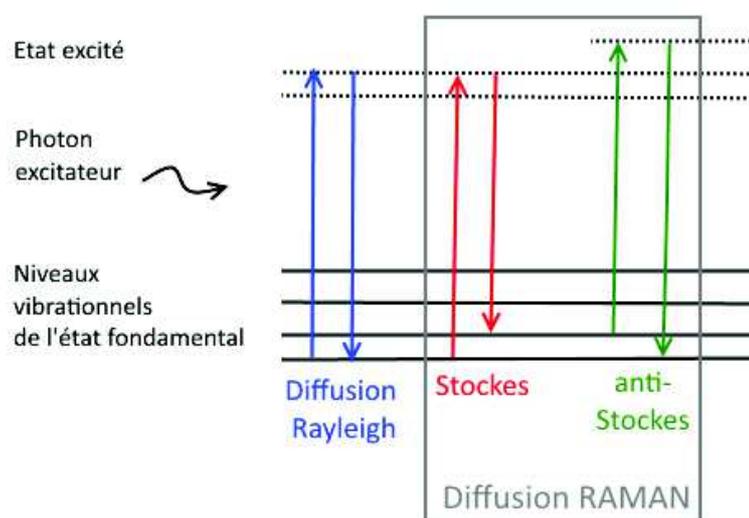


Figure 5 : Représentation des diffusions liées à la désexcitation d'une molécule excitée par une onde électromagnétique monochromatique

Lors d'une spectroscopie Raman, ce sont les raies Stokes qui sont étudiées, car elles ont une intensité plus importante que les raies anti-stokes. Les spectres Raman sont classiquement exprimés en abscisse par les nombres d'onde. L'appareil utilisé dans cette étude est un Renishaw InVia Raman Microscope. Deux sources laser sont disponibles, l'une avec une longueur d'onde de 633 nm et l'autre avec une longueur d'onde de 514 nm. Afin de limiter au mieux l'apport d'énergie à l'échantillon pendant l'analyse, la source avec une longueur d'onde de 633 nm a été utilisée.

### 3.4. Spectroscopie Raman confocale en champ lointain

Cette technique repose sur le même principe que le RAMAN mais avec une zone d'analyse plus petite et une profondeur d'analyse plus précise permettant d'effectuer un scan de l'échantillon et de déterminer avec précision la position des composés. Le microscope utilisé est un LabRam HR evolution équipé d'objectifs x 10 et x100 dont la hauteur (z) est ajustée manuellement. Le porte échantillon est motorisé permettant des déplacements, de l'échantillon sous le laser, suivant x et y avec précision. La source laser à diode utilisée a une longueur d'onde de 532 nm (2 autres sources laser à gaz, avec une longueur d'onde de 633 nm sont disponibles) et est polarisée linéairement. La puissance du laser utilisé est de 13,25 mW, correspondant à 25% de sa puissance maximale (53 mW). La lumière est diffractée par une grille de 300 l/mm avant d'être collectée par des capteurs CCD. La résolution maximale de la modélisation permise par cette configuration est de 50 nm. L'échantillon est déposé sur un support en verre pour l'analyse, et le temps d'acquisition est de 2x 0,2s par mesure afin d'éviter les pics sur le spectre. Le logiciel de contrôle et de traitement utilisé est le LabSpec 6 de Horiba.

### 3.5. Analyse par spectrométrie photoélectronique X : (XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy)

L'analyse XPS est une technique de caractérisation non destructrice, utilisée pour étudier la composition chimique d'une poudre en fonction de certains éléments. Tous les éléments peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Cette caractérisation chimique élémentaire s'effectue sur la surface (3-9 nm) de l'échantillon. Elle repose sur la détection d'électrons quittant l'atome suite à l'excitation avec des photons de rayons X. Si l'énergie apportée ( $h\gamma$ ) est suffisamment importante, les électrons peuvent quitter la surface du matériau et l'énergie cinétique correspondante est mesurée. L'énergie de liaison peut être définie par relation de conservation de l'énergie

$$E_{\text{liaison}} = h\gamma - E_{\text{cinétique}} \quad 4$$

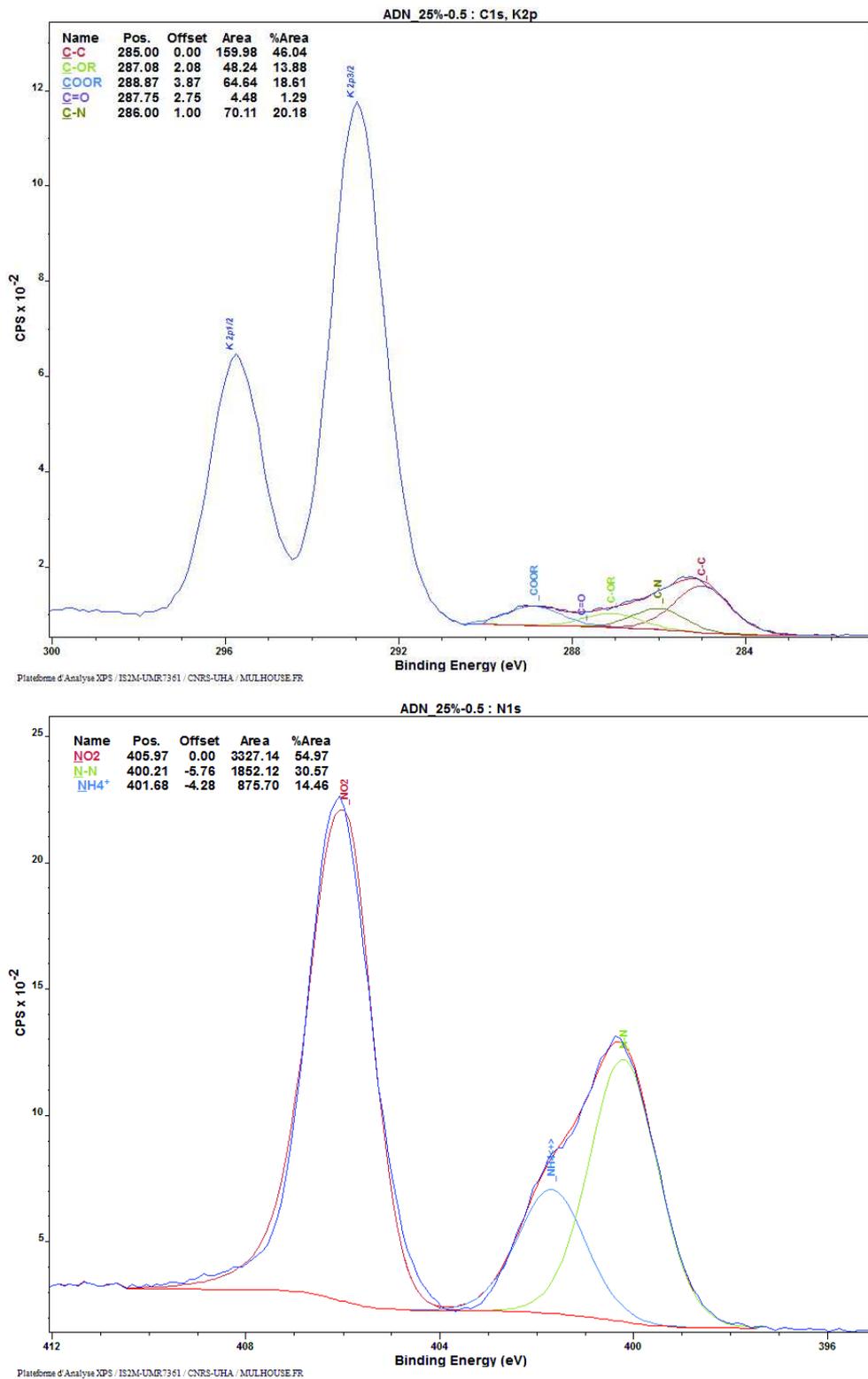


Figure 6 : Spectres des photoélectrons-X du dinitroamidure d'ammonium suivant les éléments C1s, K2s (en haut) et N1s (en bas)

Cette technique permet de déterminer la nature des liaisons chimiques et les proportions correspondantes, par le traitement des données. L'analyse a été réalisée à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) avec un spectromètre XPS VG SCIENTA SES-2002 équipé d'une source

rayons X monochromatique Al K $\alpha$  ( $h\nu=1486,6$  eV) . Les données sont traitées avec le logiciel CasaXPS. Ci-dessous un exemple, figure 6, concernant la caractérisation du dinitroamide d'ammonium fourni par EURENCO, caractérisé par XPS. Le premier spectre, concerne les liaisons de carbone et potassium, et le deuxième se focalise sur les liaisons avec l'azote. La présence de potassium résulte des produits de synthèse, montre ainsi que le dinitroamide d'ammonium ne se détériore pas complètement sous ultra-vide.

### 3.6. Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) consiste à appliquer un champ magnétique uniforme et un champ magnétique oscillant à un noyau, et d'étudier la transition entre les états de spin nucléaires. Ici la spectroscopie par RMN est réalisée sur le proton. La transition entre les deux états d'énergie possible de ces noyaux est déclenchée lorsque la fréquence d'oscillation du champ magnétique correspond à l'énergie de transition : cette fréquence est de l'ordre de la radio fréquence. La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire détecte et enregistre cette absorption magnétique résonnante. L'appareil utilisé est un Varian MR 400 avec une fréquence de 400 MHz, équipé d'une bobine magnétique de 9,6 T. Les échantillons caractérisés sont dissous dans l'acétone (d6-acétone). La température d'analyse est de 25°C. Le résultat est obtenu à partir de 8 scans, pour un temps d'acquisition de 1,861 s chacun, avec un retard de 2 s entre chaque scan.

## 4. Caractérisations spécifiques aux matériaux énergétiques

### 4.1. Tests de sensibilité

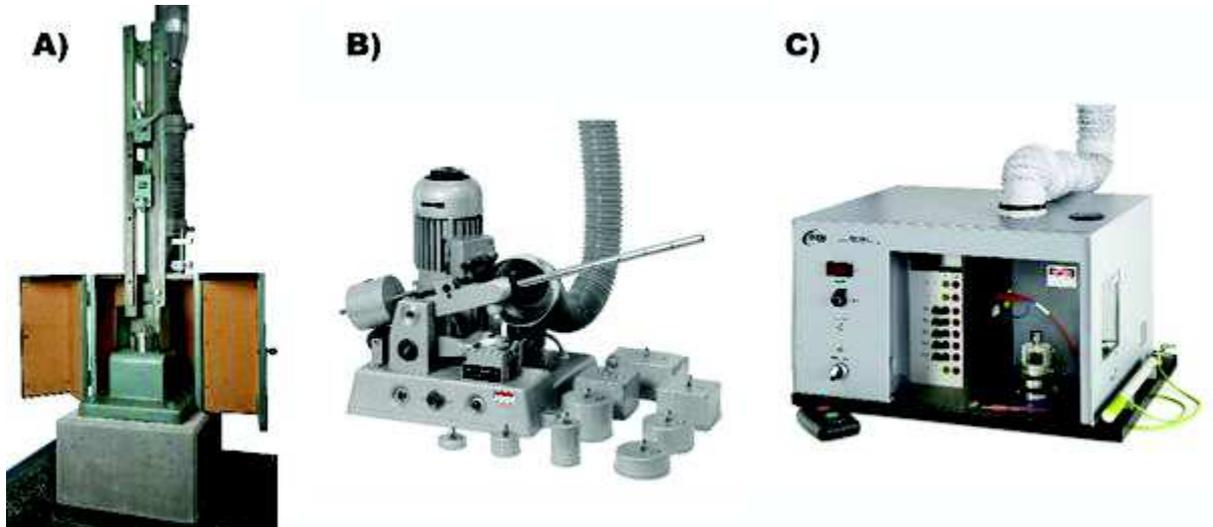


Figure 7 : Appareils de caractérisation de la sensibilité A) à l'impact, B) à la friction et C) à la décharge électrostatique

Il est important, lorsque l'on travaille avec des matériaux énergétiques, de déterminer leurs seuils de sensibilité à la fois à la sollicitation mécanique (friction, impact) et à la sollicitation électrostatique. De cette façon, il est possible de juger de la sensibilité du matériau et de prendre les précautions nécessaires lors de leur manipulation, leur transport et leur stockage pour limiter les risques. Dans ce travail, les valeurs des seuils de sensibilités sont fixées par l'Organisation du Traité de l'Atlantique Nord (OTAN) et le STANNAG (STANdarization AGreement)<sup>2-5</sup>. Les différentes valeurs données par le STANNAG sont rassemblées dans le tableau 2. Pour chacun des tests décrits ci-dessous, les valeurs de sensibilités sont définies lorsque pour une énergie donnée, on obtient six non-réactions consécutives. Les réactions peuvent être caractérisées par un claquement sonore, une odeur ou des traces de combustion. Lorsque les valeurs mesurées sont inférieures aux seuils de sensibilités fixés par l'organisme de référence, cela signifie que le produit est sensible à ce type de stimuli. Ces mesures permettent ensuite d'adapter la quantité de matière manipulée ou stockée, afin de limiter les risques (limiter la probabilité qu'une réaction involontaire ait lieu, mais aussi diminuer la gravité du phénomène s'il a lieu). Dans la littérature, les valeurs de sensibilités peuvent être données pour une probabilité de 50% que la réaction aie lieu<sup>6,7</sup>, suivant les normes en vigueur aux Etats-Unis. Les valeurs obtenues de cette manière, pour un même échantillon, seront plus élevées.

Tableau 1 : Seuils de sensibilités fixés par l'OTAN

Impact (J)	Friction (N)	Décharge électrostatique (mJ)
2	80	156

### 4.1.1. Sensibilité à l'impact

Un appareil Julius Peter BAM Fall-Hammer (figure 6-A) est utilisé pour mesurer la sensibilité au choc. Un échantillon de 40 mm<sup>3</sup> de poudre pulvérulente est prélevé et placé entre deux cylindres maintenus par un anneau de guidage. Le tout est placé dans l'axe d'une masse de 5 kg ou 1 kg lâchée à une hauteur définie (entre 15 cm et 100 cm). La masse est guidée par un rail afin de venir percuter à la verticale l'échantillon. En fonction de la hauteur et de la masse, il est possible de déterminer l'énergie suivant l'équation

$$E = mgh \quad 5.$$

où  $E$  est l'énergie potentielle de pesanteur, exprimée en joule,  $g$  la constante d'accélération de la pesanteur (9,8 N.kg<sup>-1</sup>),  $m$  est la masse en kilogramme et  $h$  la hauteur exprimée en mètre, à laquelle la masse est lâchée. Il est possible de mesurer des valeurs allant de 1,56 J à 50 J avec ce système.

### 4.1.2. Sensibilité à la friction

La mesure de sensibilité à la friction est déterminée avec un appareil de Julius Peter BAM friction (figure 6-B). Un volume de 10 mm<sup>3</sup> de poudre pulvérulente est prélevé et placé sur une plaque en céramique de rugosité définie. Un doigt en céramique, fixé sur un levier auquel des masses (1 à 9 kg) peuvent être attachées à des positions données, effectue un mouvement de va-et-vient sur l'échantillon. Une énergie de friction comprise entre 5 N et 360 N peut être appliquée et donc mesurée de cette façon.

### 4.1.3. Sensibilité à la décharge électrostatique (DES)

L'échantillon (un volume de 7 mm<sup>3</sup> sous forme pulvérulente) est placé dans un tube en plastique entre une anode et une cathode. En variant la capacité (0,045 à 200 nF) et la tension (4 kV à 10 kV) de l'appareil, un arc électrique d'énergie donnée est libéré. Pour ces tests, un appareil OZM Research ESD 2008A (figure 6-C) est utilisé pouvant délivrer une énergie comprise entre 0,14 mJ et 10 J. L'énergie libérée peut être définie selon la formule suivante

$$E = \frac{0,5 \cdot U^2 \cdot C^2}{C + C_x} \quad 6.$$

avec  $E$  l'énergie de l'arc électrique en joule,  $C$  la capacité du condensateur en farad,  $C_x$  la capacité intrinsèque du circuit de l'appareil en farad et  $U$  la tension en volts.

## 4.2. Etude de la réactivité des matériaux énergétiques

Des tests en tube sont réalisés afin de déterminer le mode de décomposition du matériau et la vitesse de ce phénomène pour des paramètres de confinement (diamètre interne et longueur du tube) ainsi qu'une énergie d'initiation donnée. Un tube en poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) de longueur 150 mm, de diamètre interne 3 mm et de diamètre externe 25 mm, est rempli avec le matériau énergétique.

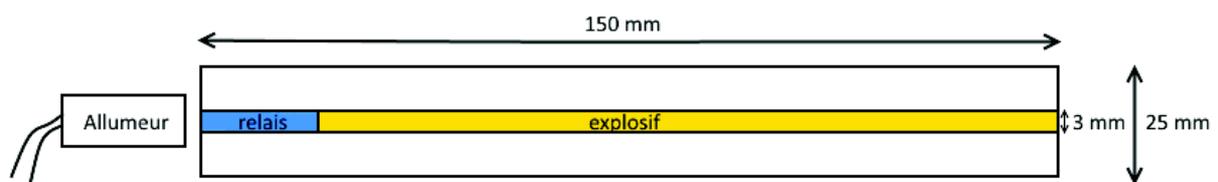


Figure 8 : Schéma du remplissage du tube de PMMA utilisé pour les tests de réactivité

Le matériau se présente sous forme de poudre pulvérulente. Le remplissage s'effectue en relevant la masse et la hauteur de colonne à intervalle régulier afin de déterminer la densité de remplissage du tube. De cette façon, il est possible de mesurer la densité maximale théorique (DTM) avec la formule

$$DTM (\%) = \frac{m}{0,15^2 \cdot \pi \cdot h \cdot \rho} \quad 7.$$

avec  $m$ , la masse du produit dans le tube (g),  $h$ , la hauteur du produit dans le tube (cm) et  $\rho$ , la masse volumique de la poudre/du solide ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Le tube est scellé avec du ruban adhésif à une extrémité et complété à l'autre extrémité (sur 5 mm) par une thermitte à base d'aluminium et d'oxyde de cuivre dont le rôle est d'allumer de manière homogène le produit à étudier. Un allumeur d'airbag (Autoliv NCS), rempli avec une thermitte, est placé devant le tube afin d'initier la mise à feu.



Figure 9 : Airbag utilisé pour les tests de détonation en tube

L'allumeur d'airbag (figure 8) est rempli par deux strates de nanothermites<sup>8</sup>. La première strate est constituée d'une nanothermite  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{B}$  tandis qu'une nanothermite  $\text{WO}_3/\text{Al}$  est utilisée pour la seconde strate. La composition est comprimée, après chaque chargement de nanothermite, avec une masse de 1 kg afin d'assurer une bonne stabilité mécanique. La chauffe de la résistance de l'allumeur d'airbag va permettre l'allumage de la thermitite qu'il contient. Martin *et al.* ont étudié la réaction de cet allumeur, la flamme produite mesure plus de 20 cm avec une durée de combustion de 22 ms<sup>8</sup>. La réaction est filmée à l'aide d'une caméra rapide couleur de type Photron FASTCAM SA-Z Camera pouvant enregistrer 200 000 images par secondes. Le déclenchement de l'enregistrement ainsi que la mise à feu s'effectuent simultanément. La réaction est déclenchée dans un caisson de détonation dimensionné pour une mise en œuvre de détonation de 3 g équivalent TNT maximum. Dans notre cas, les explosifs secondaires utilisés ont une masse volumique n'excédant pas  $2,01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (masse volumique maximale du CL-20) et le dinitroamide d'ammonium a une masse volumique de  $1,82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . D'autre part, le volume interne du tube de PMMA est de  $1,06 \text{ cm}^3$ . De ce fait, même avec un chargement à 100% de la TMD, les quantités limites sont respectées.

## Références

- (1) Östmark, H.; Bemm, U.; Langlet, A.; Sandén, R.; Wingborg, N. The Properties of Ammonium Dinitramide (ADN): Part 1, Basic Properties and Spectroscopic Data. *J. Energ. Mater.* **2000**, *18* (2–3), 123–138.
- (2) North Atlantic Treaty Organization. STANAG 4487 Explosives, Friction Sensitivity Tests. 2002.
- (3) North Atlantic Treaty Organization. STANAG 4488 Explosives, Shock Sensitivity Tests. 2002.
- (4) North Atlantic Treaty Organization. STANAG 4489 Explosives, Impact Sensitivity Tests. 1999.
- (5) North Atlantic Treaty Organization. STANAG 4490 Explosives, Electrostatic Discharge Sensitivity Tests. 2001.
- (6) United Nations. Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria. 2009.
- (7) United Nations. Transport of Dangerous GOODS, Model Regulations, Volume II. 2015.
- (8) Martin, C. Initiation En Détonation d'explosifs Secondaires Par Des Nanothermites : De La Transition à La Détonation d'un Explosif Secondaire Nanométrique Sous l'action d'une Nanothermite à La Transmission Ulérieure de Cette Détonation à Un Explosif Secondaire, UNISTRA: Strasbourg, 2017.

---

---

# Glossaire

---

---

**Hygroscopie** : Capacité d'un matériau à capter l'humidité environnante.

**Sonication** : Transmission de l'énergie d'ondes sonores à un milieu. Ce procédé est couramment utilisé avec des ultrasons pour agiter une solution.

**Lyophilisation** : Séchage d'un produit congelé par sublimation.

**Biodisponibilité** : Cette propriété définit la quantité de produit capable d'atteindre une zone donnée du corps sans être dénaturé. Dans le cas d'un médicament celui-ci doit rester actif jusqu'à la zone ciblée pour être efficace.

**C4** : Explosif militaire plastique, composé à 90% en masse d'hexogène (RDX) et de 10% de plastifiant (polyisobutylène).

**DFT (Density Functional Theory)** : La théorie de la fonctionnelle de la densité permet de déterminer les propriétés d'un système à l'état fondamental, formé de noyaux et d'électrons, uniquement à partir de sa densité électronique.

**PBX** : *Plastic-Bonded explosive*. Ce sont des explosifs coulés, extrudés, pressés ou encore moulés par injection d'explosifs secondaires (comme le RDX et le HMX) avec un plastifiant.

**Impulsion spécifique ( $I_{sp}$ )** : Elle est définie comme un temps durant lequel 1 kg de matière énergétique est capable de produire une poussée donnée.

**Vitesse de combustion d'une poudre propulsive** : La combustion d'une poudre propulsive s'effectue en surface. Elle se propage de couche en couche de l'extérieur vers l'intérieur ; il s'agit de la vitesse de progression de la réaction chimique en fonction de la conduction et de la convection. Cette vitesse dépend principalement de la composition chimique, de la température initiale, de la pression et de la morphologie de la poudre. La vitesse de combustion est mesurée en relevant la position du front de flamme en fonction du temps.

**Vitesse de détonation** : Cette vitesse correspond à la distance parcourue par l'onde de choc en fonction du temps. Différents moyens sont utilisés pour la mesurer, que soit par caméra rapide, par

sonde de potentiel, par sonde à court-circuit, ou par la méthode de Dautriche par exemple<sup>241</sup>. La vitesse de détonation dépend de la densité de la charge et de son diamètre.

**Diamètre critique de détonation** : C'est le plus petit diamètre de la charge explosive pour lequel celle-ci peut entrer en détonation et entretenir la réaction. Il dépend de la nature de l'explosif, de la taille des particules, et de la texture de la charge. Ainsi, le diamètre critique est plus large pour un composé fondu que pour le même composé pressé.

**Boîtier PID (proportionnel, intégral, dérivée)** : C'est un boîtier électronique permettant de contrôler et de réguler un paramètre sur un procédé. Ici, le paramètre en question est la température. Le boîtier est relié d'une part à une sonde thermique (thermocouple) et d'autre part à un système chauffant (collier, ruban).

**Diode-Pumped Solid-State Laser** : Laser solide pompé par diode permet de délivrer sélectivement la puissance optique (sur un domaine spectral étroit) en ajustant le spectre d'émission à celui d'une bande d'absorption efficace de l'ion actif.

**GUDN** : Le dinitramide de guanilyluré est un composé organique, également appelé FOX-12. Sa formule brute est  $C_2H_7N_7O_5$ . Il a une très bonne stabilité thermique et génère un taux élevé de gaz lors de sa décomposition. De part ces caractéristiques, il est utilisé aussi bien pour la propulsion de fusée que dans les airbags.

**Pointes RTESP** : *Rotated Tip Etched Silicon Probes*, est une pointe utilisée en microscopie à force atomique, pour analyser des échantillons en mode à contact intermittent (mode *Tapping*).

**Flegmatisation** : la flegmatisation a pour finalité de stabiliser ou de désensibiliser un produit énergétique, afin de réduire les risques liés à sa manipulation. Elle peut être par exemple produite par la présence ou l'ajout d'un autre composé, ou par la réduction de la taille des particules.

**Brisance** : la brisance est l'une des propriétés les plus caractéristiques d'un explosif, elle exprime l'effet de fragmentation destructrice produite par une charge sur un objet placé à proximité immédiate. La brisance dépend de la vitesse de détonation de l'explosif ainsi que de sa densité, de la quantité de gaz libérée pendant sa décomposition et de sa chaleur d'explosion.

**DTM (Densité Théorique Maximale)** : cette caractéristique exprime le rapport entre la masse volumique mesurée du produit et la masse volumique maximale du composé (masse volumique du cristal). La densité du produit mesurée dépend de la densité de chargement, c'est-à-dire du degré de compaction de la poudre.

**PAG** : PolyAzoture de Glycidyle, est un polymère énergétique, insensible et thermiquement stable employé pour la formulation de poudres propulsives mais dont l'utilisation actuelle est limitée du fait d'un coût de production élevé.

**SFE** : Procédé d'évaporation flash de spray, repose sur une chute rapide et importante de pression et de température conduisant à la cristallisation de particules sub-micrométriques voir nano-métriques.

**LLM 105** : 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxyde, est un explosif secondaire moins performant et moins sensible que le HMX.

**HNS** : L'hexanitrostilbène est un explosif secondaire avec une bonne stabilité thermique, utilisé dans de nombreux domaines (chargement de munition, détonateur, relais,...).

**FOX-7** : 1,1-diamino-2,2-dinitroéthylène est un explosif secondaire avec une balance en oxygène identique à celle du RDX, mais avec des performances énergétiques plus importantes et des sensibilités réduites.

# Amélioration des explosifs par ajustement de leur balance en oxygène lors de la cristallisation par Evaporation Flash de Spray

## Résumé

Dans la littérature, que ce soit pour un explosif secondaire ou un matériau composite, une balance en oxygène (BO) proche de 0% est assimilée à de bonnes performances énergétiques (vitesse de détonation, chaleur de décomposition, etc...). L'objectif majeur de cette thèse est d'améliorer les performances énergétiques d'explosifs secondaires courants (RDX, HMX, CL-20) par l'ajout d'un oxydant (DNA) afin d'obtenir un matériau composite avec une BO de -1%. Le mélange intime de ces deux composés est permis par un procédé d'évaporation flash de spray, utilisé habituellement pour réduire la taille de particules des explosifs. Les matériaux composites ont été cristallisés dans les trois cas avec succès, avec la présence d'explosif submicrométrique et de DNA nanostructuré. Un tel résultat a été permis grâce à une meilleure compréhension du procédé, et en conséquence l'ajustement des conditions expérimentales. L'étude de la réactivité de ces matériaux composites montre dans certains cas une désensibilisation, une diminution de la distance de la déflagration à la détonation, ou encore une augmentation de la vitesse de détonation, comparée aux explosifs correspondants.

**Mots-clefs :** Dinitroamidure d'Ammonium, Evaporation Flash de Spray, Cristallisation, Explosifs

## Résumé en anglais

In literature, for secondary explosive or composite material, an oxygen balance (OB) close to 0% is often linked to good energetic performances (detonation velocity, heat of decomposition, etc.). The main objective of this thesis is to enhance energetic performances of current secondary explosives (RDX, HMX, CL-20) by adding oxidizer (ADN) to obtain a composite material with an OB of -1%. The spray flash evaporation process, usually used for particle size reduction of explosives, enables to obtain an intimate mixture of these two compounds. Composite materials were successfully crystallized in three cases, resulting of submicrometric explosives and nanostructured ADN particles. These results were obtained thanks to a preliminary study for better process understanding and the optimization of experimental conditions. Reactivity studies show some desensitization, shorter distance from deflagration to detonation, and/or higher detonation velocity, compared to corresponding explosives.

**Keywords :** Ammonium Dinitramide, Spray Flash Evaporation, Crystallization, Explosives