

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE PHYSIQUE
Nanomatériaux pour les Systèmes Sous Sollicitations Extrêmes
NS3E, UMR3208 ISL-CNRS UNISTRA

THÈSE présentée par :
Maxence VINCE

Soutenue le : **11 décembre 2024**

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

Discipline/ Spécialité : **Physique et Chimie-Physique**

**Analyses *in situ* et approche paramétrique
du procédé Spray Flash Evaporation pour
l'élaboration d'hexolites**

THÈSE dirigée par :

M. THOMAS Guillaume Dr. HDR Université de Strasbourg, NS3E - UAR 3208

RAPPORTEURS :

M. TADRIST Lounès Professeur Université Aix-Marseille 1, IUSTI – UMR 7343
M. PORCHERON Emmanuel Directeur de recherches IRSN Saclay

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. MUHR Hervé Dr. HDR Université de Lorraine, LRGP – UMR 7274
Mme MOUGIN Karine Maitre de conférences Université Haute-Alsace, IS2M – UMR 7361
M. OSMONT Antoine Dr. Ingénieur CEA Gramat

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier les directeurs de l'Institut Franco-Allemand de Recherches de Saint-Louis, Messieurs Christian de VILLEMAGNE et Michael MEINL, de m'avoir permis de réaliser cette thèse au sein de l'ISL.

Je remercie également la DGA ainsi que l'ISL pour le cofinancement de ce travail.

J'exprime ma gratitude à l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je remercie plus particulièrement Messieurs Lounès TADRIST et Emmanuel PORCHERON pour leur rôle de rapporteurs, ainsi que Madame Karine MOUGIN et Messieurs Hervé MUHR et Antoine OSMONT pour leur rôle d'examinateurs.

Je souhaite adresser mes plus sincères remerciements à Guillaume THOMAS, mon directeur de thèse, qui a accepté de m'encadrer au moment le plus crucial de ce travail et de devenir officiellement mon directeur de thèse. Merci de t'être investi dans les péripéties du PDPA à mes côtés, pour ta patience et tout ce que tu m'as apporté, tant sur le plan professionnel que personnel, au fil de nos nombreuses discussions. J'ai eu la chance de terminer ma thèse avec toi, et je suis convaincu que tes futurs doctorants auront autant de chance que moi.

Je remercie Denis SPITZER (ancien directeur du laboratoire) pour m'avoir encadré et accompagné en tant que directeur de thèse durant une partie de ce travail, pour ses conseils avisés, son recul sur mes résultats et ses nombreuses anecdotes. Je lui souhaite le meilleur pour la suite.

Je remercie également Yan BUSBY, qui m'a également encadré au cours d'une partie de cette thèse, pour tout ce qu'il m'a transmis sur le plan scientifique, ainsi que pour ses bons plans en Alsace.

Mes remerciements vont ensuite à Bastien LALLEMAND, pour sa disponibilité et nos échanges tant professionnels que personnels, en particulier autour du basket, ainsi que pour le chemin partagé sur la TTFL qui a alimenté de nombreuses conversations. Ça y est, Boston est champion !

J'adresse aussi mes remerciements à Marc COMET pour ses conseils, nos discussions scientifiques et sa disponibilité. Je lui souhaite le meilleur dans ses nouvelles fonctions de directeur de laboratoire.

Je remercie Cédric MARTIN et Fabien SCHNELL pour leur disponibilité et leurs connaissances, qui m'ont été d'une aide précieuse, que ce soit en pyrotechnie, en couteaux de collection, en impression 3D ou avec le SFE.

Je remercie Benjamin BONNET pour les tests de sensibilité, sa bonne humeur et son soutien, notamment lorsque je venais (trop souvent) raccorder mes cordons chauffants dans son bureau.

Mes remerciements s'adressent également à Hélène DEHLINGER, pour son humour et son talent unique à recycler le café comme personne. Bon courage pour la suite de ta thèse !

Merci également à Guillaume GALLAND pour nos discussions passionnées autour des jeux de société.

Merci à Pierre-Henry ESPOSITO, mon premier voisin de bureau, pour avoir facilité mon intégration, pour sa bienveillance et pour nous avoir fait nous lever à l'aube afin d'aller courir par tous les temps, même sous la neige.

Je tiens à remercier Cédric SCHWARTZ et Maxime BLANCHON pour tous les moments partagés, y compris durant notre colocation. Votre présence à mes côtés, votre complicité et votre bonne humeur ont été d'un immense soutien. Nos souvenirs communs resteront gravés comme des instants précieux de ce parcours.

Merci au groupe AMS et plus particulièrement à Myriam BASTIDE pour son aide précieuse concernant l'ombroscopie.

J'exprime aussi ma reconnaissance à toute l'équipe de l'atelier central et du bureau d'études, qui ont toujours fait preuve d'une grande disponibilité, même dans les situations les plus urgentes.

Merci également au photographe, Yannick BOEHRER, pour l'installation photo des échantillons et ses conseils avisés sur le traitement des images.

Je souhaite remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer, notamment Yann SERRE, Guillaume DIREUR, Anna OTT, Michael SCHAEFFER, Franck OUDOT, Caroline BIECHLIN, Jean-Baptiste COTY, Patrick SCHNIPPERING, ainsi que tous ceux que j'aurais pu oublier. Merci pour votre contribution à ce travail.

Je voudrais également exprimer toute ma gratitude à mes amis, qui m'ont soutenu tout au long de ce parcours. Vos encouragements et votre présence ont été d'une grande aide. Merci d'avoir partagé avec moi tant les moments difficiles que les réussites.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à la réussite de cette thèse. Que ce soit par un mot d'encouragement, une aide précieuse ou simplement votre présence, chacun de vos gestes a compté. Merci à tous ceux qui ont cru en moi et m'ont permis de mener à bien ce projet.

Sommaire

Sommaire	9
Table des figures	13
Table des tableaux	30
Table des équations	33
Nomenclature.....	35
INTRODUCTION	39
CHAPITRE I ÉTAT DE L'ART	47
 1. Matériaux énergétiques	49
1.1 Caractéristiques physico-chimiques des explosifs	50
1.1.1 Balance en oxygène.....	50
1.1.2 Teneur en azote	51
1.1.3 Sensibilité des matières pyrotechniques.....	52
<i>i. Mécanique</i>	52
<i>ii. Electrique</i>	53
<i>iii. Thermique</i>	54
1.1.4 Modes de décomposition	55
<i>i. Combustion</i>	55
<i>ii. Déflagration</i>	55
<i>iii. Détonation.....</i>	55
1.1.5 Les principales grandeurs d'intérêt des explosifs	56
<i>i. Pression Chapman-Jouguet</i>	56
<i>ii. Chaleur de détonation</i>	57
<i>iii. Vitesse de détonation</i>	57
<i>iv. Brisance</i>	58
1.2 Classes de matériaux énergétiques	58
1.2.1 Poudres propulsives et propergols	59
1.2.2 Compositions pyrotechniques.....	60
1.2.3 Explosifs	61
<i>i. Primaire</i>	61
<i>ii. Secondaire</i>	62
1.3 TNT (trinitrotoluène).....	63
1.4 RDX (cyclotriméthylènetrinitramine).....	65
1.5 Hexolite	68
1.5.1 Synthèse de nanodiamants	68
<i>i. L'ablation laser.....</i>	70
<i>ii. Synthèse HPHT</i>	70
<i>iii. Synthèse par détonation</i>	71
1.6 Les enjeux du nanométrique	72
1.6.1 Sécurité et sensibilité	72
1.6.2 Performance et réactivité	73

Introduction

1.6.3 Contrôle de l'homogénéité des particules.....	74
1.6.4 Choix du solvant	75
2. Sprays	77
2.1 Principe du procédé SFE	80
2.1.1 Partie haute pression.....	81
2.1.2 Partie basse pression	81
2.2 Evaporation flash.....	82
2.2.1 Un processus en deux étapes	82
2.2.2 Surchauffe d'un liquide	83
2.2.3 Contre-pression dans la chambre.....	84
2.2.4 Détermination du régime flash.....	84
i. <i>Le rapport de pression (R_p) entre la température d'injection du fluide $\{P_{sat}\}_{T_{inj}}$ et la pression environnante P_∞</i>	85
ii. <i>Le ratio χ entre l'énergie de nucléation des bulles et la différence de potentiel chimique</i>	86
iii. <i>Le rapport (K_s) entre l'énergie de tension superficielle et l'énergie potentielle chimique de la masse de vapeur dans un amas critique</i>	86
iv. <i>La contribution entre la croissance des bulles ($J_a\phi$) et la force aérodynamique ($kWe_v^{1/7}$)</i>	86
v. <i>La contribution des effets moteurs thermodynamiques (JaR_p) et mécaniques (We_vOh)</i>	88
2.2.5 Impact de l'évaporation flash sur les caractéristiques des sprays	89
i. <i>Vitesse du spray</i>	89
ii. <i>Taille des gouttes</i>	91
iii. <i>Angle de spray</i>	91
iv. <i>Ondes de choc</i>	92
v. <i>Flash interne et externe</i>	93
2.2.6 Nucléation homogène et hétérogène	94
i. <i>Nucléation homogène</i>	94
ii. <i>Nucléation Hétérogène</i>	94
iii. <i>Rôle de la morphologie de la buse dans la nucléation</i>	95
2.3 Mécanisme de formation des gouttelettes	96
2.3.1 Modèles de prévision de la taille des gouttelettes.....	96
2.4 Simulations	98
2.4.1 Modèles physiques	98
2.4.2 Approches de simulation.....	98
2.5 Les différents types de particules générés via le SFE	99
2.5.1 Poudre cristalline individuelle.....	99
2.5.2 Amorphe ou semi-amorphe	99
2.5.3 Cocrystal.....	99
2.5.4 Cœur-coquille.....	100
2.6 Sélection de phases par SFE	101
2.7 Conclusion.....	102
CHAPITRE II PDPA & OMBROSCOPIE - ACETONE.....	105

1. Méthodes expérimentales	107
1.1 Conditions thermodynamiques utilisées	110
1.2 Analyse des gouttelettes par effet Doppler de phase	112
1.3 Analyse du spray par ombroscopie	114
2. Résultats	115
2.1 Analyses des sprays par ombroscopie	115
2.1.1 Effet du type de buse d'atomisation	115
2.1.2 Effet de la température	123
2.1.3 Effet de la pression ambiante dans la chambre d'atomisation	127
2.1.4 Effet de la pression d'injection	132
2.1.5 Formations d'ondes de choc	135
2.1.6 Conclusion	138
2.2 Analyses des sprays par PDPA.....	139
2.2.1 Propriétés du solvant.....	139
2.2.2 Étude de la nature du régime flash	141
2.2.3 Effet sur la taille des gouttelettes	145
2.2.4 Effet sur la distribution de la taille des gouttelettes	150
2.2.5 Effet sur le nombre de gouttelettes	153
2.2.6 Effet sur la nucléation Corrélation avec la bulle de gaz	158
2.2.7 Effet sur la vitesse des gouttelettes	161
2.2.8 Symétrie des pulvérisations.....	172
2.2.9 Conclusion	173
3. Conclusion	174
CHAPITRE III PDPA & OMBROSCOPIE HEXOLITE	177
1. Méthode expérimentale	179
2. Résultats	181
2.1 Effets de la présence des solutés	181
2.1.1 Dynamique des gouttelettes	181
2.1.2 Formation d'un dépôt à la sortie de buse.....	190
2.1.3 Forme du spray	193
2.1.4 Détection des particules de matériaux énergétiques dans le spray à partir du diagramme de phase.....	195
2.1.5 Déformation de l'onde de choc en sortie de buse	197
2.2 Effet de la température d'injection	199
2.3 Effet de la pression d'injection	203
2.4 Effet de la concentration massique	206
2.4.1 Concentration et hauteur : effets sur les performances de spray	206
2.4.2 Evolution de la vitesse et du diamètre des gouttes au cours du temps	207
2.5 Effet du ratio RDX/TNT	211
2.6 Effet du type de buse d'atomisation	214
2.7 Effet du débit d'aspiration	216

3. Conclusion	218
CHAPITRE IV HEXOLITE PAR SFE : DES CONDITIONS OPERATOIRES AUX PROPRIETES PARTICULAIRES	223
1. Méthode expérimentale	225
1.1 Prise de vue des échantillons	225
1.2 Analyses par Microscopie Electronique à Balayage	226
1.3 Analyses par Diffractions des Rayons X	227
1.4 Analyses de surface.....	227
1.5 Analyse par infrarouges (IR).....	228
1.6 Analyses Thermiques.....	228
1.7 Tests de Sensibilité (Choc, Friction, ESD).....	228
1.8 Pesée des Échantillons	229
2. Résultats	230
2.1 Le SFE : un outil pour modifier les propriétés physico-chimiques des EMs — Du RDX et TNT commerciaux vers leur équivalent après SFE jusqu'à l'hexolite	230
2.1.1 Observations visuelles	231
2.1.2 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules	232
2.1.3 Analyses thermiques.....	245
2.1.4 Sensibilités des matériaux.....	247
2.1.5 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues	248
2.2 Effet de la température d'injection sur la formation de l'hexolite.....	249
2.2.1 Observations visuelles	249
2.2.2 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules	250
2.2.3 Analyses thermiques.....	256
2.2.4 Sensibilités des matériaux.....	259
2.2.5 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues	259
2.3 Effet de la pression d'injection	261
2.3.1 Observations visuelles	261
2.3.2 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules	262
2.3.3 Analyses thermiques.....	266
2.3.1 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues	268
2.4 Effet de la concentration massique	269
2.4.1 Observations visuelles	270
2.4.2 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules	271
2.4.3 Analyses thermiques.....	278
2.4.4 Sensibilités des matériaux.....	281
2.4.5 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues	282
2.5 Effet du ratio RDX/TNT	283

2.5.1 Observations visuelles	284
2.5.2 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules	285
2.5.3 Analyses thermiques	290
2.5.4 Sensibilités des matériaux.....	292
2.5.5 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues	292
2.6 Effet du type de buse d'atomisation.....	295
2.6.1 Observations visuelles	295
2.6.2 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules	296
2.6.3 Analyses thermiques.....	299
2.6.1 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues	301
2.7 Effet du débit d'aspiration	302
2.7.1 Observations visuelles	302
2.7.1 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules	303
2.7.1 Analyses thermiques.....	307
2.7.2 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues	308
3. Conclusion	309
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	313
REFERENCES	321
ANNEXE.....	343
A. Ombroscopie	344
B. PDPA.....	345
C. Microscope Électronique à Balayage (MEB).....	347
D. Analyses thermiques : ATG et DSC.....	348
a. Analyse ThermoGravimétrique (ATG)	348
b. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	348
E. DRX.....	349
F. Spectroscopie IR	351
G. Résultats d'ombroscopie	353
H. Résultats PDPA.....	355
I. Couleurs RVB	359

Table des figures

Figure I-1 — (Haut) : Gauche : Structure 2D du TNT (Source : PubChem). Droite : Photo de TNT commercial. (Bas) Gauche : Structure 2D du RDX (Source : PubChem). Droite : Photo de RDX commercial50

Introduction

Figure I-2 — Schéma simplifié illustrant les principales techniques de mesures de sensibilités matériaux énergétiques.....	54
Figure I-3 — Evolution d'une détonation inspirée de Risse et al. ^[51]	55
Figure I-4 — Schéma des modes de décomposition des matériaux énergétiques.....	56
Figure I-5 — Classification des matières explosives, inspiré de Zukas et al. ^[64]	59
Figure I-6 - Nombre de publications spécifiques aux nanodiamants publiées par an depuis 1954. Données issues de Google Scholar avec les mots clés : allintitle: "nanodiamond" OR "nanodiamonds"	69
Figure I-7 — Schéma récapitulatif des procédés de synthèse de NDs commerciaux. De gauche à droite : synthèse HPHT, synthèse par détonation et synthèse par ablation laser	72
Figure I-8 — Gauche : Les bandes Raman sélectionnées pour la cartographie 2D Raman sont situées autour de 882 cm^{-1} pour le RDX et 1365 cm^{-1} pour le TNT. Milieu : Mélange physique pour l'hexolite 60/40. Droite : Mélange fait par SFE pour l'hexolite 60/40. Avec a) qui représente l'image au microscope de l'échantillon, b) la carte Raman du mélange, c) la carte Raman du RDX selon la bande Raman choisie et d) la carte Raman du TNT selon la bande Raman choisie. Figure issue de la thèse de Jakob Hübner ^[27]	75
Figure I-9 — Schéma de fonctionnement du SFE	82
Figure I-10 — Diagramme de phase et évaporation flash ^[168]	83
Figure I-11 — Schéma des différents régimes d'évaporation flash et leurs conditions ^[175]	85
Figure I-12 — Définition de l'angle de spray (a) et mesures de l'angle de sprays pour l'éthanol, l'acétone et l'isoctane (b) tirés de Lamanna et al. ^[168]	92
Figure I-13 — Image par stroboscopie de l'onde de choc lors de l'évaporation flash de l'acétone, extraite de Lamanna et al. ^[168]	93
Figure I-14 — Illustration des étapes de formation de spray et de la nucléation hétérogène et homogène	95
Figure I-15 — Récapitulatif des différentes structures formulées par SFE	101
Figure II-1 — Installation SFE avec a) la photo du système PDPA en place, b) une buse BETE® HA produisant un spray en cours d'analyse PDPA, c) le schéma de l'installation d'ombroscopie et d) la photo du système d'ombroscopie en place	108
Figure II-2 — a) Conditions d'essai dans le diagramme de phase de l'acétone (les points rouges et verts représentent respectivement les conditions d'injection et d'évaporation), b) Débit de vapeur d'acétone en fonction de P_{inj} , comparé à la capacité d'aspiration des deux pompes à vide de 100 et $300\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. c) Évolution de R_p en fonction de (haut) T_{inj} ($^{\circ}\text{C}$) à $P_\infty = 12\text{ mbar}$ et (bas) P_∞ (mbar) à $T_{inj} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$	112
Figure II-3 — a) et b) Projections théoriques (contour vert) des plans de mesure des plans XZ et YZ par PDPA sur une image d'ombroscopie d'une buse HA obtenue avec une lentille de distance focale de 1500 mm. La zone délimitée par un contour rouge représente quant à elle la zone d'analyse obtenue à partir d'une lentille de distance focale de 500 mm	114

Figure II-4 — Représentation par une ligne rouge de l'expansion du spray en sortie de buse et vue agrandie (contour bleu) de l'orifice de sortie de la buse MW85.....	117
Figure II-5 — Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré par les buses HA, MW85 et PJ6, obtenues par ombroscopie. Une lentille 500 mm et une pompe $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées. Les flèches blanches mettent en évidence les filaments de spray.....	119
Figure II-6 — Images originales, moyennes et écarts-types du spray généré par les buses HA et MW85, et obtenues par ombroscopie . Une lentille 1 500 mm et une pompe $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées.....	122
Figure II-7 — Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré à des températures de 25, 120, 160 et 200 °C, et obtenues par ombroscopie. Une lentille 500 mm et une pompe $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées.....	125
Figure II-8 — Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré à des températures de 120, 160 et 200 °C, obtenues par ombroscopie . Une lentille 1500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées	126
Figure II-9—Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré à pressions ambiantes de 12, 24, 100 et 300 mbar, obtenues par ombroscopie . Une lentille 500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées	129
Figure II-10 Images originales, moyennes, écarts-types du spray généré puissances d'aspirations de 100 et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, et obtenues par ombroscopie. Une lentille 500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées.....	131
Figure II-11 — Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré à des pressions de 20, 40 et 60 bar, obtenues par ombroscopie . Une lentille 500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées	134
Figure II-12 — Illustration de l'hypothèse du trajet suivi par les gouttelettes en fonction de la pompe utilisée ($100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en blanc et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en bleu)	136
Figure II-13 — Observation par stroboscopie de la formation d'onde de choc selon les différents paramètres étudiés. Les traits blancs en pointillé servent de repères fixes pour un paramètre donné et indiquent la hauteur maximale des ondes de choc pour ce même paramètre	137
Figure II-14 — a-b) Propriétés physiques (viscosité dynamique ($10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$), tension superficielle ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$) et densité ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)) et (c-d) propriétés physiques normalisées de l'acétone en fonction de ΔT (°C) et de R_p	140
Figure II-15 — Critères de transition pour l'apparition du régime flash intégral selon les équations (eq 6) à (eq 14)	142
Figure II-16 — Evolution de l'angle de spray en fonction du nombre de Weber	143
Figure II-17 — Evolution de l'angle du spray en fonction des critères de transition selon les équations (eq 8) à (eq 14).....	144
Figure II-18 — Evolution de l'angle de spray en fonction du groupe adimensionnel $\log(R_p^2 \Theta^3 \cdot \text{m}^{-2})$	145

Introduction

- Figure II-19 — Diamètre moyen de Sauter D_{32} en fonction de R_p dans les plans XZ et YZ en faisant varier a) T_{inj} et en maintenant P_∞ à 12 mbar, et b) en faisant varier P_∞ tout en maintenant T_{inj} à 160 °C. c-d) Dérivées premières des D_{32} respectifs de a-b) 148
- Figure II-20 — D_{32} en fonction de a) R_p , b) χ , c) $Ja\phi$, d) K_s et e) JaR_p , et pour différentes T_{inj} (P_∞ fixée à 12 mbar) et P_∞ (T_{inj} fixée à 160 °C) 149
- Figure II-21 — Courbe de fréquence cumulée du diamètre des gouttelettes (D_{32}) et les valeurs associées D et q de l'équation de Rosin-Rammler ((eq 32)) en fonction de : a) T_{inj} à une P_∞ fixe (12 mbar), b) P_∞ à une T_{inj} fixe (160 °C) et c) position z ($T_{inj} = 160$ °C et $P_\infty = 12$ mbar) 151
- Figure II-22 — a) Evolution du groupe adimensionnel $\log(R_p^2\Theta^3)$ et b) du taux de nucléation en fonction de R_p pour différentes T_{inj} ($P_\infty = 12$ mbar) ou pour différentes P_∞ ($T_{inj} = 160$ °C) 153
- Figure II-23 — Somme des gouttelettes individuelles comptées dans le plan XZ en faisant varier T_{inj} , P_∞ ou P_{inj} . Les conditions de températures, pression d'injection et pressions ambiantes fixes sont à 160 °C, 40 bar et 12 mbar 154
- Figure II-24 — Évolution des diamètres moyens, des vitesses et des concentrations des gouttelettes à différentes positions axiales (z) et radiales (y) pour différentes P_{inj} . La taille des gouttelettes est indiquée à l'aide d'un code couleur (noir/rouge à jaune/blanc) et la taille du cercle de couleur est proportionnelle à la taille de la bulle. La concentration est indiquée par l'intensité de la couleur (noir à blanc pour 0 à 10^8 particules·cm⁻³). La vitesse est également représentée par un code couleur (du blanc au vert) et une longueur de vecteur proportionnelle à la vitesse des gouttelettes, en tenant compte de la direction et de l'orientation des gouttelettes 155
- Figure II-25 — Évolution des diamètres moyens, des vitesses et des concentrations des gouttelettes à différentes positions axiales (z) et radiales (y) pour différentes T_{inj} et P_∞ . La taille des gouttelettes est indiquée à l'aide d'un code couleur (noir/rouge à jaune/blanc) et la taille du cercle de couleur est proportionnelle à la taille de la bulle. La concentration est indiquée par l'intensité de la couleur (noir à blanc pour 0 à 10^8 particules·cm⁻³). La vitesse est également représentée par un code couleur (du blanc au vert) et une longueur de vecteur proportionnelle à la vitesse des gouttelettes, en tenant compte de la direction et de l'orientation des gouttelettes 157
- Figure II-26 — Effet de T_{inj} (P_∞ fixé à 12 mbar) et P_∞ (T_{inj} fixé à 160 °C) sur la croissance des bulles selon a) l'équation de Rayleigh-Plesset et b) l'équation de Miyatake. Le rectangle rouge représente un temps de retard entre la formation des noyaux et la croissance initiale dans la plage de T_{inj} comprise entre 80 et 200 °C 160
- Figure II-27 — Évolution du rayon de la bulle en fonction de R_p en faisant varier T_{inj} ($P_\infty = 12$ mbar) ou P_∞ ($T_{inj} = 160$ °C) 161
- Figure II-28 — a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), pour des hauteurs de mesure allant de 48 à 72 mm avec des incrémentations de 8 mm et pour différentes températures d'injection (T_{inj} de 80 °C (i.e. $R_p = 180$) à 200 °C (i.e. $R_p = 2360$) et pour différentes contre-pressions (P_∞ de 12 (i.e. $R_p = 1188$) à 300 mbar (i.e. $R_p = 47$). Les réticules indiquent la position des valeurs moyennes de U et D. b) Superposition des formes de distribution en fonction de T_{inj} ou z 163

Figure II-29 — Évolution de la vitesse verticale moyenne en fonction de (a) T_{inj} , (b) P_∞ , et (c) R_p . Les valeurs représentent la moyenne mesurée sur 72 positions dans le plan YZ. Les triangles rouges avec centre blanc ($R_p > 1187$) indiquent les valeurs dérivées de la courbe de tendance	166
Figure II-30 — Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U) pour des hauteurs de mesure allant de 48 à 72 mm avec des incrément de 8 mm, observées pour différentes contre-pressions (P_∞) allant de 12 (i.e. $R_p = 1187$) à 300 mbar ($R_p = 47$). Les réticules indiquent la position des valeurs moyennes de U et D. b) Superposition des formes de distribution en fonction de P_∞ ou z.....	171
Figure II-31 — Vitesse verticale moyenne (U) en fonction de a) R_p , b) χ , c) $Ja\phi$, d) K_s et e) JaR_p , et pour différentes T_{inj} (P_∞ fixée à 12 mbar) et P_∞ (T_{inj} fixée à 160 °C)	172
Figure III-1 - Etapes du décompte du nombre de pixels rouges du diagramme de phase lors du spray de matière énergétique. a) Diagramme de phase d'acétone et b) superposition de 10 diagrammes de phase et définition des 4 zones de mesures carrés considérés, c) mise en forme du « patron » pour le décompte, d) diagramme de phase lors du spray de RDX, e) diagramme de phase du RDX auquel nous avons soustrait la référence pour lequel nous f) comptions le nombre de pixels rouges	181
Figure III-2 — Etude par ombroscopie de l'effet de l'ajout de RDX, TNT ou de leur mélange (hexolite) dans l'acétone sur la forme et le comportement du spray généré. Une lentille de distance focale de 500 mm et une pompe de 100 $m^3 \cdot h^{-1}$ sont utilisées. Les conditions étaient les suivantes : $T_{inj} = 160^\circ C$, $P_{inj} = 40$ bar, concentration massique = 2% et un ratio (hexolite, RDX/TNT) = 60/40.....	184
Figure III-3 — Evolution du diamètre (D_{32}), de la vitesse axiale (U) et de la vitesse radiale (V) des gouttelettes en fonction de la position (z) et en fonction de la durée du spray (2 et 4 min) lors de l'élaboration d'hexolite, RDX et TNT par SFE. Les conditions étaient les suivantes : $T_{inj} = 160^\circ C$, $P_{inj} = 40$ bar, aspiration = 100 $m^3 \cdot h^{-1}$, concentration massique = 2% et un ratio (hexolite, RDX/TNT) = 60/40	185
Figure III-4 — Evolution du D_{32} et U des gouttelettes pour des solutions d'acétone seule et d'acétone contenant du RDX. Les paramètres sont : $T_{inj} = 160^\circ C$, $P_{inj} = 40$ bar, débit de la pompe : 100 $m^3 \cdot h^{-1}$ et concentration massique = 2%. RDX 1 et 2 possèdent les mêmes propriétés afin de vérifier la reproductibilité	187
Figure III-5 — a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), à des hauteurs z de 10, 26 et 46 mm et pour des spray d'acétone seule et d'acétone contenant de l'hexolite, du RDX et du TNT. Conditions expérimentales : 160 °C, 40 bar, 100 $m^3 \cdot h^{-1}$, 2% _{massique} et un ratio de 60/40 pour l'hexolite. b) Superposition des formes de distribution selon la hauteur ou le type de liquide pulvérisé. Code couleur : Bleu (acétone), Rose (Hexolite), Gris (RDX), Jaune (TNT) et du bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur.....	189
Figure III-6 — Photos de a) la buse HA durant le spray, b) la buse MW85 durant le spray, c) la formation du dépôt d'hexolite sur la buse HA pendant le spray, d) la formation de dépôt de RDX HA, e) formation du dépôt d'hexolite sur la buse MW85, f) formation du dépôt de RDX sur la buse MW85 et g) formation du dépôt de TNT sur la buse MW85.....	191

Introduction

- Figure III-7 — Superposition d'images obtenues par ombroscopie (intervalle = 1 ms) mettant en évidence a) l'expulsion de particules issues du dépôt de matériaux énergétiques initialement fixés autour de l'orifice de sortie de la buse et b) c) d) le mouvement (en vitesse et en trajectoire) des particules au sein de la chambre d'atomisation. RDX pulvérisé à 120 °C, 40 bar, 2%_{massique} et 300 m³·h⁻¹ d'aspiration. Chaque point noir retracé en rouge correspond à une même particule enregistrée toutes les 1 ms..... 192
- Figure III-8—Image binarisée montrant la délimitation de la croissance rapide du dépôt à la sortie de la buse. Les tracés horizontaux définissent la frontière entre le cœur liquide du spray et le dépôt qui se forme sur la surface de la buse. Le trait plein représente la délimitation à un instant t, associé à une couleur indiquant le temps correspondant, tandis que les traits en tirets projettent cette délimitation sur d'autres instants. 193
- Figure III-9—Représentation à partir des images d'ombroscopie de l'effet du dépôt de RDX sur la buse sur la forme du spray et son comportement. Une lentille de distance focale de 500 mm a été utilisée. Solvant d'acétone contenant des solutés de RDX pulvérisé à 120 °C, 40 bar, 2%_{massique} et avec un débit d'aspiration de 300 m³·h⁻¹. L'encadré rouge correspond à un zoom X4 mettant en évidence la solidification du RDX à la sortie de la buse HA..... 194
- Figure III-10 —a) Nombre de pixels rouges sur le diagramme de phase en fonction de la distance par rapport à la buse dans l'axe z (10 à 46 mm) pour l'hexolite (60/40), le RDX et le TNT. b) Représentation de la proportion de particules non sphériques mesurées. Pulvérisation à 40 bar et 160 °C, 2 %_{massique}, avec la buse HA et débit d'aspiration de 300 m³·h⁻¹ 196
- Figure III-11 — Représentation de l'évolution temporelle de l'onde de choc lors de la pulvérisation de l'acétone sans RDX (bleu clair, à t = 3 s (n°1) et 10 s (n°2)). Les conditions d'injection sont : 2%_m, 160 °C, 40 bar et 100 m³·h⁻¹. En dessous de chaque image figure la représentation schématique de l'onde de choc. La partie rose correspond à l'observation du spray après 3 min et la partie rouge après 6 min. L'intervalle de temps entre deux images rouges est de 0,5 s 198
- Figure III-12—Evolution de la largeur de l'onde de choc en fonction du temps, selon la Figure III-11 avec t = 0 s qui est synchronisé avec la 6^e min de spray (5 s = 6 min 05s). 199
- Figure III-13—Evolution du D₃₂ et de U en fonction des différentes positions de mesure par PDPA et de T_{inj} (130, 160 et 200 °C) lorsque l'acétone est pulvérisée seule ou avec de l'hexolite 201
- Figure III-14— a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), pour des hauteurs z de 10, 26 et 46 mm et pour différentes températures d'injection (T_{inj} de 130, 160 et 200 °C). b) Superposition des formes de distribution en fonction de T_{inj} ou z. Code couleur : Rouge clair vers foncé : 130 vers 200 °C bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur.... 202
- Figure III-15— Evolution du D₃₂ et de U des gouttelettes en fonction de la position de mesure par PDPA et de P_{inj} lors de l'élaboration d'hexolite par SFE comparé à la mesure témoin (acétone uniquement) aux pressions correspondantes 204
- Figure III-16— a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), pour des hauteurs z = 10, 26 et 46 mm et pour différentes pression d'injection (P_{inj} de 20 , 40 et 60 bar). b) Superposition des formes de distribution en fonction de T_{inj} ou z. Code couleur : vert clair vers vert foncé : 20 vers 60 bar et du bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur..... 205

Figure III-17 — Evolution du D ₃₂ et de U des gouttelettes en fonction de la position de mesure par PDPA et de la concentration massique pour l'hexolite, comparée à la mesure témoin (acétone seul)	207
Figure III-18 — Evolution temporelle du D ₃₂ et de U en fonction de la position de mesure par PDPA, à t = 2, 4, 10, 20 et 25 min pour a) l'hexolite, b) le RDX et c) le TNT. Expérience réalisée à 160 °C, 40 bar, 0,5% _{massique} et avec un débit d'aspiration de 100 m ³ ·h ⁻¹	209
Figure III-19 — a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), pour des hauteurs z de 10, 26 et 46 mm et pour différentes concentrations massiques (0,5% _m , 2% _m , et 3% _m). b) Superposition des formes de distribution Code couleur : violet clair vers violet foncé : 0,5% _m vers 3% _m et du bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur	210
Figure III-20 — Evolution du D ₃₂ et de U des gouttelettes en fonction des positions de mesure par PDPA et du ratio de mélange RDX/TNT	212
Figure III-21 — Evolution du Diamètre D et de U des gouttelettes en fonction de la position de mesure par PDPA et du ratio de mélange RDX/TNT (40/60, 50/50 et 60/40). b) Superposition des formes de distribution en fonction de T _{inj} ou z. Code couleur : jaune vers marron : 40/60 vers 60/40 bar et du bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur	214
Figure III-22 — Evolution du D ₃₂ et de U en fonction des positions de mesures par PDPA et du type de buse (HA et MW85) pour la solidification par SFE d'a) l'hexolite, b) du RDX et c) du TNT. Conditions opératoires : 300 m ³ ·h ⁻¹ , 160 °C, 40 bar, 2 % _{massique} . Acquisition démarrée après 2 minutes de spray.....	216
Figure III-23 — Evolution du D ₃₂ et de U en fonction de la position de mesure par PDPA et du débit d'aspiration de la pompe lors de l'élaboration par SFE d'a) l'hexolite, b) le RDX et c) le TNT. Conditions opératoires : 160 °C, 2 % _{massique} , 40 bar	218
Figure IV-1 — Différenciation entre les agglomérats, agrégats et particules	227
Figure IV-2 — Photos des solutions de deux échantillons, préparés à des intervalles de temps distincts, obtenues après lavage du filtre à l'acétone	229
Figure IV-3 — En haut : photos des échantillons de RDX et TNT avant et après SFE. En bas : couleur moyenne associée	231
Figure IV-4 — Diffractogrammes du TNT et du RDX commerciaux et élaborés par SFE ainsi que de l'hexolite. Les principaux pics des phases du TNT et du RDX sont affichées pour comparaison. Les triangles violets indexés aux pics correspondent à la phase α du RDX tandis que les carrés jaunes correspondent à la phase monoclinique du TNT.....	234
Figure IV-5 — Spectres IR du RDX et du TNT commerciaux et SFE et de l'hexolite-SFE.....	237
Figure IV-6 — Images MEB du RDX et du TNT avant et après la recristallisation par SFE.....	240
Figure IV-7 — Illustration de la différence de morphologie des particules en fonction du moment de nucléation. Figure tirée de Kim et al [267]	241
Figure IV-8 — Estimation des tailles théoriques maximales de particules d'hexolite cristallisées par gouttelettes pour différentes concentrations massiques	243

Introduction

Figure IV-9 — Courbes DSC du RDX et du TNT sous forme commerciale et obtenus par SFE, ainsi que de l'hexolite.....	246
Figure IV-10 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produits par SFE à différentes températures d'injections, et en bas : couleur moyenne associée	250
Figure IV-11 — Diffractogrammes de l'hexolite produit par SFE à 130, 140, 150, 160, 180 et 200 °C d'injection	251
Figure IV-12 — Spectres IR de l'hexolite obtenus à 130, 140, 150, 160, 180 et 200 °C	252
Figure IV-13 — Images MEB de l'hexolite recristallisé par SFE à différentes températures d'injection	254
Figure IV-14 — Courbes ATG et DSC de l'hexolite produite par SFE à différentes températures d'injection	256
Figure IV-15 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produits par SFE à différentes pressions d'injections, et en bas : couleur moyenne associée	262
Figure IV-16 — Diffractogrammes de l'hexolite produite par SFE à 20, 30, 40 et 60 bar.....	263
Figure IV-17— Spectres IR du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différentes pressions d'injections.....	264
Figure IV-18 — Images MEB de l'hexolite recristallisé par SFE à différentes pressions d'injection	265
Figure IV-19 — Courbes ATG et DSC de l'hexolite produite par SFE à différentes pressions d'injection	267
Figure IV-20 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produites par SFE à concentrations massiques, et en bas : couleur moyenne associée	270
Figure IV-21 — Diffractogrammes du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à 0,5, 2 et 3% _{massique}	272
Figure IV-22 — Spectres IR du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différentes concentrations massiques	274
Figure IV-23— Images MEB du RDX, DU TNT et de l'hexolite recristallisés par SFE pour différentes concentrations massiques	275
Figure IV-24 — Courbes ATG et DSC du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différentes concentrations massiques	279
Figure IV-25 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produites par SFE à différents ratios de mélanges, et en bas : couleur moyenne associée	284
Figure IV-26— Diffractogrammes de l'hexolite produite par SFE avec des ratios RDX/TNT de 40/60, 50/50 et 60/40.....	285
Figure IV-27 — Spectres IR du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différents ratios de mélanges RDX/TNT	287
Figure IV-28 — Images MEB de l'hexolite recristallisée par SFE à différentes ratios de mélanges RDX/TNT : 60/40, 50/50 et 40/60	288

Figure IV-29 — Courbes ATG et DSC du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différents ratios de mélanges RDX/TNT	290
Figure IV-30 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produites par SFE avec différentes buses d'injections, et en bas : couleur moyenne associée.....	295
Figure IV-31 Diffractogrammes de l'hexolite produite par SFE avec les buses HA et MW85. Les principaux pics des phases du TNT et du RDX sont affichées pour comparaison	297
Figure IV-32 — Spectres IR de l'hexolite produite par SFE avec deux types de buses : HA et MW85	297
Figure IV-33 — Images MEB du RDX, du TNT et de l'hexolite recristallisés par SFE à partir de différents types de buses	298
Figure IV-34 — Courbes ATG et DSC de l'hexolite produite par SFE à partir différents types de buses d'atomisations (HA et MW85)	300
Figure IV-35 — Photos des échantillons d'hexolite produits par SFE pour différentes puissances d'aspiration de la pompe à vide, associés à leur couleur moyenne.....	303
Figure IV-36 - Diffractogrammes de l'hexolite obtenue à partir de différentes puissances d'aspirations (100 et 300 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).....	304
Figure IV-37 — Spectres IR de l'hexolite produite par SFE pour différentes puissances d'aspirations de la pompe à vide (100 et 300 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	305
Figure IV-38 — Images MEB de l'e recristallisés par SFE avec différentes puissances d'aspiration de la pompe à vide (100 et 300 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).....	306
Figure IV-39 — Courbes ATG/DSC de l'hexolite produite par SFE à différentes puissances d'aspiration de la pompe à vide (100 et 300 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	307
 Figure I-1 — (Haut) : Gauche : Structure 2D du TNT (Source : PubChem). Droite : Photo de TNT commercial. (Bas) Gauche : Structure 2D du RDX (Source : PubChem). Droite : Photo de RDX commercial	50
Figure I-2 — Schéma simplifié illustrant les principales techniques de mesures de sensibilités matériaux énergétiques.....	54
Figure I-3— Evolution d'une détonation inspirée de Risso et al. ^[51]	55
Figure I-4 — Schéma des modes de décomposition des matériaux énergétiques.....	56
Figure I-5— Classification des matières explosives, inspiré de Zukas et al. ^[64]	59
Figure I-6 - Nombre de publications spécifiques aux nanodiamants publiées par an depuis 1954. Données issues de Google Scholar avec les mots clés : allintitle: "nanodiamond" OR "nanodiamonds"	69
Figure I-7— Schéma récapitulatif des procédés de synthèse de NDs commerciaux. De gauche à droite : synthèse HPHT, synthèse par détonation et synthèse par ablation laser	72

Introduction

Figure I-8 — Gauche : Les bandes Raman sélectionnées pour la cartographie 2D Raman sont situées autour de 882 cm^{-1} pour le RDX et 1365 cm^{-1} pour le TNT. Milieu : Mélange physique pour l'hexolite 60/40. Droite : Mélange fait par SFE pour l'hexolite 60/40. Avec a) qui représente l'image au microscope de l'échantillon, b) la carte Raman du mélange, c) la carte Raman du RDX selon la bande Raman choisie et d) la carte Raman du TNT selon la bande Raman choisie. Figure issue de la thèse de Jakob Hübner ^[27]	75
Figure I-9 — Schéma de fonctionnement du SFE	82
Figure I-10 — Diagramme de phase et évaporation flash ^[168]	83
Figure I-11 — Schéma des différents régimes d'évaporation flash et leurs conditions ^[175]	85
Figure I-12 — Définition de l'angle de spray (a) et mesures de l'angle de sprays pour l'éthanol, l'acétone et l'isoctane (b) tirés de Lamanna et al. ^[168]	92
Figure I-13 — Image par stroboscopie de l'onde de choc lors de l'évaporation flash de l'acétone, extraite de Lamanna et al. ^[168]	93
Figure I-14 — Illustration des étapes de formation de spray et de la nucléation hétérogène et homogène	95
Figure I-15 — Récapitulatif des différentes structures formulées par SFE	101
Figure II-1 — Installation SFE avec a) la photo du système PDPA en place, b) une buse BETE® HA produisant un spray en cours d'analyse PDPA, c) le schéma de l'installation d'ombroscopie et d) la photo du système d'ombroscopie en place	108
Figure II-2 — a) Conditions d'essai dans le diagramme de phase de l'acétone (les points rouges et verts représentent respectivement les conditions d'injection et d'évaporation), b) Débit de vapeur d'acétone en fonction de P_{inj} , comparé à la capacité d'aspiration des deux pompes à vide de 100 et $300\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. c) Évolution de R_p en fonction de (haut) $T_{\text{inj}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$ à $P_{\infty} = 12\text{ mbar}$ et (bas) $P_{\infty}\text{ (mbar)}$ à $T_{\text{inj}} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$	112
Figure II-3 — a) et b) Projections théoriques (contour vert) des plans de mesure des plans XZ et YZ par PDPA sur une image d'ombroscopie d'une buse HA obtenue avec une lentille de distance focale de 1500 mm. La zone délimitée par un contour rouge représente quant à elle la zone d'analyse obtenue à partir d'une lentille de distance focale de 500 mm	114
Figure II-4 — Représentation par une ligne rouge de l'expansion du spray en sortie de buse et vue agrandie (contour bleu) de l'orifice de sortie de la buse MW85.....	117
Figure II-5 — Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré par les buses HA, MW85 et PJ6, obtenues par ombroscopie. Une lentille 500 mm et une pompe $100\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ sont utilisées. Les flèches blanches mettent en évidence les filaments de spray.....	119
Figure II-6 — Images originales, moyennes et écarts-types du spray généré par les buses HA et MW85, et obtenues par ombroscopie . Une lentille 1 500 mm et une pompe $100\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ sont utilisées.....	122
Figure II-7 — Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré à tes températures de 25, 120, 160 et $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, et obtenues par ombroscopie. Une lentille 500 mm et une pompe $100\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ sont utilisées.....	125

Figure II-8 — Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré à des températures de 120, 160 et 200 °C, obtenues par ombroscopie . Une lentille 1500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées	126
Figure II-9— Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré à pressions ambiantes de 12, 24, 100 et 300 mbar, obtenues par ombroscopie . Une lentille 500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées	129
Figure II-10 Images originales, moyennes, écarts-types du spray généré puissances d'aspirations de 100 et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, et obtenues par ombroscopie. Une lentille 500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées.....	131
Figure II-11 — Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré à des pressions de 20, 40 et 60 bar, obtenues par ombroscopie . Une lentille 500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées	134
Figure II-12 — Illustration de l'hypothèse du trajet suivi par les gouttelettes en fonction de la pompe utilisée ($100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en blanc et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en bleu)	136
Figure II-13 — Observation par stroboscopie de la formation d'onde de choc selon les différents paramètres étudiés. Les traits blancs en pointillé servent de repères fixes pour un paramètre donné et indiquent la hauteur maximale des ondes de choc pour ce même paramètre	137
Figure II-14 — a-b) Propriétés physiques (viscosité dynamique ($10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$), tension superficielle ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$) et densité ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)) et (c-d) propriétés physiques normalisées de l'acétone en fonction de ΔT (°C) et de R_p	140
Figure II-15 — Critères de transition pour l'apparition du régime flash intégral selon les équations (eq 6) à (eq 14)	142
Figure II-16 — Evolution de l'angle de spray en fonction du nombre de Weber	143
Figure II-17 — Evolution de l'angle du spray en fonction des critères de transition selon les équations (eq 8) à (eq 14).....	144
Figure II-18 — Evolution de l'angle de spray en fonction du groupe adimensionnel $\log(R_p^2 \Theta^3 \cdot \text{m}^{-2})$	145
Figure II-19 — Diamètre moyen de Sauter D_{32} en fonction de R_p dans les plans XZ et YZ en faisant varier a) T_{inj} et en maintenant P_∞ à 12 mbar, et b) en faisant varier P_∞ tout en maintenant T_{inj} à 160 °C. c-d) Dérivées premières des D_{32} respectifs de a-b)	148
Figure II-20 — D_{32} en fonction de a) R_p , b) χ , c) $Ja\phi$, d) K_s et e) JaR_p , et pour différentes T_{inj} (P_∞ fixée à 12 mbar) et P_∞ (T_{inj} fixée à 160 °C)	149
Figure II-21 — Courbe de fréquence cumulée du diamètre des gouttelettes (D_{32}) et les valeurs associées D et q de l'équation de Rosin-Rammler ((eq 32)) en fonction de : a) T_{inj} à une P_∞ fixe (12 mbar), b) P_∞ à une T_{inj} fixe (160 °C) et c) position z ($T_{\text{inj}} = 160$ °C et $P_\infty = 12$ mbar).....	151
Figure II-22 — a) Evolution du groupe adimensionnel $\log(R_p^2 \Theta^3)$ et b) du taux de nucléation en fonction de R_p pour différentes T_{inj} ($P_\infty = 12$ mbar) ou pour différentes P_∞ ($T_{\text{inj}} = 160$ °C)	153

Introduction

Figure II-23 — Somme des gouttelettes individuelles comptées dans le plan XZ en faisant varier T_{inj} , P_∞ ou P_{inj} . Les conditions de températures, pression d'injection et pressions ambiantes fixes sont à 160 °C, 40 bar et 12 mbar	154
Figure II-24 — Évolution des diamètres moyens, des vitesses et des concentrations des gouttelettes à différentes positions axiales (z) et radiales (y) pour différentes P_{inj} . La taille des gouttelettes est indiquée à l'aide d'un code couleur (noir/rouge à jaune/blanc) et la taille du cercle de couleur est proportionnelle à la taille de la bulle. La concentration est indiquée par l'intensité de la couleur (noir à blanc pour 0 à 10^8 particules·cm ⁻³). La vitesse est également représentée par un code couleur (du blanc au vert) et une longueur de vecteur proportionnelle à la vitesse des gouttelettes, en tenant compte de la direction et de l'orientation des gouttelettes	155
Figure II-25 — Évolution des diamètres moyens, des vitesses et des concentrations des gouttelettes à différentes positions axiales (z) et radiales (y) pour différentes T_{inj} et P_∞ . La taille des gouttelettes est indiquée à l'aide d'un code couleur (noir/rouge à jaune/blanc) et la taille du cercle de couleur est proportionnelle à la taille de la bulle. La concentration est indiquée par l'intensité de la couleur (noir à blanc pour 0 à 10^8 particules·cm ⁻³). La vitesse est également représentée par un code couleur (du blanc au vert) et une longueur de vecteur proportionnelle à la vitesse des gouttelettes, en tenant compte de la direction et de l'orientation des gouttelettes	157
Figure II-26 — Effet de T_{inj} (P_∞ fixé à 12 mbar) et P_∞ (T_{inj} fixé à 160 °C) sur la croissance des bulles selon a) l'équation de Rayleigh-Plesset et b) l'équation de Miyatake. Le rectangle rouge représente un temps de retard entre la formation des noyaux et la croissance initiale dans la plage de T_{inj} comprise entre 80 et 200 °C	160
Figure II-27 — Évolution du rayon de la bulle en fonction de R_p en faisant varier T_{inj} ($P_\infty = 12$ mbar) ou P_∞ ($T_{inj} = 160$ °C).....	161
Figure II-28— a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), pour des hauteurs de mesure allant de 48 à 72 mm avec des incrément de 8 mm et pour différentes températures d'injection (T_{inj} de 80 °C (i.e. $R_p = 180$) à 200 °C (i.e. $R_p = 2360$) et pour différentes contre-pressions (P_∞ de 12 (i.e. $R_p = 1188$) à 300 mbar (i.e. $R_p = 47$). Les réticules indiquent la position des valeurs moyennes de U et D. b) Superposition des formes de distribution en fonction de T_{inj} ou z	163
Figure II-29 — Évolution de la vitesse verticale moyenne en fonction de (a) T_{inj} , (b) P_∞ , et (c) R_p . Les valeurs représentent la moyenne mesurée sur 72 positions dans le plan YZ. Les triangles rouges avec centre blanc ($R_p > 1187$) indiquent les valeurs dérivées de la courbe de tendance	166
Figure II-30 — Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U) pour des hauteurs de mesure allant de 48 à 72 mm avec des incrément de 8 mm, observées pour différentes contre-pressions (P_∞) allant de 12 (i.e. $R_p = 1187$) à 300 mbar ($R_p = 47$). Les réticules indiquent la position des valeurs moyennes de U et D. b) Superposition des formes de distribution en fonction de P_∞ ou z.....	171
Figure II-31 — Vitesse verticale moyenne (U) en fonction de a) R_p , b) χ , c) $Ja\phi$, d) K_s et e) JaR_p , et pour différentes T_{inj} (P_∞ fixée à 12 mbar) et P_∞ (T_{inj} fixée à 160 °C)	172

- Figure III-1 - Etapes du décompte du nombre de pixels rouges du diagramme de phase lors du spray de matière énergétique. a) Diagramme de phase d'acétone et b) superposition de 10 diagrammes de phase et définition des 4 zones de mesures carrés considérés, c) mise en forme du « patron » pour le décompte, d) diagramme de phase lors du spray de RDX, e) diagramme de phase du RDX auquel nous avons soustrait la référence pour lequel nous f) comptions le nombre de pixels rouges 181
- Figure III-2— Etude par ombroscopie de l'effet de l'ajout de RDX, TNT ou de leur mélange (hexolite) dans l'acétone sur la forme et le comportement du spray généré. Une lentille de distance focale de 500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées. Les conditions étaient les suivantes : $T_{\text{inj}} = 160^\circ\text{C}$, $P_{\text{inj}} = 40 \text{ bar}$, concentration massique = 2% et un ratio (hexolite, RDX/TNT) = 60/40 184
- Figure III-3 — Evolution du diamètre (D_{32}), de la vitesse axiale (U) et de la vitesse radiale (V) des gouttelettes en fonction de la position (z) et en fonction de la durée du spray (2 et 4 min) lors de l'élaboration d'hexolite, RDX et TNT par SFE. Les conditions étaient les suivantes : $T_{\text{inj}} = 160^\circ\text{C}$, $P_{\text{inj}} = 40 \text{ bar}$, aspiration = $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, concentration massique = 2% et un ratio (hexolite, RDX/TNT) = 60/40 185
- Figure III-4 — Evolution du D_{32} et U des gouttelettes pour des solutions d'acétone seule et d'acétone contenant du RDX. Les paramètres sont : $T_{\text{inj}} = 160^\circ\text{C}$, $P_{\text{inj}} = 40 \text{ bar}$, débit de la pompe : $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et concentration massique = 2%. RDX 1 et 2 possèdent les mêmes propriétés afin de vérifier la reproductibilité 187
- Figure III-5— a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), à des hauteurs z de 10, 26 et 46 mm et pour des spray d'acétone seule et d'acétone contenant de l'hexolite, du RDX et du TNT. Conditions expérimentales : 160°C , 40 bar, $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 2%_{massique} et un ratio de 60/40 pour l'hexolite. b) Superposition des formes de distribution selon la hauteur ou le type de liquide pulvérisé. Code couleur : Bleu (acétone), Rose (Hexolite), Gris (RDX), Jaune (TNT) et du bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur 189
- Figure III-6 — Photos de a) la buse HA durant le spray, b) la buse MW85 durant le spray, c) la formation du dépôt d'hexolite sur la buse HA pendant le spray, d) la formation de dépôt de RDX HA, e) formation du dépôt d'hexolite sur la buse MW85, f) formation du dépôt de RDX sur la buse MW85 et g) formation du dépôt de TNT sur la buse MW85 191
- Figure III-7 — Superposition d'images obtenues par ombroscopie (intervalle = 1 ms) mettant en évidence a) l'expulsion de particules issues du dépôt de matériaux énergétiques initialement fixés autour de l'orifice de sortie de la buse et b) c) d) le mouvement (en vitesse et en trajectoire) des particules au sein de la chambre d'atomisation. RDX pulvérisé à 120°C , 40 bar, 2%_{massique} et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d'aspiration. Chaque point noir retracé en rouge correspond à une même particule enregistrée toutes les 1 ms 192
- Figure III-8— Image binarisée montrant la délimitation de la croissance rapide du dépôt à la sortie de la buse. Les tracés horizontaux définissent la frontière entre le cœur liquide du spray et le dépôt qui se forme sur la surface de la buse. Le trait plein représente la délimitation à un instant t,

Introduction

- associé à une couleur indiquant le temps correspondant, tandis que les traits en tirets projettent cette délimitation sur d'autres instants..... 193
- Figure III-9 — Représentation à partir des images d'ombroscopie de l'effet du dépôt de RDX sur la buse sur la forme du spray et son comportement. Une lentille de distance focale de 500 mm a été utilisée. Solvant d'acétone contenant des solutés de RDX pulvérisé à 120 °C, 40 bar, 2%_{massique} et avec un débit d'aspiration de 300 m³.h⁻¹. L'encadré rouge correspond à un zoom X4 mettant en évidence la solidification du RDX à la sortie de la buse HA..... 194
- Figure III-10 —a) Nombre de pixels rouges sur le diagramme de phase en fonction de la distance par rapport à la buse dans l'axe z (10 à 46 mm) pour l'hexolite (60/40), le RDX et le TNT. b) Représentation de la proportion de particules non sphériques mesurées. Pulvérisation à 40 bar et 160 °C, 2 %_{massique}, avec la buse HA et débit d'aspiration de 300 m³.h⁻¹ 196
- Figure III-11 — Représentation de l'évolution temporelle de l'onde de choc lors de la pulvérisation de l'acétone sans RDX (bleu clair, à t = 3 s (n°1) et 10 s (n°2)). Les conditions d'injection sont : 2%_m, 160 °C, 40 bar et 100 m³.h⁻¹. En dessous de chaque image figure la représentation schématique de l'onde de choc. La partie rose correspond à l'observation du spray après 3 min et la partie rouge après 6 min. L'intervalle de temps entre deux images rouges est de 0,5 s 198
- Figure III-12 — Evolution de la largeur de l'onde de choc en fonction du temps, selon la Figure III-11 avec t = 0 s qui est synchronisé avec la 6^e min de spray (5 s = 6 min 05s). 199
- Figure III-13 — Evolution du D₃₂ et de U en fonction des différentes positions de mesure par PDPA et de T_{inj} (130, 160 et 200 °C) lorsque l'acétone est pulvérisée seule ou avec de l'hexolite 201
- Figure III-14 — a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), pour des hauteurs z de 10, 26 et 46 mm et pour différentes températures d'injection (T_{inj} de 130, 160 et 200 °C). b) Superposition des formes de distribution en fonction de T_{inj} ou z. Code couleur : Rouge clair vers foncé : 130 vers 200 °C bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur.... 202
- Figure III-15 — Evolution du D₃₂ et de U des gouttelettes en fonction de la position de mesure par PDPA et de P_{inj} lors de l'élaboration d'hexolite par SFE comparé à la mesure témoin (acétone uniquement) aux pressions correspondantes 204
- Figure III-16— a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), pour des hauteurs z = 10, 26 et 46 mm et pour différentes pression d'injection (P_{inj} de 20 , 40 et 60 bar). b) Superposition des formes de distribution en fonction de T_{inj} ou z. Code couleur : vert clair vers vert foncé : 20 vers 60 bar et du bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur..... 205
- Figure III-17 — Evolution du D₃₂ et de U des gouttelettes en fonction de la position de mesure par PDPA et de la concentration massique pour l'hexolite, comparée à la mesure témoin (acétone seul) 207
- Figure III-18 — Evolution temporelle du D₃₂ et de U en fonction de la position de mesure par PDPA, à t = 2, 4, 10, 20 et 25 min pour a) l'hexolite, b) le RDX et c) le TNT. Expérience réalisée à 160 °C, 40 bar, 0,5%_{massique} et avec un débit d'aspiration de 100 m³.h⁻¹. 209
- Figure III-19— a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), pour des hauteurs z de 10, 26 et 46 mm et pour différentes concentrations massiques (0,5%_m,

2% _m , et 3% _m). b) Superposition des formes de distribution Code couleur : violet clair vers violet foncé : 0,5% _m vers 3% _m et du bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur	210
Figure III-20 — Evolution du D ₃₂ et de U des gouttelettes en fonction des positions de mesure par PDPA et du ratio de mélange RDX/TNT	212
Figure III-21 — Evolution du Diamètre D et de U des gouttelettes en fonction de la position de mesure par PDPA et du ratio de mélange RDX/TNT (40/60, 50/50 et 60/40). b) Superposition des formes de distribution en fonction de T _{inj} ou z. Code couleur : jaune vers marron : 40/60 vers 60/40 bar et du bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur.....	214
Figure III-22 — Evolution du D ₃₂ et de U en fonction des positions de mesures par PDPA et du type de buse (HA et MW85) pour la solidification par SFE d'a) l'hexolite, b) du RDX et c) du TNT. Conditions opératoires : 300 m ³ .h ⁻¹ , 160 °C, 40 bar, 2 % _{massique} . Acquisition démarrée après 2 minutes de spray.....	216
Figure III-23 — Evolution du D ₃₂ et de U en fonction de la position de mesure par PDPA et du débit d'aspiration de la pompe lors de l'élaboration par SFE d'a) l'hexolite, b) le RDX et c) le TNT. Conditions opératoires : 160 °C, 2 % _{massique} , 40 bar.....	218
Figure IV-1 — Différenciation entre les agglomérats, agrégats et particules	227
Figure IV-2 — Photos des solutions de deux échantillons, préparés à des intervalles de temps distincts, obtenues après lavage du filtre à l'acétone	229
Figure IV-3— En haut : photos des échantillons de RDX et TNT avant et après SFE. En bas : couleur moyenne associée	231
Figure IV-4— Diffractogrammes du TNT et du RDX commerciaux et élaborés par SFE ainsi que de l'hexolite. Les principaux pics des phases du TNT et du RDX sont affichées pour comparaison. Les triangles violets indexés aux pics correspondent à la phase α du RDX tandis que les carrés jaunes correspondent à la phase monoclinique du TNT.....	234
Figure IV-5— Spectres IR du RDX et du TNT commerciaux et SFE et de l'hexolite-SFE.....	237
Figure IV-6— Images MEB du RDX et du TNT avant et après la recristallisation par SFE.....	240
Figure IV-7 — Illustration de la différence de morphologie des particules en fonction du moment de nucléation. Figure tirée de Kim et al [267]	241
Figure IV-8— Estimation des taille théoriques maximales de particules d'hexolite cristallisées par gouttelettes pour différentes concentrations massiques	243
Figure IV-9 — Courbes DSC du RDX et du TNT sous forme commerciale et obtenus par SFE, ainsi que de l'hexolite.....	246
Figure IV-10 — En haut: photos des échantillons d'hexolite produits par SFE à différentes températures d'injections, et en bas : couleur moyenne associée	250
Figure IV-11 — Diffractogrammes de l'hexolite produit par SFE à 130, 140, 150, 160, 180 et 200 °C d'injection	251
Figure IV-12 — Spectres IR de l'hexolite obtenus à 130, 140, 150, 160, 180 et 200 °C	252

Introduction

Figure IV-13 — Images MEB de l'hexolite recristallisé par SFE à différentes températures d'injection	254
Figure IV-14 — Courbes ATG et DSC de l'hexolite produite par SFE à différentes températures d'injection	256
Figure IV-15 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produits par SFE à différentes pressions d'injections, et en bas : couleur moyenne associée	262
Figure IV-16 — Diffractogrammes de l'hexolite produite par SFE à 20, 30, 40 et 60 bar.....	263
Figure IV-17 — Spectres IR du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différentes pressions d'injections.....	264
Figure IV-18 — Images MEB de l'hexolite recristallisé par SFE à différentes pressions d'injection	265
Figure IV-19 — Courbes ATG et DSC de l'hexolite produite par SFE à différentes pressions d'injection	267
Figure IV-20 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produites par SFE à concentrations massiques, et en bas : couleur moyenne associée	270
Figure IV-21 — Diffractogrammes du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à 0,5, 2 et 3% _{massique}	272
Figure IV-22 — Spectres IR du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différentes concentrations massiques	274
Figure IV-23 — Images MEB du RDX, DU TNT et de l'hexolite recristallisés par SFE pour différentes concentrations massiques	275
Figure IV-24 — Courbes ATG et DSC du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différentes concentrations massiques	279
Figure IV-25 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produites par SFE à différents ratios de mélanges, et en bas : couleur moyenne associée	284
Figure IV-26 — Diffractogrammes de l'hexolite produite par SFE avec des ratios RDX/TNT de 40/60, 50/50 et 60/40.....	285
Figure IV-27 — Spectres IR du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différents ratios de mélanges RDX/TNT	287
Figure IV-28 — Images MEB de l'hexolite recristallisée par SFE à différentes ratios de mélanges RDX/TNT : 60/40, 50/50 et 40/60	288
Figure IV-29 — Courbes ATG et DSC du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différents ratios de mélanges RDX/TNT	290
Figure IV-30 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produites par SFE avec différentes buses d'injections, et en bas : couleur moyenne associée.....	295
Figure IV-31 Diffractogrammes de l'hexolite produite par SFE avec les buses HA et MW85. Les principaux pics des phases du TNT et du RDX sont affichées pour comparaison	297

Figure IV-32 — Spectres IR de l'hexolite produite par SFE avec deux types de buses : HA et MW85	297
Figure IV-33 — Images MEB du RDX, du TNT et de l'hexolite recristallisés par SFE à partir de différents types de buses	298
Figure IV-34 — Courbes ATG et DSC de l'hexolite produite par SFE à partir différents types de buses d'atomisations (HA et MW85)	300
Figure IV-35 — Photos des échantillons d'hexolite produits par SFE pour différentes puissances d'aspiration de la pompe à vide, associés à leur couleur moyenne.....	303
Figure IV-36 - Diffractogrammes de l'hexolite obtenue à partir de différentes puissances d'aspirations (100 et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).....	304
Figure IV-37 — Spectres IR de l'hexolite produite par SFE pour différentes puissances d'aspirations de la pompe à vide (100 et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	305
Figure IV-38 — Images MEB de l'e recristallisés par SFE avec différentes puissances d'aspiration de la pompe à vide (100 et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).....	306
Figure IV-39 — Courbes ATG/DSC de l'hexolite produite par SFE à différentes puissances d'aspiration de la pompe à vide (100 et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	307

Table des tableaux

Tableau 1 — Explosifs primaires : les principales propriétés des explosifs primaires les plus communs	62
Tableau 2 — Solubilité du TNT dans différents solvants	64
Tableau 3 — Solubilité du RDX dans différents solvants.....	66
Tableau 4 — Propriétés physico-chimique du TNT, RDX, HMX, CL-20 et FOX-7	67
Tableau 5 — Propriétés physico-chimique de l'hexolite	68
Tableau 6 — Récapitulatif des méthodes d'élaboration de matériaux énergétiques, avec leurs avantages et inconvénients	80
Tableau 7 — Modèles de buses de la marque BETE utilisés lors de ces travaux. Images issues du site officiel de BETE.....	110
Tableau 8 — Paramètres d'ajustement du modèle de loi de puissance $y = ax^b$	146
Tableau 9 — Largeurs de la distribution de la vitesse verticale moyenne (U) et du diamètre moyen (D) des gouttelettes pour différentes positions axiales z et différentes T_{inj}	165
Tableau 10 — Largeurs de la distribution de la vitesse verticale moyenne (U) et du diamètre moyen (D) des gouttelettes pour différentes positions axiales z et P_∞	169
Tableau 11 — Paramètres utilisés lors de l'élaboration par SFE	180
Tableau 12 — Moyenne et écart type des D_{32} , U et V des gouttelettes d'acétone seule, et pour l'acétone contenant de l'hexolite, du TNT et du RDX (valeurs extraites à partir des résultats de la Figure III-3).....	186
Tableau 13 - Evolution de D_{32} et de U des gouttelettes en fonction du temps pour l'acétone, l'hexolite, le RDX et le TNT à 0,5% _{massique}	208
Tableau 14 — Valeurs seuils de sensibilité requises pour qu'un matériau énergétique soit classifié comme sensible à l'ISL	229
Tableau 15 — Récapitulatif des valeurs mesurées sur les photos d'échantillons	232
Tableau 16 — Indexation des pics de DRX de l'hexolite recristallisé à 160 °C	235
Tableau 17 — Tailles de cristallites du RDX et du TNT, avant et après SFE, ainsi que de l'hexolite	236
Tableau 18 — Tableau récapitulatif des bandes infrarouges observées pour le RDX et le TNT [262-266]	238
Tableau 19 —Taille des particules, agrégats et agglomérats des particules de RDX et TNT, sous forme commerciale et obtenus par SFE, ainsi que de l'hexolite, observés au MEB.....	241
Tableau 20 — Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode BET.....	244
Tableau 21 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC pour les échantillons RDX, RDX-SFE, TNT et TNT-SFE.....	247
Tableau 22 — Sensibilités du RDX et du TNT avant et après recristallisation par SFE ainsi que de l'hexolite.....	248

Tableau 23 — Récapitulatif des résultats de rendements du RDX et du TNT produits par SFE ..	249
Tableau 24 — Tailles de cristallites en fonction de la température d'injection	252
Tableau 25 — Distribution des tailles de particules, d'agrégats et d'agglomérats de RDX, TNT et hexolites observées par MEB	255
Tableau 26 — Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode BET	256
Tableau 27 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC du RDX, du TNT et de l'hexolite produit par SFE à différentes températures d'injection	259
Tableau 28 — Sensibilités du RDX, du TNT et de l'hexolite produit par SFE à différentes températures d'injection	259
Tableau 29 — Récapitulatif des résultats de rendements de production de l'hexolite à différentes températures d'injection	260
Tableau 30 — Tailles de cristallites en fonction de la pression d'injection	264
Tableau 31 — Tailles de particules, d'agrégats et d'agglomérats mesurées de l'hexolite recristallisée par SFE à différentes pressions d'injection	266
Tableau 32 — Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode BET	266
Tableau 33 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC	268
Tableau 34 — Récapitulatif des résultats de rendements de l'hexolite produite par SFE pour différentes pressions d'injection.....	268
Tableau 35 — Tailles de cristallites en fonction de la concentration massique.....	273
Tableau 36 — Taille des particules, d'agrégats et d'agglomérats mesurées de l'hexolite recristallisée par SFE à différentes concentrations massiques	276
Tableau 37 — Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode BET	278
Tableau 38 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC	280
Tableau 39 — Sensibilités de l'hexolite produite par SFE à différentes concentrations massiques	282
Tableau 40 — Récapitulatif des résultats de rendements de l'hexolite produite par SFE pour différentes concentrations massiques.....	282
Tableau 41 — Tailles de cristallites en fonction du ratio de mélange RDX/TNT.....	286
Tableau 42 — Tailles de particules, d'agrégats et d'agglomérats mesurés de l'hexolite recristallisée par SFE à différents ratios de mélanges RDX/TNT.....	288
Tableau 43 — Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode BET	289
Tableau 44 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC	291
Tableau 45 — Sensibilités du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE pour différents ratios de mélanges RDX/TNT	292
Tableau 46 — Récapitulatif des résultats de rendements de RDX, de TNT et de l'hexolite produits par SFE pour différentes ratios de mélanges RDX/TNT	293

Introduction

Tableau 47 — Tailles de cristallites en fonction type de buse utilisé (HA et MW85)	297
Tableau 48 — Taille de particules, d'agrégats et d'agglomérats de l'hexolite obtenue par SFE à partir de différents types de buse.....	298
Tableau 49 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC	300
Tableau 50 — Récapitulatif des résultats de rendements de production avec différentes buses d'injection	301
Tableau 51 — Tailles de cristallites en fonction de la puissance d'aspiration (100 et 300 m ³ .h ⁻¹)	305
Tableau 52 — Moyennes des tailles de particules, agrégats et agglomérats observés par MEB	306
Tableau 53 — Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode BET.....	306
Tableau 54 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC de l'hexolite produite à différents débits d'aspiration (100 et 300m ³ .h ⁻¹).....	308
Tableau 55 — Récapitulatif des résultats de rendements de production de l'hexolite produite à différentes puissances d'aspiration (100 et 300m ³ .h ⁻¹).....	308

Table des équations

(eq 1)	51
(eq 2)	60
(eq 3)	63
(eq 4)	63
(eq 5)	83
(eq 6)	85
(eq 7)	85
(eq 8)	86
(eq 9)	86
(eq 10)	86
(eq 11)	86
(eq 12)	87
(eq 13)	87
(eq 14)	88
(eq 15)	88
(eq 16)	89
(eq 17)	89
(eq 18)	89
(eq 19)	91
(eq 20)	92
(eq 21)	92
(eq 22)	96
(eq 23)	96
(eq 24)	96
(eq 25)	97
(eq 26)	97
(eq 27)	97
(eq 28)	97
(eq 29)	98
(eq 30)	98
(eq 31)	145
(eq 32)	150
(eq 33)	152

Introduction

(eq 34)	344
(eq 35)	345
(eq 36)	345
(eq 37)	345
(eq 38)	345
(eq 39)	349
(eq 40)	349
(eq 41)	349

Nomenclature

Sigles et acronymes

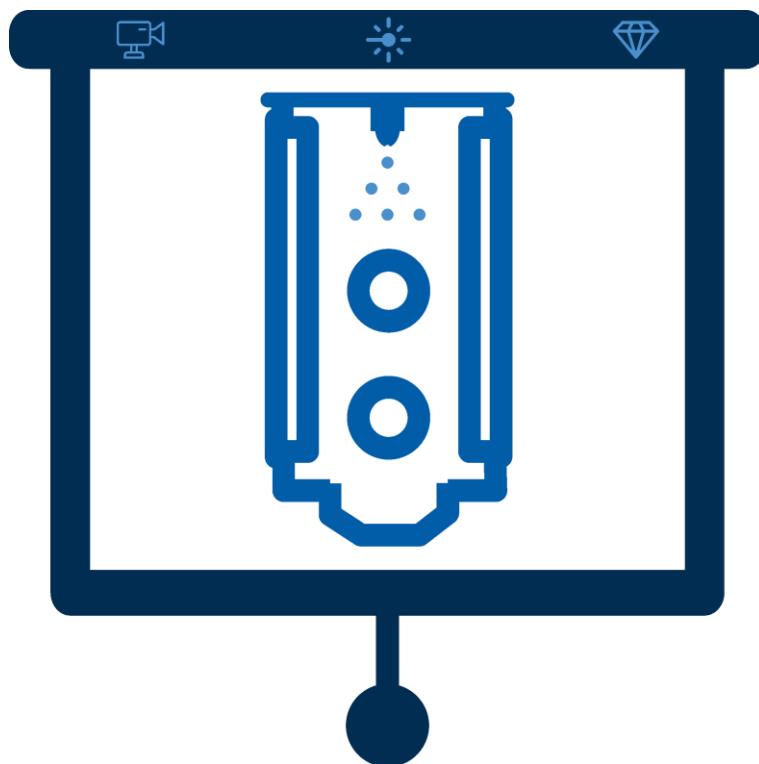
ABL	Alleghany Ballistic Laboratory	MEB	Microscope Electronique à
ATG	Analyse ThermoGravimétrique	MO	Oxyde métallique
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung	MTBE	Méthyl Tert-Butyl Ether
BET	Brunauer-Emmett-Teller	MW85	MicroWhirl 85
BO	Balance en oxygène	ND	Nanodiamants
DGA	Direction Générale de l'Armement	PDPA	Phase Doppler Particle Analysis
DNA	DiNitramide d'Ammonium	PETN	PentaErythritol TetraNitrate
DND	Detonation NanoDiamond	PVP	Polyvinylpyrrolidone
DPSS	Diode-Pumped Solid-State	RDX	Research Departement exPlosive
DRX	Diffraction des Rayons X	RESS	Rapid Expansion of Supercritical
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Rp	Rapport de Pression
ESD	ElectroStatic Discharge	RVB	Rouge Vert Bleu
FS3D	Free Surface 3D	SERS	Surface-Enhanced Raman Spectroscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared	TATP	Peroxyde d'acétone
HMX	High Melting Explosive	TMOS	TétraMéthOxySilane
HPHT	Haute Pression Haute	TNT	Trinitrotoluène
IR	Infrarouge		

Introduction

Symboles

C_d	Coefficient de décharge	T_{inj}	Température d'injection
C_{pL}	Capacité calorifique du liquide	T_{sat}	Température de saturation du liquide
d	Densité (g·cm ⁻³)	u	Vitesse axiale des gouttes
d	diamètre (m)	u_{j,1}	Composante axiale de la vitesse des gouttes
D̄	Diamètre moyen	u_{j,2}	Composante radiale de la vitesse des gouttes
D₃₂	Diamètre de Sauter	u₀	Vitesse théorique à l'intérieur de la buse
Ja	Nombre de Jakob	v	vitesse de détonation (m·s ⁻¹)
k_b	Constante de Boltzmann	V_m	Volume moléculaire
K_s	Rapport d'énergie	We	Nombre de Weber
M	Masse molaire (g·mol ⁻¹)	β	Angle de spray
N_a	Nombre d'avogadro	ΔG	Energie libre de Gibbs
Oh	Nombre d'Ohnesorge	ΔH	Chaleur de détonation (J·g ⁻¹)
P_{cL}	Pression Chapman-Jouguet (GPa)	ΔTs	Surchauffe (°C)
P_{inj}	Pression d'injection (bar)	η	Viscosité
P_∞	Pression dans la chambre (mbar)	σ	Tension de surface adimensionnelle
P_{sat}	Pression de saturation	ρ_L	Densité du liquide
P_{sat(T_{inj})}	Pression de saturation à la température d'injection (bar)	ρ_V	Densité de la vapeur
R₀	Rayon initial de la bulle	σ	Tension de surface (N·m ⁻¹)
R_c	Rayon critique	∅	Diamètre de particule

Introduction



Le développement des matériaux explosifs s'étend sur plusieurs siècles, depuis l'utilisation de la poudre noire au IXe siècle jusqu'aux explosifs modernes comme le TNT (TriNitroToluène) et le RDX (acronyme de Research Department eXplosive), découverts respectivement en 1863 et 1899^[1-4]. Initialement développés pour des applications militaires et industrielles^[5], ces matériaux trouvent également des utilisations dans des domaines moins connus du grand public. Parmi ces applications figurent la reproduction expérimentale d'explosions volcaniques et de séismes, ainsi que la synthèse de nanomatériaux via la détonation contrôlée d'explosifs^[6,7]. En effet, depuis les années 1960, l'intérêt pour la synthèse de NanoDiamants (NDs) a pris de l'ampleur^[8], jusqu'à atteindre une production de plusieurs tonnes par an à partir des années 1980^[9]. Ces derniers, par exemple, sont potentiellement utilisables dans le domaine de l'optique, de la catalyse ou celui de la pyrotechnie^[10-15].

La recherche sur les nanodiamants mérite une attention particulière en raison de leurs propriétés uniques et de leur large éventail d'applications susceptibles de répondre à des besoins aussi bien dans les secteurs industriels que dans les secteurs technologiques. Les nanodiamants conservent nombre des propriétés uniques des diamants, comme une extrême dureté, une stabilité chimique exceptionnelle, une compatibilité biologique intéressante, et des propriétés électriques et optiques uniques^[9,16-18]. Les nanodiamants, en raison de leur taille réduite et de leur biocompatibilité, présentent un grand potentiel en tant que biomarqueurs et nano-transporteurs. Leur petite taille ainsi que leur grande surface spécifique permettent une interaction efficace avec les systèmes biologiques, ce qui facilite leur utilisation dans des applications médicales comme la délivrance de médicaments ou le diagnostic. De plus, les nanodiamants peuvent être modifiés par dopage ou par le contrôle de leurs défauts structuraux, ce qui leur confère des propriétés fluorescentes. Ces propriétés uniques permettent également leur utilisation comme qubits¹ en informatique quantique, où la fluorescence contrôlée est essentielle pour le stockage et la manipulation de l'information quantique^[19]. Toutes ces propriétés rendent les nanodiamants extrêmement intéressants pour des utilisations dans des domaines extrêmement variés.

Parmi les procédés de synthèses connus de nanodiamants, seuls trois sont utilisés pour la production de nanodiamants commercialisés : l'ablation laser, la synthèse Haute Pression Haute Température (HPHT) et la synthèse par détonation d'explosifs. Cette dernière, utilisant principalement un mélange RDX/TNT, aussi appelé hexolite, a pour avantage de produire des

¹ Le qubit, unité de base de l'information quantique, peut superposer et traiter simultanément les états 0 et 1, permettant un calcul quantique plus puissant, contrairement au bit classique qui représente un seul état binaire à la fois.

Introduction

quantités industrielles à faible coût, d'avoir une bonne pureté de synthèse et de générer des nanodiamants avec un diamètre très faible, compris entre 2 et 5 nm. Tous ces avantages en font la méthode principale de production de nanodiamants [20]. La maîtrise de leur synthèse par détonation contrôlée d'explosifs d'hexolite est cruciale pour exploiter pleinement leur potentiel et répondre à la demande croissante de solutions technologiques avancées. Cependant, cette méthode de production nécessite avant tout une optimisation et une maîtrise complète de la synthèse des particules submicrométriques d'hexolites engagés pour obtenir des nanodiamants de qualité supérieure.

Dans ce contexte, le laboratoire Nanomatériaux pour systèmes sous sollicitations extrêmes (NS3E) — (UAR 3208 ISL/CNRS/Unistra) — basé à l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL) s'inscrit dans une démarche innovante en explorant l'influence de la composition chimiques d'explosifs structurés à l'échelle submicrométrique en vue d'étudier leurs effets sur les propriétés physico-chimiques des nanodiamants obtenus à partir de leur détonation. Cependant, contrôler finement l'élaboration (morphologie, composition chimique, structure cristalline, état de surface, taille de particules, propriétés réactives...) de tels composés énergétiques se révèle délicat. Pour cela, le laboratoire a développé en 2013 le procédé d'élaboration flash de spray (SFE, acronyme anglais de Spray Flash Evaporation) dans l'objectif de produire rapidement, en une étape et en continu des matériaux énergétiques de taille submicrométrique tout en contrôlant leur composition chimique et leurs performances énergétiques [21-26]. Ce procédé de cristallisation rapide repose sur l'atomisation d'un jet de solvant liquide, préalablement chauffé et pressurisé, à l'aide d'une buse dans une chambre maintenue sous vide dynamique. L'évaporation rapide du solvant qui s'ensuit entraîne une cristallisation tout aussi rapide des particules. Cependant, bien que ce procédé se soit montré très prometteur dans l'élaboration de matériaux d'hexolites, La compréhension du rôle du spray de microgouttelettes et des conditions thermodynamiques extrêmes employées sur ce dispositif sur la formation de ces matériaux énergétiques reste à ce jour non exploré et pourrait être un levier important dans le contrôle de la structuration des mélanges d'explosifs. En effet, par exemple, des résultats antérieurs ont montré que le mélange RDX/TNT cristallisé par SFE présentaient une structure cœur-coquille anisotrope [27-30]. Or, la correction de cette asymétrie pourrait améliorer l'uniformité de la dispersion énergétique lors de la détonation et permettre ainsi la réduction la distribution en taille des nanodiamants synthétisés.

Cette thèse, cofinancée par la Direction Générale de l'Armement (DGA) et l'ISL, a donc pour objectif d'apporter une meilleure compréhension sur la formation et l'évolution du spray de microgouttelettes obtenu avec le procédé SFE, et de corrélér les résultats ainsi obtenus avec la

formation de particules submicrométriques d'hexolites, classiquement utilisées dans la synthèse de nanodiamants.

Pour mener à bien ce travail de thèse, deux stratégies principales de recherches ont été menées. La première concerne la mise en place de techniques de caractérisation *in situ* de spray telles que l'analyseur de particules à effet Doppler de phase (PDPA, acronyme anglais de Phase Doppler Particle Analysis), l'ombroscopie et des méthodes de visualisation directe de flux. Ces méthodes sont essentielles pour examiner les dynamiques de formation et d'évolution des microgouttelettes au cours du procédé d'évaporation. La deuxième stratégie se concentre sur l'optimisation des conditions opératoires (températures, concentration des solutés, pression d'injection, type de buse...) sur la formation d'hexolites. L'approche adoptée inclut une étude paramétrique approfondie, visant à explorer la grande majorité des paramètres clés pouvant influencer les propriétés physico-chimiques des particules énergétiques produites. Ainsi, cette analyse a pour objectif non seulement de comprendre et maîtriser ces paramètres, mais aussi de déterminer ceux qui sont les plus pertinents pour la synthèse contrôlée d'hexolites.

Le premier chapitre de la thèse se consacre à état de l'art des explosifs, en particulier le RDX et le TNT, utilisés au cours de ces travaux de thèse. Cette section explore également les principales technologies de spray utilisées pour élaborer des matériaux énergétiques et les différences notables entre ces dernières et le procédé SFE.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude du spray d'acétone sans la complexité ajoutée par les composants énergétiques (RDX et/ou TNT). Au travers des analyses des résultats PDPA, d'ombroscopie et de stroboscopie, ce chapitre vise à décrypter les dynamiques de formation de spray de gouttelettes sous vide, de vaporisation des gouttelettes, et de comportement du spray sous l'effet de différentes températures d'injection, de pression ambiante et de pressions d'injection. La taille, la distribution en taille, et les vitesses radiales et axiales des gouttelettes sont notamment étudiées. Les dimensions des sprays (longueur et largeur) sont également extraites. Ces études, en plus d'établir des principes de base et des liens de corrélation entre les conditions thermodynamiques et la formation des gouttelettes, apporte également de nouvelles connaissances dans la compréhension de l'évaporation flash dans des conditions thermodynamiques hors équilibre. Les résultats présentés dans ce chapitre seront ensuite comparés à ceux obtenus dans le chapitre suivant, où des systèmes plus complexes, contenant des solutés de RDX et/ou TNT qui cristallisent au cours du procédé d'évaporation, sont introduits.

Dans le troisième chapitre, l'attention est donc portée cette fois-ci sur l'intégration du RDX et/ou du TNT avec l'acétone. Cette recherche vise à explorer comment l'ajout de ces matériaux

Introduction

affecte les propriétés finales du spray et l'évaporation des gouttelettes. Différentes conditions expérimentales sont également testées : température d'injection, pression d'injection, pression ambiante, ainsi que les compositions et concentrations des matériaux énergétiques.

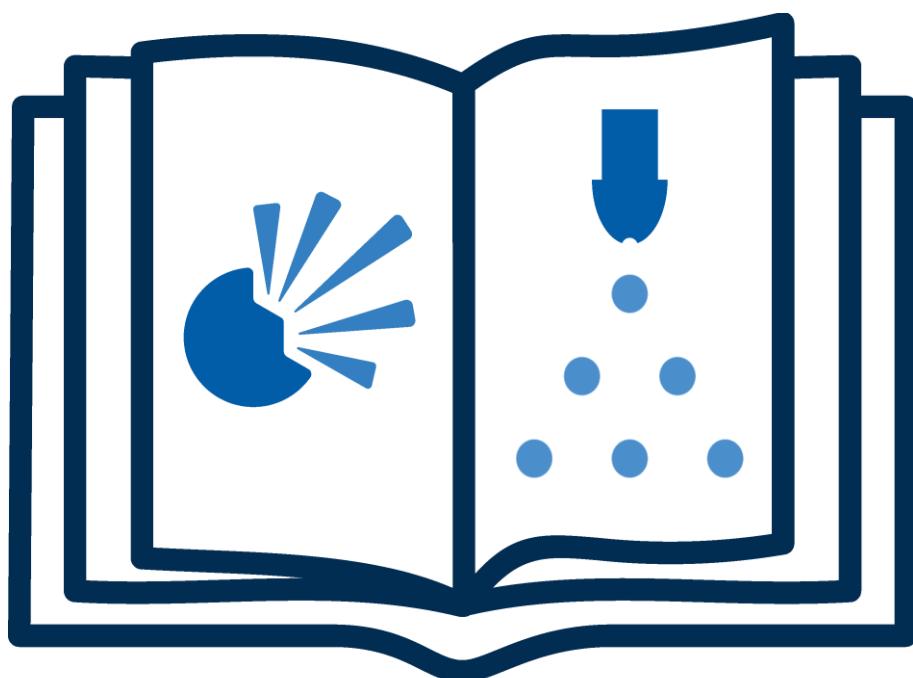
Le quatrième chapitre présente quant à lui une étude paramétrique approfondie sur la formulation des hexolites. Ce volet explore l'influence de divers paramètres tels que la pression d'injection, la pression ambiante, la température d'injection, la concentration en solutés et la composition du mélange sur la composition finale, les caractéristiques structurales et morphologiques, et les sensibilités (impact, choc et ESD¹) des particules d'hexolites. L'objectif est de démontrer ici le rôle de chacun de ces paramètres sur les propriétés finales des particules d'hexolite et de simplifier les recherches futures autour de l'élaboration de matériaux énergétiques innovants et plus complexes à l'aide de ce dispositif.

Ainsi ces travaux, par une meilleure compréhension de la dynamique des sprays du procédé SFE, contribuent à élargir la capacité à formuler les mélanges RDX/TNT, précurseurs de la synthèse de nanodiamants par détonation. Les résultats obtenus de l'étude des sprays et leur corrélation avec les propriétés induites des hexolites permettra à l'avenir d'optimiser les conditions de formulation de ces dernières afin de réussir à obtenir des nanodiamants les plus fins et monodisperses possibles.

¹ Décharge électrostatique ou ESD (sigle anglais de ElectroStatic Discharge).

Chapitre I

État de l'art



Ce premier chapitre dresse un état de l'art non exhaustif sur les explosifs, la description d'un spray et plus particulièrement dans des conditions flash, ainsi que le procédé SFE.

Une introduction générale aux matériaux énergétiques est faite avant de se focaliser sur le TNT, le RDX et l'hexolite. Ensuite, un aspect de sécurité d'emploi des poudres explosives est évoqué avant de présenter les avantages et inconvénients de l'échelle nanométrique des matériaux énergétique dans ce domaine d'application.

Une seconde partie aborde les mécanismes de formation d'un spray, et plus particulièrement en régime flash qui permet la génération de gouttelettes plus fines que celles produites par d'autres méthodes classiques de production de spray, et une évaporation accélérée. Les propriétés physiques de l'acétone sont également citées et intégrées dans des modèles de prévision de comportement de sprays.

Enfin le procédé d'élaboration flash de spray développé par le laboratoire NS3E est présenté et comparé aux autres procédés de sprays afin de le situer par rapport à ces derniers.

1. Matériaux énergétiques

Un matériau énergétique est une substance ou un mélange de substances qui, lorsqu'il est initié par une source d'énergie telle que la friction, l'impact, l'étincelle ou toute autre impulsion énergétique, subit une succession de réactions d'oxydo-réductions hautement exothermiques^[31]. Ces réactions, très différentes de celles associées à des composés organiques plus conventionnels, tirent leurs origines de l'existence de groupes « explosophores ». Une fois détachés de la structure principale, ces derniers deviennent des radicaux et apportent l'oxygène nécessaire à la réaction, libérant ainsi une grande quantité d'énergie^[32]. D'après Warren *et al.*^[33], on peut distinguer huit groupes explosophores. Les plus répandus sont (i) les groupes nitro (-NO₂) comme ceux présents dans la molécule de TNT, développé dans la Figure I-1, (ii) les groupes nitramines (-N(NO₂)) retrouvés par exemple dans la molécule de RDX, détaillée dans la Figure I-1 et (iii) les groupes azotures (-N₃) que nous trouvons principalement dans les amorces et détonateurs. Néanmoins, pour comprendre comment un explosif s'amorce et libère son énergie, il est essentiel d'examiner de nombreuses caractéristiques physico-chimiques, dont notamment sa composition en oxygène et en azote.

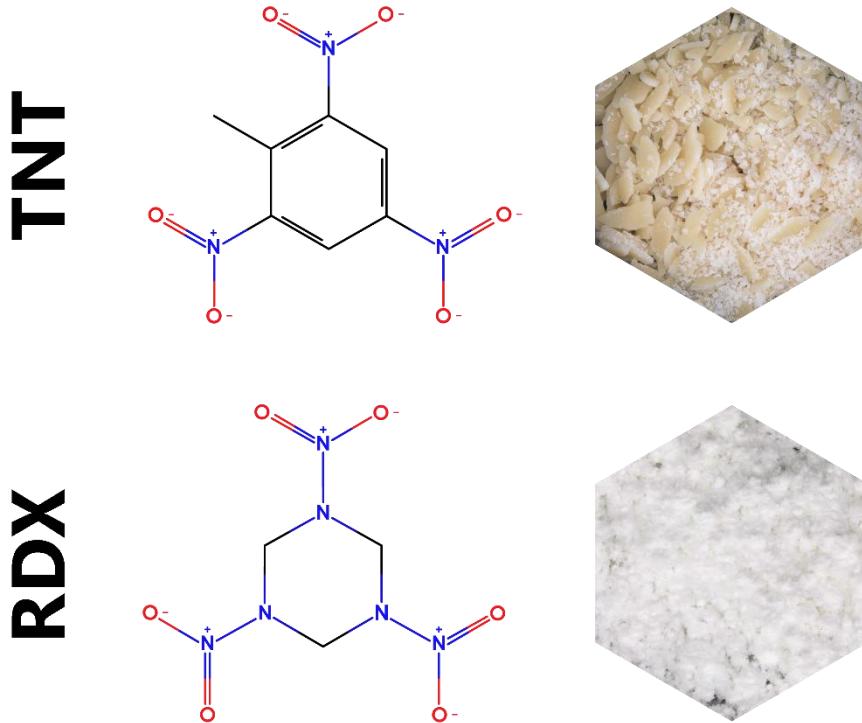


Figure I-1 — (Haut) : Gauche : Structure 2D du TNT (Source : PubChem). Droite : Photo de TNT commercial.
 (Bas) Gauche : Structure 2D du RDX (Source : PubChem). Droite : Photo de RDX commercial

1.1 Caractéristiques physico-chimiques des explosifs

1.1.1 Balance en oxygène

La balance en oxygène (BO), exprimée en pourcentage, est un indicateur crucial de la teneur en oxygène dans un explosif. Elle se définit comme le taux d'oxygène disponible après oxydation des éléments comme l'hydrogène, le carbone, et les métaux (par exemple, le magnésium et l'aluminium) pour former respectivement de l'eau, du dioxyde de carbone, et des oxydes métalliques à partir de la décomposition du matériau énergétique. Une balance en oxygène positive indique un matériau riche en oxygène tandis qu'une balance en oxygène négative signale un défaut d'oxygène, comme habituellement retrouvé dans la plupart des explosifs. Idéalement, une balance en oxygène nulle signifie une quantité suffisante d'oxygène pour produire uniquement du CO₂, de l'H₂O et des oxydes métalliques sans excès. Il s'agit du cas idéal, qui a été mis en évidence dès 1949 par Lothrop *et al.* lors d'une étude reliant la balance en oxygène et les propriétés des explosifs [33]. Ils ont montré que la brisance, soit la capacité à fragmenter ou casser les matériaux environnants, augmentait lorsque la valeur s'approchait de 0 (valeurs positives comme négatives) et diminuaient dès qu'elle s'en éloignait. Pour une molécule de formule chimique C_aH_bN_cO_d, avec une masse molaire M, la BO se calcule comme suit :

$$BO (\%) = \frac{1600 * (d - 2a - \frac{b}{2})}{M} \quad (eq\ 1)$$

La balance en oxygène fournit également des informations sur les gaz libérés lors de la décomposition. Par exemple, le TNT avec une BO de -73,9%, est tellement dépourvu oxygène qu'une partie de son carbone n'est pas oxydé. Cela fait que la détonation du TNT produit une fumée noire caractéristique^[34]. Des valeurs importantes et négatives vont limiter la production du CO₂ par manque d'oxygène et favoriser la formation du gaz toxique comme le monoxyde de carbone (CO). Ainsi la valeur de la BO est importante pour le contrôle des performances énergétiques.

1.1.2 Teneur en azote

L'azote est un élément clé dans la libération d'énergie lors d'une explosion. Les explosifs riches en azote, comme la nitroglycérine, le TNT et le RDX, contiennent des groupes NO₂ ou nitrate (NO₃) qui sont essentiels pour produire des gaz à haute énergie. Lors de la détonation, ces groupes libèrent une grande quantité de gaz (N₂, CO₂, H₂O, etc.) qui se dilatent rapidement, générant une onde de choc.

La présence de l'azote influence également la stabilité chimique des explosifs. Par exemple, les composés azotés avec des liaisons simples comme les nitramines (RDX, HMX¹) ont tendance à être plus stables et moins sensibles aux stimuli externes, comme la chaleur, les chocs et les frictions^[35]. Par exemple, les explosifs contenant des peroxydes sont souvent extrêmement sensibles et de ce fait, dangereux à manipuler. Ainsi, cette teneur en azote peut être un critère de stabilité qui est recherché pour assurer le stockage et la manipulation des explosifs en toute sécurité.

La brisance de l'explosif est également liée à sa teneur en azote. En effet, lors de la détonation, les explosifs riches en azote produisent également une grande quantité de diazote (N₂), qui contribue à l'expansion rapide des gaz produits par l'explosion^[35]. Cette caractéristique est régulièrement recherchée pour améliorer l'efficacité des explosifs, car une plus grande production de gaz entraîne une plus grande puissance explosive.

¹ High Melting Explosive aussi appelé Octogène, explosif puissant et stable utilisé principalement à des fins militaires et industrielles.

1.1.3 Sensibilité des matières pyrotechniques

La sensibilité d'un explosif est définie comme la quantité minimale d'énergie nécessaire pour initier une décomposition du matériau^[36]. Il est crucial de connaître cette valeur pour différents types de sollicitations afin d'évaluer la sécurité d'emploi du composé énergétique. Les valeurs de sensibilité des matériaux explosifs sont exprimées comme des probabilités plutôt que des valeurs précises. Par exemple, la norme MIL-STD-1751A utilise la méthode de Bruceton et la valeur de sensibilité à l'impact obtenue, appelée h_{50} , correspond à la valeur pour laquelle le matériau a 50% de chance de s'initier.

Pour déclencher la réaction chimique dans les matériaux énergétiques, il est nécessaire d'apporter une énergie d'initiation pour amorcer le processus de réaction. Ces matériaux sont sensibles à des stimuli extérieurs de différentes natures que sont : les stimuli mécaniques, thermiques et électriques. Selon la nature des matériaux en question, les niveaux de sensibilités peuvent être différents. Ces données sont importantes à connaître car il s'agit d'une mesure de sécurité indispensable pour toute manipulation d'une matière pyrotechnique, notamment manuelle.

i. Mécanique

Sensibilité à l'impact

La sensibilité à l'impact exprimée en joules (J), caractérise la facilité que possède l'explosif à être déclenché sous l'action d'un impact direct provenant de la chute d'une masse calibrée et dont la hauteur de chute est connue (Figure I-2). A partir des résultats et des données de l'instrument, il est possible alors de remonter à la sensibilité à l'impact. La pentrite (PETN, acronyme anglais de pentaerythritol tetranitrate), avec une sensibilité à l'impact de 3 J, considérée comme un seuil bas, est couramment utilisée comme référence pour une échelle allant jusqu'à 50 J.

Sensibilité à la friction

La sensibilité à la friction, exprimée en newton (N), la susceptibilité du matériau énergétique à réagir lors de l'application d'une force de frottement. Les deux méthodes les plus répandues sont la méthode BAM (Bundesanstalt für Materialforschung) et celle du pendule ABL (Alleghany Ballistic Laboratory)^[37]. Bien qu'ils mesurent la même chose, l'approche est complètement différente. Le test de friction BAM, présenté en Figure I-2 utilise un système de coulissolement horizontal où un bloc fixe en porcelaine frotte contre une plaque mobile également

en porcelaine^[38]. La méthode du pendule ABL utilise quant à elle une masse pendulaire qui en tombant, frappe une enclume mobile placée au-dessus de l'explosif préalablement réparti sur une roue fixe^[39]. Le frottement est provoqué par pressage, et l'énergie appliquée est ajustée par l'angle du pendule, qui influence la vitesse du mouvement. La pentrite présente une valeur de 60 N au test de friction au mouton BAM, sur une échelle s'étendant jusqu'à 353 N.

Sensibilité à l'onde de choc

La sensibilité à la pression exprimée en centimètre (cm) est mesurée à l'aide d'une onde de choc calibrée. Il s'agit du seul test où l'on fait détoner la matière. Le test le plus commun est le « gap test », présenté à la Figure I-2. Il permet d'évaluer la transmission de détonation entre deux charges explosives. Cela se traduit par la caractérisation de la capacité de la charge « accepteuse » à détoner sous l'effet de l'onde de choc générée par la charge « donneuse » et transmise à travers une barrière d'épaisseur variable jouant le rôle d'atténuateur. Cette barrière peut être constituée de différents matériaux tels que l'aluminium, l'acier, le PMMA¹ ou encore l'eau.^[40-43] Une plaque témoin permet ensuite de vérifier si le « receveur » a été initié. Le matériau de l'atténuateur et la charge donneuse étant connus, il est possible de moduler la puissance de l'onde de choc en fonction de l'épaisseur de la barrière. Le résultat obtenu est l'épaisseur maximale de l'atténuateur pour laquelle il y a une probabilité de 50% de percer la plaque témoin.

ii. Electrique

La sensibilité à la décharge électrostatique représente l'énergie électrique qu'il faut fournir pour initier le matériau^[44,45]. L'échantillon est placé à 1 mm d'une électrode et une charge électrique est générée. En fonction de l'énergie appliquée, une réponse de l'échantillon est attendue. L'énergie est généralement de l'ordre du millijoule^[44]. À titre d'exemple, un corps humain peut générer jusqu'à 150 mJ au maximum^[46]. Les valeurs obtenues varient en fonction des modèles d'appareils utilisés, aucune norme standardisée n'étant établie sur ce point.

¹ PMMA : PolyMethyl MethAcrylate (Polyméthacrylate de méthyle en français), aussi appelé plexiglass un polymère transparent et léger, souvent utilisé comme alternative au verre en raison de sa résistance aux chocs et de sa facilité de transformation.

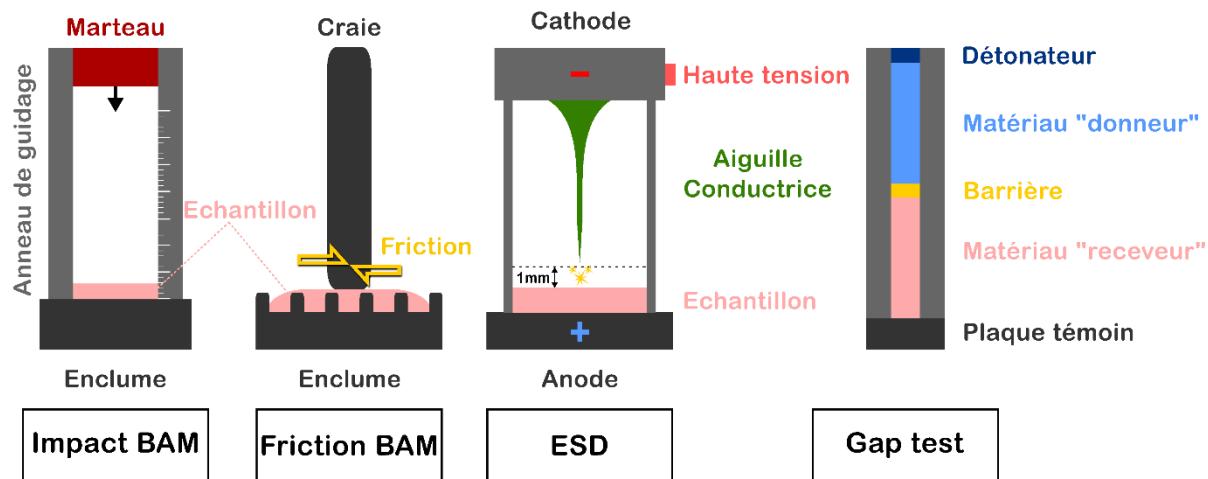


Figure I-2 — Schéma simplifié illustrant les principales techniques de mesures de sensibilités matériau énergétique

iii. Thermique

La stabilité thermique des explosifs peut être mesurée par les techniques d'Analyses ThermoGravimétriques (ATG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC, acronyme anglais de Differential Scanning Calorimetry) [45]. L'opération consiste à chauffer l'échantillon jusqu'à observer sa réaction et à mesurer la température à laquelle la réaction se produit.

Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

Cette technique consiste à notamment identifier la température de décomposition du produit analysé en mesurant notamment la perte de masse associée [47]. Plus la température de décomposition est élevée, plus le matériau énergétique est stable thermiquement. Ainsi, à partir de cette technique, il est possible de déterminer la stabilité thermique du produit.

Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

En mesurant la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par l'échantillon chauffé à vitesse contrôlée, plusieurs informations peuvent être extraites comme sa température de décomposition à partir du pic exothermique et son enthalpie de décomposition [48].

La sensibilité intrinsèque d'un matériau énergétique à des sollicitations externes est liée à l'existence de points chauds. Les points chauds sont des zones localisées au sein du matériau explosif, résultant d'irrégularités, comme des défauts cristallins par exemple, de porosités, de bulles de gaz ou d'impuretés. Ces points chauds sont induits par des contraintes mécaniques qui

provoquent un échauffement local^[49]. Selon Tarver *et al.*^[50], pour qu'un point chaud puisse initier une réaction de décomposition, ce dernier doit atteindre une taille critique comprise entre 0,1 et 10 µm et une température d'au moins 700 K. Cette évolution de température se transforme ensuite en déflagration avant de potentiellement évoluer en détonation. Le processus permettant d'arriver à la détonation est décrit dans la Figure I-3 ci-dessous :



Figure I-3 — Evolution d'une détonation inspirée de Risse *et al.*^[51]

Cependant, tous les matériaux énergétiques n'atteignent pas le stade de la détonation et peuvent être définis selon trois régimes distincts : la combustion, la déflagration et la détonation.

1.1.4 Modes de décomposition

i. Combustion

La combustion, schématisée à la Figure I-4 est le mécanisme de décomposition le plus lent que peut subir un matériau énergétique, avec des vitesses variant de quelques millimètres par seconde à un mètre par seconde^[52]. Elle se propage par conduction thermique, où la chaleur nécessaire à la progression de la réaction est transférée de proche en proche au sein du matériau. L'impact de la pression créée est négligeable par rapport à celui d'une déflagration. Les risques associés à ce mode de décomposition se révèlent donc moins dangereux que ceux provenant d'une déflagration.

ii. Déflagration

La déflagration, quant à elle, est une réaction plus rapide que la combustion et sa vitesse est comprise est de l'ordre du mètre par seconde au kilomètre par seconde^[53]. La propagation de cette réaction, schématisée en Figure I-4 est principalement assurée par convection thermique et diffusion de gaz, permettant ainsi au front de réaction de se déplacer à travers le matériau.

iii. Détonation

La détonation représente le régime de réaction le plus rapide, se propageant à une vitesse supersonique, typiquement entre 3 et 10 kilomètres par seconde^[40]. Ce mode de réaction génère une onde de choc puissante due à la compression dynamique et à l'élévation adiabatique de la température du matériau. Cette onde de choc, imagée à la Figure I-4, est capable de déclencher

instantanément la réaction chimique, entraînant une décomposition rapide et vigoureuse du matériau en question. La nature supersonique de la détonation entraîne également des effets mécaniques destructeurs, comme la fragmentation ou l'endommagement structural des contenants ou des structures environnantes.

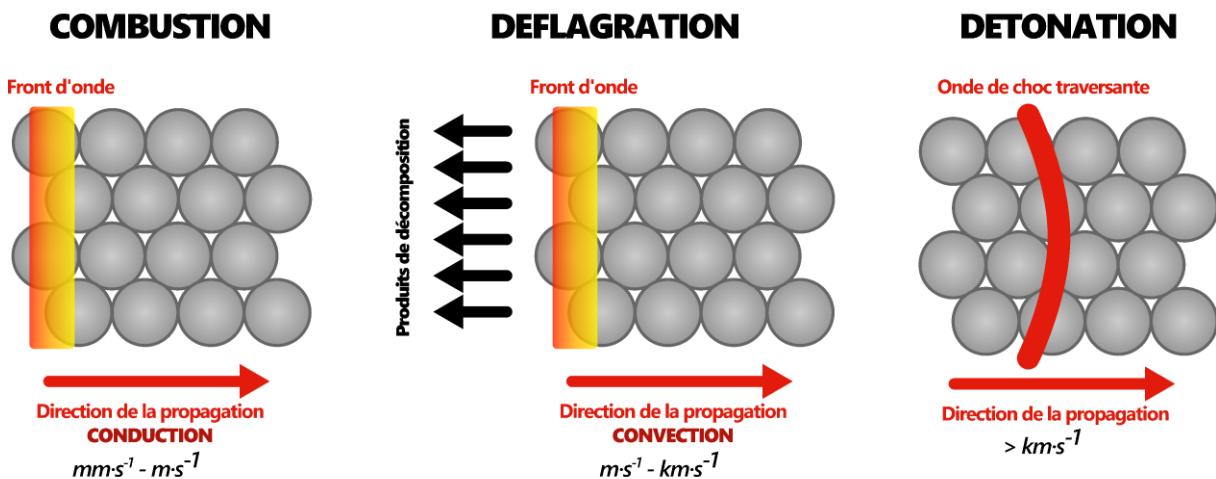


Figure I-4 — Schéma des modes de décomposition des matériaux énergétiques

1.1.5 Les principales grandeurs d'intérêt des explosifs

Les principales caractéristiques détoniques caractérisant les performances énergétiques d'un explosif sont : la pression de détonation Chapman Jouguet (P_{CJ} , GPa), la densité (d), la chaleur de détonation ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) et la vitesse de détonation (D_{CJ} , $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

i. Pression Chapman-Jouguet

La théorie de Chapman-Jouguet est fondamentale pour analyser la détonation des explosifs. Développée par David Leonard Chapman et Émile Jouguet, cette théorie relie la pression, la température et la vitesse des gaz immédiatement après le passage du front de l'onde de choc dans un explosif^[54,54–56]. Elle représente la pression maximale qui peut être atteinte au cours de l'explosion. Elle correspond à l'état d'équilibre dynamique lorsque la vitesse des gaz derrière le front d'onde est égale à la vitesse du son locale. Cette grandeur caractérise donc la force exercée par l'explosion sur l'environnement, influençant directement la capacité de l'explosif à détruire ou déplacer des matériaux. Plus cette valeur est grande, plus l'effet destructeur est important. Pour illustrer avec des exemples concrets^[40] :

- Le TNT a une P_{CJ} de 19 GPa et une vitesse de détonation de $6900 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Le RDX a une P_{CJ} de 34 GPa et une vitesse de détonation de $8800 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Le HMX a une P_{CJ} de 39,5 GPa et une vitesse de détonation de $9100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Il convient de préciser que ces valeurs correspondent à la densité maximale théorique des explosifs. Cependant, elles ne sont pas réellement atteignables en pratique, car l'utilisation de liants nécessaires à la mise en forme des charges réduit légèrement les performances énergétiques. Ces valeurs montrent comment la théorie de Chapman-Jouguet permet de comparer la performance théorique de différents explosifs en termes de pression et vitesse de détonation.

ii. Chaleur de détonation

La chaleur de détonation d'un explosif, exprimée en joules par gramme ($J\cdot g^{-1}$), est un indicateur clé de sa capacité à libérer de l'énergie thermique lors de la réaction chimique qui se produit pendant la détonation. Cette mesure reflète la quantité totale d'énergie libérée par la combustion complète d'une unité de masse de l'explosif, une valeur cruciale pour évaluer sa performance. L'énergie de détonation libérée par l'explosif est ensuite convertie en énergie cinétique. Par exemple, le TNT, souvent utilisé comme référence, a une chaleur de détonation d'environ $4\ 564\ J\cdot g^{-1}$, tandis que le RDX, un explosif plus moderne et puissant, a une chaleur de détonation de $5\ 647\ J\cdot g^{-1}$ [40,57]. Selon l'application envisagée, un explosif présentant une chaleur de détonation plus faible peut être privilégié pour limiter les dommages collatéraux, notamment dans un contexte civil ou militaire spécifique (par exemple, lors d'opérations en environnements urbains sensibles). À l'inverse, des explosifs à chaleur de détonation élevée sont généralement préférés pour des applications militaires nécessitant une efficacité énergétique maximale et un fort pouvoir destructeur.

La mesure de la chaleur de détonation est généralement effectuée à l'aide d'une bombe calorimétrique. Cet appareil permet de contenir l'explosif dans un environnement contrôlé et sécurisé où la réaction peut se produire sans risque [58]. Il mesure la quantité de chaleur libérée par la réaction, caractérisant ainsi l'énergie totale de combustion. Bien que des calorimètres spécialement conçus pour les études de détonation soient également disponibles, leur utilisation demeure nettement moins fréquente.

iii. Vitesse de détonation

La vitesse de détonation d'un explosif, est un paramètre critique indiquant la rapidité avec laquelle l'onde de choc se propage à travers le matériau explosif après son initiation et est directement reliée à la pression de détonation (P_{CJ}). Elle reflète non seulement la puissance de l'explosif mais aussi sa capacité à effectuer un travail mécanique spécifique, comme briser des roches ou propulser des projectiles. Par exemple, le TNT a typiquement une vitesse de détonation

d'environ $6\ 900\ m\cdot s^{-1}$ ^[59], tandis que le HMX, un explosif haute performance, peut atteindre des vitesses théoriques allant jusqu'à $9\ 100\ m/s$. La mesure de la vitesse de détonation est réalisée en plaçant des capteurs le long d'un trajet prédéfini que parcourt l'onde de détonation après l'initiation de l'explosif. Ces capteurs enregistrent le temps exact où l'onde de choc les atteint, permettant de calculer la vitesse à laquelle elle s'est déplacée entre eux. Cette mesure est essentielle pour évaluer l'efficacité d'un explosif dans des applications spécifiques, influençant directement le choix des matériaux dans les contextes industriels, militaires ou de recherche, où les exigences de performance varient grandement.

iv. Brisance

La brisance est une caractéristique essentielle des explosifs, définissant leur aptitude à fragmenter ou pulvériser les matériaux solides proches de l'explosion. Bien qu'elle soit étroitement liée à la pression de détonation, elle s'en distingue par plusieurs facteurs importants. La pression de détonation correspond à la pression maximale générée par l'onde de choc à travers l'explosif lors de la détonation. En revanche, la traduit la capacité pratique de l'explosif à fragmenter un matériau, en prenant également en compte la dynamique de la réaction, la nature du front de choc, la structure de l'explosif (poreux, cristallin, etc.) et son interaction avec la cible.
[34,40,60].

Pour mesurer la brisance, on utilise généralement le test de Trauzl^[61-63]. Ce test consiste à faire exploser une charge standardisée au contact d'un bloc de plomb. Après la détonation, le volume de la cavité est mesuré, cette expansion étant proportionnelle à la brisance de l'explosif. Le test de Trauzl offre donc une évaluation empirique et comparative de la capacité des explosifs à fragmenter les matériaux solides, en intégrant les effets de la pression de détonation et des caractéristiques dynamiques de l'onde de choc.

1.2 Classes de matériaux énergétiques

Selon leurs modes de décompositions et leurs sensibilités, les matériaux énergétiques sont utilisés pour diverses applications. Selon leurs applications, ils sont ensuite attribués à différentes classes de matériaux énergétiques, récapitulées dans la Figure I-5 ci-dessous.

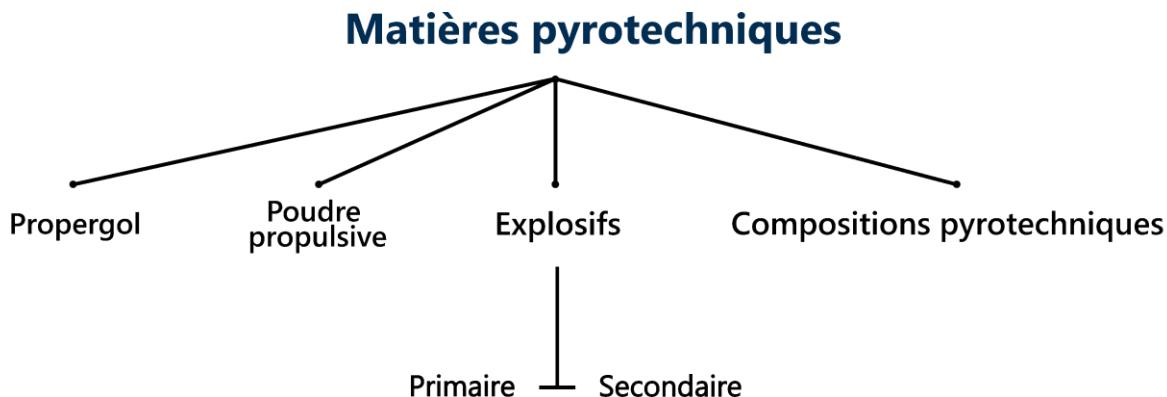


Figure I-5 — Classification des matières explosives, inspiré de Zukas et al. [64]

1.2.1 Poudres propulsives et propergols

La poudre propulsive et le propergol sont deux types de matériaux énergétiques utilisés dans les applications de propulsion, mais ils diffèrent à la fois dans leur forme et dans leur mode d'utilisation.

La poudre propulsive, autrefois nommée poudre à canon ou poudre noire, est un type de propulseur solide traditionnellement composé de salpêtre (nitrate de potassium), de charbon et de soufre. Dans les formulations modernes, cela peut également inclure différents types de nitrocelluloses ou d'autres composés chimiques. La poudre propulsive se caractérise par la formation d'une déflagration. Elle est utilisée dans les armes à feu, où la combustion rapide permet de propulser le projectile hors du canon, mais aussi dans certains types de feux d'artifices.

Le propergol est quant à lui un mélange de carburant et d'oxydant utilisé pour produire de la poussée par combustion dans les moteurs de fusées et certains types de munitions. Contrairement à la poudre propulsive qui est solide, le propergol se trouve sous trois formes distinctes :

- **Propergols solides** : Ils sont composés d'un liant polymère qui contient à la fois le combustible et l'oxydant chimique. Ils sont pré-mélangés sous forme solide et brûlent de manière contrôlée pour produire des gaz chauds expulsés à haute vitesse. Ils sont considérés comme fiables, et simples à concevoir, à stocker et à mettre en œuvre. Ils n'offrent cependant aucun contrôle sur la poussée. Ils sont utilisés dans des boosters¹ de fusées ou des munitions militaires [52,65,66].

¹ Explosif intermédiaire utilisé pour amplifier l'effet d'un détonateur et assurer une détonation complète de la charge principale.

- **Propergols liquides** : Ils sont composés de carburants et d'oxydants stockés séparément pour être ensuite mélangés dans la chambre de combustion du moteur de fusée. Ils offrent de meilleures performances et une meilleure contrôlabilité que les propergols solides, mais sont plus complexes à mettre en œuvre et plus dangereux. A titre informatif, les étages cryogéniques inférieurs et supérieurs d'Ariane 6, utilisant respectivement les moteurs Vulcain 2.1 et Vinci, utilisent du propergol liquide : un mélange d'hydrogène liquide et d'oxygène liquide^[67].
- **Propergols hybrides** : Ils combinent à la fois un carburant solide et un oxydant liquide. Le mélange se produit dans la chambre de combustion où le liquide est injecté sur le solide. Ils offrent un compromis entre la sécurité du propergol solide ainsi que la performance et la contrôlabilité du propergol liquide. Ce type de propulseur est développé autour du transport spatial. Il connaît cependant quelques limites qui font qu'il est bien moins utilisé que les propergols solides et liquides : le passage à un moteur de grande taille est techniquement difficile, et il peut rencontrer des problèmes de stabilité de combustion et de scalabilité^[68]. En effet, la combustion peut être instable, avec des variations irrégulières de pression ou de température, ce qui rend plus difficile un fonctionnement continu et fiable du moteur. De plus, en augmentant la taille du moteur, il devient plus compliqué d'assurer une combustion uniforme, ce qui peut entraîner davantage de résidus de combustible non brûlé et réduire les performances du moteur.

1.2.2 Compositions pyrotechniques

Les compositions pyrotechniques comprennent une gamme de matériaux qui brûlent ou explosent en produisant un effet visuel ou sonore, ou bien les deux. Ils sont principalement utilisés pour les feux d'artifices, les effets spéciaux dans les divertissements, et les dispositifs de signalisation. Leurs formulations pyrotechniques sont conçues pour produire des couleurs, des lumières, du bruit, de la fumée, de la chaleur, ou des combinaisons de ces effets.

Thermites

Ce sont des mélanges entre un oxydant et un réducteur et dont la décomposition libère une importante quantité de chaleur. Le mode de décomposition est la combustion ou la déflagration^[69]. La réaction mise en jeu est donc une réaction d'oxydoréduction entre un oxyde métallique MO_x et un métal M' , selon l'équation (1) ci-dessous.



Sa capacité à libérer une importante quantité de chaleur offre de nombreux usages, comme la soudure, la coupe de métaux ou encore des applications militaires^[70,71].

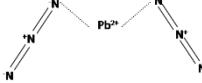
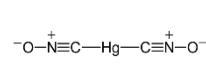
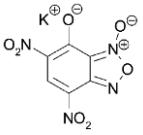
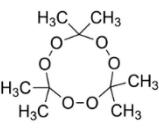
1.2.3 Explosifs

Les explosifs se distinguent des compositions pyrotechniques et des propergols par leur capacité à libérer rapidement une importante quantité d'énergie sous forme de détonation. Contrairement aux compositions pyrotechniques, qui produisent des effets visuels ou sonores par combustion lente, les explosifs génèrent quant à eux une onde de choc puissante. Les composés explosifs peuvent être divisés en deux classes. Tout d'abord, les explosifs primaires, présentant une grande sensibilité à la friction et à l'impact avec une puissance de détonation plus faible que les explosifs secondaires. Les explosifs dits secondaires présentent en revanche une sensibilité au choc et à la friction bien plus faible, et ont généralement besoin d'être amorcés par un explosif primaire. En contrepartie, ils montrent une puissance explosive bien plus importante. Mais leur différence ne se limite pas seulement à ces aspects.

i. Primaire

Les explosifs primaires se caractérisent par un unique mode de décomposition, la détonation, contrairement aux explosifs secondaires qui peuvent également subir une combustion. Ces matériaux extrêmement sensibles peuvent être activés par de faibles stimuli, tels que la chaleur, les impacts, les frottements ou les décharges électrostatiques^[72]. Des manipulations en plus faibles quantités sont alors préférées pour réduire les risques associés. Ils sont généralement utilisés pour initier la détonation d'explosifs secondaires ou de propulseurs. Les explosifs primaires peuvent être des sels de métaux lourds comme le fulminate de mercure ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$) ou l'azoture de plomb ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$), mais aussi des molécules organiques comme le peroxyde d'acétone (TATP). Ils détonent sous des impacts ou des influences externes faibles. Elles peuvent être mécaniques, thermiques ou encore électriques. Les principales propriétés de ces composés énergétiques sont récapitulées ci-dessous dans le Tableau 1.

Tableau 1 — Explosifs primaires : les principales propriétés des explosifs primaires les plus communs

Explosif →				
Propriétés ↓	Azote de plomb ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$)	Fulminate de mercure ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$)	KDNP ($\text{C}_6\text{HKN}_4\text{O}_7$)	Peroxyde d'acétone (TATP - $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6$)
Masse molaire (M, g.mol⁻¹)	291,2 ^[40]	284,6 ^[40]	280,2 ^[73,74]	222,2 ^[40]
Densité (d, g.cm⁻³)	4,7 ^[40]	4,4 ^[40]	1,9 ^[73,74]	1,2 ^[40]
Vitesse de détonation (v, m.s⁻¹)	5300 ^[40,75] 4500 ^[76]	4480 ^[76] 5200 ^[77]	6952 ^[78]	5300 ^[40]
Densité associée (d, g·cm⁻³)	4,6 ^[40] 3,8 ^[76]	3,3 ^[76] 4,2 ^[77]	1,9 ^[80]	1,2 ^[40]
Chaleur de détonation (ΔH, J·g⁻¹)	1638 ^[40,80]	1735 ^[40]	3280 ^[73,74]	3173 ^[81]
Pression Chapman-				
Jouget (P_{CJ}, GPa)	16,8 ^[82]	n.d ¹	n.d	10,1 ^[83]
Sensibilité au Choc (J)	2,5 – 4 ^[84]	0,2 - 1 ^[85]	0,05 ^[73]	0,2 - 3 ^[85]
Sensibilité à la Friction (N)	0,3 - 0,5 ^[86]	3 - 5 ^[84]	10 ^[73]	0,1 ^[85]
Sensibilité ESD (mJ)	3,2 ^[87] 6 – 12 ^[86]	0,5 - 0,6 ^[86]	> 0,7 ^[85]	5,6 ^[85]

ii. Secondaire

Les explosifs secondaires, utilisés comme charge principale dans les munitions, dans la démolition ou encore dans l'industrie minière, exigent un choc pour détoner. L'utilisation d'un détonateur ou d'une charge d'amorçage devient donc indispensable. Deux explosifs secondaires

¹ n.d. : non défini — La donnée ou la valeur n'est pas disponible.

parmi les plus utilisés aujourd’hui sont le RDX et le TNT. Ils allient à la fois faible coût de production, faible sensibilité, et pour le RDX, une forte puissance explosive. Mélangés, ils forment l’hexolite, précurseur de la synthèse de nanodiamants par détonation. Le TNT ($C_7H_5N_3O_6$) est considéré comme une source majeure en carbone nécessaire à la formation des nanodiamants. En effet, sa structure chimique renferme un pourcentage massique en carbone de 37%. Le RDX ($(CH_2N_2O_2)_3$) est considéré comme la source principale d’énergie pour atteindre les températures de 2650 à 3150 °C et les pressions de 10,0 à 16,5 GPa nécessaire à la synthèse^[88]. Ces valeurs correspondent aux valeurs limites de la zone de stabilité des NDs du diagramme de phase du carbone.

1.3 TNT (trinitrotoluène)

Le TNT, un explosif secondaire, a été découvert en 1863 par Julius Wilbrand [4]. À l’origine, il était utilisé comme colorant^[4]. Sa formule chimique est $C_7H_5N_3O_6$ et il se présente sous la forme de larges cristaux de couleur jaune pâle, visible à la Figure I-1. Cependant, près de 30 ans se sont écoulés avant que son industrialisation ne débute, suite à sa reconnaissance comme explosif par Carl Häussermann. Aujourd’hui, il est toujours l’un des matériaux énergétiques les plus utilisés avec une production dépassant les 5000 tonnes par an rien qu’en Pologne^[1].

Le TNT est un composé aromatique comportant un cycle benzénique substitué par trois groupes nitro (-NO₂) en positions 2, 4 et 6, ce qui augmente considérablement sa densité énergétique. Il suit les équations de décomposition suivantes^[89]:



À des pressions et températures élevées dans la zone de réaction de la détonation, l'équilibre du carbone favorise la formation de CO₂ et de carbone solide (eq 3).

Il possède une densité de 1,64 et présente deux structures cristallines distinctes. La première, de type monoclinique, est la plus stable dans des conditions normales de pression et de température. La seconde, de type orthorhombique, apparaît sous des pressions élevées (supérieures à 20 GPa) ou dans des conditions spécifiques de solvant et de température, comme en présence d'éthanol à température ambiante ou d'acétate d'éthyle à partir de 40 °C^[90-92]. Cependant, il s'agit d'une phase métastable qui se retrouve en phase monoclinique à partir de 59 °C ou en contact avec la phase monoclinique^[93].

Chapitre I État de l'art

Il a la particularité d'être très soluble dans de nombreux solvants, et tout particulièrement dans l'acétone (109 g de TNT pour 100 g d'acétone à 20 °C) [94]. Le Tableau 2 présente quelques valeurs de solubilités pour différents solvants.

Tableau 2 — Solubilité du TNT dans différents solvants

Solvant	Solubilité à 20 °C C_∞ (g TNT / 100 g de solution)
Acétone	109 [79,94]
Benzène	67 [79]
Chlorobenzène	34 [79]
Chloroforme	19 [79]
Ethanol	1 [79]
Acétate d'éthyle	47 [94]
Acétate de méthyle	73 [79]
Eau	0,021 [95]

Le TNT fond à 80,35 °C, facilitant ainsi sa mise en forme par moulage¹. Il s'agit d'une technique alternative à la compression², mais elle n'est accessible qu'aux explosifs à bas point de fusion et dont la température de décomposition est bien supérieure à la première. Cependant, l'amorçage d'une charge de TNT dépend de son mode de préparation. Une charge mise en forme par compression peut être amorcée à l'aide d'un simple détonateur, tandis qu'une charge préparée par coulée fondu nécessite l'ajout d'un amplificateur, également appelé « booster », pour assurer l'amorçage.

Cet explosif à l'avantage d'être très stable. En effet, sa sensibilité à l'impact et à la friction est respectivement de 15 J et 353 N, des valeurs nettement plus élevées que celles du CL-20 (4J et 48 N - Tableau 4). Sa balance en oxygène est de -73,9%. Ses propriétés physico chimiques sont récapitulées dans le Tableau 4 et comparées à celles d'autre explosifs secondaires comme le HMX, le CL-20 et le FOX-7, tous utilisés aujourd'hui. Malgré tous les avantages cités précédemment, le TNT reste un explosif secondaire avec des performances moindres comparées

¹ Le TNT est fondu et versé dans un moule pour lui donner une forme spécifique lors du refroidissement.

² L'explosif est soumis à une presse pour obtenir une forme solide et stable.

aux explosifs plus récents. C'est pourquoi le RDX est davantage utilisé aujourd'hui lorsqu'il faut davantage de brisance, d'autant plus qu'il présente des faibles coûts de production comparativement aux autres citées précédemment.

1.4 RDX (cyclotriméthylénetrinitramine)

Le RDX également connu sous les noms d'hexogène et de cyclonite, a été synthétisé pour la première fois par Georg Friedrich Henning en 1899. C'est un puissant explosif secondaire cristallin de couleur blanche réputé pour sa grande brisance due à sa densité élevée ($1,82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) et sa vitesse de détonation importante de $8750 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (valeur donnée pour une densité de $1,76$ [40]). Le RDX est également peu sensible (120 N à la friction et 7,5 J au choc) comparativement aux autres explosifs à puissance équivalente, comme la pentrite (PETN, 60 N à la friction et 3 J au choc). Ces caractéristiques en font un choix privilégié pour la fabrication de charges explosives, de booster ou encore de charges creuses. Il a une balance en oxygène de -21,6%.

Il possède plusieurs formes cristallographiques. La forme α -RDX, orthorhombique, est la plus stable. La forme γ -RDX existe au-delà de 3,8 GPa et à température ambiante, tandis que la forme β -RDX apparaît à partir de 2,7 GPa et 225°C [96,97]. La forme δ se forme à partir de 17,8 GPa [98]. La maîtrise de la structure cristalline peut constituer un atout important dans la sélection des propriétés recherchées, notamment en influençant la sensibilité du matériau. Christopher et ses collaborateurs, en se basant sur le modèle de « l'excitation vibratoire ascendante », ont ainsi prévu que la phase γ augmenterait significativement la sensibilité à la friction par rapport à la phase de référence α -RDX (avec des valeurs de densité d'excitation vibratoire associée à la sensibilité de 176,2 et 67,0 respectivement) [99].

Le RDX est soluble dans l'acétone avec une solubilité de $6,8 \text{ g}\cdot100 \text{ g}^{-1}$ à 20°C mais également dans le TNT. Sa solubilité est de $4,4 \text{ g RDX}\cdot100 \text{ g}_{\text{TNT}}^{-1}$ et peut atteindre une proportion de 51%_m lorsque la température est de 150°C [100]. Le Tableau 3 présente une liste non exhaustive de solvants accompagnés de leur valeur de solubilité pour le RDX.

Chapitre I État de l'art

Tableau 3 — Solubilité du RDX dans différents solvants

Solvant	Solubilité du RDX à 20 °C C_∞ (g RDX·100 g ⁻¹ de solution)
Anhydride acétique	4,0
Acétone	6,8
Benzène	0,05
Tétrachlorure de carbone	0,0013
Chloroforme	0,015
Diméthylformamide	25,5
Acétate de méthyle	2,95
Eau	0,005
TNT (fondu)	4,4 à 80 °C

1. Matériaux énergétiques

Tableau 4 — Propriétés physico-chimique du TNT, RDX, HMX, CL-20 et FOX-7

Propriétés	TNT	RDX	HMX	CL-20	FOX-7
Formule brute	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	C ₂ H ₄ N ₄ O ₄
Masse moléculaire (g.mol⁻¹)	227,1	222,1	296,2	431,2	148,1
Teneur en azote (%)	18,5	37,8	37,8	38,4	48,3
Teneur en carbone (%)	37,0	16,2	16,2	16,4	20,7
Balance en oxygène (%)	-73,9 ^[40]	-21,6 ^[40]	-21,6 ^[40]	-10,9 ^[40]	-21,6 ^[40]
Densité (g·cm⁻³)	1,65 ^[40]	1,82 ^[40]	1,90 ¹ ^[40]	2,0 ^[40]	1,89 ^[40]
Propriétés thermiques					
Point de fusion (°C)	80,8 ^[40]	204 ^[40]	279 ^[101]	n.d	n.d
Chaleur latente de fusion (J·g⁻¹)	96,6 ^[40]	161 ^[40]	236 ^[102]	n.d	n.d
Température de décomposition (°C)	300 ^[40]	213 ^[40]	283 ^[101]	213 ^[76]	264 ^[103]
Performances énergétiques					
Vitesse de détonation (m·s⁻¹)	6900 ^[40] 7290 ^[77]	8750 ^[40]	9100 ^[104]	9400 ^[105]	8869 ^[40]
Densité associée (g·cm⁻³)	1,6 ^[40] 1,65 ^[77]	1,76 ^[40]	1,9 ^[104]	1,9 ^[105]	1,89 ^[79]
Chaleur de détonation (J·g⁻¹)	4564 ^[40]	6322 ^[40]	6268 ^[104]	6314 ^[40] 7272 ^[104]	7776 ^[106]
Pression de détonation (GPa)	22 ^[77]	33,8 ^[104]	39,3 ^[104]	42 ^[104]	34 ^[79]
Sensibilités					
Sensibilité au Choc (J)	15 ^[40,77]	7,5 ^[40]	7,4 ^[40]	4 ^[40]	>25 ^[40]
Sensibilité à la Friction (N)	>360 ^[77]	120 ^[40]	120 ^[40]	48 ^[40]	>360 ^[40]
Sensibilité à l' ESD (mJ)	570 ^[46]	150 ^[46]	210 ^[46]	>1000 ^[107]	>1000 ^[79]

¹ Densité pour la phase β du HMX, la plus stable thermiquement et aux meilleures performances explosives.

1.5 Hexolite

Les mélanges de RDX et TNT (RDX/TNT), ou hexolite, suscitent un grand intérêt en raison de leur performances énergétiques supérieures à celles du TNT seul. Le mélange le plus connu est la composition B, celle-ci se compose de 1 % de cire, 59,5 % de RDX et 39,5 % de TNT et a été massivement utilisée durant la seconde guerre mondiale^[108]. La cire facilite la mise en forme et réduit la sensibilité du mélange, mais elle diminue légèrement les performances énergétiques. La composition massique la plus connue du mélange, sans ajout de cire, est appelée composition B-3 et correspond à une répartition massique de 60/40 (RDX/TNT). Elle affiche une vitesse de détonation de 7800 m·s⁻¹ (contre 6900 m·s⁻¹ pour le TNT et 8750 m·s⁻¹ pour le RDX)^[109]. De façon générale, ses propriétés sont comprises entre celles du RDX et du TNT et sont récapitulées ci-dessous dans le Tableau 5. Cette composition est mise en forme par moulage. Depuis les années 1960, l'hexolite est également employé dans la synthèse de nanodiamants par détonation^[110].

Tableau 5 — Propriétés physico-chimique de l'hexolite

Propriétés	Hexolite
Densité (g·cm ⁻³)	1,68 - 1,73 ^[111]
Point de fusion (°C)	83,5 (TNT ¹) ^[51]
Chaleur latente de fusion (J·g ⁻¹)	n.d ²
Température de décomposition (°C)	202 (TNT) 229 (RDX)
Vitesse de détonation (m·s ⁻¹)	7800 ^[109]
Chaleur de détonation (J·g ⁻¹)	5692 ³ ^[112]
Pression de détonation (GPa)	29,2 ^[113]
Sensibilité au Choc (J)	15 ^[114]
Sensibilité à la Friction (N)	128 ^[114]
Sensibilité à l' ESD (mJ)	353 ^[115]

1.5.1 Synthèse de nanodiamants

Les nanodiamants par détonation (DND, sigle anglais de Detonation NanoDiamonds) ont été découverts initialement dans les suies de détonation par des chercheurs soviétiques dans les années 1960. Cependant, leur potentiel a véritablement émergé à partir de la fin des années 1980

¹ Le point de fusion du RDX n'apparaît pas lors des mesures DSC de l'hexolite

² n.d. : non défini — La donnée ou la valeur n'est pas disponible

³ Valeur simulée

avec le début de leur production industrielle^[116]. Depuis lors, grâce à leurs propriétés physiques, chimiques et thermiques exceptionnelles, les NDs ont suscité un intérêt croissant comme en atteste la Figure I-6 qui illustre une évolution très rapide du nombre de publications qui parlent spécifiquement des nanodiamants depuis le milieu des années 1990. Le pic de publication a atteint 509 publications en 2018 avant de redescendre à partir de 2020 après la pandémie de Covid^[117].

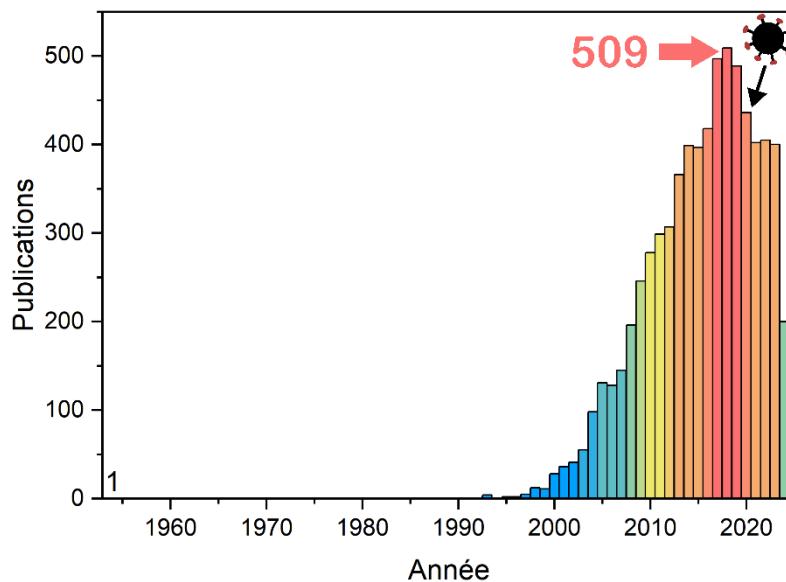


Figure I-6 - Nombre de publications spécifiques aux nanodiamants publiées par an depuis 1954. Données issues de Google Scholar avec les mots clés : allintitle: "nanodiamond" OR "nanodiamonds"

Les NDs sont composés d'un cœur de carbone sp₃ cristallisé, entouré d'une couche intermédiaire de carbone amorphe et graphitique sp₂, représentant 10 à 30 % des atomes de carbone. La couche superficielle est riche en fonctions de surface oxygénées ou azotées, cruciales pour les interactions chimiques et les applications des NDs^[116,118]. Ces propriétés en font des matériaux exceptionnels pour diverses applications industrielles et scientifiques, telles que le polissage, la catalyse hétérogène l'abrasion ou la lubrification^[119,120].

Les NDs ont l'avantage de conserver bon nombre des propriétés du diamant macroscopique. En effet, ils possèdent une excellente conductivité thermique ($20 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[121,122], une densité élevée ($3,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), une dureté considérable (10 000 HV) et un faible coefficient d'expansion thermique ($8 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$)^[123,124]. À titre de comparaison, le titane a une dureté de 160 HV, tandis que le carbure de silicium, utilisé notamment comme abrasif en raison de sa grande dureté, atteint 4000 HV^[12,125,126]. Ces caractéristiques distinctives rendent les nanodiamants particulièrement adaptés pour des applications nécessitant une conductivité thermique élevée ou une robustesse mécanique supérieure, comme les explosifs par exemple.

En effet, des études ont montré que les nanodiamants peuvent agir comme désensibilisateur dans des compositions énergétiques, comme dans le cas des mélanges RDX/NDs. Guillevic *et al.* ont réussi à réduire la sensibilité à l'impact du RDX pur, produit par SFE, de 3 J à 15 J en l'associant à 20 % en masse de nanodiamants au cours du procédé. De même, pour ces mêmes proportions, la sensibilité à la charge est passée de 180 N à plus de 360 N.^[127,128] Cependant, cela impacte les performances énergétiques puisque la chaleur de détonation a été réduite pour les mêmes proportions de 5770 à 3475 J·g⁻¹. De plus, leur capacité à être fonctionnalisés avec divers groupements chimiques en surface augmente leur utilité dans des domaines variés tels que la catalyse, la médecine et les matériaux composites^[129-131].

Il existe diverses méthodes de synthèse des nanodiamants, parmi lesquelles trois sont particulièrement employées dans la production commerciale de nanodiamants : l'ablation laser, la synthèse à haute pression et haute température (HPHT) et la synthèse par détonation. Il est possible d'atteindre une taille moyenne de particule de 5 nm. Ces méthodes sont présentées ci-dessous en exposant leurs avantages et inconvénients respectifs.

i. L'ablation laser

L'ablation laser consiste à irradier une cible de graphite immergée dans un liquide, généralement de l'eau, avec un laser pulsé à haute intensité, produisant ainsi des nanodiamants d'environ 5 nm^[132,133]. Le principe du procédé et ses résultats sont récapitulés dans la Figure I-7. Ce procédé présente l'avantage de produire des agrégats de nanodiamants de haute pureté, d'une taille d'environ 100 nm, avec un diamètre de particules compris entre 3 et 10 nm. Cependant, ce procédé est trop coûteux pour des productions à grande échelle, limitant ainsi sa commercialisation à des usages spécifiques, notamment dans le domaine de la recherche^[134].

ii. Synthèse HPHT

La synthèse HPHT consiste à soumettre du graphite à des pressions de 5 à 7 GPa et des températures de 1300 à 1800 °C afin de faire croître des diamants de synthèse. Ces derniers sont ensuite broyés jusqu'à obtention d'une poudre nanométrique. Cette méthode permet également d'obtenir des nanodiamants de haute pureté et dispersés avec un diamètre compris entre 10 et 20 nm^[135]. Le principe de la synthèse HPHT et ses résultats associés sont récapitulés sur la Figure I-7. Stehlik *et al.* ont réussi à réduire la taille des nanodiamants obtenus environ à 3 nm de moyenne grâce à un traitement thermique après synthèse compris entre 450 et 500 °C et une centrifugation^[20]. Bien que coûteuse, la production de nanodiamants par la méthode HPHT reste

précieuse pour maîtriser le dopage de ces derniers de manière contrôlée et constitue une technique de synthèse couramment utilisée aujourd’hui^[134,136]

iii. Synthèse par détonation

La synthèse par détonation utilise la détonation de puissants explosifs, tels que le RDX et le TNT, immergés dans une poche d'eau elle-même confinée dans une cuve de détonation^[15,137]. Lors de ce processus, initié par un détonateur, des pressions de l'ordre de 20 à 30 GPa et des températures atteignant les 3000 à 4000 °C sont générées, favorisant la formation de NDs directement à partir du carbone des explosifs. Les nanodiamants produits par cette méthode ont généralement une taille comprise entre 4 et 5 nm, mais ils présentent une forte tendance à s'agglomérer, formant des agglomérats de taille microscopique. Cette méthode permet néanmoins de produire de grandes quantités de nanodiamants à un coût relativement modéré, bien que les produits obtenus puissent contenir des impuretés et nécessitent des étapes supplémentaires de purification pour être utilisables dans diverses applications. Ces étapes de purification présentent également des problèmes de sécurité, car elles impliquent l'utilisation d'acide sulfurique et d'un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique^[138]. En dépit de ces défis, la synthèse par détonation reste une méthode efficace et économique pour la production en masse de NDs^[139]. Des recherches menées au laboratoire NS3E ont permis de réduire la taille moyenne des nanodiamants (NDs) à 2,8 nm, les classant ainsi dans la catégorie des NDs ultrafins (terme récent dans la littérature pour désigner les NDs de moins de 3 nm). Cette avancée a été rendue possible grâce à l'utilisation pour la détonation de particules submicrométriques de RDX/TNT, élaborées par SFE^[118,137]. La réduction de la taille des nanodiamants a été attribuée à la diminution de la taille des particules d'explosifs, augmentant ainsi la surface spécifique et le nombre de sites de nucléation, ainsi qu'à une meilleure homogénéisation du mélange RDX/TNT, permettant une dispersion plus efficace des sites de nucléation^[123]. Ainsi, cela permet d'expliquer pourquoi cette thèse a pour objectif l'étude et la compréhension du procédé de cristallisation d'hexolites par évaporation flash via le procédé SFE. En effet, il est supposé qu'un meilleur contrôle de la taille et de la morphologie des mélanges RDX/TNT, induirait un meilleur contrôle sur la synthèse des NDs.

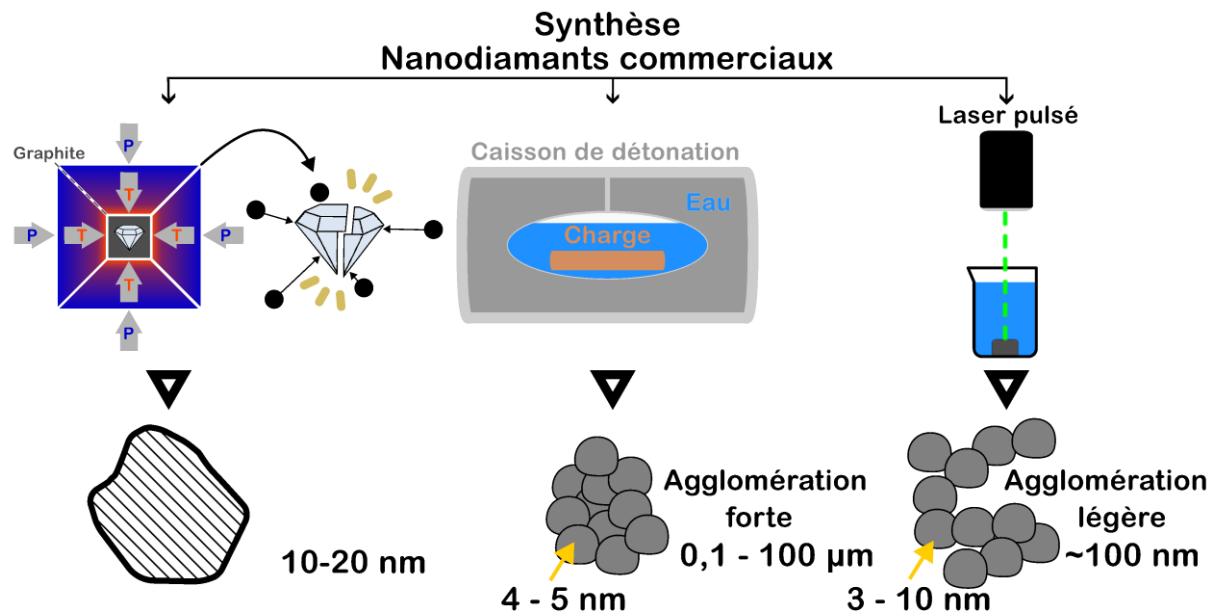


Figure I-7— Schéma récapitulatif des procédés de synthèse de NDs commerciaux. De gauche à droite : synthèse HPHT, synthèse par détonation et synthèse par ablation laser

1.6 Les enjeux du nanométrique

Lorsque le rapport surface/masse des nanoparticules est modifié, des propriétés qui étaient auparavant peu significatives dans les systèmes de taille micrométrique deviennent plus significatives. En effet, à mesure que la taille des particules diminue, les forces de Van der Waals et les charges électriques de surface, bien que généralement faibles, gagnent en importance et cela se traduit par des modifications sur les propriétés physico-chimiques des matériaux énergétiques.

1.6.1 Sécurité et sensibilité

Des études ont montré que la sensibilité des matériaux énergétiques est influencée par la taille des particules. En effet, dans une étude portant sur le cyclotétraméthylène-tétranitramine (HMX) [50], Tarver *et al.* ont observé que la réduction de la taille des particules augmente la température critique¹ des points chauds. Pour un point chaud de 2 µm, la température critique est de 711 °C, tandis qu'elle atteint 889 °C pour un point chaud de 0,2 µm. Cette augmentation indique une sensibilité réduite des nano-explosifs, ce qui améliore leur stabilité thermique. L'étude suggère également que, maintenir le nombre total de points chauds constant entraîne une distribution plus uniforme dans les nano-explosifs par rapport aux explosifs de taille micrométrique, favorisant ainsi une détonation plus homogène.

¹ Température minimale que doit atteindre un point chaud dans un explosif pour initier la décomposition.

Des études au sein du laboratoire ont également mis en avance une désensibilisation des matériaux énergétiques lors du passage du micro au nano. C'est le cas par exemple de Risse *et al.* qui montre une désensibilisation du HMX- β entre l'explosif de taille micrométrique et celui de taille nanométrique. En effet, ses valeurs de sensibilités pour l'ESD et la friction passent respectivement de 280 à 374 mJ et de > 120 à > 168 J. Cependant, il met tout de même en évidence une sensibilisation à l'impact lors de la diminution d'échelle. En effet, la valeur passe de 6,5 à > 1,5 J. L'auteur explique que les vides interparticulaires peuvent se comporter comme des points chauds externes. Ces vides interparticulaires étant distribués de façon plus homogène en conséquence de la réduction de taille, plusieurs points chauds peuvent se former simultanément lors de l'impact. La thèse de Risse a révélé une amélioration de la sensibilité de plusieurs matériaux énergétiques dans les trois tests de sensibilité [51,140]. Pour une taille moyenne de particules de 482 nm, la sensibilité du RDX a augmenté, passant de 160 N et 119,42 mJ pour l'échantillon initial à plus de 360 N pour la friction et 268,69 mJ pour l'ESD. Les valeurs à l'impact n'ont quant à elles pas changé. De la même façon, dans le cas de l'hexolite, la réduction de la taille du mélange à une moyenne comprise entre 100 et 300 nm a permis d'améliorer la sensibilité à l'impact, à la friction et à l'ESD. Les valeurs sont passées respectivement de 6 à 25 J, de 54 à 72 N et de 353,6 à 436,6 mJ.

Pei *et al.* ont montré que le nano-HMX se décomposait à une température de 6 °C inférieure à celle du micro-HMX [141]. Des tendances similaires ont été observées sur d'autres matériaux énergétiques comme le TATB ou le FOX-7 [141,142]. Ces baisses en stabilité thermiques sont justifiées par une diminution de la surface spécifique avec la diminution de la taille des particules.

1.6.2 Performance et réactivité

La modification de la taille des particules exerce également une influence sur le diamètre critique¹ des matériaux énergétiques. Stepanov a montré lors de ses travaux de thèse que des particules de RDX d'un diamètre moyen de 500 nm voyaient leur diamètre critique divisé par 2 par rapport à des particules de RDX commerciales 10 fois plus grosses [143]. L'intérêt de diminuer le diamètre critique est de pouvoir embarquer des charges pyrotechniques dans des systèmes plus petits. De la même façon, les travaux de Berthe sur la nanocristallisation de DiNitramide d'Ammonium (DNA, ou ADN en anglais) par SFE ont mis une évidence une amélioration de la

¹ Diamètre minimum nécessaire pour qu'un explosif ait la capacité de soutenir une détonation stable de bout en bout

réactivité de l'explosif [25]. Le produit, préalablement chargé dans un tube en PMMA de 3 mm de diamètre, ne s'active pas en présence d'ADN commercial, qui se présente sous forme d'aiguilles d'une longueur moyenne de 25 µm. En revanche, il a été observé que les nanoparticules obtenues après recristallisation par SFE ont détoné, ce qui signifie que son diamètre critique a également été réduit au moins à 3 mm.

Une étude de Rossi *et al.* montre que la réduction des particules à l'échelle nanométrique accroît la diffusivité des matériaux énergétiques, augmentant ainsi la vitesse de réaction par rapport aux matériaux de plus grande taille. Par exemple, pour le composite Al/MoO₃, la diminution de la taille des particules d'aluminium de 10 µm à 100 nm élève la vitesse de combustion de 10 mm·s⁻¹ à 685 m·s⁻¹, puis jusqu'à un seuil de 990 m·s⁻¹ lorsque les particules atteignent 44 nm.

1.6.3 Contrôle de l'homogénéité des particules

La réduction de la taille des nanoparticules offre la possibilité de générer des mélanges de particules plus homogènes. Par exemple, Hübner *et al.* ont mis en évidence par spectroscopie Raman confocale et SERS qu'un mélange de particules de RDX/TNT de taille nanométrique est beaucoup plus homogène qu'un même mélange de particules de taille micrométrique [27]. Les résultats de cartographie Raman issus de cette thèse illustrant cette amélioration de l'homogénéité sont regroupés dans la Figure I-8. Les raisons évoquées sont leur surface spécifique plus grande, leur diffusion accrue et leurs forces intermoléculaires prédominantes qui favorisent de meilleures interactions. Elles se dispersent plus uniformément que les microparticules, ce qui réduit l'agrégation et facilite l'intercalation.

Pics références Mélange physique Mélange SFE

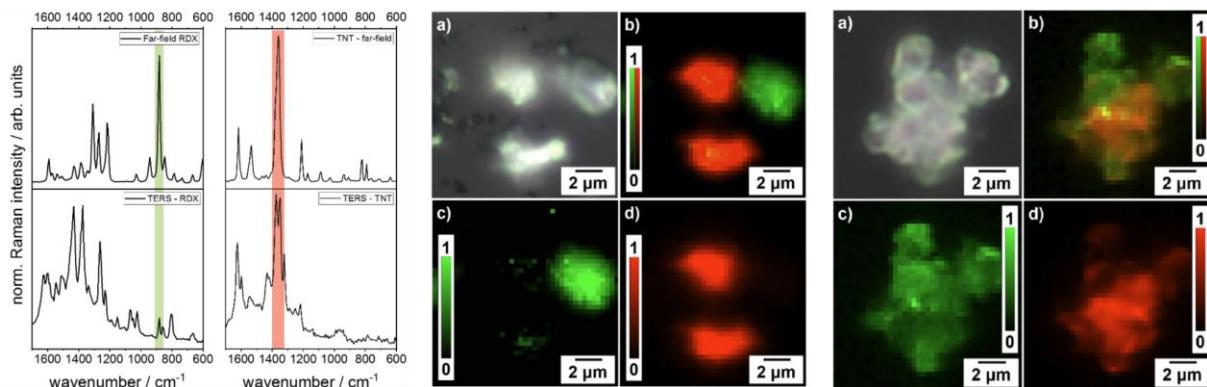


Figure I-8 — Gauche : Les bandes Raman sélectionnées pour la cartographie 2D Raman sont situées autour de 882 cm^{-1} pour le RDX et 1365 cm^{-1} pour le TNT. Milieu : Mélange physique pour l'hexolite 60/40. Droite : Mélange fait par SFE pour l'hexolite 60/40. Avec a) qui représente l'image au microscope de l'échantillon, b) la carte Raman du mélange, c) la carte Raman du RDX selon la bande Raman choisie et d) la carte Raman du TNT selon la bande Raman choisie. Figure issue de la thèse de Jakob Hübner^[27]

1.6.4 Choix du solvant

L'étude de Lobry *et al.* a examiné l'influence du solvant dans le procédé SFE sur la taille et la morphologie des particules obtenues^[24]. Pour le RDX, ils ont étudié l'utilisation de l'acétone et d'un mélange acétone/eau dans des proportions volumiques de 90/10, avec une température d'injection de 160 °C, une pression de 40 bar et un diamètre de buse de 80 μm. L'eau, en tant qu'anti-solvant pour le RDX, accélère l'atteinte de la sursaturation. Ils ont observé la même phase (α -RDX) sous forme sphérique avec peu de variations en termes de taille et de distribution des particules : le RDX avec acétone avait une taille de $0,65 \pm 0,34\text{ }\mu\text{m}$, contre $0,64 \pm 0,29\text{ }\mu\text{m}$ pour le mélange acétone/eau. Pour le HMX, l'influence de l'acétone, d'un mélange acétone/eau (90/10) et de l'acétate de méthyle a été étudiée. L'acétone et le mélange acétone/eau ont été comparés à une température d'injection de 160 °C et une pression de 40 bar, tandis que l'acétone et l'acétate de méthyle ont été comparés à 110 °C et 20 bar. Les résultats montrent des différences marquées entre l'acétone et le mélange acétone/eau. Avec l'acétone, le HMX a formé des bâtonnets en phase α mesurant en moyenne $3,31 \pm 0,81\text{ }\mu\text{m}$ de longueur et $0,86 \pm 0,39\text{ }\mu\text{m}$ de largeur. Le mélange acétone/eau a conduit à un mélange des phases α et β sous forme sphérique, avec une taille moyenne de $0,18 \pm 0,07\text{ }\mu\text{m}$. Pour l'acétone à 110 °C et 20 bar, le HMX a montré les phases α et γ sous forme sphérique avec une taille moyenne de $0,34 \pm 0,28\text{ }\mu\text{m}$. Enfin, l'acétate de méthyle a permis d'obtenir les phases α , β et γ , également sous forme sphérique, avec une taille moyenne de $0,32 \pm 0,22\text{ }\mu\text{m}$. Ainsi, cette étude a mis en évidence que le choix du solvant

influe non seulement sur la morphologie mais également sur la sélection de phase et la taille de particules finale.

Sève *et al.* ont étudié l'effet du solvant sur les particules de TNT produites par SFE. L'acétone étant le solvant de référence, ses effets sur les particules obtenues ont été comparés à ceux produits par l'acétaldéhyde dont les propriétés sont proches de celles de l'acétone, à l'exception que ce dernier a un point d'ébullition à 21 °C contre 56 °C pour le solvant de référence [144]. L'influence du méthyl tert-butyl éther (MTBE) et de l'éther diéthylique a également été comparée en raison de leur faible polarité par rapport à celle de l'acétone. Dans chaque cas, la phase orthorhombique a été observée. Les particules les plus fines ont été obtenues lors de l'utilisation de l'acétone, suivie de l'éther diéthylique. La faible taille des particules a été attribuée à la faible polarité des solvants. En revanche, l'acétaldéhyde a généré les tailles moyennes les plus grandes et une large distribution des tailles, phénomènes expliqués par son faible point d'ébullition. Ils en ont conclu que l'acétone était le meilleur solvant pour produire les particules les plus fines.

Fondren *et al.* ont démontré dans leur étude l'influence des conditions de solubilité et de température sur le polymorphisme du TNT [92]. Leurs résultats confirment la règle des stades d'Ostwald, selon laquelle les polymorphes énergétiquement moins stables apparaissent d'abord dans des conditions de forte sursaturation, avant d'évoluer vers des formes plus stables. En utilisant des solvants tels que l'acétone (solubilité de 109 g·100 g⁻¹) et l'acétonitrile (>100 g·100 g⁻¹), les cristaux obtenus par évaporation de solvant à des températures de 5 et 22 °C présentent majoritairement la structure monoclinique, considérée comme la forme thermodynamiquement stable du TNT. En revanche, dans les cas où le TNT présente de faibles solubilités, tels que le méthanol (3,0 g·100 g⁻¹) ou le diéthyl éther (3,3 g·100 g⁻¹), la formation de cristaux orthorhombiques à 40 °C, moins stables mais formés en réponse à une sursaturation plus rapide, est observée. L'acétone s'est avérée être le solvant le plus polyvalent pour contrôler la morphologie et le polymorphisme du TNT : en conditions d'évaporation, elle permet une croissance rapide de la forme monoclinique ; tandis que lors d'une précipitation avec de l'eau à 40 °C, elle favorise la formation de cristaux orthorhombiques.

L'acétone est le solvant de choix en raison de ses propriétés thermodynamiques favorables et de ses résultats prometteurs obtenus lors de précédentes expériences avec le procédé SFE pour divers matériaux. Cependant, les phénomènes se produisant précisément lors de l'évaporation flash dans le spray restent encore mal compris.

2. Sprays

Comme évoqué dans la partie précédente, l'élaboration de RDX et de TNT requiert des procédés avancés permettant de contrôler la taille, la morphologie et la pureté des particules, mais également qu'ils soient peu coûteux et faciles à mettre en œuvre. Parmi les différentes méthodes disponibles pour produire des matériaux énergétiques de taille micrométrique ou submicrométrique, sept techniques émergent comme candidates potentielles pour la reformulation de RDX/TNT. Ces techniques sont présentées dans le cadre d'exemples de productions de RDX :

- **Broyage Humide** : Cette méthode implique la dispersion du produit dans de l'eau avec des additifs, suivie d'un broyage intensif durant une heure. Après cette étape, le mélange est filtré et séché sous vide. Bien qu'il s'agisse de la seule méthode « top-down » avec une capacité de production atteignant 16 grammes de produit par cycle pour 20 grammes engagés, le produit final reste sensible au mûrissement d'Ostwald et l'étude de Redner *et al.* a montré que lors du stockage, les particules se rassemblaient en particules micrométriques^[145]. Les plus petites tailles moyennes de particules de RDX, soit 310 nm, ont été atteintes après 60 minutes de broyage et présentaient une excellente pureté.
- **Procédé Sol-Gel** : Le procédé utilise le tétraméthoxysilane (TMOS) en tant que précurseur pour former une matrice de silice, combiné avec un excès d'eau afin de favoriser les réactions d'hydrolyse^[146]. L'acétone est utilisée comme solvant principal pour dissoudre le RDX, tandis que l'acide fluoroborique agit comme catalyseur pour la gélification. Le RDX se cristallise ensuite dans les pores de la matrice de silice. Une extraction supercritique de l'acétone est réalisée avec du CO₂, suivie d'un séchage de l'aérogel obtenu, puis d'un démoulage. Enfin, l'aérogel est broyé et tamisé pour récupérer les poudres.
- **Condensation Sous Vide**^[147,148] : Le produit est vaporisé sous une pression réduite et déposé sur un support refroidi. Cette méthode permet de produire des particules extrêmement petites (jusqu'à 50 nm). Cependant, elle souffre d'une faible capacité de production et peut être risquée en raison de l'utilisation de températures élevées nécessaires, proches du point de décomposition de l'explosif.
- **Spray Drying**^[149,150] : Cette méthode implique la pulvérisation d'une solution de RDX dans un flux d'air chaud à l'aide d'une buse. La solution est atomisée en fines gouttelettes dans une chambre balayée par un air chaud, ce qui favorise leur

évaporation et conduit à la formation de particules solides. Cette technique permet un contrôle précis de la taille des particules, bien que la production de nanoparticules reste difficile. Elle se révèle toutefois adaptée à une production en continu^[151]. Cependant, le processus nécessite une source de chaleur stable, ce qui peut augmenter les coûts énergétiques, et les matériaux thermosensibles peuvent se décomposer ou subir des modifications indésirables pendant le séchage.

- **Electronébullisation** ^[152] : Une solution de RDX dissout dans l'acétone est lentement pompée à travers un capillaire métallique ouvert, créant un cône de Taylor sous l'effet d'une haute tension appliquée entre le capillaire et une plaque métallique. Les fines gouttelettes formées, en mouvement, s'évaporent progressivement, conduisant à la formation de cristaux de RDX. Cette technique, bien que précise et offrant un contrôle sur la forme du spray et son évaporation, est limitée par un faible débit volumique et comporte des risques de sécurité en raison de l'utilisation de haute tension (4,8 kV).
- **Nanocristallisation Assistée par Ultrasons** ^[153] : Cette méthode utilise des transducteurs ultrasoniques pour brumiser une solution de produit dissout dans l'acétone. L'aérosol est ensuite chauffé pour évaporer le solvant, et les cristaux formés sont recueillis dans un précipiteur électrostatique. Bien que cette méthode soit efficace, la concentration de produit augmente pendant le processus, nécessitant une optimisation continue.
- **Expansion Rapide des Solutions Supercritiques (RESS)**¹ ^[143] : Le produit est dissous dans du CO₂ supercritique sous haute pression et température, puis détendu rapidement, provoquant une chute de la solubilité du produit et sa cristallisation. Ce procédé produit des particules extrêmement fines, mais la faible solubilité du RDX dans le CO₂ réduit sa capacité de production par le procédé RESS. L'acétone peut être envisagée ($T_c = 235\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_c = 47\text{ bar}$) mais en contrepartie, les coûts d'utilisation augmenteraient. Cependant, sa température critique est trop élevée et dégraderait le RDX ($T_{\text{décomposition}} = 213\text{ }^{\circ}\text{C}$). De plus, bien que l'acétone soit volatile, son état liquide à température ambiante augmente le risque de présence de résidus de solvant.

Pour surmonter les inconvénients des méthodes de cristallisation traditionnelles, une alternative qui a déjà fait ses preuves est la méthode d'évaporation flash de spray (ou SFE). Cette technique permet de contrôler la taille ou la morphologie des particules tout en offrant une bonne uniformité et pureté des cristaux. De plus, elle réduit les contraintes thermiques sur les matériaux

¹ Acronyme anglais de Rapid expansion of Supercritical Solution

2. Sprays

sensibles et offre une production en continu et sécurisée, répondant ainsi aux besoins de sécurité et de performance des matériaux énergétiques modernes.

Chapitre I État de l'art

Tableau 6 — Récapitulatif des méthodes d'élaboration de matériaux énergétiques, avec leurs avantages et inconvénients

Technique	Principe	Avantages	Inconvénients
Broyage humide	Dispersion et broyage dans l'eau	Production en quantités modérées, méthode simple	Sensibilité au mûrissement d'Ostwald
Procédé Sol-Gel	Dissolution et gélification	Particules petites en taille (~ 500 nm)	Équipement complexe, contamination
Condensation sous vide	Évaporation sous pression réduite	Particules très petites en taille (~ 50 nm)	Faible capacité de production, risque élevé
Spray drying	Séchage de particules en suspension dans un flux d'air chaud	Contrôle de la taille des particules, production en continu	Températures élevées, peu de contrôle
Electronébullisation	Séchage par atomisation avec haute tension	Contrôle de la taille des particules, uniforme, peu d'agglomérats	Faible rendement, risques liés à la haute tension, coût
Nanocristallisation Ultrasons	Brumisation et évaporation	Efficace, optimisation possible, uniforme	Concentration de produit qui augmente pendant le procédé
RESS	Détente rapide de solutions supercritiques	Particules très fines, précis, peu d'agglomérat	Capacité de production réduite, coût
SFE	Évaporation flash	Particules fines, production en continu, mélanges complexes, flexibilité	Peu documenté, fonctionnement sous vide

2.1 Principe du procédé SFE

Le procédé SFE repose sur une technique innovante développée en 2013 au sein du laboratoire NS3E^[51,154,155]. Cette méthode permet la production continue et en une seule étape de matériaux organiques et hybrides submicronisés.

Le principe fondamental du procédé SFE repose consiste en la nébulisation d'une solution contenant un ou plusieurs solutés dans une enceinte maintenue sous vide primaire dynamique. L'installation, schématisée sur la Figure I-9 est divisée en deux parties principales : la partie dite haute pression et la partie dite basse pression.

2.1.1 Partie haute pression

La partie haute pression représente la mise en pression et le chauffage du liquide avant son atomisation. Brièvement, le liquide est versé dans un réservoir qui est ensuite fermé et pressurisé (1 à 60 bar) à l'aide d'un gaz inerte tel que l'azote. Le liquide est ensuite chauffé et maintenu à une température allant de 25 °C à 200 °C à l'aide d'un PID¹ juste avant son injection dans la buse.

2.1.2 Partie basse pression

Dans cette partie, la solution est injectée au travers d'une buse, elle-même placée dans une chambre sous vide dynamique (environ 10 mbar). La chute brutale de pression et de température entraîne une atomisation du liquide suivie d'évaporation flash du liquide et la cristallisation des particules est amorcée au cours du processus d'évaporation en raison de l'apparition de la sursaturation des solutés dans les gouttelettes. Les particules produites sont ensuite récupérées sur un filtre à maille fine (3 à 10 µm).

L'un des avantages majeurs du SFE est sa capacité à ajuster un grand nombre de paramètres susceptibles d'influencer la cristallisation des matériaux énergétiques. En effet, il est possible de faire varier la pression d'injection, la température d'injection, directement lié à la surchauffe, la pression dans la chambre, la concentration du ou des composés, la composition, mais aussi le type de buse utilisé.

¹ Proportional-Integral-Derivative : contrôleur automatique qui ajuste une variable pour maintenir une valeur cible en utilisant des corrections proportionnelles, intégrales et dérivées.

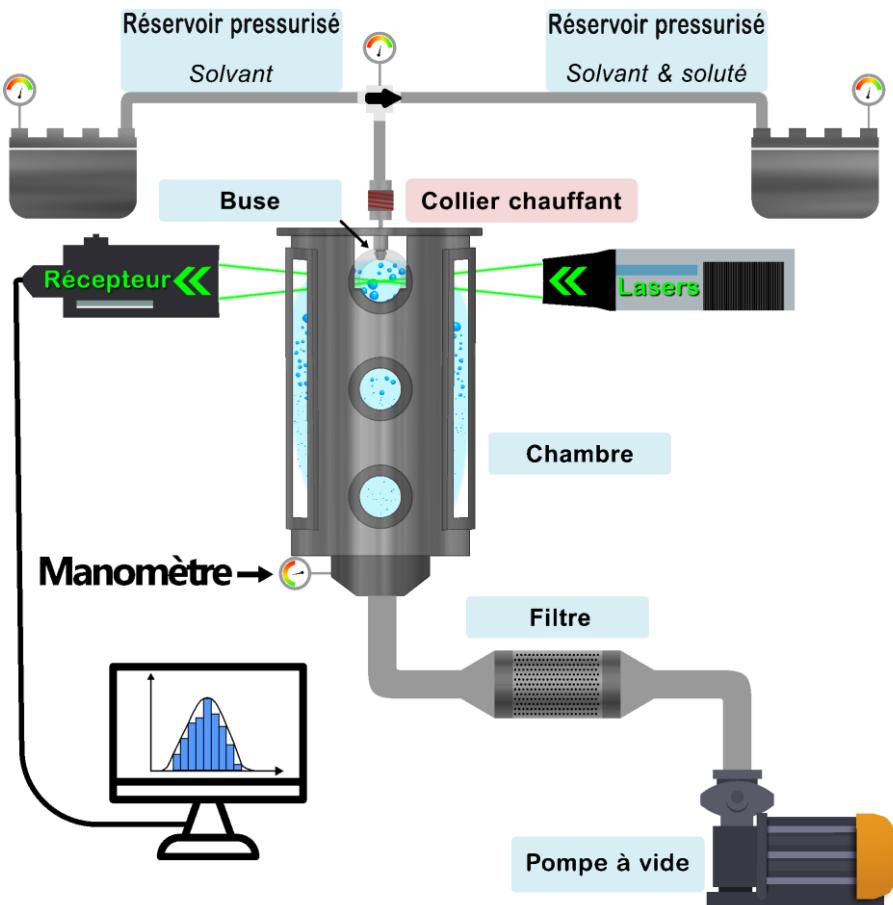


Figure I-9 — Schéma de fonctionnement du SFE

2.2 Evaporation flash

L'évaporation flash est un phénomène largement utilisé dans de nombreux domaines industriels en raison de ses propriétés uniques qui permettent une vaporisation rapide et efficace des liquides. En effet, elle est notamment utilisée dans la désalinisation de l'eau^[156-159], l'injection de carburant^[160-163], l'élaboration de composés pharmaceutiques^[164,165] ou encore dans la production de matériaux énergétiques pour le domaine de la défense^[23,144,166,167].

2.2.1 Un processus en deux étapes

Lorsqu'un liquide est injecté à une température T_{inj} et une pression P_{inj} dans une chambre où la pression environnante P_∞ est inférieure à P_{inj} , le liquide se retrouve dans une situation de déséquilibre thermodynamique. Pour retourner à son état d'équilibre à P_∞ , le liquide subit une dépression. Si la pression dans la chambre est supérieure ou égale à la pression de saturation du liquide à T_{inj} ($P_{sat(T_{inj})}$), la dépression s'effectue sans qu'il y ait un changement de phase. A l'inverse, si P_∞ est inférieure à $P_{sat(T_{inj})}$, alors un changement de phase se produit. Deux phénomènes consécutifs se produisent comme illustré dans le diagramme (P, T) de la Figure I-10. Une

dépression quasi isotherme et un refroidissement isobare. Ces processus conduisent à la fragmentation du liquide injecté dans la chambre en un spray de gouttelettes. Deux critères sont habituellement utilisés pour décrire le degré de surchauffe : la surchauffe (ΔT_s) et le rapport de pression de saturation ou chute de pression (R_p).

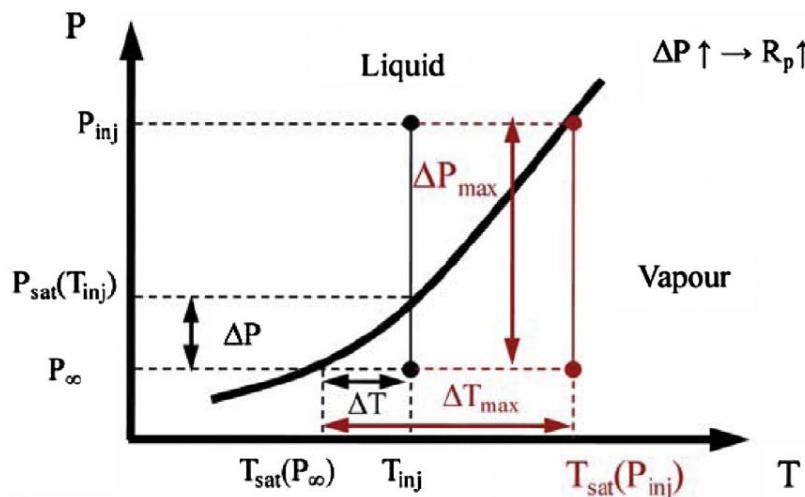


Figure I-10 — Diagramme de phase et évaporation flash [168]

2.2.2 Surchauffe d'un liquide

La surchauffe d'un liquide est un paramètre crucial dans le processus d'évaporation flash. Ce paramètre est intrinsèquement lié à l'efficacité du procédé de vaporisation et d'atomisation des liquides. Plus la surchauffe est élevée, plus le liquide tend à s'évaporer rapidement et efficacement, entraînant une atomisation plus fine car la croissance des bulles est plus importante et rapide. Une explosion plus violente des bulles de gaz et une meilleure distribution des gouttelettes sont ainsi observées [169, 170]. La surchauffe se définit comme la différence entre la température du liquide (T_{inj}) à l'injection et la température de saturation à la pression de l'atmosphère dans laquelle il est injecté (T_s) :

$$\Delta T_s = T - T_s \quad (\text{eq 5})$$

Cette différence de température détermine donc l'énergie disponible pour la vaporisation et l'atomisation du liquide. Une surchauffe élevée provoque une augmentation de la pression interne des bulles de gaz formées dans les gouttelettes, ce qui finit par provoquer la fragmentation du liquide en gouttelettes. Plus la surchauffe augmente et plus la taille moyenne des gouttelettes diminue [171]. Plusieurs facteurs peuvent influencer la surchauffe, notamment la pression ambiante, qui modifie la température de saturation, ainsi que les propriétés du solvant, telles que sa viscosité ou sa tension de surface. [172].

2.2.3 Contre-pression dans la chambre

Il s'agit du second paramètre crucial de l'évaporation flash, influençant directement la transition de phase rapide des liquides surchauffés. Lors d'une chute brutale de pression, le liquide, initialement en équilibre, devient surchauffé et ne peut plus contenir toute son énergie sous forme de chaleur sensible. L'excès de chaleur se convertit alors en chaleur latente de vaporisation, ce qui entraîne la formation de bulles de vapeur.

2.2.4 Détermination du régime flash

Une élévation de la température d'injection ou une diminution de la pression dans la chambre permettent d'atomiser le jet liquide en un spray de gouttelettes. Toutefois, des variations dans le comportement des sprays peuvent être observées en fonction des solvants, des pressions et des températures employés^[160,173–175]. Pour identifier les conditions spécifiques qui déclenchent l'évaporation flash, il est nécessaire de comprendre et de quantifier plusieurs paramètres physiques et thermodynamiques. Cette section traite des principaux critères et ratios permettant de déterminer les régimes non-flash, transitoire et flash complet^[160,173–175].

Les trois régimes distincts de pulvérisation ou de rupture, ainsi que leurs caractéristiques associées, peuvent être définis comme suit :

- **Régime Non-Flash** : Ce régime se produit lorsque les conditions de pression et de température ne sont pas suffisantes pour provoquer une atomisation. Le liquide reste principalement sous forme de segments de liquide en sortie de buse, avec une atomisation limitée et décrite par des modèles de rupture mécanique.
- **Régime Transitoire** Dans ce régime, les conditions partiellement favorables à la fragmentation du liquide entraînent un début de nucléation des bulles de gaz au niveau de la buse. Les forces mécaniques et thermodynamiques coexistent, tout comme les phases liquide et vapeur. La désintégration du jet se manifeste par la présence d'un noyau liquide continu accompagné de grosses gouttelettes en sortie de buse. Ce régime représente une transition entre les états non-flash et flash complet, mais demeure encore de nature externe.
- **Régime de Flash Complet** : Ce régime est caractérisé par des conditions de pression et de température qui provoquent une fragmentation ou atomisation complète du liquide en gouttelettes. La nucléation de bulles de gaz est fortement présente. Le liquide se transforme ensuite entièrement en vapeur et des gouttelettes de petites tailles sont générées. Dans ce cas, le flash est de nature interne.

Le récapitulatif de ces 3 régimes distincts est représenté ci-dessous en Figure I-11.

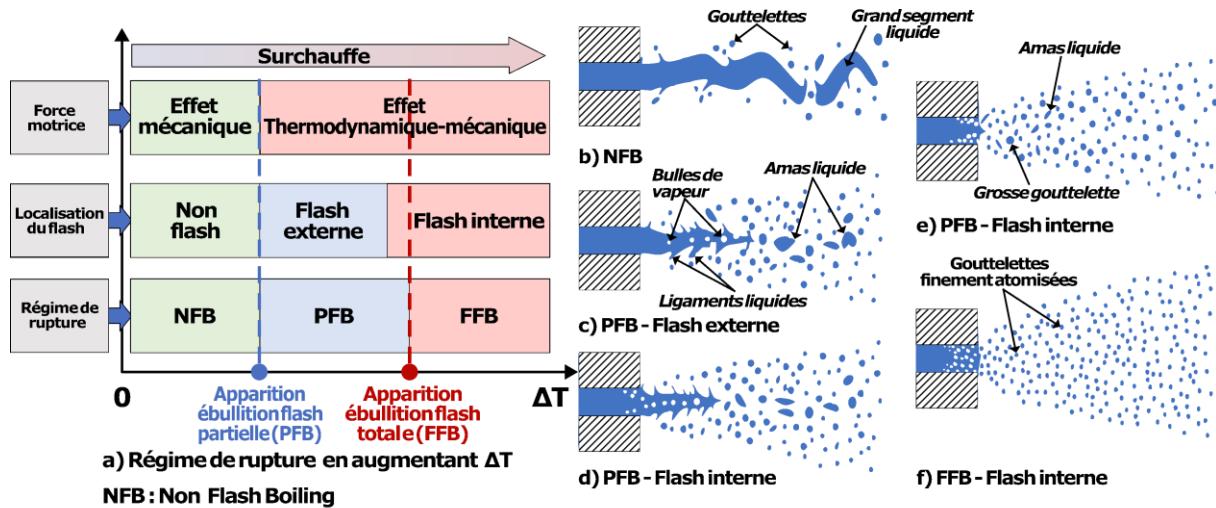


Figure I-11 — Schéma des différents régimes d'évaporation flash et leurs conditions [175]

Plusieurs critères thermodynamiques et/ou mécaniques permettent de décrire ces régimes de flash. Les principaux sont le rapport de pression R_p , le ratio χ , le rapport K_s , le critère $J_a\phi$ et J_aR_p [175]. Chacun de ces critères a ses propres spécificités et limites, expliquant pourquoi il est souvent nécessaire de les comparer pour tenter de décrire au mieux le phénomène de fragmentation du liquide et de définir le régime flash dans lequel nous nous trouvons.

i. *Le rapport de pression (R_p) entre la température d'injection du fluide $\{P_{sat}\}_{T_{inj}}$ et la pression environnante P_∞*

$$R_p = \frac{P_{sat}(T_{inj})}{P_\infty} \quad \begin{array}{l} \circ R_p < 1 : \text{non flash} \\ \circ 1 \leq R_p < 3,3 : \text{flash transitoire} \\ \circ R_p \geq 3,3 : \text{flash complet} \end{array} \quad (\text{eq 6})$$

Ce paramètre exprime la force motrice générale pour la transition de phase lors du flash. Ce paramètre reflète la différence de potentiel chimique $\Delta\mu^1$ (eq 7) entre les phases liquide et vapeur, indiquant le potentiel de nucléation et de croissance des bulles dans le liquide surchauffé lors de sa libération. En augmentant R_p , la probabilité d'un éclatement rapide du jet en petites gouttelettes s'accroît, favorisant une atomisation complète du jet dans les régimes de flash intégral [174].

$$\Delta\mu = \mu_l - \mu_v = k_b T_0 \ln (R_p) \quad (\text{eq 7})$$

¹ La différence de potentiel chimique entre deux phases exprime la tendance de la matière à passer de la phase de potentiel élevé vers celle de potentiel bas, jusqu'à équilibre.

Avec k_b la constante de Boltzmann.

ii. Le ratio χ entre l'énergie de nucléation des bulles et la différence de potentiel chimique

$$\chi = \frac{4}{27} \frac{\theta^3}{\ln(R_p)^2} \quad \begin{array}{l} \circ \chi < 1 : \text{non flash} \\ \circ 1 \leq \chi < 4 : \text{flash transitoire} \\ \circ \chi \geq 4 : \text{flash complet} \end{array} \quad (\text{eq 8})$$

Avec θ la tension de surface adimensionnelle :

$$\theta = \frac{a_0 \sigma}{k_b T_{inj}} \quad (\text{eq 9})$$

$a_0 = (36\pi)^{\frac{1}{3}} V_m^{\frac{2}{3}}$ étant la surface, σ la tension de surface, V_m le volume de la molécule tel que $V_m = \frac{M}{\rho_L N_A}$, ρ_L la densité du liquide et N_A le nombre d'Avogadro.

Le ratio χ est plus spécifique que R_p car il intègre la tension de surface. Cependant, il peut se révéler limité car il ne prend pas en compte les forces aérodynamiques et les effets visqueux qui peuvent également jouer un rôle crucial dans l'atomisation du liquide. Ce critère repose sur l'hypothèse que le régime de transition est gouverné principalement par le taux de nucléation des bulles.

iii. Le rapport (K_s) entre l'énergie de tension superficielle et l'énergie potentielle chimique de la masse de vapeur dans un amas critique

$$K_s = \frac{3 \left(1 - \frac{1}{R_p}\right)}{2 \ln(R_p)} \quad \begin{array}{l} \circ K_s < 0,6 : \text{non flash} \\ \circ 0,6 \leq K_s < 0,8 : \text{flash transitoire} \\ \circ K_s \geq 0,8 : \text{flash complet} \end{array} \quad (\text{eq 10})$$

Le rapport K_s est utile pour évaluer la contribution relative de la tension superficielle à l'atomisation. Il néglige les effets mécaniques et surestime l'effet thermodynamique pour les régimes partiels et complets.

iv. La contribution entre la croissance des bulles ($J_a \phi$) et la force aérodynamique ($kWe_v^{-1/7}$)

$$J_a \phi = kWe_v^{-\frac{1}{7}} \quad \begin{array}{l} \circ J_a \phi < 55 We_v^{-1/7} : \text{non flash} \\ \circ 55 We_v^{-1/7} \leq J_a \phi < 150 We_v^{-1/7} : \text{flash transitoire} \\ \circ J_a \phi \geq 150 We_v^{-1/7} : \text{flash complet} \end{array} \quad (\text{eq 11})$$

Avec $\phi = 1 - \exp\left(-2300 \frac{\rho_v}{\rho_l}\right)$ un facteur de correction évaluant le ratio entre les densités liquides et vapeurs à T_{inj} , et le nombre de Jakob (Ja) qui caractérise la capacité du liquide à absorber la chaleur avant de se vaporiser :

$$Ja = \frac{C_{pl} \Delta T}{h_{fg}} \frac{\rho_L}{\rho_v} \quad (eq\ 12)$$

- C_{pl} : capacité calorifique du liquide
- ΔT : différence de température entre la température d'injection du liquide et la température de saturation à la pression d'injection
- h_{fg} : chaleur latente de vaporisation
- ρ_L : densité du liquide
- ρ_v : densité de la vapeur

Le nombre de Weber (We_v) qui caractérise le rapport entre les forces d'inerties et les forces de tension de surface du fluide :

$$We_v = \frac{d \rho_v u_0^2}{\sigma} \quad (eq\ 13)$$

- d : diamètre de la buse
- ρ_v : densité de la vapeur
- u_0 : vitesse théorique à l'intérieur de la buse telle que $u_0 = C_d \sqrt{\frac{2(P_{inj} - P_0)}{\rho_L}}$
- C_d : coefficient de décharge (généralement 0,8)
- P_{inj} : pression d'injection
- P_0 : pression ambiante
- ρ_L : densité du liquide
- σ : tension de surface

Ce critère repose sur le fait que le phénomène flash est uniquement régulé par le taux de croissance des bulles, qui est lui-même proportionnel au nombre de Jakob. Ce modèle met en relation la contribution entre la croissance des bulles ($Ja\phi$) et la force aérodynamique ($kWe_v^{-1/7}$). Dans ce modèle, les effets thermodynamique et mécaniques sont donc considérés.

v. La contribution des effets moteurs thermodynamiques (JaR_p) et mécaniques (We_vOh)

Bien que l'effet mécanique joue un rôle essentiel dans la rupture du jet, son importance a été négligée lors de l'établissement des critères quantitatifs sauf pour l'(eq 11). L'utilisation simple de Ja et We_v pour représenter les effets thermodynamiques et mécaniques est insuffisante, car il existe de nombreux facteurs liés à la rupture, comme la croissance des bulles, la nucléation des bulles, les forces aérodynamiques et les propriétés physiques du jet. les critères JaR_p et We_vOh regroupent les paramètres caractérisant les effets thermodynamiques et mécaniques, ce qui en fait un indicateur plus complet du régime de flash [168,170,175,176]. Il est défini comme suit :

$$JaR_p = k(We_vOh)^{-1/7}$$

(eq 14)

- o $JaR_p < 41 (We_vOh)^{-1/7}$: non flash
- o $41 (We_vOh)^{-1/7} \leq JaR_p < 223 (We_vOh)^{-1/7}$: flash transitoire
- o $JaR_p \geq 223 (We_vOh)^{-1/7}$: flash complet

Avec le nombre d'Ohnesorge (Oh) qui évalue l'importance relative de la viscosité par rapport aux forces d'inertie et de tension superficielle :

$$Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\rho_L d \sigma}}$$

(eq 15)

- η : viscosité du liquide
- ρ_L : densité du liquide
- d : diamètre de la goutte ou de la buse selon le contexte d'étude
- σ : tension de surface

Ce critère offre ainsi une description plus globale des conditions de flash. Cependant, il peut être complexe à calculer et à appliquer dans des situations pratiques en raison de la nécessité de connaître précisément les propriétés physiques du fluide et les conditions d'écoulement.

Les critères et ratios actuels permettent une première approximation des conditions de flash, mais ils présentent des limites. Par exemple, ils peuvent sous-estimer ou surestimer l'importance de certains effets, comme les forces de tension superficielle ou les effets aérodynamiques, selon les conditions spécifiques de chaque application. C'est pourquoi il est souvent nécessaire de combiner plusieurs critères pour obtenir une description plus précise et fiable du régime de flash

Après avoir exploré les critères de détermination des régimes de flash, il est crucial de comprendre comment ces régimes influencent les caractéristiques des sprays. La section suivante examine en détail l'impact de l'évaporation flash sur les propriétés des sprays, telles que la vitesse, la taille des gouttes, et l'angle de spray.

2.2.5 Impact de l'évaporation flash sur les caractéristiques des sprays

i. Vitesse du spray

L'équation de Bernoulli est fondamentale pour comprendre l'évolution de la vitesse moyenne des gouttes (u) dans le processus d'évaporation flash^[177,178]. Sa version simplifiée et adaptée à l'évaporation flash dépend du coefficient de décharge C_D , qui exprime les pertes de charge lors de l'écoulement à travers le système, mais aussi des pressions d'injection P_{inj} , de vapeur saturante P_{sat} ainsi que de la densité :

$$u = C_D \sqrt{\frac{2(P_{inj} - P_{sat})}{\rho_L}} \quad (eq\ 16)$$

Dans le cas de cavitation¹, C_D s'exprime de la manière suivante :

$$C_D = C_c \sqrt{\frac{2(P_{inj} - P_{sat})}{P_{inj} - P_\infty}} \quad (eq\ 17)$$

Avec le coefficient de contraction (C_c), qui prend en compte la réduction de l'aire de la section d'écoulement lors du passage du liquide dans la buse :

$$C_c = \left(\frac{\pi + 2}{\pi}\right)^2 \left(1 - 11,4 \frac{R}{D_{buse}}\right) \quad (eq\ 18)$$

Avec R étant le rayon de courbure de l'entrée de buse et D_{buse} le diamètre de l'orifice de sortie de la buse.

Ainsi, on peut interpréter chaque paramètre de l'équation de Bernouilli de la façon suivante :

Augmentation de la Température : L'augmentation de la température d'injection (T_{inj}) conduit à une augmentation de la vitesse du spray et une diminution de la taille moyenne des gouttes. Ceci est dû à la diminution de la densité du liquide (ρ_L) et à l'augmentation de la transformation de l'énergie thermique en énergie cinétique. Les études montrent que la vitesse

¹ Phénomène de formation et d'implosion rapide de bulles de vapeur dans un liquide soumis à des variations de pression.

des gouttelettes peut augmenter significativement avec des températures plus élevées, ce qui est particulièrement pertinent dans le cas des solvants volatils tels que l'acétone. Par exemple, dans l'étude de Li *et al.*, l'augmentation de la température d'injection de carburant (essence) a permis d'augmenter la vitesse du spray^[179]. L'auteur a également observé que l'angle du spray s'élargit avec l'augmentation de la température jusqu'à 100 °C, ce qu'il attribue à la diminution de la viscosité du liquide. Cependant, au-delà de ce seuil, l'angle du spray se réduit, un phénomène attribué à l'évaporation flash. La condensation de la vapeur sur les gouttelettes surrefroidies et l'élévation locale de la pression provoquent alors un effondrement des jets. L'auteur fait une étude qualitative et n'a pas données de valeurs. L'étude de Guo *et al.*, réalisée sur l'essence, a mis en évidence une diminution des diamètres de Sauter D₃₂ de 16 à 10 µm lors de l'augmentation de la température d'injection de 20 à 90 °C (valeurs non données mais lues sur la courbe)^[180].

Augmentation de la Pression d'Injection : Une pression d'injection plus élevée (P_{inj}) augmente la vitesse du spray. Cette relation est cohérente, car une pression plus élevée force le liquide à traverser la buse à une vitesse plus élevée, selon l'équation de Bernoulli.

Diminution de la Pression Ambiante : Une pression ambiante plus basse (P_∞) dans la chambre de vaporisation favorise l'évaporation flash et la fragmentation du jet liquide augmentant ainsi la vitesse des gouttelettes. En conditions de vide partiel, la différence de pression entre le liquide injecté et l'environnement ambiant est plus grande, ce qui accélère le flux du spray. L'étude de Kamoun *et al.*, réalisée sur l'éthanol, a montré qu'une réduction de la pression dans la chambre de 400 à 80 mbar entraîne une augmentation de la vitesse axiale maximale, passant de 48 à 60 m·s⁻¹, mesurée à des distances respectives de 13 mm et 16 mm de la buse, indiquant ainsi une augmentation significative de la vitesse^[181].

Les solvants présentant une faible tension de surface et une densité réduite ont tendance à former des gouttelettes à une vitesse supérieure à celle observée avec des solvants plus visqueux et denses. En effet, à température ambiante (25 °C), l'hexane a une viscosité (η) de 0,3 mPa·s⁻¹ et une tension de surface (σ) de 19,3 mN·m⁻¹^[182]. L'isoctane a une valeur de $\eta = 0,4$ mPa·s⁻¹ et $\sigma = 18,3$ mN·m⁻¹^[183,184]. D'après l'étude de Yan *et al.*, à conditions équivalentes ($P_\infty = 500$ mbar, $T_{inj} = 90$ °C et mesures effectuées à 2 mm dans l'axe de la buse), la vitesse axiale de l'hexane et de l'isoctane a été respectivement mesurées à 7 et 31 m·s⁻¹, confirmant ainsi l'influence de la viscosité sur la vitesse du spray.

ii. Taille des gouttes

Le fait d'entrer dans un régime flash complet induit une diminution significative de la taille des gouttes générées lors de l'atomisation. Cette diminution est liée à divers paramètres, notamment la température et la pression d'injection, la pression dans la chambre, la nature du solvant, ainsi que la température de la chambre.

L'augmentation de la température est un facteur crucial dans la réduction de la taille des gouttes. Lorsque la température du liquide augmente, la surchauffe favorise la formation rapide de bulles de vapeur à l'intérieur du liquide. Ces bulles augmentent la turbulence et la vitesse du jet, entraînant une fragmentation du liquide en gouttelettes plus fines. Xiong *et al.* ont étudié le flash de spray d'éthanol^[185]. Ils ont montré qu'à 5 mm de la buse, les températures de spray de 20 et 120 °C ont induit des tailles moyennes de gouttes respectives de 118 et 50 µm. La buse utilisée avait un diamètre de 300 µm.

Cette réduction est principalement due à la formation rapide de bulles de vapeur à l'intérieur du liquide. Ces bulles augmentent la turbulence et la vitesse du jet, fragmentant le liquide en gouttelettes plus fines. Brown et York ont notamment établi une corrélation entre la taille des gouttes, le degré de surchauffe et le nombre de Weber, exprimée par l'équation suivante [172,186] :

$$\overline{D}_{30} = \frac{1840 - 5,18 T_S}{We} \quad (\text{eq 19})$$

Avec T_S le degré de surchauffe et We le nombre de Weber, respectivement définis aux parties 2.2.2 et 2.2.4iv.

iii. Angle de spray

Lorsque le degré de surchauffe (R_p) augmente, la nucléation des bulles dans la buse s'intensifie, ce qui entraîne une fragmentation plus importante du jet. Cette fragmentation induit une expansion radiale marquée du jet de pulvérisation, élargissant ainsi l'angle de projection [174,187-189]. La Figure I-12-a), extraite des travaux de Lamanna *et al.*, illustre la méthode de mesure l'angle de spray^[168]. Un rapport entre la distance depuis la buse et son diamètre est établi, permettant de mesurer la largeur du spray à cette position. À partir de cette mesure, l'angle du spray peut être déterminé. La Figure I-12-b présente les angles de spray mesurés pour l'éthanol, l'acétone et l'isoctane à divers niveaux de R_p . On observe que les angles de spray évoluent à des vitesses différentes selon le solvant et qu'au-delà d'un R_p de 40, ces valeurs semblent se stabiliser pour chacun d'eux.

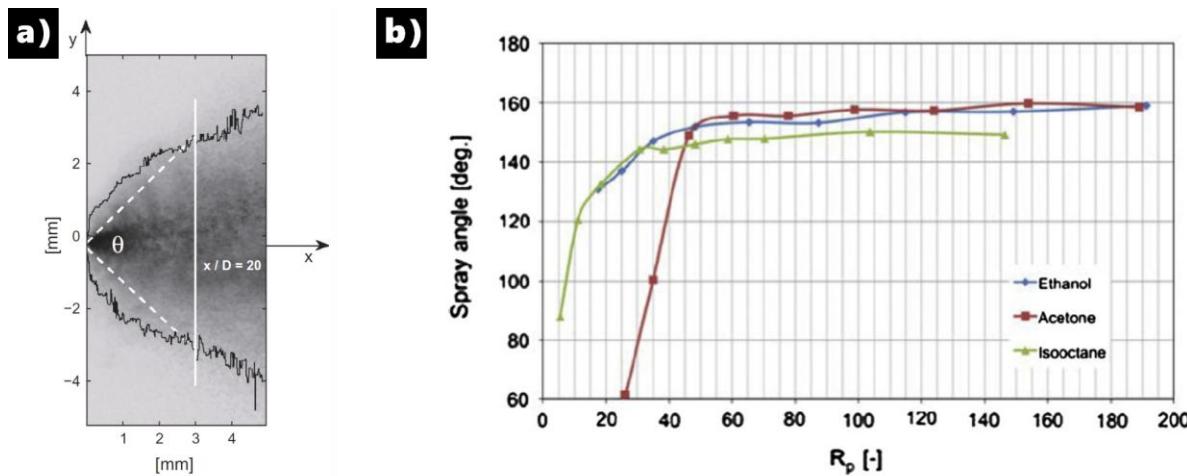


Figure I-12 — Définition de l'angle de spray (a) et mesures de l'angle de sprays pour l'éthanol, l'acétone et l'isooctane (b) tirés de Lamanna et al. [168]

Les travaux de Lienhard [190] nous donnent la possibilité de prédire l'angle du spray grâce à des paramètres dynamiques. En effet, l'étude se base sur le degré de surchauffe et les vitesses axiales et radiales, selon les équations suivantes, avec β l'angle de spray :

$$\beta = \arcsin \left(C \frac{u_{j,1}}{u_{j,2}} \right) \quad (\text{eq 20})$$

Avec

$$u_{j,2} = \sqrt{\frac{T}{C_p T_{sat}}} \quad (\text{eq 21})$$

- C : Constante du système
- $u_{j,1}$: Composante axiale de la vitesse des gouttes
- $u_{j,2}$: Composante radiale de la vitesse des gouttes
- T : Température du liquide
- C_p : Capacité thermique du liquide
- T_{sat} : Température de saturation du liquide

iv. Ondes de choc

Il a été montré qu'à des niveaux de surchauffes élevés ($R_p > 50$), des ondes de choc apparaissent à la sortie de buse [168,187]. En effet, la détente rapide du spray due aux conditions thermodynamiques particulière génère une expansion supersonique du flux vaporisé. Cette expansion supersonique est à l'origine de la formation d'une structure d'onde de choc dont sa structure globale se divise en trois parties principales :

- Chocs en tonneau
- Chocs latéraux quasi-cylindrique
- Disque de Mach

Le profil de cette onde de choc varie en fonction des conditions d'évaporation. La Figure I-13 extraite de Lamanna *et al.*^[168] illustre l'onde de choc générée par l'évaporation flash de l'acétone à différentes valeurs de R_p . Elle a une forme de tonneau et atteint une taille nettement supérieure lorsque R_p est égal à 1124, par rapport à sa taille lorsque R_p est de 186,127.

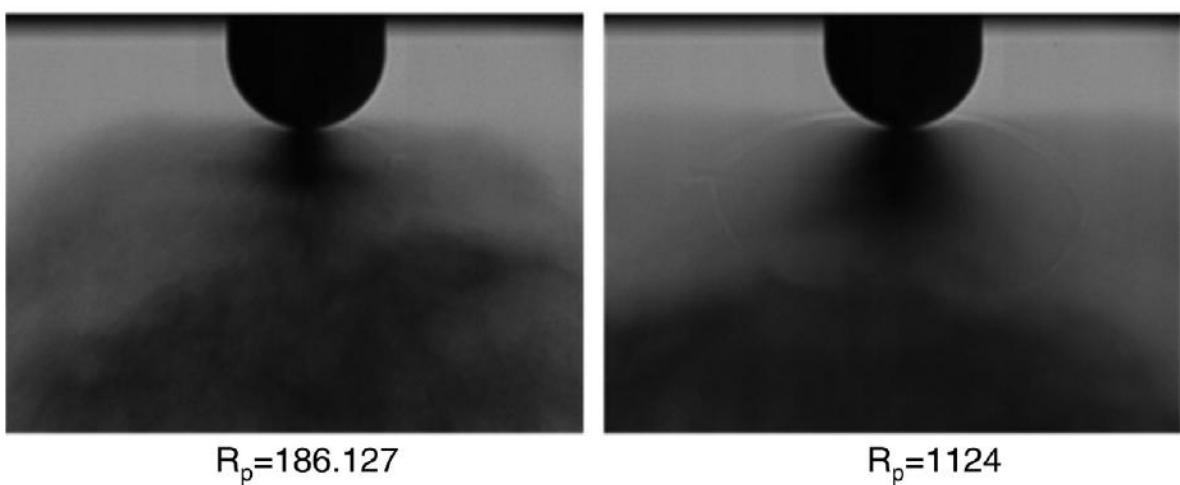


Figure I-13 — Image par stroboscopie de l'onde de choc lors de l'évaporation flash de l'acétone, extraite de Lamanna *et al.*^[168]

v. Flash interne et externe

Les phénomènes de flash interne et de flash externe jouent un rôle crucial dans la dynamique de la rupture des jets de liquide surchauffé, influençant fortement l'atomisation et la pulvérisation du jet. Les phénomènes de flash interne et externe sont illustrés à la Figure I-11.

Flash interne

Le flash interne désigne la formation et la croissance de bulles à l'intérieur de la buse^[191]. Ce phénomène survient lorsqu'un liquide surchauffé subit une chute de pression dans la buse, induisant la nucléation et la croissance de bulles de vapeur. Des facteurs tels que le degré de surchauffe et les propriétés du liquide, notamment la tension de surface et la viscosité, influencent ce processus. La formation des bulles joue un rôle crucial en favorisant une rupture suffisamment intense à la sortie de la buse. Lors de leur éclatement, les bulles génèrent des ligaments liquides qui contribuent à la fragmentation du jet.

Flash externe

Le flash externe correspond à la fragmentation du jet de liquide à l'extérieur de la buse, c'est-à-dire une fois que le liquide surchauffé a franchi l'orifice de la buse^[192]. Ce phénomène est influencé par la densité des bulles et le degré de surchauffe, lesquels impactent directement la dynamique de la rupture du jet en gouttelettes fines.

Ainsi les phénomènes de flash interne et externe sont directement liés à la nucléation.

2.2.6 Nucléation homogène et hétérogène

La nucléation homogène se produit lorsque des bulles se forment uniformément dans le liquide, tandis que la nucléation hétérogène se produit près des surfaces solides, souvent en raison des irrégularités présentes sur la surface ou des impuretés présentes dans le liquide. Les deux phénomènes sont parfaitement retracés dans la Figure I-14.

i. Nucléation homogène

La nucléation homogène se produit dans un liquide pur lorsqu'il est surchauffé au-delà de son point d'ébullition, sans présence de particules étrangères ou de surfaces solides pour faciliter la formation de bulles. Les molécules d'un liquide surchauffé forment des clusters qui croissent pour devenir des bulles de vapeur.

ii. Nucléation Hétérogène

La nucléation hétérogène se manifeste en présence de surfaces solides, de particules étrangères ou d'irrégularités au niveau des parois de la buse. Ces sites de nucléation facilitent la formation de bulles de vapeur, nécessitant moins d'énergie pour initier le processus par rapport à la nucléation homogène. Ainsi, au sein d'une buse, l'élévation de la température d'injection conduit généralement à la formation de bulles de gaz le long des parois, comme l'illustre la figure ci-dessous. Ces nucléations sont donc susceptibles de favoriser l'atomisation du liquide en spray.

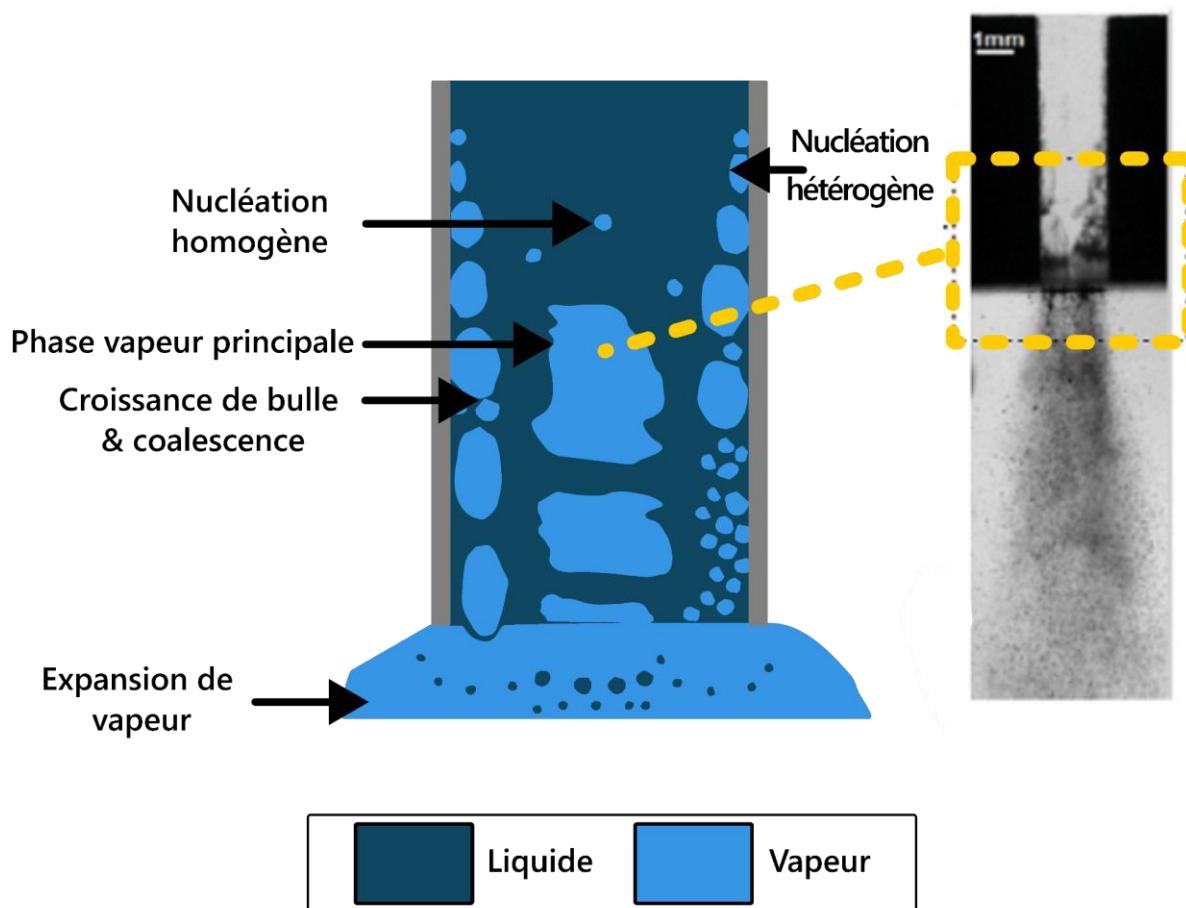


Figure I-14 — Illustration des étapes de formation de spray et de la nucléation hétérogène et homogène

iii. Rôle de la morphologie de la buse dans la nucléation

La configuration de la buse joue un rôle important dans la formation du spray et la nucléation. La configuration de l'ouverture de la buse (bord vif, arrondi, rectangulaire, concentrique, excentrique, etc.) peut avoir une influence sur la cavitation au sein de la buse^[193].

Les buses à angle d'entrée net augmentent la formation de bulles internes en générant des zones de basse pression (effet de *vena contracta*¹), ce qui améliore l'atomisation en fragmentant rapidement les bulles à la sortie^[194]. Cela réduit la largeur du noyau liquide et disperse le carburant en fines gouttelettes. À l'inverse, un angle d'entrée arrondi réduit la formation de bulles, ce qui diminue l'efficacité de l'atomisation en conditions de surchauffe.

¹ L'effet de la *vena contracta* à l'entrée d'une buse correspond au rétrécissement du flux de fluide juste avant l'orifice, entraînant une baisse locale de pression.

Une buse plus longue favorise la vaporisation du carburant le long des parois, augmentant la formation de bulles internes^[194]. Cela conduit à un jet fragmenté en fines gouttelettes, produisant un spray plus étroit et homogène, particulièrement sous des conditions d'évaporation flash intense. Le rapport longueur / diamètre (l/d) idéal a été déterminé pour une valeur de 7^[195].

2.3 Mécanisme de formation des gouttelettes

2.3.1 Modèles de prévision de la taille des gouttelettes

Selon la théorie classique de la nucléation homogène^[196], dans un liquide surchauffé à une température uniforme T_{inj} et une pression P_{inj} , le rayon critique pour l'apparition de la nucléation homogène est déterminé par :

$$R_c^{Homo} = \frac{2\sigma_{lv}(T_s)}{\rho_v h_{fg} \Delta T} \quad (eq\ 22)$$

Avec σ la tension de surface entre le liquide et la vapeur ($N.m^{-1}$), évoluant avec la température de saturation, ρ_v la densité de vapeur, h_{fg} l'enthalpie de vaporisation et ΔP ($N.m^{-2}$) la différence de pression isotherme. La différence de pression isotherme s'exprime selon :

$$\Delta P = P_s - P_\infty \quad (eq\ 23)$$

Avec P_s la pression de saturation et P_∞ la pression ambiante, les deux valeurs étant définies pour une température fixe.

Des modèles théoriques et empiriques sont utilisés pour prédire la distribution de taille des gouttelettes en fonction des conditions d'injection et des propriétés du liquide. Par exemple, l'équation de Rayleigh-Plesset et l'équation de Miyatake sont fréquemment utilisées. L'équation de Rayleigh-Plesset suppose que les bulles sont sphériques pendant le processus de croissance et que la température et la pression à l'intérieur des bulles sont supposées être uniformes^[161]. Plusieurs tentatives ont été faites pour améliorer la précision de l'équation de Rayleigh-Plesset^[193]. Miyatake *et al.* ont proposé une équation alternative en tenant compte notamment d'une période de retard (t_d) après la génération du rayon critique (R_c), évitant ainsi une prédiction excessive de la taille des bulles^[193].

La première, utilisée pour modéliser la croissance des bulles, s'exprime comme suit^[197] :

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2 = \frac{1}{R_p} \left(P_{sat} - P_\infty + P_{inj} \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\eta\dot{R}}{R} \right) \quad (eq\ 24)$$

Avec :

- R : rayon de la bulle (m)
- \ddot{R} : Accélération radiale de la bulle (m.s^{-2})
- \dot{R} : Vitesse radiale de la bulle (m.s^{-1})
- ρ : Densité du liquide environnant (kg.m^{-3})
- P_{sat} : Pression de saturation de la vapeur à la température actuelle (Pa)
- P_∞ : Pression du liquide loin de la bulle (Pa)
- P_{inj} : Pression d'injection du liquide (Pa)
- R_0 : Rayon initiale de la bulle (m)
- σ : Tension superficielle du liquide (N/m)
- η : Viscosité dynamique du liquide (Pa·s)

L'équation de Miyatake quant à elle s'écrit^[198] :

$$R^* = \frac{2}{3} \left(1 + \frac{t^*}{3} \exp(-\sqrt{t^* + 1}) \right) ((t^* + 1)^{\frac{3}{2}} - (t^*)^{\frac{3}{2}} - 1) \quad (\text{eq 25})$$

Avec R^* le rayon de la bulle adimensionné :

$$R^* = \frac{A^*}{(B^*)^2} (R - R_c) \quad (\text{eq 26})$$

Avec A^* un paramètre adimensionné reliant la pression et la densité du liquide ρ_L (kg.m^{-3}) :

$$A^* = \left(\frac{2\Delta P}{3(\rho_L)_{T_\infty}} \right) \quad (\text{eq 27})$$

T_∞ étant la température du liquide loin de la bulle (K) et ΔP la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bulle (Pa). B^* est également un paramètre adimensionné reliant la diffusivité thermique α_L et le nombre de Jakob Ja :

$$B^* = \left(\frac{12}{\pi \alpha_L J_a^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{eq 28})$$

Toujours dans l'équation de Miyatake, t^* correspond au temps adimensionné. Il est normalisé en fonction des propriétés du liquide et des conditions de croissance de la bulle :

$$t^* = \left(\frac{A^*}{B^*}\right)^2 \left(t - t_d \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{t_d}\right)^2\right) \right) \right) \quad (\text{eq 29})$$

Enfin, t_d correspond à la période de retard. Il s'agit du temps nécessaire pour que la bulle atteigne sa taille critique :

$$t_d = \frac{6R_c}{A^*} \quad (\text{eq 30})$$

Les deux modèles présentés sont utilisés pour décrire la dynamique des gouttes. Seulement, le modèle de Rayleigh-Plesset est plus simple dans sa formulation car il utilise les conditions de base où la tension superficielle et la pression dominent la dynamique de la bulle. Le modèle de Miyatake est plus complexe et tient compte de la période de retard et des effets non linéaires des différents paramètres.

2.4 Simulations

2.4.1 Modèles physiques

Les modèles physiques sont des représentations mathématiques qui décrivent des phénomènes comme la fragmentation et la rupture des gouttelettes de liquide. Ils utilisent des équations pour simuler les interactions entre forces aérodynamiques, tension superficielle et turbulences. Parmi les modèles les plus populaires, nous avons le modèle Huh-Scriven, le modèle LISA, et le modèle TAB^[199,200].

2.4.2 Approches de simulation

Les approches de simulation utilisent des algorithmes pour résoudre les équations des modèles physiques, prédisant ainsi le comportement des gouttelettes sous différentes conditions. Ces simulations complètent et valident les données expérimentales. Les méthodes courantes incluent Euler-Euler, Eulerian-Lagrangian, et FS3D^[201,202].

Les simulations numériques et les modèles physiques s'imbriquent en permettant de tester et d'affiner les modèles théoriques, offrant une compréhension plus complète et précise des processus complexes impliqués.

Ces approches de simulation seraient une véritable plus-value aux données expérimentales. Par ailleurs, l'intégration des matériaux énergétiques dans les modèles de

¹ FS3D : Free Surface 3D

simulations de sprays permettrait à terme de mieux comprendre l'évaporation flash de spray en présence de matériaux énergétiques et *in fine* leur élaboration. Cependant, bien que nécessaire, cette approche ne sera pas traitée dans ce manuscrit en raison de sa complexité, qui nécessiterait une étude dédiée.

2.5 Les différents types de particules générés via le SFE

Le procédé SFE a démontré sa capacité à produire une large gamme de matériaux. Il a par exemple été utilisé pour produire divers matériaux énergétiques comme du RDX et du TNT^[27,127,137], du HMX^[22,203], ou encore une matrice hôte contenant de la nitroglycérine^[204]. Mais il a également démontré sa capacité à produire des matériaux non énergétiques comme de la caféine^[26] ou encore des produits pharmaceutiques^[164,205].

Hormis sa capacité à produire différents types de produits, il offre la possibilité d'obtenir différentes morphologies et structures cristallines.

2.5.1 Poudre cristalline individuelle

De précédents travaux au laboratoire ont permis de cristalliser des particules submicroniques ou nanométriques tels que le Nano-β-HMX ($116 \pm 41\text{nm}$)^[22], le RDX (500 nm)^[206] ou encore du TNT (50 nm)^[144]. Le mélange de poudres cristallines individuelles est représenté en tant que « dissociés » à la Figure I-15. Cela permet d'obtenir un mélange fin mais non intime des poudres.

2.5.2 Amorphe ou semi-amorphe

D'autres travaux externes au laboratoire ont mis en évidence une structure amorphe du PVP lorsqu'elle est cristallisée par SFE^[21]. Autrement dit, une structure dans laquelle, contrairement aux cristaux, les molécules ne sont pas organisées de manière régulière ou périodique. Par ailleurs, l'étude de Coty *et al.*, dont l'objectif initial était d'améliorer la solubilité du mélange PVP-furosémide, a révélé une structure semi-amorphe avec une taille moyenne d'environ 380 nm^[207]. Le furosémide, qui cristallise par SFE, était dispersé dans une matrice de PVP. Cependant, jusqu'à présent, aucune expérience par SFE n'a révélé de structure amorphe ou semi-amorphe pour les matériaux énergétiques.

2.5.3 Cocristal

Le procédé SFE a également permis de formuler des structures en cocristaux. Un cocristal est un cristal constitué de deux ou plusieurs composants différents mais qui forment une seule structure cristalline. Ils ont pour objectif de modifier les propriétés physiques d'un matériau,

comme sa solubilité ou dans le cas des médicaments, sa stabilité. Pour les matériaux énergétiques, cela permet de réduire leur sensibilité mécanique tout en maintenant des performances énergétiques élevées. Sur différents travaux, deux cocristaux énergétiques de compositions différentes ont été cristallisés par SFE^[30,165,203] :

- i. CL-20 / HMX avec une taille moyenne de 73 nm.
- ii. TNT / CL-20 avec une taille moyenne de 40 nm.

2.5.4 Cœur-coquille

Enfin, des structures en cœurs-coquilles ont également été élaborées à plusieurs reprises. Il s'agit d'une architecture où un matériau A, qui forme le « cœur », est enrobé par un matériau B qui forme la « coquille ». Cela permet de combiner les propriétés des deux matériaux, d'avoir les avantages de chacun des matériaux sans leurs inconvénients, améliorant ainsi les performances globales de la particule. Elles sont généralement retrouvées dans le domaine énergétique, mais également dans le domaine médical ou de l'optoélectronique.

Dans le cadre des mélanges de matériaux énergétiques, nous retrouvons des particules de type RDX-TNT (diamètre de 119 nm)^[137,208], HMX-TNT (diamètre de 49 nm)^[137] et RDX-nanodiamants (diamètre de 500 nm)^[123]. Toutes les structures obtenues par SFE sont récapitulées ci-dessous dans la Figure I-15 ci-dessous :

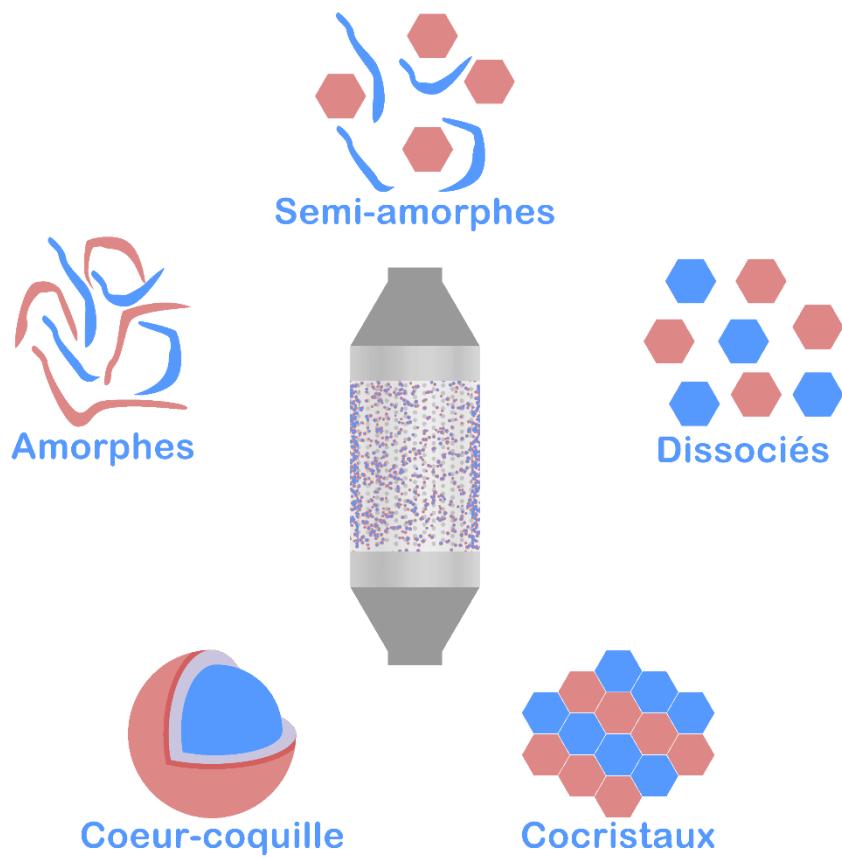


Figure I-15 — Récapitulatif des différentes structures formulées par SFE

2.6 Sélection de phases par SFE

Après la grande diversité de matériaux développés par SFE et les nombreuses structures obtenues, des travaux récents ont également porté sur l'élaboration de différentes phases du HMX^[22,166]. En effet, en faisant varier la température et la pression d'injection du solvant, trois phases différentes ont été obtenues :

- (i) 110 °C et 40 bar : un mélange de particules α-HMX et γ-HMX avec une morphologie de type bâtonnets et une taille moyenne de 6 x 1 µm.
- (ii) 160 °C et 40 bar : des particules de γ-HMX avec une forme sphérique et une taille moyenne de 250 nm.
- (iii) 160 °C et 60 bar : des particules de β-HMX avec une forme plus ou moins sphérique et un diamètre moyen de 116 nm^[22].

Cela est particulièrement intéressant, car les changements de phase dans les matériaux énergétiques influencent directement leurs propriétés énergétiques^[209] :

- Performance énergétique : Le changement de phase peut légèrement modifier la densité du matériau. Or, d'après la formule de Kamlet-Jacobs, les propriétés de détonations sont dépendantes de la densité [210]. Pour le RDX, les phases γ et ϵ présentent la plus grande densité et, en théorie, une puissance supérieure, bien qu'elles soient moins stables que la phase α . En revanche, pour le TNT, la densité reste constante, sans impact notable sur les performances énergétiques.
- Sensibilité : de la même façon que pour la performance énergétique , le matériau le plus compact a tendance à être moins sensible à l'impact [209,211].

Ainsi le procédé SFE est une technique innovante et polyvalente, capable de produire une large gamme de matériaux submicronisés, qu'ils soient organiques, inorganiques ou hybrides. Cette méthode a démontré son efficacité dans les domaines des matériaux énergétiques et pharmaceutiques, permettant la production de structures variées, notamment des poudres cristallines individuelles, des cocristaux et des structures de type cœur-coquille. En ajustant ainsi certains paramètres d'élaboration comme la température et la pression d'injection, le SFE offre la possibilité de modifier la phase et la morphologie des particules, faisant de cette technique un outil essentiel pour la production de matériaux avancés. Cependant bien que cet instrument soit très prometteur, les mécanismes hors équilibre mis en jeu au sein de ce dispositif sont, encore à ce jour, difficiles à appréhender, et une compréhension détaillée et approfondie de ces derniers sont nécessaires dans l'objectif d'élucider l'influence des nombreux paramètres thermodynamiques sur l'élaboration des matériaux énergétiques.

2.7 Conclusion

En récapitulant les aspects théoriques et pratiques des explosifs RDX et TNT, ainsi que les principes sous-jacents de l'Evaporation Flash de Spray (SFE) à l'acétone, ce chapitre a fourni une base pour comprendre les propriétés et les mécanismes de ces substances. La théorie des explosifs a permis de mettre en lumière les caractéristiques spécifiques du RDX et du TNT, tandis que l'étude des phénomènes de cavitation, de surchauffe et de R_p associés à l'évaporation flash a offert une perspective approfondie sur le procédé SFE.

À ce stade, l'attention se tourne vers l'étude expérimentale du procédé SFE à travers des techniques de caractérisation avancées telles que le Phase Doppler Particle Analysis (PDPA) et l'ombroscopie. Ces outils permettront d'obtenir une compréhension *in situ* des phénomènes dynamiques intervenant lors de la recristallisation. Une analyse détaillée par PDPA et

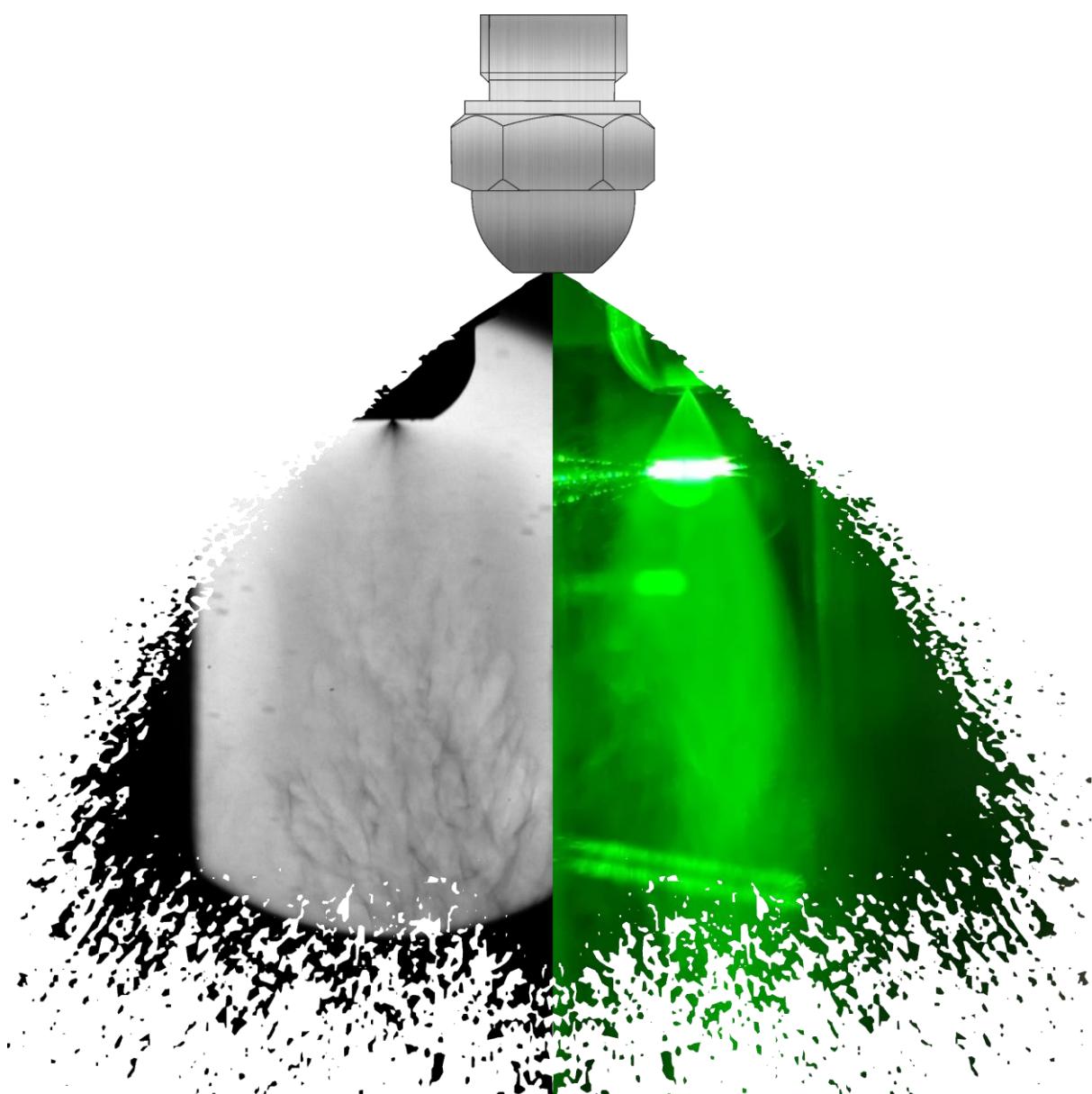
ombroscopie fournira des données essentielles pour optimiser le contrôle du procédé, pour améliorer la production d'hexolite.

Le chapitre suivant se concentrera sur cette étude expérimentale, visant à révéler les interactions complexes et les paramètres critiques influençant la recristallisation des explosifs par SFE, avec pour objectif final l'amélioration et la maîtrise du procédé.

Chapitre II

PDPA & Ombroscopie -

Acétone



1. Méthodes expérimentales

L'objectif principal de ce chapitre est de déterminer la relation ou les relations existantes entre les différentes caractéristiques d'un spray d'acétone (forme, vitesse, taille moyenne, distribution de taille et concentration des gouttelettes) en fonction de cinq paramètres : la contre-pression ou pression dans la chambre d'atomisation (P_∞), la température d'injection (T_{inj}), la pression d'injection (P_{inj}), le type de buse, et la puissance d'aspiration de la pompe. Pour ce faire, la technique d'analyse de particules par phase Doppler (Phase Doppler Particle Analysis ou PDPA en anglais) ainsi que les techniques d'ombroscopie et de strioscopie ont été utilisées. Pour la première, il s'agit d'une technique qui permet d'analyser simultanément la taille des gouttelettes et leurs vitesses, tant dans les directions verticale que radiale, au sein d'un spray. Brièvement, elle repose sur les interférences constructives et destructives de faisceaux laser pour analyser la lumière dispersée par les gouttelettes soumises à ces faisceaux lumineux. Cette méthode est essentielle pour analyser les écoulements à la fois en termes de vitesse et de taille de gouttes. Les techniques d'ombroscopie et de strioscopie permettent également de visualiser des phénomènes comme les ondes de choc qui sont susceptibles d'être générées au cours de l'évaporation flash. L'intégration de ces techniques d'analyse nous permet d'obtenir une compréhension détaillée des phénomènes physiques influençant la formation des gouttelettes dans diverses conditions expérimentales.

1. Méthodes expérimentales

Le schéma du dispositif SFE utilisé dans cette étude est celui présenté précédemment sur la Figure I-9. Les photos de l'installation complète sont présentées ci-dessous sur la Figure II-1-a) et d). Ici, l'acétone, qui pour rappel présente une bonne capacité à dissoudre le TNT et dans une moindre mesure le RDX (Tableau 2 et Tableau 3), est injectée dans une buse préalablement chauffée et installée dans une chambre maintenue sous vide dynamique à l'aide d'une pompe à vide à forte capacité d'aspiration.

Pour atomiser le liquide pressurisé à une pression supérieure à la pression de saturation du liquide à l'aide d'azote gazeux comprimé, trois modèles de buse d'atomisation provenant de BETE® sont utilisés. Ces buses sont présentées dans le Tableau 7 et sont dénommées comme suit : HA-0,10 (HA), Microwhirl 85 (MW85) et PJ6. Elles présentent respectivement un diamètre d'orifice de sortie de 100, 85 et 150 µm.

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

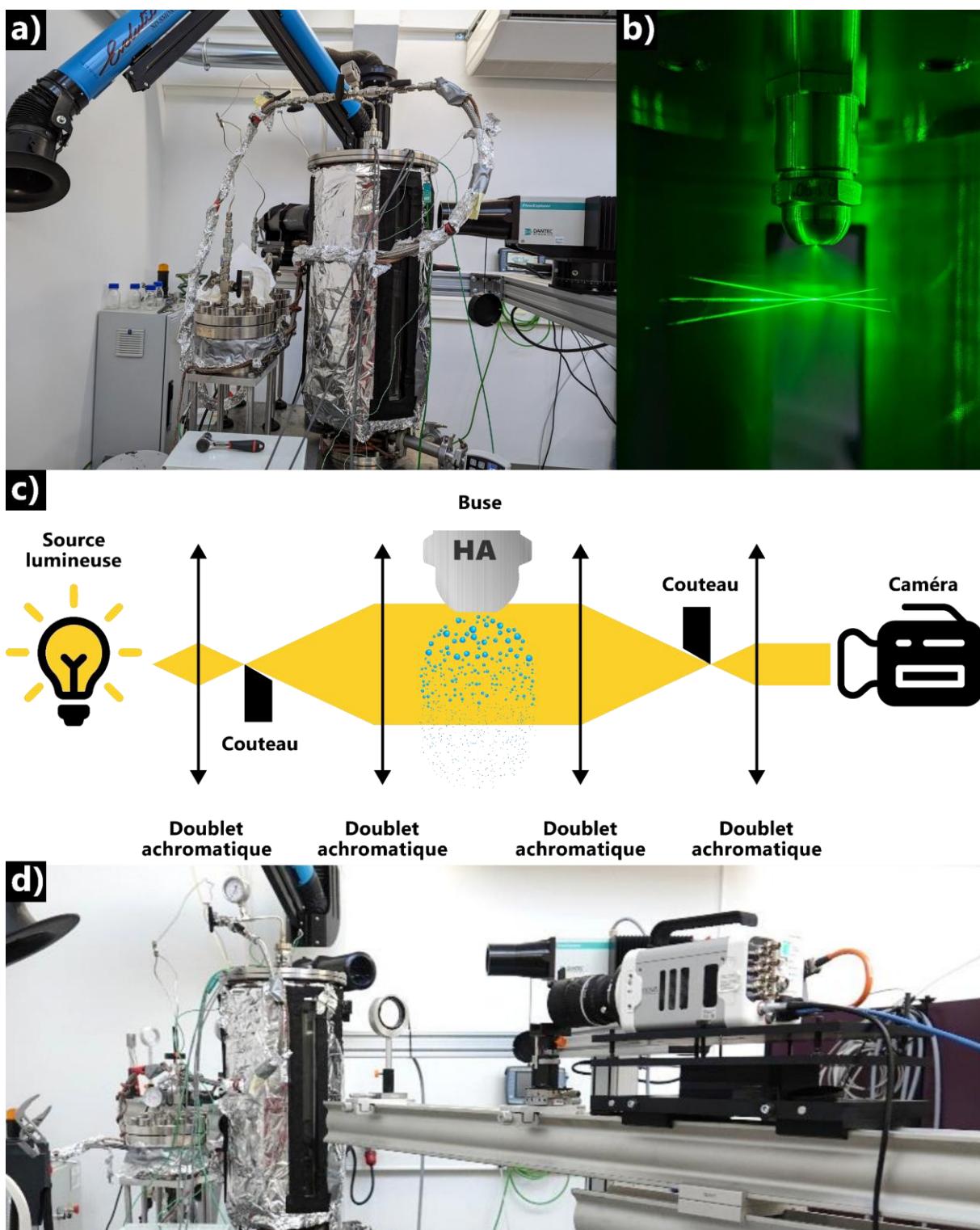


Figure II-1 — Installation SFE avec a) la photo du système PDPA en place, b) une buse BETE® HA produisant un spray en cours d'analyse PDPA, c) le schéma de l'installation d'ombroscopie et d) la photo du système d'ombroscopie en place

Dans des conditions d'injection à pression atmosphérique, ces buses se différencient par la formation du spray : un cône creux est généré par les buses HA et MW85, tandis qu'un cône plein est produit par la buse PJ6. La buse HA se distingue des deux autres buses par un débit

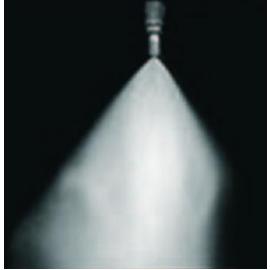
1. Méthodes expérimentales

nettement plus faible ($98 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ contre respectivement 187 et $210 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ à 40 bar). La buse MW85 se caractérise par sa capacité à ajuster l'angle de pulvérisation, permettant de générer soit une brume, soit un brouillard en fonction de la pression d'injection. Enfin, la buse PJ6 se caractérise par la présence d'une épingle d'impact qui disperse le spray à 90° , et par sa capacité à produire les gouttelettes les plus fines parmi les trois buses (diamètre des gouttelettes inférieur à $50 \mu\text{m}$ lorsque le liquide est injecté dans un milieu à pression ambiante). L'effet de la buse HA sur la formation du spray a été étudié de manière approfondie en utilisant l'ensemble des techniques optiques précédemment mentionnées. En revanche, l'analyse de l'effet des buses MW85 et PJ6 sur le spray généré s'est limitée aux techniques d'ombroscopie ou de strioscopie. Ce travail a pour objectif d'amorcer une première étude comparative de l'effet de la buse sur la formation du spray sous vide dynamique. A titre indicatif, une représentation du spray formé à partir de la buse HA au cours d'une mesure PDPA est montrée en Figure II-1-b).

Pour étudier l'effet de la puissance d'aspiration et de la « qualité du vide » sur la formation du spray, deux pompes à vide de type R5-RA-0100F (débit d'aspiration de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et R5-RA-0300A (débit d'aspiration de $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) de Busch ont été utilisées. La pression à l'intérieur de la chambre d'évaporation, chauffée à 100°C , a été mesurée à l'aide d'un manomètre située sur la partie inférieure de la chambre, visible sur le schéma du SFE à la Figure I-9. Le dispositif d'ombroscopie, schématiquement représenté sur la Figure II-1-c) et photographié (Figure II-1-d), était configuré pour permettre une visualisation directe^[212].

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

Tableau 7—Modèles de buses de la marque BETE utilisés lors de ces travaux. Images issues du site officiel de BETE

Nom fabricant Dénomination	BETE HA 0,10 HA	BETE Microwhirl 85 MW85	BETE PJ6 PJ6
			
Diamètre orifice	$\varnothing_{\text{orifice}} = 100 \mu\text{m}$	$\varnothing_{\text{orifice}} = 85 \mu\text{m}$	$\varnothing_{\text{orifice}} = 150 \mu\text{m}$
Forme de spray	Cône creux	Cône creux	Cône plein, brouillard fin
			
Particularité	Faible débit	Brume ou brouillard	Épingle d'impact
Angle de spray	63-78°	20-70°	90°
Gamme de pression (bar)	7-20	7-200	5-70
Gamme de débit ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	36-61	78-419	74-279
Débit à 40 bar ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	98 ¹	187	210

1.1 Conditions thermodynamiques utilisées

L'acétone de qualité technique a été achetée à Zundel-Kohler et a été utilisée comme solvant. Les propriétés physiques du solvant ont été calculées en utilisant les données du logiciel DWISM (version 8.0.3). Il s'agit des valeurs de densité, de tension de surface, viscosité dynamique, pression de saturation, température de saturation, enthalpie spécifique (liquide et vapeur), ainsi que de la chaleur latente. Le modèle UNIversal QUasi-chemical Activity Coefficient (UNIQUAC) a été retenu pour les calculs en raison de son utilisation fréquente dans les études

¹ La buse HA étant conçue pour fonctionner entre 7 et 20 bars, et utilisée ici à une pression supérieure, le débit à 40 bars a été estimé en utilisant l'équation de débit de BETE : $Q = K\sqrt{P}$ où K un est un coefficient spécifique fourni par le constructeur.

1. Méthodes expérimentales

d'équilibre vapeur-liquide et de son adéquation aux petites molécules ainsi qu'aux mélanges [213,214].

Pour l'ensemble des études présentées dans ce chapitre, T_{inj} était comprise entre 80 et 200 °C (R_p de 180 à 2360 pour $P_\infty = 12$ mbar). Néanmoins, un point supplémentaire à 25 °C a été ajouté dans le cadre de l'utilisation de la technique d'ombroscopie pour illustrer la différence existante entre un régime flash complet et un régime transitoire. Plusieurs P_∞ ont été testées, allant de 12 à 300 mbar lors de l'utilisation de la pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (pression mesurée pendant la pulvérisation). Avec une pompe de $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, il a été possible de descendre le vide dynamique jusqu'à 7 mbar (R_p de 48 à 2036 pour $T_{inj} = 160$ °C). Les valeurs de R_p associées aux différentes valeurs de températures d'injection et de contre-pressions testées sont récapitulées sur la Figure II-2-c). P_{inj} était quant à elle comprise entre 20 et 60 bar. L'ensemble des conditions d'essai sont indiquées dans le diagramme de phase de l'acétone présenté à la Figure II-2-a) ci-dessous. Ainsi, dans la partie pressurisée du système (points rouges), l'acétone est maintenue dans sa phase liquide sur toute la plage de T_{inj} testée. De même, toutes les conditions thermodynamiques dans la chambre d'atomisation testées se situent dans la phase gazeuse, garantissant la vaporisation du liquide. En complément de l'évaluation de l'effet de la qualité du vide dynamique sur la formation du spray, l'utilisation d'une pompe d'aspiration de plus grande capacité ($300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) s'est avérée nécessaire. Cela a permis de garantir une aspiration suffisante, en particulier lors de l'utilisation des buses à haut débit d'injection (MW85 et PJ6), comme mentionné précédemment et résumé dans le Tableau 7. En effet, comme indiqué sur la Figure II-2-b), la capacité maximale d'aspiration de la pompe R5 RA 0100F est vite atteinte. À partir de 40 bar pour la buse HA et environ 20 bar pour les deux autres buses. A titre informatif, les conditions thermodynamiques expérimentales considérées comme références sont les suivantes :

- $T_{inj} = 160$ °C
- $P_\infty = 12$ mbar
- $P_{inj} = 40$ bar
- Pompe : $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
- Buse : BETE HA

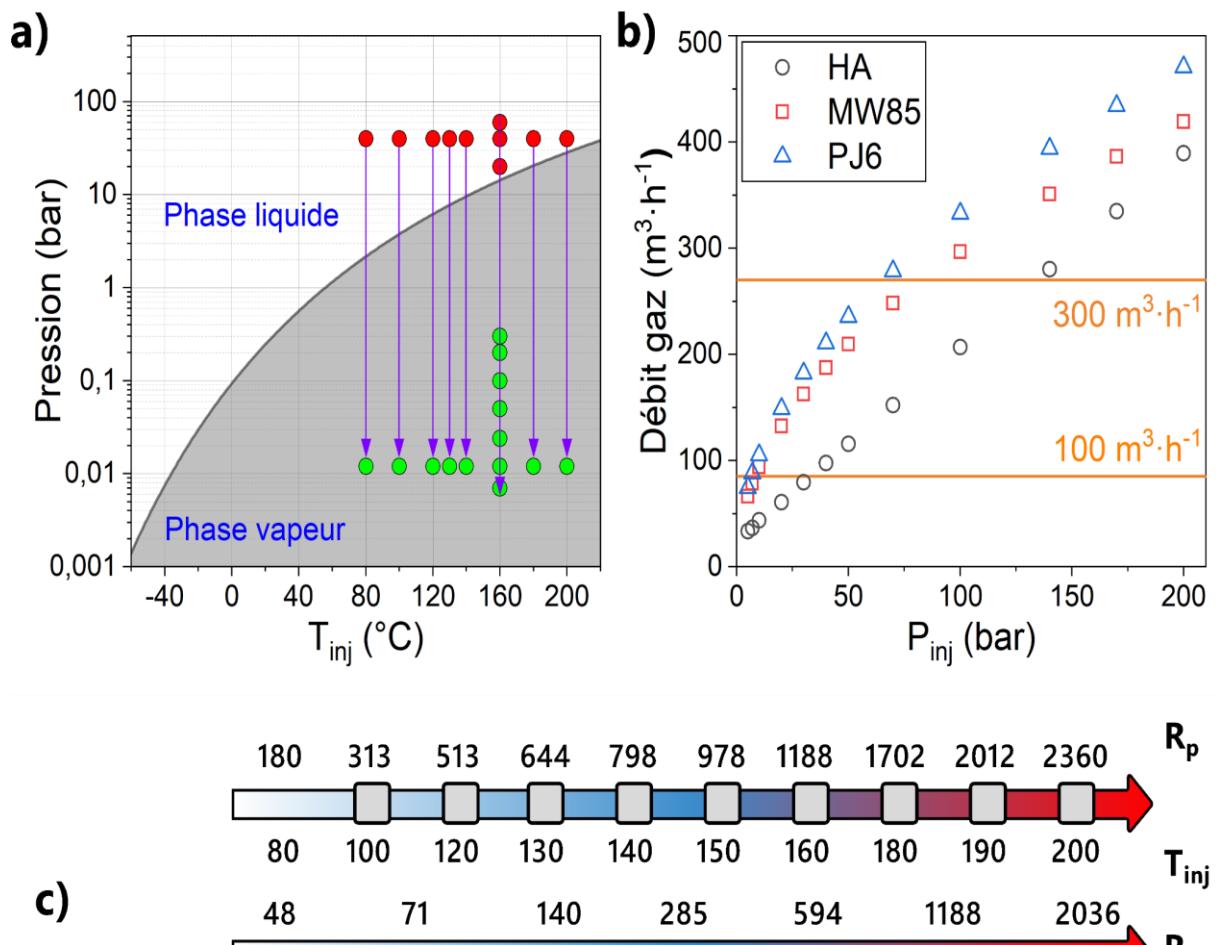


Figure II-2 — a) Conditions d'essai dans le diagramme de phase de l'acétone (les points rouges et verts représentent respectivement les conditions d'injection et d'évaporation), b) Débit de vapeur d'acétone en fonction de P_{inj} , comparé à la capacité d'aspiration des deux pompes à vide de 100 et 300 $m^3 \cdot h^{-1}$. c) Évolution de R_p en fonction de (haut) T_{inj} ($^{\circ}$ C) à $P_\infty = 12$ mbar et (bas) P_∞ (mbar) à $T_{inj} = 160$ $^{\circ}$ C

1.2 Analyse des gouttelettes par effet Doppler de phase

Un analyseur de particules à effet Doppler de Dantec Dynamics a été utilisé pour déterminer simultanément le diamètre et la vitesse (radiale et verticale) des gouttelettes pendant l'étape d'évaporation. La source d'émission était un FlowExplorer équipé de deux lasers à état solide pompés par diode (DPSS) avec une puissance laser allant jusqu'à 300 mW par longueur d'onde. Les longueurs d'onde utilisées étaient respectivement de 532 et 561 nm. La puissance des lasers a été fixée à 250 mW. La longueur focale d'émission était de 200 mm. Un récepteur HiDense PDA doté d'une focale de 310 mm a été utilisé pour mesurer simultanément le diamètre et la vitesse des gouttelettes. Le traitement du signal a été réalisé avec un processeur BSA P800. Les lasers 532 nm et 561 nm étaient respectivement dédiés à la mesure de la vitesse axiale (axe vertical Z) et radiale (axe horizontal Y) des gouttelettes. Le volume mesuré dans le spray décrivait un volume de forme ellipsoïdale caractérisé par un diamètre de 53,8 mm et d'une longueur de 360,9 mm. Pour chaque point d'analyse, l'objectif était de mesurer 100 000 gouttelettes validées

1. Méthodes expérimentales

pendant une durée d'acquisition de 30 s. Cela a permis de suivre la concentration des gouttelettes en fonction des conditions thermodynamiques. Un contrôleur à trois axes de Dantec Dynamics a été nécessaire pour assurer les déplacements très précis (précision de 6,25 µm) des optiques au cours des mesures .

Des scans ont été réalisés dans les plans YZ (16 mm x 28 mm) et XZ (28 mm x 28 mm). Un total de 64 et 72 points de mesure ont été analysés, respectivement (Figure II-3-a). Les zones d'analyses par PDPA sont mises en perspectives sur la Figure II-3-b) avec la zone observée par ombroscopie avec une lentille de 1500 mm. La zone observée par ombroscopie à l'aide de la lentille de 500 mm est représentée en rouge. Sous cette zone, les carrés verts représentent la zone mesurée par PDPA lors de cette étude, soit les plans XZ (ligne verte pleine) et YZ (ligne verte pointillée). Ainsi, la zone mesurée par PDPA est hors du champ de vision de l'ombroscopie avec une lentille de 500 mm. La configuration géométrique limitante de la chambre d'évaporation ne nous a pas permis d'étendre davantage ces zones de mesure. Le logiciel utilisé pour ajuster les paramètres du PDPA et la table est BSA Flow Software (version 7.5).

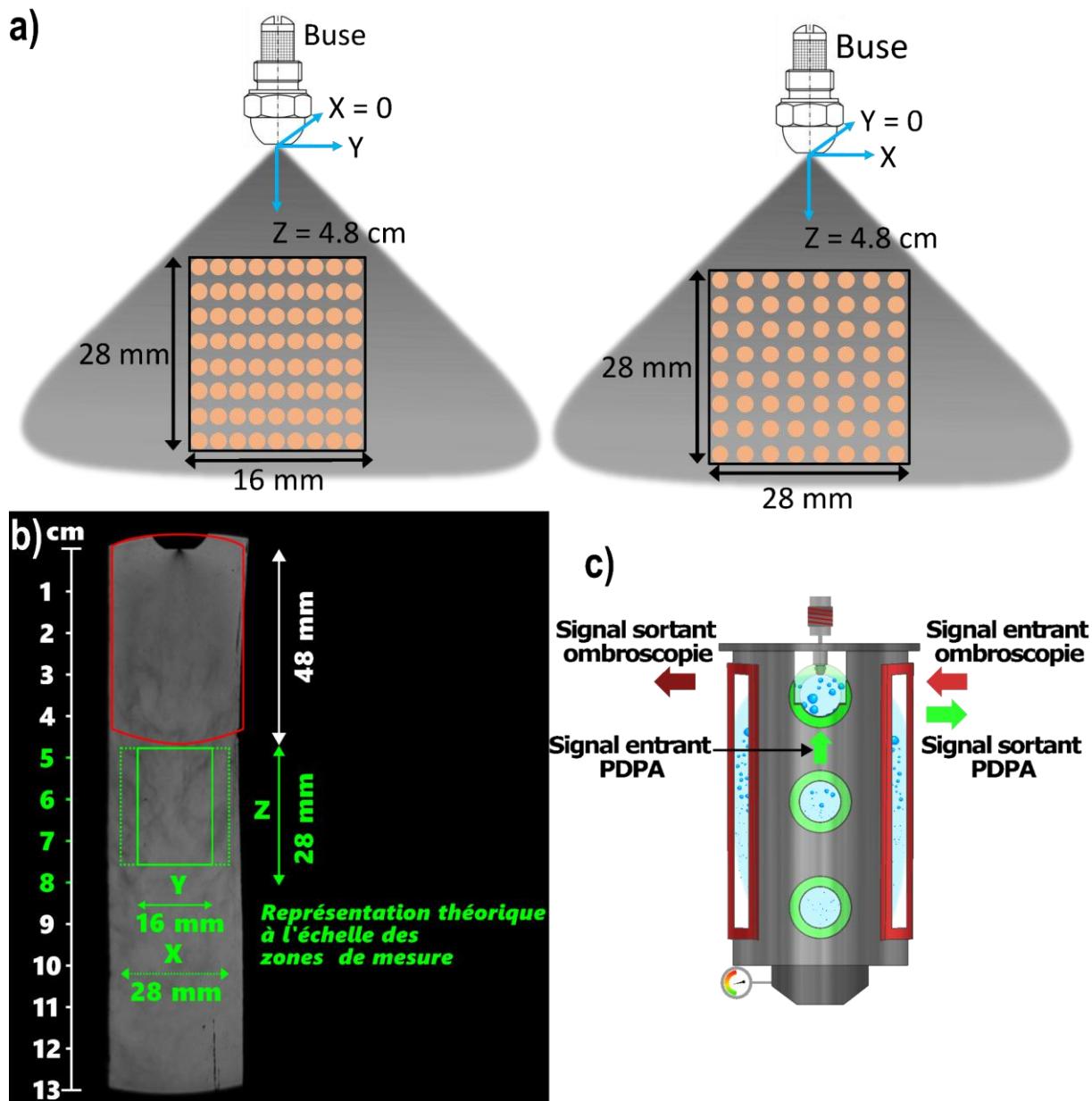


Figure II-3 — a) et b) Projections théoriques (contour vert) des plans de mesure des plans XZ et YZ par PDPA sur une image d'ombroscopie d'une buse HA obtenue avec une lentille de distance focale de 1500 mm. La zone délimitée par un contour rouge représente quant à elle la zone d'analyse obtenue à partir d'une lentille de distance focale de 500 mm

1.3 Analyse du spray par ombroscopie

Une collaboration interne à l'ISL avec le groupe AMS (Aérodynamique, Mesure, Simulation) a rendu possible la caractérisation du spray à l'aide d'une technique de mesure par ombroscopie optique pour observer et caractériser qualitativement les sprays en fonction des différents paramètres thermodynamiques. L'ajout de couteaux au système, présenté plus tôt sur la Figure II-1 c), a également permis d'utiliser la strioscopie et d'observer si des ondes de choc étaient générées ou non en sortie de buse. Le matériel utilisé comprend une caméra ultrarapide FASTCAM Nova S20 fonctionnant à une cadence de 10 000 images par seconde ($i \cdot s^{-1}$) ainsi que de

deux lentilles de distance focale de 500 mm ou 1500 mm. La première apporte une bonne résolution pour une zone d'observation réduite tandis que la seconde permet d'avoir un champ plus large mais avec une résolution moindre. Le logiciel d'acquisition est Photron FASTCAM Viewer® v4.0.5.2. De ce dernier ont été extraits systématiquement un blanc, c'est-à-dire une image sans pulvérisation, puis 200 images à partir de la 6^{ème} seconde (délai maximal nécessaire pour stabiliser le spray) avec un pas de 20 ms. Ces 200 images couvrent une plage temporelle de 4 secondes. Le traitement de ces images a été fait avec Matlab v24.1.0 et selon les actions suivantes :

- Conversion de toutes les images en gris 8 bits (256 niveaux de gris, les valeurs allant de 0 à 255 du noir vers le blanc).
- Soustraction du blanc à chaque image afin d'isoler le spray.
- Empilement des 200 images selon 3 méthodes :
 - Maximum : pour chaque pixel, la valeur de gris la plus haute est retenue,
 - Moyenne : pour chaque pixel, la valeur moyenne des nuances de gris est retenue,
 - Ecart-type : pour chaque pixel, la valeur de l'écart type des nuances de gris est retenue.
- Binarisation de l'empilement « moyen » selon la méthode Otsu^[215]. Cette méthode présente les avantages d'être simple et efficace pour la binarisation d'images avec une distribution d'intensité bimodale (dont les pixels peuvent être séparés en deux classes)^[216]. Par manque de résolution sur les images obtenues par les lentilles de distance focale de 1500 mm, la binarisation n'est appliquée que sur les images obtenues à partir de la lentille de distance focale de 500 mm. La mesure de l'angle de spray est faite à une distance axiale de la sortie de buse de 4 mm.
- Colorisation des 256 valeurs de gris pour les empilements « Ecart type » et « Moyenne ».

2. Résultats

2.1 Analyses des sprays par ombroscopie

2.1.1 Effet du type de buse d'atomisation

L'objectif de cette étude est d'étudier l'effet du type de la buse sur la formation du spray. Pour rappel, d'après les données du fabricant BETE présentées récapitulées au Tableau 7, la buse HA a un angle de spray compris entre 63 et 78° à $P_{\infty} = 1$ bar et pour des valeurs de P_{inj} comprises entre 7 et 20 bar. S'agissant d'une buse à cône creux, une forte concentration de gouttelettes est susceptible de se trouver sur les bords du spray ce qui accroît la probabilité de rencontre entre

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

une goutte et la paroi. La buse MW85 présente un angle de spray débutant à 20° ($P_{inj} = 7$ bar) et pouvant aller jusqu'à 70° (à partir de $P_{inj} = 40$ bar), et la buse PJ6, par sa morphologie particulière, présente quant à elle un spray à 90° d'ouverture. Cependant, dès que ces buses sont utilisées pour pulvériser dans une chambre sous vide dynamique, alors ces valeurs présentent une forte tendance à la hausse. Cela est mis en évidence comme illustré sur la Figure II-4 où nous apercevons que dans les trois modèles de buses, des angles bien supérieurs à 90° sont observés. Dans le cas de la buse HA, nous observons la formation d'un petit cône sombre en sortie de buse avant d'observer l'expansion importante du spray. Cette zone s'assimile à un cœur liquide dense. Guoa *et al.* ont étudié ce phénomène dans le cas d'un spray flash avec un injecteur de carburant et ont mis en évidence qu'il s'agissait des caractéristiques d'un flash externe^[217], c'est-à-dire d'un flash se produisant à l'extérieur de la buse. Xu *et al.* l'ont également étudié et définit comme un état sous-expansé du spray, sur le point de subir une expansion rapide. Dans le cas de la buse MW85, le spray s'élargit immédiatement dès la sortie de la buse, et ce de manière plus marquée que pour le spray généré par la buse HA. En effet, l'angle a une valeur d'environ 180°. Cette expansion radiale du spray s'étend sur des distances supérieures aux dimensions de la buse. Toujours d'après Guo *et al.*, cette forme de spray sans cœur liquide correspond à un flash interne du spray. La Figure II-4 met également en avant la morphologie particulière de l'orifice de sortie de cette buse. En effet, l'orifice de la MW85 se décompose en deux régions : la première, située en amont, se caractérise par un cylindre de diamètre 85 µm (Tableau 7), et la deuxième se compose d'une cavité d'environ 300 µm de diamètre et de plusieurs centaines de microns de profondeur. La présence de cette cavité, non présente dans la buse HA, peut permettre d'expliquer ce phénomène. S'agissant d'une zone « extérieure » à la buse, il est possible que le flash se déroule à l'intérieur de cette dernière en raison de l'élargissement de l'orifice. Cet élargissement favorise l'expansion de la phase vapeur dans cette région, ce qui conduit à une dispersion des gouttelettes émises en sortie de buse dans des directions plus radiales, selon un processus isotropique. Enfin, la buse PJ6 génère un spray de forme parabolique dès la sortie de l'orifice, forme induite par l'impact du liquide sur l'épingle de sortie. Cette épingle favorise l'éclatement du spray dans des directions radiales et empêche la pénétration du spray dans l'axe vertical. En effet, ce phénomène est si prononcé qu'à quelques centimètres de la sortie, le spray devient pratiquement inexistant autour de l'axe central vertical de la chambre d'atomisation (Figure II-5).

L'observation du spray généré par ces différentes buses (Figure II-3-a) sera réalisée à partir de plusieurs représentations : une image brute non retouchée du spray, une image colorisée issue de l'empilement d'images moyennes, une image colorisée résultant de l'empilement par écart

2. Résultats

type, et enfin une image binarisée obtenue à l'aide de la méthode d'Otsu. Si la première traduit une perception visuelle du spray à un instant t, la seconde permet de se rendre compte de l'homogénéité du spray, de sa densité et de l'expansion du spray sur une durée plus longue (empilement des images sur une durée de 4 secondes). Elle est utile pour obtenir une image représentative de l'ensemble des acquisitions. Par mesure de simplicité, ce type d'image sera nommée image moyenne dans la suite de ce document. L'empilement par écart type, attribuant ses valeurs de pixel en fonction de l'écart-type de chaque pixel, permet de mettre en évidence les variations locales, et donc des possibles turbulences ou instabilités au sein du spray. Pour résumer, les pixels qui ont une grande valeur d'écart type sont ceux qui varient le plus d'une image à l'autre. Ce type d'image sera, par mesure de simplicité, nommée image écart-type dans la suite de ce manuscrit. Enfin, la dernière image générée par la méthode d'Otsu présente l'avantage de faciliter les mesures géométriques du spray.

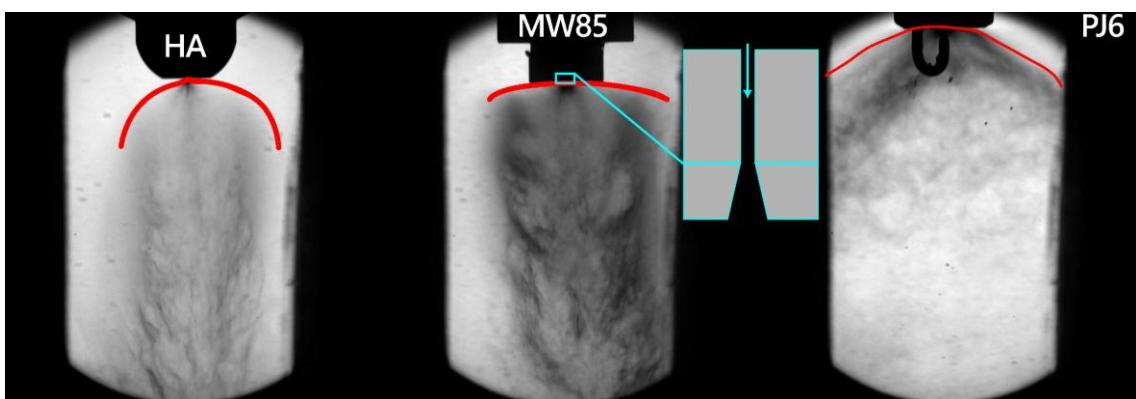


Figure II-4 — Représentation par une ligne rouge de l'expansion du spray en sortie de buse et vue agrandie (contour bleu) de l'orifice de sortie de la buse MW85

Les images obtenues par ombroscopie mettent en évidence des différences de densité de spray dans la zone d'analyse considérée. L'analyse de l'image moyenne du spray généré par la buse HA (Figure II-5) révèle que la zone étudiée se caractérise principalement par une couleur bleue avec une intensité moyenne d'environ 0,25 sur une échelle de 1 (comparativement à l'intensité maximale de 255). En revanche, avec la buse MW85, la zone analysée est principalement caractérisée par une couleur jaune, avec une intensité moyenne d'environ 0,5, soit une densité moyenne deux fois plus importante que dans le cas de la buse HA. La même tendance est observée lors de l'utilisation de buse PJ6, avec une forte prédominance de la couleur jaune et rouge (0,5 à 0,75 en intensité) en sortie de buse, indiquant une très forte densité de spray dans cette zone. Cette différence de densité de spray en sortie de buses, s'expliquent notamment par la différence de débit entre les buses. En effet, en comparant les débits donnés sur la Figure II-2-b), un facteur 2 environ est observé entre la buse HA et les buses MW85 et PJ6. A 40 bar, le débit

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

calculé pour la buse HA est de $98 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, tandis que les buses MW85 et PJ6 affichent des débits nettement supérieurs de $187 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et $210 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ respectivement. Cette différence de débit entre les buses confirme le facteur 2 de l'intensité mesurée sur les images originales et moyennes.

De manière paradoxale, bien que la buse HA produise un spray de densité inférieure en raison de son débit moindre, celui-ci décrit une forte instabilité parmi les trois buses étudiées. Ces turbulences sont représentées notamment par les zones rouges sur les images écart-type. Sur la Figure II-5, cette zone rouge représente plus d'un tiers de la surface pour la buse HA, contre à peine un cinquième pour la HA et une fraction bien plus petite pour la PJ6 ($< 1 \text{ mm}^2$). Dans ces zones, les densités de gouttelettes varient énormément au cours du temps. Le débit étant plus faible pour la buse HA, la densité de gouttelettes est supposée plus faible, comme notamment observé sur l'image moyenne de la Figure II-5. Les gouttelettes du spray généré par la buse HA sont moins susceptibles d'entrer en collision et de coalescer, ce qui réduit la formation de gouttelettes plus grosses. Sur les images originales et dans le cas de la buse HA et MW85, nous observons également la présence de filaments de part et d'autre de l'axe central vertical (flèches blanches sur la Figure II-5). Ces filaments résultent de la présence de tourbillons ou de zones de turbulences à mesure que nous nous éloignons de la buse. Les filaments du spray de la buse HA ont une valeur de pixel de 112 et les zones claires à proximité du filament une valeur de pixel de 172. Les filaments du spray de la buse HA présentent une valeur de pixel de 112, tandis que les zones claires situées à proximité des filaments affichent une valeur de pixel de 172. Dans le cas de la buse MW85, nous obtenons respectivement des valeurs de 53, 138 et 94 pour les filaments, les zones claires et la zone avant l'apparition de filaments. Dans ce cas, il existe une véritable différenciation entre des zones de filaments et des zones « creuses ». Pour la buse PJ6, ces derniers sont peu présents. Ces filaments peuvent avoir plusieurs origines : l'aspiration de la pompe favorise le regroupement des gouttelettes autour de l'axe central vertical de la chambre d'atomisation. Par ailleurs, les différences de vitesses d'évaporation selon la taille des gouttes créent des zones de forte densité de vapeur, contribuant à l'effondrement du spray, phénomène observé tardivement et lié au transfert de chaleur et de masse. Les zones de recirculation induites par le transfert de masse, ainsi que les différences d'énergie cinétique entre les gouttelettes expulsées et l'aspiration de la pompe, participent à ce processus. Dans les zones de regroupement, les gouttelettes subissent une perte notable de vitesse verticale, favorisant leur coalescence et la formation de filaments, suivant un mécanisme similaire à la décomposition du spray en sortie de buse. Cependant, des mesures PDPA seront nécessaires pour confirmer ces observations.

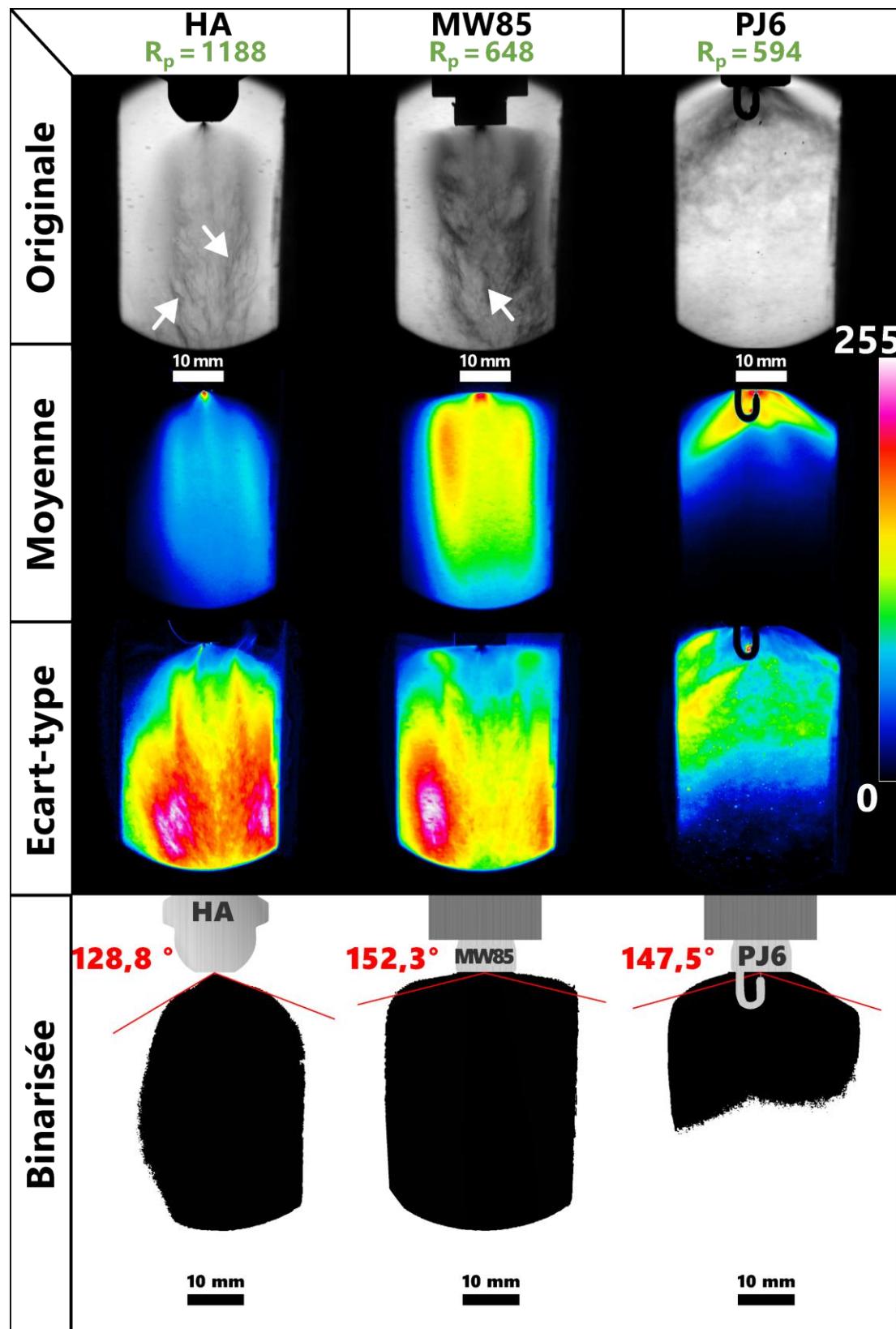


Figure II-5 — Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré par les buses HA, MW85 et PJ6, obtenues par ombroscopie. Une lentille 500 mm et une pompe $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées. Les flèches blanches mettent en évidence les filaments de spray.

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

En analysant les images écart-types et originales de la Figure II-6, nous remarquons que le « déchirement » s'étend sur une distance plus grande dans le cas de la buse MW85 que dans le cas de la buse HA. En effet, la Figure II-3 met en évidence que, dans le cas de la buse HA, la position la plus basse est située à 13 cm après la buse, où la densité du spray est quasiment nulle (comme le montre l'image moyenne). En revanche, pour la buse MW85, l'image moyenne présentée dans la Figure II-3 révèle encore de faibles valeurs d'intensité du spray, représentées par des zones en bleu foncé. Cela signifie que l'évaporation se fait plus tardivement lors de l'utilisation de la buse MW85 que lors de la buse HA. Une évaporation incomplète en sortie de chambre induira alors le passage d'acétone liquide dans le filtre du SFE, ce qui peut induire des processus de dissolution - recristallisation.

Plusieurs études de Langrish et Fletcher, combinant des approches expérimentales et de modélisation numérique, ont démontré que la zone de recirculation centrale ou vortex (représentée comme une zone de turbulence en rouge dans les Figure II-5 et Figure II-6) augmente le temps de résidence des gouttelettes dans la chambre^[150,218]. Ils ont désigné cette zone sous le nom de « l'anneau de recirculation ». Cependant, dans notre cas, il semblerait que nous ayons deux anneaux de recirculations. Il est possible que ce soit dû à la forte expansion du spray qui l'élargit suffisamment pour créer ce phénomène. Leur étude porte sur le séchage par atomisation de produits alimentaires. Ainsi la recirculation excessive représente un défaut dans l'utilisation de leur procédé avec des risques de dégradation thermique ou un séchage excessif des particules. Cependant, dans le cas du SFE, il n'y a pas d'air chaud qui recircule dans la chambre, puisque les températures baissent lors de la pulvérisation. Nous ne sommes donc pas affectés par ces limites techniques. Cependant, ces anneaux de recirculations peuvent aussi poser un problème de réexposition des particules cristallisées aux vapeurs d'acétone et les redissoudre au moins partiellement. Également, cela augmente les probabilités que les gouttelettes se croisent et coalescent entre elles. De plus, ces tourbillons peuvent entraîner des dépôts sur les parois de la chambre d'atomisation, ce qui pourrait expliquer la diminution du rendement de récupération des poudres de matériaux énergétiques, une problématique qui sera abordée plus en détail dans le Chapitre 4. Ainsi, à terme, il sera important d'étudier cet aspect lors de la conception de prochaine chambre d'atomisation où il faudra minimiser les turbulences, les angles de spray et les temps de séjour des gouttelettes dans la chambre d'atomisation pour réduire les phénomènes de dépôts sur les parois de la chambre et les phénomènes potentiels de dissolution-recristallisation. Oakley et al. ont mis en évidence l'importance de la forme de la chambre. Ils recommandent l'utilisation de la modélisation CFD pour trouver le facteur de forme idéal et que cela permet de prédire la trajectoire des particules^[219]. Également, Southwell et al.

2. Résultats

ont montré qu'une vitesse de gouttelettes importante favorisaient une évaporation rapide, et qu'à l'inverse, une vitesse de gouttelettes plus faible induisait une vitesse d'évaporation plus lente^[149]. Il a démontré qu'avec une vitesse de gouttelettes de $24,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, l'évaporation était complète mais s'accompagnait d'un dépôt important. En revanche, à une vitesse de $6,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, la dispersion du spray était faible, au prix d'une évaporation limitée. Il faut tout de même nuancer que ces études étaient portées sur le spray drying et n'étaient donc pas sous vide. En revanche, les solutions apportées pourraient convenir au SFE.

De plus, l'observation du spray de la buse PJ6 se révèle également très intéressante. De nombreux points d'intensité élevée sur l'image « Ecart-type », indiquant l'éjection de grosses gouttelettes par la buse, sont observés. Ceci est particulièrement visible sur la partie courbée de l'aiguille de d'impact, où une accumulation significative de gouttelettes se produit. En effet, cette partie de la buse, relativement éloignée du point de chauffage de la buse et présentant une faible surface de contact avec le bloc principal de la buse, constitue un point froid. Ce phénomène, accentué par l'évaporation d'acétone, crée ainsi une zone préférentielle propice à la condensation des vapeurs d'acétone. Ces caractéristiques rendent la buse PJ6 incompatible avec notre procédé SFE, qui vise la formulation de nanomatériaux les plus fins et homogènes possible. Ces formations de grosses gouttelettes sont propices à l'accroissement de la taille des matériaux énergétiques au cours de l'évaporation des gouttelettes. En effet, la taille maximale théorique que les matériaux peuvent atteindre augmente en raison de l'augmentation du diamètre des gouttelettes. De plus, cela favorise la création de dépôts épais de matériaux en sortie de buse, phénomène déjà observé sur la buse HA et qui sera abordé dans le Chapitre III de ce manuscrit. Par conséquent, cette buse ne sera pas étudiée davantage après ce chapitre. Cependant, l'observation de cette buse en champ large (Annexe 6), à $T_{\text{inj}} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et avec la pompe à vide de $300 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ($R_p = 4046$) semble montrer de meilleurs résultats d'évaporation pour la buse PJ6. Le spray semble s'évaporer dès le début de l'atomisation. Il faut toutefois nuancer ces observations puisqu'une partie restreinte de la chambre est observée. Cependant, la représentation par empilement « maximum » met en évidence les nombreuses gouttelettes qui continuent à croître sous l'effet de la condensation autour de la pointe de l'épingle de la buse, avant d'être éjectées dans la chambre. Cette buse pourrait être une alternative intéressante par rapport aux autres buses pour le SFE, à condition que le problème de condensation soit résolu. Quant aux buses HA et MW85, la première montre également une évaporation significative du spray dès la sortie de l'orifice. Cela montre que dans ces conditions, la phase vapeur formée est bien plus importante que précédemment. La représentation par empilement maximum permet de mettre en évidence qu'il ne s'agissait pas

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

d'un défaut de buse (bouchage partiel ou total) et qu'il existait bel et bien un spray continu. Il est surprenant d'observer, qu'à de telles températures d'injection, l'intensité des turbulences semble avoir été inversée entre la buse HA et MW85, comparativement aux turbulences observées sur la Figure II-6. En effet, les turbulences sont devenues plus intenses dans le cas où le spray est généré par la buse MW85 que par la buse HA. De plus, dans le cas de la buse MW85, ces turbulences se répartissent sur une seule zone continue, légèrement oblique, et non plus sur deux zones distinctes.

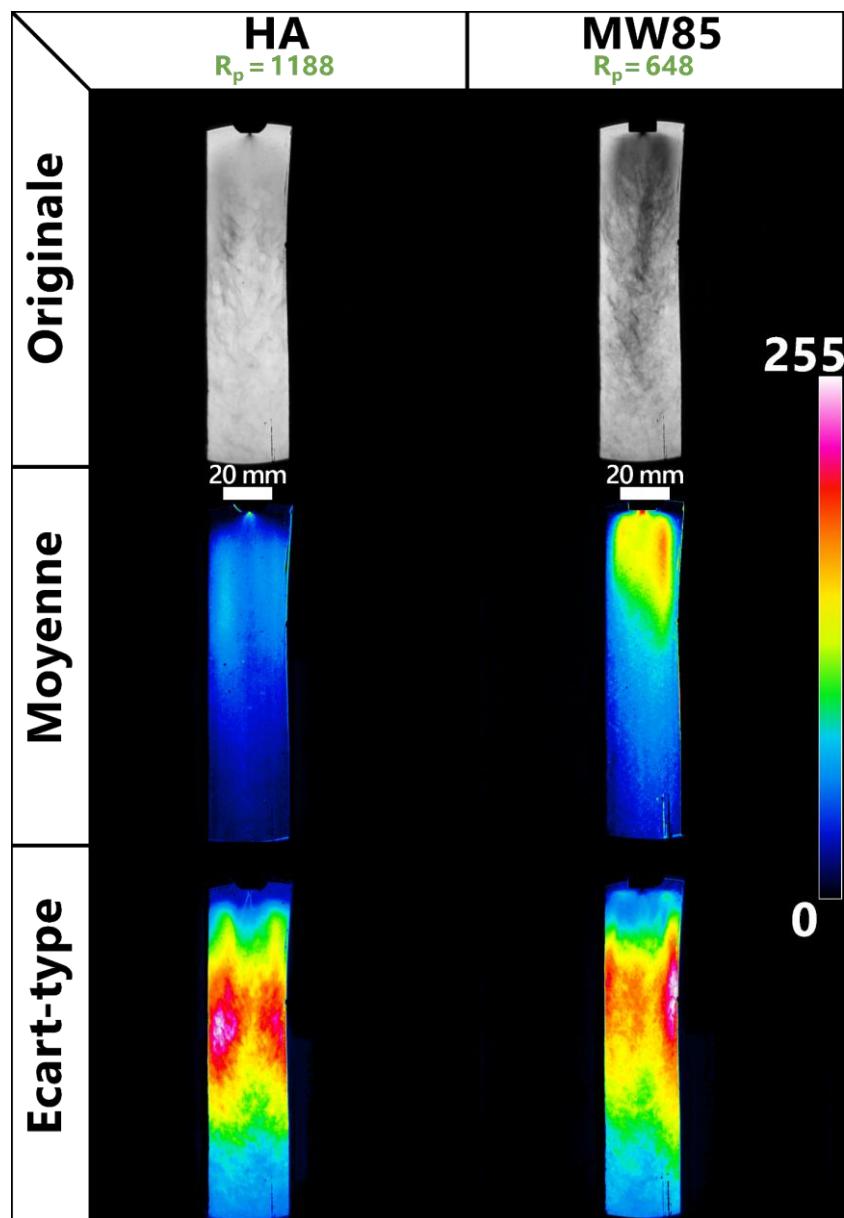


Figure II-6 — Images originales, moyennes et écarts-types du spray généré par les buses HA et MW85, et obtenues par ombroscopie. Une lentille 1 500 mm et une pompe $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées

Ainsi les résultats de cette étude révèlent des différences significatives dans les caractéristiques de spray générés par les buses HA, MW85, et PJ6, avec des implications directes sur leur viabilité pour le procédé SFE. La buse HA, qui se caractérise par un angle de pulvérisation large, un faible débit, et une faible densité, se montre la plus adaptée pour une pulvérisation « homogène » et une évaporation rapide. En revanche, bien que la buse MW85 présente une densité de spray élevée, ce qui pourrait entraîner une évaporation incomplète ou plus tardive et potentiellement nuire aux particules cristallisées et accumulées sur le filtre de récupération, elle pourrait néanmoins s'avérer être un bon candidat pour le procédé grâce à ses autres caractéristiques avantageuses, comme la possibilité d'influencer le type de spray (brouillard ou brume) selon les valeurs de P_{inj} (2.1.4) ou le fait qu'elle génère moins de turbulence dans la chambre comparativement à la buse HA (Figure II-5 et Figure II-6). La buse PJ6, avec son large angle de spray et sa dispersion inégale, génère des gouttelettes trop grosses (obtenues notamment par condensation) sur l'épingle d'impact, rendant son utilisation inappropriée pour le développement de nanomatériaux homogènes et de faible taille. Ces premières observations justifient le choix de la buse HA comme notre buse de référence pour les prochaines expériences. Après avoir étudié les performances des différentes buses, le prochain effet étudié est celui de la température d'injection sur la morphologie du spray et les mécanismes d'évaporation.

2.1.2 Effet de la température

Les expériences suivantes ont été réalisées à des températures d'injection de 25, 120, 160 et 200 °C. La Figure II-7 met en évidence une différence notable entre la morphologie du spray à 25 °C et celle observée à des températures supérieures à 100 °C. Le spray est dans un régime flash pour toutes les températures de l'étude. À 25 °C, le spray conserve une forme conique sur toute sa longueur. En revanche, à des températures plus élevées, il se disperse de manière beaucoup plus significative après sa sortie de la buse. Les angles mesurés sont respectivement de 75,2, 136,7, 128,8 et 106,7° pour les températures de 25, 120, 160, et 200 °C. Cela démontre que l'augmentation de T_{inj} favorise l'expansion radiale du spray comme observé dans les travaux de Wang *et al.* sur l'isopentane [220]. En effet, ils y étudient l'impact de la température sur la transition de l'état non-flash à l'état flash, et mettent en évidence une expansion du spray avec une augmentation significative de l'angle de spray (de 5° à 30° et au-delà). Lamanna *et al.* arrivent au même constat. Leur étude sur l'acétone a révélé qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation de l'angle du spray. [168]. Cela s'explique principalement l'augmentation de la quantité de bulles formées dans l'orifice de la buse, due à l'accroissement de la vitesse de nucléation J avec l'élévation de T_{inj} . Cette augmentation conséquente favorise

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

l'éclatement du spray et par conséquent son expansion. Cette expansion du spray est également favorisée par l'augmentation de la différence de vitesse entre le liquide et le gaz ambiant, ce qui amplifie l'action mécanique et provoque des éclatements mécaniques plus intenses du spray. En effet, comme nous le verrons dans la partie 2.2 une augmentation de la vitesse des gouttelettes est observée lors de l'accroissement de T_{inj} . Cependant, nous observons sur la Figure II-7 qu'à 160 et 200 °C, l'angle diminue à nouveau. A 200 °C, d'après la binarisation d'Otsu, la forme du spray laisse supposer une zone avec un cœur liquide puis une expansion du spray plus tardive. Cependant, cette expansion, bien qu'elle soit réalisée plus tardivement, semble plus importante que celle observée à 160 °C. Toutefois, cette observation doit être nuancée, car le champ de vision en ombroscopie était limité, notamment en largeur. Sur les images écart-type, à 25 °C, quasiment aucune instabilité n'est observée dans le spray. En revanche, de 120 à 200 °C, des zones de turbulences commencent à apparaître à quelques centimètres de la buse ($z = 20$ mm). De plus, sur les images originales et moyennes, nous observons également des filaments présents dans les zones basses du spray, correspondant respectivement à des distances de la buse de 22,6, 14,9 et 12,2 mm, pour des T_{inj} de 120, 160 et 200 °C. De plus, l'élévation de la température du liquide, due à l'augmentation de T_{inj} , favorise un démarrage plus précoce de l'évaporation, ce qui explique l'apparition plus en amont de ces vortex à des températures d'injection élevées. En complément, on peut observer sur la Figure II-8 qu'à mesure que T_{inj} augmente dans cette plage de température, l'étendue verticale de ces zones diminue. Cette étendue est respectivement de 29,1, 27,3 et 17,6 mm pour des valeurs de T_{inj} de 120, 160 et 200 °C. Cette tendance indique que l'évaporation complète des gouttelettes survient plus précocement. Par ailleurs, à mesure que T_{inj} augmente, la zone de fortes turbulences (rouge-rose) observée à 120 °C commence à se scinder en deux blocs plus moins distincts à 160 et 200 °C (Figure II-7 et Figure II-8). La fin de zone de turbulence n'étant pas capturée par la lentille de distance focale de 500 mm (Figure II-7), la lentille de distance focale de 1500 mm a été utilisée pour mesurer la hauteur des zones de turbulence (zone rouge sur la Figure II-8). Nous mesurons respectivement une distance de 71,4, 49,7 et 55,3 mm pour $T_{inj} = 120, 160$ et 200 °C. À 200 °C, la zone de forte intensité conserve une étendue équivalente à un quart de la zone analysée, mais elle commence et se termine à des positions plus en amont. Une explication potentielle de ce phénomène pourrait être l'augmentation de l'échange thermique entre les bords du spray et l'environnement ambiant, un effet amplifié par la hausse de T_{inj} . En effet, le gradient de température entre le spray et l'environnement ambiant s'accentue. La turbulence sur les bords du spray s'accroît alors et contraste davantage avec la zone centrale du spray qui est moins exposée aux variations brutales avec l'environnement d'un point de vue de transfert massique et

2. Résultats

thermique. En effet, sur la Figure II-7, à 120 °C, la turbulence forme un bloc presque unique, tandis qu'à 160 °C et 200 °C, elle se divise en deux blocs distincts.

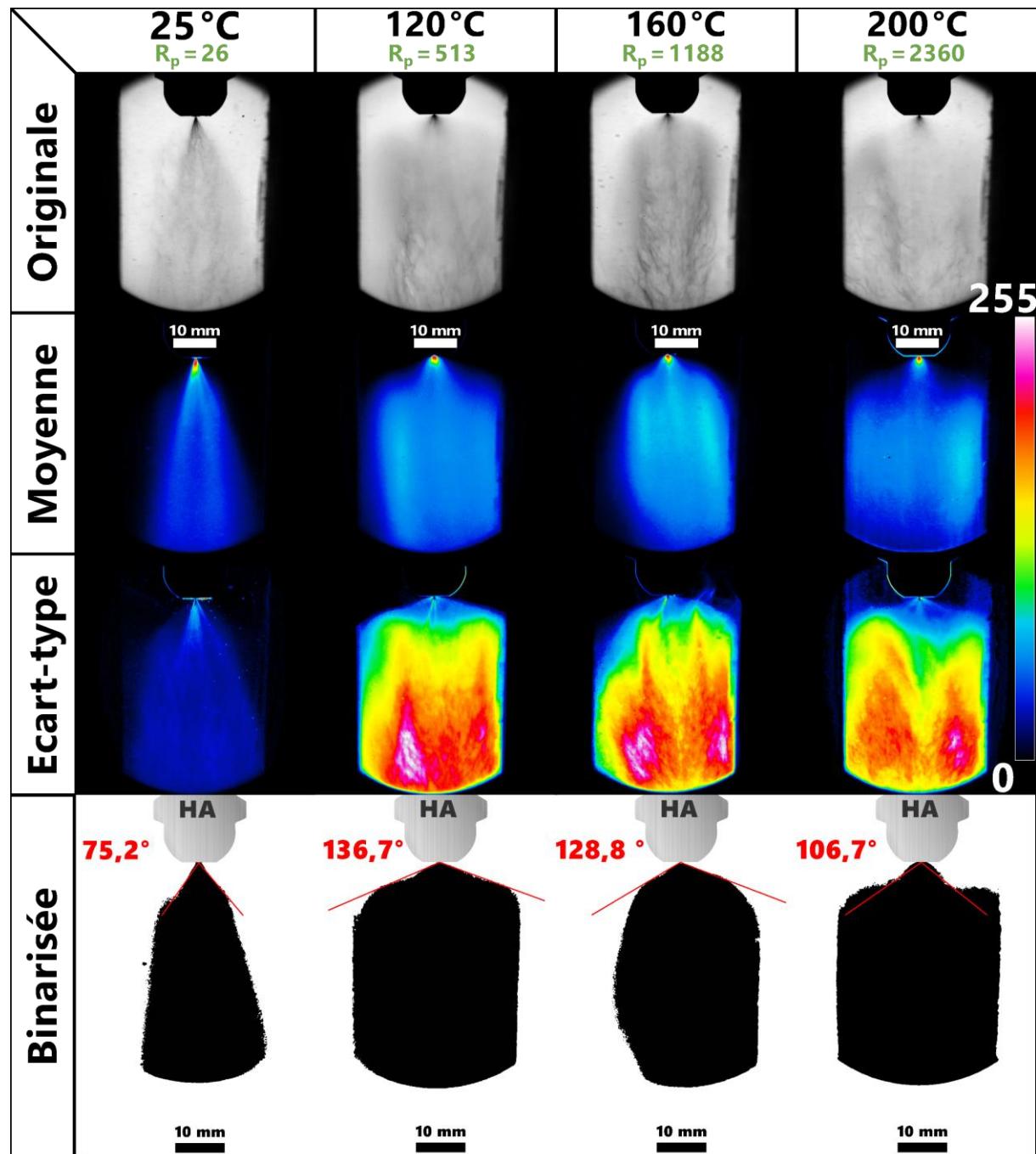


Figure II-7 — Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré à des températures de 25, 120, 160 et 200 °C, et obtenues par ombrage. Une lentille 500 mm et une pompe 100 m³·h⁻¹ sont utilisées

Le fait que la zone de déchirement diminue à mesure que T_{inj} augmente s'explique par le fait que la densité de gouttelettes diminue, comme nous le verrons dans la partie 2.2.5, tout comme la probabilité de rencontre des gouttelettes. On suppose ici une valeur élevée de R_p (≥ 1188), impliquant une évaporation significative dans la chambre d'atomisation. En effet, selon Chang

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

et al., l'augmentation de la température d'injection du liquide (l'eau dans le cas de cette étude) favorise la turbulence en provoquant l'ébullition flash, ce qui entraîne une atomisation plus fine et des interactions accrues entre les plumes du spray. À l'inverse, une température plus basse limite la formation de bulles et donc réduit la turbulence [221].

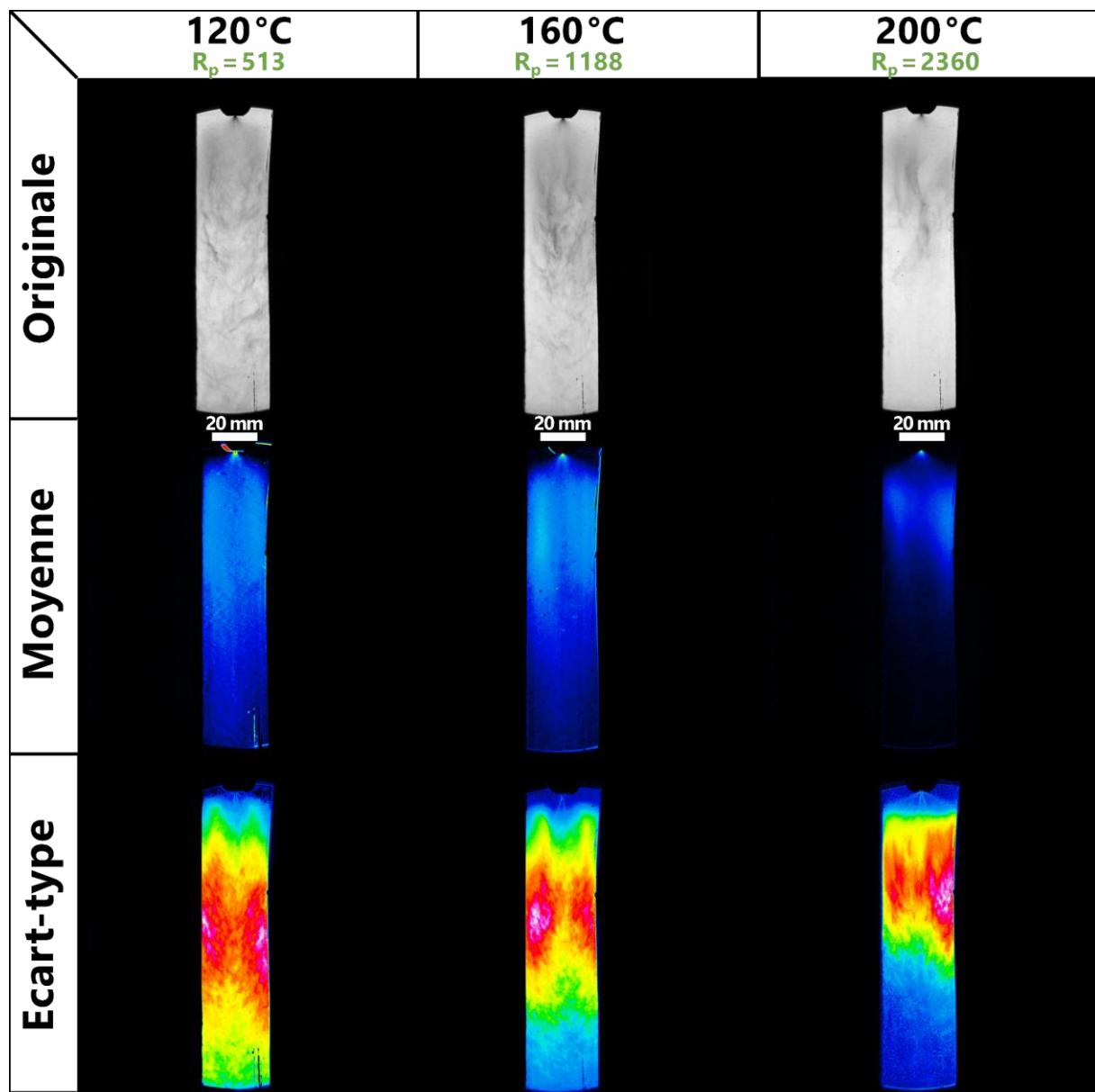


Figure II-8 — Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré à des températures de 120, 160 et 200 °C, obtenues par ombroscopie. Une lentille 1500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées

Cette étude met en lumière l'impact crucial de la température d'injection sur la morphologie et la turbulence du spray et laisse supposer un rôle important à la nucléation interne (au sein de la buse) qui sera discuté plus tard dans le manuscrit. À 25 °C, le spray conserve une forme conique avec très peu de turbulences. L'augmentation de la température d'injection induit une augmentation de la turbulence jusqu'à 120 °C. Au-delà de cette température, celle-ci

diminue et change de position en raison notamment de l'augmentation des gradients thermiques entre le bord du spray et l'environnement ambiant de la chambre. Leur taille diminue car la vaporisation est amorcée plus tôt et est favorisée par l'augmentation de la température d'injection. Entre 160 et 200 °C, la densité de spray change de manière notable. Ces observations indiquent que la température d'injection participe activement à la dynamique du spray et qu'il est essentiel de contrôler précisément ce paramètre dans le procédé SFE pour éviter par exemple des dispersions trop importantes de la taille ou de variations dans la morphologie des particules produites. Compte tenu de ces résultats, la partie suivante examinera l'impact de la pression ambiante (P_∞) dans la chambre d'atomisation. Il sera nécessaire, pour les prochains travaux de recherches, d'étudier ce qui se déroule à l'intérieur de la buse et de comparer les résultats obtenus avec différents des modèles existants comme celui de Zwart-Gerber-Belamri [222].

2.1.3 Effet de la pression ambiante dans la chambre d'atomisation

La Figure II-9 illustre l'impact majeur de la pression ambiante (P_∞) sur la morphologie du spray, avec des pressions étudiées de 12, 24, 100 et 300 mbar. Une augmentation de P_∞ entraîne une réduction significative de la largeur (L) du spray (et une augmentation de sa densité sur sa longueur. Par exemple, à 20 mm de la buse, nous mesurons respectivement une largeur de 29 et 9 mm pour des valeurs de P_∞ de 12 et 300 mbar. À partir de 100 mbar, les images originales révèlent une expansion initiale du spray sur quelques millimètres, suivie d'une compression, puis d'une nouvelle phase d'élargissement. Cette caractéristique est particulièrement visible à 300 mbar, et plus particulièrement sur les images binarisées. Nous retrouvons un spray décrivant une forme de plume, forme très classiquement retrouvée dans la littérature pour des valeurs de R_p faibles [192,223]. À 12 mbar, les images moyennes révèlent une densité homogène sur l'ensemble du spray en raison de l'éclatement violent du jet liquide en un spray très large où les gouttelettes s'évaporeront facilement, tandis qu'une augmentation de P_∞ entraîne une densité accrue du spray en sortie de buse. Les intensités maximales mesurées des pixels passent de 0,25 (bleu clair) à 12 mbar, 0,4 (vert) à 24 mbar, puis à 0,5 - 0,6 (jaune-orange) à 100 mbar, et enfin à 0,75 (rouge) à 300 mbar. Cela est cohérent avec la diminution notable des angles de pulvérisation selon la pression ambiante : 128,8°, 125° 99,3° et 78,2° à 12, 24, 100 et 300 mbar, respectivement. La diminution de l'angle de spray lors de l'augmentation de P_∞ induit une augmentation de la concentration des gouttelettes en sortie de buse. Les gouttelettes, fortement concentrées dans une zone plus restreinte qu'à basse pression, rencontrent davantage de difficultés à s'évaporer. Cette caractéristique explique la persistance des zones rouges et jaunes visibles dans l'axe vertical en sortie de buse, qui indiquent une forte concentration de gouttelettes. En effet, la

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

hauteur de la zone jaune sur l'image moyenne atteint 17,5 mm et 20,8 mm pour des pressions ambiantes (P_∞) de 100 et 300 mbar respectivement, contre seulement 1 mm pour une pression de $P_\infty = 24$ mbar. Par ailleurs, nous remarquons qu'il existe une variation notable de l'angle de spray lorsque P_∞ passe de 24 à 100 mbar (-26°) et de 100 à 300 mbar (-21°). Cette différence se reflète également dans les images d'écart type. À 12 et 24 mbar, nous observons deux zones intenses de turbulence (rouge-rose) larges et bien séparées. Cependant, pour des contre-pressions de 100 et 300 mbar, la zone de turbulence se contracte et épouse la forme du spray, avec une turbulence intense couvrant la moitié de toute la plume de spray. En effet, une augmentation de P_∞ diminue le phénomène de cavitation au sein de la buse [224]. Cela induit une diminution de la formation des bulles de gaz et leur disparition justifie un rétrécissement de l'angle en empêchant l'expansion radiale du spray.

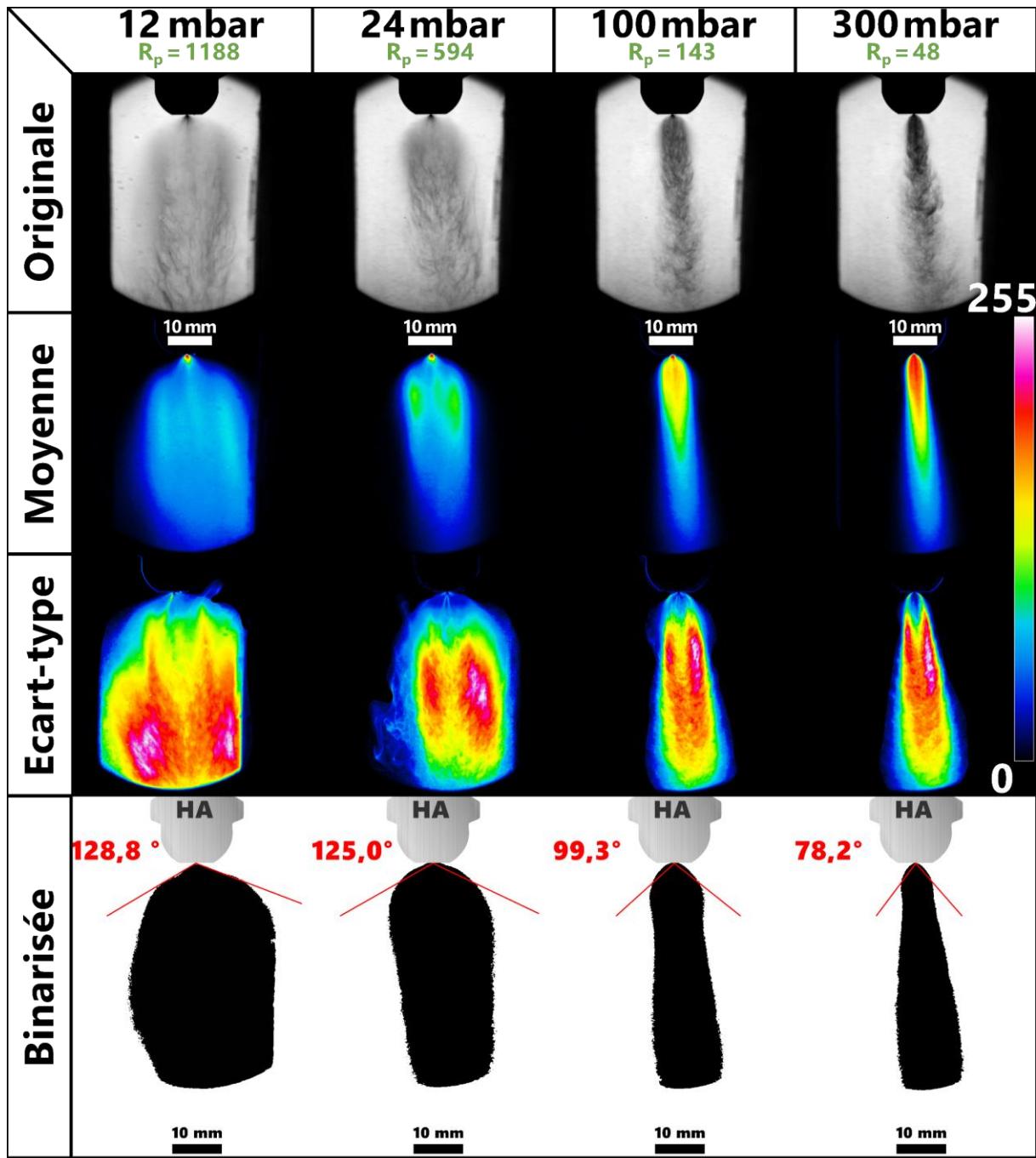


Figure II-9 — Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré à pressions ambiantes de 12, 24, 100 et 300 mbar, obtenues par ombrage. Une lentille 500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées.

Dans le cas de cette étude, l'emploi de la lentille de 1500 mm n'a pas pu être réalisée et ne peut donc pas être présenté ici. En revanche l'effet du débit d'aspiration en utilisant une pompe avec un débit de $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a été examiné, comme illustré sur la Figure II-10. Le débit d'aspiration, plus important dans le cadre de l'utilisation de cette pompe a pour effet principal de diminuer P_∞ , passant de 12 mbar (pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) à 7 mbar au cours de la pulvérisation (pompe de $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Nous observons alors une diminution significative de la densité du spray, visible à la

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

fois sur les images originales et moyennes, et cela sur toute la hauteur de la zone analysée. Le spray formé à l'aide de la pompe $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ se présente sous la forme d'un brouillard homogène jusqu'à mi-hauteur de la zone analysée (jusqu'à respectivement $h = 24$ et 47 mm pour les pompes de 100 et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), soit deux fois plus que pour la pompe $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. A partir de cette distance, des filaments sont tout de même retrouvés mais semblent moins nombreux. La différence la plus notable apparaît sur les images d'écart type. En effet, l'augmentation du débit d'aspiration, et donc la diminution de P_∞ , augmente significativement la taille de la zone instable, notamment dans l'axe vertical. Dans les deux cas étudiés, on observe deux zones distinctes de turbulence intense, caractérisées par des teintes rouge-rose, situées de part et d'autre de l'axe central vertical. Cela est cohérent avec les observations de la Figure II.8, où la réduction de P_∞ de 24 à 12 mbar avait doublé la taille de la zone de turbulence. Par conséquent, l'expansion de cette zone indique que la turbulence s'étend plus loin dans la chambre d'atomisation. Une diminution de la pression ambiante favorise la pénétration du spray, comme l'ont démontré Simoes-Moreira *et al.* dès 2001 avec des valeurs de R_p variant entre $0,5$ et 1100 . Ils ont montré que la résistance à la pénétration diminue à mesure que la pression ambiante P_∞ diminue. Par ailleurs, la pompe de $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a tendance à transmettre plus d'énergie cinétique aux gouttelettes et par conséquent, leur permettre un déplacement sur une plus grande distance

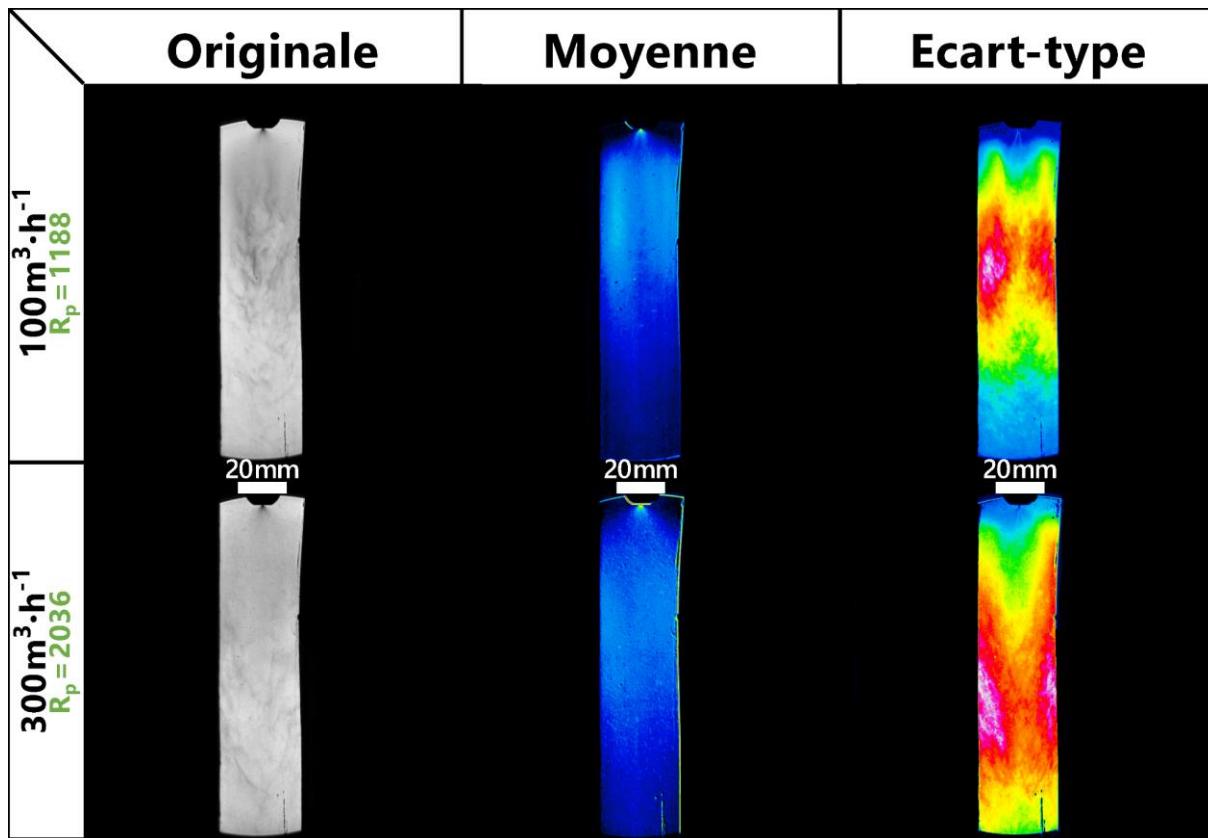


Figure II-10 Images originales, moyennes, écarts-types du spray généré puissances d'aspirations de 100 et 300 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, et obtenues par ombroscopie. Une lentille 500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées

Les résultats montrent que la diminution de la pression ambiante dans la chambre d'atomisation (P_∞) a un effet significatif sur la morphologie et la dynamique du spray. À mesure que la pression ambiante diminue, le spray s'élargit et sa densité décroît. Ce phénomène devient particulièrement notable lorsque la pression atteint 12 mbar. La réduction de P_∞ induite par le changement de pompe provoque également une augmentation de l'angle de pulvérisation, entraînant une dispersion plus homogène du spray et modifiant la forme de la turbulence. La diminution de P_∞ augmente le phénomène de cavitation. Les bulles de gaz générées par le phénomène de cavitation subissent ensuite une implosion, donnant lieu à un flash externe. Ce dégagement d'énergie amené par le flash externe va favoriser la dispersion du spray et par conséquent augmenter l'angle de pulvérisation. De plus, l'augmentation de la capacité d'aspiration, abaissant P_∞ à 7 mbar, diminue encore la densité du spray en favorisant l'évaporation des gouttelettes et élargit la zone de turbulence dans la chambre d'atomisation en raison de l'abaissement de la résistance à la pénétration. Ces résultats soulignent l'importance de contrôler également la pression ambiante pour moduler les caractéristiques du spray et optimiser ainsi les performances du procédé de SFE. Ces observations sur l'effet de la pression ambiante conduisent naturellement à étudier l'impact de la pression d'injection (P_{inj}) sur la forme

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

du spray. La prochaine partie analysera donc comment P_{inj} modifie la distribution, la densité et la stabilité du spray, fournissant des informations supplémentaires et essentielles pour optimiser le procédé SFE.

En conclusion, l'augmentation de la pression ambiante P_∞ réduit significativement la largeur du spray et accroît sa densité, tout en diminuant l'angle de pulvérisation et la zone de turbulence. Par ailleurs, un débit d'aspiration plus élevé abaisse P_∞ , favorisant une expansion homogène du spray et une meilleure dispersion des gouttelettes. Ces résultats soulignent l'importance cruciale de maîtriser la pression ambiante et le débit d'aspiration pour optimiser la morphologie et la stabilité du spray dans les procédés de SFE.

2.1.4 Effet de la pression d'injection

La Figure II-11 montre l'impact de la pression d'injection (P_{inj}) sur la morphologie du spray, avec des pressions étudiées de 20, 40 et 60 bar. Contrairement aux deux paramètres précédents T_{inj} , et P_∞ , P_{inj} semble avoir un effet moindre sur le comportement du spray. L'observation des images originales montre que la forme du spray reste identique pour les trois valeurs de pressions étudiées. Cette tendance est davantage observable grâce aux images binarisées de Otsu. Cependant, l'augmentation de P_{inj} augmente tout de même la densité du spray. Cela est particulièrement notable sur les images moyennes, où l'intensité de la densité de spray passe de 0,15-20 à 20 bar (bleu foncé-bleu), à 0,25 à 40 bar (bleu clair) et à 0,4-0,5 pour 60 bar (vert clair). De la même façon, la distance nécessaire pour atteindre la densité déterminée par la couleur bleu foncé (< 0,2) augmente avec P_{inj} . Nous mesurons respectivement des distances de 35,3, 40,4 et > 42,8 mm pour des P_{inj} de 20, 40 et 60 bar. La pénétration du spray devient donc plus importante à mesure que P_{inj} augmente en raison de l'augmentation de la vitesse des gouttelettes. Les angles de spray restent relativement identiques. Cependant, P_{inj} a un effet sur la turbulence comme observé sur les images écart-types. Si la forme de l'instabilité reste relativement identique avec celle obtenue à 40 et 60 bar, elle est radicalement différente à 20 bar. Deux zones distinctes de turbulences intenses se développent. Cependant, leur intensité relativement réduite limite les variations de densité observées en ces régions. Cela peut s'expliquer par un débit plus faible à 20 bar, bien en dessous de la capacité maximale de la pompe ($100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), alors qu'à 40 et 60 bar (Figure II-2) s'en rapproche. Ainsi, lorsque la pompe atteint sa limite de capacité, l'évaporation est plus lente, ce qui prolonge le temps de séjour des particules dans la chambre, entraînant une augmentation de la turbulence. En effet, l'intensité maximale associée à la turbulence (écart-type) ne dépasse pas la couleur verte (0,5 d'intensité) tandis que les deux

autres atteignent le rose ($> 0,75$). Ainsi, une augmentation des zones de turbulences est observée avec l'accroissement de la pression d'injection P_{inj} .

La Figure II-11 montre que P_{inj} a un impact limité sur la forme du spray, qui reste relativement constante entre 20, 40 et 60 bar. Cependant, l'augmentation de P_{inj} traduit une augmentation de la densité du spray en sortie de buse ainsi qu'un accroissement de la turbulence. Quant aux angles de pulvérisation, ces derniers restent significativement proches en valeur. Ces observations nous amènent à explorer comment les trois paramètres du spray, T_{inj} , P_{∞} et P_{inj} , ainsi que le type de buse, influencent la formation d'ondes de choc, sujet de la prochaine partie.

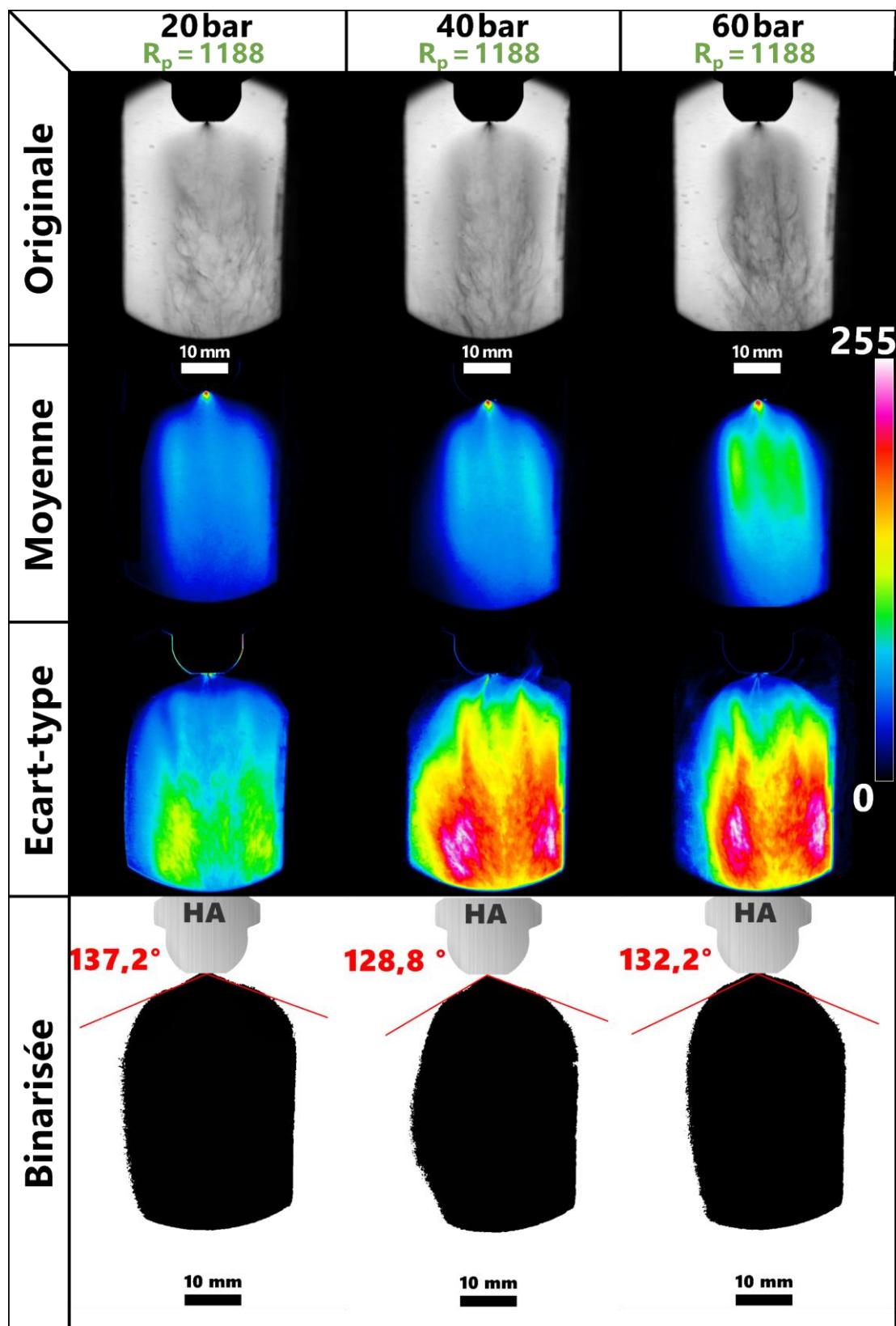


Figure II-11 — Images originales, moyennes, écarts-types et binarisées du spray généré à des pressions de 20, 40 et 60 bar, obtenues par ombroscopie . Une lentille 500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées

2.1.5 Formations d'ondes de choc

L'apparition de l'onde de choc lors de l'évaporation flash est liée à l'expansion rapide du flux diphasique qui suit l'onde d'évaporation oblique. Lorsque le liquide surchauffé subit une évaporation soudaine, l'écoulement atteint des vitesses supersoniques, entraînant une chute significative de pression. Cette expansion supersonique se termine par la formation d'une onde de choc, où l'écoulement est brusquement ralenti et comprimé, marquant ainsi la transition de l'expansion à une phase plus stable [187,225].

La Figure II-13 met en évidence par stroboscopie la formation d'ondes de chocs selon les différents paramètres étudiés précédemment : T_{inj} , P_∞ , P_{inj} , type de buse (HA, MW85 et PJ6). La forme de l'onde de choc a été redessinée en rouge pour davantage de visibilité. Elle a été positionnée entre deux indicateurs de taille (traits blancs), maintenus à une distance constante pour les quatre premières lignes (T_{inj} , P_∞ , P_{inj} et pompe). Cette disposition vise à analyser les éventuelles variations de la taille de l'onde de choc en fonction des paramètres étudiés pour la buse HA. En résumé, pour chaque ligne (T_{inj} , P_{inj} , P_∞ , débit d'aspiration et buse), la distance entre les deux traits blancs correspond à la hauteur de la plus grande onde de choc observée.

Il a été constaté que ni T_{inj} ni P_{inj} n'ont d'influence significative sur la taille ou la forme de l'onde de choc. Dans les six cas, l'onde de choc conserve une forme de type diamant avec des prolongations obliques sur les côtés. En revanche, P_∞ a un impact considérable sur la taille de l'onde. La réduction de P_∞ entraîne une augmentation significative de la taille de l'onde de choc, qui double en taille en passant de 24 à 12 mbar (surface respective de 5,6 et 16,9 mm²) et de 12 à 7 mbar avec l'utilisation d'une pompe de 300 m³·h⁻¹ (surface de 31,0 mm²). La surface de l'onde à 100 mbar est de 1,1 mm². Celle-ci est inexistante à 300 mbar. Cela est surprenant, car à 300 mbar ($R_p = 48$), les conditions théoriques indiquent que le spray devrait être en régime de flash complet. Il faudrait donc tout de même atteindre un certain seuil dans le régime flash pour former cette onde de choc. Le fait que la surface de l'onde de choc à 7 mbar soit deux fois plus grande qu'à 12 mbar peut être corrélé avec les observations faites sur la Figure II-10. Cette modification de l'onde de choc pourrait expliquer l'étirement de la zone de turbulence avec la diminution de P_∞ . L'hypothèse formulée est que, pour une contre-pression de 7 mbar, l'onde de choc, significativement plus importante, pourrait influencer le mouvement et le comportement des particules dans le spray. À une contre-pression de 7 mbar, le tirage accru de la pompe favorise une expansion plus prononcée du spray à la sortie de la buse. Cela se traduit par un déplacement latéral plus important des gouttelettes avant qu'elles ne convergent vers une position inférieure dans la chambre d'atomisation, suivant une trajectoire courbe. La Figure II-12 présentée ci-

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

dessous illustre cette théorie. Elle montre le trajet des gouttelettes sous une contre-pressure de 12 mbar représenté en blanc, ainsi que celui des gouttelettes sous une contre-pressure de 7 mbar en bleu. Les forces exercées par ces ondes peuvent également provoquer une agitation des gouttelettes, augmentant leur dispersion dans le milieu environnant, d'où l'augmentation de la taille ces zones de turbulences (Figure II-9).

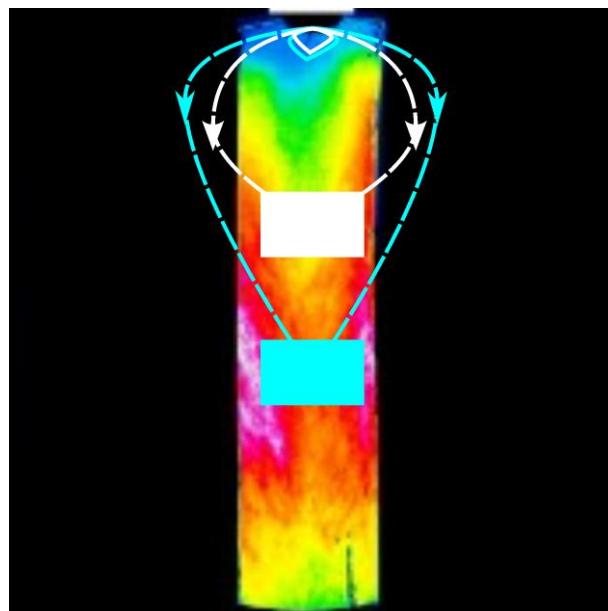


Figure II-12 — Illustration de l'hypothèse du trajet suivi par les gouttelettes en fonction de la pompe utilisée ($100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en blanc et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ en bleu)

L'influence de la buse sur la formation de l'onde de choc se manifeste lors du passage à la buse MW85, à conditions équivalentes ($T_{\text{inj}} = 160^\circ\text{C}$, $P_{\text{inj}} = 40 \text{ bar}$ et $P_\infty = 12 \text{ mbar}$). Ce changement provoque une modification de l'onde de choc, qui adopte une forme légèrement plus anguleuse et double de taille par rapport à celle obtenue avec la buse HA. Dans le cas de la buse PJ6, une forme différente de l'onde est observée. Celle-ci décrit une forme de chapeau posé sur l'extrémité de l'épingle. Le changement de forme de l'onde de choc est probablement dû à la présence de l'épingle d'impact et aux dimensions de l'orifice de la buse. Ces études confirment que dans le cas de l'acétone, en régime flash, des ondes de chocs sont générées. Ces ondes sont notamment influencées par de nombreux paramètres thermodynamiques et leur rôle sur le comportement des gouttelettes est encore peu décrit dans la littérature. Ainsi, pour les prochaines études, il sera intéressant de prêter attention à ces ondes de choc produites par l'évaporation flash dans les dynamiques de sprays et également sur la formation de matériaux.

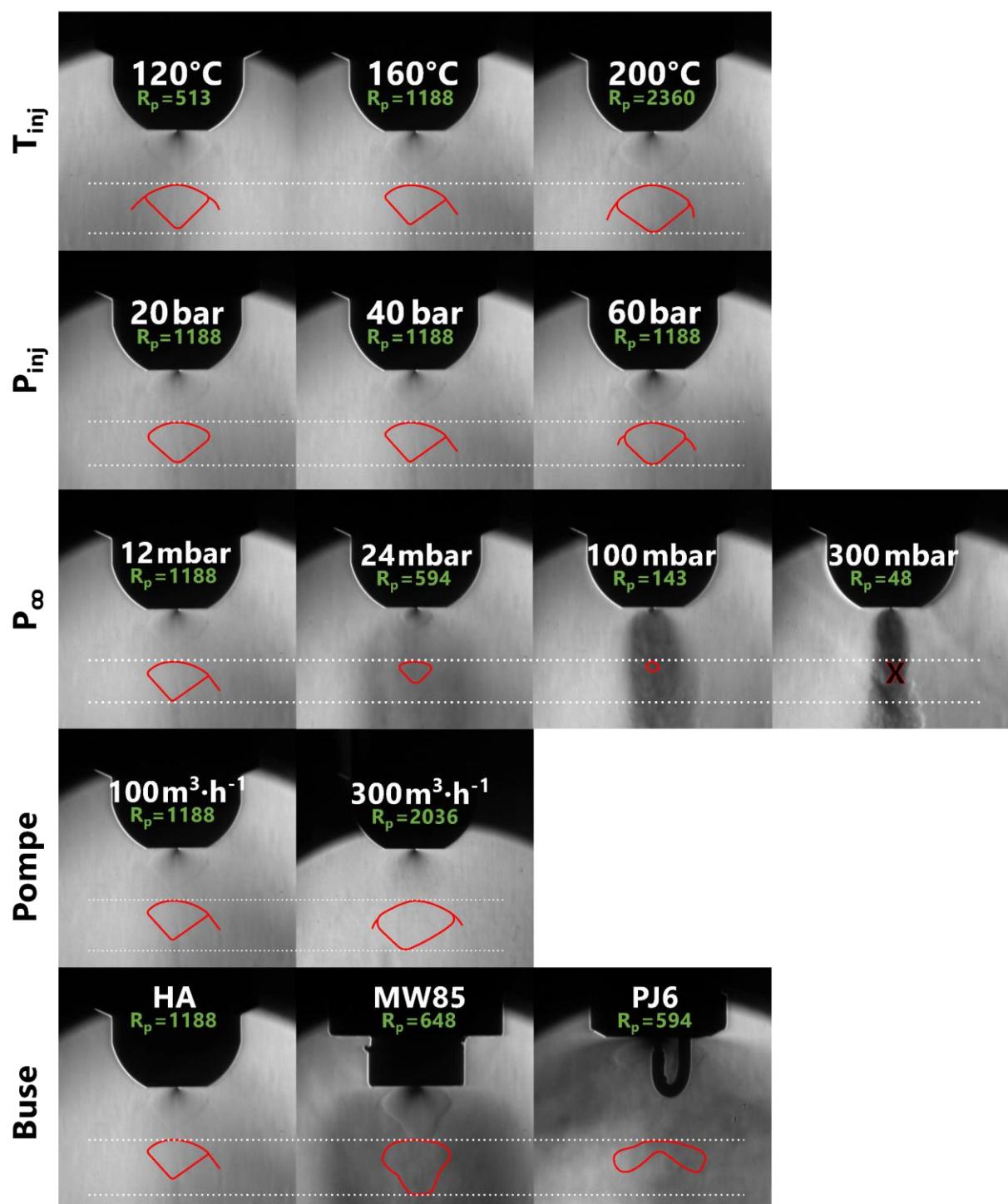


Figure II-13 — Observation par stroboscopie de la formation d'onde de choc selon les différents paramètres étudiés. Les traits blancs en pointillé servent de repères fixes pour un paramètre donné et indiquent la hauteur maximale des ondes de choc pour ce même paramètre

2.1.6 Conclusion

Les résultats de cette étude révèlent des différences significatives dans la dynamique de pulvérisation en fonction des paramètres étudiés.

La buse BETE HA s'est avérée la plus efficace pour produire un spray peu dense, où les gouttelettes s'évaporent relativement rapidement et où les turbulences s'étendent sur une distance plus courte comparativement à la buse MW85. De ce fait, elle a été retenue comme unique candidate pour les études qui vont suivre. La buse MW85, bien qu'elle se présente comme une alternative intéressante à la buse HA en raison de sa morphologie de spray ajustable, soulève tout de même des défis liés à l'évaporation et au contrôle des turbulences dans le spray. En revanche, la buse PJ6 s'avère inadaptée en raison de sa dispersion non homogène et de la condensation importante sur l'épingle d'impact, ce qui la rend peu efficace pour la production de nanomatériaux uniformes. L'utilisation de la buse MW85 et PJ6, avec des conditions thermodynamiques équivalentes, entraîne une modification sensible de la forme de l'onde de choc. Par ailleurs, dans le cas de la buse MW85, la taille de l'onde a été observée comme étant deux fois plus grande que celle générée par la buse HA.. L'évaporation est favorisée et l'interaction liquide/vapeur engendre la formation de turbulences. Cela souligne l'importance de la pression ambiante sur le comportement du spray dans le SFE.

Concernant la température d'injection (T_{inj}), il est évident qu'elle joue un rôle déterminant dans la morphologie du spray. À 25 °C, le spray conserve une forme conique stable avec peu de turbulences. Cependant, à des températures supérieures à 100 °C, l'angle de pulvérisation est bien plus grand. Cette expansion de spray s'accompagne par l'apparition d'une turbulence. Cela montre que le choix de la température d'injection est primordial pour maîtriser la dynamique du spray et contrôler à terme, la formation des matériaux.

La pression ambiante (P_∞) a également un effet majeur sur la dynamique du spray. Une diminution de P_∞ entraîne une augmentation notable de la taille de l'onde de choc et une diminution de la densité de spray, tandis qu'une augmentation de P_∞ réduit la taille de l'onde. La pression ambiante constitue, avec la température d'injection, l'un des deux facteurs déterminants favorisant l'éclatement d'un spray induit par la surchauffe. La variation de ce paramètre influence non seulement la cavitation, étroitement liée au phénomène flash, mais également la pénétrabilité du spray et l'angle de pulvérisation.

Nous avons également observé que le type de buse influence le comportement du spray et la formation de l'onde de choc.

Dans la gamme de pression d'injection étudiée, P_{inj} semble avoir un impact limité sur la forme et la turbulence des sprays, influençant uniquement leur densité. Cela en fait un paramètre intéressant, car en augmentant le débit en fonction de la pompe utilisée, il devient possible d'accroître la quantité de poudre formulée sur une période donnée. Ces résultats fournissent des informations essentielles pour améliorer le comportement du spray dans le procédé de SFE et ainsi potentiellement améliorer la formulation de nanomatériaux homogènes. Ils mettent également en évidence l'importance de choisir une buse selon le besoin souhaité et de régler, au mieux, les conditions de température d'injection et de pressions (pression ambiante et d'injection). Ces résultats établissent une première base de données dans notre compréhension de la dynamique du spray selon ces différents paramètres. L'analyse par PDPA qui sera menée par la suite utilisera ces résultats comme points de comparaison et d'approfondissement, permettant une compréhension accrue du procédé SFE et contribuant ainsi à l'optimisation de la formulation des matériaux énergétiques.

2.2 Analyses des sprays par PDPA

2.2.1 Propriétés du solvant

Comme dit auparavant, deux paramètres clés sont généralement pris en compte pour définir le niveau de surchauffe et décrire l'ébullition instantanée^[168,221]. Le premier paramètre est R_p (eq 6) qui définit un rapport de pression entre $\{P_{\text{sat}}\}_{T_{\text{inj}}}$ et P_∞ , et le degré de surchauffe (ΔT), (eq 5), qui représente la différence entre T_{inj} et la température de saturation $(T_{\text{sat}})_{P_\infty}$. Le paramètre R_p est généralement préféré car il définit plus particulièrement l'écart existant entre le liquide surchauffé et le liquide à son état d'équilibre^[226].

Dans le processus SFE, plusieurs paramètres physiques du liquide, tels que la tension superficielle (σ), la viscosité dynamique (η) et la densité du liquide (ρ_L) peuvent influencer de manière significative la formation de gouttelettes à la sortie de la buse. Ces données sont utilisées pour déterminer les caractéristiques du spray et sont représentées en fonction de ΔT et de R_p dans la Figure II-14-a et b). Pour rappel, les valeurs de ΔT et R_p en fonction de T_{inj} et P_∞ sont représentées dans la Figure II-2-c). Une augmentation de ΔT ou de R_p entraîne une diminution de σ , η et ρ_L du liquide. Après normalisation de chaque paramètre, nous observons que σ , η et ρ_L diminuent respectivement d'un facteur 5,6, 1,7 et 1,4 lorsque R_p passe de 180 à 2360 (Figure II-14-d). Nous observons que σ est le paramètre le plus influencé par R_p . Ce résultat met en évidence l'importance potentielle de la tension superficielle dans le comportement du liquide dans la buse, et donc du processus d'atomisation lorsque T_{inj} augmente. Ce résultat souligne la

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

compréhension établie que les forces de tension sont la principale force motrice responsable de la nucléation et de la croissance des bulles ainsi que de la désintégration du jet de liquide [162,163,168,227]. Comme P_∞ a un effet négligeable sur les propriétés du liquide, les données ne sont pas représentées ici [228].

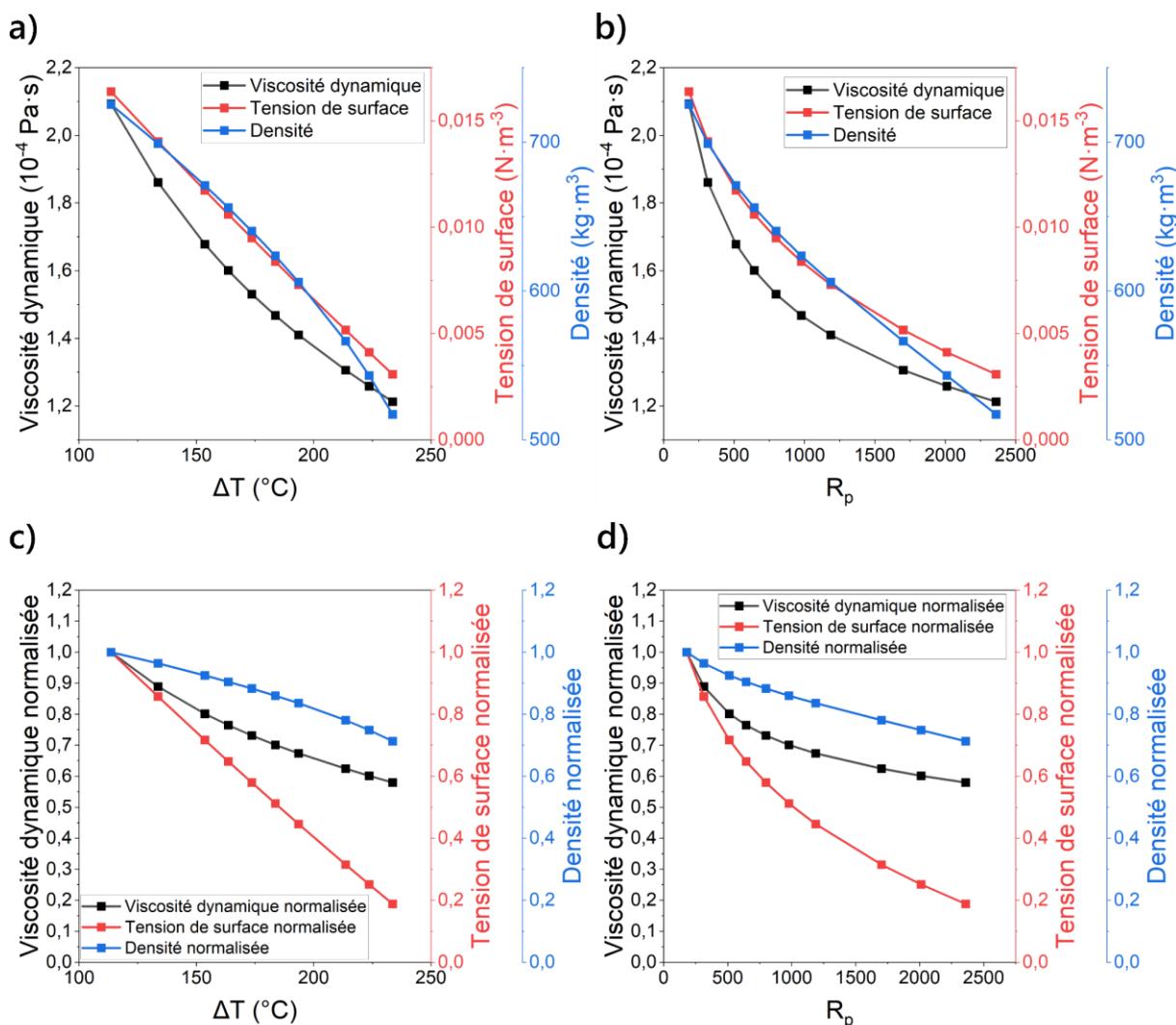


Figure II-14 — a-b) Propriétés physiques (viscosité dynamique ($10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$), tension superficielle ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) et densité ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)) et (c-d) propriétés physiques normalisées de l'acétone en fonction de ΔT ($^{\circ}\text{C}$) et de R_p

2.2.2 Étude de la nature du régime flash

Comme mentionné dans le paragraphe précédent, divers critères quantitatifs ont été développés afin d'interpréter la transition entre la rupture mécanique et l'ébullition complète des sprays (régime thermodynamique). Ces critères définissent trois régimes de pulvérisation – non-flash, flash transitoire et flash complet – en fonction des propriétés thermodynamiques et mécaniques, ainsi que de la surchauffe du jet. Chacun de ces critères a été proposé dans le but de décrire plus précisément les régimes de transition, en particulier pour les liquides tels que l'eau, l'acétone ou les carburants. Dans une première approche, ces critères ont été appliqués à cette étude. Pour calculer chaque paramètre de critères, les propriétés de l'acétone présentées dans la Figure II-14 sont utilisées. La Figure II-15 compare les données expérimentales avec les critères précédents ((eq 6) à (eq 13). Ainsi, pour chaque critère, le système se situe dans le régime flash complet. Bien que certaines de ces équations puissent sous-estimer l'effet thermodynamique ou mécanique, ou bien ne pas décrire suffisamment le couplage entre les effets thermodynamiques et mécaniques, toutes les données expérimentales confirment que le système se trouve dans la zone de flash complet^[229]. Que les transitions de régime soient contrôlées par la croissance des bulles ou le taux de nucléation^[168,230], cela confirme que les gammes de température et de pression utilisées dans cette étude garantissent l'atomisation complète du liquide à la sortie de la buse, comme nous avons pu le voir également à l'aide de l'ombroscopie. Respectivement, pour P_∞ ou T_{inj} constant, une diminution de T_{inj} ou une augmentation de P_∞ tend à atteindre progressivement le régime transitoire en raison de la diminution du niveau de surchauffe. Dans le cas du paramètre χ , le système se rapproche davantage du régime transitoire comparativement aux autres ainsi qu'aux autres combinaisons de températures et de pressions. Il sera intéressant de vérifier expérimentalement si cela se confirme ou non, afin de vérifier définitivement ce modèle. En raison des températures nettement plus élevées et des pressions considérablement plus basses que celles rapportées dans la littérature, ces résultats confirment que la plage de T_{inj} et P_∞ utilisée dans cette étude permet de fonctionner en régime de flash complet.

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

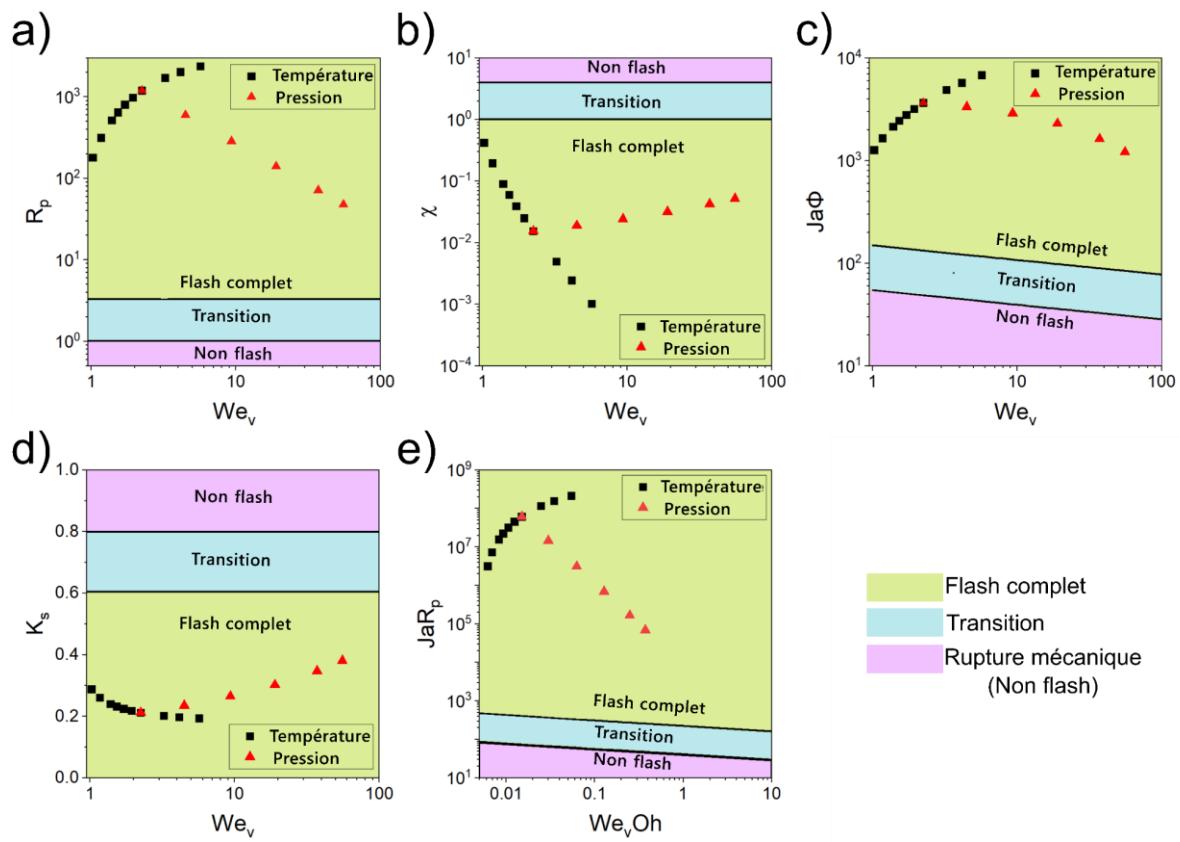


Figure II-15 — Critères de transition pour l'apparition du régime flash intégral selon les équations (eq 6) à (eq 14)

Ces paramètres nous aident ainsi, d'un point de vue théorique, à mieux estimer dans quel régime le spray évolue. Les valeurs des angles de spray mesurés et reportés dans la partie 2.1 ont été tracés en fonction des critères (Figure II-17). P_{inj} n'intervient que dans l'équation du nombre de Weber ((eq 13)) et de façon indirecte, via la vitesse de décharge u_0 . Finalement, le seul paramètre qui dépend de P_{inj} sera $J\alpha\varphi$. Cependant, comme la figure le montre, l'impact de P_{inj} est limité sur l'angle comparativement aux autres paramètres (T_{inj} et P_{∞}). Également, seul P_{∞} semble faire évoluer l'angle de façon linéaire.

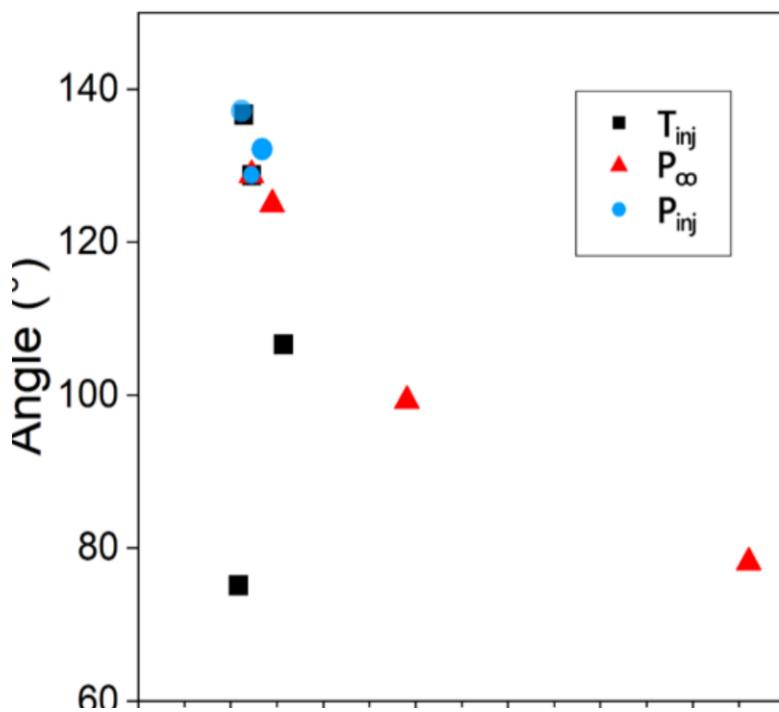


Figure II-16 — Evolution de l'angle de spray en fonction du nombre de Weber

La Figure II-17 montre qu'au cours de la variation de T_{inj} , les valeurs de l'angle du spray suivent une courbe de type « parabolique ouverte vers le bas » indépendamment du critère considéré. A mesure que T_{inj} augmente, l'angle atteint une valeur maximale de 136,7° pour une valeur de R_p de 513, et de 136,7° pour une valeur de JaR_p de 4,52. Seules ces deux valeurs semblent suivre un schéma. Comme observé par ombroscopie dans la partie 2.1.2, l'angle diminue au-delà d'un R_p de 1188 (i.e. $T_{inj} = 160$ °C). Cela est potentiellement dû à l'augmentation de la taille du « cœur liquide » caractéristique de l'évaporation flash. En revanche, nous remarquons que contrairement aux résultats obtenus par Lamanna *et al.* [168], qui supposent que pour des valeurs de R_p supérieures à 60 l'angle du spray est maximal et maintenu constant dans le cas où de l'acétone est utilisée comme liquide, nous observons dans notre cas une augmentation de cet angle puis une diminution. Leur étude étant limitée à une valeur maximale de R_p d'environ 200, il est difficile de comparer nos résultats avec les leurs. En revanche, dans notre étude, il apparaît clairement une augmentation de l'angle du spray pour des valeurs de R_p bien supérieures à 200. Cela dit, nous pouvons tout de même comparer trois points avec Lamanna *et al.* : $R_p = 26$ (75,2°), $R_p = 46$ (78,2°), $R_p = 140$ (99,3°). Comparativement à ces mêmes valeurs de R_p , l'auteur a obtenu les valeurs d'angle de 61, 145 et 160°. Si nous sommes relativement proches de la première valeur d'angle mesurée, nous avons un écart non négligeable avec les autres, pour des valeurs de $R_p > 26$. Ces différences peuvent s'expliquer par la

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

configuration distincte de la buse. Il est également possible qu'une certaine barrière énergétique ait été franchie, ce qui aurait permis un nouvel accroissement de l'angle. En effet, à paramètres thermodynamiques équivalents, la buse MW85 offre un angle de pulvérisation bien plus important (Figure II-5) que celui généré par les deux autres buses (HA et PJ6). Par ailleurs Lamanna *et al.* ont représenté l'angle en fonction de $\log(R_p^2 \Theta^3 \cdot m^{-2})$. L'objectif était de vérifier l'hypothèse qu'une corrélation existe entre l'angle de spray et la nucléation des bulles. Pour cela, les auteurs ont d'abord utilisé le groupe adimensionnel $R_p^2 \Theta^3$ (également représenté en Annexe 10, auquel ils ont ajouté m^{-2} afin de prendre en compte le pré-facteur cinétique, dépendant de m). Nous avons donc représenté la même chose à la Figure II-18.

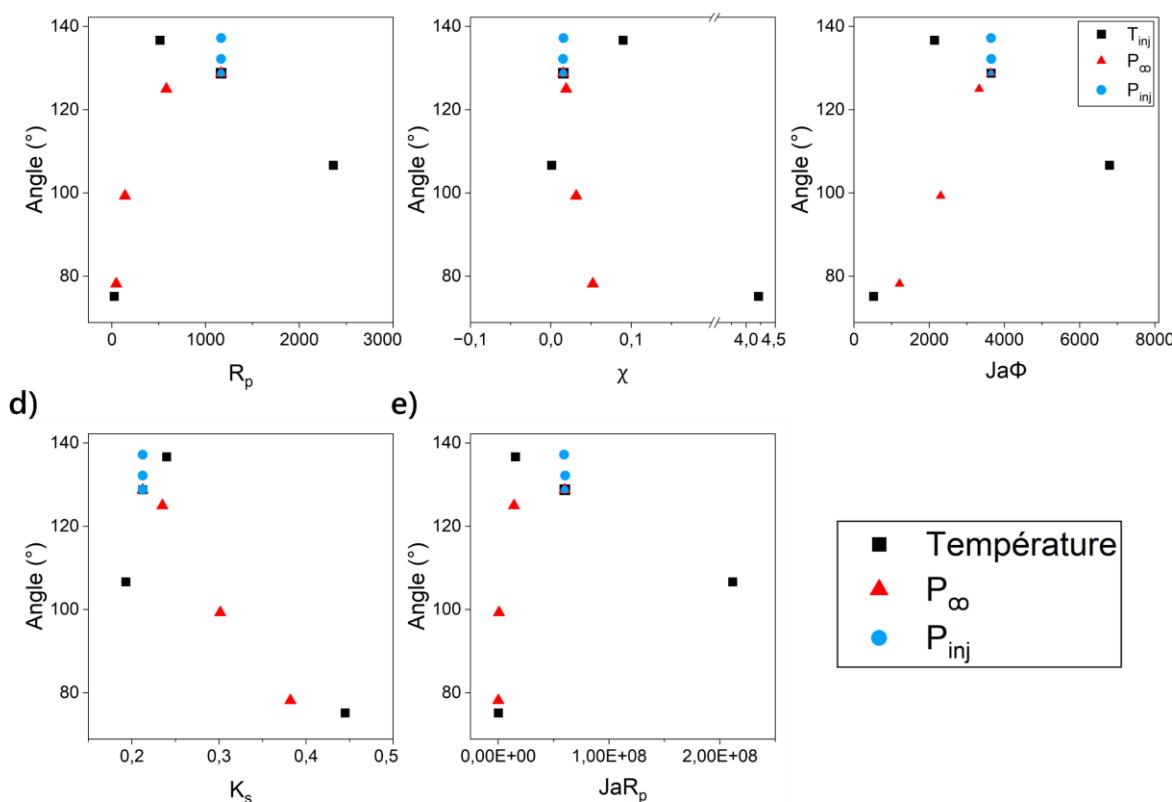


Figure II-17—Evolution de l'angle du spray en fonction des critères de transition selon les équations (eq 8) à (eq 14)

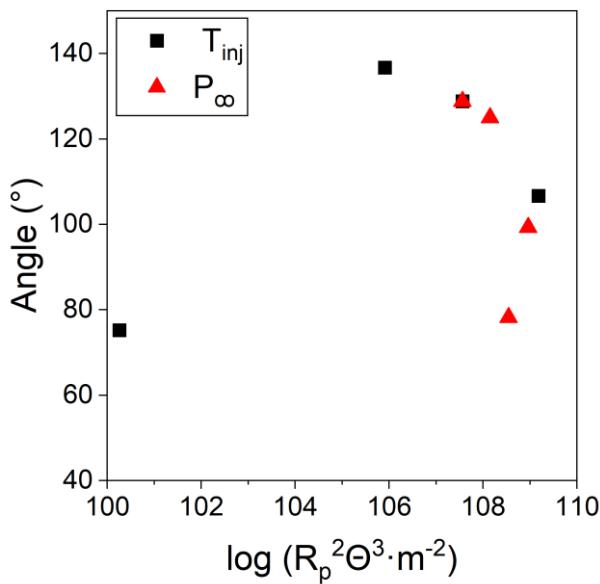


Figure II-18 — Evolution de l'angle de spray en fonction du groupe adimensionnel $\log(R_p^2 \Theta^3 \cdot m^{-2})$

Compte tenu du faible nombre d'expériences réalisées, il sera nécessaire d'effectuer d'autres analyses et de vérifier si nous avons ou non un plateau pour des R_p aux alentours de 200 et de compléter les données avec d'autres T_{inj} comprises entre 120 et 200 °C.

2.2.3 Effet sur la taille des gouttelettes

Le diamètre moyen des gouttelettes, mesuré à l'aide du PDPA dans les plans XZ et YZ pour différentes T_{inj} ou P_∞ , est reporté sur la figure Figure II-19. La taille des gouttelettes est ici représentée par le moment moyen de la surface des gouttelettes ou le diamètre moyen de Sauter (D_{32}), défini comme ci-dessous [231].

$$D_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad (eq\ 31)$$

Le paramètre d_i est le diamètre de chaque gouttelette mesurée. Ce diamètre tient compte du rapport volume/surface. Il représente le diamètre d'une sphère dont le rapport volume/surface est identique à celui de la gouttelette, ce qui signifie que l'énergie de surface totale de la sphère est égale à celle de la gouttelette qu'elle décrit [231]. En augmentant T_{inj} de 80 à 200 °C (soit pour un R_p de 180 à 2360, représenté sur la Figure II-19-a)), nous observons que D_{32} diminue, passant respectivement de $3,84 \pm 0,35$ à $2,21 \pm 0,13$ µm et de $3,71 \pm 0,18$ à $2,16 \pm 0,13$ µm dans les plans XZ et YZ (définis à la Figure II-3-a). En réduisant P_∞ de 300 à 12 mbar (soit une augmentation de R_p de 48 à 1188), le D_{32} diminue également. Il passe respectivement de $3,01 \pm 0,16$ à $2,50 \pm 0,19$ µm et de $3,43 \pm 0,56$ à $2,44 \pm 0,18$ µm dans les plans XZ et YZ (Figure II-19-b)). Une T_{inj} très élevée augmente la fragmentation du jet liquide d'acétone en gouttelettes très fines jusqu'à obtenir un

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

D_{32} moyen de $2,21 \pm 0,13 \mu\text{m}$ à un R_p de 2360 (i.e. $T_{\text{inj}} = 200^\circ\text{C}$ et $P_\infty = 12 \text{ mbar}$). L'augmentation de T_{inj} et la diminution de P_∞ conduisent à la réduction du diamètre des gouttelettes. En outre, lorsque R_p atteint des valeurs élevées, la diminution de D_{32} s'observe à un rythme plus marqué, comme illustré dans la Figure II-19 c-d). Ces résultats suggèrent qu'il existe un diamètre moyen minimum qui ne peut être dépassé lorsque T_{inj} et/ou P_∞ diminuent. Nous observons que lorsque T_{inj} (à $P_{\text{inj}} = 40 \text{ bar}$) augmente vers la température supercritique de l'acétone ($T_c = 235.55^\circ\text{C}$ et $P_c = 47.20 \text{ bar}$)^[232], l'évolution du D_{32} est moins significative. Cette tendance peut être attribuée en particulier à la tension superficielle et, dans une moindre mesure, à la viscosité dynamique et à la densité de l'acétone. Comme l'indique la Figure II-14-b et -d), lorsque la température d'injection augmente, la tension superficielle diminue fortement jusqu'à atteindre plus lentement une valeur proche de zéro vers le point critique. Dans la gamme de T_{inj} et P_∞ utilisée au cours de notre étude, la tension superficielle peut être décrite par un modèle de loi de puissance ($y = ax^b$) avec l'exposant de croissance, $b = -0,21 \pm 0,01$ (Tableau 8).

Tableau 8 — Paramètres d'ajustement du modèle de loi de puissance $y = ax^b$.

	a	b	R^2
σ	$6,24 \times 10^{-4} \pm 0,02 \times 10^{-4}$	$-0,21 \pm 0,01$	0.98
T_{inj}	D_{32} (plan XZ)	12.40 ± 0.79	-0.22 ± 0.01
	D_{32} (plan YZ)	11.51 ± 0.39	-0.21 ± 0.01
P_∞	D_{32} (plan XZ)	3.50 ± 0.23	-0.05 ± 0.01
	D_{32} (plan YZ)	3.41 ± 0.29	-0.05 ± 0.02

De même, D_{32} décrit la même tendance avec une valeur de b égale à $-0,22 \pm 0,01$ et $-0,21 \pm 0,01$, respectivement dans les plans XZ et YZ (Tableau 8 et Figure II-19). Cela suggère que la tension superficielle exerce une grande influence sur le diamètre des gouttelettes générées par la buse. La diminution de la tension superficielle induite par l'élévation de la température du liquide pourrait potentiellement favoriser la formation de noyaux. Cependant, bien que l'augmentation de T_{inj} favorise une fragmentation du jet de liquide en gouttelettes plus petites grâce à l'intensification de la nucléation des bulles de gaz à l'intérieur de la buse, une réduction excessive de la tension superficielle peut s'avérer contre-productive. En effet, des valeurs extrêmement basses de tension superficielle risquent d'inhiber le processus de nucléation^[233]. Une réduction excessive de la tension superficielle lorsque T_{inj} et P_{inj} sont proches du point supercritique de l'acétone peut entraver la nucléation. Cependant, une variation de P_∞ induit une

2. Résultats

différence dans le paramètre b du modèle de loi de puissance. L'exposant de croissance b est en effet plus faible et diffère de ceux décrits précédemment, avec respectivement une valeur respective de $-0,05 \pm 0,01$ et $-0,05 \pm 0,02$ dans les plans XZ et YZ (Tableau 8 et Figure II-19-b)). Ces résultats suggèrent que l'influence de la différence de pression entre P_{inj} et P_∞ utilisée dans cette étude est moins significative, notamment parce que l'effet de P_∞ sur les propriétés de l'acétone peut être négligé par rapport à l'effet de T_{inj} ^[228]. Dans le contexte de notre étude, les forces aérodynamiques sont davantage responsables de la variation de D_{32} en raison du changement de P_∞ . En outre, les valeurs mesurées du D_{32} pour chaque valeur R_p sont très proches les unes des autres, quel que soit le plan étudié. Cela indique un niveau satisfaisant de symétrie dans la génération de gouttelettes de taille homogène au sein du spray, ce qui est prometteur pour la production de particules homogènes. L'augmentation de T_{inj} et/ou la diminution de P_∞ permet de réduire la taille moyenne des gouttelettes. Cette réduction est favorable à la production de particules aussi petites homogènes que possibles, car elle diminue le diamètre maximal théorique que les particules peuvent atteindre lors du procédé d'évaporation.

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

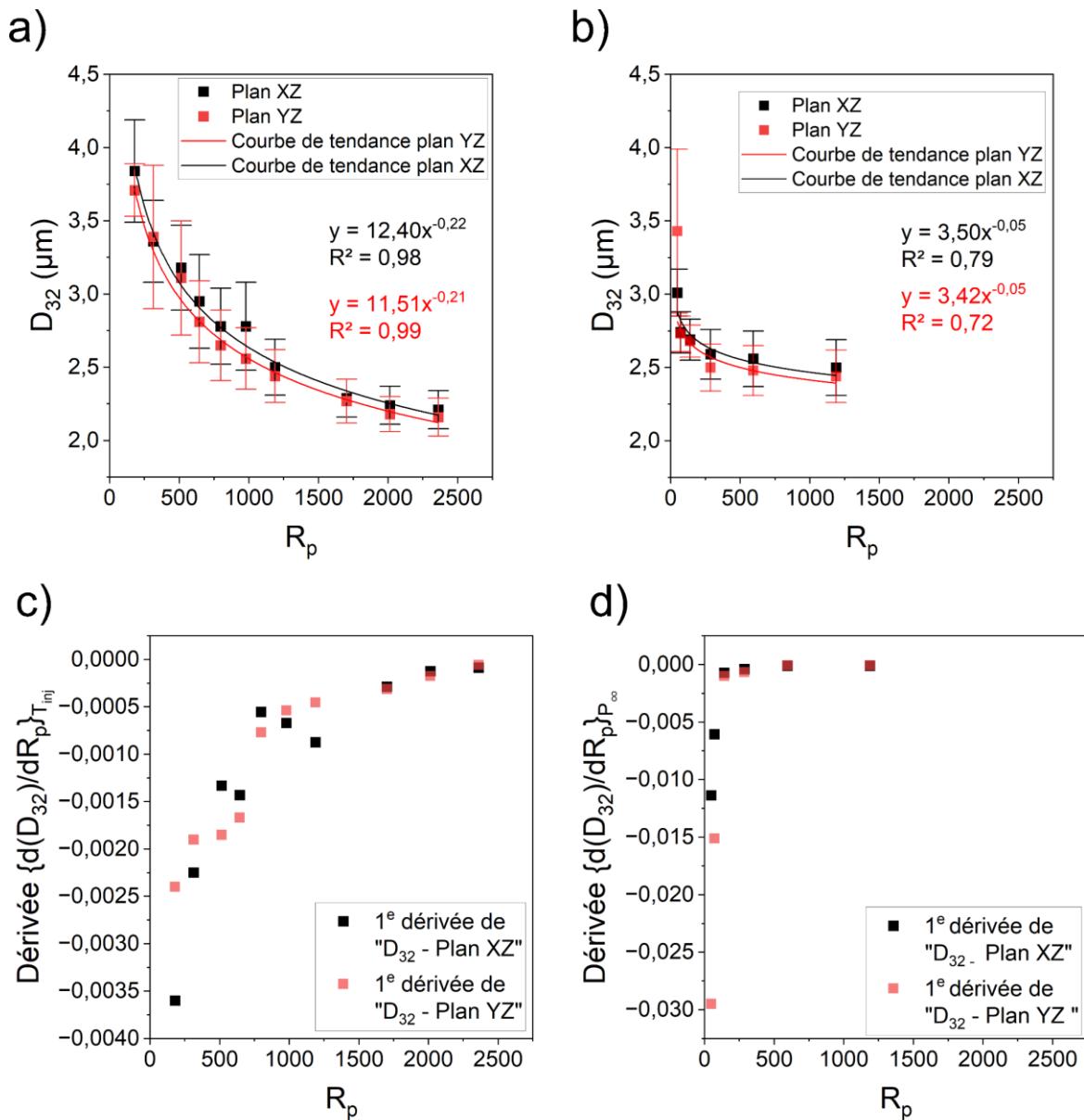


Figure II-19 — Diamètre moyen de Sauter D_{32} en fonction de R_p dans les plans XZ et YZ en faisant varier a) T_{inj} et en maintenant P_∞ à 12 mbar, et b) en faisant varier P_∞ tout en maintenant T_{inj} à 160 °C. c-d) Dérivées premières des D_{32} respectifs de a-b)

Précédemment, il a été montré qu'il existe plusieurs critères permettant d'identifier les limites optimales de rupture entre chaque régime flash. Chacun de ces critères prend en compte différentes hypothèses. Ils sont basés sur la nucléation ou la croissance des bulles, les forces aérodynamiques ou encore la stabilité du jet. Outre la définition des limites de chaque régime de flash, ces critères sont des outils intéressants pour caractériser les changements morphologiques ou géométriques des sprays, tels que l'angle et la surface de fraction du jet, mais également la vitesse des gouttelettes^[168,229,234]. L'angle et la pénétration du jet ont été particulièrement documentés dans la littérature en raison de leur importance de le domaine de l'injection de carburants^[168,234-236]. Cependant, dans le cadre de l'élaboration de nanoparticules

2. Résultats

par un processus d'évaporation flash, un domaine encore peu exploité, il est crucial d'évaluer l'existence d'une relation entre les critères définis les (eq 9) à (eq 14) et le diamètre des gouttelettes, en tenant compte des conditions thermodynamiques considérées. L'objectif est de prédire le comportement des gouttelettes sous l'influence de T_{inj} ou P_∞ pour lesquelles il a été démontré qu'elles influencent le diamètre des gouttelettes. Dans le cas de R_p , χ , $Ja\phi$, K_s et JaR_p , il est possible d'obtenir la même valeur sous l'influence de ces deux paramètres. Il est donc intéressant de savoir si, pour une même valeur d'un critère, il est possible de produire des gouttelettes de même diamètre mais pour une T_{inj} ou P_∞ différente, et donc de valider que ce critère est approprié ou non pour décrire le comportement des gouttelettes dans cette plage de T_{inj} et de P_∞ . Dans la Figure II-20, nous représentons l'évolution de D_{32} en fonction des cinq critères décrits précédemment, et cela pour différentes valeurs de T_{inj} et P_∞ .

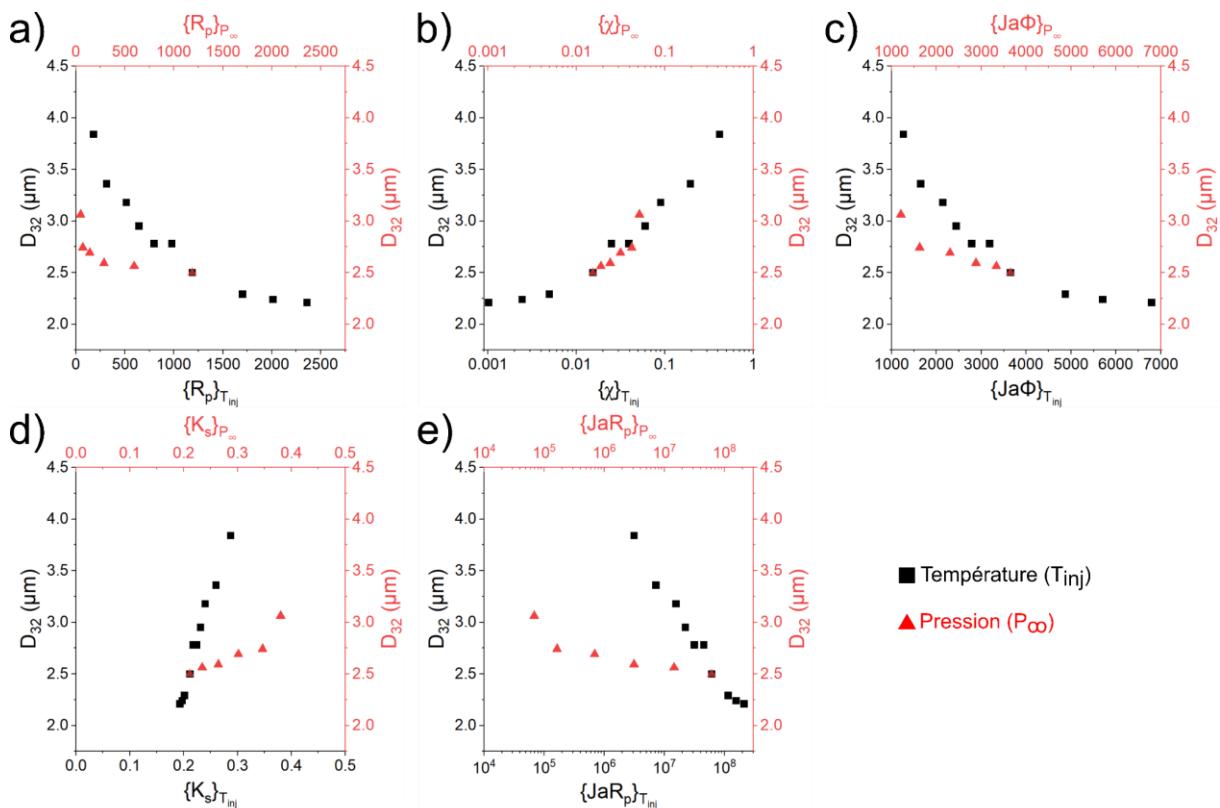


Figure II-20 — D_{32} en fonction de a) R_p , b) χ , c) $Ja\phi$, d) K_s et e) JaR_p , et pour différentes T_{inj} (P_∞ fixée à 12 mbar) et P_∞ (T_{inj} fixée à 160 °C)

Nous observons que même lorsque les valeurs de R_p , $Ja\phi$, K_s et JaR_p sont identiques sous l'influence de T_{inj} ou P_∞ , la valeur de D_{32} est différente (comme le montre la Figure II-20-a) et c-e), respectivement). En revanche, dans le cas de χ (Figure II-20-b), nous observons que D_{32} suit la même courbe lorsque T_{inj} ou P_∞ est modifié. Le paramètre χ repose sur l'hypothèse que le phénomène flash est principalement gouverné par le taux de nucléation des bulles. Selon

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

Lamanna et al. [168], ce paramètre exprime le rapport entre l'énergie requise pour former de nouvelles interfaces liquides et l'énergie disponible par la surchauffe selon (eq 6). Ainsi, dans notre étude, confirmons non seulement cette hypothèse selon laquelle le critère χ est le plus adapté pour décrire le régime flash dans la plage de P_∞ et T_{inj} considérés, mais nous démontrons également que le diamètre des gouttelettes issues de l'atomisation suit cette hypothèse. Leur diamètre semble être principalement contrôlé par la nucléation des bulles dans la buse et, par conséquent, la barrière énergétique à la nucléation. Le régime flash est bien lié au processus de nucléation.

2.2.4 Effet sur la distribution de la taille des gouttelettes

Afin d'analyser plus en détail la formation de gouttelettes dans de telles conditions thermodynamiques et les données expérimentales obtenues par l'analyse PDPA, nous utilisons la fonction de distribution de Rosin-Rammler, qui est exprimée sous la forme d'une distribution cumulative de la fraction volumique [172].

$$F(D) = 1 - \exp\left(-\frac{D}{\bar{D}}\right)^q \quad (\text{eq 32})$$

Le paramètre \bar{D} est la moyenne de la distribution, D est la taille et q est un indicateur de la largeur de la distribution. Cette fonction de distribution de taille convient pour caractériser la distribution de taille des gouttelettes dans un spray et est basée sur une méthode empirique [172,237–239]. \bar{D} est le diamètre en dessous duquel 63,2% des gouttelettes sont plus petites [237,240]. La constante q décrit l'uniformité de la taille des gouttelettes et est donc appelée constante d'uniformité [172,240]. Une valeur de q plus grande suggère que les gouttelettes dans le spray ont une distribution en taille plus fine. La courbe de fréquence cumulative du diamètre des gouttelettes et les valeurs de \bar{D} et de q sont présentées dans la Figure II-21.

2. Résultats

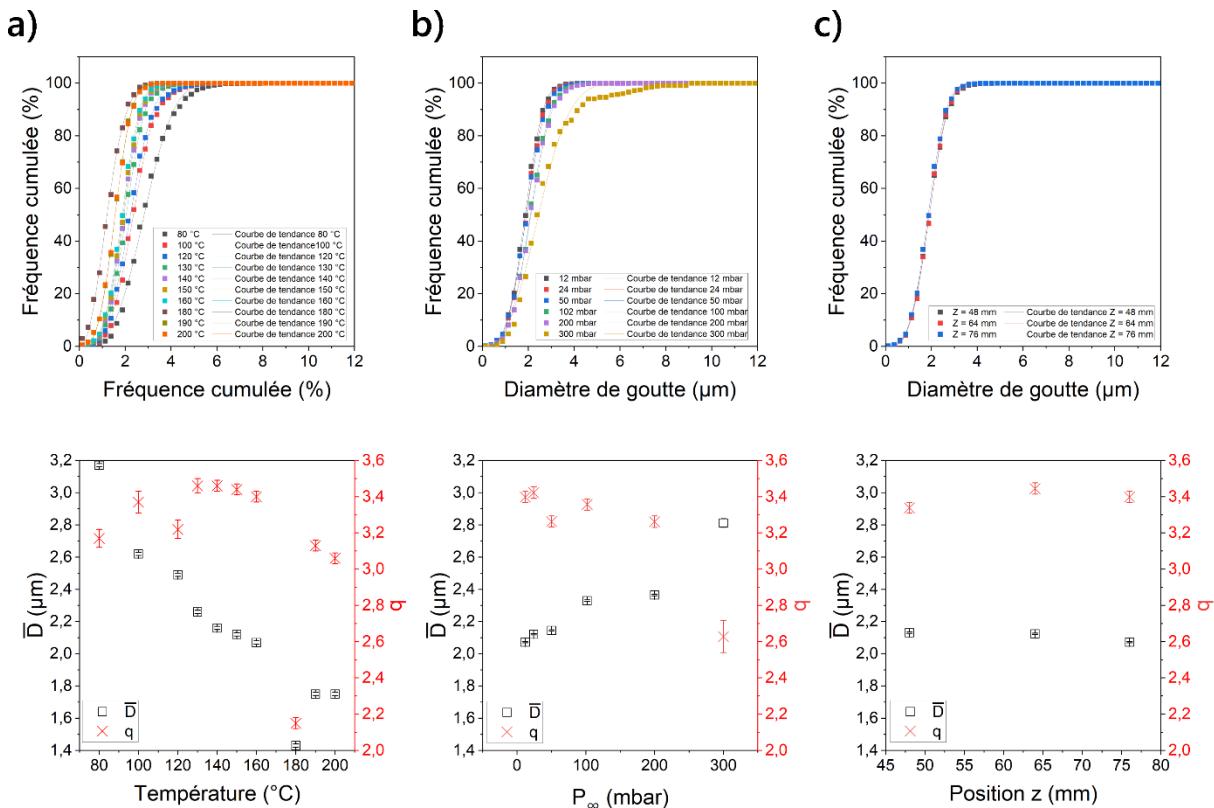


Figure II-21 — Courbe de fréquence cumulée du diamètre des gouttelettes (D_{32}) et les valeurs associées \bar{D} et q de l'équation de Rosin-Rammler ((eq 32)) en fonction de : a) T_{inj} à une P_{∞} fixe (12 mbar), b) P_{∞} à une T_{inj} fixe (160 °C) et c) position z ($T_{inj} = 160$ °C et $P_{\infty} = 12$ mbar)

Nous observons que les profils de distribution du diamètre des gouttelettes suivent le modèle de Rosin-Rammler pour chaque paramètres T_{inj} , P_{∞} et z . Il est intéressant de noter que \bar{D} diminue lorsque T_{inj} augmente ou que P_{∞} diminue, ce qui est en bon accord avec les observations précédentes. Les valeurs de la constante q se situent entre 3,0 et 3,6, valeurs typiques trouvées pour les pulvérisateurs à jet hélicoïdal sous pression dans les applications de pulvérisation [237,241]. Cependant, nous remarquons de manière surprenante que la constante q augmente à mesure que T_{inj} augmente et atteint une valeur maximale de $3,46 \pm 0,03$ à 140 °C, puis diminue à nouveau au-delà de cette température (Figure II-21-a)). En revanche, lorsque P_{∞} diminue, q augmente (Figure II-21-b)). Aucun changement significatif n'est observé sur q et \bar{D} lorsque la position axiale de Z est modifiée sur une distance aussi courte (Figure II-21-c)). Une température d'injection de 160 °C n'a qu'un effet modeste sur la distribution des tailles, alors qu'elle produit une réduction prononcée de la taille moyenne des particules. Comme démontré précédemment, le diamètre des gouttelettes semble être principalement gouverné par la nucléation des bulles. Ainsi, nous avons représenté le groupe sans dimension $\log(R_p^2 \Theta^3)$ [168], ainsi que le taux de nucléation J (eq 33) en fonction de R_p sur la Figure II-22.

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

$$J \propto \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T_{inj}}\right) \quad (eq\ 33)$$

On a les paramètres m correspondant à la masse moléculaire et ΔG^* la barrière d'énergie libre (énergie nécessaire pour former un noyau de rayon critique (sommet de la barrière de nucléation)) pour une nucléation homogène [233,242,243]. Le paramètre $\log(R_p^2 \Theta^3)$ est obtenu en linéarisant la dépendance de la barrière énergétique à la nucléation sur le terme $(\ln R_p)^{-2}$ et a été utilisé par Lamanna *et al.* pour démontrer la corrélation directe entre la population de bulles de gaz dans la buse et l'angle de pulvérisation à la sortie de la buse [168]. Ce paramètre met également en évidence la concurrence entre deux paramètres R_p et Θ . Dans la Figure II-22-a), le paramètre $\log(R_p^2 \Theta^3)$ décrit une courbe unimodale lorsque T_{inj} est modifiée. Lorsque R_p augmente jusqu'à 978 (i.e. $T_{inj} = 150^\circ\text{C}$), ce paramètre atteint une valeur maximale de 6,88. Des valeurs plus élevées de R_p entraînent une diminution de ce paramètre. Dans la plage de pression considérée de 12 à 300 mbar (i.e. R_p de 48 à 1188), l'augmentation de la contre-pression entraîne une diminution du paramètre non dimensionnel $\log(R_p^2 \Theta^3)$ de 6,9 à 4,1 respectivement. De plus, l'analyse du taux de nucléation (Figure II-22-b) montre la même tendance. En faisant varier T_{inj} (avec une P_∞ constante de 12 mbar), le taux de nucléation le plus élevé est observé pour une valeur de R_p de 513 (i.e. $T_{inj} = 120^\circ\text{C}$). En revanche, l'augmentation de P_∞ (pour une T_{inj} de 160 °C) de 12 à 300 mbar entraîne une diminution du taux de nucléation. Ces résultats indiquent que l'augmentation de R_p favorise une réduction de la largeur de la distribution de la taille des gouttelettes (Figure II-21), jusqu'à une valeur seuil autour de laquelle le taux de nucléation est le plus élevé. Cependant, dans le cas où nous varions T_{inj} , nous remarquons une différence de la valeur du point d'inflexion de la courbe selon si nous représentons J ou $\log(R_p^2 \Theta^3)$. Dans le cas de l'évolution de $\log(R_p^2 \Theta^3)$, le changement de direction de la courbe se produit à une T_{inj} de 150 °C, valeur très proche de celle observé pour \bar{D} . En revanche, pour l'évolution de J , le changement de direction se produit à une T_{inj} à 120 °C, une valeur nettement inférieure. Cela démontre que le paramètre $\log(R_p^2 \Theta^3)$ décrit davantage la corrélation existante entre le diamètre des gouttelettes et la nucléation. Ainsi, l'obtention d'un R_p extrêmement élevé par l'augmentation de T_{inj} ne semble pas

garantir automatiquement une meilleure uniformité de la taille des gouttelettes et un taux de nucléation plus élevé.

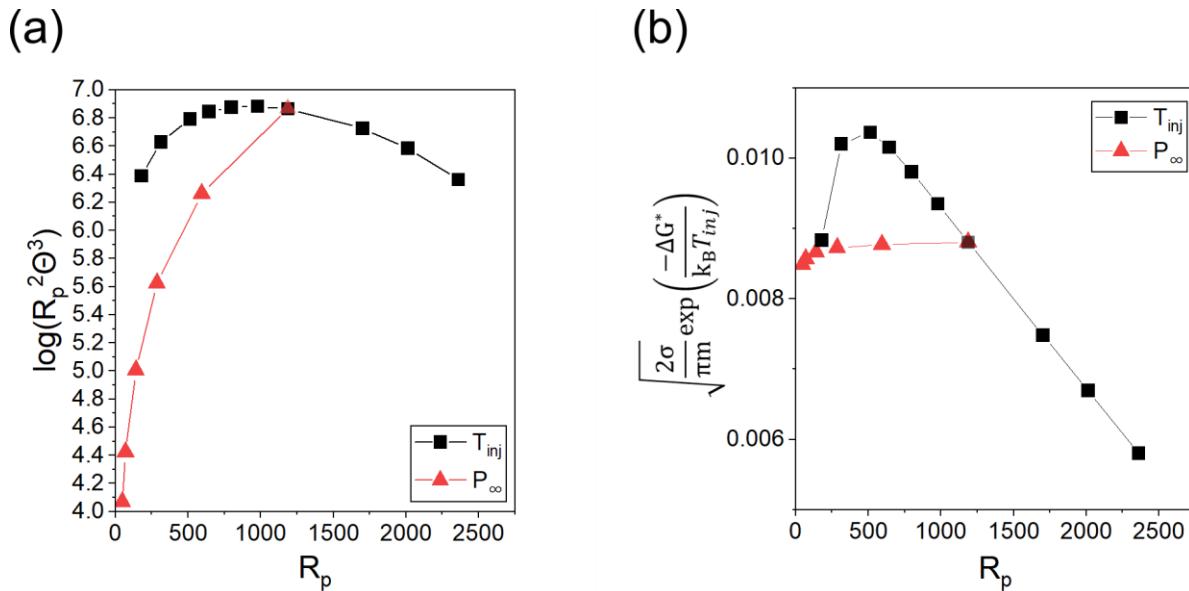


Figure II-22 — a) Evolution du groupe adimensionnel $\log(R_p^2 \Theta^3)$ et b) du taux de nucléation en fonction de R_p pour différentes T_{inj} ($P_\infty = 12$ mbar) ou pour différentes P_∞ ($T_{inj} = 160$ °C)

Pour résumer, lorsque la température d'injection varie, le taux de nucléation est principalement influencé par deux facteurs concurrents : la température du liquide et la tension superficielle. Lorsque la température d'injection augmente, le niveau de surchauffe augmente et la nucléation est améliorée en raison d'une diminution de la tension superficielle du liquide (Figure II-14). Cependant, une tension superficielle plus faible peut inhiber la nucléation, ce qui se reflète directement dans le diamètre des gouttelettes, où une valeur limite de diamètre est observée lorsque la température d'injection s'approche du point supercritique du liquide, comme cela a été observé précédemment (Figure II-19).

2.2.5 Effet sur le nombre de gouttelettes

Dans la Figure II-23, il est observé que le nombre de gouttelettes considérées comme valides sur une période de 30 s et dans l'ensemble de la zone d'analyse augmentent significativement. Ce nombre passe de $0,9 \times 10^6$ à $5,9 \times 10^6$ lorsque P_∞ passe de 12 (i.e. $R_p = 48$) à 300 mbar (i.e. $R_p = 1188$). Cependant, le nombre de gouttelettes diminue lorsque T_{inj} augmente de 80 (i.e. $R_p = 180$) à 200 °C (i.e. $R_p = 2360$), passant de $6,4 \times 10^6$ à $2,1 \times 10^6$. En outre, nous observons une diminution rapide du nombre de gouttelettes à partir d'une T_{inj} de 150 °C (i.e. $R_p = 978$). L'augmentation de la T_{inj} au-dessus de 150 °C et l'augmentation de P_∞ pourraient réduire le nombre de gouttes dans la zone d'analyse considérée. Une explication potentielle,

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

comme démontré précédemment, est que la nucléation devient moins importante au-delà d'une T_{inj} spécifique, en particulier à partir de 150 °C (comme illustré dans la Figure II-22). Par conséquent, il est difficile de créer de nouveaux nuclei de bulles de gaz stables et d'encourager la fragmentation du liquide en un plus grand nombre de gouttelettes dans ces conditions. Par conséquent, la formation de gouttelettes supplémentaires est entravée à des températures très élevées. Il est important de noter que l'augmentation de la température d'injection tout en maintenant la pression d'injection constante peut également augmenter de manière significative la probabilité de formation d'une phase vapeur à la sortie de la buse. Une analyse plus approfondie est donc nécessaire pour confirmer cette corrélation. A l'inverse, la diminution de la contre-pression dans la chambre peut favoriser la formation d'un plus grand nombre de nuclei à l'intérieur de la buse, et favoriser l'atomisation du jet de liquide à la sortie de la buse.

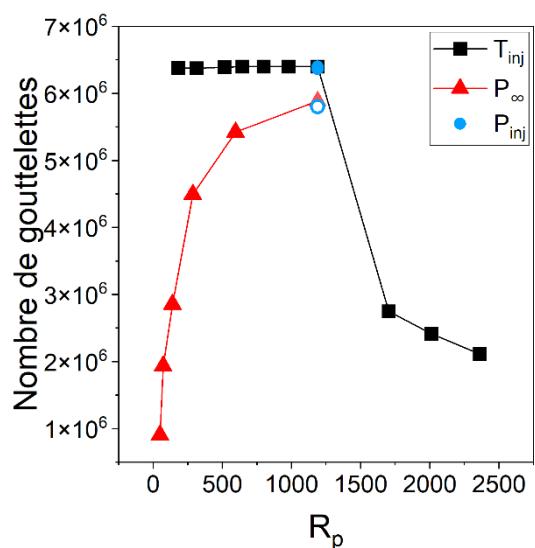


Figure II-23 — Somme des gouttelettes individuelles comptées dans le plan XZ en faisant varier T_{inj} , P_{∞} ou P_{inj} . Les conditions de températures, pression d'injection et pressions ambiantes fixes sont à 160 °C, 40 bar et 12 mbar

La Figure II-23 met en évidence que l'influence P_{inj} sur le nombre total de gouttelettes est relativement faible. En effet, seule une valeur de $P_{inj} = 60$ bar entraîne une diminution notable de ce nombre, qui passe d'environ 6×10^6 au lieu de $6,4 \times 10^6$. Il est donc difficile de tirer une conclusion claire ou de discerner une tendance spécifique à partir de ces observations. Cette observation est également corroborée par la Figure II-24. Les paramètres tels que la concentration, la vitesse, les tailles des gouttelettes et leurs directions ne présentent pas de variations significatives en fonction de la pression d'injection.

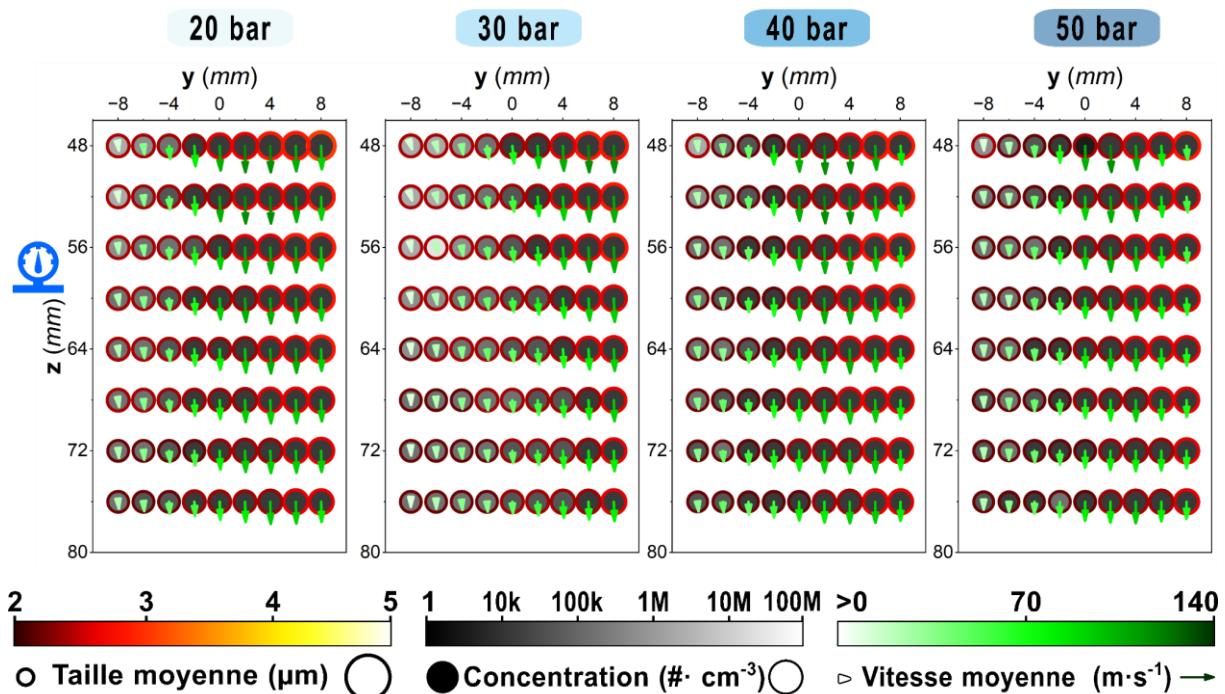


Figure II-24 — Évolution des diamètres moyens, des vitesses et des concentrations des gouttelettes à différentes positions axiales (z) et radiales (y) pour différentes P_{inj} . La taille des gouttelettes est indiquée à l'aide d'un code couleur (noir/rouge à jaune/blanc) et la taille du cercle de couleur est proportionnelle à la taille de la bulle. La concentration est indiquée par l'intensité de la couleur (noir à blanc pour 0 à 10^8 particules· cm^{-3}). La vitesse est également représentée par un code couleur (du blanc au vert) et une longueur de vecteur proportionnelle à la vitesse des gouttelettes, en tenant compte de la direction et de l'orientation des gouttelettes

Cependant, il a été démontré que la concentration moyenne des gouttelettes diminue à mesure que T_{inj} augmente ou P_∞ augmente (Figure II-25). Cette diminution est observée pour chaque position axiale et radiale, ce qui confirme une homogénéité relativement bonne dans ce domaine d'analyse. Par exemple, nous obtenons une baisse significative de la concentration, avec des valeurs supérieure à 10^6 particules· cm^{-3} à 80 °C (i.e. $R_p = 180$) et des valeurs inférieures à 10^4 à 200 °C (i.e. $R_p = 2360$). La modification de T_{inj} entraîne une différence notable de la concentration en gouttelettes dans l'axe vertical. Lorsque P_∞ diminue, un schéma similaire apparaît, bien que ce soit moins remarquable pour des pressions égales ou supérieures à 100 mbar. De plus, nous observons des différences importantes dans la direction radiale. En effet, pour chacune des T_{inj} données, à la position radiale $y = -8$ mm, la concentration en gouttelettes est plus élevée qu'à la position radiale $y = 8$ mm, ce qui démontre une asymétrie partielle dans le spray en ce qui concerne la concentration de gouttelettes. La même tendance est également observée pour les variations de P_∞ ainsi que pour les positions les plus éloignées du centre du spray ($y = \pm 8$ mm). Cette asymétrie peut s'expliquer par la forte turbulence induite par l'atomisation du liquide à partir de la buse. Cependant, à partir de P_∞ de 100 mbar, en plus de l'asymétrie, le schéma de concentration des gouttelettes est inversé (concentration plus élevée

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

de gouttelettes pour $y = +8$ mm), ce qui montre que P_∞ peut induire des effets importants sur le comportement du spray en raison de la présence de forces aérodynamiques plus importantes à des P_∞ plus élevés, comme illustré sur les images d'ombroscopie (Figure II-9). Nous observons que les régions à faible concentration de gouttelettes sont associées à des gouttelettes de plus grand diamètre. Cela reste cohérent puisqu'avec un diamètre plus petit, davantage de gouttelettes peuvent coexister dans un espace plus restreint. Ces petites gouttelettes sont susceptibles d'être davantage soumises aux forces aérodynamiques et à la phase vapeur, ce qui est également confirmé par leur direction de déplacement plus aléatoire couplée à des vitesses bien plus faibles.

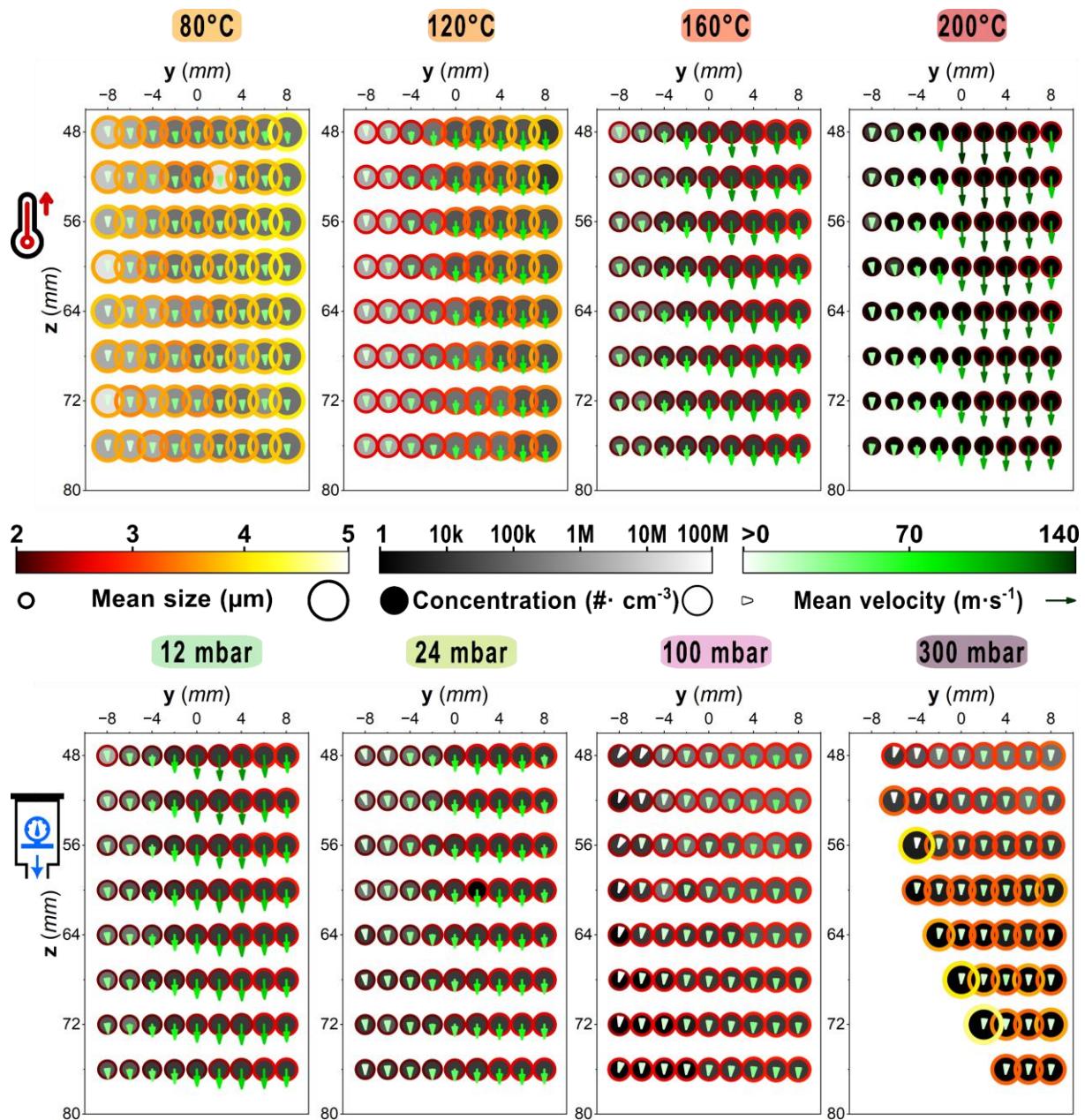


Figure II-25 — Évolution des diamètres moyens, des vitesses et des concentrations des gouttelettes à différentes positions axiales (z) et radiales (y) pour différentes T_{inj} et P_∞ . La taille des gouttelettes est indiquée à l'aide d'un code couleur (noir/rouge à jaune/blanc) et la taille du cercle de couleur est proportionnelle à la taille de la bulle. La concentration est indiquée par l'intensité de la couleur (noir à blanc pour 0 à 10^8 particules·cm⁻³). La vitesse est également représentée par un code couleur (du blanc au vert) et une longueur de vecteur proportionnelle à la vitesse des gouttelettes, en tenant compte de la direction et de l'orientation des gouttelettes

En résumé, une température d'injection d'environ 150-160 °C semble être un équilibre optimal. Cette température génère une grande quantité de gouttelettes d'acétone suffisamment fines et avec une distribution de taille aussi étroite que possible. Ces caractéristiques nous offrent la possibilité de produire des particules homogènes et petites en taille.

2.2.6 Effet sur la nucléation Corrélation avec la bulle de gaz

Nous approfondissons l'étude de l'effet de T_{inj} et de la pression ambiante P_∞ sur l'atomisation flash, en nous concentrant particulièrement sur le processus de nucléation des bulles de gaz à l'intérieur de la buse, en analysant leur rayon. Pour cela, nous estimons l'évolution du rayon des bulles de gaz et le taux de croissance en utilisant le modèle de Rayleigh-Plesset (R-P) de l' (eq 24) et les équations de Miyatake des (eq 25) à (eq 30) [197,244].

Les résultats sont présentés dans la Figure II-26. Comme observé, dans les deux modèles, le rayon de la bulle augmente avec T_{inj} . Par exemple, après 1 μs , l'équation R-P indique un rayon de bulle de 14 μm à 80 °C et de 60 μm à 200 °C. L'équation de Miyatake nous donne un rayon de bulle de 13 μm et de 60 μm respectivement. Cependant, malgré une augmentation de P_∞ de 12 à 300 mbar à une T_{inj} fixe de 160 °C, nous notons que le rayon de la bulle reste largement inchangé pendant l'intervalle de temps considéré. En outre, R_c , défini comme le rayon critique de la bulle où les noyaux d'une taille supérieure à R_c peuvent exister et croître, dépend également de T_{inj} et de P_∞ ((eq 22)). Comme le montre la Figure II-27, l'augmentation de T_{inj} de 80 à 200 °C entraîne diminution significative de la valeur de R_c , qui passe de 152,7 à 2,2 nm. En revanche, l'augmentation de P_∞ de 12 à 300 mbar n'entraîne qu'une variation très faible de R_c , celui-ci passant respectivement de 10,5 à 10,3 nm. Le rayon de la bulle de gaz à l'intérieur de la buse présente donc un schéma similaire à celui observé pour la taille des gouttelettes. Nous montrons que T_{inj} exerce une influence plus importante sur le rayon de la bulle que P_∞ . L'effet négligeable de P_∞ sur R_c et de la croissance de la bulle qui en résulte corroborent donc la faible influence de P_∞ sur le diamètre des gouttelettes (D_{32}). La tendance distincte observée pour D_{32} , R_c et la croissance des bulles, sous l'influence de T_{inj} ou P_∞ , peut s'expliquer par l'impact limité de P_∞ sur les propriétés du liquide à la sortie de la buse et par le temps de séjour réduit du liquide dans cette zone. En revanche, l'augmentation de T_{inj} , entraîne une diminution significative de la tension superficielle et de la viscosité. En comparant les modèles R-P et Miyatake (Figure II-26-a, Figure II-26-b) et Annexe 8), un délai est observé entre la formation des noyaux et la phase initiale de croissance rapide de la bulle de gaz lorsqu'on utilise l'équation de Miyatake. La durée de cette période diminue de manière significative à mesure que T_{inj} augmente. De 80 à 200 °C, cette période est divisée par un facteur 100. Nous déterminons approximativement et respectivement une période de 5×10^{-2} et $2 \times 10^{-4} \mu s$. En augmentant T_{inj} , le temps nécessaire pour initier la croissance de la bulle de gaz est réduit et il devient plus facile de former une bulle de gaz plus grande à l'intérieur de la buse sur une même période (Figure II-26 et Figure II-27). Ainsi, l'élévation de T_{inj} conduit à des rayons critiques plus petits pour les bulles de gaz, qui connaissent ensuite une croissance accélérée. Cette séquence d'événements favorise l'explosion de ces bulles à

2. Résultats

l'intérieur de la buse. Par conséquent, si le R_p devient trop élevé en raison d'une T_{inj} élevée, cela signifie que le liquide a plus de chances de se vaporiser à l'intérieur de la buse. Cela peut entraîner des modifications des conditions limites liquide-vapeur à la sortie de la buse, ce qui pourrait avoir un impact sur les mécanismes primaires responsables de la rupture du fluide^[226]. Cela pourrait expliquer la morphologie particulière du spray à 200 °C comme observé sur la Figure II-7 obtenue par la méthode d'ombroscopie. Cela facilite l'atomisation du jet de liquide en gouttelettes de plus petites taille, comme l'illustre la Figure II-19 et comme discuté précédemment dans la section 2.2.3. En résumé, à une T_{inj} élevée et au cours des phases initiales de croissance, il est observé que les noyaux des bulles de gaz préexistants, dont la taille diminue avec l'augmentation de T_{inj} , subissent une croissance rapide. Parallèlement, de nouveaux noyaux se forment en continu via des mécanismes de nucléation hétérogène ou homogène^[245]. L'élévation de T_{inj} a donc un effet plus prononcé sur la croissance des bulles en favorisant un taux d'expansion plus rapide de celles-ci, comparativement à l'effet généré par la diminution de P_∞ dans la gamme de pression étudiée. Cela s'explique principalement par la réduction de la tension superficielle et, dans une moindre mesure, par la diminution de la viscosité et de la densité (Figure II-14). Tous ces facteurs contribuent collectivement à augmenter la probabilité de générer une fréquence plus élevée d'explosions dans la buse, ce qui entraîne la formation de gouttelettes plus petites en taille. Le diamètre des gouttelettes est donc principalement déterminé par le début de la nucléation dans la buse.

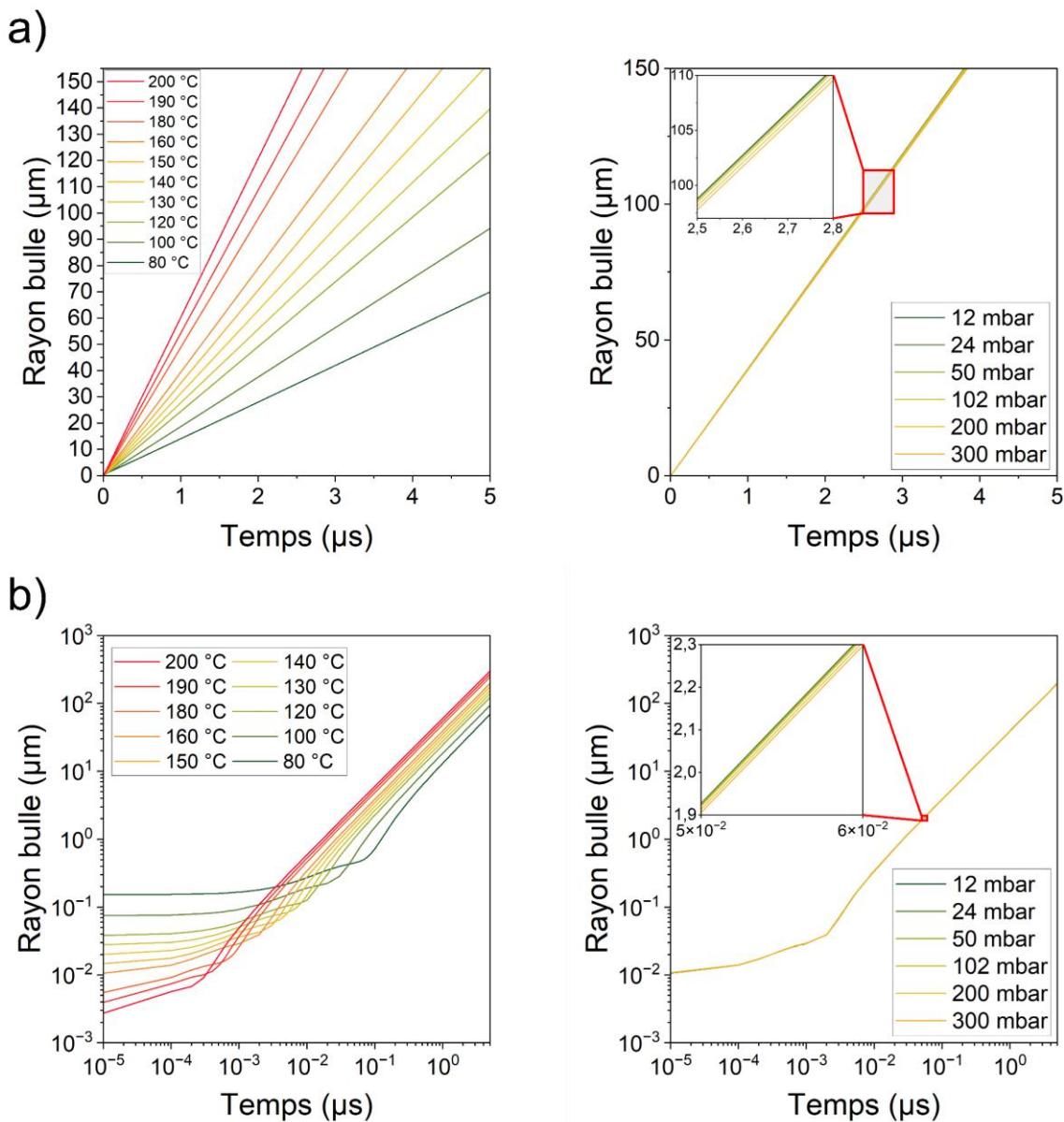


Figure II-26 — Effet de T_{inj} (P_∞ fixé à 12 mbar) et P_∞ (T_{inj} fixé à 160 °C) sur la croissance des bulles selon a) l'équation de Rayleigh-Plesset et b) l'équation de Miyatake. Le rectangle rouge représente un temps de retard entre la formation des noyaux et la croissance initiale dans la plage de T_{inj} comprise entre 80 et 200 °C

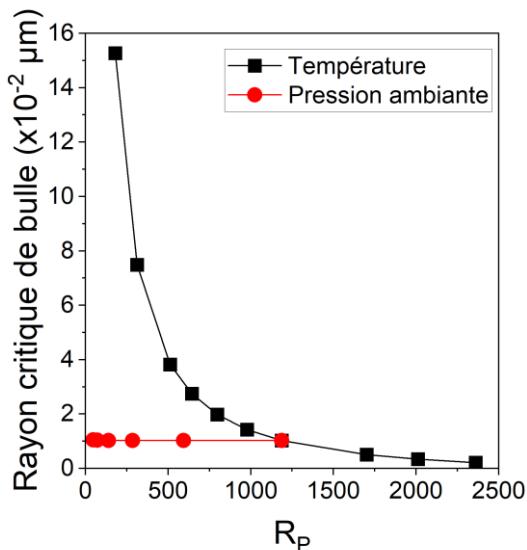


Figure II-27—Évolution du rayon de la bulle en fonction de R_p en faisant varier T_{inj} ($P_\infty = 12 \text{ mbar}$) ou P_∞ ($T_{inj} = 160^\circ\text{C}$).

2.2.7 Effet sur la vitesse des gouttelettes

La vitesse des gouttelettes est également essentielle dans le processus d'évaporation flash. La Figure II-28-a) met en évidence la distribution de fréquence des gouttelettes en fonction de leur vitesse verticale (U) et de leur diamètre pour différentes distances verticales par rapport à la buse et différentes T_{inj} . Nous observons que la vitesse U augmente avec T_{inj} indépendamment de la position verticale considérée. Par exemple, à $z = 48 \text{ mm}$, une vitesse moyenne U de $36,0 \pm 8,7$ et $86,9 \pm 41,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ est mesurée respectivement à 80 (i.e. $R_p = 180$) et 200°C (i.e. $R_p = 2360$). A $z = 72 \text{ mm}$, nous mesurons respectivement une vitesse moyenne U de $31,3 \pm 7,4$ et $77,5 \pm 32,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à 80 et 200°C . De plus, cette tendance est également observée dans la Figure II-29-a). L'évolution de la vitesse moyenne en fonction de T_{inj} sur la Figure II-29-a) montre une relation linéaire positive. La vitesse augmente avec la T_{inj} car une valeur de T_{inj} plus élevée accélère l'évaporation du liquide. Cela se produit lorsque le liquide absorbe la chaleur latente de vaporisation, augmentant ainsi son énergie interne. Comme le liquide ne peut rester dans son état actuel, il est instantanément vaporisé en produisant de la vapeur où l'énergie interne est transformée en énergie cinétique^[176], augmentant ainsi la vitesse des gouttelettes.

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

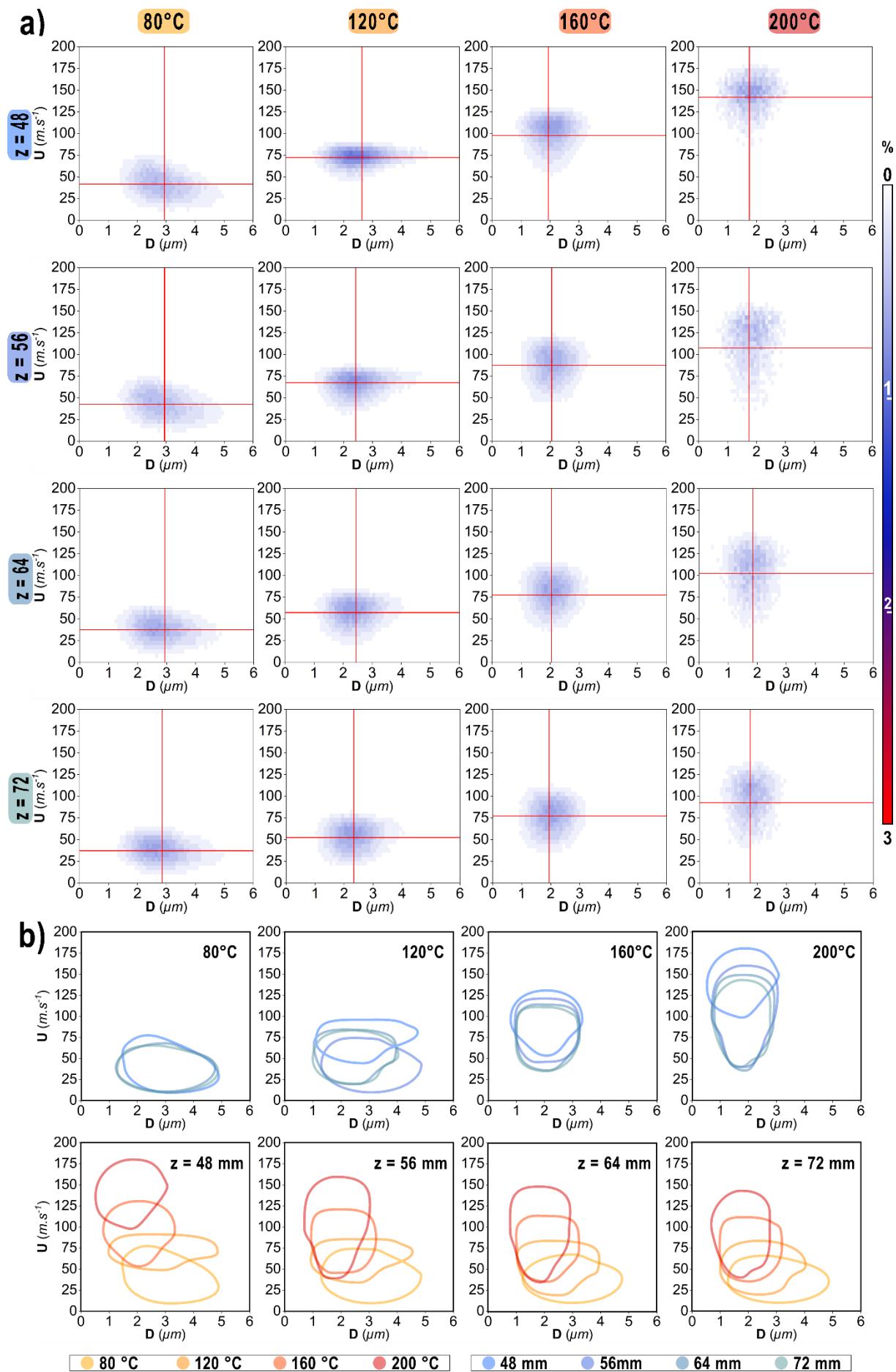


Figure II-28 — a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), pour des hauteurs de mesure allant de 48 à 72 mm avec des incrément de 8 mm et pour différentes températures d'injection (T_{inj} de 80 °C (i.e. $R_p = 180$) à 200 °C (i.e. $R_p = 2360$) et pour différentes contre-pressions (P_∞ de 12 (i.e. $R_p = 1188$) à 300 mbar (i.e. $R_p = 47$). Les réticules indiquent la position des valeurs moyennes de U et D . b) Superposition des formes de distribution en fonction de T_{inj} ou z

La distribution des vitesses est également influencée par la position z et T_{inj} (Figure II-28). Elle change de manière significative avec T_{inj} (Figure II-28 et Tableau 9). Il est important de noter que même si la distribution change en termes de forme et de valeur, les valeurs moyennes du diamètre et de la vitesse verticale restent centrées sur cette forme, comme l'indique le réticule rouge sur les graphiques de la Figure II-28-a). Pour chaque position de l'axe z analysée, nous observons un élargissement de la largeur de la distribution de la vitesse lorsque T_{inj} augmente. Par exemple, à $z = 72$ mm, nous obtenons respectivement une largeur de distribution de vitesse de 50 et 95 $m \cdot s^{-1}$ à 80 et 200 °C. Cette tendance est également confirmée dans la Figure II-29-a) où l'augmentation de la vitesse s'accompagne d'une augmentation significative de l'écart-type. Par exemple, la vitesse moyenne est respectivement de $32,8 \pm 7,6$ et $80,6 \pm 35,7$ $m \cdot s^{-1}$ à 80 (i.e. $R_p = 180$) et 200 °C (i.e. $R_p = 2360$). La combinaison d'une T_{inj} élevée et d'une P_∞ faible induit la formation d'une phase liquide instable, ce qui favorise une vaporisation rapide à l'orifice de la buse et entraîne la génération d'un fluide diphasique. Cette vaporisation rapide pourrait favoriser le développement de fortes turbulences dans la buse, comme l'ont montré Wang et al. [246]. Dans le cas de cette étude, cela pourrait conduire à une forte dispersion de la vitesse des gouttelettes en raison de la présence de forces motrices importantes telles que les forces mécaniques et thermodynamiques. L'apparition de ce phénomène est défavorable à la cristallisation des nanoparticules, car une large distribution des vitesses verticales des gouttelettes peut entraîner une grande variabilité des diamètres des nanoparticules en raison des différences significatives dans les temps d'évaporation des gouttelettes. En outre, à mesure que T_{inj} augmente, le profil de distribution passe d'une orientation horizontale à une orientation verticale (Figure II-28-b). Cela confirme qu'une T_{inj} élevée contribue à la réduction de la distribution des tailles, comme observé précédemment (Figure II-19). Cette inversion est observée à une température d'environ 160 °C et assure un bon équilibre entre la faible largeur des tailles et la distribution des vitesses pour la production de nanoparticules. Cela confirme une fois de plus que cette valeur de T_{inj} est une température clé où nous observons un changement majeur dans la pulvérisation. Il a été observé qu'à faible surchauffe, la pulvérisation principalement dominée par les effets mécaniques, tandis qu'à forte surchauffe, elle est davantage influencée par une combinaison des effets thermodynamiques et mécaniques [229]. Cela confirme les observations faites sur les Figure II-7 et Figure II-8 à partir des mesures par ombroscopie. À 25 °C, le spray est principalement régi par des effets mécaniques (faible angle de pulvérisation et forte densité). En revanche, à 200°C, le spray

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

résulte d'une combinaison des effets mécaniques et thermodynamiques, comme en témoigne la modification de sa forme à la sortie de la buse, sa faible densité et son angle de pulvérisation élargi. Par conséquent, dans le cas de cette étude, à faible T_{inj} (i.e. à faible R_p), la contribution des effets mécaniques est plus importante qu'à forte T_{inj} (i.e. à fort R_p), où les effets thermodynamiques sont plus significatifs. À des valeurs faibles de T_{inj} ($< 120\text{ }^{\circ}\text{C}$), nous obtenons une faible vitesse verticale moyenne des gouttelettes ($< 75\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) et une dispersion importante de la taille des gouttelettes (largeur $> 3,4\text{ }\mu\text{m}$). En revanche, à des valeurs élevées de T_{inj} ($> 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ — i.e. $R_p > 1188$)^[229], nous observons une réduction de la largeur de la distribution de la taille des gouttelettes (largeur $< 2,4\text{ }\mu\text{m}$) et une augmentation de la largeur de la distribution de la vitesse verticale ($75\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ contre $50\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $T_{inj} < 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) en raison de l'atomisation plus violente du jet de liquide par l'apport de l'énergie thermique^[247].

De plus, de manière cohérente, nous observons des modifications minimes de la largeur de la distribution des vitesses en fonction de la position z (Figure II-28 et Tableau 9). Par exemple, à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (i.e. $R_p = 180$), la largeur de la distribution verticale des vitesses est respectivement égale à 60 et $50\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour des positions z de 48 et 72 mm. Ceci est confirmé par la Figure II-28-b), qui montre les formes de distribution à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et qui met en évidence un chevauchement des formes. À une température de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (i.e. $R_p = 1187$), nous observons que la carte de fréquence de distribution présente une forme presque circulaire. Cela garantit un bon équilibre entre la distribution de la taille et de la vitesse verticale des gouttelettes. Pour chaque position z et T_{inj} correspondante, il a également été observé que le profil est relativement bien centré autour du diamètre moyen et de la vitesse verticale des gouttelettes. Cela confirme une symétrie satisfaisante dans la distribution des gouttelettes. Dans le cas de l'acétone, il est donc recommandé d'utiliser une T_{inj} autour de $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour assurer une cristallisation uniforme des particules en termes de diamètre tout en maintenant une faible largeur de la distribution de la taille des particules comme observé sur la Figure II-28 et discuté précédemment dans la partie 2.2.3.

2. Résultats

Tableau 9—Largeurs de la distribution de la vitesse verticale moyenne (U) et du diamètre moyen (D) des gouttelettes pour différentes positions axiales z et différentes T_{inj} .

T_{inj} (°C) ↓	$z = 48$ mm		$z = 56$ mm		$z = 64$ mm		$z = 72$ mm	
	Distribution de		Distribution D		Distribution de		Distribution D	
	U (m·s) ⁻¹	(μm)						
80	60	3,4	60	3,5	50	3,4	50	3,5
120	40	3,8	55	3,5	60	2,8	55	2,8
160	70	2,3	70	2,2	75	2,3	70	2,2
200	80	2,3	115	2,2	105	2,1	95	2,1

Enfin, nous observons également qu'à $z = 48$ mm et $T_{inj} = 200$ °C (soit $R_p = 2360$), la vitesse axiale moyenne est de $133,1 \pm 26,4$ m·s⁻¹ (Figure II-28-a). Cette valeur est supérieure à la vitesse de décharge théorique U_0 de 99,5 m·s⁻¹^[229]. Cela signifie qu'une accélération des gouttelettes se produit à la sortie de la buse et reste observable à une distance de 48 mm. Nous pouvons supposer que dans cette région, la vitesse mesurée des gouttelettes est une conséquence du transport des gouttelettes par le flux de vapeur généré par le changement de phase se produisant au niveau de l'orifice de la buse. Par conséquent, à une température d'injection de 200 °C, les gouttelettes générées, dont la taille est inférieure à celle obtenue à des températures d'injection plus basses, sont probablement transportées par le flux de gaz. Les vitesses des gouttelettes éjectées de la buse ne sont pas complètement liées aux vitesses et aux accélérations générées par la rupture du ligament liquide. Cette accélération pourrait être attribuée à l'accélération du flux de vapeur. La vitesse des gouttelettes est largement influencée par la phase vapeur à des T_{inj} élevées. Des études complémentaires seront toutefois nécessaires pour caractériser précisément les phénomènes se produisant à la sortie de la buse dans ces conditions thermodynamiques.

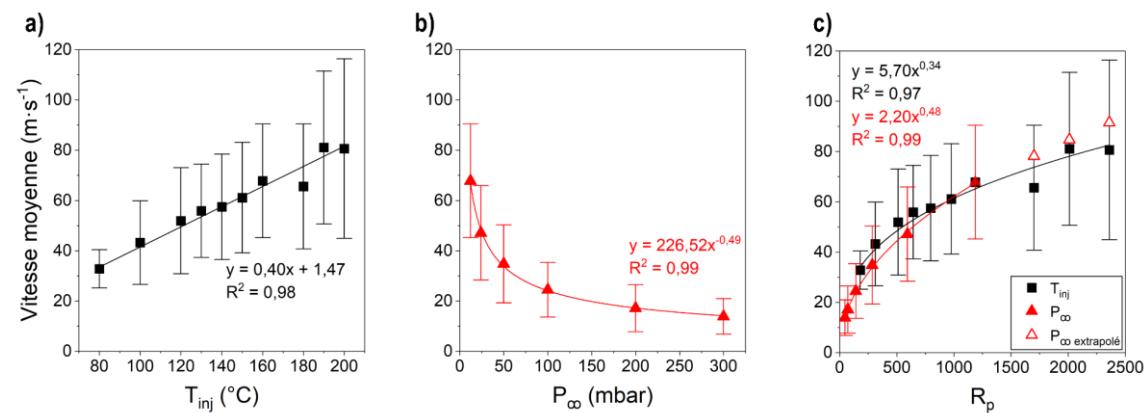


Figure II-29 — Évolution de la vitesse verticale moyenne en fonction de (a) T_{inj} , (b) P_{∞} , et (c) R_p . Les valeurs représentent la moyenne mesurée sur 72 positions dans le plan YZ. Les triangles rouges avec centre blanc ($R_p > 1187$) indiquent les valeurs dérivées de la courbe de tendance

L'effet de P_{∞} sur U a également été étudié. Comme le montrent la Figure II-29-b et -c), la Figure II-30 et le Tableau 10, l'augmentation de P_{∞} a un impact significatif à la fois sur la vitesse U et sur la largeur de sa distribution. L'augmentation de P_{∞} suit une courbe de puissance décroissante (Figure II-29-b). L'augmentation de P_{∞} jusqu'à 50 mbar (i.e. $R_p = 285$) entraîne une chute rapide de la vitesse. Au-delà de cette valeur de pression, le taux de décélération ralentit. En effet, la vitesse U diminue, passant de $67,8 \pm 22,6$ à $34,8 \pm 15,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (diminution d'un facteur 1,9) pour P_{∞} de 12 (i.e. $R_p = 1187$) et 50 mbar, respectivement, alors qu'à 300 mbar (i.e. $R_p = 47$), la vitesse chute à $14,5 \pm 10,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (diminution d'un facteur 1,4). En outre, l'écart-type diminue de manière significative avec l'augmentation de P_{∞} , passant de $22,6$ à $7,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ lorsque P_{∞} atteint 300 mbar. Ce changement de distribution est également confirmé à partir de la Figure II-30. Par exemple, à $z = 48$ mm, les valeurs extrêmes de U s'étendent de $52,5$ à $127,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (soit une largeur de $75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) pour $P_{\infty} = 12$ mbar (i.e. $R_p = 1187$), et de $2,5$ à $32,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (soit une largeur de $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) pour $P_{\infty} = 300$ mbar (i.e. $R_p = 47$). Comme observé précédemment dans le cas de T_{inj} , il apparaît également que le profil de distribution varie en termes de forme, et par conséquent de valeurs, lorsque P_{∞} est modifiée (Figure II-30-b). Le profil de distribution passe d'une orientation horizontale à une orientation verticale lorsque P_{∞} évolue de 12 à 300 mbar. Le profil de distribution "s'aplatit", indiquant une distribution plus étroite. A une distance z de 48 mm, la largeur de distribution de U diminue, passant de $75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, tandis que la largeur de distribution des diamètres des gouttelettes s'accroît, augmentant de $2,5$ à $3,2 \mu\text{m}$. Cela représente une diminution et une augmentation respectives de 60 % et 28 %. Il est important de noter que même si les distributions changent en termes de forme et de valeurs, les valeurs moyennes du diamètre et de la vitesse axiale des gouttelettes restent centrées sur la forme, comme l'indique le réticule rouge sur les graphiques. Cela montre que la majorité des gouttelettes présentent des vitesses et des diamètres proches de leurs valeurs moyennes, avec une distribution symétrique

2. Résultats

autour de ces moyennes. Toutefois, cette symétrie est rompue lorsque P_∞ est égale à 100 ou 300 mbar. En effet, la distribution est plus asymétrique, ce qui signifie que nous pouvons obtenir des gouttelettes au diamètre radicalement différent mais avec la même vitesse verticale. L'augmentation de la pression dans la chambre réduit la probabilité de rupture du liquide et empêche des taux d'atomisation plus élevés par rapport à des conditions de pression plus basses. Il devient plus difficile de favoriser la formation de fines gouttelettes avec une faible largeur de distribution de taille et une grande vitesse. L'analyse de l'effet de la position axiale z pour une pression P_∞ donnée fournit également des informations intéressantes. A l'exception des cas où P_∞ est égale à 100 ou 300 mbar, la variation de la hauteur relative à la buse (z) influence uniquement et de manière marginale les vitesses verticales moyennes des gouttelettes, sans affecter significativement la largeur de leur distribution (Figure II-29, Figure II-30 et Tableau 10). Par exemple, à $P_\infty = 12$ mbar, la vitesse moyenne U est égale à $71,2 \pm 29,8$ et $65,7 \pm 17,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour des valeurs respectives de $z = 48$ et 72 mm. Les largeurs de distribution sont respectivement de $75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (allant de $52,5$ à $127,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) et de $70 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (allant de $37,5$ à $112,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Pour $P_\infty = 100$ mbar, il est observé que la vitesse moyenne n'est que très peu influencée par la position z, tandis que la largeur de sa distribution demeure constante. Pour des positions $z = 48$ et 72 mm, nous obtenons des vitesses verticales moyennes respectives de $26,9 \pm 13,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $23,7 \pm 9,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, avec une largeur de distribution de 45 et $40 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. À une contre-pression de 300 mbar, des vitesses verticales moyennes de $14,3 \pm 7,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $13,5 \pm 5,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ont été observées, avec des largeurs de distribution respectives de 45 et $40 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. De plus, l'aspect incliné du spray observé par ombroscopie à la Figure II-9 à 300 mbar se retrouve aussi dans la représentation des vecteurs obtenus par PDPA illustré à la Figure II-25. Les observations des Figure II-29 et Figure II-30 montrent que les gouttelettes mesurées sont plus grandes et que le spray a une faible vitesse, ce qui réduit son inertie et le rend plus sensible aux forces aérodynamiques. Lorsque la contre-pression P_∞ atteint 100 mbar, la décélération est moins brutale. La différence de pression entre la pression d'injection et la contre-pression est réduite d'un ordre de grandeur (Figure II-2). Les gouttelettes expulsées de la buse subissent des forces aérodynamiques accrues, entraînant une décélération rapide dès leur sortie. Ainsi la décélération est plus marquée près de la buse qu'à distance. A haute valeur de contre-pression, la vitesse initiale est réduite en raison d'une surchauffe moindre, ce qui diminue la décélération.

Contrairement au cas où T_{inj} est modifiée, une modification de P_∞ peut exercer une influence plus importante sur la taille des gouttelettes lors de leur déplacement vertical (Figure II-25, Figure II-30 et Tableau 10). À partir d'une pression de 300 mbar à l'intérieur de la chambre, il

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

a été observé que, malgré une valeur de U qui ne change pas pour des hauteurs z de 48 et 72 mm, les distributions en taille des gouttelettes varient, augmentant de 3,1 à 4,0 μm respectivement. Lorsque la position z augmente, des gouttelettes de taille plus importante sont observées (Figure II-25). Deux phénomènes peuvent être à l'origine de ce comportement. L'élargissement observé suggère que des collisions de gouttelettes se produisent le long de l'axe z et s'étendent latéralement à travers le spray (de $y = 8 \text{ mm}$ à $y = -8 \text{ mm}$), comme illustré à la Figure II-25. Ce mécanisme est envisageable pour des contre-pressions P_∞ de 12, 24 et 300 mbar. Cette collision de gouttelettes pourrait conduire à la formation de gouttelettes plus grosses par coalescence. En outre, il a été observé que des valeurs de P_∞ plus élevées contribuent à diminuer l'angle de pulvérisation, comme notamment dans la Figure II-9 et discuté dans la partie Chapitre II.2.1.3 [168]. Par conséquent, les gouttelettes se trouvent donc fortement concentrées dans l'axe de la buse ($y = 0 \text{ mm}$) et l'évaporation est principalement concentré dans cette région de l'espace. Ainsi, loin de la buse, la réduction du diamètre de la chambre et l'action de l'aspiration de la pompe pourraient également contribuer à la réduction de la largeur du jet et donc favoriser les collisions. La deuxième explication peut être le phénomène de condensation qui peut se produire dans cette région en raison du niveau élevé de P_∞ . Ainsi, dans des conditions de vide plus élevées, des gouttelettes plus petites en taille peuvent être générées à des vitesses plus élevées, ce qui facilite l'évaporation rapide et limite ainsi la taille maximale des particules qui peut être atteinte.

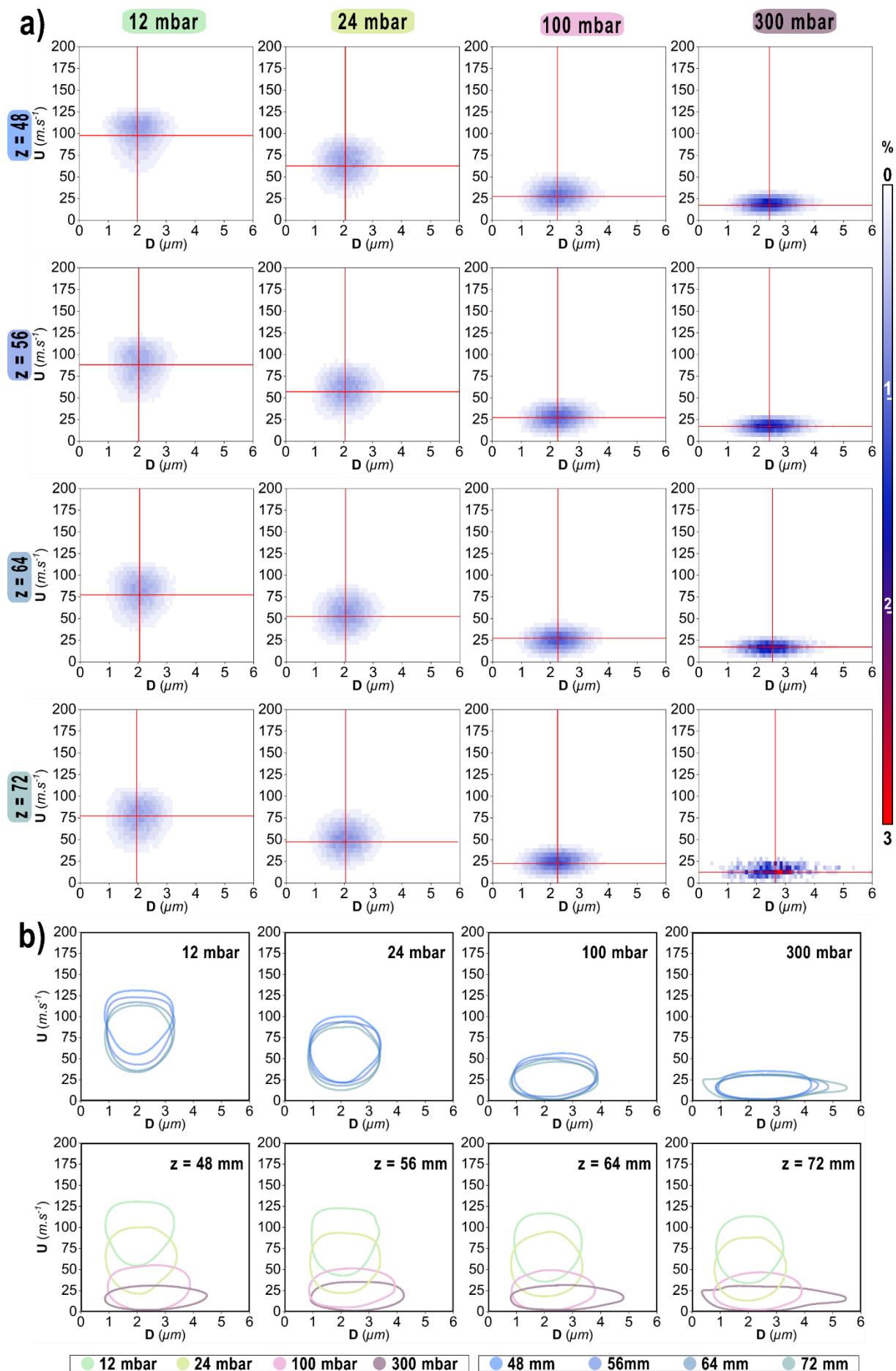
2. Résultats

Tableau 10 — Largeurs de la distribution de la vitesse verticale moyenne (U) et du diamètre moyen (D) des gouttelettes pour différentes positions axiales z et P_∞

P_∞ (mbar)	$z = 48 \text{ mm}$		$z = 56 \text{ mm}$		$z = 64 \text{ mm}$		$z = 72 \text{ mm}$	
	↓	Distribution $U (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	Distribution (μm)	Distribution $U (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	Distribution (μm)	Distribution $U (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	Distribution (μm)	Distribution $U (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
12	75	2.5	70	2.3	75	2.3	70	2.2
24	70	2.4	70	2.4	65	2.4	65	2.5
100	45	2.9	40	2.9	45	2.9	40	3.1
300	30	3.2	25	3.3	25	3.6	25	4.0

À des niveaux élevés de P_∞ ($> 24 \text{ mbar}$), il est plus difficile de générer de fines gouttelettes avec une distribution de taille étroite (largeur $< 2,5$) et une vitesse élevée ($\geq 75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). En effet, à ces niveaux de pression, la faible vitesse verticale combinée à une large distribution de tailles de gouttelettes freine leur évaporation. Cette situation s'explique par le fait que, du fait de leur vitesse réduite, les gouttelettes ont une plus grande probabilité de demeurer en suspension dans la phase vapeur, et donc au sein de la chambre, comme le montre la Figure II-30. Ces facteurs peuvent contribuer à l'augmentation de la taille des particules cristallisées.

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone



2. Résultats

Figure II-30 — Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U) pour des hauteurs de mesure allant de 48 à 72 mm avec des incrément de 8 mm, observées pour différentes contre-pressions (P_∞) allant de 12 (i.e. $R_p = 1187$) à 300 mbar ($R_p = 47$). Les réticules indiquent la position des valeurs moyennes de U et D . b) Superposition des formes de distribution en fonction de P_∞ ou z

Le tracé de la vitesse moyenne en fonction de R_p et en fonction de P_∞ ou T_{inj} (Figure II-29-c) est intéressant car nous observons un comportement similaire entre les deux courbes en termes de valeurs et d'écart types. Pour un R_p de 513 ($T_{inj} = 80^\circ\text{C}$) et 594 ($P_\infty = 24$ mbar), les vitesses moyennes sont relativement proches avec respectivement une valeur de $51,9 \pm 21,1$ et $47,1 \pm 18,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Bien que les courbes de tendance soient légèrement différentes ($y = 5,7x^{0,34}$ (T_{inj}) contre $2,2x^{0,48}$ (P_∞)), une extrapolation des valeurs de R_p pour P_∞ ($R_p = 1702, 2012$ et 2360) montre que les vitesses associées à P_∞ sont cohérentes avec celles des vitesses associées à T_{inj} , dans les limites de leur incertitude respective.

Pour mieux comprendre les mécanismes responsables de la vitesse verticale des gouttelettes, nous avons mené une étude complète afin de comprendre la relation entre la vitesse verticale et les forces motrices. Nous comparons les valeurs de la vitesse verticale moyenne en fonction des cinq critères précédents (eq 6) à (eq 14). Nous observons que même lorsque les valeurs de χ ou $Ja\phi$ sont quasi-identiques sous l'influence de T_{inj} ou P_∞ , la valeur de U est différente (comme le montre la Figure II-31-b) et -c), respectivement). Cependant, les valeurs de U suivent la même courbe lorsque T_{inj} ou P_∞ est modifié et lorsque U est représenté en fonction de R_p , K_s et JaR_p (Figure II-31-a), -d) et -e)). Contrairement au diamètre des gouttelettes, ce résultat suggère que le paramètre χ ne suffit pas pour prédire la valeur de U . Ainsi, la vitesse U ne serait pas exclusivement déterminée par le phénomène de nucléation. On peut donc conclure que la vitesse U est influencée par la combinaison des effets thermodynamiques et mécaniques représentés par K_s (eq 10) et JaR_p (eq 14). En conclusion, ces résultats démontrent que les deux paramètres influencent fortement la vitesse verticale des gouttelettes. La vitesse axiale des gouttelettes est déterminée par des effets mécaniques et thermodynamiques à l'inverse du diamètre des gouttelettes. Ces effets mécaniques sont particulièrement importants lorsque la contre-pression est augmentée en raison de l'existence de forces aérodynamiques plus importantes^[248].

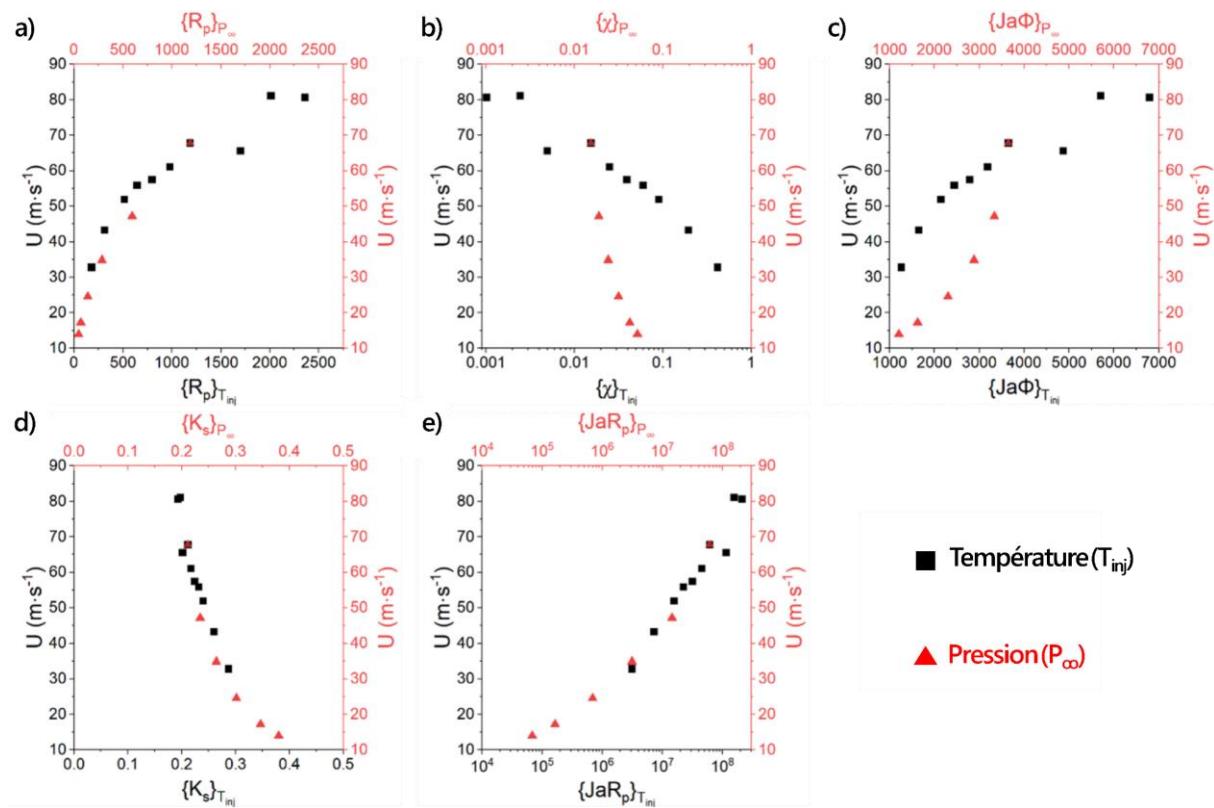


Figure II-31 — Vitesse verticale moyenne (U) en fonction de a) R_p , b) χ , c) $Ja\phi$, d) K_s et e) JaR_p , et pour différentes T_{inj} (P_∞ fixée à 12 mbar) et P_∞ (T_{inj} fixée à 160 °C)

2.2.8 Symétrie des pulvérisations

Les cartes de vitesses de la Figure II-25 confirment l'élargissement de la distribution des tailles observé précédemment dans la Figure II-28 et la Figure II-30 et montrent variation accrue de la direction des gouttelettes à T_{inj} élevée ou P_∞ faible. Bien que les vitesses augmentent significativement avec l'augmentation de T_{inj} , passant de $32,8 \pm 7,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour une T_{inj} de 80 °C (i.e. $R_p = 180$) à $80,6 \pm 35,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour une T_{inj} 200 °C (i.e. $R_p = 2360$), nous observons que le profil de vitesse n'est pas centré autour de l'axe passant par l'orifice de la buse (Figure II-25). Il a été observé une asymétrie dans le spray, qui peut être attribuée à l'évaporation flash, la turbulence dans la chambre générée par la pompe à vide, ainsi qu'aux défauts de fabrications de la buse, l'orifice de la buse n'étant pas parfaitement orienté verticalement. Cependant, à une température d'injection faible ($T_{inj} = 80$ °C, $R_p = 180$), cette asymétrie n'est pas observée, ce qui est corroboré par les résultats issus de l'ombroscopie. Bien qu'elle ait été difficile à détecter dans l'étude de la variation de T_{inj} , l'asymétrie s'est révélée clairement lors de l'analyse en fonction de P_∞ : en effet, le spray s'inclinait dès que la pression dépassait 12 mbar.

Pour les positions les plus éloignées du centre du spray ($y = -8$ mm), des directions plus aléatoires des vecteurs de vitesse indiquent une turbulence plus prononcée dans la chambre. Ce phénomène s'accentue avec l'augmentation de T_{inj} et la diminution de P_∞ . La forte variation de la

direction des gouttelettes à T_{inj} ou P_∞ élevés provient de la contribution plus importante des forces motrices thermodynamiques et mécaniques qui favorisent une atomisation et un éclatement élevés du jet de liquide, amenant à une augmentation de l'angle de pulvérisation^[168,249]. Cela a été observé lors des études de l'effet de la pression et de la température par ombroscopie (Figure II-7, Figure II-8 et Figure II-9). Par conséquent, dans notre cas, pour une distance axiale z de 48 mm, les gouttelettes éloignées de la ligne centrale de la buse sont influencées par les conditions de vide telles que les forces d'aspiration provenant de la pompe à vide, et la phase vapeur résultant de l'évaporation. De manière intrigante, nous avons également observé que les gouttelettes de plus petit diamètre présentent plus de turbulences, avec une trajectoire orientée vers la ligne centrale de la pulvérisation ($y = 0$ mm). Ces gouttelettes sont donc plus susceptibles d'être influencées par les forces aérodynamiques en raison de leur taille relative. Ainsi, l'augmentation de T_{inj} ou la diminution de P_∞ favorisent la formation d'un spray de gouttelettes dans la chambre avec des trajectoires orientées davantage vers l'intérieur du spray dans cette zone d'analyse.

L'augmentation de P_∞ a l'effet inverse de l'augmentation de T_{inj} . À 300 mbar, nous observons l'absence de gouttelettes à certaines positions du bord du spray. Cette observation peut être expliquée par la présence de phénomènes de coalescence, favorisés par une diminution de la valeur de R_p . Ces gouttelettes peuvent alors avoir tendance à former un film liquide épais et moins transparent à la lumière. Ce film, empêchant la diffusion de la lumière, entraîne une absence de signal sur le PDPA. Les gouttelettes de plus grand diamètre contribuent à expliquer cette tendance. À de telles valeurs de P_∞ , l'atomisation est moins favorable, ce qui entraîne un éclatement moins violent et moins dirigé vers l'extérieur. Cette observation s'explique possiblement par l'inclinaison marquée du spray, observée par ombroscopie dès 24 mbar, ce qui entraîne son asymétrie (Figure II-9). L'analyse par PDPA a donc pu mesurer une zone vide de spray.

2.2.9 Conclusion

Cette étude a mis en évidence l'importance de la pression dans la chambre et de la température d'injection en tant que facteurs déterminants de la dynamique de pulvérisation dans le procédé SFE. Grâce à l'analyse par PDPA et l'ombroscopie, nous avons acquis une meilleure compréhension des rôles de ces paramètres sur la taille et la vitesse des gouttelettes ainsi que leurs distributions respectives, éléments cruciaux pour la production de matériaux énergétiques de taille submicrométrique et homogènes en taille.

Chapitre II PDPA & Ombroscopie - Acétone

Les observations montrent que l'augmentation de la température d'injection et la diminution de la pression ambiante réduisent la taille des gouttelettes et favorisent une distribution plus homogène de leur taille. En revanche, l'effet de P_{inj} reste plus limité. Par ailleurs, nous avons montré que la nucléation des bulles de gaz dans la buse joue un rôle clé sur la vitesse et la taille des gouttelettes et que cette nucléation était favorisée à mesure que la température d'injection augmentait. Cependant, une surchauffe excessive tend à empêcher la nucléation de bulles de gaz dans la buse et à élargir la distribution de la taille des gouttelettes. Une forte valeur de T_{inj} favorise une réduction une distribution de taille étroite. Il a été établi que la nucléation est optimale pour une température d'injection de 120 °C, mais des températures d'injection entre 140 °C et 160 °C ont été identifiées comme idéales pour produire un grand nombre de gouttelettes à la fois petites et uniformes. Par ailleurs, les résultats obtenus indiquent que la vitesse des gouttelettes est contrôlée par les forces mécaniques et thermodynamiques, et qu'elle dépend fortement de la température d'injection ainsi que de la contre-pression, soulignant l'importance de trouver un équilibre optimal entre ces deux paramètres pour favoriser l'évaporation flash tout en atteignant les distributions en vitesses et tailles de gouttes les plus faibles et étroites possibles.

3. Conclusion

Cette étude approfondie a permis de mieux comprendre l'influence essentielle de divers paramètres thermodynamiques et mécaniques sur les caractéristiques du spray d'acétone dans le procédé de Synthèse par Évaporation Flash (SFE). L'analyse combinée par Phase Doppler Particle Analysis (PDPA) et ombroscopie a mis en évidence des corrélations significatives entre les paramètres étudiés et les propriétés du spray, déterminantes pour la formulation de nanomatériaux homogènes et submicrométriques.

Parmi les trois modèles de buses étudiés, la buse BETE HA s'est distinguée par sa capacité à produire un spray peu dense avec une évaporation rapide des gouttelettes et une turbulence réduite. Sa configuration en cône creux, combinée à un débit plus faible, la rend particulièrement adaptée pour une pulvérisation homogène, cruciale pour la synthèse de nanomatériaux uniformes. À l'inverse, les buses MW85 et PJ6 ont montré des limitations respectives, dues à une évaporation moins efficace et à la formation de gouttelettes trop grosses, les rendant moins appropriées pour les applications visées.

La température d'injection joue un rôle clé dans la morphologie et la dynamique du spray. Une augmentation de T_{inj} de 80 à 200 °C, correspondant à des rapports de pression R_p de 180 à 2360, a permis de réduire de manière significative le diamètre moyen des gouttelettes (D_{32} passant de

3. Conclusion

3,84 à 2,21 µm). Une température optimale entre 140 et 160 °C a été identifiée, favorisant une distribution étroite des tailles de gouttelettes et une vitesse uniforme, conditions idéales pour produire des particules homogènes et fines. Au-delà de 160 °C, cependant, une réduction de l'angle de pulvérisation et une complexification de la dynamique du spray suggèrent une limite supérieure à cette optimisation.

La pression ambiante dans la chambre d'atomisation influence également fortement le spray. Une diminution de P_∞ de 300 à 12 mbar a élargi l'angle de pulvérisation et réduit la densité des gouttelettes, facilitant une évaporation plus complète et homogène. L'utilisation d'une pompe à haute capacité d'aspiration, abaissant P_∞ jusqu'à 7 mbar, a permis d'obtenir un spray plus étendu et moins dense, bien qu'elle ait aussi accru la zone de turbulence, pouvant ainsi affecter le rendement de récupération des poudres énergétiques.

La pression d'injection a montré un impact limité sur la forme du spray, influençant principalement la densité des gouttelettes. Une augmentation de P_{inj} de 20 à 60 bar a accru la densité du spray sans modifier significativement l'angle de pulvérisation, offrant ainsi une flexibilité dans le débit de production sans altérer la morphologie du spray.

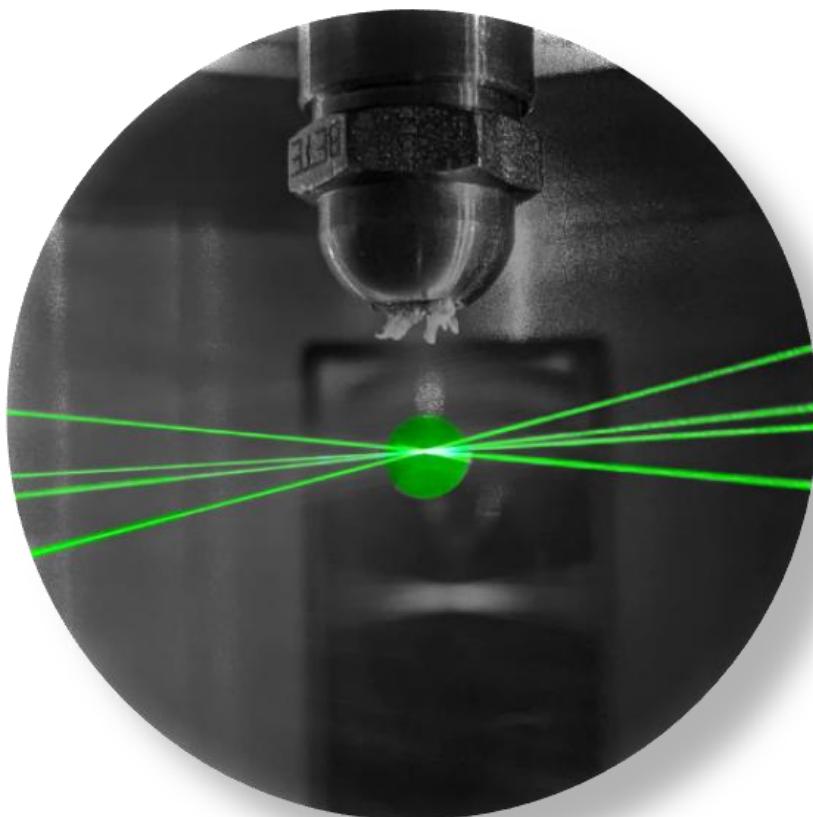
L'étude a révélé que la nucléation des bulles de gaz dans la buse, principalement influencée par T_{inj} , joue un rôle crucial dans la fragmentation du jet liquide et la formation de gouttelettes fines. Une nucléation optimale à des T_{inj} élevées favorise une distribution homogène des tailles et des vitesses des gouttelettes, essentielle pour une cristallisation uniforme des nanomatériaux. Par ailleurs, la vitesse des gouttelettes, qui augmente avec T_{inj} et diminue avec P_∞ , souligne l'importance de maîtriser ces paramètres pour optimiser l'évaporation et la distribution des particules.

En conclusion, pour optimiser le procédé de SFE et obtenir des nanomatériaux homogènes, il est préférable de sélectionner la buse appropriée (BETE HA), de maintenir une température d'injection optimale (140-160 °C) et de contrôler précisément la pression ambiante (P_∞) à l'aide d'une pompe à haute capacité d'aspiration. Ces réglages permettent de maîtriser la taille, la distribution et la vitesse des gouttelettes, assurant ainsi une évaporation efficace et une formation uniforme des particules énergétiques. Il sera intéressant de vérifier si les mêmes tendances sont observées lors d'ajout de matière énergétique dans l'acétone pulvérisée.

Chapitre III

PDPA & Ombroscopie

Hexolite



1. Méthode expérimentale

L'objectif principal de ce chapitre est d'analyser l'effet de l'incorporation des composés énergétiques (RDX, TNT et leur mélange) dans l'acétone sur les caractéristiques du spray, en termes de forme, vitesse, taille moyenne, et concentration des gouttelettes, ainsi que sur la formation de l'onde de choc. Il sera intéressant de caractériser un spray contenant un matériau à recristalliser pour des valeurs de R_p aussi élevées, car les études de spray en régime de flash dans de telles conditions sont rares, et encore plus lorsqu'un soluté est ajouté au solvant. Afin de caractériser précisément ces changements, les techniques PDPA, l'ombroscopie et la stroboscopie ont été réutilisées, en suivant le même protocole expérimental. L'effet de plusieurs paramètres expérimentaux sur les caractéristiques du spray a été minutieusement étudié. Il s'agit de température d'injection, la pression d'injection, la concentration massique, le ratio RDX/TNT, le type de buse d'atomisation ainsi que le débit d'aspiration de la pompe. Les résultats ont montré que la présence nouvelle de ces solutés dans l'acétone influence la dynamique du spray.

1. Méthode expérimentale

La méthode expérimentale analytique est quasiment similaire à celle présentée à la partie 1 du chapitre précédent. Le protocole d'utilisation de l'ombroscopie est resté identique mais la zone de mesure par PDPA a été modifiée. Comme illustré à la Figure II-3, la zone de mesure correspondait à l'analyse d'une surface définie dans les plans XZ ($28 \times 28 \text{ mm}^2$) et YZ ($16 \times 26 \text{ mm}^2$). Ici, la zone de mesure se limite à l'axe z de l'orifice de la buse, sur une distance s'étendant de 10 à 46 mm de la buse. L'espacement entre les points est de 4 mm, ce qui représente un total de 10 points. Le nombre limité de points de mesure s'explique par la durée relativement courte du spray, qui est en moyenne comprise entre 6 et 8 minutes. Cette restriction est liée aux règles de sécurité pyrotechnique en vigueur dans le laboratoire, lesquelles imposent une limite de 3 g d'explosif dans la pièce. En conséquence, en tenant compte de la solubilité des matériaux énergétiques dans l'acétone, la quantité de matière utilisée, notamment d'acétone, était limitée à 147 g soit un volume de 186 mL d'acétone (pour 3 g d'explosif à 2%_{massique}).

Différents paramètres, propres au SFE, ont été analysés : T_{inj} , P_{inj} , le débit d'aspiration et le type de buse. De plus, des paramètres spécifiques à la l'élaboration de ces matériaux, tels que la concentration massique et le ratio RDX/TNT pour l'hexolite, ont également été pris en compte. Les paramètres étudiés ainsi que leurs plages de valeurs sont récapitulés dans le Tableau 11 ci-dessous. Les paramètres considérés comme « référence » pour la suite de l'étude seront : $T_{\text{inj}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{inj}} = 40 \text{ bar}$, débit d'aspiration = $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, ratio massique = 2% et ratio RDX/TNT = 60/40 dans le cas de l'hexolite.

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

Tableau 11 — Paramètres utilisés lors de l'élaboration par SFE

Paramètres	Minimum	Maximum
T_{inj}	120 °C	200 °C
P_{inj}	20 bar	60 bar
Concentration massique	0,5% _m	3% _m
Ratio RDX/TNT	40/60	60/40
Type de buse	HA et MW85	
Débit d'aspiration	100 m ³ ·h ⁻¹	300 m ³ ·h ⁻¹

Lors de l'analyse par ombroscopie de la formation de dépôts sur la buse, le seuillage pour binariser a été réalisé avec le logiciel ImageJ selon les seuils minimums et maximum 75 et 255.

Le décompte du nombre de pixels rouges des diagrammes de phase du PDPA a nécessité plusieurs étapes qui sont décrites ci-dessous. Pour rappel, lors d'une mesure effectuée par PDPA, certaines gouttelettes détectées ne sont pas considérées comme valides, car les phases qui leur sont associées ne satisfont pas les critères de sphéricité requis. Leurs points associés se retrouvent positionnés aux quatre coins du diagramme de phase.

1. Création de la zone de mesure

Nous considérons l'entièreté de la zone de tracé du diagramme de phase comme un grand rectangle (Figure III-1-a) :

- Superposition des diagrammes de phase des 10 positions pour l'acétone.
- Créations de carrés autour des points rouges dans les quatre coins du diagramme de phase, correspondant aux positions moyennes d'apparition des points non valides dans le cas de l'acétone seule (partie b). Cela permet d'établir notre image de référence.
- La soustraction de ces carrés permet d'obtenir une forme en croix (partie c). Cette croix servira de modèle pour identifier le nombre de points rouges correspondant aux gouttelettes considérées comme non valides, en raison de la présence des matériaux énergétiques.

2. Comptage des pixels rouges sur la zone de mesure

- Pour chaque diagramme de phase généré lors de la mesure par PDPA de la pulvérisation de matières (hexolite, RDX ou TNT), le modèle de découpe établis au cours de l'étape 1 est soustrait à l'image du diagramme de phase (partie d vers e) pour isoler les points non valides.
- Le nombre de pixels rouges restant est déterminé à l'aide de Matlab.

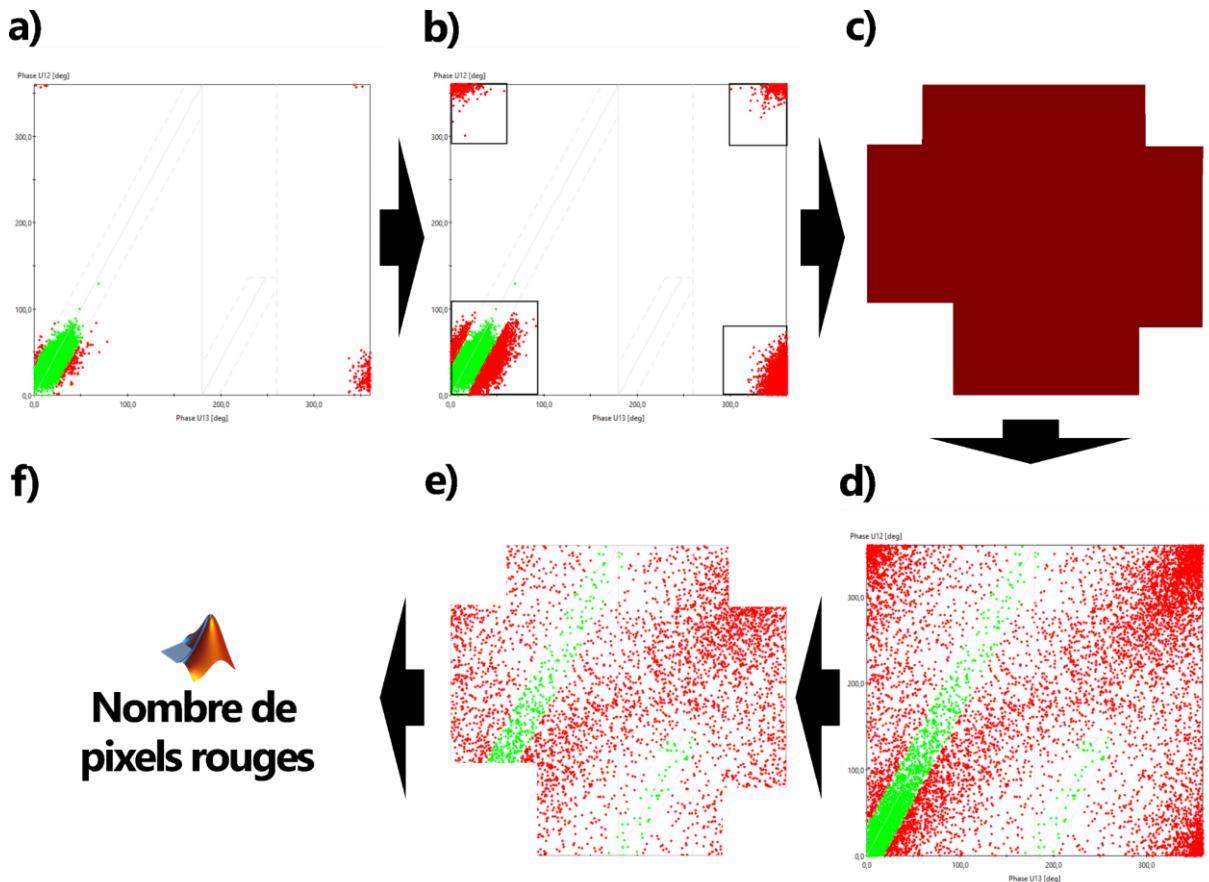


Figure III-1 - Etapes du décompte du nombre de pixels rouges du diagramme de phase lors du spray de matière énergétique. a) Diagramme de phase d'acétone et b) superposition de 10 diagrammes de phase et définition des 4 zones de mesures carrés considérés, c) mise en forme du « patron » pour le décompte, d) diagramme de phase lors du spray de RDX, e) diagramme de phase du RDX auquel nous avons soustrait la référence pour lequel nous f) comptons le nombre de pixels rouges

2. Résultats

2.1 Effets de la présence des solutés

2.1.1 Dynamique des gouttelettes

Cette section est dédiée à l'observation visuelle du spray en présence d'hexolite, de RDX ou de TNT dissous dans l'acétone, ainsi qu'à la tentative de quantification des principaux paramètres qui définissent son comportement.

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

Les images obtenues par ombroscopie, présentées à la Figure III-2, n'ont révélé quasiment aucune différence entre le spray d'acétone seul et celui contenant du TNT, lorsque ces sprays sont générés dans les conditions de référence. Les images originales et binarisées restent identiques. La forme du spray et l'angle de pulvérisation sont également sensiblement proches ($128,3^\circ$ dans le cas du TNT contre $128,8^\circ$ dans le cas de l'acétone). En revanche, l'image moyenne change légèrement. En effet, la zone d'intensité bleu clair (0,25) s'étend plus bas dans le cas du spray contenant uniquement de l'acétone (39 mm) par rapport au spray contenant également du TNT (35 mm). Cependant, cet écart reste négligeable. L'image de l'écart type, qui caractérise les turbulences dans le spray au cours du temps, est également affectée. En effet, la surface de la zone rouge augmente, passant de 480 mm^2 dans le cas de l'acétone seule à 714 mm^2 pour le TNT. L'évolution de la taille de gouttelettes, caractérisées par le diamètre de Sauter (D_{32}), ainsi que des vitesses axiales (U) et radiales (V) en fonction de la position z et de la durée de pulvérisation (Figure III-3) confirment les tendances précédemment observées. Le diamètre varie peu et reste autour de $3,15 \pm 0,38 \mu\text{m}$. Une légère diminution de la vitesse U à la 2^e et 4^e minute de spray est observée. Par exemple, à la position $z = 10 \text{ mm}$, celle-ci passe de $181,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $160,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Une légère différence est observée également sur la vitesse V. Celle-ci est comprise entre 0 et $8,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'acétone seule contre 0 à $-2,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'acétone contenant du TNT à la 2^e et 4^e minute de spray. Cependant, cela reste dans le même ordre de grandeur.

L'observation est complètement différente dans le cas où du RDX est ajouté à l'acétone et dans une moindre mesure, dans le cas où de l'hexolite est ajoutée. En effet, dans le cas de l'hexolite, sur l'image moyenne, la zone bleu clair disparaît à 31 mm de la buse (contre 43 mm pour l'acétone) mais il faut surtout noter la disparition complète du spray à partir d'une distance de 42 mm. La zone de forte turbulence (zone rouge) présente sur l'image écart type est réduite en taille, passant de 480 à 398 mm^2 . L'image binarisée révèle que l'angle de pulvérisation est quasiment identique ($129,1^\circ$ contre $128,8^\circ$). La Figure III-3 nous fournit davantage de détails sur le comportement du spray. Le D_{32} maximal mesuré ne dépasse pas $3,7 \mu\text{m}$ dans le cas de l'acétone contre respectivement 9 et $9,4 \mu\text{m}$ dans le cas de l'hexolite après 2 et 4 min de spray. Ainsi, de manière générale, la taille des gouttelettes augmente lorsqu'un mélange de RDX/TNT a été ajouté à l'acétone ($4,28 \pm 0,66 \mu\text{m}$). Par ailleurs, l'évolution du diamètre D_{32} en présence d'hexolite ne suit pas une courbe complètement décroissante comme le fait celle dans le cas de l'acétone. Ce comportement aléatoire rend difficile la prédiction du rôle de l'hexolite sur le spray. En effet, à $t = 4 \text{ min}$, le diamètre D_{32} passe de $4 \mu\text{m}$ pour $z = 18 \text{ mm}$ à $9 \mu\text{m}$ pour $z = 22 \text{ mm}$ avant de redescendre à $4 \mu\text{m}$ au-delà de $z = 30 \text{ mm}$. Cette augmentation du diamètre moyen des gouttelettes pourrait indiquer que le RDX modifie le comportement du spray. En ce qui concerne

2. Résultats

les vitesses, le spray avec l'hexolite ne montre aucune différence significative par rapport au spray d'acétone pour les composantes U et V après 2 et 4 minutes de pulvérisation. Le Tableau 12 permet de le mettre en évidence : les gouttelettes d'acétone présentent respectivement une vitesse axiale moyenne (obtenue à partir des 10 vitesses mesurées) de $131,9 \pm 36,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ contre $127,0 \pm 35,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $131,0 \pm 37,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le cas des gouttelettes contenant de l'hexolite après 2 et 4 min de spray. La vitesse radiale moyenne des gouttelettes d'acétone est de $4,1 \pm 3,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ contre $3,8 \pm 4,1$ et $4,8 \pm 3,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le cas des gouttelettes contenant de l'hexolite après 2 et 4 min de spray. Enfin, étant donné que la vitesse V est peu affectée, seule l'évolution de U sera étudiée dans la suite de ce chapitre.

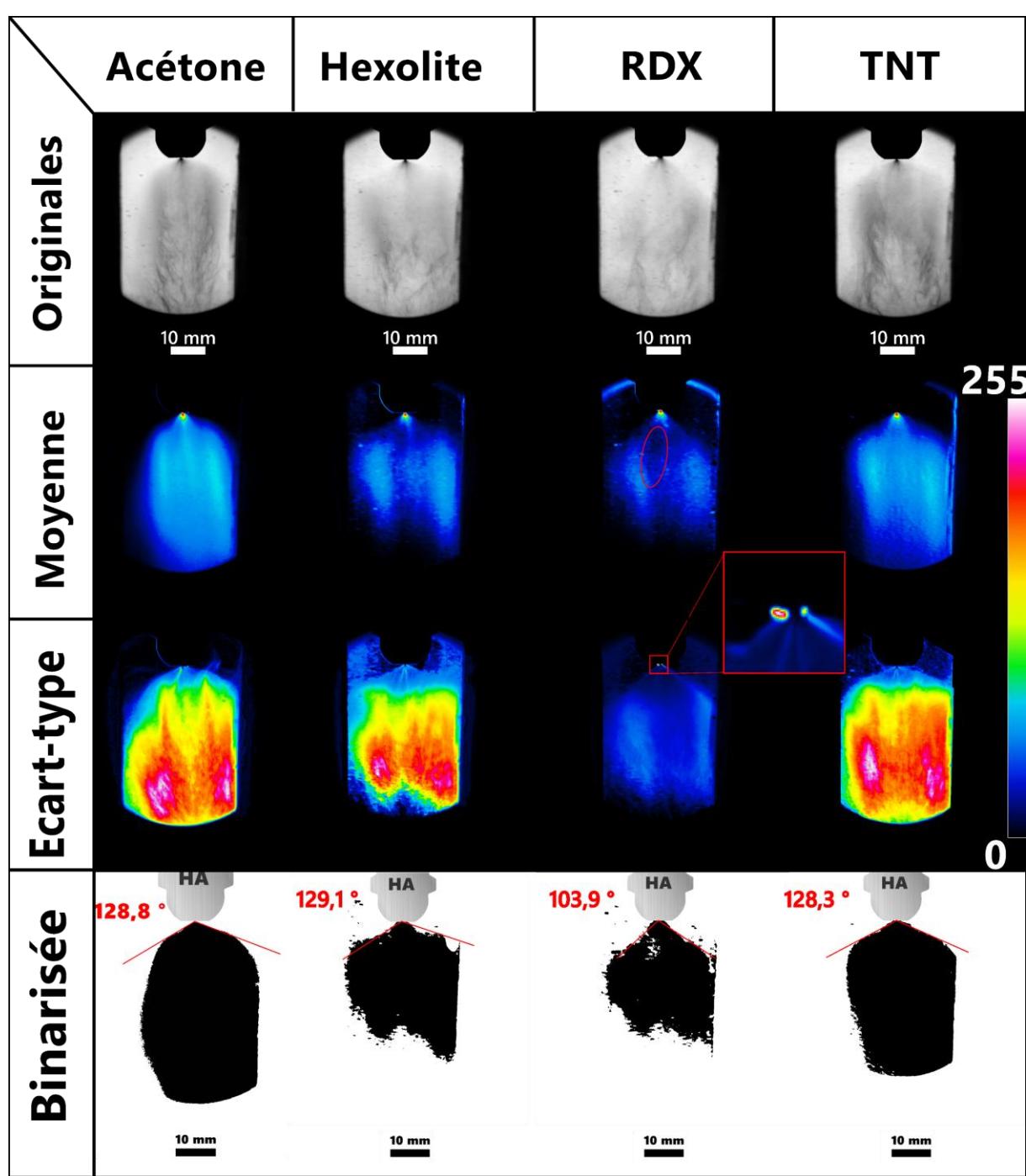


Figure III-2—Etude par ombroscopie de l'effet de l'ajout de RDX, TNT ou de leur mélange (hexolite) dans l'acétone sur la forme et le comportement du spray générée. Une lentille de distance focale de 500 mm et une pompe de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées. Les conditions étaient les suivantes : $T_{inj} = 160^\circ\text{C}$, $P_{inj} = 40 \text{ bar}$, concentration massique = 2% et un ratio (hexolite, RDX/TNT) = 60/40

Le RDX est le matériau énergétique parmi les trois qui modifie le spray de la manière la plus significative. La Figure III-2 met en évidence la formation de solides sur la buse (au niveau de l'orifice de sortie), particulièrement visible sur la partie « Ecart-type ». La solubilité du RDX dans l'acétone étant faible ($6,8 \text{ g}_{\text{RDX}} / 100 \text{ g}_{\text{acétone}}$ à 20°C — Tableau 3), le refroidissement à la sortie de la buse va encore diminuer ce seuil de solubilité. Sous l'effet combiné de la diminution de

2. Résultats

température et de la pression à la sortie de la buse, ainsi que la faible solubilité du RDX dans l'acétone, la sursaturation est atteinte plus rapidement que dans le cas du TNT, qui présente une solubilité plus élevée. L'évaporation accélérée, combinée à la particulièrement faible du RDX, augmente la concentration du soluté dans le solvant, ce qui peut conduire à la formation de particules solidifiées de RDX dès la sortie de la buse. Lorsque la concentration atteint le point de sursaturation, le soluté n'est plus entièrement soluble dans le solvant, ce qui favorise la nucléation^[250,251], c'est-à-dire la formation initiale de germes. Si les conditions sont favorables, ces germes peuvent croître et conduire à la formation de particules plus grosses en taille. Ce phénomène pourrait expliquer l'observation de dépôt sur la buse. Ce phénomène influence la morphologie du spray, comme le montrent l'image originale, l'image moyenne (où un cercle rouge délimite une zone sans spray) et l'image binarisée. Ces trois représentations mettent en évidence une région dépourvue de spray, située du même côté où des particules de RDX se déposent sur la tête de la buse. L'angle de pulvérisation est largement réduit (103,9 contre 128,8°). Ces observations révèlent une obturation partielle de l'orifice de la buse. Cette obturation semble favoriser la formation de grosses gouttelettes avec des tailles moyennes comprises entre 11 et 15 µm (Figure III-3), bien supérieures à celles mesurées jusqu'à maintenant.

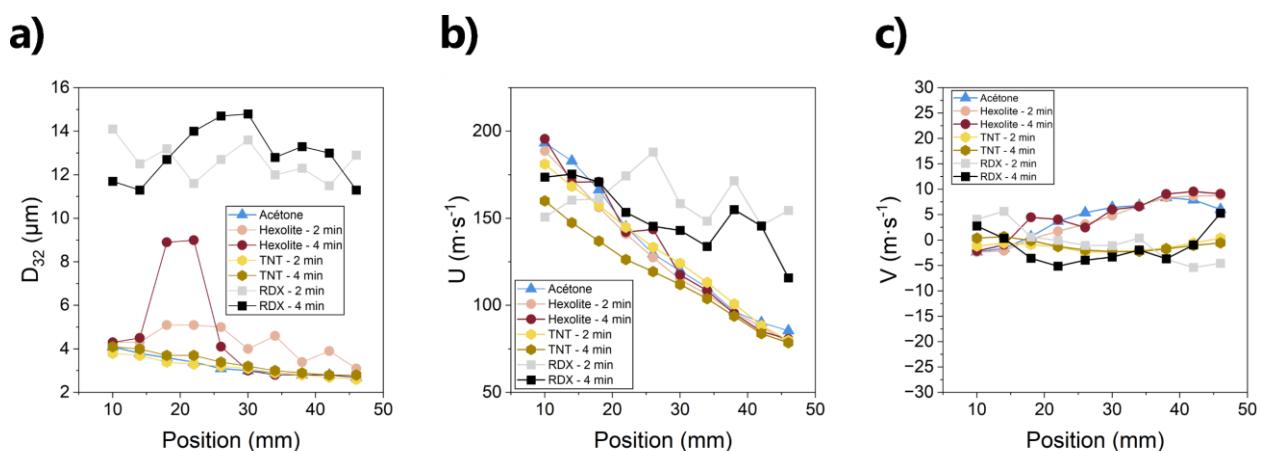


Figure III-3 — Evolution du diamètre (D_{32}), de la vitesse axiale (U) et de la vitesse radiale (V) des gouttelettes en fonction de la position (z) et en fonction de la durée du spray (2 et 4 min) lors de l'élaboration d'hexolite, RDX et TNT par SFE. Les conditions étaient les suivantes : $T_{inj} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{inj} = 40\text{ bar}$, aspiration = $100\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, concentration massique = 2% et un ratio (hexolite, RDX/TNT) = 60/40

Un test de reproductibilité a été mené pour le RDX. Deux essais, réalisés dans des conditions identiques, sont représentés sur les courbes et identifiés respectivement par les désignations : RDX 1 et RDX 2. La Figure III-4 montre l'évolution du D_{32} et de U pour RDX 1 et RDX 2. Les courbes associées à RDX 1 correspondent à celles présentées dans la Figure III-3. Un écart entre les deux échantillons est observé. Les gouttelettes de RDX 2 présentent un D_{32} légèrement

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

inférieur à celui mesuré dans le cas de l'échantillon RDX 1 ($9,3 \pm 2,1 \mu\text{m}$ contre $12,8 \pm 0,8 \mu\text{m}$). A partir de la position $z = 26 \text{ mm}$ et à 4 min, le D_{32} de RDX 2 diminue jusqu'à atteindre des valeurs similaires à celles des tailles de gouttelettes du TNT ou de l'acétone ($1,9 \mu\text{m}$ à $z = 38 \text{ mm}$). En revanche, même si un écart notable est observé entre les deux échantillons de RDX, ces valeurs demeurent toujours bien plus élevées que celles mesurées dans le cas de l'hexolite ou du TNT, dont les valeurs moyennes ne dépassent pas $5 \mu\text{m}$ (Tableau 12) : Hexolite 2 et 4 minutes respectivement à $4,3 \pm 0,7$ et $4,5 \pm 2,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ de moyenne. La vitesse U des gouttelettes suit la même tendance. Nous observons globalement des vitesses moyennes plus élevées pour RDX 2, à $169,8 \pm 15,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, contre $156,3 \pm 15,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour RDX 1. Jusqu'à présent, les vitesses les plus élevées étaient observées pour les gouttelettes d'acétone de plus petite taille. Cependant, on observe que les gouttelettes de grande taille ($> 10 \mu\text{m}$) présentent des vitesses plus élevées lorsque du RDX est ajouté à la solution initiale. Cette diminution importante de la taille moyenne des gouttelettes peut s'expliquer par la disparition des cristaux à la surface de la buse, entraînant un retour à la normale dans le fonctionnement du spray, comme cela était observé dans le cas de l'acétone seule. Ce phénomène soudain, lié au décrochage des particules solides de RDX de la surface de la buse, n'a été observé que pour le spray de RDX 1. Son caractère ponctuel et imprévisible rend difficile sa reproduction à volonté. Cela sera approfondi dans les parties suivantes.

Tableau 12 — Moyenne et écart type des D_{32} , U et V des gouttelettes d'acétone seule, et pour l'acétone contenant de l'hexolite, du TNT et du RDX (valeurs extraites à partir des résultats de la Figure III-3)

Echantillon	$D_{32} (\mu\text{m})$	$U (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$V (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
Acétone	$3,2 \pm 0,5$	$131,9 \pm 36,8$	$4,1 \pm 3,7$
Hexolite – 2 minutes	$4,3 \pm 0,7$	$127,0 \pm 35,2$	$3,8 \pm 4,1$
Hexolite – 4 minutes	$4,5 \pm 2,3$	$131,0 \pm 37,7$	$4,8 \pm 3,8$
TNT – 2 minutes	$3,2 \pm 0,4$	$129,2 \pm 32,4$	$1,2 \pm 0,8$
TNT – 4 minutes	$3,4 \pm 0,5$	$116,2 \pm 25,7$	$1,0 \pm 1,0$
RDX – 2 minutes	$12,6 \pm 0,8$	$161,4 \pm 12,5$	$0,5 \pm 3,4$
RDX – 4 minutes	$13 \pm 1,2$	$151,2 \pm 17,8$	$1,4 \pm 3,2$

Les résultats obtenus par ombroscopie indiquent une diminution de la densité du spray et de la turbulence à mesure que la quantité de RDX formé sur la tête de la buse augmente. La

2. Résultats

turbulence et la densité du spray diminuent considérablement en présence de RDX. Ces phénomènes pourraient être attribués à plusieurs facteurs. Tout d'abord, il est probable que la réduction du diamètre de l'orifice, provoquée par le dépôt de RDX, contribue significativement à cet effet. Cette obstruction peut entraîner une formation accrue de vapeur, ce qui réduirait le nombre de gouttelettes et par conséquent, une augmentation de la vitesse des gouttelettes. Une seconde hypothèse est que le RDX, comparativement au TNT, absorbe différemment l'énergie thermique, modifiant la structure du spray. Les résultats de mesure de la concentration en gouttelettes seront présentés ci-après et permettront de confirmer cette hypothèse. Par ailleurs, il est envisageable que les gouttelettes deviennent plus volumineuses en raison de phénomène de condensation ou de coalescence sur le dépôt froid, conduisant ainsi à la formation de gouttes de taille accrue.

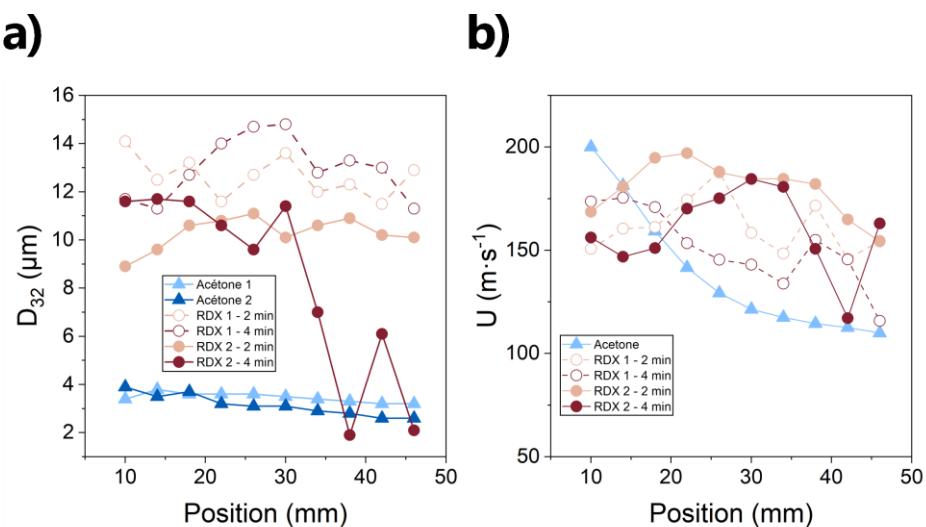


Figure III-4 — Evolution du D_{32} et U des gouttelettes pour des solutions d'acétone seule et d'acétone contenant du RDX. Les paramètres sont : $T_{inj} = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{inj} = 40\text{ bar}$, débit de la pompe : $100\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ et concentration massique = 2%. RDX 1 et 2 possèdent les mêmes propriétés afin de vérifier la reproductibilité

A la position $z = 10\text{ mm}$, la taille des gouttelettes contenant de l'hexolite présente une plus grande dispersion, avec un écart-type de $1,04\text{ }\mu\text{m}$, comparé à $0,89\text{ }\mu\text{m}$ pour une position inférieure. Cela suggère une distribution des tailles plus étalée. Cependant, la distribution des vitesses reste pratiquement inchangée, avec des valeurs de $19,1$ et $20,0\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. À cette position, la distribution présente une forme circulaire. Cette augmentation de la dispersion des tailles à $z = 10\text{ mm}$ indique une diminution de l'homogénéité du spray avec l'élévation. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une fragmentation plus importante des gouttelettes ainsi que par des interactions renforcées entre celles-ci au cours de leur évaporation. En revanche, la stabilité de la distribution des vitesses indique que la dynamique globale du spray est peu influencée par la hauteur, préservant ainsi une vitesse moyenne relativement constante. L'observation d'une

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

distribution circulaire à cette position confirme une répartition uniforme dans le plan, malgré la dispersion des tailles, assurant ainsi une couverture homogène dans l'espace tout en maintenant une vitesse d'atomisation stable. Le spray de RDX, encore une fois, présente les différences les plus marquantes. Sa distribution est fortement étendue en termes de taille de gouttelettes pour $z = 10$ mm. A la position $z = 26$ mm, nous observons cette fois-ci deux populations distinctes de gouttelettes. Une première population dont le centre de distribution est à $1,5 \mu\text{m}$ pour $150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une seconde à $4 \mu\text{m}$ pour $200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette scission résulte probablement de la solidification significative de matériaux sur la tête de la buse pendant la pulvérisation, comme cela a été précédemment observé, notamment à partir du diagramme de phase (Figure III-10) et des photographies prises au cours du spray (Figure III-6). Les gouttelettes les plus lentes et de plus petite taille présentent des caractéristiques proches de celles observées lors de la pulvérisation d'acétone pure, sans soluté. Cela suggère qu'il existe probablement deux types de gouttelettes : celles contenant des particules énergétiques solidifiées et celles qui en sont dépourvues. Les gouttelettes renfermant des particules solidifiées présentent des comportements distincts en termes de taille et de vitesse par rapport à celles sans particules, lesquelles semblent se comporter de manière similaire aux gouttelettes d'acétone pure. A $z = 46$ mm, la distribution retrouve une forme circulaire. Les gouttelettes contenant le TNT présentent une distribution relativement similaire à celle observée dans le cas de l'acétone. Par exemple, l'écart type mesuré est de $1,1 \mu\text{m}$ pour le TNT, contre $0,9 \mu\text{m}$ pour l'acétone. Ces résultats confirment une nouvelle fois que le TNT exerce une influence moins marquée sur le comportement du spray que le RDX. Ces modifications du spray semblent principalement liées à des variations de propriétés physiques telles que la viscosité, la tension superficielle et la solubilité. Le spray de gouttelettes contenant de l'hexolite adopte un comportement intermédiaire entre ceux des sprays d'acétone avec TNT et avec RDX. Notamment, pour le RDX, la présence précoce de nombreuses particules solidifiées engendre deux populations distinctes de gouttelettes.

Examinons à présent l'effet du type de mélange pour une hauteur donnée, en nous appuyant notamment sur les données présentées dans la Figure III-5. On constate qu'à 10 mm de distance de la buse, la distribution en vitesse est la même ($22,6, 19,1, 32,1$ et $22,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ d'écart-type) contrairement à la distribution en taille ($0,91, 0,9, 2,46$ et $1,1 \mu\text{m}$ d'écart-type). Chaque distribution a une forme allongée qui tend à se rassembler à la position $z = 26$ mm avant de retrouver une forme circulaire à $z = 46$ mm. Ainsi, il semble qu'à une certaine distance, indépendamment des conditions et du type de matériau pulvérisé, un seuil existe où un comportement similaire peut être observé.

2. Résultats

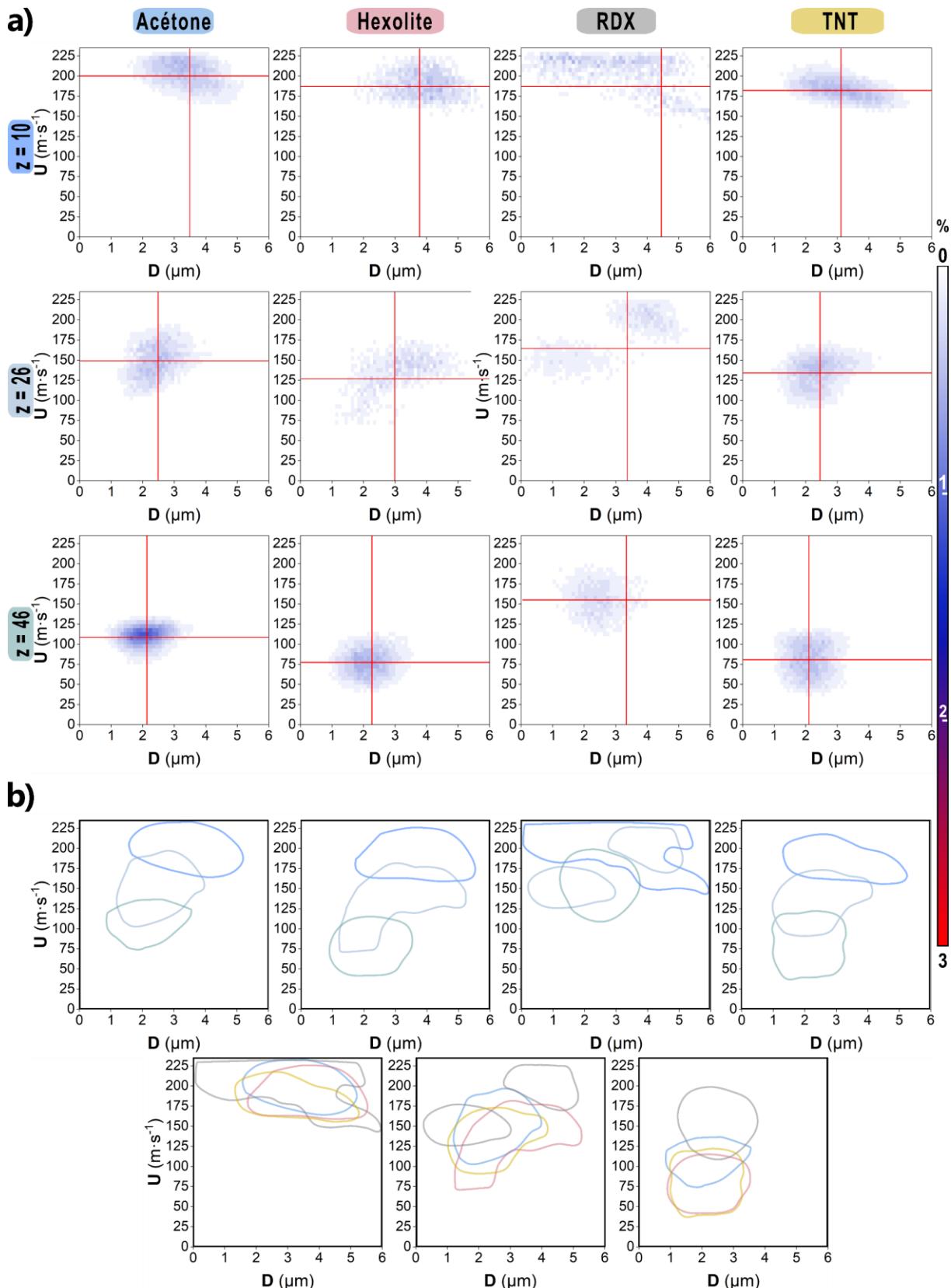


Figure III-5 — a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), à des hauteurs z de 10, 26 et 46 mm et pour des spray d'acétone seule et d'acétone contenant de l'hexolite, du RDX et du TNT. Conditions expérimentales : 160 °C, 40 bar, $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 2%massique et un ratio de 60/40 pour l'hexolite. b)

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

Superposition des formes de distribution selon la hauteur ou le type de liquide pulvérisé. Code couleur : Bleu (acétone), Rose (Hexolite), Gris (RDX), Jaune (TNT) et du bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur

2.1.2 Formation d'un dépôt à la sortie de buse

Selon le type de buse et de solutés injectés, la quantité de matière et la forme du dépôt évoluent. Les photographies des différents cas ont été présentés sur la Figure III-6. Dans le cas de l'utilisation de la buse HA, la présence de TNT dans l'acétone ne conduit pas à la formation de dépôt sur la buse. Si l'acétone contient de l'hexolite (Figure III-6-a et b), un dépôt est observé en sortie de buse au cours de la pulvérisation. En revanche, cet effet est nettement moins prononcé en termes de taille comparativement au cas où du RDX est ajouté à l'acétone. De même, nous observons un film blanc qui semble se déposer sur l'ensemble de la buse. Cela corrobore les conclusions de la partie Chapitre II2.1, où il a été mis en évidence que certaines gouttelettes adoptent des trajectoires ascendantes, les conduisant à remonter au-delà de la buse d'injection. Ce phénomène est également visible sur les images obtenues par ombroscopie du spray d'un liquide d'acétone contenant du RDX, pulvérisé par la buse HA, comme l'illustre la Figure III-7. Dans la partie c) de l'image, nous observons clairement que certaines particules de RDX remontent et modifient leur direction au cours du temps. De plus, nous observons sur l'ensemble des images la figure que ces particules ont des trajectoires, des tailles et des vitesses différentes. Nous observons également dans la partie b) que la particule se dissout dans le spray qui est un milieu diphasique (mélange de vapeur et de liquide d'acétone). En effet, après avoir parcourue la moitié de la zone analysée, la particule disparaît. La partie a) de la figure illustre l'éjection extrêmement rapide ($30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) d'une particule solide qui s'était formée autour de l'orifice de la buse. Cette augmentation du dépôt est également rapide, comme l'illustre la Figure III-9, où l'on observe une croissance de 0,2 mm en hauteur en seulement 6,75 secondes.

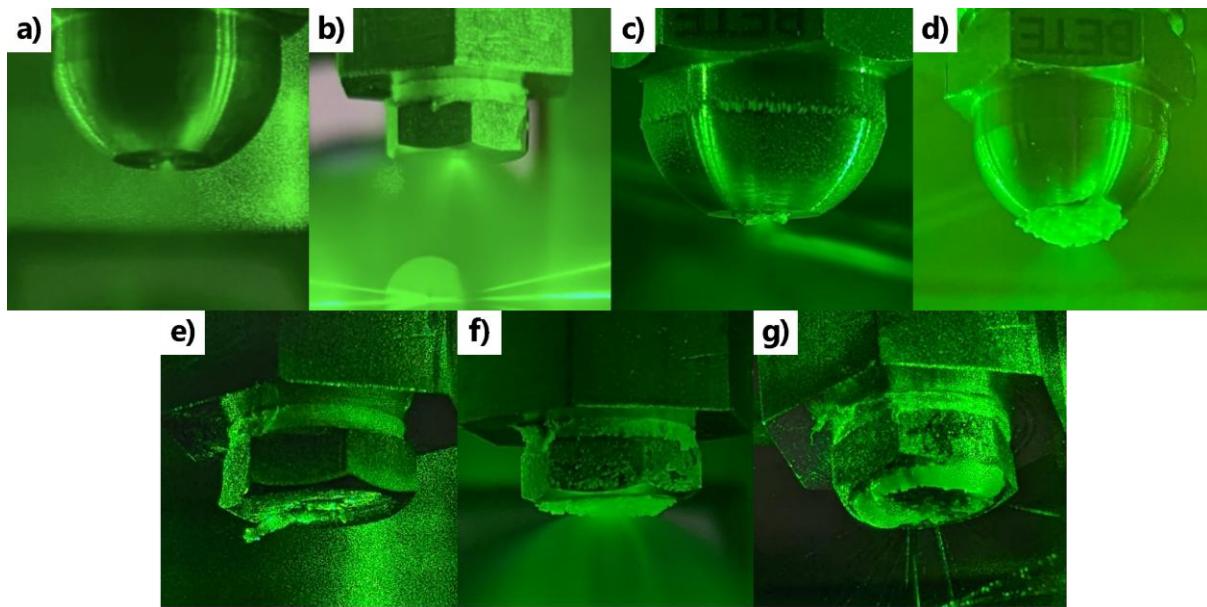


Figure III-6 — Photos de a) la buse HA durant le spray, b) la buse MW85 durant le spray, c) la formation du dépôt d'hexolite sur la buse HA pendant le spray, d) la formation de dépôt de RDX HA, e) formation du dépôt d'hexolite sur la buse MW85, f) formation du dépôt de RDX sur la buse MW85 et g) formation du dépôt de TNT sur la buse MW85

Dans le cas de la buse MW85 (Figure III-6 -c, d et e), dépôt est observé dans les trois scénarios, que ce soit lors de la pulvérisation d'hexolite, de RDX ou de TNT. Dans le cas du spray d'hexolite, un léger dépôt, similaire à celui observé sur la buse HA, se forme. Pour le spray de RDX, le dépôt observé sur la buse MW85 couvre une surface plus large que celui observé sur la buse HA, mais il est moins épais. Cette différence est probablement liée à la morphologie de la buse MW85, qui possède une surface plane et plus large autour de la sortie. Enfin, dans le cas du spray de TNT, et contrairement à la buse HA, un dépôt important se forme autour de l'orifice de sortie de la buse MW85. Elle se présente sous la forme d'un anneau. Cette forme particulière peut s'expliquer par la très grande solubilité du TNT dans l'acétone. Sous l'effet continu du spray d'acétone, le dépôt qui se forme autour et à proximité de l'orifice de sortie de la buse, zone fortement exposée à une forte concentration d'acétone, est immédiatement redissout par l'acétone.

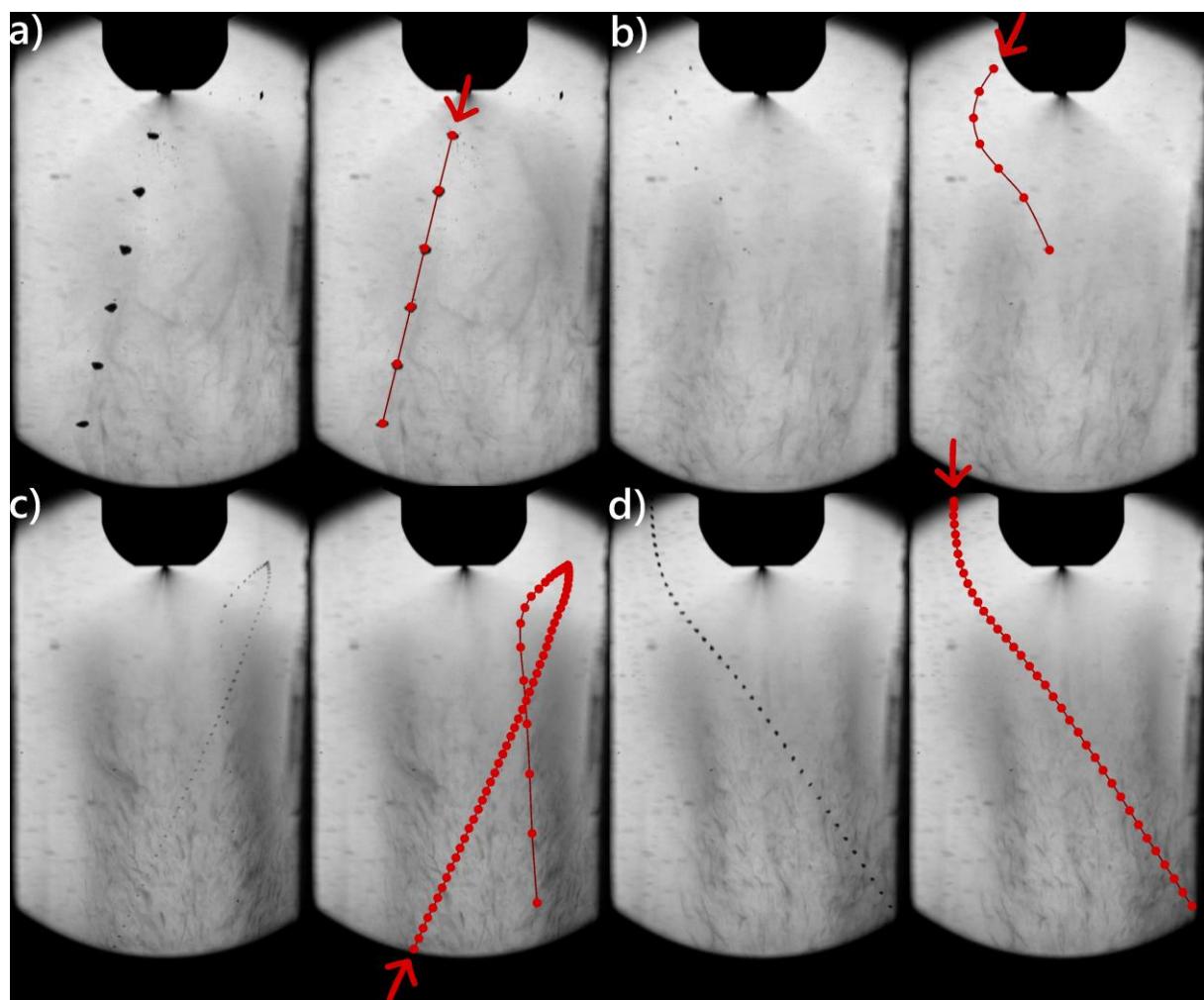


Figure III-7—Superposition d'images obtenues par ombroscopie (intervalle = 1 ms) mettant en évidence a) l'expulsion de particules issues du dépôt de matériaux énergétiques initialement fixés autour de l'orifice de sortie de la buse et b) c) d) le mouvement (en vitesse et en trajectoire) des particules au sein de la chambre d'atomisation. RDX pulvérisé à 120 °C, 40 bar, 2%_{massique} et 300 m³·h⁻¹ d'aspiration. Chaque point noir retracé en rouge correspond à une même particule enregistrée toutes les 1 ms

Ainsi, le phénomène de germination et croissance de particules qui se forment à la sortie de la buse se présente comme un problème à résoudre pour le procédé SFE. En effet, il a été montré précédemment qu'il exerce une influence significative sur le comportement du spray, affectant à la fois la taille et la vitesse des gouttelettes, ainsi que la turbulence et la morphologie globale du jet. Cependant, dans le cas du spray d'acétone contenant du TNT, il a été montré que les modifications du comportement du spray sont mineures, en raison notamment de sa grande solubilité. Cette propriété s'avère donc déterminante pour la dynamique du spray.

Pour limiter la formation de ce dépôt de matière, il sera important de contrôler les aspects suivants : les dimensions et la forme géométrique de l'orifice de sortie de la buse, la concentration en soluté et les paramètres intrinsèques au procédé SFE. Pour prévenir la

formation d'un dépôt sur la buse, une solution pourrait être d'introduire un flux d'air dirigé vers la buse afin de réduire ou d'éliminer la formation de ce dépôt.

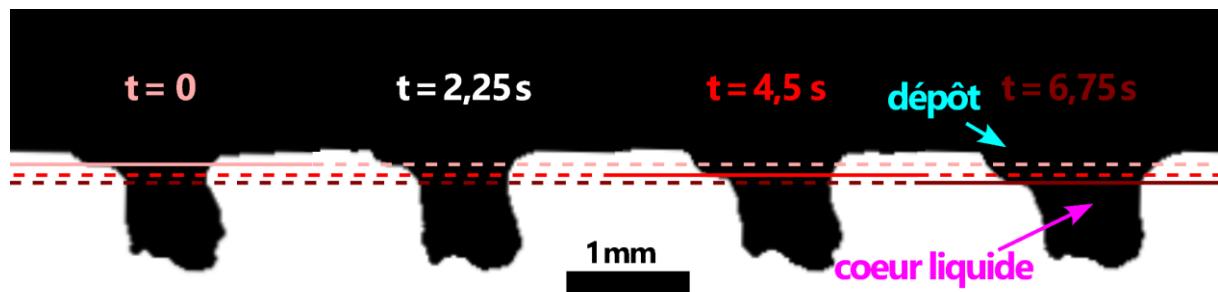


Figure III-8 — Image binarisée montrant la délimitation de la croissance rapide du dépôt à la sortie de la buse. Les tracés horizontaux définissent la frontière entre le cœur liquide du spray et le dépôt qui se forme sur la surface de la buse. Le trait plein représente la délimitation à un instant t , associé à une couleur indiquant le temps correspondant, tandis que les traits en tirets projettent cette délimitation sur d'autres instants.

2.1.3 Forme du spray

La méthode d'ombroscopie a permis de capturer l'instant où le morceau de matière énergétique s'est décroché de la buse. Les images sont présentées sur la Figure III-9. La notion de « RDX sur buse » désigne un enregistrement de 500 images enregistrées avant le décrochage du dépôt de RDX, tandis que « RDX détaché » fait référence aux 500 images capturées après le décrochage de ce dépôt sur la buse. L'intervalle de temps entre deux images successives capturées est fixé à 1 ms. Comparé à la Figure III-2, où l'angle représenté correspond à la moyenne sur l'ensemble du spray, l'angle de pulvérisation mesuré avant le décrochage est plus faible, atteignant $88,8^\circ$ avant éjection contre une moyenne de $103,9^\circ$. Ce dernier avait déjà été réduit par rapport à l'angle observé dans le cas du spray d'acétone seule, comme illustré dans la Figure II-5, où il atteignait $128,8^\circ$. Cela indique que l'angle de pulvérisation varie au cours du processus, suivant un cycle caractérisé par trois étapes successives : la solidification, la croissance et l'éjection du solide. Par ailleurs, avant et après l'éjection du solide (Figure III-9), une turbulence localisée est observée du même côté de la formation du solide sur la buse, comme le montre le zoom x4 dans la Figure III-9. Cela est d'autant plus surprenant que sur la Figure III-2, l'image traitée de type « écart type » du RDX ne permettait pas d'observer une turbulence. Cela suggère donc qu'elle se manifeste de manière ponctuelle, influencée par le développement du dépôt sur la buse. Après l'éjection du dépôt, le spray semble retrouver des caractéristiques similaires à celles de la solution d'acétone pure (sans soluté) en termes de forme, de densité et de turbulence. En effet, l'angle du spray augmente à $115,9^\circ$ (comparé à $128,8^\circ$ pour l'acétone seule) et la surface associée à la zone de forte turbulence (en rouge) s'accroît à nouveau pour atteindre 640 mm^2 , contre 480 mm^2 lorsqu'un spray d'acétone pure est injecté. Ces résultats

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

montrent clairement que le dépôt de matériaux énergétiques sur la surface de la buse durant la pulvérisation exerce une influence significative sur le comportement du spray. Il apparaît essentiel de limiter la formation de ce dépôt afin de préserver des caractéristiques du spray similaires à celles obtenues avec de l'acétone seule, notamment en termes de taille et de vitesse des gouttelettes, ainsi que de forme et d'angle du spray. Par ailleurs, il serait pertinent d'examiner l'impact de cette modification du spray, induite par le dépôt, sur les distributions de taille et de vitesse des gouttelettes. Par ailleurs, étant donné que la formation des particules de RDX intervient avant ou à proximité de l'orifice de sortie de la buse, nous avons également investigué ce phénomène dans le cas du TNT. L'ombroscopie n'ayant pas permis de mettre en évidence de traces de solidification, il serait judicieux de recourir à des techniques telles que le PDPA (Phase Doppler Particle Analysis). Les indicateurs associés, notamment le diagramme de phase et la validation sphérique, pourraient s'avérer utiles pour détecter d'éventuels défauts dans le spray.

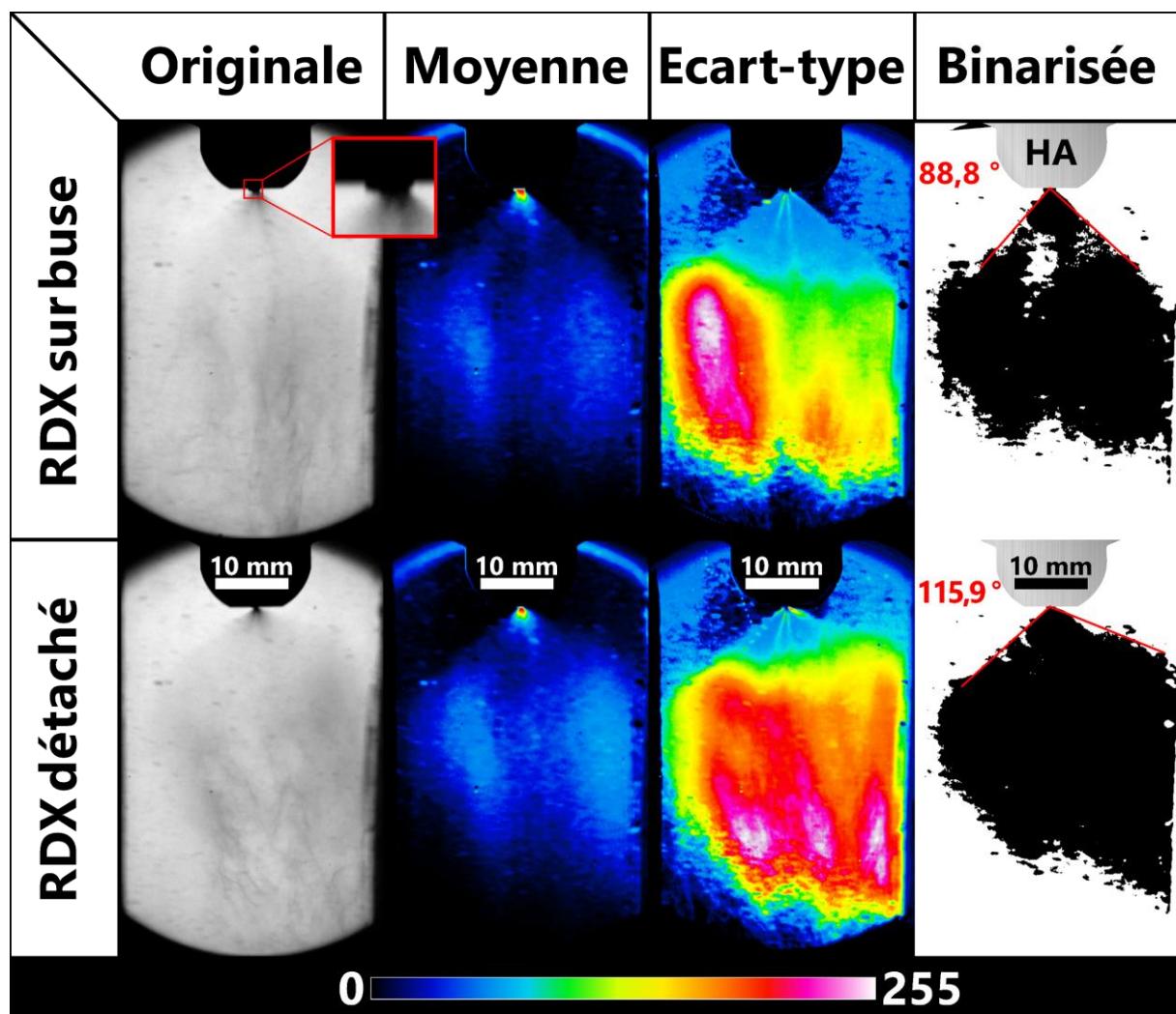


Figure III-9 — Représentation à partir des images d'ombroscopie de l'effet du dépôt de RDX sur la buse sur la forme du spray et son comportement. Une lentille de distance focale de 500 mm a été utilisée. Solvant d'acétone

contenant des solutés de RDX pulvérisé à 120 °C, 40 bar, 2%_{massique} et avec un débit d'aspiration de 300 m³·h⁻¹. L'encadré rouge correspond à un zoom X4 mettant en évidence la solidification du RDX à la sortie de la buse HA

2.1.4 Détection des particules de matériaux énergétiques dans le spray à partir du diagramme de phase

Le diagramme de phase, utilisé notamment pour différencier les gouttelettes sphériques des gouttelettes non sphériques, ainsi que l'analyse de la distribution des tailles de gouttelettes par PDPA (Phase Doppler Particle Analyzer), constituent des méthodes indirectes permettant de détecter la présence de particules de matériaux énergétiques au sein du spray. Comme mentionné dans la partie 1, les points rouges, représentant les gouttelettes non conformes, apparaissent uniquement dans les coins du tracé lorsque de l'acétone est pulvérisée seule (Figure III-1). La présence de nouveaux points, notamment au milieu de la figure, et en quantité bien plus importante, indique que des gouttelettes ne sont plus considérées comme valides. Il existe deux raisons principales à cela. La première raison réside dans le fait que certaines gouttelettes perdent leur forme sphérique, tandis que la seconde est liée à la présence de particules énergétiques au sein de certaines d'entre elles. Ainsi, ces points rouges eux-mêmes composés de plusieurs pixels rouges et associés principalement à la formation de particules solides au sein du spray, ont été quantifiés. La Figure III-10a) montre que, dans le cas d'un spray de TNT soumis à des conditions standards, une distance de parcours des gouttelettes de 46 mm est insuffisante pour observer l'apparition de gouttelettes invalides, et par conséquent, la formation de particules solides. En effet, la plus haute valeur mesurée (147 pixels rouges) peut être négligée, car elle correspond à environ deux gouttelettes erronées. Dans le cas d'un spray d'acétone contenant de l'hexolite, sous un débit d'aspiration de 300 m³·h⁻¹, le nombre de pixels rouges augmente progressivement avec la distance par rapport à la buse (passant de 23 pixels rouge à z = 14 mm à 4044 pixels rouges à z = 46 mm). Cette augmentation indique une formation croissante de particules au fur et à mesure de l'évaporation.

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

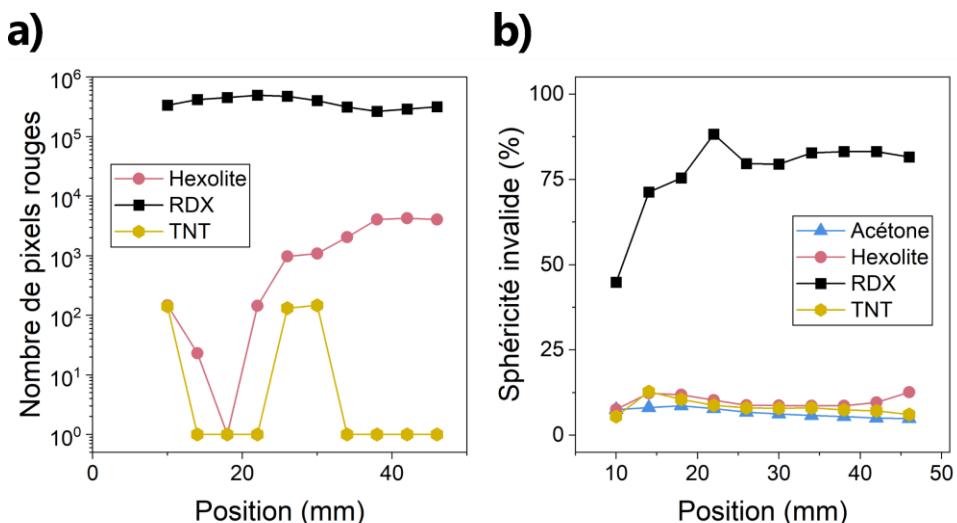


Figure III-10—a) Nombre de pixels rouges sur le diagramme de phase en fonction de la distance par rapport à la buse dans l'axe z (10 à 46 mm) pour l'hexolite (60/40), le RDX et le TNT. b) Représentation de la proportion de particules non sphériques mesurées. Pulvérisation à 40 bar et 160 °C, 2 %_{massique}, avec la buse HA et débit d'aspiration de 300 m³.h⁻¹

Pour le spray contenant du RDX (Figure III-10), un pic de gouttelettes invalides est observé à une distance z de 46 mm (318 572 coups), soit 80 fois plus que dans le cas de l'hexolite (40.....60 coups). Ces résultats démontrent que dans le cas du RDX, nous avons une proportion plus importante de gouttelettes invalides que dans les cas où le TNT et les hexolites sont utilisés. Il est également intéressant de constater avec la partie b) de la figure que le nombre de pixels rouges sur le diagramme de phase est directement corrélé au taux de validation sphérique. Les courbes de l'acétone, du RDX et de l'hexolite suivent exactement la même tendance. Cela laisse supposer que le matériau énergétique déforme fortement la gouttelette lors de sa solidification et que nous nous situons au-delà des limites de spécifications du PDPA dans de telles configurations. Comme observé précédemment, des particules de RDX se forment directement à la sortie de la buse (voir Figure III-6 et Figure III-8). Ces observations permettent d'affirmer que les gouttelettes invalides sont liées à la présence de particules solides de matériaux énergétiques et que la formation de ces particules s'opère durant le processus d'évaporation. Ainsi, l'utilisation du PDPA permet de mettre en évidence la formation des particules et de différencier les matériaux en fonction de leur vitesse de formation. Les variations du nombre de pixels (255 000 à z = 38 mm et 350 000 à z = 46) peuvent être attribués à deux facteurs principaux : (i) la variation de la vitesse et de la taille des gouttelettes, dues à la formation de dépôts sur la buse, modifiant ainsi les caractéristiques du spray, comme illustré à la Figure III-4, et (ii) la turbulence du spray. Dans notre cas, l'acquisition ne dure que quelques secondes et est effectuée sur un spray turbulent présentant une évolution significative au cours du temps. Pour décrire au mieux cette tendance, il sera nécessaire de répéter ces mesures. La réduction de la taille de gouttelettes

entraîne une augmentation de la concentration, ce qui peut favoriser l'apparition d'une sursaturation à des distances plus courtes. Ces premières observations ont permis de mettre en évidence que la formation d'un dépôt sur la buse est possible en fonction du soluté ajouté dans l'acétone, et plus particulièrement en fonction de la solubilité du soluté avec le solvant. Le dépôt influence fortement le comportement du spray et la formation des particules au cours du processus d'évaporation. L'effet du soluté sur l'onde de choc reste à étudier.

2.1.5 Déformation de l'onde de choc en sortie de buse

Comme le phénomène de dépôt sur la buse est principalement observé dans le cas de la pulvérisation de l'acétone avec du RDX, ce dernier a été choisi pour observer l'influence de ce phénomène sur la formation, la forme et la stabilité de l'onde de choc. La Figure III-11 illustre l'onde de choc stable générée dans le spray d'acétone contenant du RDX, conformément aux paramètres standards, à $t = 3$ min (couleur rose). Elle présente une forme relativement similaire à celle observée sur la Figure II-13, soit une forme de type « diamant ». Cependant, il a été observé qu'à partir de 6 min, la forme de l'onde de choc évolue dans le temps, tandis que la visibilité à travers la fenêtre d'observation diminue en raison de son recouvrement progressif par un dépôt de RDX (manifesté par des points noirs). La forme de l'onde de choc adopte une structure géométrique connexe de configuration irrégulière, communément décrite comme une forme « patatoïde ». L'instabilité et le changement permanent du spray observé précédemment sont également probablement influencés par la modification de l'onde de choc.

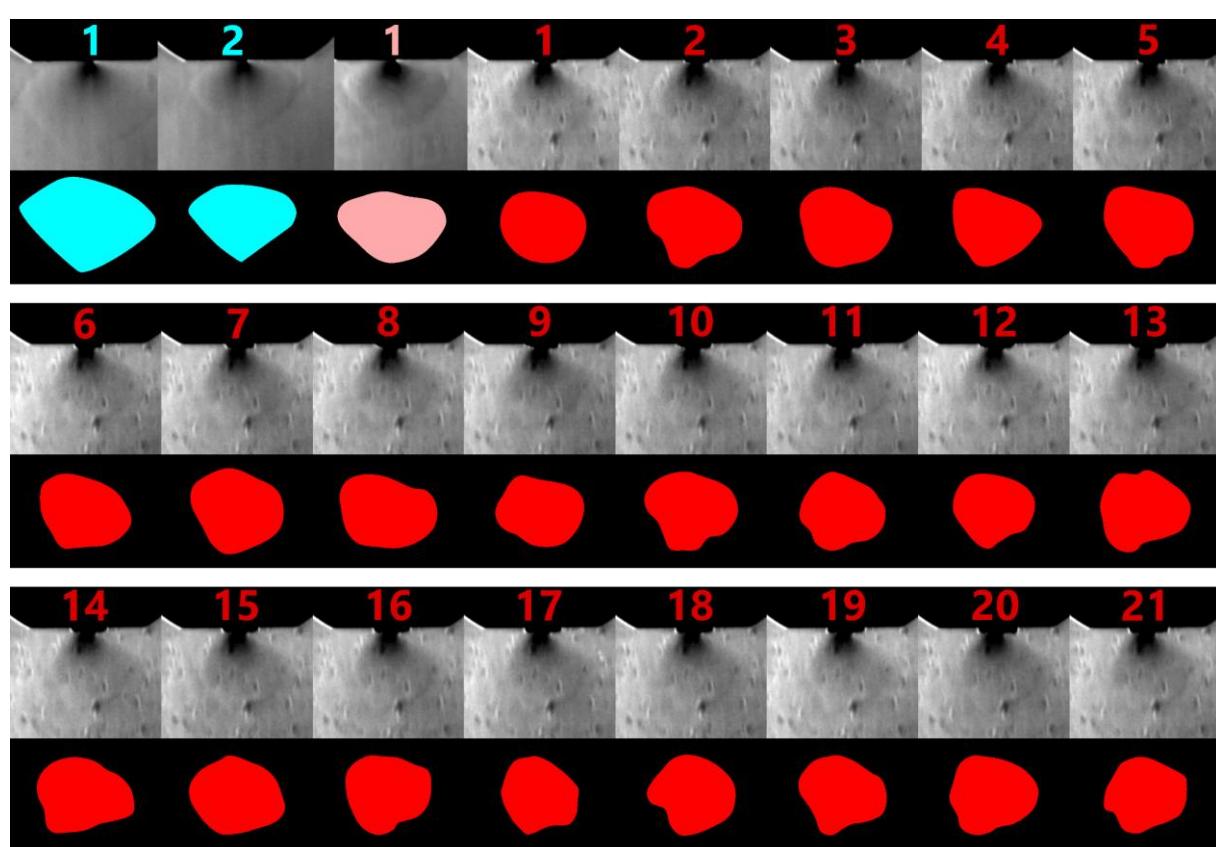


Figure III-11 — Représentation de l'évolution temporelle de l'onde de choc lors de la pulvérisation de l'acétone sans RDX (bleu clair, à $t = 3$ s ($n^{\circ}1$) et 10 s ($n^{\circ}2$)). Les conditions d'injection sont : 2% , 160 °C, 40 bar et $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. En dessous de chaque image figure la représentation schématique de l'onde de choc. La partie rose correspond à l'observation du spray après 3 min et la partie rouge après 6 min. L'intervalle de temps entre deux images rouges est de $0,5$ s

La largeur de l'onde de choc généré dans le spray d'acétone (Figure III-12 et Figure III-11) diminue légèrement, passant de $8,3$ à $6,8$ mm. Il est toutefois remarquable que, malgré un changement de taille, l'onde de choc conserve sa forme de type « diamant » (Figure III-11), contrairement aux autres configurations. Dans le cas de l'acétone contenant du RDX, une onde de choc est également observée, avec une largeur mesurée à $6,8$ mm (image $n^{\circ}1$, représentée en rose, dans la Figure III-11). Cependant, à partir de 6 minutes de spray, la taille de l'onde de choc diminue. Sa largeur chute à $4,7$ mm à $8,5$ s (image $n^{\circ}17$ dans la Figure III-11). Cela confirme une nouvelle fois l'influence notable de la présence de RDX sur le comportement du spray, puisque l'onde de choc est également modifiée. Cela corrobore l'observation faite précédemment (Figure III-2), où le spray semblait avoir du mal à se former et s'expandre.

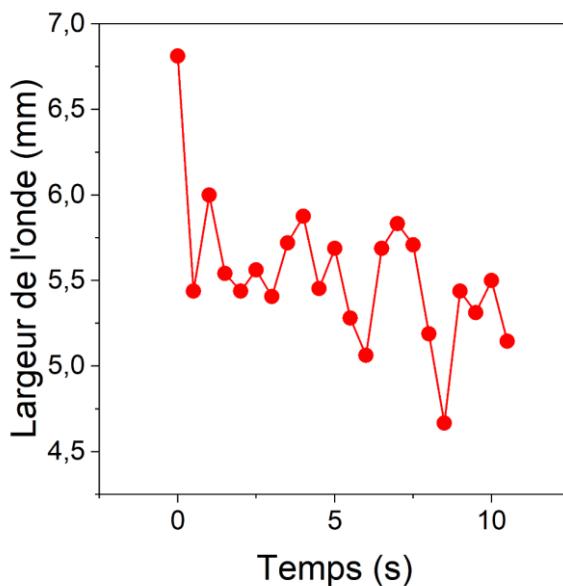


Figure III-12 — Evolution de la largeur de l'onde de choc en fonction du temps, selon la Figure III-11 avec $t = 0\text{ s}$ qui est synchronisé avec la 6^e min de spray ($5\text{ s} = 6\text{ min }05\text{s}$).

En conclusion, l'ajout de composés énergétiques dans l'acétone perturbe fortement la stabilité, la forme et le comportement du spray (vitesse et taille de gouttelettes). L'effet est moindre dans le cas du TNT. A l'inverse, il est davantage marqué dans le cas du RDX. L'influence de la température d'injection, de la pression d'injection, de la concentration massique, du ratio RDX/TNT, du type de buse et du débit d'aspiration sur le spray vont être étudiés à partir des résultats PDPA afin de pouvoir déterminer s'il existe ou non des paramètres préférentiels pour générer un spray d'acétone contenant du RDX et/ou du TNT ayant des propriétés physiques proches de celles obtenues dans le cas d'un spray d'acétone.

2.2 Effet de la température d'injection

Au cours de cette étude, différentes températures d'injection ont été examinées : 130, 160 et 200 °C. Les acquisitions par PDPA ont systématiquement démarré à 2 min de spray. La Figure III-13 permet d'observer l'évolution des tailles de gouttelettes (D_{32}) et de leur vitesse axiale (U) en fonction des différentes positions de mesure et des différentes températures d'injection dans le cas de spray d'hexolite par SFE. Au cours de cette étude, la pression dans la chambre est de 12 mbar et la pompe utilisée est de $100\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Les résultats indiquent que la taille des gouttelettes issues des sprays dits de référence, composés uniquement d'acétone, diminue avec l'augmentation de la température, et ce, indépendamment de la position considérée. Ainsi, pour des températures d'injection de $T_{\text{inj}} = 130, 160$ et $200\text{ }^\circ\text{C}$, respectivement, les diamètre moyens des gouttelettes sont de $3,47 \pm 0,56$, $3,22 \pm 0,46$ et $2,65 \pm 0,40\text{ }\mu\text{m}$. Le diamètre moyen D_{32} des

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

gouttelettes contenant de l'hexolite (valeur moyenne de tous les D_{32} mesurés le long de l'axe z) est respectivement de $4,2 \pm 0,59 \mu\text{m}$, $4,3 \pm 0,66 \mu\text{m}$ et $2,8 \pm 0,23 \mu\text{m}$ pour des températures d'injection de $T_{\text{inj}} = 130, 160$ et 200°C . Par ailleurs, il est observé qu'un plateau est atteint lorsque T_{inj} est de 200°C , et ce, à partir d'une position de 22 mm. Ces résultats confirment ceux observés précédemment. Cela démontre que, malgré la présence des solutés, il est possible de réduire la taille des gouttelettes grâce à l'apport énergétique, qui favorise l'atomisation du jet. En revanche en comparant les diamètres obtenus dans le cas de l'acétone seule et ceux obtenus en ajoutant le mélange RDX/TNT, différences sont observées. À 130°C , le diamètre des gouttelettes est plus grand que celui obtenu pour le spray de référence (acétone à 130°C), avec des valeurs respectives de $3,5 \mu\text{m}$ et $4,2 \mu\text{m}$. Cette tendance se retrouve également dans le spray d'acétone contenant de l'hexolite à 160°C . La valeur moyenne de l'ensemble des D_{32} est de $4,3 \pm 0,66 \mu\text{m}$ contre $3,2 \pm 0,46 \mu\text{m}$ pour le spray d'acétone. A l'inverse, la courbe correspondant au spray d'acétone contenant de l'hexolite pour une T_{inj} de 200°C semble suivre une tendance similaire à celle de l'acétone seul. En effet, la taille mesurée des gouttelettes est de $2,8 \pm 0,23 \mu\text{m}$, contre $2,7 \pm 0,40 \mu\text{m}$ pour l'acétone seule. A cette température, les écarts sont moindres comparativement aux plus basses températures (130 et 160°C). Ainsi, l'ajout d'un mélange de RDX et de TNT dans la solution d'acétone favorise l'augmentation de la taille des gouttelettes. L'ajout de soluté dans l'acétone pourrait abaisser sa tension de surface ce qui implique un abaissement du seuil de sursaturation [252]. Également, les plus grandes gouttelettes contiennent naturellement plus de soluté, ce qui favorise davantage leur croissance par effet de diffusion [253]. Ces résultats montrent qu'en augmentant la température d'injection à 200°C , il est possible de diminuer drastiquement la taille des gouttelettes et de se rapprocher des valeurs obtenues dans le cas du spray d'acétone. Cette diminution est susceptible de limiter le diamètre maximal théorique que les particules peuvent atteindre après évaporation du solvant. Il sera intéressant par la suite de vérifier cette hypothèse lorsque nous analyserons les particules d'hexolite.

Dans le cas de la vitesse U (Figure II-13), la tendance est différente de celle observée à partir du D_{32} (Figure III-4-b). En effet, dans le cas du spray d'hexolite à $T_{\text{inj}} = 200^\circ\text{C}$, U chute à $60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $z = 18 \text{ mm}$ contre $170 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'acétone à température équivalente. À 160°C , les vitesses U du spray d'acétone pure et de celui contenant de l'hexolite sont comparables. En revanche, à 130°C , la vitesse des gouttelettes du spray contenant de l'hexolite est inférieure à celle du spray de référence (acétone pure), avec un écart variant entre $25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $z = 10 \text{ mm}$ et $40 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $z = 46 \text{ mm}$. Ainsi, il n'existe pas de réelle tendance et il est donc difficile de conclure à ce stade sur la température optimale à adopter pour maintenir un comportement du spray proche de celui de l'acétone en termes de vitesses. En ce qui concerne le diamètre des gouttelettes, une

2. Résultats

température de 200 °C semble être optimale pour obtenir des gouttelettes de taille comparable à celles du spray d'acétone pur.

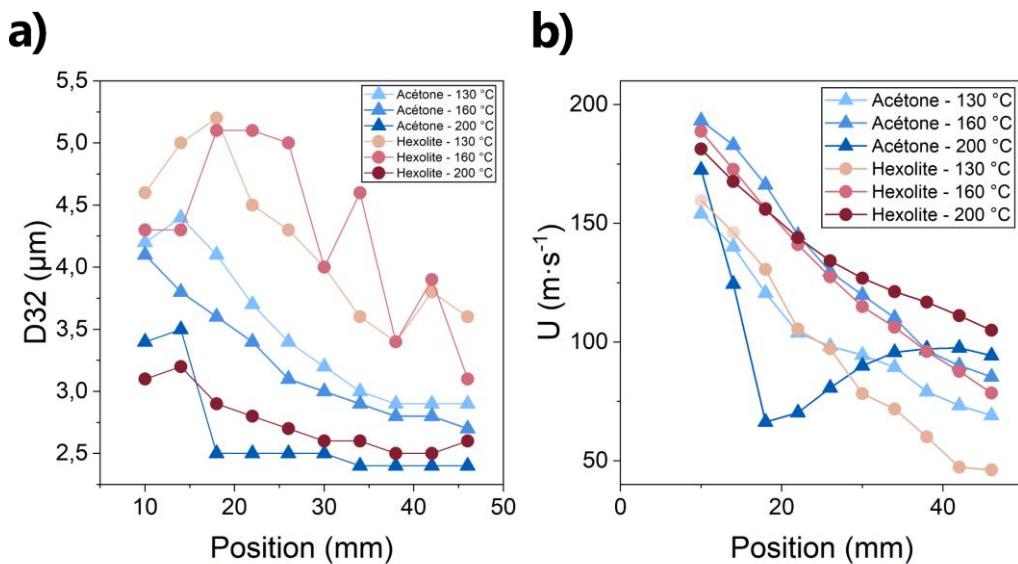


Figure III-13 — Evolution du D_{32} et de U en fonction des différentes positions de mesure par PDPA et de T_{inj} (130, 160 et 200 °C) lorsque l'acétone est pulvérisée seule ou avec de l'hexolite

La Figure III-14 montre une relative stabilité de la distribution des tailles des gouttelettes lorsqu'on descend vers les positions les plus basses, et ce, pour des températures d'injection de 130, 160 ou 200 °C. En effet, les écarts types mesurées sont respectivement de 1,3, 1,0 et 1,2 μm à 10 mm, contre 1,3, 1,4 et 0,9 μm à $z = 46$ mm. De la même manière, à $z = 10$ mm, l'écart type de la vitesse atteint 17,3, 19,1 et 16,1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, contre 18,1, 20,0 et 19,8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $z = 46$ mm.

Analysons maintenant les effets des différentes températures pour une position donnée, en nous appuyant sur les données présentées dans la Figure III-14-b). A $z = 10$ mm, la forme de distribution entre 130 et 160 °C reste identique. L'évolution de la forme des distributions en fonction de T_{inj} et de z n'est pas uniforme. On observe une diminution de la vitesse U et du diamètre moyen des gouttelettes (D) lorsque z augmente, tandis que U croît avec T_{inj} , avec des valeurs maximales atteintes à 160 °C et 200 °C. Les distributions de taille montrent un décalage vers des valeurs plus faibles à 200 °C, tandis que des vitesses plus élevées déplacent les formes vers le haut. À $z = 26$ mm, les formes suggèrent une séparation en deux populations distinctes, phénomène qui s'accentue à 160 °C. À $z = 46$ mm, les distributions reprennent une forme circulaire. Toutefois, à 130 °C, elles s'aplatissent, un comportement similaire à celui observé dans la Figure II-28. Cela suggère qu'au-delà d'un seuil bas de vitesse (environ 25 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), le diamètre moyen et l'écart type augmentent, probablement en raison d'une coalescence facilitée à ces vitesses plus faibles.

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

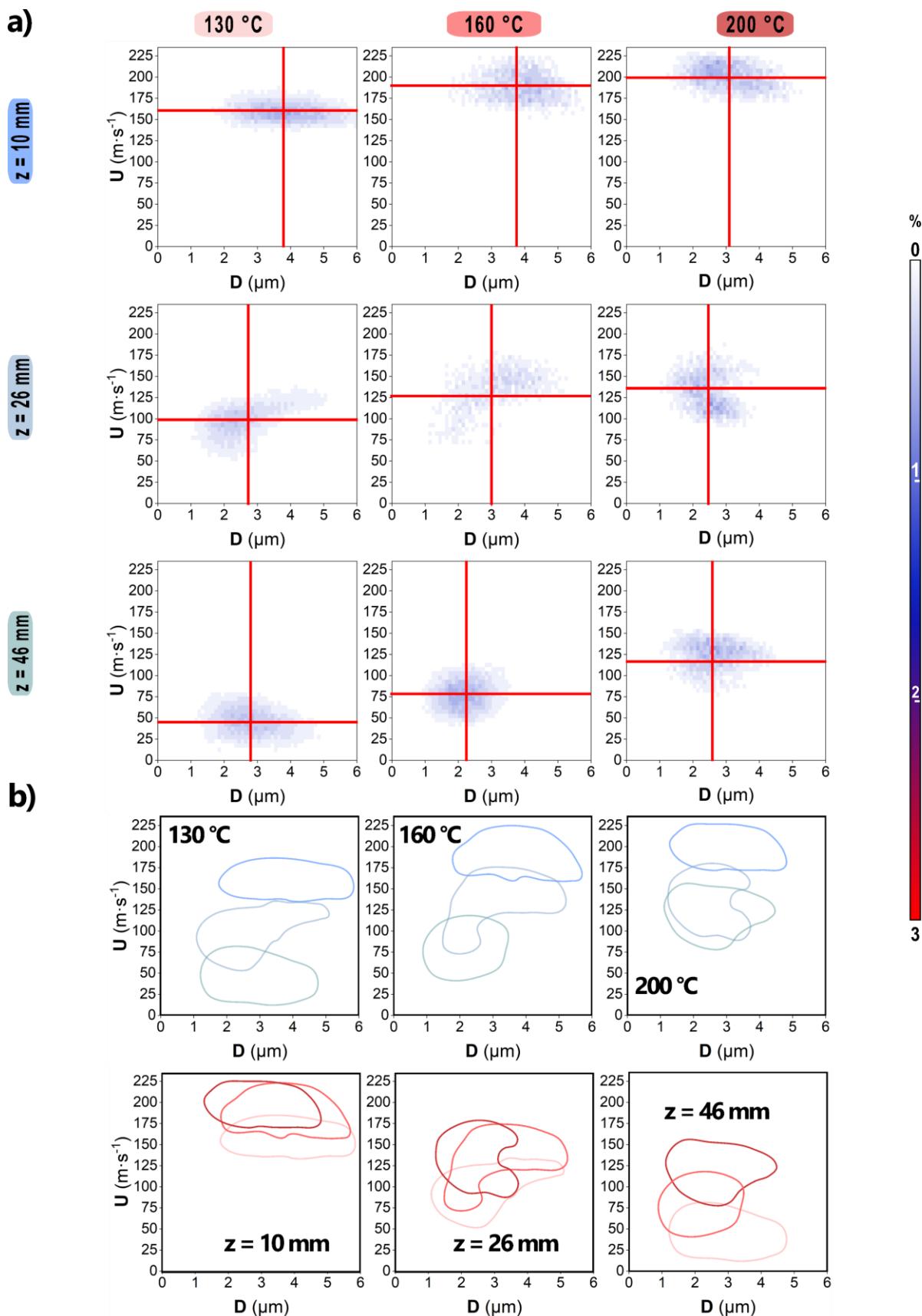


Figure III-14 — a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), pour des hauteurs z de 10, 26 et 46 mm et pour différentes températures d'injection (T_{inj} de 130, 160 et 200 °C). b)

Superposition des formes de distribution en fonction de T_{inj} ou z. Code couleur : Rouge clair vers foncé : 130 vers 200 °C bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur

Ainsi, cette étude montre qu'en présence de soluté, la température d'injection influence la pression dans la chambre et la taille des gouttelettes. La présence du soluté RDX/TNT implique une augmentation de la taille des gouttelettes en raison de la modification de la tension de surface ou bien de l'absorption par le soluté (ici hexolite) d'une partie de l'énergie thermique afin d'amorcer la solidification. Cela pourrait avoir pour conséquence d'abaisser l'énergie de la gouttelette plus rapidement et de réduire le choc de température nécessaire à l'éclatement du spray en fines gouttelettes.

Par ailleurs, il a été observé qu'à mesure que la température augmente, la taille des gouttelettes diminue en raison de l'apport énergétique qui favorise l'atomisation du spray. Mais il semblerait également qu'au-delà de 130 °C, une séparation de population commence à se mettre en place. Il serait intéressant de voir si cela se produit pour des températures supérieures à 200 °C. De plus, une température de 200 °C permet quant à elle de générer des gouttelettes au diamètre proche de celui observé dans le cas de l'acétone, ce qui peut être intéressant pour obtenir des particules d'hexolite les plus petites possibles. Il serait toutefois pertinent d'explorer des températures plus élevées (≥ 200 °C, par exemple) afin de confirmer ces tendances. Néanmoins, un fonctionnement à de telles températures accroîtrait les risques de dégradation de la molécule.

2.3 Effet de la pression d'injection

De manière analogue à l'approche précédente, l'effet de P_{inj} a été étudié. Pour cela, des valeurs de 20, 40 et 60 bar ont été utilisées. La Figure III-15-a) montre une réduction du D_{32} avec l'augmentation de P_{inj} dans le cas de l'acétone contenant de l'hexolite. A titre d'exemple, il a été obtenu sur l'ensemble des mesures une valeur moyenne de D_{32} de $5,1 \pm 0,8$ µm à 20 bar contre $4,0 \pm 1,1$ µm à 60 bar. De plus, nous constatons un écart important entre la solution contenant l'hexolite et la référence pour chaque pression. L'écart le plus important est visible à $P_{inj} = 20$ bar et tend à se réduire avec l'augmentation de P_{inj} . A titre d'illustration, un D_{32} de $2,95 \pm 0,4$ µm est obtenu pour le spray d'acétone à 20 bar, tandis qu'un D_{32} de $5,15 \pm 0,8$ µm est observé pour le spray d'acétone contenant l'hexolite. Cela s'explique par une solidification précoce du soluté, qui obstrue partiellement l'orifice de sortie. Ce phénomène perturbe la nucléation des bulles de gaz, ce qui affecte par conséquent la formation de gouttelettes. L'augmentation de la pression amplifierait la contrainte de poussée exercée sur les particules solides, favorisant leur délogement. Cela conduirait à la formation de gouttelettes dont les diamètres tendraient à se

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

rapprocher de ceux observés dans le cas de l'acétone seul. Cependant, l'augmentation de P_{inj} ne semble pas avoir d'effet aussi marqué sur la vitesse axiale des gouttelettes U (Figure III-15-b). Les valeurs sont relativement similaires pour chaque valeur de pression. En effet, à 20 bar, $U = 121 \pm 25,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le spray d'acétone contre $U = 117,7 \pm 27,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le spray d'acétone contenant de l'hexolite. A 60 bar, $U_{\text{acétone}} = 123,5 \pm 23,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $U_{\text{hexolite}} = 106,3 \pm 34,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Ainsi, l'augmentation de la pression d'injection semble rapprocher le comportement du spray contenant le mélange de celui de la référence constituée d'acétone seule.

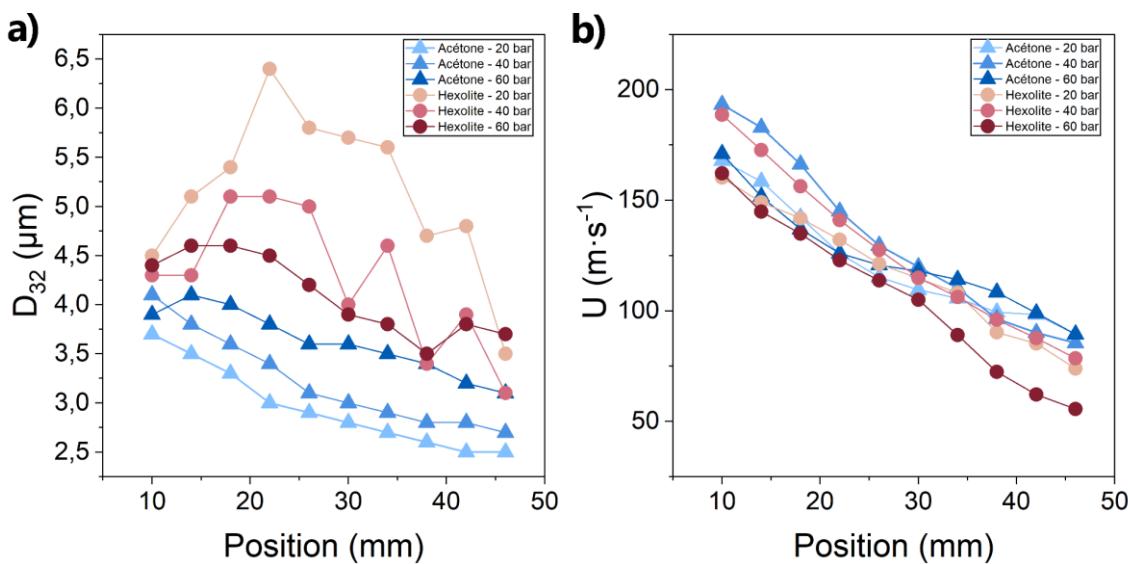


Figure III-15 — Evolution du D_{32} et de U des gouttelettes en fonction de la position de mesure par PDPA et de P_{inj} lors de l'élaboration d'hexolite par SFE comparé à la mesure témoin (acétone uniquement) aux pressions correspondantes

La Figure III-16, via ses parties a) et b), montre des tendances similaires à celles de la Figure III-14, qui illustre les distributions de D_{32} et de U en fonction de T_{inj} pour des pressions de 20 et 40 bar. A 60 bar, la distribution s'élargit en taille. A pression constante, la distribution, initialement large près de la buse, se resserre et adopte une forme plus circulaire à mesure que l'on s'éloigne. Cependant, pour les positions fixes de $z = 10, 26$ et 46 mm, il est intéressant d'observer le comportement du spray en fonction de la pression d'injection. A 10 mm de la buse, la largeur de distribution de la vitesse est réduite avec l'augmentation de la pression. En passant de 20 à 60 bar, la largeur de distribution est réduite de $25,7$ à $10,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce n'est plus le cas dès $z = 26$ mm, où la largeur de distribution atteint $23,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à 20 bar, contre $29,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à 60 bar. Cependant, il a été observé qu'augmenter la pression diminue la vitesse axiale moyenne. Par exemple à $z = 46$ mm, $U_{20 \text{ bar}} = 73,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $U_{60 \text{ bar}} = 55,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Il est possible que cette pression élevée, excédant les capacités de la pompe, engendre des zones localisées où les forces de frottement sont accrues, ce qui entraîne un ralentissement des gouttelettes.

2. Résultats

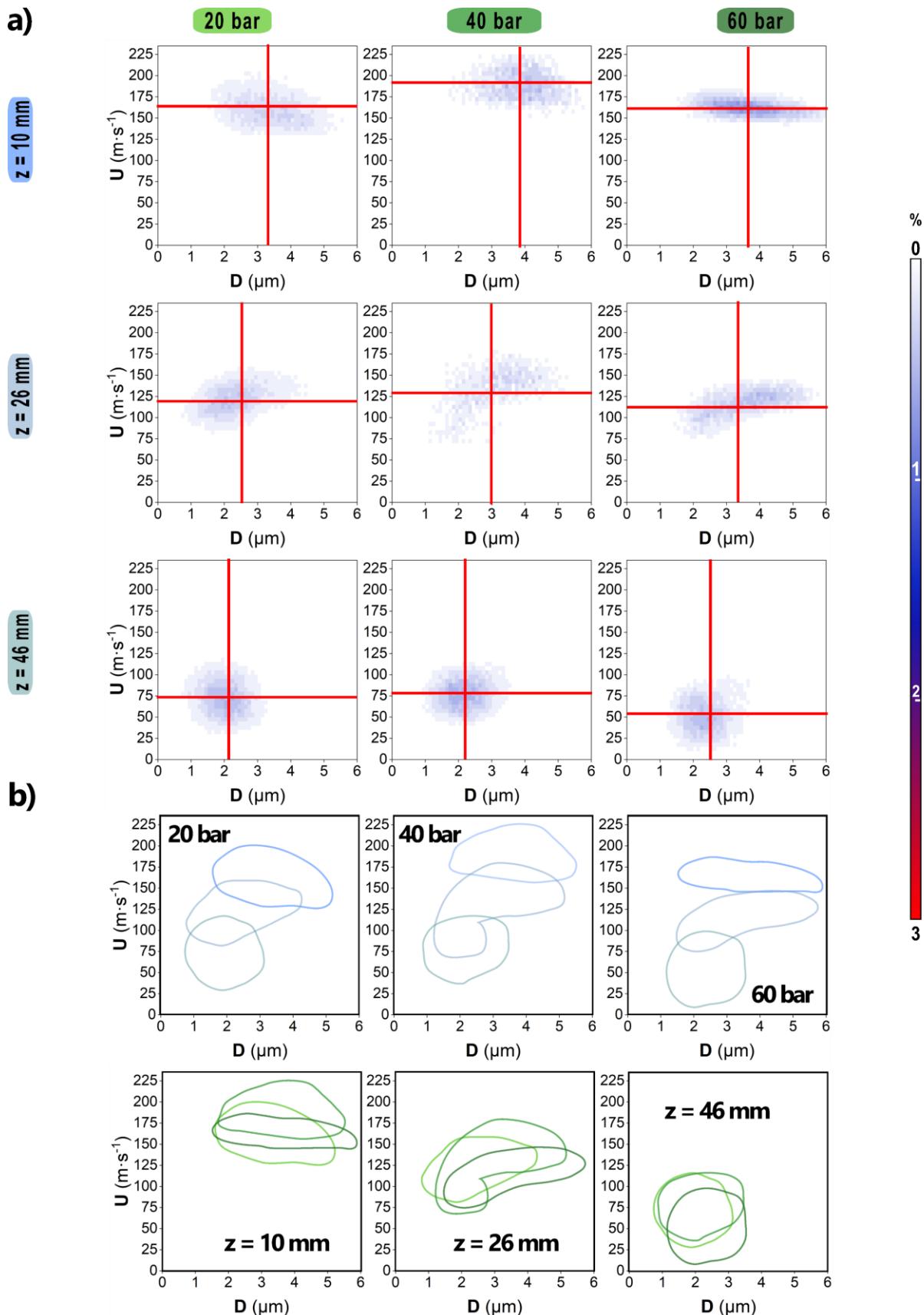


Figure III-16—a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), pour des hauteurs $z = 10, 26$ et 46 mm et pour différentes pression d'injection (P_{inj} de $20, 40$ et 60 bar). b) Superposition des

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

formes de distribution en fonction de T_{inj} ou z. Code couleur : vert clair vers vert foncé : 20 vers 60 bar et du bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur

Ainsi, cette étude souligne l'intérêt d'augmenter la pression d'injection afin d'aligner les courbes de taille et de vitesse des gouttelettes contenant de l'hexolite sur celles des courbes de références correspondant à l'acétone. Cela permettrait de limiter les augmentations de tailles de gouttelettes tout en conservant la même vitesse que le modèle. Il faut toutefois nuancer qu'une augmentation trop importante de la pression d'injection a induit une diminution de la vitesse axiale des gouttelettes. D'un point de vue théorique, il demeure intéressant de réduire le diamètre des gouttelettes par l'augmentation de la pression d'injection. Il sera essentiel d'examiner l'effet de telles pressions sur le comportement des matériaux énergétiques produits par ce procédé. Il conviendra également de déterminer si l'augmentation de la pression permet effectivement de réduire la taille des particules énergétiques cristallisées, en favorisant la diminution du diamètre des gouttelettes.

2.4 Effet de la concentration massique

2.4.1 Concentration et hauteur : effets sur les performances de spray

Jusqu'à présent, il a été observé que le RDX, représentant 60 % de la composition de l'hexolite, exerce une influence significative sur le comportement du spray, notamment en ce qui concerne le diamètre, la vitesse, la turbulence, la forme et la distribution des tailles des gouttelettes. Il est intéressant de voir s'il est possible d'atténuer son rôle en diminuant sa concentration massique dans l'acétone. Pour cela, il est nécessaire d'étudier plus en détails la taille et la vitesse des gouttelettes produites. La Figure III-17 représente l'évolution de la taille et de la vitesse des gouttelettes en fonction de la distance à la buse et de la concentration massique d'hexolite dans l'acétone. Les conditions opératoires étaient de $T_{inj} = 160^\circ\text{C}$, $P_{inj} = 40$ bar, un ratio de mélange RDX/TNT de 60/40 et une puissance d'aspiration de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le premier constat concernant l'évolution de la taille des gouttelettes en fonction de la concentration massique révèle qu'aux concentrations de 0,5 % et 2 %, un écart ponctuel est observé au moins une fois par rapport à la courbe de référence de l'acétone. A l'inverse, la courbe de l'hexolite à 3% semble avoir la même tendance que la courbe de l'acétone. Bien que les courbes à 0,5 et 2%_m présentent des écarts, leurs moyennes sont proches de celle de l'acétone ($D_{32 \text{ acétone}} = 3,4 \pm 0,4 \mu\text{m}$ et $D_{32 0,5\%} = 3,5 \pm 0,4 \mu\text{m}$). À l'inverse, l'écart est maximal à 2 %_{massique} ($D_{32} = 4,3 \pm 0,7 \mu\text{m}$). A une concentration de 3 %, l'écart est intermédiaire ($D_{32} = 3,2 \pm 0,4 \mu\text{m}$). De plus, il y a un réel écart de vitesse de gouttelettes lorsque la concentration varie ($U_{0,5\% \text{ massique}} = 110,7 \pm 22,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $U_{2\% \text{ massique}} = 127,0 \pm 35,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $U_{3\%} = 108,9 \pm 37,5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). Comme l'indiquent la courbe et les

données numériques, c'est l'hexolite à 2%_{massique} qui présente les valeurs les plus proches, avec une vitesse de $122,6 \pm 28,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

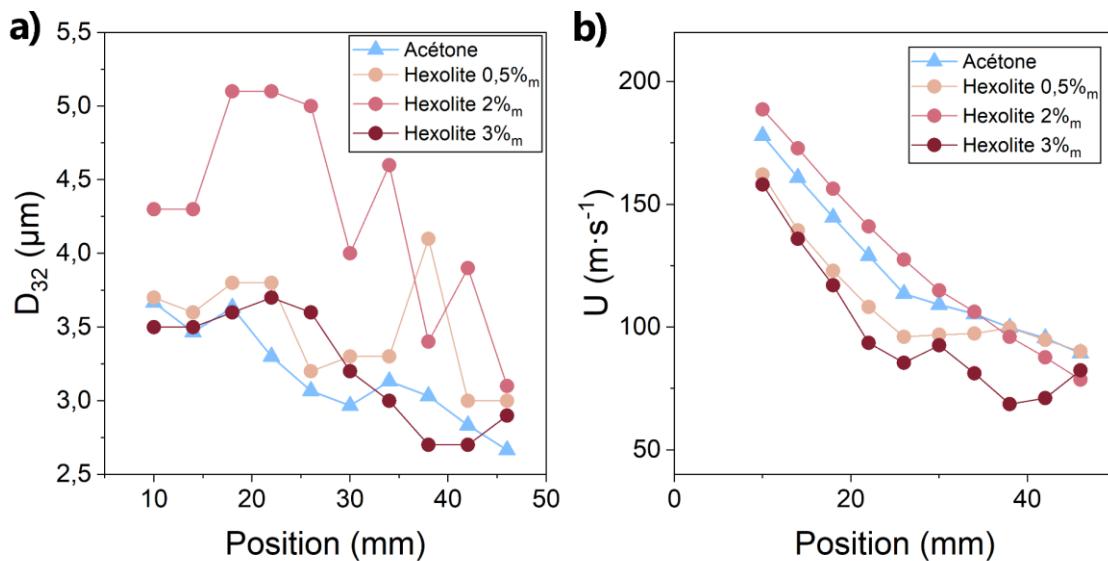


Figure III-17 — Evolution du D_{32} et de U des gouttelettes en fonction de la position de mesure par PDPA et de la concentration massique pour l'hexolite, comparée à la mesure témoin (acétone seul)

2.4.2 Evolution de la vitesse et du diamètre des gouttes au cours du temps

En complément, l'évolution de D_{32} et de U a été étudiée dans le cas d'un spray d'acétone contenant de l'hexolite, du RDX et du TNT à une concentration massique de 0,5% pour des temps d'observation de 2, 4, 10, 20 et 25 minutes. Étant donné que la masse mise en jeu est constante, il a été nécessaire d'augmenter la quantité d'acétone afin de dissoudre de manière adéquate le matériau énergétique. Cette adaptation a entraîné un allongement du temps de pulvérisation, comme illustré dans la Figure III-18. Lorsque de l'hexolite est pulvérisé avec de l'acétone (Figure III-18-a), nous n'observons pas de différence significative du D_{32} au cours du temps (voir Tableau 13). Dans le cas de U , à 2 min, les valeurs sont relativement similaires à celles observées dans le cas de l'acétone jusqu'à une distance de $z = 26 \text{ mm}$, après quoi un écart d'environ $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ se manifeste. Pour les durées de spray plus longues, un écart de $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ est observé dès la position $z = 10 \text{ mm}$ et reste constant jusqu'à $z = 26 \text{ mm}$, avant réatteindre un écart de $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $z = 46 \text{ mm}$. Ainsi après 4 min de spray, l'écart mesuré reste relativement identique quelle que soit la position z . Dans le cas d'un spray contenant 0,5%_m d'hexolite, il est observé que le diamètre (D_{32}) et la vitesse des gouttelettes (U) ne présentent pas d'évolution significative au cours du temps par rapport aux valeurs mesurées pour un spray d'acétone seule.

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

Tableau 13 - Evolution de D_{32} et de U des gouttelettes en fonction du temps pour l'acétone, l'hexolite, le RDX et le TNT à 0,5% massique

Temps		Acétone	Hexolite	RDX	TNT
2 minutes	$U (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	122,6 ± 28,2	110,8 ± 22,4	103,2 ± 20,4	112,1 ± 20,8
	$D_{32} (\mu\text{m})$	3,1 ± 0,2	3,5 ± 0,4	3,3 ± 0,4	3,3 ± 0,4
4 minutes	$U (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	122,6 ± 28,2	108,9 ± 22,9	137,4 ± 35,0	131,4 ± 28,4
	$D_{32} (\mu\text{m})$	3,1 ± 0,2	3,5 ± 0,4	3,3 ± 0,4	3,2 ± 0,5
10 minutes	$U (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	122,6 ± 28,2	100,5 ± 19,9	150,6 ± 31,5	117,6 ± 26,2
	$D_{32} (\mu\text{m})$	3,1 ± 0,2	3,5 ± 0,4	3,7 ± 0,4	3,1 ± 0,5
20 minutes	$U (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	122,6 ± 28,2	100,9 ± 19,0	191,9 ± 12,2	119,1 ± 26,9
	$D_{32} (\mu\text{m})$	3,1 ± 0,2	3,5 ± 0,4	4,8 ± 0,3	3,2 ± 0,6
25 minutes	$U (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	122,6 ± 28,2	101,6 ± 20,1	166,9 ± 28,9	117,6 ± 26,2
	$D_{32} (\mu\text{m})$	3,1 ± 0,2	3,5 ± 0,4	5,6 ± 2,2	3,1 ± 0,6

Dans le cas du RDX (Figure III-18-b), les valeurs de D_{32} se rapprochent de celles de la courbe de référence après 4 minutes. Toutefois, l'écart s'accentue progressivement avec le temps, passant de 0,2 µm d'écart à 2 minutes à 2,5 µm d'écart à 25 minutes, comme indiqué dans le Tableau 13. En revanche, l'évolution de la vitesse au cours du temps est plus importante et plus franche. Un écart de 30 m·s⁻¹ se crée entre la courbe de vitesse du RDX et de l'acétone dès la 4^e minute pour atteindre un écart maximal de 90 m·s⁻¹ à 20 minutes.

Après 2 minutes, les vitesses des gouttelettes contenant du RDX sont identiques à celles de la courbe de référence. Cependant, au fil de l'expérience, leur ralentissement devient de plus en plus progressif. Enfin, dans le cas du TNT (Figure III-18-c), sa présence dans l'acétone ne semble pas avoir d'effet notable sur la vitesse axiale et le diamètre des gouttelettes. Comme indiqué dans le Tableau 13, l'écart maximal avec l'acétone est de 0,2 µm pour le D_{32} et 24 m·s⁻¹ pour U. Ces résultats démontrent une fois de plus que le RDX influence plus fortement le spray que le TNT indépendamment de la concentration massique.

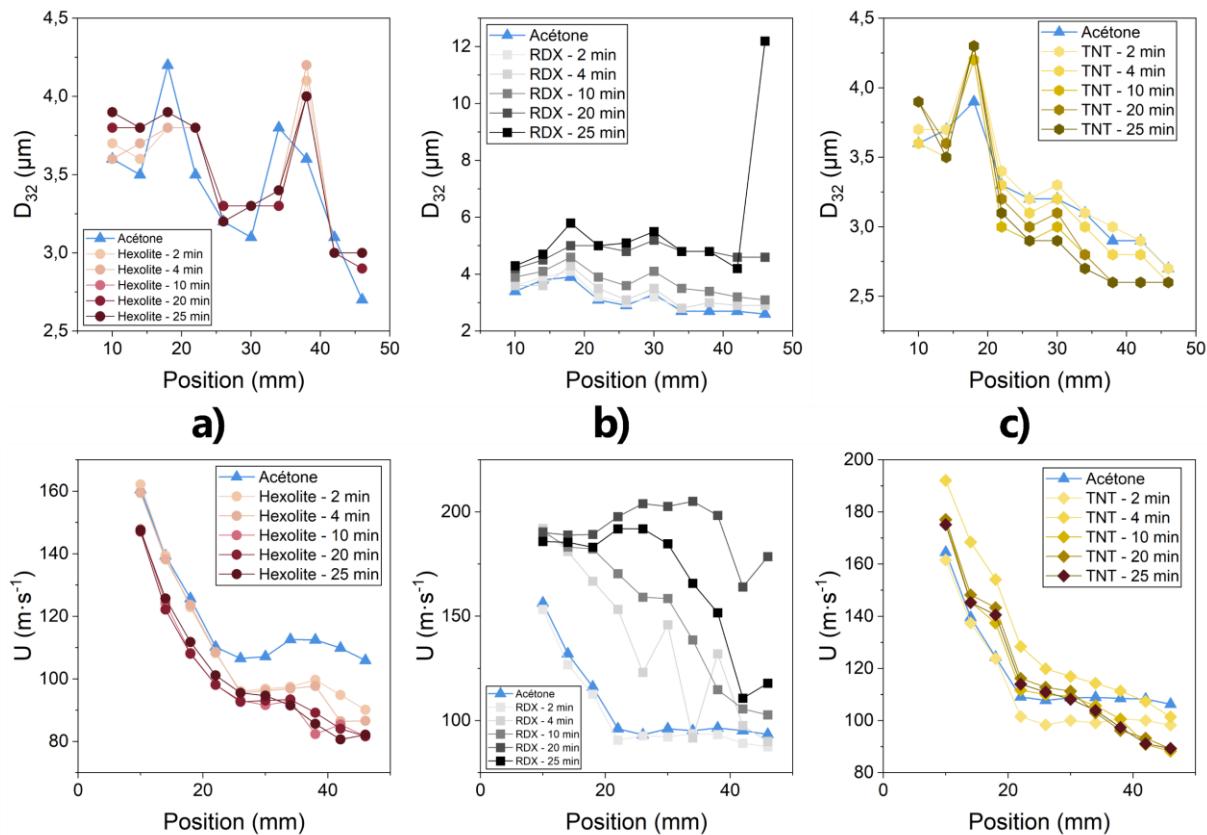


Figure III-18 — Evolution temporelle du D_{32} et de U en fonction de la position de mesure par PDPA, à $t = 2, 4, 10, 20$ et 25 min pour a) l'hexolite, b) le RDX et c) le TNT. Expérience réalisée à 160°C , 40 bar , $0,5\%$ _{massique} et avec un débit d'aspiration de $100 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.

La Figure III-19 confirme les observations la figure précédente : la modification de la concentration massique entraîne peu de changements dans les distributions et n'affecte que légèrement les valeurs mesurées. En effet, à $0,5\%$ _{massique}, l'écart type de D_{32} varie de $1,1$ à $0,9 \mu\text{m}$ pour des hauteurs respectives de 10 à 46 mm . De plus, l'écart type de U évolue de $15,6$ à $15,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, indiquant un changement quasi inexistant. Une transition notable est toutefois visible à une distance de $z = 26 \text{ mm}$. La forme de la distribution devient progressivement circulaire avec l'augmentation de z , ce qui s'explique par une réduction de la dispersion du spray. A une concentration massique de 3% , les observations restent similaires, avec une variation de l'écart type de $1,1 \mu\text{m}$ et $14,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à 10 mm de la buse, à $1,1 \mu\text{m}$ et $16,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $z = 46 \text{ mm}$.

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

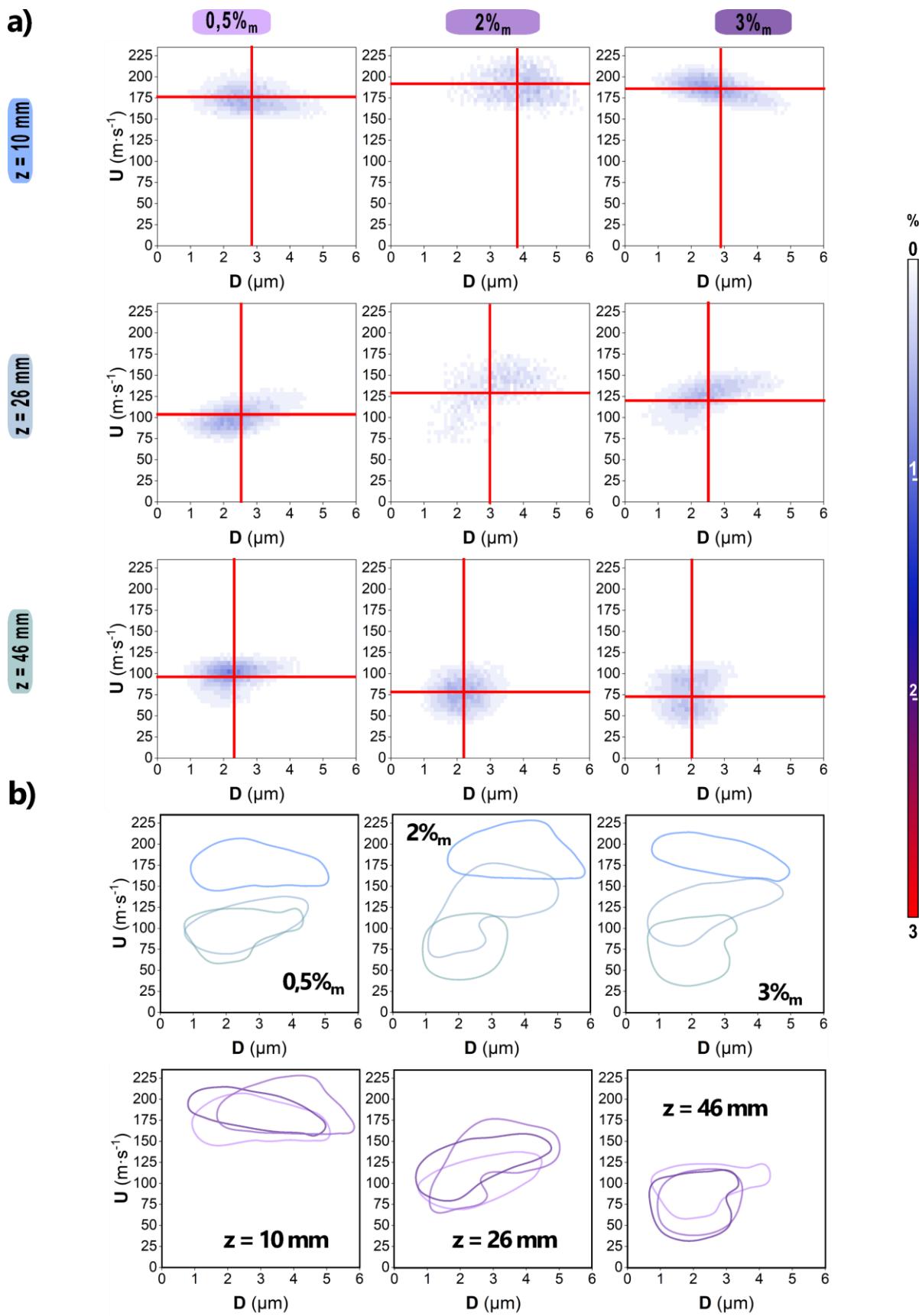


Figure III-19 — a) Distribution des gouttelettes en fonction du diamètre (D) et de la vitesse verticale (U), pour des hauteurs z de 10, 26 et 46 mm et pour différentes concentrations massiques ($0,5\%_m$, $2\%_m$ et $3\%_m$). b)

Superposition des formes de distribution Code couleur : violet clair vers violet foncé : 0,5%_m vers 3%_m et du bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur

Ainsi, la concentration massique influence les caractéristiques du spray, notamment la vitesse et la taille des gouttelettes. De plus, ces tendances varient en fonction du soluté utilisé. En définitive, le RDX joue un rôle prédominant dans l'influence exercée sur le spray, et ce, quel que soit le niveau de concentration massique. Une concentration massique de 3 % présente un intérêt en termes d'augmentation du taux de production et de réduction de la taille des gouttelettes. Cependant, une concentration aussi élevée pourrait provoquer des problèmes de colmatage de la buse lors de la pulvérisation, car la formation rapide et précoce du dépôt de matière serait encore accentuée, et augmenterait ainsi les risques d'obstruction. Toutefois, il sera intéressant d'observer dans le chapitre 4 de quelle façon cette concentration influence la formation du matériau énergétique.

2.5 Effet du ratio RDX/TNT

Le RDX a significativement modifié le spray d'acétone jusqu'à présent. Seule une réduction de la concentration massique semble avoir légèrement atténué cet effet. Il est donc pertinent d'examiner des compositions présentant une plus grande proportion de TNT, ce dernier n'ayant pas manifesté d'effets significatifs sur le comportement du spray lorsqu'il était dissous dans l'acétone. L'impact du ratio RDX/TNT a ainsi été investigué. Pour cela trois ratios de RDX/TNT ont été utilisés : 60/40, 50/50 et 40/60. La Figure III-20 confirme la tendance générale observée tout au long de ce chapitre. Le spray d'acétone contenant du TNT présente un comportement similaire à celui du spray d'acétone avec des paramètres équivalents. La partie a) montre proportion majoritaire de TNT dans le mélange réduit considérablement l'écart de diamètre et de vitesse entre le spray d'acétone sans soluté et celui contenant le mélange. Bien que des différences subsistent avec l'acétone pour les ratios 40/60 et 50/50 (D_{32} à 3,3 et 3,6 μm , vitesses de 115,0 et 97,2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivement), ces écarts sont nettement réduits par rapport au ratio 60/40, où la majorité est constituée de RDX (D_{32} à 4,3 μm et vitesse à 127,0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Dans ce dernier cas, l'écart atteint 1,0 μm par rapport à la référence, avec des variations significatives selon la position (D_{32} passant de 4,3 μm à $z = 14$ mm à 5,1 μm à $z = 18$ mm). Le ratio 50/50 présente également des vitesses proches de la référence d'acétone, avec un écart maximal de 20 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $z = 46$ mm.

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

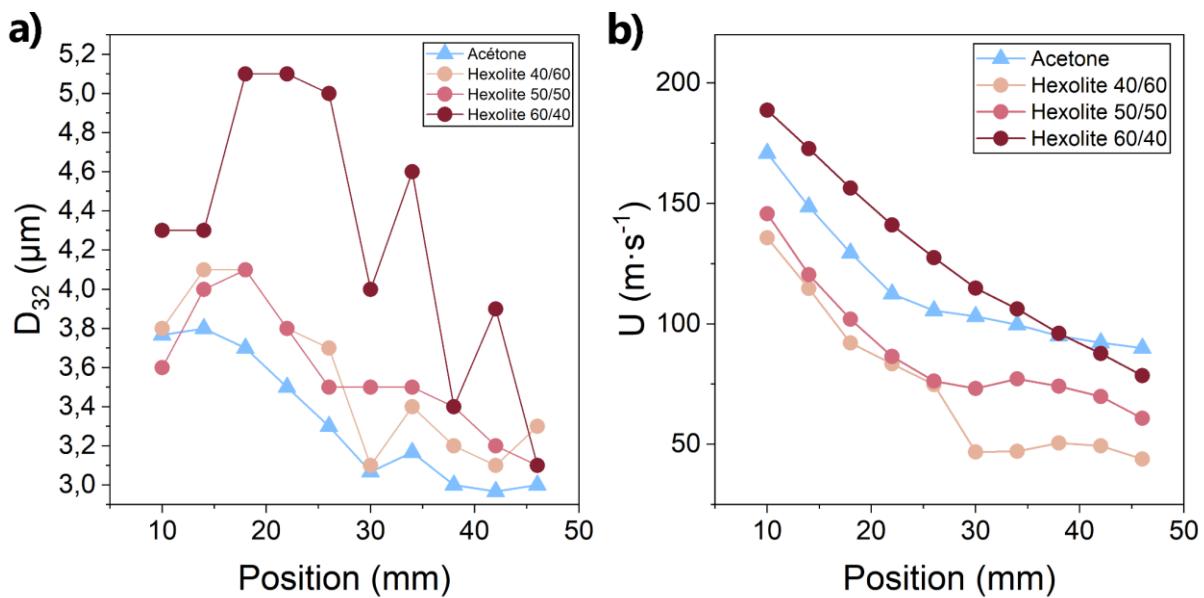


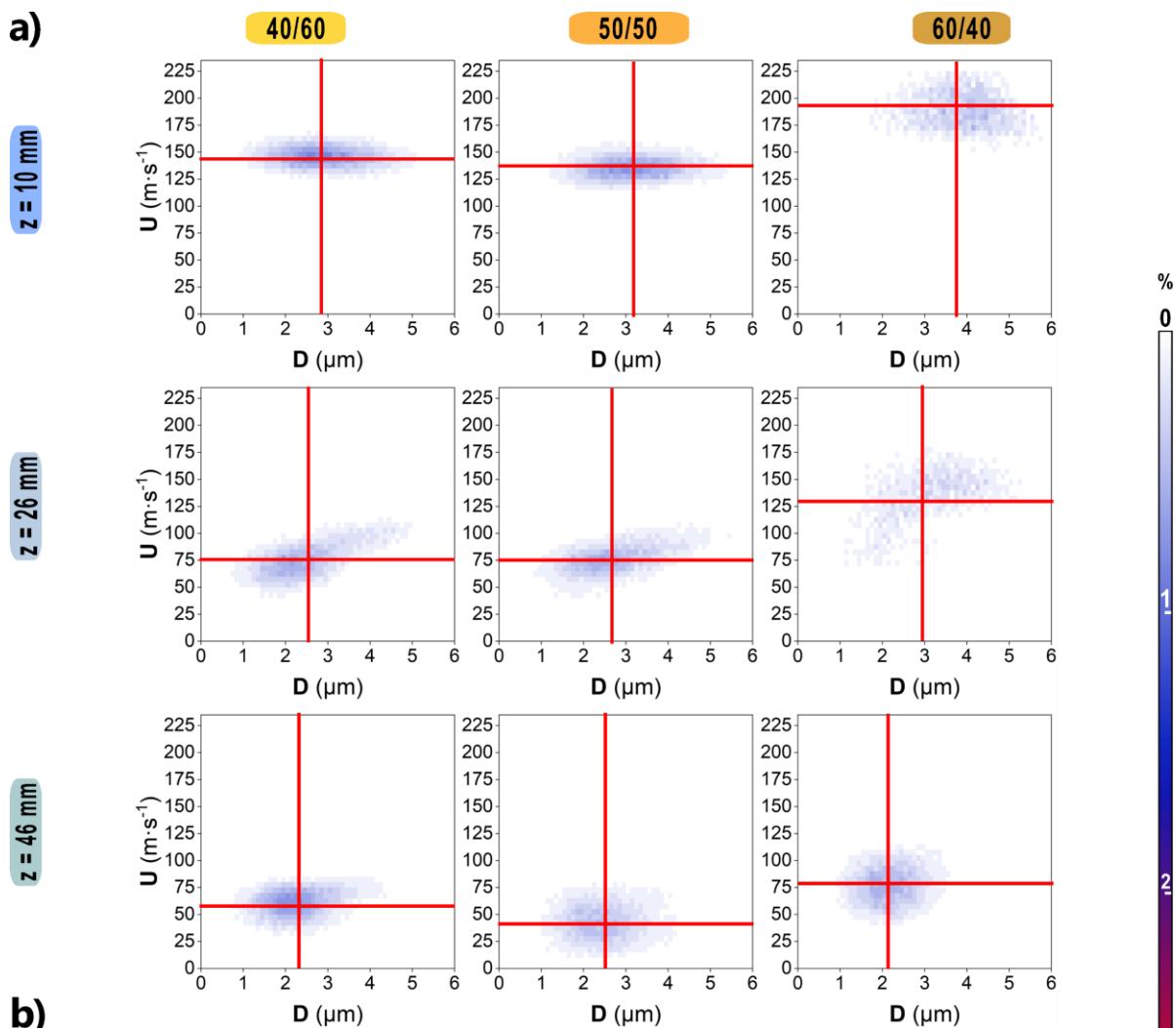
Figure III-20 — Evolution du D_{32} et de U des gouttelettes en fonction des positions de mesure par PDPA et du ratio de mélange RDX/TNT

Les ratios les plus riches en TNT semblent moins altérer l'écoulement initial du spray. Il aurait été intéressant de confirmer ces observations par ombroscopie afin d'obtenir une allure de la forme du spray dans le temps et des informations sur sa turbulence.

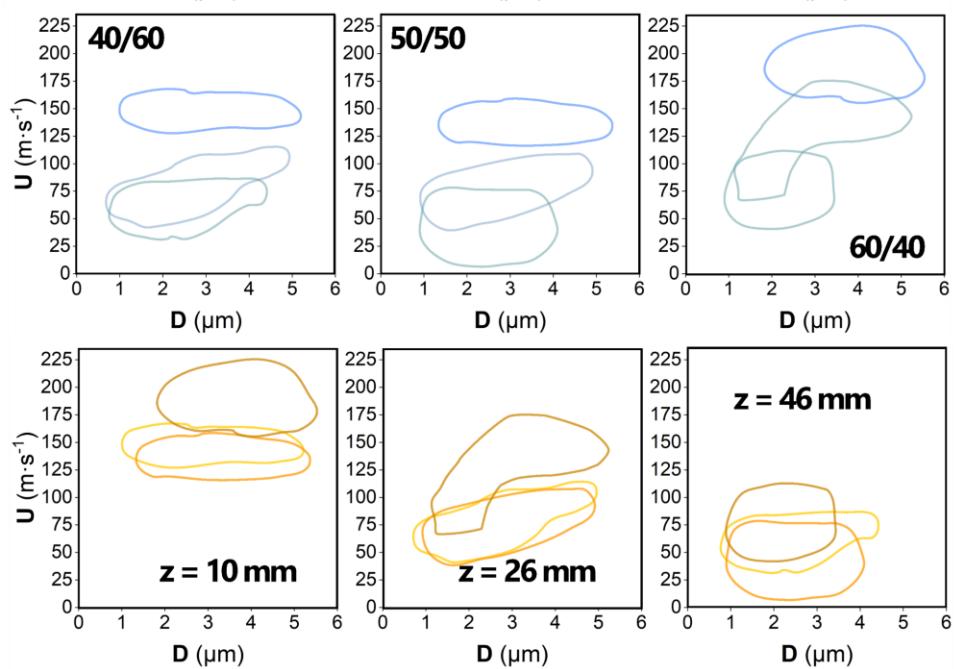
En conclusion, le ratio 50/50 et le 40/60 semblent être de bons candidats pour minimiser les effets du RDX sur le comportement de spray. Un ratio de 40/60 permet de réduire la taille des gouttelettes, ce qui pourrait théoriquement limiter le diamètre maximal des particules. De plus, une étude de Pichot *et al.* a démontré qu'il n'existe pas de différence de taille entre les nanodiamants synthétisés avec un mélange d'hexolite dans les proportions 60/40 et ceux dans le ratio 40/60. Les tailles de nanodiamants obtenus étaient centrées autour de 100 nm. Les conditions de cette étude de l'effet du ratio de mélange RDX/TNT sur les taille de goutte d'acétone du spray étaient fixées à 2%_{massique}. Or, il a été observé précédemment qu'il s'agissait d'une concentration préférentielle pour réduire la taille de spray. Il sera donc intéressant de tester des compositions à 0,5%_m d'hexolite 40/60.

2. Résultats

a)



b)



Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

Figure III-21 — Evolution du Diamètre D et de U des gouttelettes en fonction de la position de mesure par PDPA et du ratio de mélange RDX/TNT (40/60, 50/50 et 60/40). b) Superposition des formes de distribution en fonction de T_{inj} ou z . Code couleur : jaune vers marron : 40/60 vers 60/40 bar et du bleu au vert : 10 vers 46 mm de hauteur

2.6 Effet du type de buse d'atomisation

Il a été démontré précédemment que les buses MW85 et HA, et plus particulièrement cette dernière, étaient mieux adaptées que la buse PJ6 pour générer un spray d'acétone en régime flash. Pour rappel, la buse MW85 présente un débit de fonctionnement bien plus important que la buse HA. C'est pourquoi dans cette section, il sera nécessaire d'utiliser la pompe de $300 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. De plus, en raison des règles de sécurité pyrotechniques limitant la manipulation à 3 g de matériaux énergétiques dans notre laboratoire, le volume injecté ne permet pas de réaliser des mesures sur toute la distance envisagée dans le temps imparti. En effet, avec un débit plus élevé de la buse MW85, le spray s'écoule plus rapidement. Pour maintenir la même concentration massique, il est impossible d'augmenter le volume injecté, car cela entraînerait un dépassement de la quantité de matière énergétique autorisée par les règles de sécurité.

La Figure III-22 illustre les différences de vitesses et de taille de gouttelettes du spray d'acétone contenant les solutés générées par les buses HA et MW85. Il convient de noter que l'acétone sans soluté pulvérisé avec la buse MW85 présente une taille moyenne de gouttelettes, sur l'ensemble des positions mesurées, 40% supérieure à celle obtenue avec la buse HA ($3,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ contre $4,4 \pm 0,4 \mu\text{m}$). Dans le cas de l'ajout d'hexolite, les valeurs moyennes du D_{32} et de U (moyennes de tous les D_{32} et U obtenus à chaque position) sont significativement plus élevées lors de l'utilisation de la buse MW85 par rapport à l'utilisation de la buse HA : $D_{32,HA} = 3,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ contre $D_{32,MW85} = 5,0 \pm 0,8 \mu\text{m}$ et $U_{HA} = 167,3 \pm 23,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ contre $U_{MW85} = 175,3 \pm 29,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Il convient de préciser que seuls les premiers points de mesure sont pris en compte dans le calcul, afin d'éviter des résultats biaisés par rapport à la buse MW85. Dans le cas du RDX (Figure III-22-b), il a été observé des valeurs élevées de D_{32} (comprises entre 18,6 et 22,6 μm), ce qui est similaire à ce qui a été observé dans la Figure III-4. Seul le dernier point montre un écart significatif, qui peut être attribué au fait que le spray est arrivé à sa fin et donc que le spray ne se comportait plus de façon nominale. La courbe représentant les vitesses des gouttelettes contenant du RDX générées par la buse MW85 est similaire aux gouttelettes d'acétone aux premiers points de mesure. Cependant, un écart important apparaît pour les deux derniers points de mesure. Pour l'hexolite et le TNT dans l'acétone, la vitesse des gouttelettes reste inférieure à celle de l'acétone seule, comme cela a déjà été observé, avec un écart moindre dans le cas de la buse MW85 par rapport à la buse HA. Il est possible que cet écart ait été causé par la condition de fin de spray. Dans ce cas-ci, la phase vapeur est dominante et la sursaturation implique une cristallisation importante du matériau énergétique. Il serait nécessaire de pouvoir pulvériser un

2. Résultats

volume plus important pour le confirmer. Enfin dans le cas du TNT (Figure III-22-c), la courbe D₃₂ des gouttelettes produits par la buse MW85 présente un écart constant avec sa référence (4,1 µm contre 4,9 µm) tandis que la buse HA présente un écart nul à z = 10 mm, qui atteint 1,5 µm à z = 46 mm (écart moyen de 0,6 µm). On peut donc conclure que, pour l'hexolite et le TNT, la buse MW85 génère des gouttes de plus grande taille et des vitesses plus faibles que la buse HA. En revanche, pour le RDX, la situation est inverse : la buse MW85 produit des gouttes plus fines et une vitesse de pulvérisation plus élevée.

En conclusion, la buse HA produit des gouttelettes plus fines et des vitesses de spray plus cohérentes par rapport à la buse MW85 lors de la pulvérisation d'acétone contenant des solutés énergétiques comme l'hexolite et le TNT. La buse HA produit des gouttelettes dont les diamètres et les vitesses moyennes sont similaires à ceux du spray de référence, constitué d'acétone seule, ce qui reflète un comportement nominal du spray. En revanche, la buse MW85 génère des gouttelettes plus fines et plus rapides dans le cas de la pulvérisation de RDX comparativement à la buse HA. Il est possible qu'en raison de son débit bien plus élevé que celui de la buse HA, la sursaturation soit ralentie, facilitant ainsi un comportement nominal de la buse. Aussi, compte tenu des contraintes de sécurité et des performances observées, la buse HA apparaît comme l'option la plus adaptée pour générer un spray fin et contrôlé dans nos conditions expérimentales. Les résultats seront comparés avec les propriétés des matériaux cristallisés au Chapitre IV.

Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

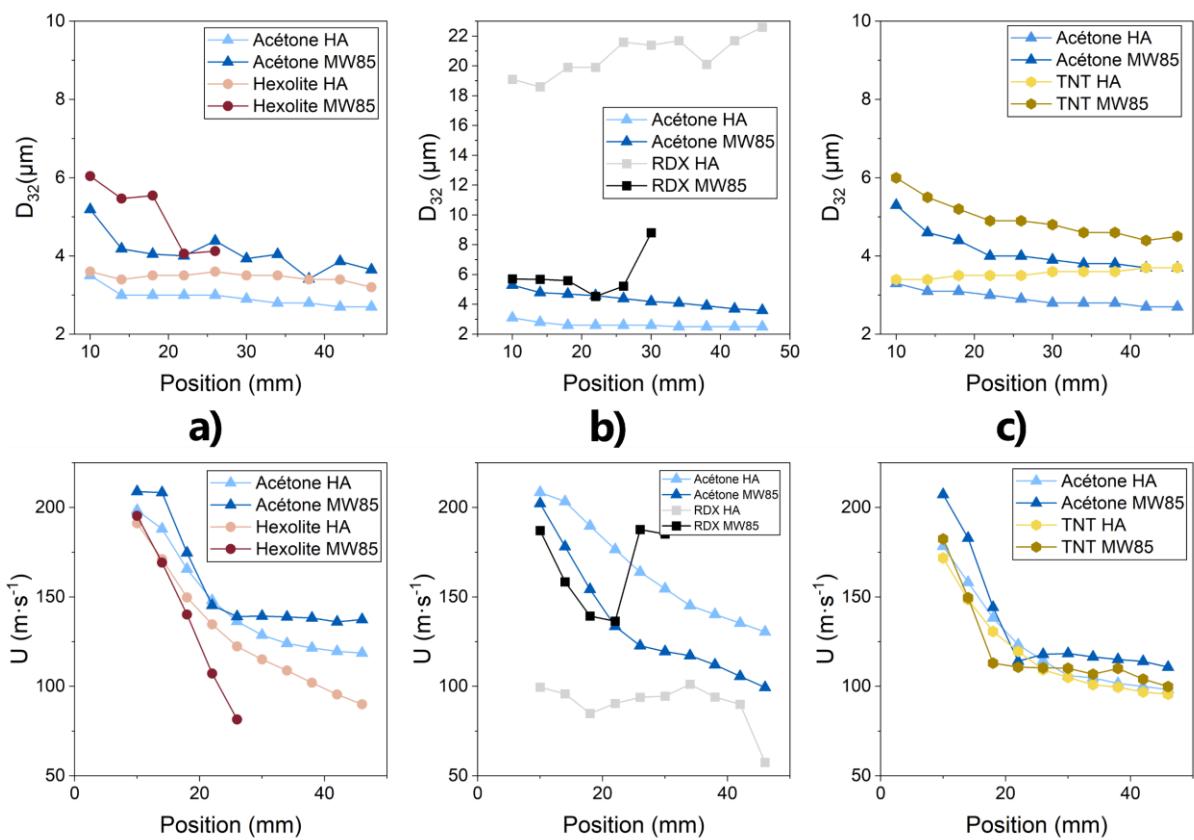


Figure III-22 — Evolution du D_{32} et de U en fonction des positions de mesures par PDPA et du type de buse (HA et MW85) pour la solidification par SFE d'a) l'hexolite, b) du RDX et c) du TNT. Conditions opératoires : $300 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 160°C , 40 bar, 2 %massique. Acquisition démarlée après 2 minutes de spray

2.7 Effet du débit d'aspiration

Le dernier paramètre examiné dans ce chapitre est le débit d'aspiration. A cette fin, deux débits d'aspiration distincts sont étudiés : un débit de 100 et de $300 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, respectivement générés par les pompes R5 RA 0100F ($100 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) et R5 RA 0300A ($300 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$). Le premier effet de cette modification de matériel a été mis en évidence dans le Chapitre II. Cela induit une réduction de la valeur de contre-pression P_∞ . La Figure III-23 illustre l'effet du changement du débit sur les tailles et vitesses des gouttelettes du spray contenant de l'hexolite (partie a), du RDX (partie b) et du TNT (partie c).

La partie a) permet de comparer les tailles de gouttelettes mesurées pour un flux d'aspiration de 100 ou $300 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. La comparaison des D_{32} de l'acétone montre une légère différence de taille en faveur de l'aspiration la plus puissante : 3.1 ± 0.2 contre $3.6 \pm 0.3 \mu\text{m}$. Cette différence est observée sur les 10 premiers millimètres, avant de disparaître pour les positions de mesure plus éloignées. Cela est en accord avec l'étude par ombroscopie du Chapitre II.2.1.3 qui avait montré un élargissement du spray et une évaporation accélérée. L'ajout d'hexolite dans l'acétone change significativement les tailles de gouttelettes, surtout dans le cas de la pompe à

2. Résultats

100 m³·h⁻¹ (4,8 ± 0,4 et 3,5 ± 0,1 µm). Dans le cas des vitesses U, les courbes de vitesses sont similaires, à l'exception de l'acétone avec un débit d'aspiration de 300 m³·h⁻¹ qui présente une décélération ralenties.

Lors de l'ajout de RDX dans l'acétone, le spray présente des valeurs de D₃₂ quasi constantes indépendamment de la position z (2,7 ± 0,2 µm). Cependant, la présence de RDX induit une augmentation significative de la taille des gouttelettes, atteignant respectivement 12,8 ± 0,8 µm et 19,8 ± 0,1 µm pour les pompes de faible et haute puissance (100 et 300 m³·h⁻¹). En ce qui concerne la vitesse axiale U, celle mesurée avec la petite pompe et du RDX dans l'acétone fluctue aléatoirement autour de celle obtenue avec l'acétone seul (162,4 ± 25,8 m·s⁻¹ et 166 ± 13,0 m·s⁻¹). En revanche, pour la pompe la plus puissante, la vitesse moyenne du spray diminue considérablement en présence de RDX, passant de 188,5 ± 16,5 m·s⁻¹ à 92,9 ± 5,0 m·s⁻¹.

Enfin, dans le cas du TNT, les vitesses sont relativement proches et suivent la même tendance. Cependant, en ce qui concerne la taille des gouttes (D₃₂), une différence significative est observée entre le spray d'acétone aspiré par la pompe à 100 m³·h⁻¹ ou 300 m³·h⁻¹: 3,5 ± 0,12 µm contre 3,1 ± 0,13 µm. La variation la plus prononcée est observée dans le cas du TNT. Pour l'acétone utilisée avec la petite pompe, la taille des gouttelettes diminue progressivement, reflétant ainsi l'évolution de l'évaporation au fur et à mesure de leur descente dans la chambre d'atomisation. En revanche, avec la grande pompe, la taille des gouttes suit une tendance haussière, entraînant des différences dans les variations de tailles moyennes. Bien que la valeur moyenne demeure identique (3,5 µm), l'écart-type est plus faible en présence de TNT (0,05 µm contre 0,2 µm). Cette faible valeur de l'écart-type indique que taille moyenne des gouttelettes reste stable tout au long de leur parcours dans la chambre d'atomisation.

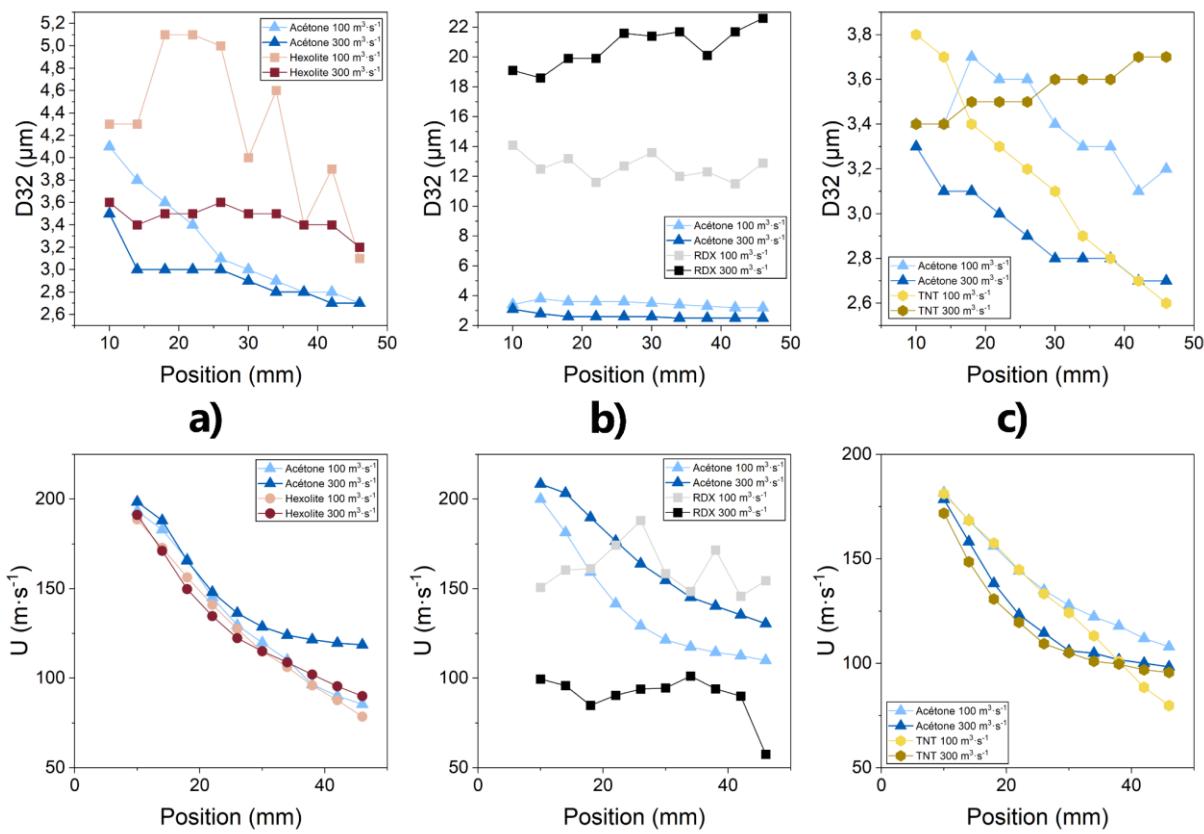


Figure III-23 — Evolution du D_{32} et de U en fonction de la position de mesure par PDPA et du débit d'aspiration de la pompe lors de l'élaboration par SFE d'a) l'hexolite, b) le RDX et c) le TNT. Conditions opératoires : 160 °C, 2 %massique, 40 bar

En conclusion, l'impact positif d'un débit d'aspiration plus élevé est difficile à définir de manière claire. Bien que la pompe avec un débit d'aspiration de 300 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ permette une réduction plus importante du diamètre des gouttelettes lorsqu'elle utilise un mélange de RDX/TNT (hexolite) dans l'acétone, comparativement à la pompe de 100 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, cette amélioration n'est observée que dans ce cas spécifique. De plus, les résultats issus de la Figure II-10 indiquent qu'une augmentation significative de la turbulence, associée à une légère diminution de la densité moyenne et à une accélération de l'évaporation, ne justifient pas nécessairement la préférence pour la pompe à débit de 300 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ par rapport à celle de 100 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Néanmoins, il pourrait être nécessaire de combiner une augmentation de la pression d'injection avec un accroissement du débit d'aspiration afin de réduire la taille des gouttelettes tout en maintenant une vitesse suffisamment grande.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré l'effet de l'incorporation de composés énergétiques (le RDX, le TNT et leur mélange hexolite) dans l'acétone sur les caractéristiques du spray produit par évaporation flash. L'étude a mis en évidence comment ces solutés influencent la dynamique du

3. Conclusion

spray en termes de forme, de vitesse, de taille moyenne des gouttelettes, de concentration et de formation d'onde de choc.

Les résultats ont montré que le RDX perturbe significativement le comportement du spray. Sa faible solubilité dans l'acétone favorise une cristallisation précoce à la sortie de la buse, entraînant la formation de dépôts solides qui obstruent partiellement l'orifice. Cette obstruction modifie les caractéristiques du spray, se traduisant par une augmentation de la taille des gouttelettes, des variations de vitesse et des altérations dans la forme et la turbulence du jet. En revanche, le TNT, en raison de sa solubilité plus élevée, a un effet négligeable sur le spray, ce qui permet de maintenir des caractéristiques de spray et de gouttelettes similaires à celles observées avec l'acétone seule. L'utilisation de mélanges de solvants pourrait être une solution pour ajuster sa solubilité.

Pour atténuer les effets négatifs du RDX sur le spray, plusieurs paramètres ont été ajustés. L'augmentation de la température d'injection à 200 °C et de la pression d'injection à 60 bar a permis de réduire la taille des gouttelettes et de retrouver les mêmes propriétés de spray que celles du spray l'acétone seul. La diminution de la concentration massique des solutés et l'ajustement du ratio RDX/TNT en faveur du TNT ont également contribué à minimiser les perturbations du spray.

Le type de buse d'atomisation s'est révélé crucial. La buse HA a produit des gouttelettes plus fines et une meilleure stabilité du spray comparativement à la buse MW85 dans le cas de la production d'hexolite, suggérant son adéquation pour ce type de procédés. L'influence du débit d'aspiration a été moins déterminante, les débits plus élevés n'améliorant pas systématiquement les caractéristiques du spray.

En somme, le contrôle de la formation des dépôts sur la buse est essentiel pour maintenir les performances optimales du spray. L'optimisation des paramètres opératoires — tels que la température et la pression d'injection, la concentration en soluté, le ratio RDX/TNT et le choix de la buse — permet de limiter les effets indésirables des composés énergétiques sur la dynamique du spray.

Ces conclusions sont fondamentales pour la cristallisation contrôlée de matériaux énergétiques par SFE, car les propriétés du spray influencent directement le processus de formation des particules. Dans le prochain chapitre, nous nous attacherons précisément à corrélérer les propriétés des matériaux énergétiques obtenus par ce procédé aux résultats présentés ici, en utilisant des méthodes de caractérisation telles que la microscopie électronique à balayage

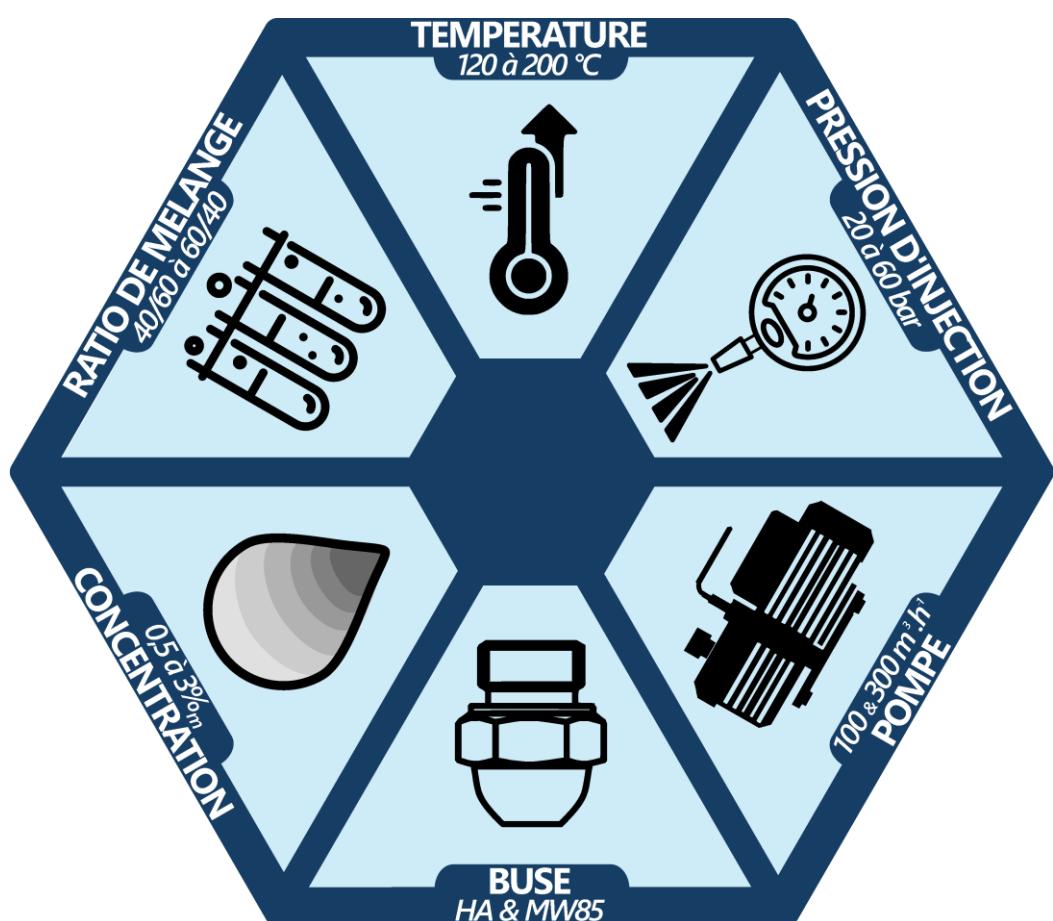
Chapitre III PDPA & Ombroscopie - Hexolite

(MEB), la diffraction des rayons X (DRX) ou encore l'ATG/DSC et la spectroscopie Raman et Infrarouge.

Ces conclusions sont fondamentales pour la cristallisation contrôlée de matériaux énergétiques par SFE, car les propriétés du spray influencent directement le processus de formation des particules. Dans le prochain chapitre, nous nous attacherons précisément à corrélérer les propriétés des matériaux énergétiques obtenus par ce procédé aux résultats présentés ici, en utilisant des méthodes de caractérisation telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) ou encore l'ATG/DSC et la spectroscopie Infrarouge.

Chapitre IV

Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières



Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les caractéristiques des sprays d'acétone lors de l'évaporation flash, d'abord en l'absence de matière (Chapitre II), puis en présence de composés énergétiques tels que le RDX, le TNT et l'hexolite (Chapitre III). Ces travaux ont permis de mettre en évidence les modifications des propriétés des sprays induites par l'ajout de ces substances, notamment le RDX, tant au niveau de la dynamique des gouttelettes que de la forme du spray. Ce chapitre se concentre sur la caractérisation des matériaux obtenus grâce à ce procédé, car l'élaboration par SFE peut entraîner des modifications morphologiques, structurales et thermiques des matériaux, influençant ainsi leurs sensibilités.

Nous présenterons ici les différentes analyses réalisées sur les échantillons produits, incluant (i) des analyses morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB) et par observation macroscopique, (ii) des caractérisations structurales par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie infrarouge (IR), (iii) des études thermiques par analyses thermogravimétriques (ATG) et par analyse calorimétrique différentielle (DSC), et (iv) des tests de sensibilité au choc, à la friction et à la décharge électrostatique (ESD), ainsi que des mesures de rendement.

1. Méthode expérimentale

Dans cette section, nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux produits par l'évaporation flash de sprays contenant des explosifs. Ces méthodes permettent d'analyser la morphologie, la structure cristalline, les propriétés thermiques et la surface spécifique des échantillons, ainsi que d'évaluer leur sensibilité aux stimuli mécaniques et électrostatiques.

1.1 Prise de vue des échantillons

Pour évaluer visuellement et macroscopiquement les échantillons produits, une méthode d'imagerie standardisée a été mise en place. Les photographies ont été réalisées au moyen d'une installation de boîte à lumière équipée d'un appareil photo professionnel (Canon EOS 5D Mark IV), garantissant des conditions d'éclairage uniformes et contrôlées tout au long de la thèse. Cette installation semi-permanente a permis de minimiser les variations dues aux fluctuations lumineuses externes, assurant ainsi la cohérence des prises de vue.

Afin d'obtenir des mesures colorimétriques précises, chaque échantillon a été photographié en référence à une feuille blanche standard, servant de point de calibration pour le blanc. Cette étape est essentielle pour compenser les éventuelles variations de l'éclairage, garantissant ainsi des conditions équivalentes pour les analyses colorimétriques.

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

Les images capturées ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel GIMP. Un flou gaussien a été appliqué à chaque photographie pour lisser les détails fins et mettre en évidence la couleur moyenne de l'échantillon. Cette opération permet de réduire le bruit et les variations locales de couleur, facilitant ainsi une analyse plus homogène et représentative.

Par la suite, une zone carrée de 100x100 pixels (10 000 points) a été extraite sur chaque image floutée pour mesurer la couleur moyenne de l'échantillon. Cette sélection systématique assure la comparabilité des résultats entre les différents échantillons. La couleur moyenne a été quantifiée en utilisant le modèle de couleur RVB, fournissant des données objectives sur les variations de teinte, de saturation et de luminosité.

Il est important de noter que la méthode n'est pas parfaite. Les échantillons étant sous forme de poudre, la présence de pores plus ou moins nombreux peut assombrir les images lors de l'application du flou gaussien, ce qui affecte la mesure de la colorimétrie. C'est pourquoi la poudre a été légèrement compactée avant la prise de vue, mais il aurait été préférable de former des pastilles pour obtenir une surface uniforme. Cependant, la quantité de matière disponible était insuffisante pour cela. Néanmoins, cela fournit un point de comparaison et permet de révéler les variations de couleur.

1.2 Analyses par Microscopie Electronique à Balayage

La morphologie et la taille des échantillons ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les analyses ont été effectuées en utilisant un microscope FEI Nova NanoSEM 450 équipé d'un canon à émission de champ, améliorant ainsi la résolution et permettant une meilleure imagerie des particules de taille nanométrique. Le comptage des particules a ensuite été effectué avec le logiciel ImageJ.

La préparation des échantillons a consisté à déposer une faible quantité de produit sur un ruban adhésif conducteur fixé sur un support métallique spécifique. Une fine couche d'or, d'environ 10 nm, a ensuite été déposée par pulvérisation cathodique à l'aide du métalliseur Quorum Q 150V S Plus, avec un courant d'ionisation de 20 mA et un vide de 1,132 mbar. Ce dépôt d'or facilite l'écoulement des charges électriques à la surface de l'échantillon, améliorant ainsi la qualité des images obtenues.

Les échantillons observés présentent des agrégats qui s'agglomèrent. Parmi ces agrégats, nous retrouvons également de fines particules non agrégées. Ainsi, trois populations distinctes, illustrées sur la Figure IV-1, ont été mesurées et seront présentées par la suite. En raison de leur forme irrégulière, leur surface a été mesurée, et le diamètre fourni correspond à celui d'une

particule sphérique équivalente. À défaut de précision, il convient de considérer que 100 particules ont été comptées.

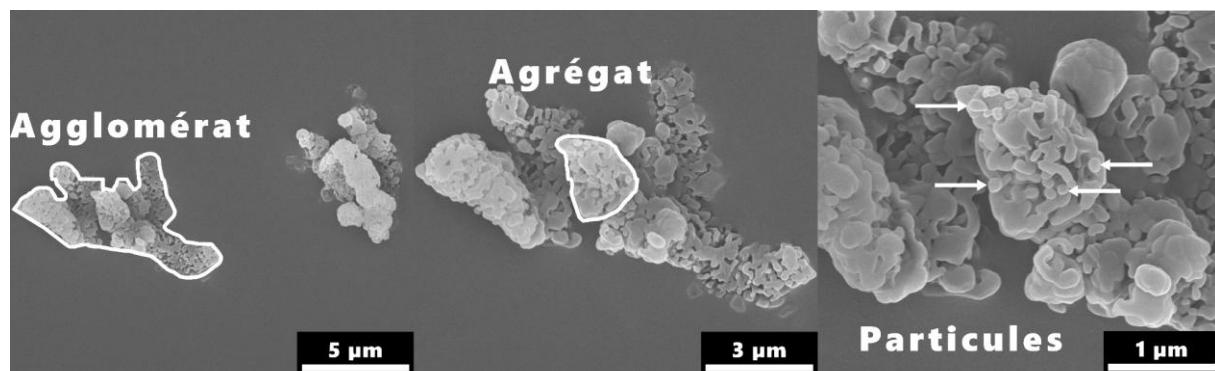


Figure IV-1 — Différenciation entre les agglomérats, agrégats et particules

1.3 Analyses par Diffractions des Rayons X

Les mesures de DRX ont été réalisées avec le diffractomètre D8 Advance AXS de Bruker, équipé d'un détecteur Lynxeye et d'une anode en cuivre ($\lambda = 0,154056 \text{ nm}$). Les pics de référence ont été tracés à l'aide des fichiers CIF n° 5000148 (α -RDX), 7104165 (β -RDX), 7201778 (γ -RDX), 4505729 (TNT monoclinique) et 4505730 (TNT orthorhombique). Les cristallites ont été mesurées avec la méthode de Scherrer. Les paramètres utilisés sont les suivants :

- Début de mesure : 10°
- Fin de mesure : 90°
- Pas : $0,02^\circ$
- Temps d'acquisition par point : 0,45 s

1.4 Analyses de surface

La détermination de la surface spécifique des échantillons a été effectuée à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Cette méthode est couramment utilisée pour déterminer la surface spécifique des matériaux poreux en analysant la quantité de gaz adsorbé sous différentes pressions d'adsorption.

- Temps de dégazage : 24h
- Gaz adsorbé : Azote (N_2)
- Masse de l'échantillon : 0,1 g
- Température : 77,35 K (-195,80 °C)
- Durée d'équilibrage par point : 5 s

1.5 Analyse par infrarouges (IR)

Les spectres infrarouges des échantillons ont été obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avec un spectromètre BRUKER Invenio R. Cette méthode permet d'analyser les vibrations moléculaires et d'identifier les groupes fonctionnels présents. L'acquisition du spectre IR a été réalisée dans la plage de 500 à 4500 cm⁻¹ avec un pas de 1 cm⁻¹.

1.6 Analyses Thermiques

Les Analyses ThermoGravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un analyseur thermique simultané TA Instruments SDT 650. Les échantillons, d'une masse d'environ 7 mg, ont été placés dans des creusets ouverts en alumine de 90 µL. Les expériences ont été effectuées avec une rampe de température de 5 °C/min sous un flux d'air contrôlé (80% N₂ à 80 mL·min⁻¹ et 20% O₂ à 20mL·min⁻¹) jusqu'à atteindre 800 °C. Les données recueillies permettent d'identifier les températures de dégradation ou de décomposition des produits.

Les analyses de calorimétrie différentielle à balayage (ou « Differential Scanning Calorimetry », appelée « DSC ») ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage TA Instruments DSC2500, dans les mêmes conditions thermiques que pour l'ATG. Environ 1 mg a été placé dans un creuset en or de 20 µL. La température a été augmentée progressivement à un taux de 5 °C par minute jusqu'à atteindre 400 °C. Cette technique a fourni des informations complémentaires sur les transitions thermiques des matériaux étudiés.

1.7 Tests de Sensibilité (Choc, Friction, ESD)

La sensibilité des échantillons a été évaluée grâce aux appareils suivants :

Sensibilité au choc : OZM BFH12

Sensibilité à la friction : OZM FSKM 10

Sensibilité aux décharges électrostatiques (ESD) : OZM XSPARK

Les seuils de sensibilité, définissant les limites pour qu'un matériau énergétique soit considéré comme sensible, sont résumés dans le Tableau 14. Les mesures ont été effectuées selon un protocole interne de l'ISL pour les tests ESD, s'inspirant des recommandations OZM et des normes internationales. Les mesures de la sensibilité à la friction et à l'impact ont été réalisées conformément aux standards définis par les Nations Unies [254]. Le seuil de sensibilité est défini comme la valeur minimale du niveau d'énergie pour laquelle l'échantillon ne réagit pas lors de six tests consécutifs.

1. Méthode expérimentale

Tableau 14 — Valeurs seuils de sensibilité requises pour qu'un matériau énergétique soit classifié comme sensible à l'ISL

Impact (J)	Friction (N)	ESD (mJ)
2	80	156

La section suivante présentera les résultats obtenus, en commençant par la caractérisation des produits commerciaux et leur comparaison avec leurs équivalents obtenus après élaboration par SFE. Cette comparaison permettra de mettre en évidence les améliorations et les différences apportées par le procédé étudié et par rapport à la littérature.

1.8 Pesée des Échantillons

Les échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance analytique de précision (OHAUS Explorer). La poudre récupérée par grattage minutieux dans le filtre était immédiatement pesée. Le filtre était ensuite plongé dans un bain d'acétone sous ultrasons dans l'objectif de dissoudre la poudre piégée dans les mailles du filtre. Par évaporation lente sous atmosphère ambiante, une poudre sèche était récupérée et pesée. Cette étape permettait de connaître la masse perdue dans le filtre. Une pesée du filtre avant et après nettoyage était également réalisée afin de valider les résultats de pesée de la poudre. De manière similaire, la poudre déposée sur les parois de la chambre d'atomisation du SFE était recueillie dans un bécher lors du nettoyage par rinçage. Enfin, après chaque production, le réservoir d'injection était rincé et la matière résiduelle, après évaporation de l'acétone, était également pesée (Figure IV-2).



Figure IV-2 — Photos des solutions de deux échantillons, préparés à des intervalles de temps distincts, obtenues après lavage du filtre à l'acétone

En conclusion, les valeurs suivantes ont été obtenues pour la majorité des échantillons :

- Masse du produit directement récupéré dans le filtre,
- Masse perdue dans le filtre,
- Masse perdue dans la chambre d'atomisation,
- Masse perdue dans le réservoir d'injection.

L'objectif de ces quantifications est de comprendre quelle partie impacte le plus le rendement.

2. Résultats

Cette section présente les résultats obtenus lors de la caractérisation des matériaux élaborés par SFE. Les données sont organisées de manière structurée pour offrir une compréhension approfondie des effets des différentes conditions d'élaboration sur les propriétés finales des matériaux énergétiques.

Nous analyserons donc l'impact des paramètres étudiés dans le chapitre précédent, à savoir : la température et la pression d'injection, la concentration massique, le ratio RDX/TNT, le type de buse d'atomisation ainsi que le débit d'aspiration.

Chaque paramètre est étudié à travers plusieurs axes d'analyse, incluant :

- **des observations visuelles** : évaluation qualitative de l'apparence des échantillons.
- **des évaluations des masses récupérées et perdues** : calcul du rendement du procédé.
- **des analyses morphologiques** : étude de la taille et de la forme des particules par microscopie électronique.
- **des analyses structurales** : détermination de la structure cristalline par diffraction des rayons X.
- **des analyses de surface** : mesure de la surface spécifique et de la porosité par la méthode BET.
- **des analyses spectroscopiques** : identification des groupes fonctionnels présents via la spectroscopie infrarouge.
- **des analyses thermiques** : évaluation de la stabilité thermique et des transitions de phase par ATG et DSC.

2.1 Le SFE : un outil pour modifier les propriétés physico-chimiques des EMs — Du RDX et TNT commerciaux vers leur équivalent après SFE jusqu'à l'hexolite

Dans cette section, nous présentons la caractérisation détaillée des produits commerciaux de RDX et TNT, suivie d'une comparaison avec leurs équivalents obtenus par SFE et du mélange RDX/TNT obtenu aux même conditions opératoires. Elles sont les suivantes :

- $T_{inj} = 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $P_{inj} = 40 \text{ bar}$
- Concentration : 2%_{massique}
- Ratio de mélange RDX/TNT : 60/40
- Buse : HA
- Pompe : 100 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Cette analyse comparative met en évidence les changements structurels, morphologiques et thermiques des particules élaborées par le procédé SFE. Cette étude sera ensuite utilisée pour comprendre plus finement le rôle des différents paramètres du SFE sur la formation de l'hexolite et les mécanismes d'interactions entre le RDX et le TNT.

2.1.1 Observations visuelles

Les produits commerciaux, à savoir le RDX et le TNT ont deux aspects très différents. Le RDX a un aspect aéré, floconneux et blanc, tandis que le TNT se présente sous forme de paillettes de plusieurs millimètres de couleur jaune foncé (Figure IV-3). Une partie du TNT commercial apparaît sous forme de poudre fine et de couleur jaune clair. Après recristallisation par SFE, le RDX apparaît légèrement plus agrégé, suggérant un changement de morphologie lors du procédé. Sa couleur passe d'un blanc pur à une couleur ivoire. Cela est en effet confirmé par une diminution des trois valeurs rouge-vert-bleu (RVB) passant respectivement de 250, 250 et 250 à 248, 246 et 242 comme présenté dans le Tableau 15.



Figure IV-3 — En haut : photos des échantillons de RDX et TNT avant et après SFE. En bas : couleur moyenne associée

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

En ce qui concerne le TNT recristallisé par SFE, ce dernier présente des grains beaucoup plus fins et uniformes par rapport à l'échantillon commercial. La couleur de l'échantillon est passé d'un brun clair à un beige clair, et elle semble correspondre à la couleur de la fine poudre observée sur la photo de l'échantillon commercial. Cela pourrait être attribué soit à une modification de la taille des particules, soit à l'élimination des impuretés présentes dans le TNT. Les valeurs RVB du Tableau 15 confirment cette éclaircissement avec une augmentation importante des valeurs (respectivement 205, 179 et 136 vers 250, 245 et 238). Cette observation est cohérente, car une poudre plus fine entraîne une diminution de la concentration de la substance absorbant la lumière, ce qui réduit l'absorbance et augmente l'intensité de la lumière réfléchie, rendant ainsi la poudre plus claire. En outre, la petite taille des particules favorise une diffusion plus intense de la lumière, ce qui contribue également à l'éclaircissement de la couleur [255,256]. L'hexolite obtenu par SFE présente une taille de grains agglomérés intermédiaire entre celle des échantillons de RDX-SFE et de TNT-SFE. Sa couleur est également comparable à celle des deux autres.

Tableau 15 — Récapitulatif des valeurs mesurées sur les photos d'échantillons

	RDX	RDX - SFE	TNT	TNT - SFE	Hexolite
Valeur rouge	250	248	205	250	254
Valeur vert	250	246	179	245	246
Valeur bleu	250	242	136	238	243

Ainsi, le SFE semble avoir induit des modifications subtiles dans la structure granulaire des échantillons, avec un effet plus prononcé sur le TNT, qui présente une texture plus fine et une teinte plus claire après recristallisation. Les analyses qui suivent permettront de vérifier si des changements plus importants sur les propriétés ont également eu lieu.

2.1.2 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules

La Figure IV-4 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus pour le TNT et le RDX avant et après élaboration par SFE. En dessous de ces courbes principales, se trouvent plusieurs diffractogrammes représentant des polymorphes spécifiques de ces matériaux : m-TNT (monoclinique), o-TNT (orthorhombique), α-RDX (orthorhombique), β-RDX (monoclinique) et γ-RDX (orthorhombique). La phase monoclinique du TNT est la plus stable, tandis que la phase orthorhombique n'apparaît qu'à basse température. Cette dernière est métastable à température ambiante et se transforme spontanément en phase monoclinique lorsqu'elle atteint 71 °C ou avec des solvants particuliers [257]. Par exemple, le TNT adopte une structure monoclinique

2. Résultats

lorsqu'il cristallise avec l'acétone, l'acétonitrile ou le benzène, mais il présente une structure orthorhombique lorsqu'il cristallise avec de l'éthanol ou du méthanol à partir d'une solution à 40 °C [92]. Pour le RDX, la phase α est la plus stable. Nous la trouvons généralement à pression et température ambiante [258]. La phase β apparaît lorsqu'il est cristallisé à partir de solvants à haut point d'ébullition, comme le thymol¹, mais elle est instable et se transforme rapidement en phase α par agitation ou contact avec cette dernière [259]. Enfin, la phase γ apparaît lors de très hautes pressions et n'est stable qu'au-delà de ces valeurs (à partir de 3,7 GPa) [260].

En ce qui concerne le TNT commercial, il présente étonnamment une phase orthorhombique, bien que la phase la plus stable soit monoclinique. Le TNT recristallisé présente les mêmes pics de la structure orthorhombique. Des études précédentes réalisées dans le laboratoire par Seve *et al.* sur le TNT recristallisé par SFE depuis l'acétone avaient également confirmé la présence de la phase orthorhombique, attribuée à un processus de cristallisation rapide. [144]. De plus, certains des pics liés à la structure orthorhombique montrent des décalages vers des angles plus élevés. Par exemple, le pic à 14,5° du TNT commercial se décale à 14,7° après SFE, celui de 29,2° passe à 29,3° et celui à 32,0° passe à 32,1°. Cela suggère l'apparition de contrainte dans la maille cristalline du TNT, qui pourrait être causée par la cristallisation rapide ou la présence d'acétone dans la structure cristalline. L'étude de Lahav *et al.* sur la glycine cristallisée depuis une solution d'éthanol eau (75/25) confirmerait cette hypothèse [261]. Ils ont montré qu'en présence du mélange binaire, la croissance de la face (0 1 0) était favorisée, ce qui se manifeste par une variation de l'intensité relative des pics correspondants. Cela s'applique au cas du TNT avec l'acétone puisqu'on peut observer une variation dans l'intensité des pics à 29,7 et 31,0 °. Cela pourrait donc être le signe de croissance préférentielle et le décalage de pics pourrait donc être dû à la présence de traces d'acétone qui exercent une contrainte.

¹ Phénol contenu dans l'huile de thym, avec un point d'ébullition à 233 °C.

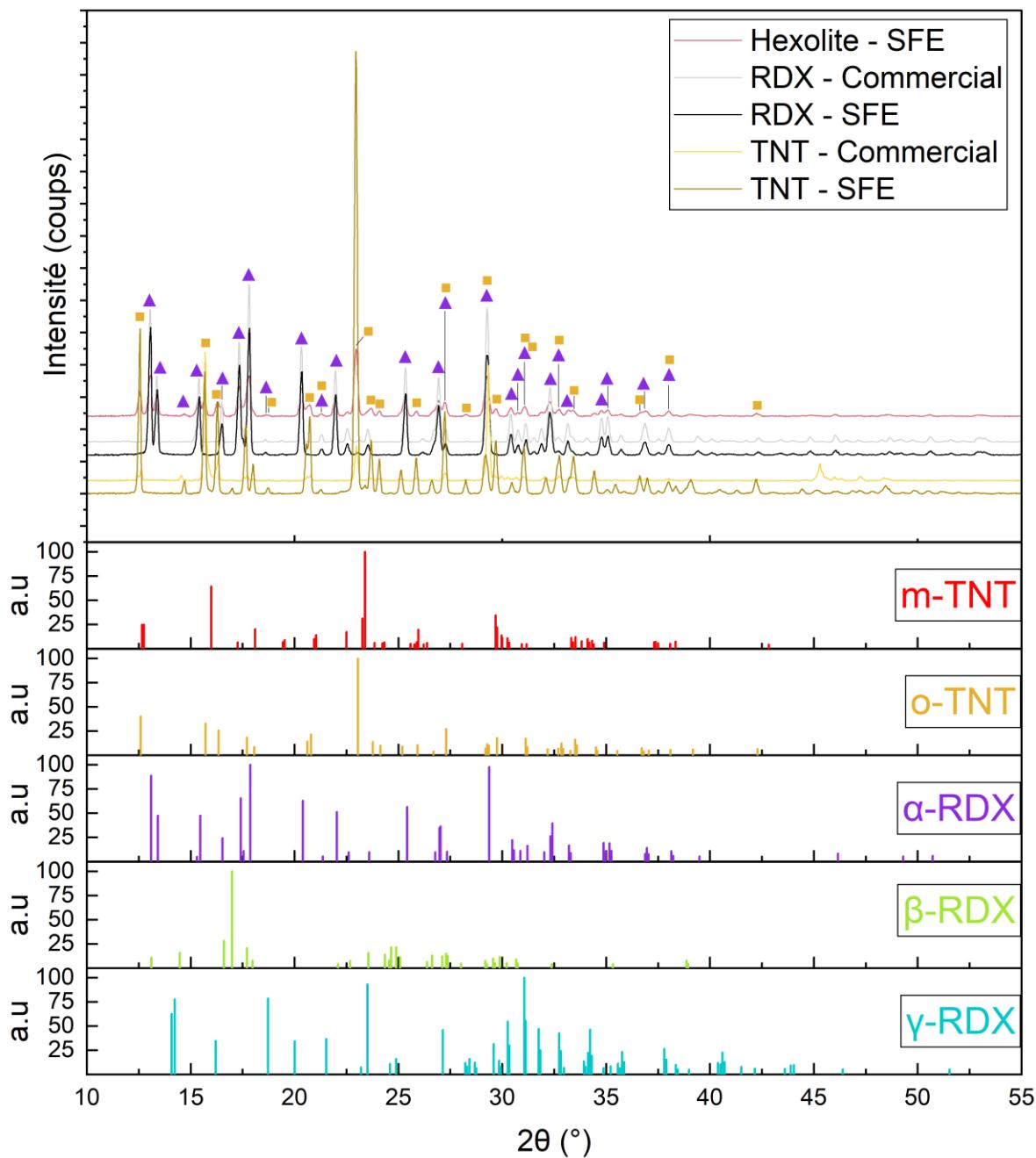


Figure IV-4 — Diffractogrammes du TNT et du RDX commerciaux et élaborés par SFE ainsi que de l'hexolite. Les principaux pics des phases du TNT et du RDX sont affichés pour comparaison. Les triangles bleus indexés aux pics correspondent à la phase α du RDX tandis que les carrés bleus correspondent à la phase monoclinique du TNT.

Le RDX commercial quant à lui présente une phase α (orthorhombique) avec des pics intenses et distincts du TNT à 13,1, 13,4, 15,4, 16,5 17,3, 17,8, 20,3, 26,2, 25,3 et 27°. Les mêmes pics sont observés pour le RDX-SFE, sans apparition de nouveau pic ni décalage de ceux déjà présents. Nous obtenons donc la même structure cristalline avant et après SFE dans le cas du RDX.

Dans le cas de l'hexolite, tous les pics ont été indexés et regroupés dans le Tableau 16, permettant d'identifier les pics correspondant aux phases du RDX et du TNT dans le mélange et

2. Résultats

ainsi définir leurs tailles de cristallites respectives par sélection des pics appropriés. Comme pour les produits commerciaux et ceux recristallisés par SFE, une phase orthorhombique du RDX et du TNT est également observée dans l'hexolite. De plus, les pics apparaissent aux mêmes positions que pour les produits individuels, ce qui suggère les mêmes décalages observés pour le TNT ainsi que les contraintes potentielles associées.

Tableau 16 — Indexation des pics de DRX de l'hexolite recristallisé à 160 °C

2θ (°)	Attribution	Phase	Indices de Miller
12,6	TNT	Orthorhombique	201
13,1	RDX	α-Orthorhombique	111
13,4	RDX	α-Orthorhombique	200
15,4	RDX	α-Orthorhombique	210
16,3	TNT	Orthorhombique	111
17,3	RDX	α-Orthorhombique	21
17,8	RDX	α-Orthorhombique	102
20,3	RDX	α-Orthorhombique	220
21,3	RDX	α-Orthorhombique	202
	TNT	α-Orthorhombique	204
22,0	RDX	α-Orthorhombique	221
23,0	TNT	Orthorhombique	14
23,7	TNT	Orthorhombique	400 & 114
24	TNT	Orthorhombique	401
25,3	RDX	α-Orthorhombique	131
25,9	TNT	Orthorhombique	214
27,0	RDX	α-Orthorhombique	400 & 113
28,3	TNT	Orthorhombique	411
29,3	RDX	α-Orthorhombique	132 & 411
	TNT	α-Orthorhombique	206
29,7	TNT	Orthorhombique	404
30,4	RDX	α-Orthorhombique	322
30,8	RDX	α-Orthorhombique	040
31,1	RDX	α-Orthorhombique	420
	TNT	α-Orthorhombique	116
32,3	RDX	α-Orthorhombique	421
32,7	RDX	α-Orthorhombique	141
	TNT	α-Orthorhombique	405
33,1	RDX	α-Orthorhombique	313

33,4	TNT	Orthorhombique	207
34,8	RDX	α -Orthorhombique	133
35,1	RDX	α -Orthorhombique	332
36,7	TNT	Orthorhombique	217
36,9	RDX	α -Orthorhombique	024
38,0	RDX TNT	α -Orthorhombique	341
42,2	TNT	Orthorhombique	424

En ce qui concerne les tailles de cristallites (Tableau 17), on observe une diminution significative entre le RDX commercial et le RDX-SFE (60,3 vers 50,0 nm), tandis que le TNT montre des valeurs relativement proches (58,5 nm contre 60,0 nm). Cependant, pour l'hexolite, on observe une réduction significative de la taille des cristallites (39,3 nm pour le RDX contre 40,6 nm pour le TNT). Ces dimensions sont non seulement comparables entre elles, mais aussi nettement inférieures à celles du RDX-SFE, qui avaient déjà subi une diminution notable par rapport au produit commercial. La variation est encore plus marquée pour la cristallite du TNT (60,0 nm pour le TNT-SFE contre 40,6 nm pour l'hexolite). Ainsi, on peut supposer qu'une interaction a lieu entre le RDX et le TNT lors du procédé, qui est suffisamment forte pour impacter la taille des cristallites.

Tableau 17—Tailles de cristallites du RDX et du TNT, avant et après SFE, ainsi que de l'hexolite

	RDX commercial	RDX - SFE	TNT commercial	TNT - SFE	Hexolite
\varnothing Cristallite (nm)	60,3 nm	50,0 nm	58,5 nm	60,0 nm	39,3 nm (RDX) 40,6 nm (TNT)

La Figure III-5 regroupe les spectres infrarouges des échantillons commerciaux de RDX et de TNT et ceux obtenus par SFE, ainsi que de l'hexolite cristallisé dans des conditions équivalentes. Les spectres infrarouges permettent d'identifier les différentes vibrations moléculaires caractéristiques des deux composés, en fonction des nombres d'onde exprimés en cm^{-1} . L'ensemble des vibrations observées sur les spectres IR sont récapitulées dans le Tableau 18.

Le spectre FTIR du TNT présente plusieurs bandes d'absorption caractéristiques, particulièrement dans les régions correspondant aux vibrations des groupes aromatiques et des groupements nitro [262]. Le TNT, en tant que composé nitroaromatique, présente des bandes dominantes liées aux vibrations des liaisons C-H aromatiques et des groupes NO_2 . Les pics

2. Résultats

indexés sur la Figure III-5 sont présentés dans le Tableau 18. Les spectres FTIR du TNT et du TNT-SFE ne révèlent pas de modification après recristallisation par SFE. Les bandes caractéristiques, telles que celles liées aux élongations asymétriques des groupes NO₂ (1617 cm⁻¹, 1603 cm⁻¹) et aux vibrations des liaisons C-H associés au aromatiques (3096 cm⁻¹, 3057 cm⁻¹), restent présentes avec des intensités similaires dans les deux spectres. La structure chimique du TNT est donc conservée. Les particules de TNT recristallisées conservent donc les mêmes groupes fonctionnels et mêmes interactions que le TNT commercial.

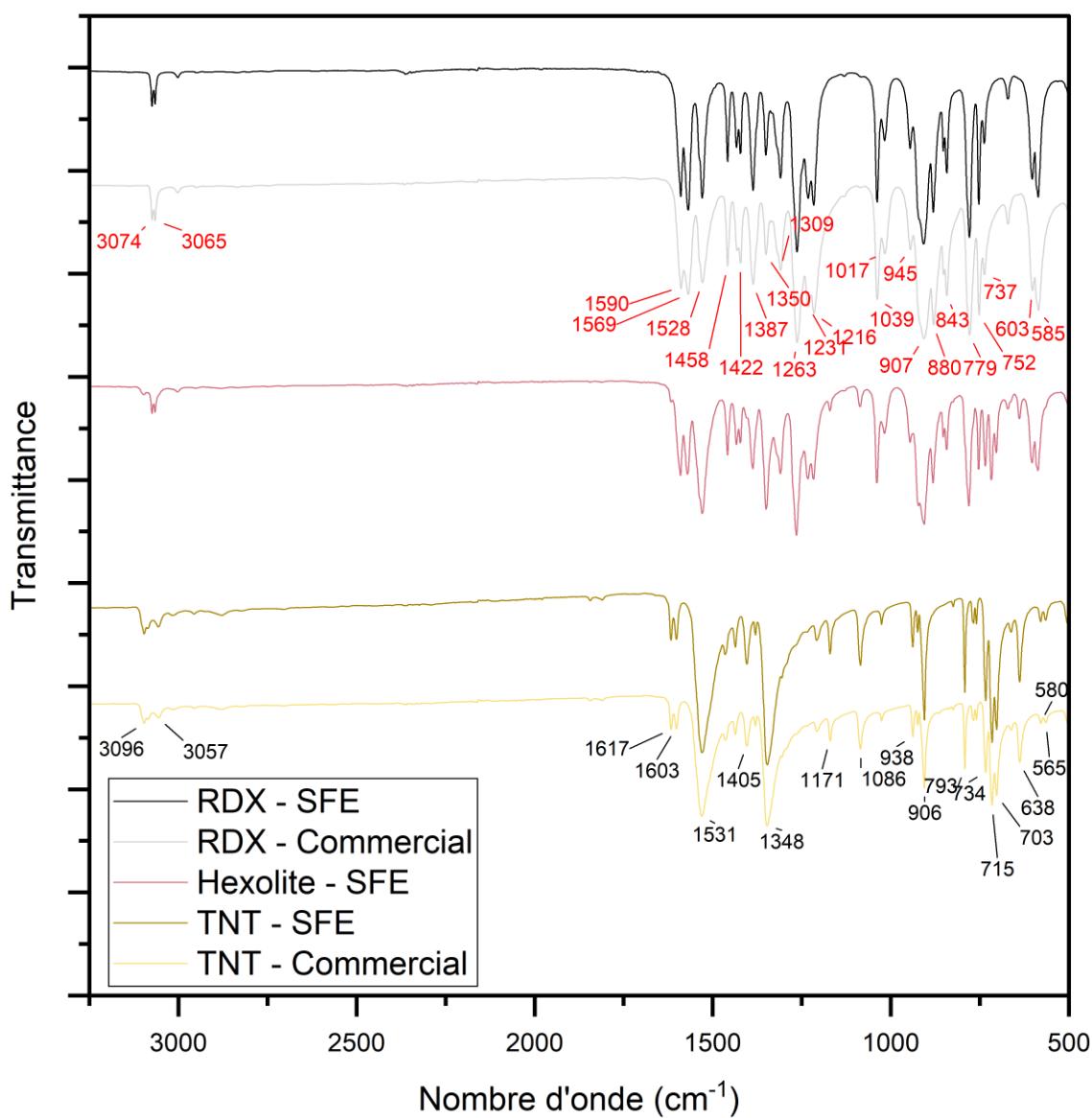


Figure IV-5 — Spectres IR du RDX et du TNT commerciaux et SFE et de l'hexolite-SFE

Le spectre FTIR du RDX commercial révèle un ensemble distinct de bandes d'absorption, caractéristiques des cycles triazine et des groupes nitramines présents dans sa structure. Dans le cas du RDX-SFE, les spectres infrarouges ne présentent pas de différences avec le RDX

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

commercial, indiquant que le processus SFE n'a pas entraîné de modification majeure dans la structure moléculaire du RDX.

Tableau 18 — Tableau récapitulatif des bandes infrarouges observées pour le RDX et le TNT^[262-266]

IR RDX (cm⁻¹)	Attribution	IR TNT (cm⁻¹)	Attribution
585	Vibration du cycle	565	Déformation asymétrique NO ₂
603	Respiration du cycle	734	élongation CN, déformation NO ₂
779	Déformation du cycle	758	élongation NO ₂
843	Vibration N-N-C	793	élongation NO ₂
880	Respiration du cycle	924	élongation CN, déformation NO ₂
946	Déformation CH ₂	1086	déformation CC
1016	Vibration C-N-C	1171	Élongation CN
			Élongation NO ₂ , CN et déformation du cycle benzénique
1039	Vibration C-N-C	1208	
1216	Vibration C-N-C	1348	Elongations symétrique NO ₂
1231	Vibration N-NO ₂	1405	Élongation des liaisons NO ₂ et CN, déformation du cycle benzénique.
1263	Vibration N-NO ₂ + déformation CH ₂	1531	Elongations asymétriques NO ₂ - Déformation du cycle benzénique
1309	Élongation NO ₂	1551	Élongation NO ₂ , CN et déformation du cycle benzénique
1350	Élongation NO ₂	1617	Vibration d'élongation aromatique C=C - Déformation du cycle benzénique
1387	Déformation CH ₂	3057	Élongation C-H du groupe CH ₃ et élongation C-H aromatique
1422	Déformation CH ₂	3096	Élongation C-H du groupe CH ₃ et élongation C-H aromatique
1431	Déformation CH ₂		
1458	Déformation CH ₂		
1528	Élongation NO ₂		
1569	Élongation NO ₂		
1590	Élongation NO ₂		
2947	Élongation CH du groupe CH ₂		
3065	Élongation C-H		
3074	Élongation C-H		

2. Résultats

Dans le cas de l'hexolite, une superposition sans décalage des bandes caractéristiques du RDX et du TNT est observée, confirmant ainsi la conservation des vibrations moléculaires propres à chacun dans la matrice de l'hexolite.

Ainsi, l'analyse infrarouge montre que la recristallisation par SFE n'a pas entraîné de modifications chimiques majeures dans le RDX ou le TNT, ce qui est un bon point car la molécule n'est pas dégradée et ce qui confirme que ce procédé d'élaboration, malgré les conditions expérimentales extrêmes, conserve l'intégrité du composé chimique lors de la recristallisation. Les groupes fonctionnels clés et utiles en détonique, tels que les groupes nitro (NO_2) et les liaisons C-N dans le RDX, ainsi que les groupes NO_2 et liaisons aromatiques dans le TNT, restent inchangés. Il en est de même pour l'hexolite obtenue par SFE. Il n'y a donc pas d'interaction entre les deux molécules. Étant donné que sa structure chimique est inchangée, il est pertinent d'examiner sa morphologie.

La Figure IV-6 présente des images MEB du RDX et du TNT avant et après le processus d'élaboration par évaporation flash ainsi que l'hexolite obtenue à paramètre identiques. Ces images offrent une comparaison visuelle de la morphologie du RDX et du TNT, sous forme commerciale et obtenus par SFE, ainsi que de celle de l'hexolite également produite par SFE. Ces informations sont enrichies par le Tableau 19 qui fournit les tailles de particules, d'agrégats et d'agglomérats.

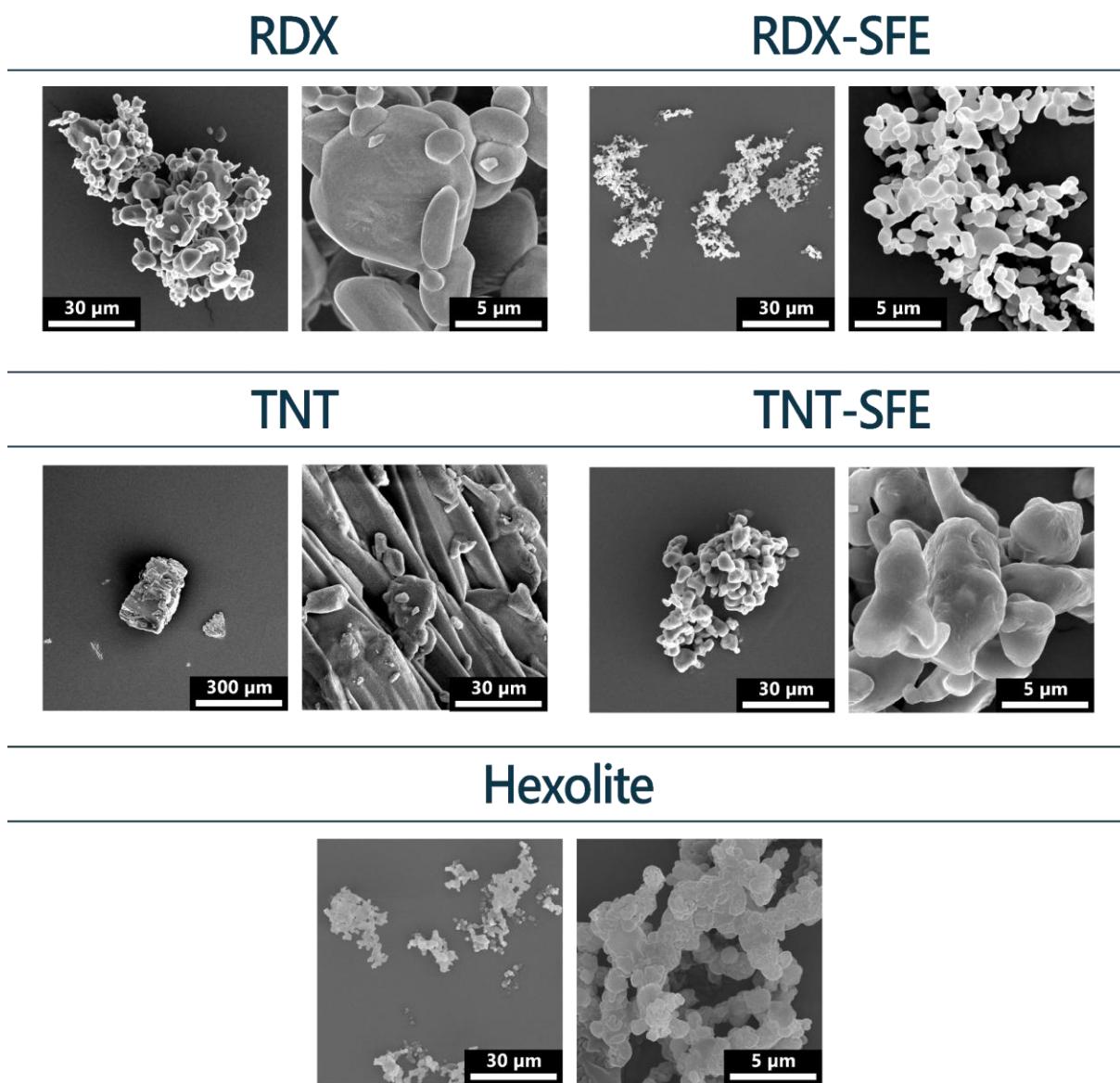


Figure IV-6 — Images MEB du RDX et du TNT avant et après la recristallisation par SFE

Les particules de RDX commercial sont agglomérées ($31,24 \pm 7,22 \mu\text{m}$). Elles ont une taille moyenne de $3,48 \pm 1,93 \mu\text{m}$ et présentent des bords légèrement anguleux. Après SFE, les particules sont plus petites, plus dispersées et plus arrondies ($0,58 \pm 0,23 \mu\text{m}$), ce qui correspond à une réduction de taille par un facteur 6. Néanmoins, elles montrent un aspect coalescé et fondu, suggérant une coalescence importante des gouttelettes lors du spray, comme observé par Kim *et al.* dans leur étude sur la production de RDX par séchage par pulvérisation^[267]. Les auteurs ont mis en évidence un problème d'évaporation insuffisante durant le processus de séchage. Les solutions proposées consistaient à augmenter la température du flux d'air, à réduire le débit de pulvérisation et à diminuer la fraction massique de RDX. Cela est une explication d'autant plus cohérente qu'une forte turbulence était observé au Chapitre III, favorisant les chances de rencontres entre gouttelettes. Les deux dernières solutions appliquées dans l'étude sont

2. Résultats

applicables au SFE et seront étudiées dans les sections correspondantes. La taille des agglomérat est également largement diminuée ($12,06 \pm 6,64 \mu\text{m}$). Les particules de l'agglomérat paraissent également davantage dispersées.

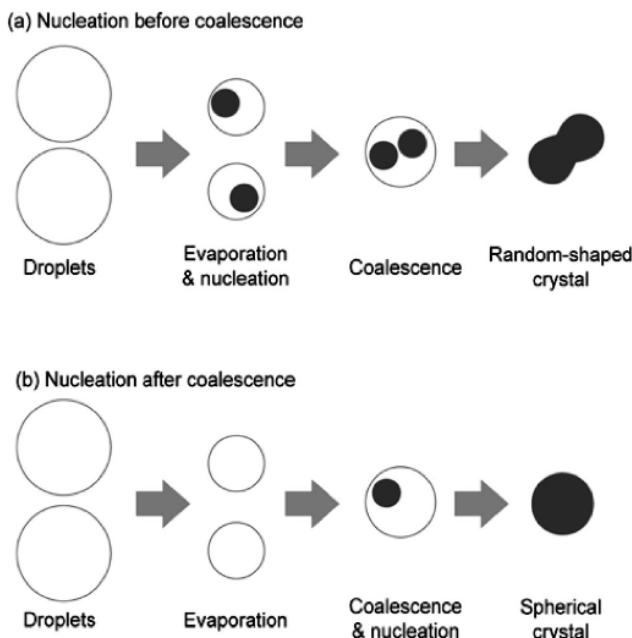


Figure IV-7—Illustration de la différence de morphologie des particules en fonction du moment de nucléation.
Figure tirée de Kim et al [267]

Tableau 19—Taille des particules, agrégats et agglomérats des particules de RDX et TNT, sous forme commerciale et obtenus par SFE, ainsi que de l'hexolite, observés au MEB

	d_{particules} (μm)	d_{agrégats} (μm)	d_{agglomérats} (μm)
RDX	$3,48 \pm 1,93$	n.d ¹	$31,24 \pm 7,22$
RDX-SFE	$0,58 \pm 0,23$	n.d	$12,06 \pm 6,64$
TNT	$63,96 \pm 70,87$	n.d	n.d
TNT-SFE	$0,75 \pm 0,27^2$ $3,54 \pm 1,57$	n.d	$17,09 \pm 14,36$
Hexolite	$0,39 \pm 0,13^3$	$1,60 \pm 0,67$	$15,96 \pm 11,32$

Le TNT commercial est caractérisé par des particules nettement plus grandes avec une morphologie en place. Elles ont une taille moyenne de $63,96 \pm 70,87 \mu\text{m}$. Après SFE, la taille des particules est considérablement réduite et l'observation MEB révèle la présence de deux populations de tailles distinctes. La population minoritaire présente une taille moyenne de particules de $0,75 \pm 0,27 \mu\text{m}$. Cependant, cette valeur doit être nuancée. Bien que ces petites

¹ n.d. : non défini — La donnée ou la valeur n'est pas disponible.

² 28 particules comptées.

³ 42 particules comptées.

particules aient été mesurées, elles sont peu nombreuses (seulement 28 particules comptabilisées) et sont largement minoritaires par rapport aux autres particules. Celles-ci ont une taille de $3,54 \pm 1,57 \mu\text{m}$ et ont un aspect déformé, qui suggère qu'il y a eu coalescence de particules suivi d'une croissance. Cela peut également être dû à un phénomène de recristallisation dans le filtre, causé par l'exposition du TNT aux vapeurs d'acétone, dans lequel il est hautement soluble, ce qui favorise ce processus. Enfin, des agglomérats ont aussi été observés et ont quant à eux une taille moyenne de $17,09 \pm 14,36 \mu\text{m}$, qui sont nettement plus petits que les particules du TNT commercial. Les images MEB montrent une disparition des structures lamellaires typiquement observées dans l'échantillon commercial. Les particules présentent des formes plus irrégulières avec des contours arrondis. Cette forme arrondie mais irrégulière est probablement due à la forme similaire des gouttelettes qui agissent comme réacteur pendant le SFE. Le TNT n'a plus de forme distincte et présente un aspect « fondu ». Il est donc probable qu'à l'origine, des particules beaucoup plus fines se soient cristallisées, mais qu'elles se soient ensuite fortement agrégées entre elles, en particulier sous l'effet des vapeurs d'acétone. Mais il est également possible que ce soit la cristallisation qui ait continué jusqu'à atteindre ces tailles. Dans ce contexte, il serait pertinent d'optimiser l'énergie d'adhésion entre les gouttelettes d'acétone contenant le TNT (ou le RDX). L'étude de Hou *et al.* sur le HMX produit par séchage par pulvérisation dans l'acétone a montré qu'à une température de 57°C , l'énergie d'adhésion atteignait un maximum, ralentissant ainsi la croissance, tandis qu'à 67 et 77°C , celle-ci était favorisée^[268]. Comparons désormais ces valeurs à celles obtenues par BET.

Si l'on considère la solution comme homogène, alors chaque gouttelette de même taille formée devrait contenir une quantité identique de matière (RDX/TNT). De plus, en supposant qu'une seule particule se forme et croît en incorporant toute la matière de la gouttelette, on peut estimer sa taille maximale en la modélisant sous forme sphérique. Inspiré de l'étude réalisée par Radaci et *al.*, une approche similaire a été adoptée ici, c'est à dire pour un ratio RDX/TNT de 60/40 (Figure IV-8)^[269]. Les propriétés physico chimiques (densité, masse molaire...) ont été considérées pour le calcul. Les valeurs pour des tailles de gouttes de 2 et 3 μm ont été retenues pour comparaison, puisque cela correspond grossièrement aux valeurs obtenus précédemment par PDPA à 200°C d'injection. Les tailles théoriques de particules obtenues devraient donc être comprises entre 713 et 392 nm selon la concentration massique. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues par BET ($> 1 \mu\text{m}$) et suggèrent donc des phénomènes d'agglomérations et/ou d'agrégation.

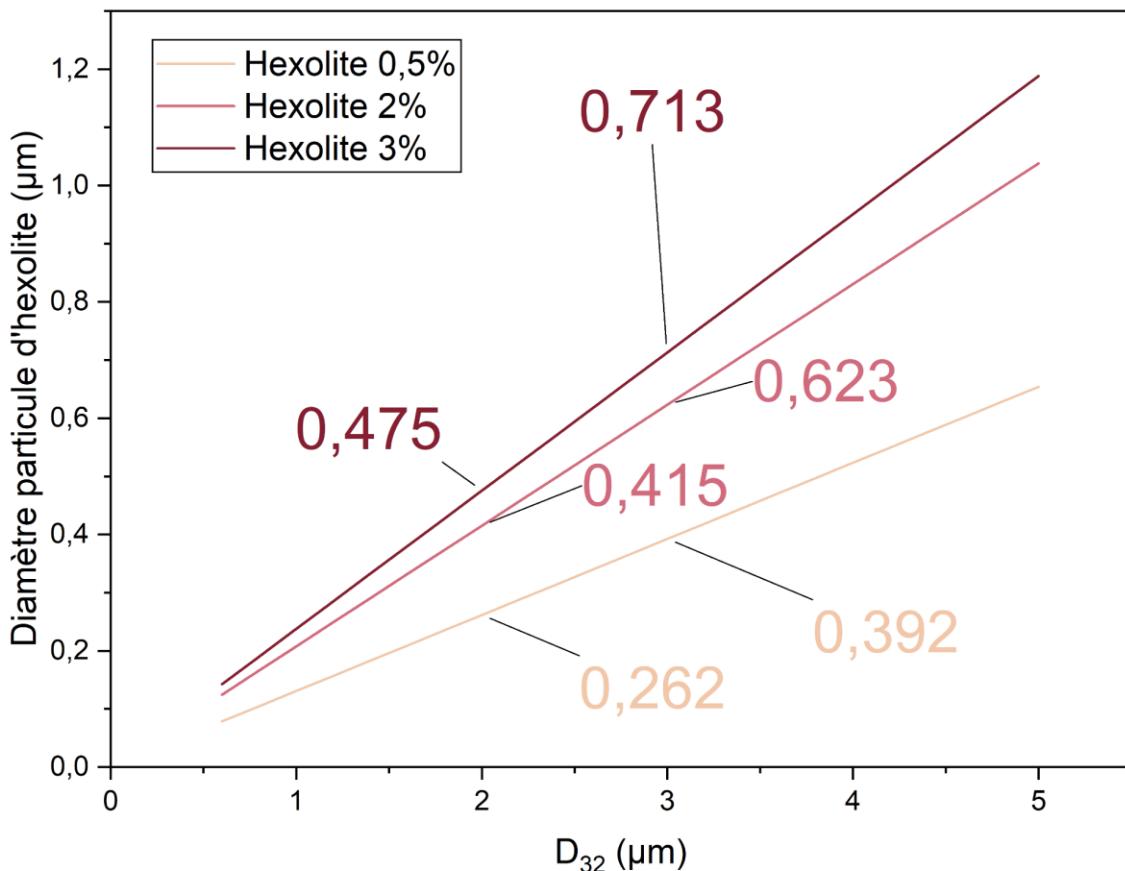


Figure IV-8 — Estimation des tailles théoriques maximales de particules d'hexolite cristallisées par gouttelettes pour différentes concentrations massiques

Les paramètres extraits par BET obtenus incluent la surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), le volume des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), le diamètre moyen des pores (nm), ainsi que la taille des particules (μm). Avant recristallisation, les particules de RDX présentent une surface spécifique relativement faible de $0,86 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, avec un volume de pores de $1,822 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et un diamètre moyen des pores de 8,5 nm. La taille des particules est de $3,99 \pm 0,04 \mu\text{m}$, ce qui est cohérent avec ce qui a été observé au MEB ($3,48 \pm 1,93 \mu\text{m}$). Après recristallisation par SFE, la surface spécifique des particules de RDX augmente, atteignant $3,32 \pm 0,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, soit une multiplication par un facteur de près de 4. Nous observons également une augmentation du volume des pores, atteignant $7,094 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Cependant, malgré cette croissance, le volume poreux reste faible ($< 100 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), indiquant que la porosité globale du matériau reste limitée [270]. Le diamètre moyen des pores demeure relativement constant (9 nm). Enfin, la taille des particules est estimée à $1,03 \pm 0,02 \mu\text{m}$, contre $0,58 \pm 0,23 \mu\text{m}$ au MEB. La valeur reste cohérente dans le sens où elle confirme la forte diminution en taille comparativement au produit commercial. L'augmentation de la surface spécifique, soit une réduction de la taille des particules, suggère que la recristallisation a permis de former des particules plus petites et ayant une surface plus accessibles.

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

Tableau 20 — Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode BET

	Surf. spéc. (m²·g⁻¹)	Vol. pores (mm³·g⁻¹)	Diam. pores (nm)	Taille particules (μm)
RDX	$0,86 \pm 0,01$	1,822	9	$3,99 \pm 0,04$
RDX - SFE	$3,32 \pm 0,05$	7,094	9	$1,03 \pm 0,02$
TNT	$0,28 \pm 0,04$	2,277	32	$11,97 \pm 0,15$
TNT - SFE	$0,52 \pm 0,01$	0,991	8	$6,56 \pm 0,13$
Hexolite	$3,25 \pm 0,01$	6,804	8	$1,10 \pm 0,005$

Concernant le TNT, la surface spécifique initiale est encore plus faible ($0,28 \pm 0,04 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), avec un volume de pores de $2,277 \text{ mm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ et un diamètre moyen des pores nettement plus important (32 nm). Après recristallisation par SFE, la surface spécifique double pour atteindre $0,52 \pm 0,01 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, bien que cette augmentation reste relativement modérée en comparaison avec celle observée pour le RDX. Le volume des pores, quant à lui, augmente légèrement pour atteindre une valeur de $0,991 \text{ mm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, indiquant une réduction notable de la porosité accessible. Cela est contradictoire avec l'augmentation de la surface spécifique mais s'explique par la forte présence d'agglomérats, qui peuvent augmenter la surface spécifique tout en diminuant la porosité. Le diamètre moyen des pores chute également pour atteindre une valeur de 8 nm, similaire au RDX et au RDX-SFE. Cela reste cohérent avec le changement d'aspect (plaques vers aspect « fondu ») observé au MEB à la Figure IV-6. La morphologie du TNT commercial, malgré une taille moyenne bien plus importante, permet de générer davantage de porosité. Cela est dû aux nombreuses irrégularités que l'on peut observer à sa surface (Figure IV-6).

Dans le cas de l'hexolite, sa surface spécifique est proche de celle du RDX obtenu par SFE ($3,25 \pm 0,01 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ contre $3,32 \pm 0,05 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Il en est de même pour les volumes de pores (6,804 contre $7,094 \text{ mm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), le diamètre des pores (8 et 9 nm, respectivement) et la taille de particules ($1,10 \pm 0,005 \mu\text{m}$ contre $1,03 \pm 0,02 \mu\text{m}$). Ainsi, ses valeurs sont proches de celles du RDX, tout comme sa morphologie, observée précédemment au MEB. Ainsi, la taille moyenne de l'hexolite obtenue (entre le MEB et la BET) est un diamètre de 1,35 μm. Si on se réfère à la Figure IV-8 et que l'on effectue le calcul inverse, la taille de gouttelette initiale serait de 6,5 μm. C'est largement supérieur aux 4,3 μm de D₃₂ mesuré pour l'hexolite à 10 mm de la buse pour 160 °C d'injection (Figure III-13). Cependant, à 1 cm de la buse, la gouttelette a déjà eu le temps de diminuer en taille. De plus, elle a pu subir une coalescence, ce qui rendrait la théorie présentée incorrecte, puisqu'elle repose sur un cas idéal.

Le procédé SFE a donc clairement entraîné une réduction drastique de la taille des particules sans empêcher la formation d'agrégats et d'agglomérats. Ces structures irrégulières,

plus ou moins agrégées (selon qu'il s'agisse de RDX ou de TNT), pourraient résulter de la coalescence des gouttelettes lors du spray. Par ailleurs, comme mentionné précédemment, un phénomène de recristallisation au niveau du filtre pourrait se produire, facilité par les vapeurs d'acétone et la forte solubilité du TNT dans ce dernier.

L'étape suivante portera sur l'analyse thermique par ATG et DSC, afin d'évaluer l'effet de la recristallisation sur la stabilité thermique, la décomposition et les transitions de phase des explosifs.

2.1.3 Analyses thermiques

La Figure IV-9 présente les courbes obtenues par ATG et DSC du RDX et du TNT, sous forme commerciale et obtenus par SFE, ainsi que de l'hexolite. Les résultats extraits de ces courbes sont quant à eux résumés dans le Tableau 21.

Les données thermiques associées au RDX commercial montrent une température de fusion à 205,0 °C et une enthalpie de fusion de 91,2 J·g⁻¹. La valeur est cohérente avec la littérature pour la température de fusion (204 °C) mais moins pour l'enthalpie de fusion (161 J·g⁻¹) [40]. Après recristallisation par SFE, la température de fusion du RDX est légèrement abaissée à 204,1 °C, avec une réduction de l'enthalpie de fusion à 88,5 J·g⁻¹. En ce qui concerne la décomposition thermique, celle-ci se déroule à une température de 232,2 °C et avec une enthalpie de décomposition de 4146,7 J·g⁻¹. Après recristallisation, le RDX présente une température de décomposition légèrement inférieure, à 230,9 °C, mais avec une augmentation notable de l'enthalpie de décomposition à 5194,7 J·g⁻¹. Cette hausse marquée de l'enthalpie de décomposition indique une baisse de la stabilité thermique (température de décomposition plus faible) et une amélioration du potentiel énergétique du RDX après recristallisation, qui est également observée dans la littérature [271]. Cela est notamment expliqué par une combustion plus complète, favorisée par le mélange plus intime et homogène. Il faut également noter un second pic à 241,1 °C. On a donc un mécanisme de décomposition en plusieurs étapes.

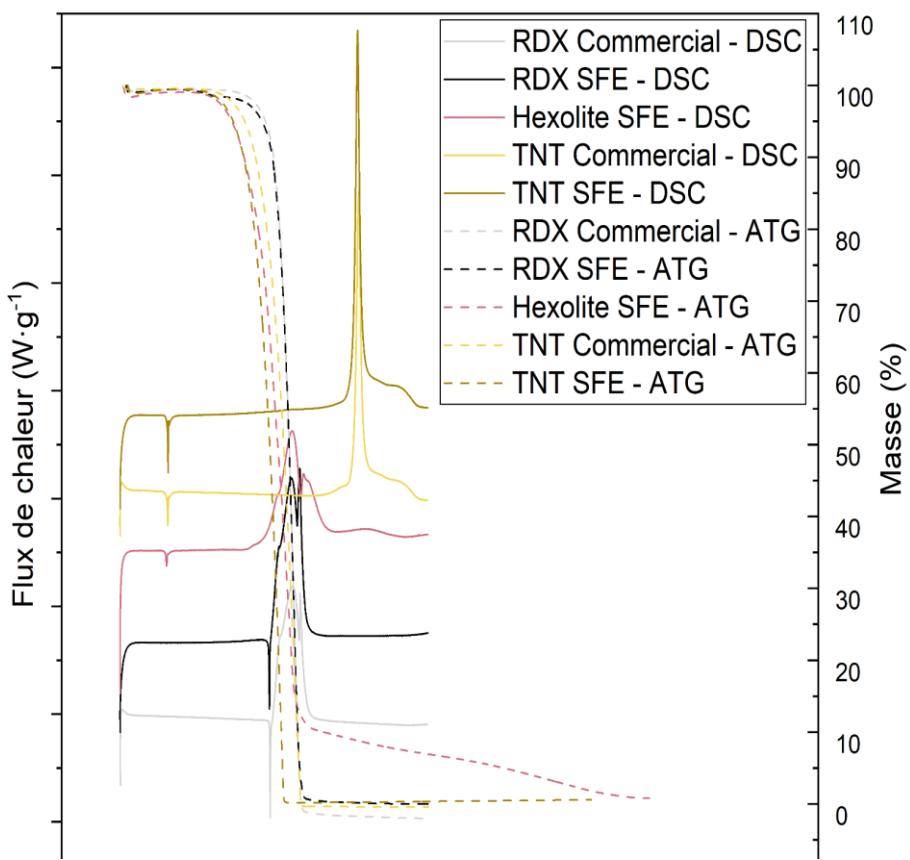


Figure IV-9 — Courbes DSC du RDX et du TNT sous forme commerciale et obtenus par SFE, ainsi que de l'hexolite

Le TNT commercial fond à 79,9 °C, suggérant une présence d'impureté, avec une enthalpie de fusion de 89,0 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$. Cela reste proche de la littérature (80,8 °C et 96,6 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$). Après recristallisation, le TNT se caractérise par une légère augmentation de la température de fusion à 80,1 °C, suggérant une amélioration de la pureté, accompagnée d'une hausse de l'enthalpie de fusion à 107,1 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$. En ce qui concerne la décomposition thermique, le TNT commercial présente une température de décomposition de 313,4 °C, avec une enthalpie de décomposition de 4196,8 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$. Après SFE, le TNT affiche une température de décomposition légèrement réduite à 312,0 °C, mais avec une enthalpie de décomposition significativement plus élevée à 4817,4 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$. Ce comportement, similaire à celui observé dans le cas du RDX et se traduisant par une augmentation de l'enthalpie de décomposition et une légère baisse de la température de décomposition, qui indique une baisse de la stabilité thermique mais une augmentation du potentiel énergétique. En effet, la réduction de taille avait été observée avec le MEB ($63,96 \pm 70,87$ à $3,54 \pm 1,57 \mu\text{m}$ - Figure IV-6) et la BET (11,97 à 6,56 μm - Tableau 20).

Dans le cas de l'hexolite, sa température de fusion est plus basse que pour le TNT obtenu par SFE (78,3 °C contre 80,1 °C) avec une enthalpie de fusion à 46,6 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$. Comparativement à la valeur du TNT obtenu par SFE (107,1 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$), cela suggère que nous avons conservé les proportions

2. Résultats

initiales mises en jeu et que l'entièreté du TNT est cristallisée. En effet, 40% de la valeur d'enthalpie du TNT est à $42,8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, soit une valeur très proche. Sa décomposition à $231,9^\circ\text{C}$ est plus haute que dans le cas du RDX-SFE ($231,9^\circ\text{C}$ contre $230,9^\circ\text{C}$). Il est probable que son interaction avec le TNT, qui se décompose à $313,4^\circ\text{C}$ après SFE, ait contribué à augmenter sa température de décomposition. De la même façon, son deuxième pic de décomposition ($245,8^\circ\text{C}$) est plus haut que pour le RDX obtenu par SFE ($241,1^\circ\text{C}$) et est encore une fois influencé par le TNT. Son enthalpie de décomposition ($5772,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) est plus élevée que pour le RDX obtenu par SFE ($5194,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) et laisse également suggérer une interaction forte entre les deux molécules.

En résumé, la recristallisation par SFE a entraîné des modifications notables des propriétés thermiques du RDX et du TNT. Pour le RDX, une légère baisse des températures de fusion et de décomposition est observée, mais avec une hausse importante de l'enthalpie de décomposition. De même, le TNT-SFE montre une augmentation de l'enthalpie de décomposition ($4196,8$ à $4817,4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

Tableau 21 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC pour les échantillons RDX, RDX-SFE, TNT et TNT-SFE

	T° fusion (°C)	ΔH fusion (J·g ⁻¹)	T° décomp. (°C)	Amorce décomp. (°C)	ΔH décomp. (J·g ⁻¹)
RDX	205,0	91,2	232,2 241,5	208,2	4146,7
RDX - SFE	204,1	88,5	230,9 241,1	205,6	5194,7
TNT	79,9	89,0	313,4	307,5	4196,8
TNT - SFE	80,1	107,1	312,0	306,8	4817,4
Hexolite	78,3	46,6	231,9 245,8	207,0	5772,1

2.1.4 Sensibilités des matériaux

Le Tableau 22 ci-dessous permet de comparer les sensibilités des explosifs RDX et TNT dans leur forme commerciale avec leur équivalent recristallisé. On peut s'attendre à une amélioration des seuils de sensibilité du matériau avec la réduction de tailles de particules. En effet, en diminuant la taille de ces dernières, on améliore l'homogénéité du matériau et minimise la présence de points chauds, responsables de l'initiation de l'explosif. Ainsi, la sensibilité s'en verrait améliorée.

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

Le RDX commercial présente une sensibilité au choc de 7,5 J, tandis que sa version recristallisée par SFE montre une sensibilité accrue à 2,5 J. Concernant la friction, le RDX recristallisé (199 N) est beaucoup moins sensible que le RDX commercial (120 N). A la décharge électrostatique, le seuil de sensibilité du RDX diminue, passant de 150 mJ à 66 mJ après recristallisation par SFE.

Pour le TNT, la sensibilité au choc du produit commercial est de 15 J, alors que celle du TNT recristallisé dépasse les 100 J, indiquant une réduction significative de la sensibilité au choc. Cela correspond à la théorie apportée dans le cas du RDX, car dans le cas du TNT, bien que sa surface spécifique augmente légèrement, c'est surtout la diminution de sa porosité qui est notable après SFE. En revanche, la sensibilité à la friction est plus élevée pour le TNT recristallisé (84 N) comparée à celle du TNT commercial (353 N). Enfin, l'ESD du TNT commercial est de 460 mJ, contre 225 mJ pour le TNT recristallisé. Ces résultats suggèrent que la recristallisation par SFE diminue la sensibilité au choc du TNT tout en augmentant légèrement celle du RDX.

Tableau 22 — Sensibilités du RDX et du TNT avant et après recristallisation par SFE ainsi que de l'hexolite

	Choc (J)	Friction (N)	ESD (mJ)
RDX	7,5	120	150
RDX - SFE	2,5	199	66
TNT	15	353	460
TNT - SFE	>100	84	225
Hexolite	9,0	128	142

2.1.5 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues

Le Tableau 23 présente les résultats concernant les pertes de masse observées après recristallisation du RDX et du TNT. La masse de RDX récupérée dans le filtre est de 1,40 g, tandis que dans le cas du TNT, elle est significativement plus faible avec seulement 0,48 g. La quantité perdue dans le filtre est de 0,18 g dans le cas du RDX et de 1,16 g dans le cas du TNT. Cela suggère que davantage de TNT parvient à pénétrer dans les mailles du filtre. Cela est probablement favorisé par sa grande solubilité dans l'acétone, qui retarde sa cristallisation, comme observé au Chapitre 3, ainsi que par sa dissolution et sa recristallisation dans le filtre sous l'effet des vapeurs d'acétone. La perte de masse dans la chambre d'atomisation (dépôt sur les parois) est relativement proche pour les deux substances : 0,18 g dans le cas du TNT et 0,34 g dans le cas du RDX. En ce qui concerne les pertes dans le réservoir d'injection, 0,80 g de RDX et 0,76 g de TNT sont retrouvés. Ces données révèlent que le procédé SFE semble entraîner des pertes plus

2. Résultats

importantes pour le TNT, notamment au niveau du filtre, tandis que le RDX montre une meilleure récupération globale en termes de masse.

Tableau 23 — Récapitulatif des résultats de rendements du RDX et du TNT produits par SFE

Echantillon :	Masse (g)				
	Récoltée filtre	Perdue filtre	Perte chambre	Perte réservoir	Rendement (%)
RDX - SFE	1,40	0,18	0,34	0,80	47
TNT - SFE	0,48	1,16	0,18	0,76	16
Hexolite - SFE	0,81	n.d	n.d ¹	n.d	27

2.2 Effet de la température d'injection sur la formation de l'hexolite

Maintenant que nous avons observé l'influence du SFE sur la recristallisation du RDX et du TNT commercial, nous nous intéressons dans cette partie à l'influence de la température d'injection sur les propriétés physico-chimiques de l'hexolite.

Les paramètres utilisés sont :

- $T_{inj} = 130, 140, 150, 160, 180$ et $200\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $P_{inj} = 40\text{ bar}$
- Concentration : 2%_{massique}
- Ratio de mélange RDX/TNT : 60/40
- Buse : HA
- Pompe : $100\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$

2.2.1 Observations visuelles

La Figure III-8 illustre l'effet de la température d'injection sur l'apparence visuelle et les propriétés colorimétriques du matériau. À mesure que la température augmente, passant de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, nous observons une modification progressive de la couleur du matériau, passant d'une teinte claire et blanche à une teinte plus sombre et rouge-orangée.

À $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, le matériau apparaît blanc. À $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, les changements visuels sont minimes, ce qui confirme que la couleur du matériau ne change pratiquement pas à ces températures. Il en est de même pour l'échantillon à $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. À $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, les changements sont plus prononcés. Visuellement, cela se manifeste par l'apparition d'une teinte rosée, indiquant une modification plus prononcée de la composition ou de l'état du matériau sous l'effet de

¹ n.d. : non défini — La donnée ou la valeur n'est pas disponible.

l'augmentation de la température d'injection. Cette observation pourrait résulter d'un changement dans le ratio RDX/TNT ou d'une dégradation du TNT. Il serait également pertinent d'examiner si une interaction entre le cycle aromatique du TNT et le mélange RDX/TNT s'est produite.

130 °C 140 °C 150 °C 160 °C 180 °C 200 °C



Figure IV-10 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produits par SFE à différentes températures d'injections, et en bas : couleur moyenne associée

Enfin, à 200 °C, la transformation est nettement plus visible. Le matériau prend une teinte brune, comme l'indiquent les valeurs colorimétriques plus faibles : 235 pour le rouge, 179 pour le vert et 151 pour le bleu (Tableau annexe 1). La baisse notable des valeurs du vert et du bleu traduit une transition vers une couleur chaude et foncée, associée à une possible dégradation thermique ou réaction chimique, qui affecte la structure du matériau à cette température. Ces changements de couleur sont souvent attribués à des contaminations, des interactions moléculaires ou une dégradation entre le RDX et le TNT, ainsi qu'à des effets de taille ou à la structure moléculaire [272,273].

Ainsi, ces observations suggèrent qu'une modification significative se produit à partir de 180 °C, que nous tenterons de vérifier avec les différentes techniques de caractérisations utilisées jusqu'à maintenant.

2.2.2 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules

Les diffractogrammes présentés à la Figure IV-11, accompagnée du Tableau 24 regroupant les tailles de cristallites montrent que la structure cristalline de l'hexolite reste inchangée, avec des pics bien définis pour toutes les températures. La phase orthorhombique du TNT est toujours présente ainsi que la phase α du RDX. Aucune autre phase ne semble être présente.

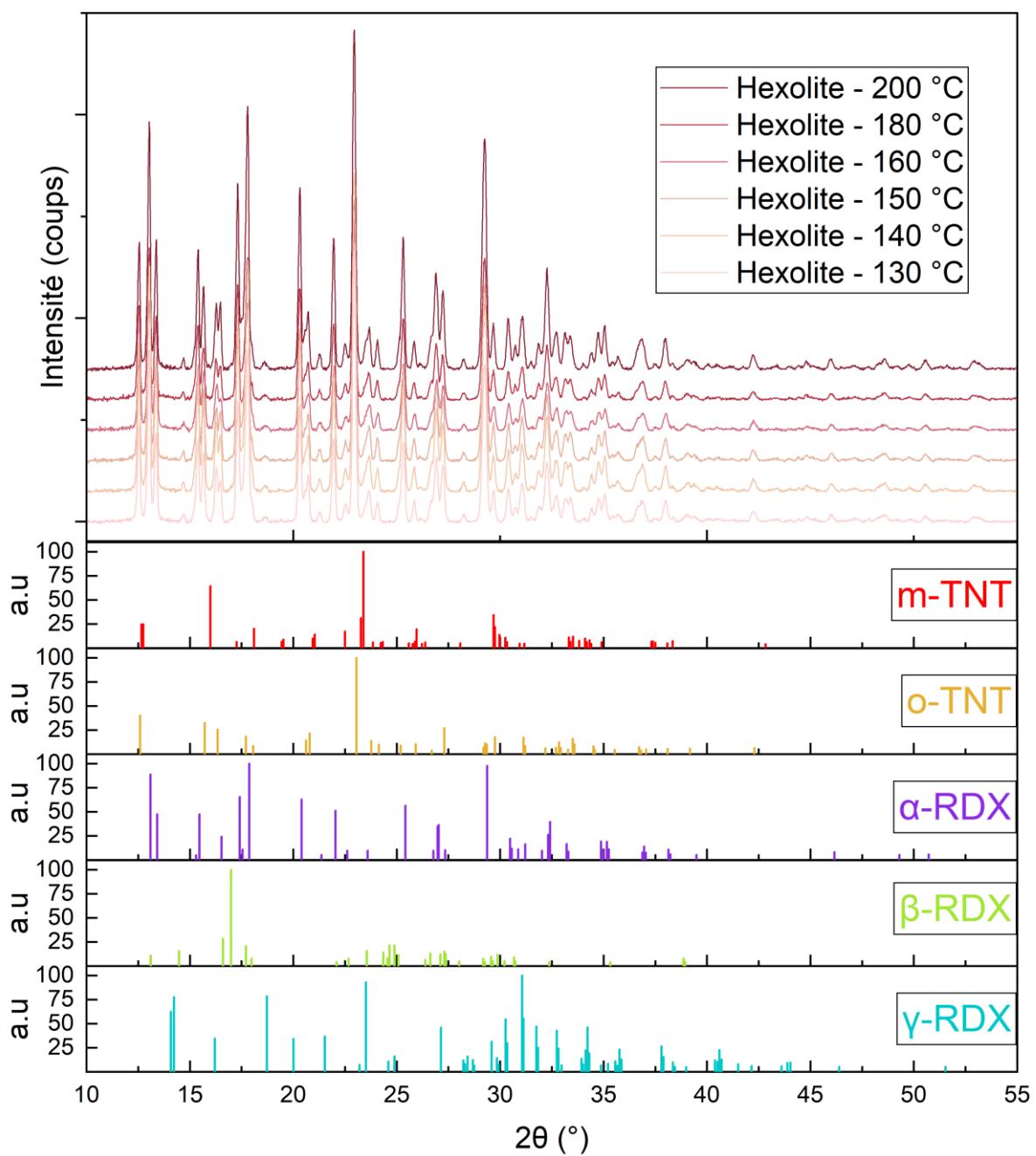


Figure IV-11 — Diffractogrammes de l'hexolite produit par SFE à 130, 140, 150, 160, 180 et 200 °C d'injection

En analysant les tailles de cristallites présentées dans le Tableau 24, aucune tendance claire en fonction de la température d'injection ne se dégage. Les valeurs oscillent de manière non linéaire : par exemple, à 130 °C, la taille (diamètre) des cristallites est de 45,9 et 45,6 nm respectivement pour les cristallites du RDX et du TNT, puis elle diminue légèrement à 39,3 et 40,6 nm à 160 °C, avant de remonter à 52,8 et 49,1 nm à 200 °C. Ces fluctuations suggèrent que la température d'injection n'a pas un effet systématique ou progressif sur la taille des cristallites dans l'hexolite. Il est donc difficile de tirer une conclusion quant à une corrélation directe entre la température et la taille des cristallites.

Tableau 24 — Tailles de cristallites en fonction de la température d'injection

	130 °C	140 °C	150 °C	160 °C	180 °C	200 °C
Ø Cristallite (nm)	45,9 (RDX) 45,6 (TNT)	47,1 (RDX) 45,2 (TNT)	47,5 (RDX) 47,9 (TNT)	39,3 (RDX) 40,6 (TNT)	47,4 (RDX) 44,8 (TNT)	52,8 (RDX) 49,1 (TNT)

Les spectres infrarouges de la Figure IV-12 montrent les bandes caractéristiques du RDX et du TNT sans changement significatif de position entre 130 °C et 200 °C. Les bandes principales du RDX, autour de 900-1200 cm⁻¹, et celles du TNT, vers 1500-1600 cm⁻¹, restent identiques à chaque température. Il n'existe pas de nouvelles bandes ni de déplacements marqués, ce qui indique qu'il n'y a pas de transformations chimiques majeures sous l'effet de l'augmentation de la température.

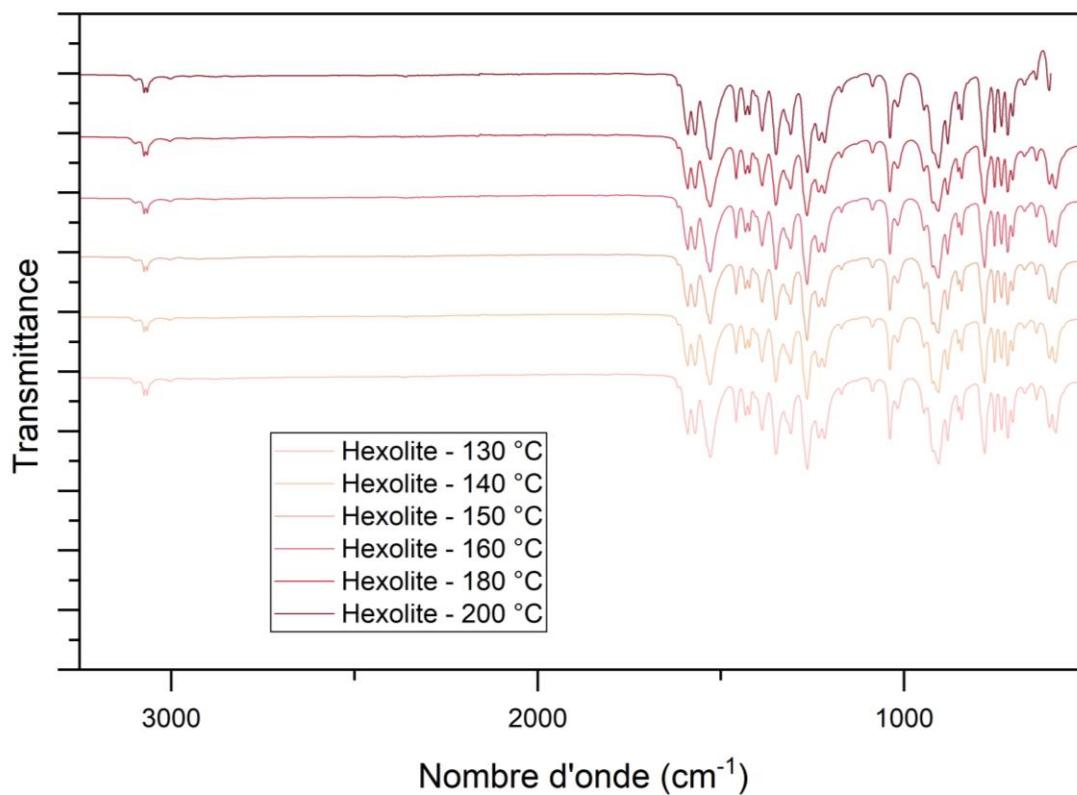


Figure IV-12 — Spectres IR de l'hexolite obtenus à 130, 140, 150, 160, 180 et 200 °C

La Figure IV-13 et le

2. Résultats

Tableau 25 montrent l'effet de la température d'injection sur la morphologie et la distribution des particules d'hexolite. A 130 °C, nous observons que les particules individuelles ont une taille moyenne de $0,56 \pm 0,27 \mu\text{m}$. Ces particules forment des agrégats de taille moyenne de $3,30 \pm 2,79 \mu\text{m}$ qui résultent probablement de phénomènes de coalescence. Ces agrégats semblent former des agglomérats de taille bien plus significative ($17,96 \pm 14,36 \mu\text{m}$). En ce qui concerne l'aspect morphologique, à partir de 200 °C, nous observons un changement important. Les particules semblent s'être agrégées en des blocs presque lisses. Il est probable que d'utiliser une température d'injection trop proche de la température de fusion du RDX (204 °C) joue un rôle majeur dans ce changement.

En conclusion, l'augmentation progressive de la température a entraîné une réduction significative de la taille des agrégats mesurés. Il serait intéressant de trouver un moyen de limiter cette agrégation afin de favoriser une majorité de particules fines, comme évoqué dans la partie 2.1. La taille des agrégats a diminué en taille pour trouver un minimum à 160 °C avant de réaugmenter à partir de 180 °C. La taille des agglomérats a varié sans augmentation significative jusqu'à 200 °C, température à laquelle les particules se sont regroupées en structures plus lisses. Cette transformation est probablement liée à la proximité de la température de fusion du RDX, influençant ainsi la formation des blocs observés.

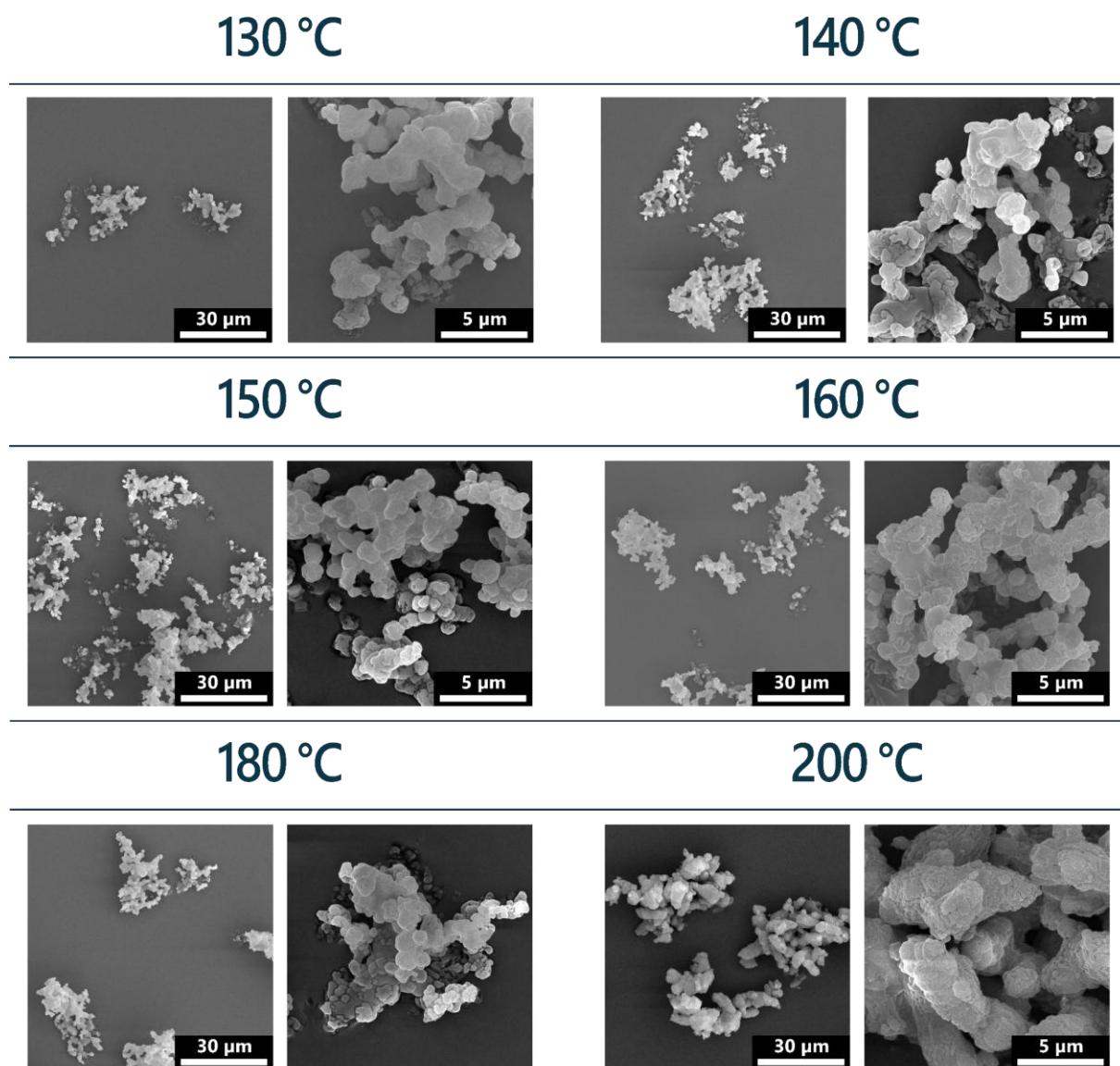


Figure IV-13 — Images MEB de l'hexolite recristallisé par SFE à différentes températures d'injection

2. Résultats

Tableau 25 — Distribution des tailles de particules, d'agrégats et d'agglomérats de RDX, TNT et hexolites observées par MEB

	d _{particules} (μm)	d _{agrégats} (μm)	d _{agglomérats} (μm)
RDX - 160 °C	0,58 ± 0,23	n.d ¹	n.d
TNT - 160 °C	0,75 ± 0,27	3,54 ± 1,57	17,09 ± 14,36
Hexolite - 130 °C	0,56 ± 0,32 ²	3,30 ± 2,79	17,96 ± 13,67
Hexolite - 140 °C	0,35 ± 0,14 ³	2,38 ± 3,44	18,14 ± 14,03
Hexolite - 150 °C	0,47 ± 0,21 ⁴	1,71 ± 1,12	15,14 ± 14,89
Hexolite - 160 °C	0,39 ± 0,13 ⁵	1,60 ± 0,67	15,96 ± 11,32
Hexolite - 180 °C	0,31 ± 0,11 ⁶	2,06 ± 0,91	17,10 ± 14,06
Hexolite - 200 °C	0,22 ± 0,06 ⁷	2,65 ± 1,47	14,46 ± 10,90

L'analyse de la surface spécifique en fonction de la température (Tableau 26) montre des variations importantes des propriétés de surface en fonction de la température d'injection.

À 130 °C, la surface spécifique est relativement faible, atteignant $1,70 \pm 0,03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mais elle augmente de manière significative jusqu'à 160 °C, atteignant $3,26 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui suggère une plus grande surface accessible. A partir de 180 °C, la surface spécifique chute à nouveau pour atteindre $2,70 \pm 0,03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à 200 °C. La taille des particules passe ainsi de $2,02 \pm 0,04 \mu\text{m}$ à 130 °C à $1,05 \pm 0,01 \mu\text{m}$ à 160 °C avant de réaugmenter à une valeur de $1,27 \pm 0,01 \mu\text{m}$ à 200 °C.

En comparaison, le RDX pur présente une surface spécifique de $3,32 \pm 0,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à 160 °C, tandis que le TNT pur a une valeur beaucoup plus faible de $0,52 \pm 0,04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui explique pourquoi l'hexolite, mélange des deux matériaux, présente une surface spécifique intermédiaire.

Le volume des pores suit une tendance haussière : à 130 °C, il est de $3,972 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, puis il augmente à $5,665 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à 140 °C et continue de croître jusqu'à $7,057 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à 200 °C, bien que toujours faible. En parallèle, le diamètre moyen des pores évolue légèrement, de 9 nm à 130 °C à 10 nm à 200 °C.

Ces observations indiquent une corrélation entre la réduction de la taille des particules, l'augmentation de la surface spécifique et les changements dans la porosité en fonction de la température d'injection. Il semble donc idéal de fixer la température d'injection à 160 °C pour minimiser la taille de particules.

¹ n.d. : non défini — La donnée ou la valeur n'est pas disponible.

² 18 particules comptées.

³ 35 particules comptées.

⁴ 27 particules comptées.

⁵ 42 particules comptées.

⁶ 36 particules comptées.

⁷ 27 particules comptées.

Tableau 26 — Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode BET

	Surf. spéc. (m²/g)	Vol. pores (mm³/g)	Diam. pores (nm)	Taille particules (μm)
RDX	$3,32 \pm 0,05$	7,094	9	$1,03 \pm 0,02$
TNT	$0,52 \pm 0,04$	0,991	8	$6,56 \pm 0,13$
Hexolite - 130 °C	$1,70 \pm 0,03$	3,972	9	$2,02 \pm 0,04$
Hexolite - 140 °C	$2,57 \pm 0,02$	5,665	9	$1,33 \pm 0,01$
Hexolite - 160 °C	$3,26 \pm 0,01$	6,804	8	$1,05 \pm 0,01$
Hexolite - 180 °C	$2,60 \pm 0,04$	6,374	10	$1,3 \pm 0,02$
Hexolite - 200 °C	$2,70 \pm 0,03$	7,057	10	$1,27 \pm 0,01$

2.2.3 Analyses thermiques

L'analyse ATG de la Figure IV-14 illustre une différence de perte de masse importante dans la décomposition thermique de l'hexolite en fonction de la température. En effet, à 250 °C, il reste 15 % de masse pour l'hexolite obtenue à 200 °C contre 11 et 5 % pour celles obtenues à 130 et 140 °C. Ainsi, la décomposition est plus ou moins rapide d'un échantillon à l'autre mais ne montre pas de réelle tendance.

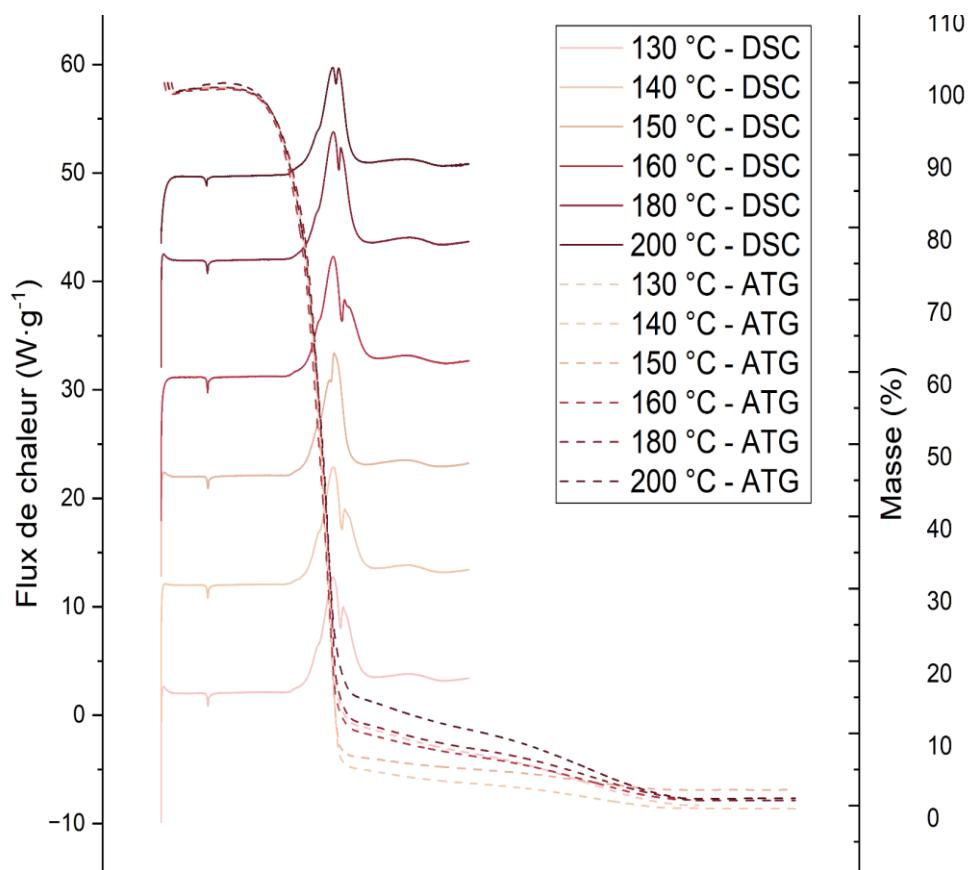


Figure IV-14 — Courbes ATG et DSC de l'hexolite produite par SFE à différentes températures d'injection

2. Résultats

En complément, la DSC (voir Tableau 27) met en évidence des différences en termes de transitions thermiques. Une légère diminution de la température de fusion associée au TNT est observée à mesure que T_{inj} augmente pour atteindre 77,0 °C à une T_{inj} de 200 °C, qui pourrait être associée à la présence d'impuretés. Quant à l'enthalpie de fusion, celle-ci oscille autour d'une valeur de 44,7 J·g⁻¹ mais chute de manière notable à 38,2 J·g⁻¹ pour une T_{inj} de 200 °C. Cela suggère une partie amorphe du TNT. Selon l'(eq 39) cela représenterait 10% de phase amorphe. Cela pourrait être détecté à l'aide de la DRX. Cependant, comme il s'agirait de 10 % de phase amorphe sur le TNT, qui représente seulement 40 % de la masse totale du mélange, seule une fraction de 4 % de la masse totale serait amorphe, ce qui pourrait ne pas être détectable. Il est également possible qu'une partie se soit décomposée au cours du procédé SFE en raison des hautes températures impliquées.

Enfin, les températures de décomposition observées par DSC montrent une température d'amorce de décomposition autour de 207 °C pour toutes les températures d'injection. Toutefois, l'enthalpie de décomposition varie légèrement selon la température d'injection, atteignant un maximum à 160 °C avec 5772,1 J·g⁻¹, et diminuant ensuite pour atteindre une valeur de 4784 J·g⁻¹ à 200 °C. Ces résultats peuvent être corrélés avec le comportement du spray à 160 °C vu au Chapitre III, qui offrait un compromis entre une turbulence modérée et un angle de spray réduit, tout en présentant l'une des plus petites tailles de gouttes moyennes. Cela pourrait indiquer un effet de la température d'injection sur la densité des particules et leur homogénéité, affectant ainsi la quantité d'énergie libérée lors de la décomposition. La valeur plus faible observée à 200 °C pourrait s'expliquer par la présence de produits partiellement décomposés, en raison de la proximité avec la température de décomposition du RDX. En effet, le RDX obtenu par SFE commence à se décomposer à 205,6 °C. De plus, le pic de décomposition du TNT semble s'être superposé à celui du RDX, ce dernier déclenchant l'allumage du TNT, ce qui indique un mélange intime entre les deux substances. En effet, dans le cas de simples mélanges physiques, les pics ne présentent aucun décalage.

En conclusion, la température d'injection de l'hexolite ne semble pas avoir d'impact notable sur les températures de décomposition du premier pic ni sur les températures de fusion. Cependant, la température de décomposition pour le second pic semble diminuer avec l'augmentation progressive de la température d'injection. La cinétique montre un retard significatif sur les courbes ATG avant d'atteindre la masse nulle, suggérant un retard de décomposition. La présence d'un composé influence la décomposition de l'autre. Des variations subtiles dans les enthalpies de fusion et de décomposition suggèrent des modifications de comportement du matériau. Les analyses du RDX par DRX ne semblent indiquer aucune variation

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

de phase, mais cela pourrait être lié à des changements dans la composition chimique. À des températures d'injection élevées, surtout autour de 200 °C, on s'approche de la décomposition du RDX (amorce à 205,6 °C). La température du spray lors du procédé SFE peut varier de quelques degrés et pourrait donc atteindre cette température seuil. On pourrait donc être en présence de résidus de décompositions partielles.

2. Résultats

Tableau 27 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC du RDX, du TNT et de l'hexolite produit par SFE à différentes températures d'injection

	T° fusion (°C)	ΔH fusion (J·g ⁻¹)	T° décomp (°C)	Onset décomp (°C)	ΔH décomp (J·g ⁻¹)
RDX (160 °C)	204,1	88,5	230,9 241,1	205,6	5194,7
TNT (160 °C)	80,1	107,1	312,0	306,8	4817,4
Hexolite - 130 °C	78,5	44,1	231,8 244,6	207,7	5164,3
Hexolite - 140 °C	78,5	42,4	231,2 246,2	207,4	5255,9
Hexolite - 160 °C	78,3	46,6	231,9 245,8	207,0	5772,1
Hexolite - 180 °C	78,0	45,6	232,0 241,1	207,8	5391,5
Hexolite - 200 °C	77,0	34,3	231,4 238,3	207,2	4784,2

2.2.4 Sensibilités des matériaux

Les sensibilités présentées dans le Tableau 28 montrent que l'hexolite devient plus résistante aux chocs et à la friction avec l'augmentation de T_{inj}. L'énergie de choc passe de 7,5 J pour une T_{inj} de 130 °C à 10,0 J pour une T_{inj} de 200 °C, tandis que la force de friction nécessaire diminue de 192 N à 144 N sur la même plage de températures. En revanche, la sensibilité à l'électricité statique augmente à 200 °C avec une énergie d'ESD de 76,2 mJ, après avoir atteint 142,4 mJ à 160 °C. Comparativement, à Température d'injection équivalente, le RDX reste plus sensible aux chocs et à la décharge électrostatique, tandis que le TNT est plus sensible à la friction. Ainsi, l'hexolite affiche des valeurs de sensibilités intermédiaires entre celles du RDX et du TNT, on associe donc bien les propriétés des deux matériaux. L'objectif final étant de conserver uniquement les avantages de chacun.

Tableau 28 — Sensibilités du RDX, du TNT et de l'hexolite produit par SFE à différentes températures d'injection

	Choc (J)	Friction (N)	ESD (mJ)
RDX SFE – 160 °C	2,5	199,0	66,0
TNT SFE – 160 °C	>100	84,0	224,9
Hexolite - 130 °C	7,5	192,0	106,9
Hexolite - 160 °C	9,0	128,0	142,4
Hexolite - 200 °C	10,0	144,0	76,2

2.2.5 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues

Le Tableau 29 présente les masses récoltées et les pertes associées au procédé en fonction de la température d'injection. Nous n'observons pas de tendance dans les masses récoltées : La

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulaires

valeur est maximale à 180 °C (1,27 g récoltés pour un rendement de 42 %) et minimale à 150 °C (0,37 g récolté pour un rendement de 12 %). De la même façon, les pertes sur filtre ne montrent pas de tendance avec des pertes maximales à 180 °C (0,98 g) et minimales à 200 °C (0,16 g) passant de 0,74 g à 0,98 g entre 130 °C et 180 °C. Les pertes dans la chambre varient également sans montrer de tendance, avec un maximum de 1,06 g à 150 °C, puis une diminution atteignant une valeur de 0,53 g à 180 °C. Enfin, les pertes au niveau du réservoir sont les plus faibles à 180 °C (0,10 g), mais trop peu de données sont présentes afin de pouvoir conclure (160 et 200 °C étant absentes).

Tableau 29 — Récapitulatif des résultats de rendements de production de l'hexolite à différentes températures d'injection

Masse (g)					
	Récoltée (g)	Perte filtre (g)	Perte chambre (g)	Perte réservoir (g)	Rendement (%)
130 °C	0,94	0,74	0,61	0,71	31
140 °C	1,02	0,66	0,72	0,60	33
150 °C	0,37	0,44	1,06	0,86	12
160 °C	0,81	n.d.	n.d. ¹	n.d.	27
180 °C	1,27	0,98	0,53	0,10	42
200 °C	1,06	0,16	n.d.	n.d.	35

L'ensemble des analyses réalisées met en lumière l'influence significative de la T_{inj} sur les propriétés physico-chimiques des matériaux recristallisés par pulvérisation par SFE, incluant le RDX, le TNT et l'hexolite. Visuellement, les échantillons demeurent stables et de couleur claire jusqu'à environ 160 °C. Au-delà, des teintes plus chaudes et sombres apparaissent, indiquant des changements sur les propriétés physico-chimiques des particules produites. Morphologiquement, on observe une réduction progressive de la taille des particules individuelles avec l'augmentation de la température, tandis que la taille des agrégats et agglomérats varie de manière complexe. À 200 °C, des structures plus lisses apparaissent, probablement en raison de la proximité de la température de fusion du RDX avec la température d'injection. La taille moyenne de particules décroît avec la température jusqu'à 160 °C. Au-delà, la tendance s'inverse. Les températures inférieures à 160 °C pourraient favoriser la coalescence de gouttelettes et donc augmenter la taille moyenne finale après recristallisation. Une augmentation de la surface spécifique est corrélée à une diminution de la taille des particules.

¹ n.d. : non défini — La donnée ou la valeur n'est pas disponible.

Les analyses structurales révèlent une stabilité de la structure cristalline de l'hexolite malgré les fluctuations de la taille des cristallites, suggérant que la température d'injection n'affecte pas de manière systématique la cristallinité des particules produites. Les spectres infrarouges n'indiquent aucune transformation chimique majeure. Les analyses thermiques révèlent une diminution des températures de décomposition et de fusion à mesure que la température d'injection augmente, accompagnée de variations des valeurs d'enthalpie, ce qui suggère des modifications potentielles de la microstructure en fonction de la température. Enfin, la sensibilité aux chocs augmente avec la température d'injection, tandis que les sensibilités à la friction et à la décharge électrostatique statique présente des variations sans tendances claires. En somme, la température d'injection joue un rôle crucial sur les propriétés finales de l'hexolite recristallisée, influençant à la fois sa morphologie, sa stabilité thermique et ses sensibilités. Ces études semblent confirmer que la température de 160 °C se présente comme un point singulier pour les raisons suivantes : la taille de particules obtenues, à la fois par BET et par MEB, est la plus petite. Il en est de même pour les tailles de cristallites obtenues par DRX. De plus, il s'agit également de la température à partir de laquelle le changement de couleur opère.

2.3 Effet de la pression d'injection

Nous nous intéressons dans cette partie à l'influence de la pression d'injection sur les propriétés physico-chimiques des matériaux recristallisés par SFE.

Les paramètres utilisés sont :

- $T_{inj} = 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $P_{inj} = 20, 30, 40 \text{ et } 60 \text{ bar}$
- Concentration : 2%_{massique}
- Ratio de mélange RDX/TNT : 60/40
- Buse : HA
- Pompe : 100 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

2.3.1 Observations visuelles

Les images présentés sur la Figure IV-15 illustrent l'évolution de l'apparence de la poudre d'hexolite en fonction de la pression d'injection (20, 30, 40 et 60 bar),

Visuellement, la texture de la poudre semble devenir légèrement plus fine à mesure que la pression d'injection augmente, en particulier à 60 bar où la granulométrie semble plus homogène et légèrement plus compacte. Cependant, il n'y a pas de changement drastique entre les différentes pressions.

Concernant les valeurs RVB, elles restent relativement stables pour les différentes pressions. Par exemple, la composante rouge reste constante, avec des valeurs comprises entre 253 et 254 (Tableau annexe 2), tandis que les valeurs vert et bleu montrent également des variations mineures, respectivement comprise entre 246 et 248 pour le vert, et comprises entre 242 à 245 pour le bleu. Ces résultats indiquent que la couleur de la poudre ne subit pas de modification notable en fonction de la pression d'injection comme nous avons pu le voir précédemment dans le cas de la variation de T_{inj} .

En conclusion, l'effet de la pression d'injection sur la couleur de la poudre d'hexolite est négligeable, et bien que la granulométrie puisse être légèrement affectée, aucun changement significatif n'est observé dans l'apparence visuelle globale à travers les différentes pressions testées.

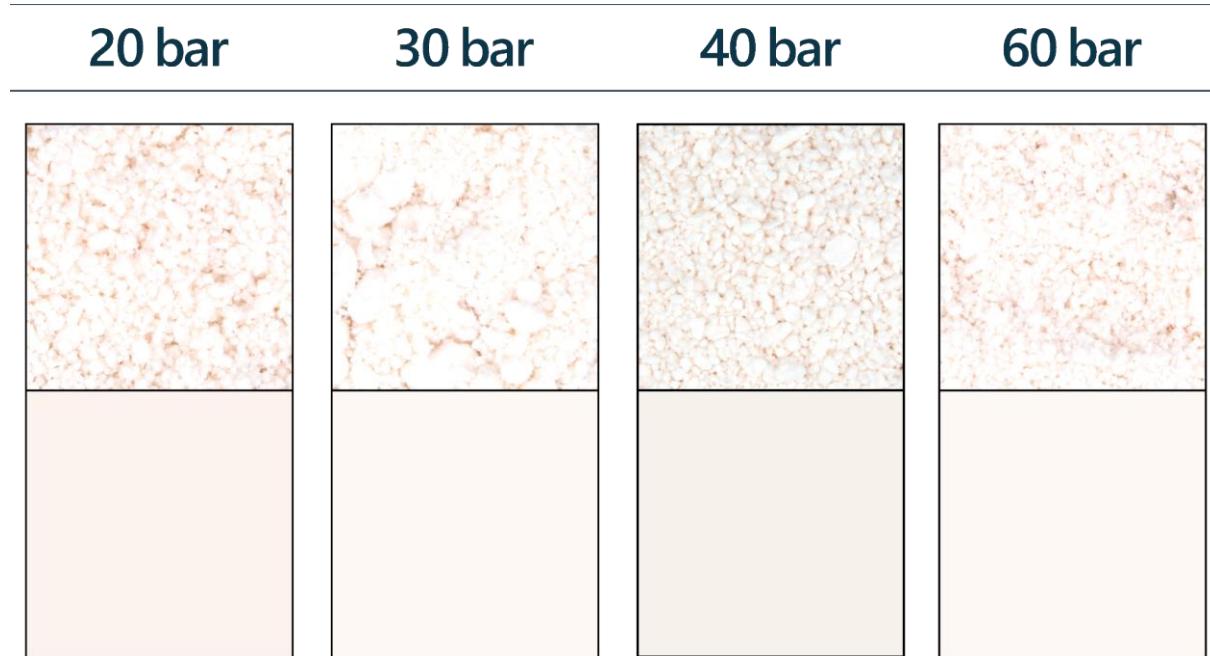


Figure IV-15 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produits par SFE à différentes pressions d'injections, et en bas : couleur moyenne associée

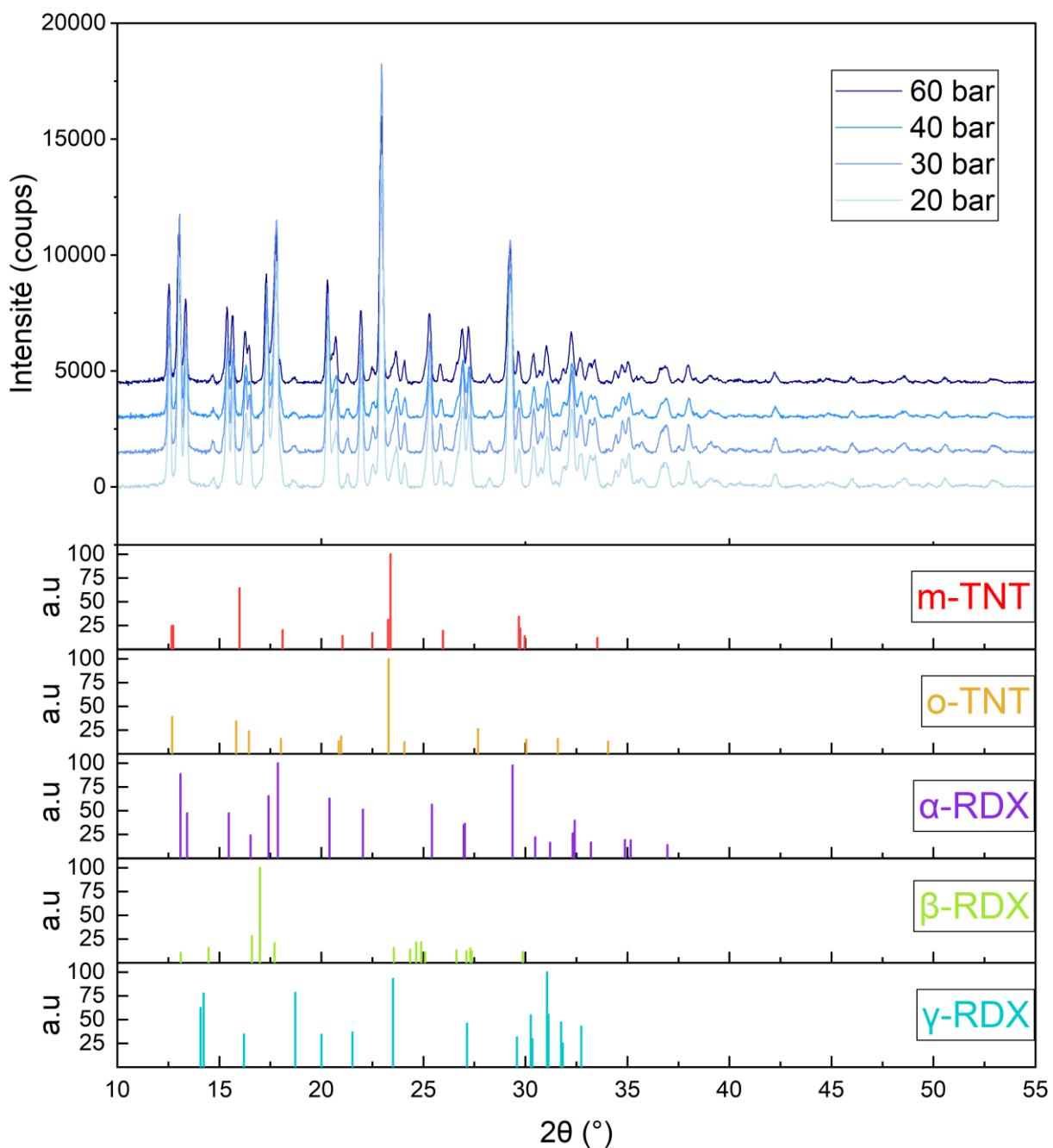
2.3.2 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules

Les diffractogrammes (Figure IV-16) montrent les structures cristallines de l'hexolite en fonction des différentes pressions d'injection (20, 30, 40, et 60 bar). Les pics principaux sont bien conservés pour toutes les pressions, suggérant que la structure cristalline du RDX et du TNT dans l'hexolite est conservée malgré la variation de la pression. De plus, les tailles de cristallites (

2. Résultats

Tableau 30) ne montrent aucune tendance et oscillent autour de 40 nm. Les pics correspondant associés à la phase α -RDX et du TNT orthorhombique sont clairement visibles, et aucune nouvelle phase n'apparaît avec l'augmentation de la pression. De plus, les pics ne sont pas décalés, donc aucun défaut cristallin ne semble être présent.

En conclusion, cette gamme de pression d'injection n'affecte pas significativement la phase cristalline du matériau.



Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

Tableau 30 — Tailles de cristallites en fonction de la pression d'injection

	20 bar	30 bar	40 bar	60 bar
Ø (nm)	40,5 (RDX) 39,8 (TNT)	44,5 (RDX) 44,5 (TNT)	39,3 (RDX) 40,6 (TNT)	46,2 (RDX) 45,6 (TNT)

De la même façon que précédemment, les spectres IR obtenus pour différentes P_{inj} (Figure IV-17) ne présentent pas de réelles différences. Les bandes de transmittance caractéristiques des différents groupes fonctionnels restent identiques pour toutes les pressions, ce qui indique l'absence de modifications structurales ou chimiques majeures du matériau en fonction de la pression d'injection. Les bandes d'absorption observées de l'hexolite correspondent aux vibrations respectives des groupes chimiques caractéristiques du RDX et du TNT.

Aucune variation significative des positions des pics ou de l'intensité des bandes IR n'est observable entre les différentes pressions utilisées. Cela suggère que la pression d'injection n'influence pas la structure chimique du matériau. Cela confirme ce qui a été précédemment observé par DRX. Ainsi, la pression d'injection n'enraîne pas de modification sur le mélange produit.

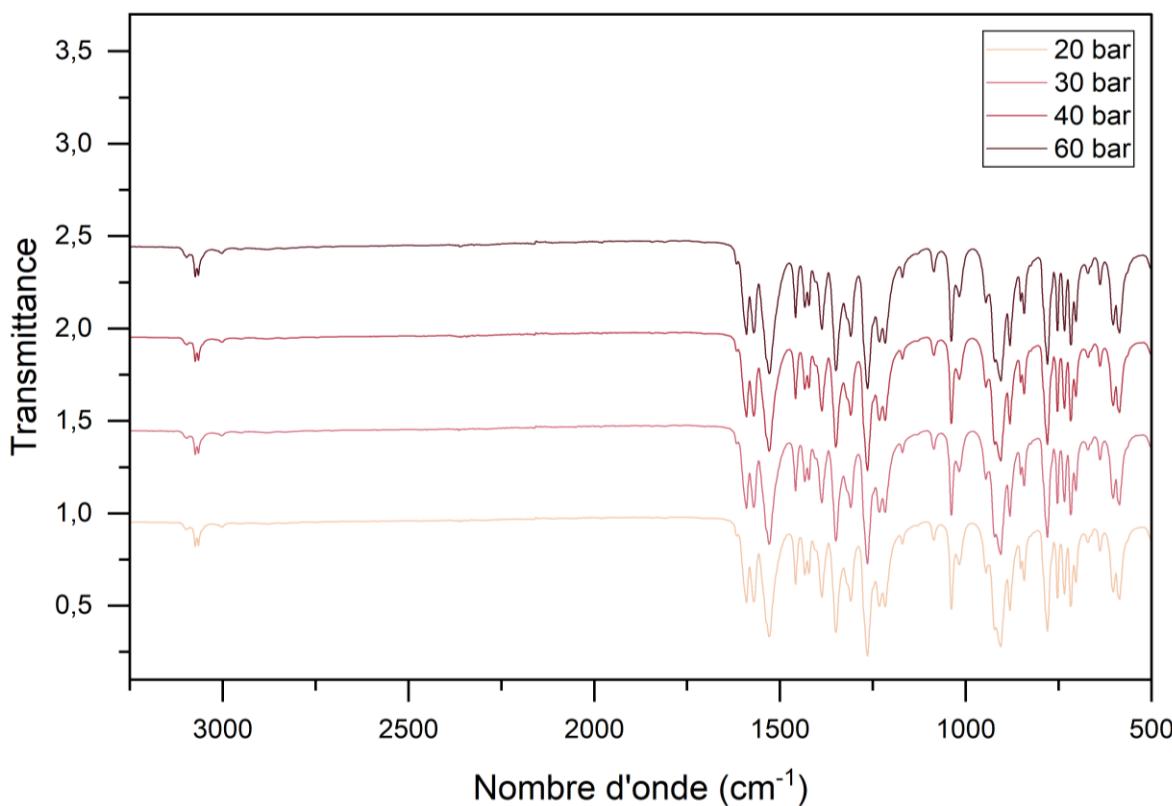


Figure IV-17—Spectres IR du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différentes pressions d'injections

2. Résultats

La Figure IV-18 et le Tableau 31 illustrent l'évolution de la morphologie de la poudre d'hexolite en fonction de P_{inj} (20, 30, 40 et 60 bar) ainsi que les dimensions moyennes des particules, agrégats et agglomérats.

Aucune tendance particulière n'émerge des observations effectuées sur ces images MEB. L'aspect agrégé des particules est le même à chaque fois, et les tailles de particules, d'agrégat et d'agglomérat sont semblables. Les tailles de cristallites suivent cette tendance. Ainsi, la pression d'injection dans la gamme étudiée n'a pas d'impact sur la morphologie des particules recristallisés par SFE.

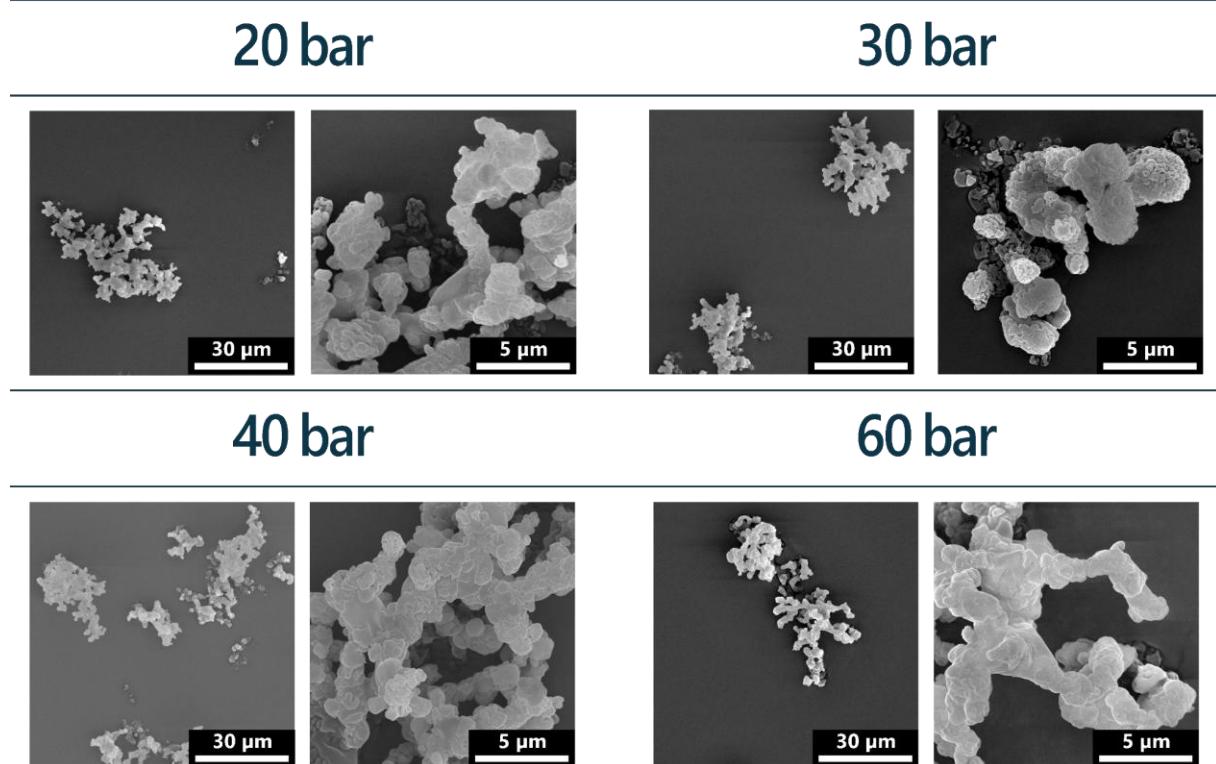


Figure IV-18 — Images MEB de l'hexolite recristallisé par SFE à différentes pressions d'injection

En conclusion, la gamme de pression d'injection étudiée n'affecte pas réellement la taille et la structure des particules et des agrégats. Selon les résultats présentés au Chapitre III, qui indiquent qu'une augmentation P_{inj} limite l'accroissement de la taille des gouttelettes en présence d'hexolite dissous dans l'acétone, une réduction de la taille des particules aurait pu être anticipée avec l'augmentation de P_{inj} .

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

Tableau 31 — Tailles de particules, d'agrégats et d'agglomérats mesurées de l'hexolite recristallisé par SFE à différentes pressions d'injection

	$d_{\text{particules}} (\mu\text{m})$	$d_{\text{agrégats}} (\mu\text{m})$	$d_{\text{agglomérats}} (\mu\text{m})$
20 bar	$0,25 \pm 0,10^1$	$1,80 \pm 0,88$	$22,03 \pm 15,58$
30 bar	$0,22 \pm 0,08^2$	$1,62 \pm 0,81$	$17,30 \pm 10,29$
40 bar	$0,39 \pm 0,13^3$	$1,60 \pm 0,67$	$15,96 \pm 11,32$
60 bar	$0,25 \pm 0,08^4$	$2,04 \pm 0,91$	$19,22 \pm 13,70$

A partir des valeurs présentées dans le Tableau 32, nous montrons que les variations de la surface spécifique, du volume des pores, du diamètre moyen des pores et de la taille des particules en fonction de la pression d'injection ne révèlent pas de tendance réelle. En effet, la surface spécifique est relativement proche de $3,26 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (160°C), le volume des pores est proche de $6,804 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (160°C), le diamètre des pores de 9 nm et enfin la taille des particules de $1,05 \pm 0,01 \mu\text{m}$. Il faudrait également explorer des pressions d'injection plus élevées. Au-delà de 1000 bar, il s'agit du procédé RESS, qui a également montré des résultats intéressants où des tailles moyennes de cristallites de 44 nm, similaires aux nôtres, sont observées ^[274].

En conclusion, les valeurs observées restent similaires d'une pression à l'autre, sans évolution notable ni tendance marquée en fonction de la pression d'injection, suggérant que celle-ci n'a pas d'impact significatif sur ces caractéristiques dans le cadre de cette étude et dans cette gamme de pression.

Tableau 32 — Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode BET

	Surf. spéci. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Vol. pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diam. pores (nm)	Taille particules (nm)
20 bar	$2,81 \pm 0,02$	5,947	9	$1,22 \pm 0,01$
30 bar	$2,12 \pm 0,04$	4,767	9	$1,61 \pm 0,03$
40 bar	$3,26 \pm 0,01$	6,804	9	$1,05 \pm 0,01$
60 bar	$2,89 \pm 0,02$	5,929	8	$1,18 \pm 0,01$

2.3.3 Analyses thermiques

La Figure IV-19 ainsi que le Tableau 33 mettent en évidence l'influence de la pression d'injection sur les propriétés thermiques de l'hexolite.

¹ 27 particules comptées

² 55 particules comptées

³ 42 particules comptées

⁴ 30 particules comptées

2. Résultats

Les courbes d'ATG révèlent que la décomposition thermique de l'hexolite demeure similaire pour des pressions d'injection de 20 à 60 bar. La décomposition se produit principalement autour de 175 °C, avec une perte de masse rapide et comparable entre les différentes pressions. Cela indique que la pression d'injection n'affecte pas de manière significative la stabilité thermique de l'hexolite. De plus, à $P_{\text{inj}} = 30$ et 60 bar, la masse restante stagne respectivement à 5 et 10 %_{massique}. Il peut s'agir de pollution, mais celle-ci aurait été détectée par spectroscopie. Il est également possible qu'il s'agisse de produits de décompositions qui ne se seraient pas volatilisés.

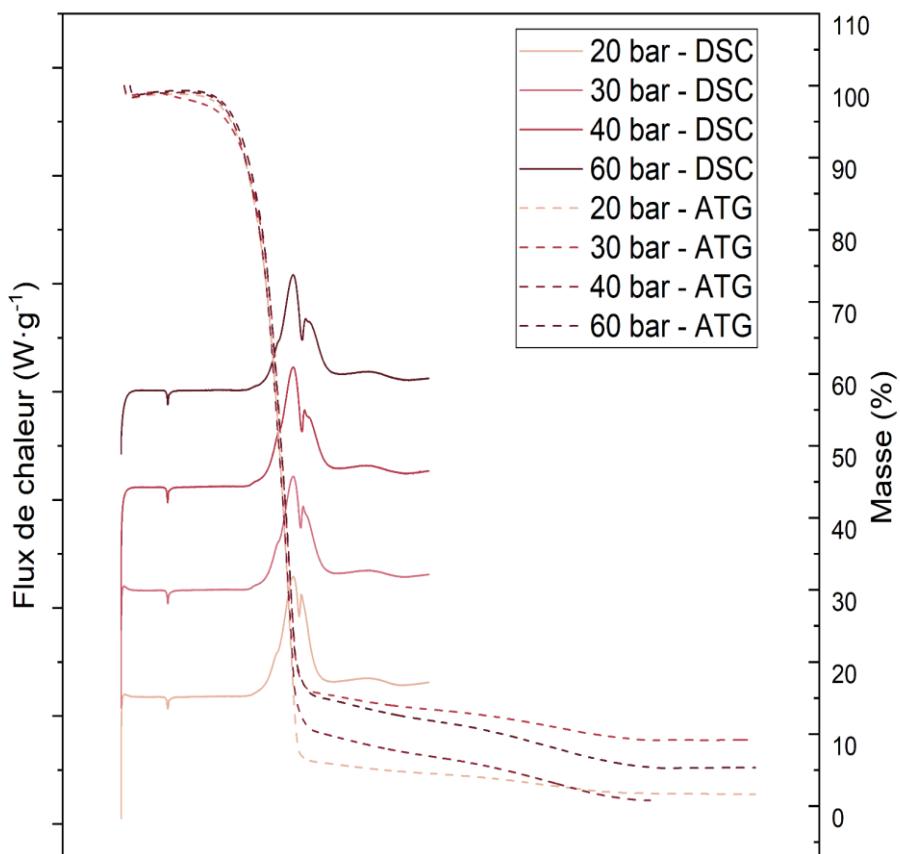


Figure IV-19 — Courbes ATG et DSC de l'hexolite produite par SFE à différentes pressions d'injection

Les courbes de DSC révèlent des transitions thermiques similaires, avec une température de fusion située entre 78,3 et 78,5 °C indépendamment des pressions d'injection. Toutefois, l'enthalpie de fusion varie légèrement en fonction de la pression, augmentant de 47,0 J·g⁻¹ à 20 bar à 51,2 J·g⁻¹ à 60 bar. Cela pourrait indiquer une meilleure cristallisation ou une augmentation de la densité avec la pression d'injection. L'enthalpie de décomposition suit une tendance similaire, atteignant un maximum de 5772,1 J·g⁻¹ à 40 bar.

Tableau 33 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC

	T° fusion (°C)	ΔH fusion (J·g ⁻¹)	T° décomp (°C)	Amorce décomp (°C)	ΔH décomp (J·g ⁻¹)
20 bar	78,3	47,0	231,2	207,6	5349,3
30 bar	78,5	45,4	231,7	207,5	5242,6
40 bar	78,3	46,6	231,9	207,0	5772,1
60 bar	78,4	51,2	231,9	207,3	5734,9

2.3.1 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues

Le Tableau 34 présente les masses récoltées et les pertes associées au procédé en fonction de la pression d'injection (20, 30, 40 et 60 bar).

À 20 bar, la masse récoltée est la plus élevée avec 1,21 g, tandis que les pertes dans le filtre et au réservoir sont respectivement de 0,58 g et 0,72 g. À 30 bar, la masse récoltée diminue légèrement, pour atteindre une valeur de 1,11 g, mais les pertes dans le filtre augmentent et atteignent une valeur de 0,74 g, ce qui pourrait indiquer une filtration moins efficace ou un colmatage accru. Les pertes dans le réservoir restent similaires (0,76 g). À 40 bar, la masse récoltée chute à 0,81 g. En revanche, aucune donnée n'est disponible pour les pertes dans le filtre et dans la chambre d'atomisation. À 60 bar, la masse récoltée augmente légèrement à 0,99 g, et les pertes dans le filtre sont réduites à 0,56 g. Cependant, les pertes en chambre augmentent à 0,45 g. En conclusion, la pression d'injection a un impact sur la masse récoltée, avec une tendance à des rendements plus faibles à des pressions plus élevées. Les pertes dans la chambre d'atomisation et dans le réservoir restent relativement stables, ce qui pourrait être en accord avec le fait que l'angle de pulvérisation dans cette gamme de pression, ne varie que très peu (Figure II-11).

Tableau 34 — Récapitulatif des résultats de rendements de l'hexolite produite par SFE pour différentes pressions d'injection

	Masse (g)				
	Récoltée (g)	Perte filtre (g)	Perte chambre (g)	Perte réservoir (g)	Rendement (%)
20 bar	1,21	0,58	0,32	0,72	40
30 bar	1,11	0,74	0,37	0,76	37
40 bar	0,81	n.a	n.a	n.a	27
60 bar	0,99	0,56	0,45	0,68	33

2. Résultats

L'ensemble des analyses réalisées dans ce chapitre démontre que la pression d'injection utilisée dans le procédé de recristallisation par SFE n'a pas d'impact significatif sur les propriétés physico-chimiques de l'hexolite dans la gamme de pressions étudiée (20 à 60 bar).

La texture de la poudre devient légèrement plus fine et homogène à mesure que la pression augmente, notamment à 60 bar, sans toutefois présenter de changements drastiques. Les valeurs RVB mesurées confirment cette observation, indiquant que la pression d'injection n'influence pas la couleur de la poudre. Les diffractogrammes montrent que la structure cristalline du RDX et du TNT demeure inchangée malgré les variations de pression. De même, les spectres IR confirment l'absence de modifications structurales ou chimiques, corroborant la stabilité des phases cristallines observée par DRX. De plus, les images MEB et les mesures dimensionnelles faites à partir de ces dernières révèlent une morphologie agrégée constante et des tailles de particules, d'agrégats et d'agglomérats similaires à toutes les pressions testées. Les données BET confirment également l'absence de tendances marquées dans la surface spécifique, le volume des pores et les diamètres des pores. Les courbes ATG et DSC indiquent que les propriétés thermiques, telles que les températures de fusion et de décomposition ainsi que les enthalpies associées, restent relativement constantes avec la pression d'injection.

En conclusion, la gamme de pression d'injection étudiée, dans le cadre du procédé SFE, apparaît comme un paramètre n'affectant pas de manière notable les propriétés physico-chimiques de l'hexolite recristallisée. Bien que de légères modifications de la granulométrie et de la densité puissent être observées à la pression la plus élevée (60 bar), aucune tendance claire ne permet de généraliser un effet significatif de la pression d'injection sur l'élaboration de particules d'hexolite par SFE. Des études supplémentaires à des pressions plus élevées pourraient toutefois être envisagées pour explorer d'éventuels effets non détectés dans la plage actuelle.

2.4 Effet de la concentration massique

Nous nous intéressons dans cette partie à l'influence de la concentration massique sur les propriétés physico-chimiques des matériaux recristallisés par SFE, que ce soit le RDX, le TNT ou l'hexolite.

Les paramètres utilisés sont :

- $T_{inj} = 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $P_{inj} = 40 \text{ bar}$
- Concentration : 0,5, 2 et 3 %_{massique}
- Ratio de mélange RDX/TNT : 60/40

- Buse : HA
- Pompe : $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

2.4.1 Observations visuelles

Les images de la Figure IV-20 présentent les variations de couleur et d'apparence des poudres de RDX, TNT, et hexolite en fonction de leur pourcentage massique de matière injectée (0,5, 2 et 3 %). Les variations de teinte entre ces échantillons sont perceptibles, notamment pour le RDX et l'hexolite à 3 % de matière, où les échantillons prennent une teinte légèrement plus rosée par rapport aux concentrations plus faibles.

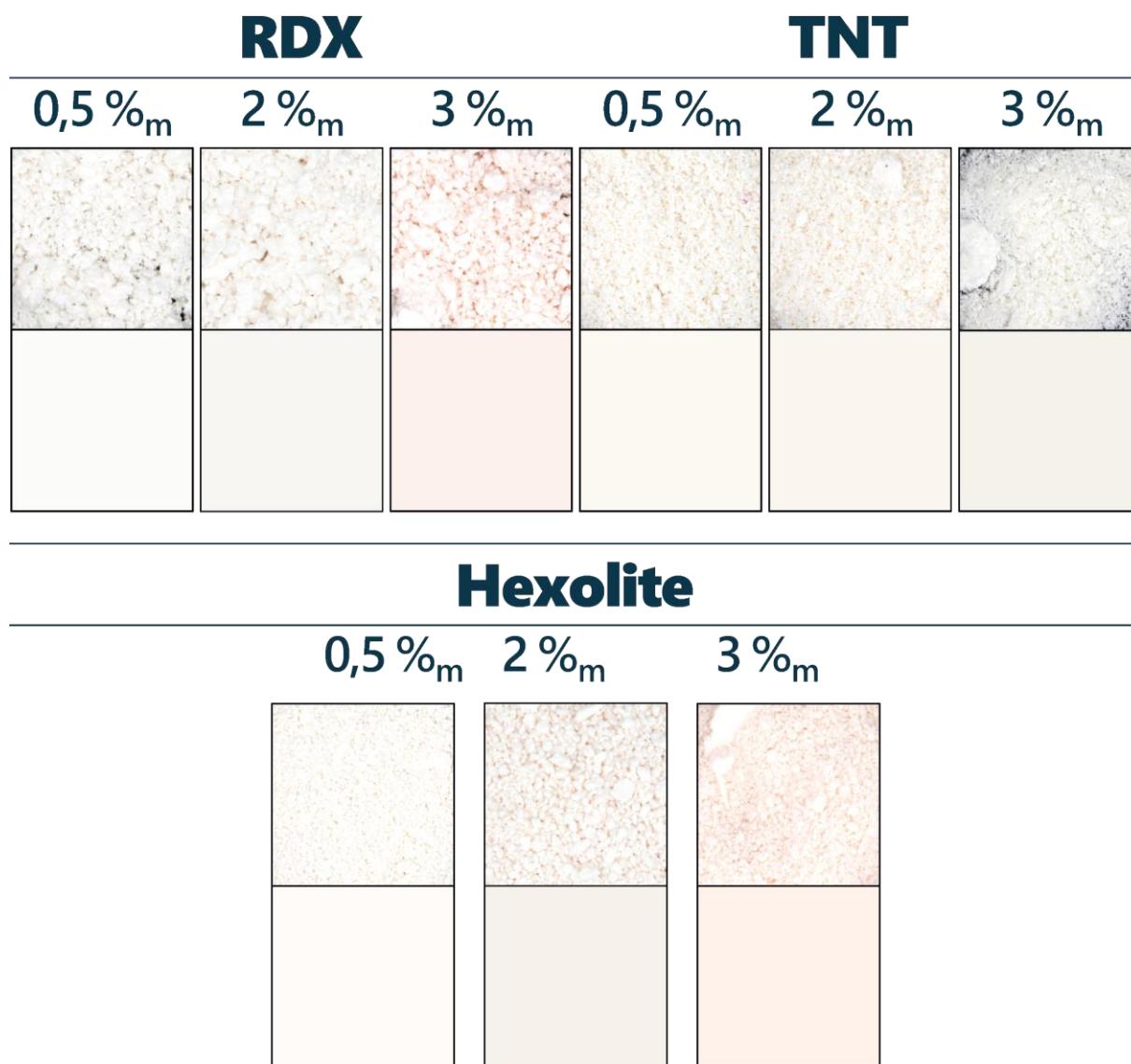


Figure IV-20 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produites par SFE à concentrations massiques, et en bas : couleur moyenne associée

Les valeurs RVB (rouge, vert, bleu) fournies dans le Tableau annexe 3 montrent également des changements subtils mais cohérents avec les variations visuelles observées.

Pour le RDX à 0,5 %, les trois composantes sont quasiment identiques (249 pour chaque canal). À 2 %, la composante bleue diminue à 242 et la composante verte chute à 246. À 3 %, la composante rouge augmente à 253, tandis que les composantes bleues et vertes continuent de diminuer, pour arriver à une valeur respective de 237 et 241, accentuant la teinte rosée observée visuellement. Pour le TNT à 0,5 %, les valeurs RVB restent relativement similaires à celles du RDX, indiquant une légère variation de teinte entre les deux matériaux, mais sans différence prononcée.

Dans le cas de l'hexolite, les valeurs obtenues sont équivalentes à celles observées pour le RDX à des concentrations similaires. Cela indique que l'hexolite est majoritairement influencée par la contribution du RDX, suggérant ainsi que les deux matériaux sont bien présents dans le produit final. Cette présence conjointe sera confirmée par les analyses complémentaires réalisées ultérieurement.

En conclusion, la teinte des échantillons varie légèrement avec l'augmentation du pourcentage de matière pulvérisée, en particulier pour le RDX et l'hexolite à 3 %, où une teinte plus rosée est visible.

2.4.2 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules

Les diffractogrammes de la Figure IV-21 associés aux tailles de cristallites du Tableau 35 montrent que les phases cristallines du TNT et de l'hexolite restent identiques, quel que soit le pourcentage massique dans la solution d'acétone. Les pics caractéristiques du TNT sont présents dans tous les échantillons concernés, sans déplacement notable des positions des pics. Cela suggère que la structure cristalline de chaque composé reste inchangée malgré les variations de concentration. Cependant, dans le cas du RDX, la détection de pics de TNT (12,6, 15,7 ou encore 22,9 °) indique une contamination de l'échantillon. Par conséquent, les résultats des analyses de cet échantillon resteront présentés dans cette section, mais ne seront pas pris en considération.

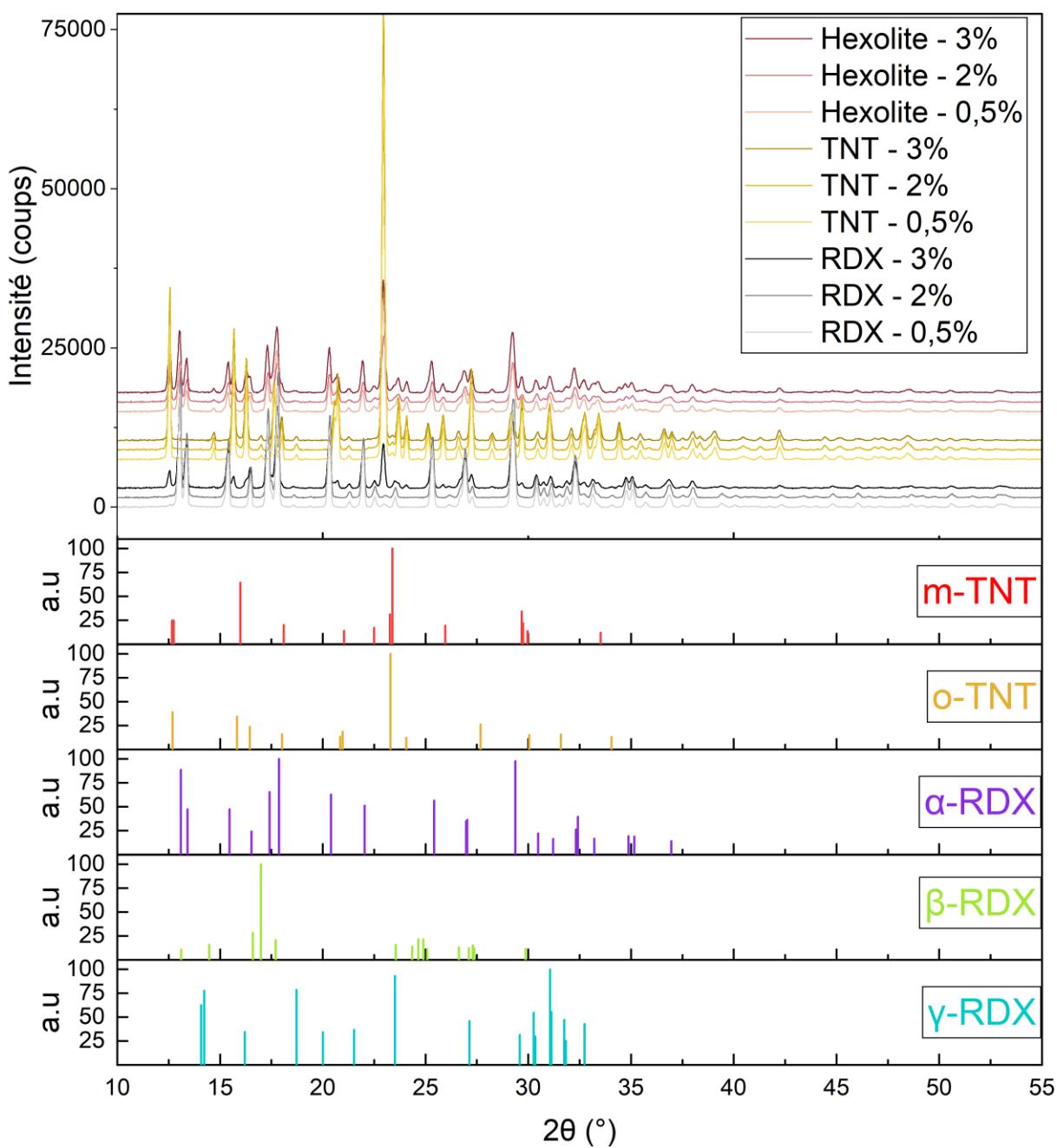


Figure IV-21 — Diffractogrammes du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à 0,5, 2 et 3%_{massique}

L'examen des tailles de cristallites révèle des variations subtiles avec l'augmentation de la concentration massique. Pour le RDX, la taille des cristallites reste relativement stable entre 0,5% et 2%, avec des valeurs respectives de 44,8 nm et 45,3 nm. Concernant le TNT, une diminution progressive de la taille des cristallites est observée, passant de 49,7 nm à 0,5 % à 43,8 nm à 3 %. En effet, dans le cas du TNT, une augmentation du pourcentage massique peut entraîner une sursaturation plus rapide de la solution. Une saturation plus élevée favorise généralement le processus de nucléation, ce qui peut conduire à la formation d'un plus grand nombre de cristaux, mais souvent de taille plus réduite, en raison de la concurrence renforcée pour les molécules de

2. Résultats

soluté. Ainsi, la nucléation tend à dominer la croissance cristalline. Pour l'hexolite, un comportement similaire est observé, avec une diminution de la taille des cristallites, passant de 43,8 et 43,0 nm (RDX et TNT) pour l'hexolite à 0,5 %_m à 42,6 et 39,4 nm pour l'hexolite à 3 %_m. Bien que l'échantillon soit contaminé, une tendance similaire est constatée à 2 % en masse : 39,3 et 40,6 nm respectivement pour les cristallites du RDX et du TNT. L'évolution de la cristallisation de l'hexolite semble ainsi être influencée par la présence conjointe du RDX et du TNT, notamment à plus forte concentration, où la compétition entre les deux composés pourrait affecter la qualité globale de la cristallisation.

Tableau 35 — Tailles de cristallites en fonction de la concentration massique

	RDX	TNT	Hexolite
Øcristallite (nm) – 0,5 %	44,8 nm	49,7 nm	43,8 (RDX) 43,0 (TNT)
Øcristallite (nm) – 2 % _m	45,3 nm	48,9 nm	39,3 (RDX) 40,6 (TNT)
Øcristallite (nm) – 3 % _m	42,8 nm ¹	43,8 nm	42,6 (RDX) 39,4 (TNT)

Bien que les phases cristallines soient les mêmes, les variations de taille des cristallites en fonction de la concentration massique suggèrent que le processus de cristallisation est sensible à la teneur en matière. À des concentrations plus élevées, la cristallisation semble légèrement impactée, comme en témoigne la diminution des tailles de cristallites. Cela pourrait indiquer une interaction entre les deux composés dans le cas de l'hexolite, influençant leur cristallisation respective et, potentiellement, les propriétés finales des échantillons produits.

La Figure IV-22 ne met pas en évidence pas de différence notable dans les positions des pics IR caractéristiques du RDX, du TNT et de l'hexolite. Cela indique que la structure moléculaire des composés et les interactions moléculaires restent inchangées, indépendamment de la concentration massique.

¹ L'échantillon de RDX à 3%_{massique} est pollué et n'est donc pas exploité dans l'étude.

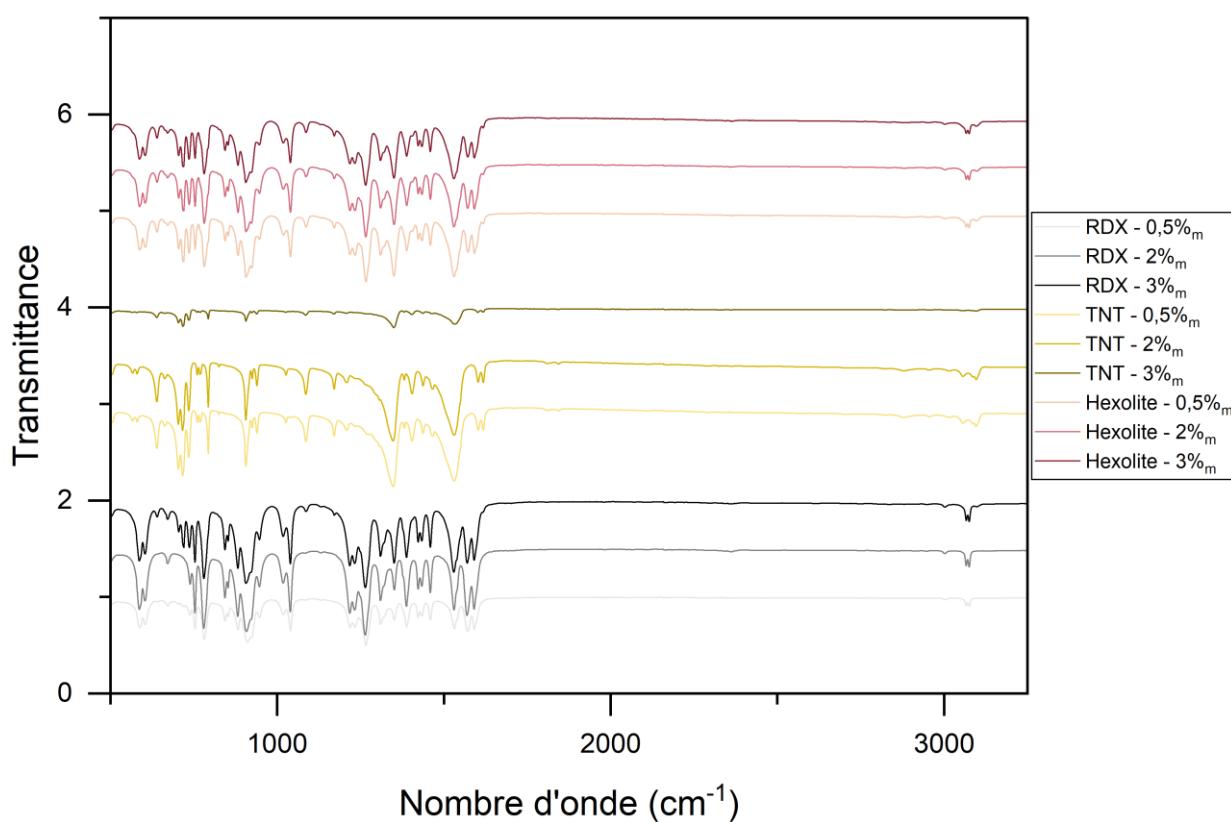


Figure IV-22—Spectres IR du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différentes concentrations massiques

Cependant, une légère différence est observée dans le spectre du TNT à 3 %_m par rapport aux autres concentrations. Bien que les pics caractéristiques des groupes aromatiques et nitro soient toujours présents, une modification subtile de l'intensité relative des pics est perceptible. Cette différence pourrait être attribuée à l'agglomération ou à une cristallisation plus prononcée du TNT à 3%_m, comme le suggèrent d'autres analyses, notamment celles concernant la taille des particules. Cependant, cela n'indique pas de modification chimique.

En conclusion, les spectres infrarouges montrent que dans l'ensemble, il n'y a pas de différence notable dans la structure chimique des échantillons de RDX, TNT et hexolite en fonction de la concentration massique. La seule variation mineure observée dans le cas du TNT à 3 %_m pourrait être liée à des effets physiques comme la cristallisation, plutôt qu'à une modification chimique.

La Figure IV-23 illustre les variations de morphologie induites par la variation de la concentration massique, et les tailles mesurées sont récapitulées dans le Tableau 36.

2. Résultats

A une concentration massique de 0,5 %_m, les particules de RDX sont relativement petites ($0,39 \pm 0,15 \mu\text{m}$) et bien dispersées, sans formation d'agrégats ni d'agglomérats notables. À 2 %_m, les particules augmentent en taille ($0,57 \pm 0,26 \mu\text{m}$) et semblent former des structures plus agglomérées. Ces observations suggèrent qu'à faible concentration, le RDX est bien dispersé, tandis qu'à concentration plus élevée, une agglomération plus prononcée se produit. Ainsi, la taille des particules de RDX augmente avec le pourcentage massique. Cela indique que la croissance des particules est directement influencée par la concentration du matériau.

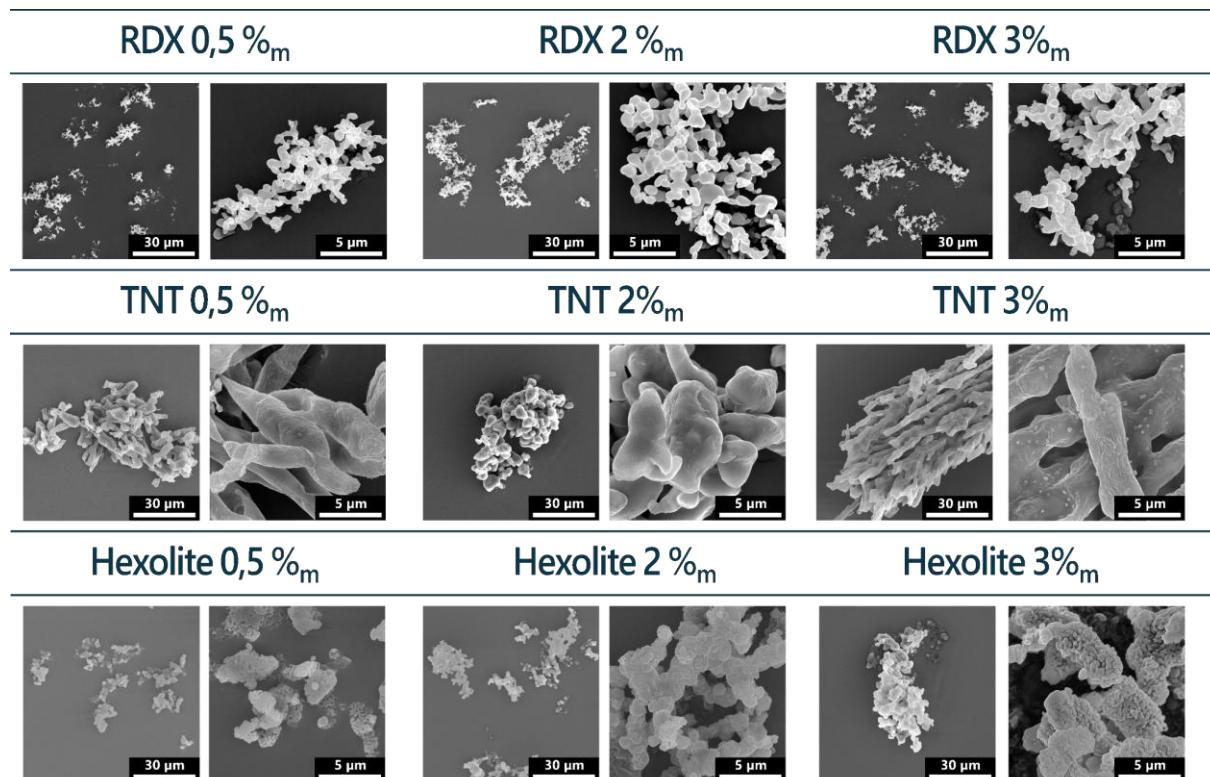


Figure IV-23 — Images MEB du RDX, DU TNT et de l'hexolite recristallisés par SFE pour différentes concentrations massiques

Dans le cas du TNT, on observe d'abord une augmentation de la taille des particules avec le %_m, suivie d'une diminution. A 0,5 %_m, on observe des agrégats de $3,36 \pm 1,51 \mu\text{m}$ et des agglomérats de $19,16 \pm 15,61 \mu\text{m}$. À 3 %_m, la taille des agrégats augmente ($4,81 \pm 1,86 \mu\text{m}$), tout comme celle des agglomérats ($20,36 \pm 16,26 \mu\text{m}$). En dépit de l'homogénéité du spray de TNT, les particules obtenues sont bien plus grandes que les gouttelettes initiales, et leur forme n'est pas sphéroïdale. Cela montre que la dynamique des gouttelettes à la sortie de la buse, ainsi que leur évaporation, n'influencent pas nécessairement la taille et la forme finale des particules. Ce résultat peut être expliqué par des changements qui surviennent lors de l'évaporation, notamment des collisions entre gouttelettes et une recristallisation sur le filtre, favorisée par la

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

solubilité élevée du TNT dans l'acétone. De plus, l'aspect allongé, sous forme de bâtonnets empilés, valide l'hypothèse avancée à la section 2.1.2 que la présence d'acétone favorise la croissances de site préférentielles.

Tableau 36 — Taille des particules, d'agrégats et d'agglomérats mesurées de l'hexolite recristallisée par SFE à différentes concentrations massiques

	d _{particules} (μm)	d _{agrégats} (μm)	d _{agglomérats} (μm)
RDX 0,5 %_m	0,39 ± 0,15	n.d	n.d
RDX 2 %_m	0,58 ± 0,23	n.d	12,06 ± 6,64
RDX 3 %_m	0,57 ± 0,26 ¹	n.d	n.d
TNT 0,5 %_m	0,54 ± 0,21 ² 3,36 ± 1,51	n.d	19,16 ± 15,61
TNT 2 %_m	0,75 ± 0,27 3,54 ± 1,57	n.d	17,09 ± 14,36
TNT 3 %_m	0,30 ± 0,06 ³ 4,81 ± 1,86	n.d	20,36 ± 16,26
Hexolite 0,5 %_m	0,15 ± 0,06 ⁴	1,77 ± 1,02	7,86 ± 8,71
Hexolite 2 %_m	0,39 ± 0,13 ⁵	1,60 ± 0,67	15,96 ± 11,32
Hexolite 3 %_m	0,36 ± 0,24 ⁶	2,40 ± 1,35	27,75 ± 12,12

Pour l'hexolite, on observe une tendance similaire à celle des deux composants précédents, bien que la taille des particules soit généralement inférieure à celle du RDX et du TNT. Cette différence de taille confirme que l'interaction entre les deux matériaux, RDX et TNT, influence la taille des particules d'hexolite. L'hexolite à 0,5 %_m présente de petites particules (0,15 ± 0,06 μm) et des agrégats relativement petits (1,77 ± 1,02 μm), avec des agglomérats de tailles modérés (7,86 ± 8,71 μm). À 3 %_m, la taille des particules et des agrégats augmente (jusqu'à 0,36 ± 24 μm et 2,40 ± 1,35 μm, respectivement), tout comme celle des agglomérats (27,75 ± 12,12 μm). Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'à des concentrations plus élevées, un plus grand nombre de particules se forme au sein d'une même gouttelette. Ces particules, n'ayant pas suffisamment de temps pour se disperser, favorisent ainsi leur agglomération.

Ainsi, les analyses MEB, DRX et BET montrent que la concentration massique a un impact significatif sur la morphologie des poudres de RDX, TNT, et hexolite. À faible concentration, les particules sont plus dispersées et de plus petite taille, tandis qu'à des concentrations plus élevées, une coalescence et une agglomération accrues sont observées, en particulier pour le

¹ L'échantillon de RDX à 3 %_{massique} est pollué et n'est donc pas exploité dans l'étude.

² 33 particules comptées.

³ 56 particules comptées.

⁴ 40 particules comptées.

⁵ 28 particules comptées.

⁶ 40 particules comptées.

2. Résultats

TNT et l'hexolite. Cela suggère que la solubilité du TNT dans l'acétone joue un rôle clé dans la formation des particules et des agglomérats, affectant ainsi la distribution granulométrique et la structure des mélanges.

L'analyse du Tableau 37 révèle plusieurs tendances importantes concernant la relation entre la concentration massique et les caractéristiques surfaciques des particules.

Pour le RDX, à 0,5 %_m, la surface spécifique est la plus élevée ($4,04 \pm 0,03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), avec des pores relativement petits (diamètre de 8 nm) et des particules avec une taille moyenne de $0,85 \pm 0,01 \mu\text{m}$). En augmentant la concentration à 2 %_m, la surface spécifique diminue à $3,32 \pm 0,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, tandis que la taille des particules augmente significativement ($1,03 \pm 0,02 \mu\text{m}$). La même tendance a été observée au MEB. Cependant, il aurait fallu au moins un autre point de mesure afin de pouvoir établir une tendance. Ces résultats indiquent que l'augmentation de la concentration du RDX semble favoriser l'agglomération et la croissance des particules, entraînant une diminution de la surface spécifique et une augmentation du volume et du diamètre des pores.

Pour le TNT, à 0,5 %_m, la surface spécifique est relativement faible ($0,89 \pm 0,03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) comparativement au RDX ($4,04 \pm 0,03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Il présente un volume de pores de $2,271 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ avec un diamètre de pores à 10 nm et un diamètre de particules à $3,84 \pm 0,13 \text{ nm}$. La surface spécifique est à peine plus haute à 2%_m ($0,89 \pm 0,03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), ce qui se retranpose sur les valeurs de tailles de particules ($6,56 \pm 0,13 \text{ nm}$). Le volume de pores et leur diamètre ont des valeurs respectives de $0,991 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et 8 nm. Cependant, pour le TNT préparé avec une concentration massique de 3 %, les valeurs de surface spécifique sont quatre fois plus élevées que pour le TNT à 2%_m. En effet, il présente une surface spécifique de $2,08 \pm 0,04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (contre $0,52 \pm 0,04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à 2%_m), un volume de pores et une taille de particules de $3,778 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $1,64 \pm 0,03 \mu\text{m}$, en comparaison avec à $0,991 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $6,56 \pm 0,13 \mu\text{m}$ respectivement.

En conclusion, pour le RDX, l'augmentation de la concentration massique semble favoriser la coalescence des particules, entraînant une diminution de la surface spécifique et une augmentation de la taille des particules et du diamètre des pores. À l'inverse, pour le TNT, une tendance inverse est observée à 3 %_m, où la surface spécifique augmente, probablement due à une meilleure dispersion. Ces différences de comportement entre le RDX et le TNT sont probablement liés à leurs propriétés chimiques et physiques distinctes, notamment leur solubilité dans l'acétone.

Tableau 37— Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode BET

	Surf. spéc. (m²·g⁻¹)	Vol. pores (mm³·g⁻¹)	Diam. pores (nm)	Taille particules (µm)
RDX 0,5 %_m	$4,04 \pm 0,03$	8,376	8	$0,85 \pm 0,01$
RDX 2 %_m	$3,32 \pm 0,05$	7,094	9	$1,03 \pm 0,02$
RDX 3 %_m	$3,09^1 \pm 0,02$	7,148	9	$1,11 \pm 0,01$
TNT 0,5 %_m	$0,89 \pm 0,03$	2,271	10	$3,84 \pm 0,13$
TNT 2 %_m	$0,52 \pm 0,04$	0,991	8	$6,56 \pm 0,13$
TNT 3 %_m	$2,08 \pm 0,04$	3,778	7	$1,64 \pm 0,03$
Hexolite 0,5 %_m	$2,27 \pm 0,04$	5,587	10	$1,51 \pm 0,03$
Hexolite 2 %_m	$3,26 \pm 0,01$	6,804	8	$1,05 \pm 0,01$
Hexolite 3 %_m	$1,71 \pm 0,02$	4,402	10	$1,99 \pm 0,03$

2.4.3 Analyses thermiques

Les Figure IV-24 et le Tableau 38 illustrent la décomposition thermique et les transitions énergétiques des échantillons de RDX, TNT et hexolite à différentes concentrations massiques. La courbe DSC du TNT dévoile un pic de fusion constant autour de 80 °C, quelle que soit la concentration. Cependant, la température de décomposition décroît avec la concentration massique. Elles affichent des valeurs respectives de 310,9, 312 et 313 °C pour les concentrations de 0,5 et 3 %_m. C'est une valeur difficile à corrélérer avec les propriétés de surfaces et morphologies puisque la taille de particules et la surface spécifique ne suivent pas cette tendance (Tableau 37). Les enthalpies de fusion et de décomposition suivent une tendance similaire à celle observée avec le RDX. Les valeurs pour le RDX à 2 %_m sont les plus élevées (117,6 J·g⁻¹ pour l'enthalpie de fusion et 4817,4 J·g⁻¹ pour celle de décomposition). En revanche, pour des concentrations de 0,5 % et 3 % massique de TNT, les résultats sont très proches : 82,1 J·g⁻¹ pour les enthalpies de fusion, et respectivement 3723,7 J·g⁻¹ et 3703,9 J·g⁻¹ pour les enthalpies de décomposition. Les écarts avec la concentration intermédiaire, calculés comme pour le RDX, atteignent 25 % pour les deux cas. Ces variations étant presque identiques, il serait pertinent d'approfondir ces observations en multipliant les expériences à différentes concentrations massiques afin de confirmer ce phénomène.

L'analyse ATG montre que la décomposition des différents échantillons d'hexolite et de TNT commencent leur décomposition dans une plage de température similaire, autour de 170 °C quelle que soit la concentration massique. Cependant, la perte de masse est plus rapide dans le cas du TNT seul et complète dès 225 °C. Ce résultat est surprenant, car dans le cadre de l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), le TNT libère de l'énergie jusqu'à une température

¹ L'échantillon de RDX à 3%_{massique} est pollué et n'est donc pas exploité dans l'étude.

2. Résultats

de 320 °C. De plus, dans le cas du RDX, sa décomposition commence autour de 200 °C. En effet, sa décomposition est complète à 250 °C soit 25 °C après le TNT pur. Dans le cas de l'hexolite, la décomposition est rapide jusqu'à 10% de masse restante (250 °C) et est plus lente jusqu'à 650 °C pour atteindre 0% de masse restante. De plus, à 800 °C, il restait encore 7% de la masse d'hexolite engagée. Cela suggère que l'interaction RDX-TNT produit des résidus carbonés lors de la décomposition qui mettent longtemps à réagir.

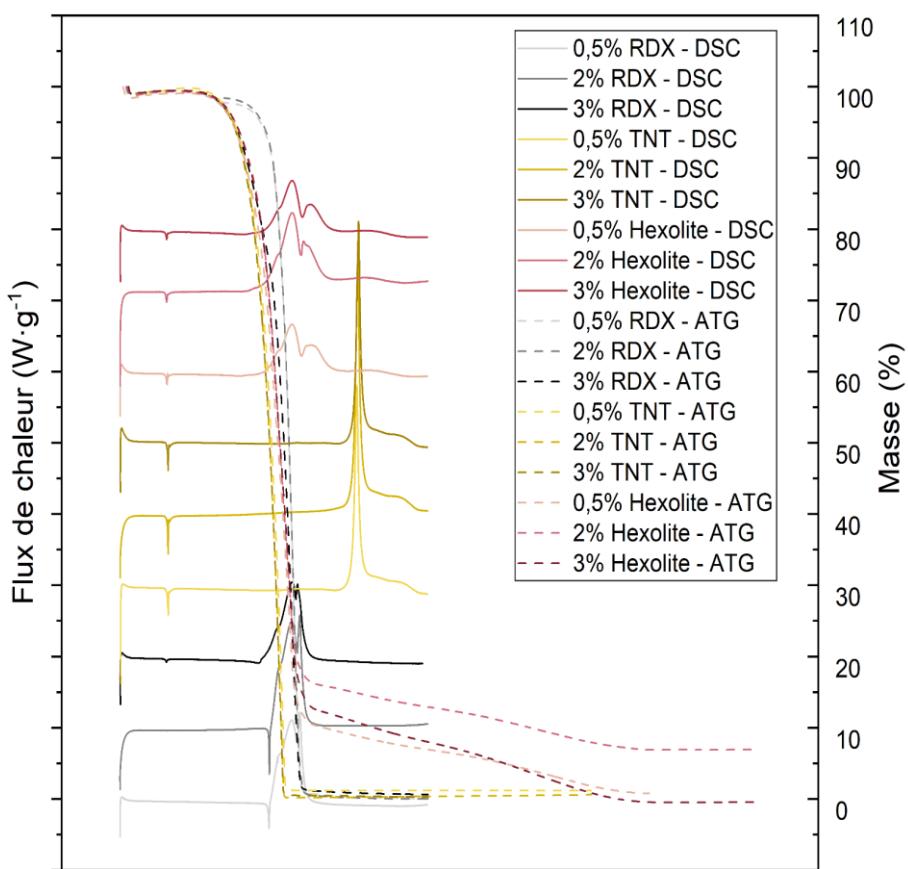


Figure IV-24 — Courbes ATG et DSC du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différentes concentrations massiques

Les courbes DSC montrent des variations de comportement thermiques selon la concentration. Pour le RDX, un pic de fusion est observé à des températures de 203,4 °C et 204,1 °C pour des concentrations massiques respectives de 0,5 et 2 %_m. L'enthalpie de fusion du RDX à 0,5%_m est nettement plus basse, à 68 J·g⁻¹ contre 88,5 J·g⁻¹ pour le RDX à 2%_m, tout comme l'enthalpie de décomposition (4083,8 contre 5194,7 J·g⁻¹). Les enthalpies de fusion et de décomposition à 0,5 %_m présentent des écarts respectifs de 22 % et 24 % par rapport à celles mesurées à 2 %_m. Bien que l'enthalpie de décomposition du RDX à 0,5 % massique corresponde à celle du RDX commercial (4146,7 J·g⁻¹), l'enthalpie de fusion (91,2 J·g⁻¹) diffère. Cela suggère

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

qu'une partie du RDX a subi une dégradation, conformément aux proportions calculées précédemment.

La courbe DSC du TNT dévoile un pic de fusion constant autour de 80 °C, quelle que soit la concentration. Cependant, la température de décomposition décroît avec la concentration massique. Elles affichent des valeurs respectives de 310,9, 312 et 313 °C pour les concentrations de 0,5,2 et 3 %_m. C'est une valeur difficile à corrélérer avec la morphologie puisque l'évolution de la taille de particules et de la surface spécifique ne suit pas cette tendance (Tableau 37). Les enthalpies de fusion et de décomposition suivent une tendance similaire à celle observée avec le RDX. Les valeurs pour le TNT à 2 %_m sont les plus élevées, avec 117,6 J·g⁻¹ pour l'enthalpie de fusion et 4817,4 J·g⁻¹ pour celle de décomposition. En revanche, les échantillons ayant une concentration massique respectivement de 0,5 % et 3 % présentent des valeurs similaires : 82,1 J·g⁻¹ pour les enthalpies de fusion, et respectivement 3723,7 J·g⁻¹ et 3703,9 J·g⁻¹ pour les enthalpies de décomposition. Les écarts avec la concentration intermédiaire (2 %_m), calculés comme pour le RDX, atteignent 25 % dans les deux cas. Les variations observées sont donc presque identiques. Il sera intéressant pour de futurs travaux de multiplier les expériences à différentes concentrations massiques afin de vérifier et confirmer ce phénomène.

Tableau 38 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC

	T° fusion (°C)	ΔH fusion (J·g ⁻¹)	T° décomp (°C)	Amorce décomp (°C)	ΔH décomp (J·g ⁻¹)
RDX 0,5 %_m	203,4	68,0	231,1 241,3	207,7	4083,8
RDX 2 %_m	204,1	88,5	230,9 241,1	205,6	5194,7
RDX 3 %_m	78,0 ¹	19,2	231,2 238,4	208,2	3928,4
TNT 0,5 %_m	80,5	82,1	310,9	305,9	3723,7
TNT 2 %_m	80,1	107,1	312,0	306,8	4817,4
TNT 3 %_m	80,1	82,1	313,0	308,1	3703,9
Hexolite 0,5 %_m	78,9	42,9	231,1 256,0	207,1	4349,2
Hexolite 2 %_m	78,3	46,6	231,9 245,8	207,0	5772,1
Hexolite 3 %_m	78,3	36,7	231,6 254,6	207,1	4312,5

¹ L'échantillon de RDX à 3%_{massique} est pollué et n'est donc pas exploité dans l'étude. D'autant plus que la T° fusion à 78 °C est propre au TNT.

Enfin, dans le cas de l'hexolite, les températures de fusion associées au TNT sont très proches, se situant autour de 78 °C. Il en est de même pour celles de la décomposition qui sont centrées autour de 231 °C. Cependant, une variation est observée pour le second pic de décomposition, avec des valeurs similaires de 256,0 et 254,6 °C pour les hexolites à 0,5 % et 3 % massique. En revanche, celui à 2 % massique présente un second pic de décomposition à 245,8 °C et a déjà été discuté dans les sections précédentes. Cette fois ci, les trois enthalpies de fusion sont différentes avec des valeurs de 42,9, 46,6 et 36,7 J·g⁻¹ associées respectivement aux concentrations massiques de 0,5, 2 et 3%. De plus, l'enthalpie de fusion de l'hexolite à 3%_m diverge de la valeur attendue de 42,8 J·g⁻¹ (40% de l'enthalpie de fusion du TNT seul). De plus, l'hypothèse formulée en section 2.2.3 selon laquelle cela pourrait correspondre à de la matière dégradée en raison de la température d'injection, est invalidée, car ici la température est de 160 °C Il est donc probable qu'il s'agisse d'une phase amorphe du TNT qui ne participe pas à l'enthalpie de fusion. Elle représenterait une fraction de 14% du TNT.

Cette étude démontre que le RDX est le principal facteur déclenchant la décomposition thermique dans les mélanges RDX-TNT, avec un début de réaction autour de 170 °C et une décomposition plus rapide lorsqu'il est isolé. Le TNT, quant à lui, se décompose à des températures plus élevées, tandis que l'hexolite génère des résidus carbonés à haute température. Les analyses DSC montrent que les enthalpies de fusion et de décomposition varient selon les concentrations massiques, ce qui suggère une dégradation partielle du RDX et des interactions complexes entre les composants. Ces observations mettent en évidence l'importance des interactions entre TNT, RDX et hexolite dans le comportement thermique des mélanges explosifs et suggère des analyses complémentaires.

2.4.4 Sensibilités des matériaux

Les sensibilités présentées dans le Tableau 39 indiquent que l'échantillon à 0,5 %_m présente de meilleures performances que celui à 2%_m. La sensibilité au choc et à la friction est respectivement de 9,0 J et 128 N. Cependant, la sensibilité à l'ESD est significativement améliorée, avec un seuil à 252,3 mJ, ce qui est la plus haute valeur, indiquant une meilleure résistance aux décharges électrostatiques.

En termes de sûreté d'emploi, la préparation d'un échantillon à 0,5 % est le choix optimal. Cet échantillon présente une sensibilité presque quatre fois supérieure à celle du RDX seul, une valeur de sensibilité à la friction intermédiaire entre celles du RDX et du TNT, mais surtout une sensibilité à la décharge électrostatique presque deux fois plus élevée que l'hexolite à 2 % et même supérieure à celle du TNT.

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

Tableau 39 — Sensibilités de l'hexolite produite par SFE à différentes concentrations massiques

	Choc (J)	Friction (N)	ESD (mJ)
Hexolite - 0,5 %	9,0	128,0	252,3
Hexolite - 2 %	9,0	128,0	142,4
Hexolite - 3 %	9,5 ¹	160,0	151,7
RDX - 2%	2,5	199,0	66,0
TNT - 2%	>100	84,0	224,9

2.4.5 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues

Les masses récoltées et perdues résumées dans le Tableau 40 montrent l'influence de la concentration massique de RDX, TNT, et hexolite en solution d'acétone sur les quantités récoltées et les pertes associées lors du procédé SFE.

Tableau 40 — Récapitulatif des résultats de rendements de l'hexolite produite par SFE pour différentes concentrations massiques

	Masse (g)				
	Récoltée (g)	Perte filtre (g)	Perte chambre (g)	Perte réservoir (g)	Rendement (%)
RDX 0,5 %_m	1,09	1,25	0,28	n.d	36
RDX 2 %_m	1,40	0,18	0,34	0,80	47
RDX 3 %_m	0,91 ²	0,25	1,50	0,81	30
TNT 0,5 %_m	1,06	1,13	1,79	0,10	35
TNT 2 %_m	0,48	1,16	0,18	0,76	16
TNT 3 %_m	0,12	0,76	1,07	0,44	4
Hexolite 0,5 %_m	0,86	1,20	0,67	0,13	29
Hexolite 2 %_m	0,81	n.d ³	n.d	n.d	27
Hexolite 3 %_m	0,86	n.d	0,93	0,44	29

Dans le cas du RDX, la quantité de poudre récoltée varie autour d'une valeur de 1,25 g. En revanche, pour le TNT, la quantité récupérée sur le filtre diminue à mesure que le pourcentage massique (%_m) augmente, chutant même de manière drastique passant de 1,06 g à 0,12 g pour des concentrations massiques respectives de 0,5 à 3%_m. Pour l'hexolite, nous observons une valeur moyenne stable autour de 0,84 g, inférieure à celle retrouvée pour le RDX (> 1g) mais supérieure à celle du TNT, décrite ci-dessus. Ainsi, bien que la stabilité du RDX soit maintenue, il

¹ L'échantillon de RDX à 3% massique est pollué et n'est donc pas exploité dans l'étude.

² L'échantillon de RDX à 3%_{massique} est pollué et n'est donc pas exploité dans l'étude.

³ n.d. : non défini — La donnée ou la valeur n'est pas disponible.

y a une légère diminution du rendement due à la contribution du TNT. Cela démontre clairement l'influence des composants sur le rendement final.

En ce qui concerne les pertes sur les filtres, elles chutent avec l'augmentation du pourcentage massique de RDX mis en jeu. Cette diminution s'explique par la formation de particules plus grosses, facilitant leur capture par le filtre. De plus, la concentration plus élevée accentue la sursaturation et favorise une nucléation précoce. Ainsi, une grande partie du RDX se dépose sur les parois de la chambre, ce qui déplace les pertes plus en aval. Un comportement similaire est observé pour le TNT, où l'augmentation du pourcentage massique entraîne également une réduction des pertes sur les filtres. Ces phénomènes peuvent être attribués à plusieurs facteurs tels que la solubilité plus importante des composés (TNT), la taille des particules, et la cristallisation observée sur la buse, ce qui affecte la morphologie et l'angle du spray. Ces observations sont en cohérence avec les discussions présentées au Chapitre III.

Pour l'hexolite, les données disponibles sont insuffisantes pour tirer des conclusions définitives. Toutefois, nous observons un dépôt plus important sur les parois de la chambre lorsque le pourcentage massique atteint une valeur de 3 %, soulignant une fois de plus la contribution du RDX à la quantité de matière récoltée. Ce dernier influence le comportement du spray, comme discuté précédemment au Chapitre III.

Enfin, pour chaque paramètre étudié (T_{inj} , P_{inj} , etc.), les pertes observées dans le réservoir sont principalement liées à des problèmes d'injection. Ces pertes peuvent être attribuées à des dysfonctionnements dans le système d'injection, affectant ainsi l'efficacité globale du processus de SFE. Ainsi, les résultats montrent que la concentration massique des solutés influence fortement les rendements associés au SFE, avec de possibles phénomènes de coalescence, de solubilité et d'agglomération jouant des rôles clés dans l'efficacité de la récupération des particules.

2.5 Effet du ratio RDX/TNT

Nous nous intéressons maintenant à l'influence du ratio de mélange RDX/TNT sur les propriétés physico-chimiques des matériaux recristallisés par SFE. Les conditions opératoires appliquées dans cette partie sont :

Les paramètres utilisés sont :

- $T_{inj} = 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $P_{inj} = 40 \text{ bar}$
- Concentration : 2%_{massique}

- Ratio de mélange RDX/TNT : 60/40, 50/50 et 40/60
- Buse : HA
- Pompe : $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

2.5.1 Observations visuelles

La Figure IV-25 nous permet d'observer qu'à mesure que la proportion de RDX augmente, il y a une tendance légère à tirer vers le rose, confirmant ainsi ce qui a été observé auparavant. La Figure IV-25 met en évidence une différence visuelle plus ou moins notable entre les échantillons en fonction des proportions 40/60, 50/50 et 60/40 (RDX/TNT), confirmées par l'évolution des valeurs RVB (Tableau annexe 4). L'échantillon 50/50 présente une teinte rosée distincte par rapport aux autres échantillons, qui sont plus clairs. Cette différence est particulièrement visible dans les valeurs de la composante verte, qui chute à 239 pour l'échantillon 50/50, contre 251 et 246 pour les échantillons 40/60 et 60/40, respectivement. Cela confirme une fois de plus les observations précédentes concernant l'influence de la proportion de RDX sur la teinte des échantillons.

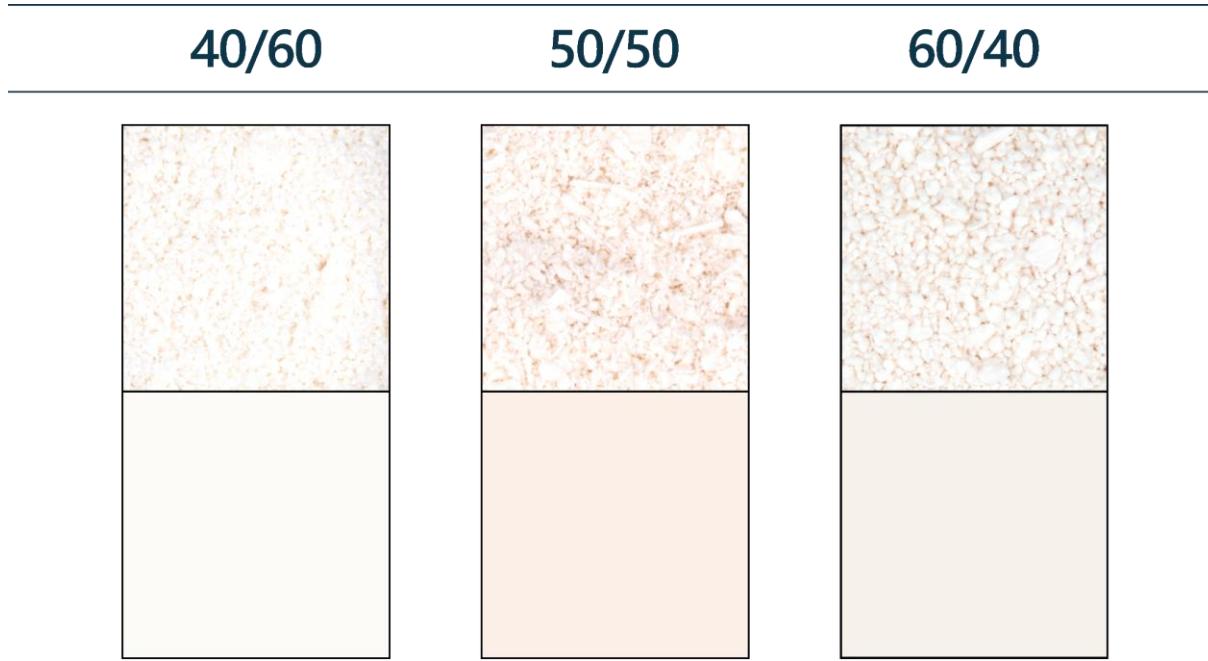


Figure IV-25 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produites par SFE à différents ratios de mélanges, et en bas : couleur moyenne associée

Le mélange à parts égales de deux composés pourrait favoriser la cristallisation d'une phase intermédiaire ou particulière, conduisant à cette coloration. Une autre possibilité est que cette proportion entraîne une meilleure interaction entre les composants, modifiant ainsi la manière dont la lumière est absorbée et réfléchie par la surface. Une analyse plus poussée, telle que la diffraction des rayons permettra de confirmer ou non cette hypothèse.

2.5.2 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules

La Figure IV-26 et le Tableau 41 illustrent respectivement les diffractogrammes et les tailles de cristallites des mélanges d'hexolites pour les différents ratios. Dans le mélange, nous retrouvons toujours les pics caractéristiques des phases cristallines du RDX (α) et du TNT (orthorhombique), sans apparition de nouvelles phases, ce qui indique qu'aucune interaction chimique majeure n'a eu lieu entre les composants.

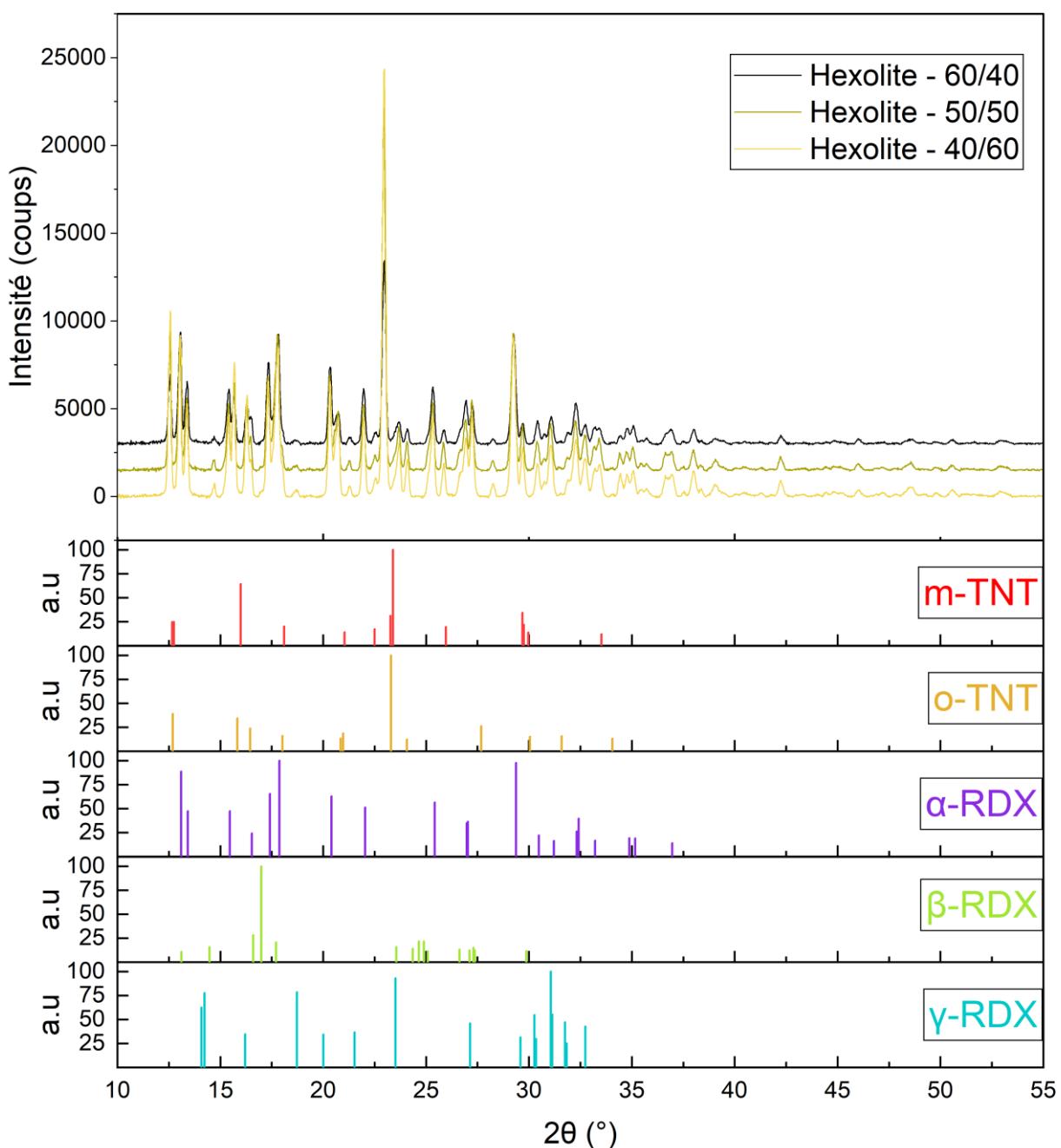


Figure IV-26 — Diffractogrammes de l'hexolite produite par SFE avec des ratios RDX/TNT de 40/60, 50/50 et 60/40

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

Les tailles de cristallites calculées à partir des diffractogrammes montrent de légères variations en fonction du ratio. Le ratio 50/50 présente les cristallites de plus grande taille avec 48,8 pour le RDX et 49,7 nm pour le TNT, suivi du ratio 40/60, affichant des tailles de 44,2 et 45,1 nm respectivement. Enfin, le ratio 60/40 montre les plus petites tailles de cristallites, soit 39,3 nm pour le RDX et 40,6 nm pour le TNT. En comparant les tailles obtenues pour le RDX et le TNT, on aurait pu s'attendre à ce que la phase la plus riche en RDX présente les plus petites tailles de particules et de cristallites.

Tableau 41 — Tailles de cristallites en fonction du ratio de mélange RDX/TNT

	RDX	Hexolite - 60/40	Hexolite - 50/50	Hexolite - 40/60	TNT
Ø Cristallite (nm)	50,0	39,3 (RDX) 40,6 (TNT)	48,8 (RDX) 49,7 (TNT)	44,2 (RDX) 45,1 (TNT)	60,0

Cependant, les variations des tailles de cristallites restent relativement faibles, et aucune tendance claire n'émerge quant à l'impact du ratio sur la cristallinité globale du mélange. Les diffractogrammes et les tailles de cristallites confirment donc une bonne stabilité des phases cristallines de l'hexolite, indépendamment du ratio RDX/TNT utilisé.

La Figure IV-27 présente les spectres infrarouges des différentes compositions de l'hexolite (RDX/TNT à différents ratios), ainsi que des composés purs RDX et TNT. Les spectres ne montrent pas de différences notables entre les différentes compositions, ce qui est cohérent avec le fait que les deux composants principaux, RDX et TNT, sont présents dans toutes les formulations. Les pics majeurs des bandes d'absorption observées correspondent aux vibrations caractéristiques du RDX (autour de 950–1300 cm⁻¹) et du TNT (autour de 1500–1600 cm⁻¹), et sont présents dans toutes les compositions.

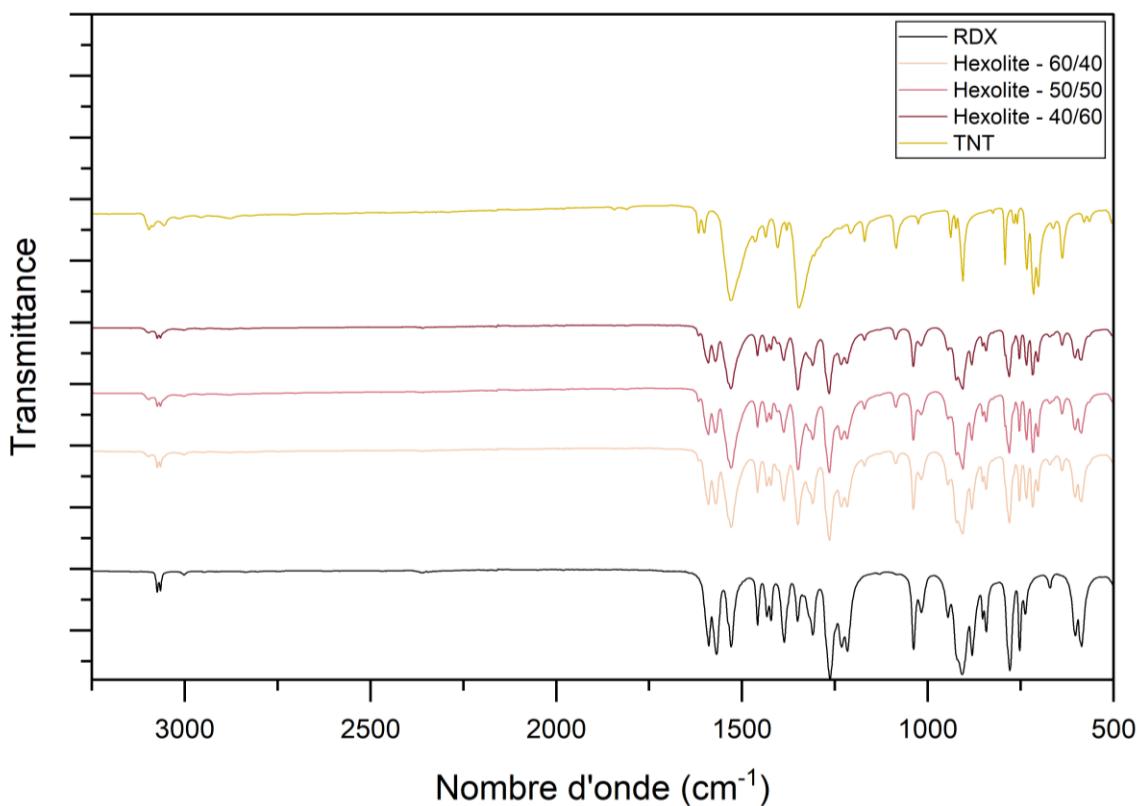


Figure IV-27—Spectres IR du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différents ratios de mélanges RDX/TNT

En conclusion, le spectre IR ne montre pas de nouvelles bandes ni de décalages significatifs, ce qui suggère que les mélanges RDX/TNT obtenus conservent leurs phases cristallines. L'intensité relative des pics varie légèrement en fonction du ratio, avec une atténuation plus marquée dans le cas du ratio 50/50, indiquant possiblement des interactions plus prononcées entre les deux composants à cette composition.

Les images MEB de la Figure IV-28 montrent des différences notables dans la morphologie des particules pour les mélanges 40/60, 50/50, et 60/40. Pour le mélange 40/60, les particules individuelles ont une taille moyenne de $0,38 \pm 0,17 \mu\text{m}$ (Tableau 42), avec des agrégats de $1,91 \pm 1,48 \mu\text{m}$ et des agglomérats atteignant $17,11 \pm 12,04 \mu\text{m}$.

Dans le cas du ratio 50/50, on observe la plus petite taille de particules individuelles ($0,32 \pm 0,09 \mu\text{m}$), mais également les agrégats et agglomérats les plus volumineux ($2,07 \pm 1,03 \mu\text{m}$ et $24,79 \pm 4,26 \mu\text{m}$ respectivement).

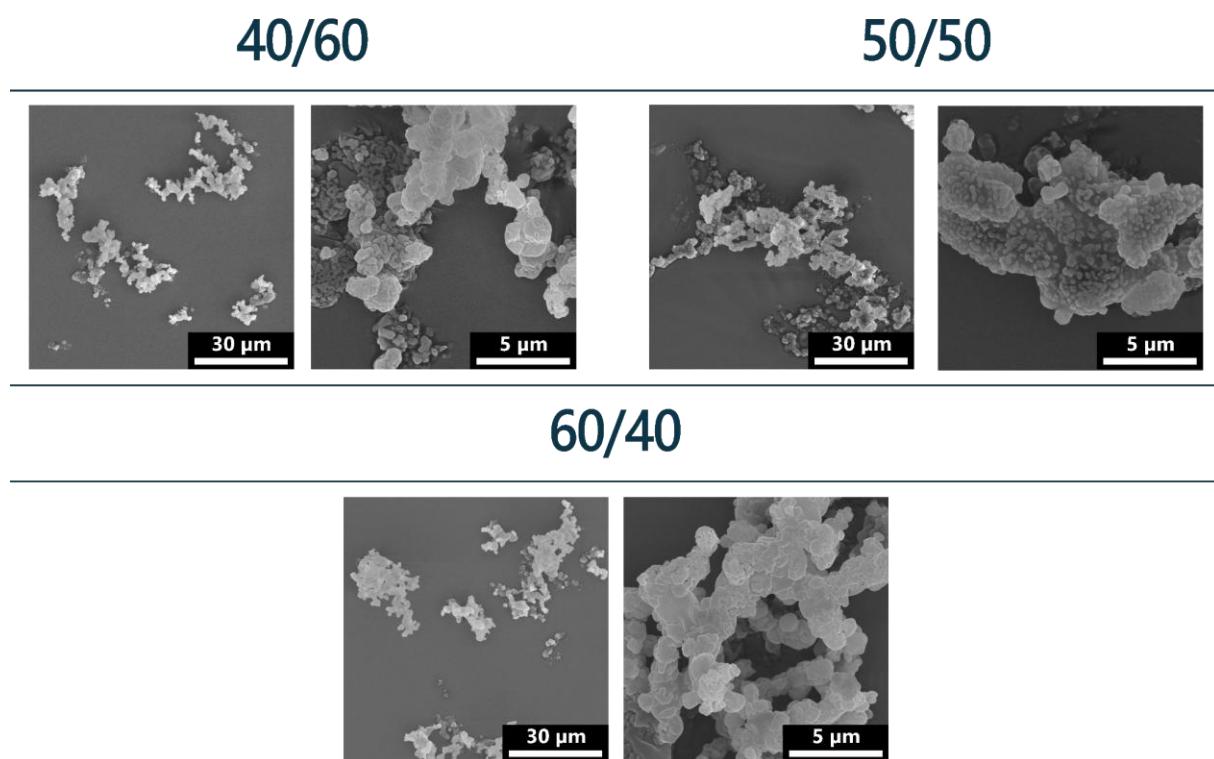


Figure IV-28 — Images MEB de l'hexolite recristallisé par SFE à différentes ratios de mélanges RDX/TNT : 60/40, 50/50 et 40/60

Tableau 42 — Tailles de particules, d'agrégats et d'agglomérats mesurés de l'hexolite recristallisé par SFE à différents ratios de mélanges RDX/TNT

	d _{particules} (μm)	d _{agrégats} (μm)	d _{agglomérats} (μm)
RDX-SFE	$0,58 \pm 0,23$	n.d. ¹	$12,06 \pm 6,64$
60/40²	$0,39 \pm 0,13$	$1,60 \pm 0,67$	$15,96 \pm 11,32$
50/50³	$0,32 \pm 0,09$	$2,07 \pm 1,03$	$24,79 \pm 14,26$
40/60⁴	$0,38 \pm 0,17$	$1,91 \pm 1,48$	$17,11 \pm 12,04$
TNT-SFE	$0,75 \pm 0,27^5$ $3,54 \pm 1,57$	n.d.	$17,09 \pm 14,36$

Enfin, pour le mélange 60/40, la taille des particules est similaire à celle du mélange 40/60 ($0,39 \pm 0,13$ μm), mais la taille des agrégats est la plus petite des trois échantillons ($1,60 \pm 0,67$ μm), avec des agglomérats relativement limités à $15,96 \pm 11,32$ μm. Cela pourrait indiquer un meilleur contrôle de la dispersion des particules à cette composition, favorisant ainsi une répartition plus uniforme.

¹ n.d. : non défini — La donnée ou la valeur n'est pas disponible.

² 42 particules comptées.

³ 39 particules comptées.

⁴ 33 particules comptées.

⁵ 28 particules comptées.

2. Résultats

En conclusion, le mélange 50/50 présente des agglomérats plus grands, indiquant une croissance ou une coalescence plus marquée, tandis que les mélanges 40/60 et 60/40 montrent une taille moyenne d'agrégats plus réduite, avec une tendance à former des agglomérats de taille modérée.

L'analyse BET, dont les données sont présentées dans le Tableau 43 montrent des différences. Les valeurs obtenues par BET pour le RDX et le TNT sont présentés dans le tableau à but comparatif puisqu'elles ont déjà été discutées précédemment.

Le ratio 60/40 montre des caractéristiques très proches de celles du RDX seul, avec une surface spécifique légèrement inférieure à $3,26 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et une taille de particules à $1,05 \pm 0,01 \mu\text{m}$. Cela suggère que l'ajout de TNT, dans cette proportion, n'affecte pas significativement la porosité ni la surface spécifique à ce ratio, tout en maintenant une bonne dispersion des particules.

Le mélange 50/50 affiche une surface spécifique plus faible ($2,00 \pm 0,02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et un diamètre de pores plus grand (10 nm), ainsi qu'une taille de particules nettement plus élevée ($1,71 \pm 0,02 \mu\text{m}$). Cela peut être attribué à une agglomération plus importante des particules à cette composition, comme observé dans les images MEB, favorisée par l'ajout davantage de TNT dans le mélange.

Pour le ratio 40/60, la surface spécifique est identique au précédent ratio de mélange discuté ($2,01 \pm 0,05 \text{ m}^2/\text{g}$). De la même façon, le volume de pores ($4,758 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), le diamètre de pores (9 nm) et la taille moyenne de particules ($1,70 \pm 0,04 \mu\text{m}$) sont quasiment identiques au ratio 50/50. Ces valeurs diffèrent légèrement de celles observées par MEB et DRX, où la taille moyenne apparaissait légèrement inférieure à celle du ratio 50/50.

Tableau 43 — Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode BET

	Surf. spéc. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Vol. pores ($\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diam. pores (nm)	Taille particules (μm)
RDX - SFE	$3,32 \pm 0,05$	7,094	9	$1,03 \pm 0,02$
60/40	$3,26 \pm 0,01$	6,804	8	$1,05 \pm 0,01$
50/50	$2,00 \pm 0,02$	4,788	10	$1,71 \pm 0,02$
40/60	$2,01 \pm 0,05$	4,758	9	$1,70 \pm 0,04$
TNT - SFE	$0,52 \pm 0,04$	0,991	8	$6,56 \pm 0,13$

En conclusion, le ratio 60/40 permet d'avoir la taille de particule la plus petite en se rapprochant des caractéristiques des particules de RDX , tandis que les deux autres ratios ne

montrent pas de différences significatives, tant au niveau de la surface spécifique qu'au niveau de la taille moyenne de particules.

2.5.3 Analyses thermiques

La Figure IV-29 associée au Tableau 44 fournit des informations intéressantes sur la décomposition thermique des différents mélanges d'hexolite (RDX/TNT).

Les courbes obtenues par ATG montrent qu'il n'y a pas de différence significative sur la température de décomposition pour les 3 ratios de mélanges étudiés. De plus, ces échantillons présentent un comportement similaire de décomposition lente pour les 10 % restants de leur masse : 90 % de la masse se décompose avant 250 °C, tandis qu'il faut atteindre 700 °C pour que le reste se dégrade complètement.

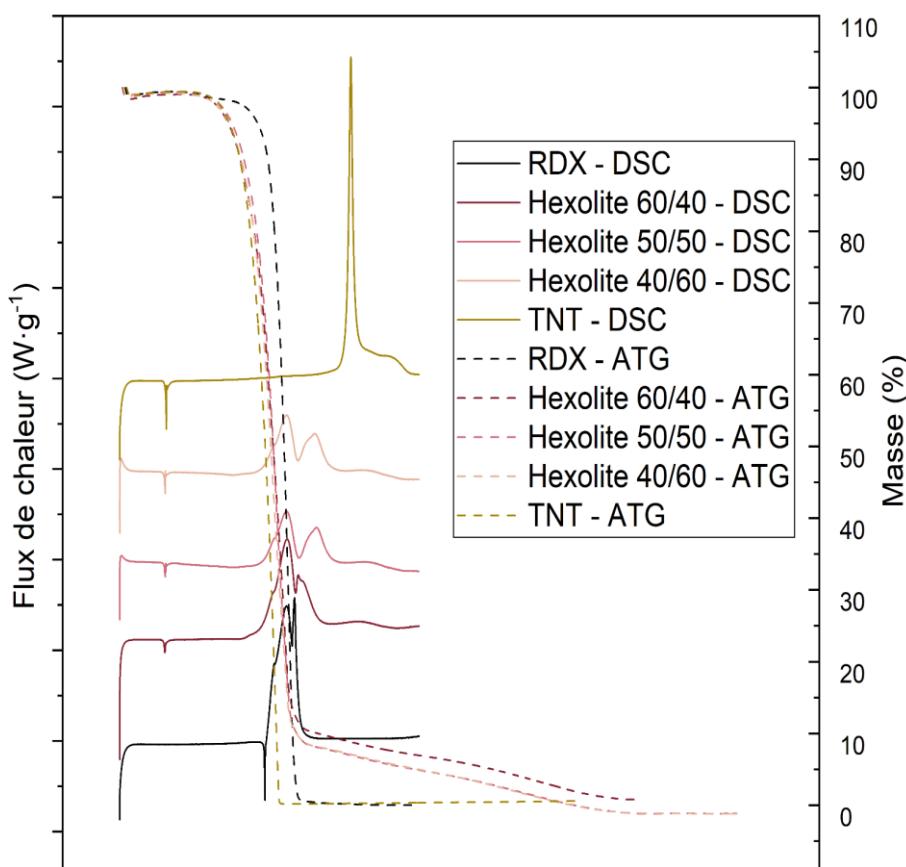


Figure IV-29 — Courbes ATG et DSC du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE à différents ratios de mélanges RDX/TNT

A partir des courbes DSC, pour les 3 ratios de mélanges testés, on n'observe aucune différence à propos des pics de fusions et du premier pic de décomposition. Cependant, il est normal de constater des variations au niveau des enthalpies mesurées.

2. Résultats

Dans le cas du ratio 60/40, l'enthalpie de fusion ($46,6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) est proche de la valeur attendue pour une fraction de 40% de TNT ($42,9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$). Son second pic de décomposition est à $245,8^\circ\text{C}$ et son enthalpie de décomposition est de $5772,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Dans le cas du ratio 50/50, son enthalpie de fusion ($25 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) est bien inférieure à la valeur attendue pour 50% de TNT dans le mélange ($53,6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$), soit seulement 46% de la valeur attendue. Cependant, son second pic de décomposition est à $268,8^\circ\text{C}$, soit l'intermédiaire entre le second pic du RDX ($241,1^\circ\text{C}$) et celui du TNT (312°C). Enfin, son enthalpie de décomposition est de $4139,2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$).

Le mélange 40/60 présente une enthalpie de fusion de $53,5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, valeur proche de celle attendue pour un mélange 50/50. Son second pic de fusion se situe également à une température similaire au ratio précédent ($267,0^\circ\text{C}$). De plus, son enthalpie de décomposition ($4424,4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) est comparable à celle de l'hexolite 50/50. Ainsi, la principale différence entre les deux mélanges réside dans l'enthalpie de fusion, ce qui reste cohérent compte tenu de leurs performances de décomposition et de leurs tailles de particules similaires, comme mentionné précédemment.

Ainsi, les analyses ATG révèlent que les mélanges d'hexolite RDX/TNT aux ratios 60/40, 50/50 et 40/60 présentent des températures de décomposition similaires ainsi qu'un comportement de décomposition lente pour les derniers 10 % massiques. Les courbes DSC montrent des pics de fusion et de première décomposition identiques pour les trois ratios, avec des variations des enthalpies proportionnelles aux proportions de TNT. Notamment, le mélange 60/40 affiche une enthalpie de fusion proche de celle attendue pour 40 % de TNT, tandis que le ratio 50/50 présente une enthalpie de fusion significativement réduite. Les enthalpies de décomposition des mélanges 50/50 et 40/60 sont comparables, indiquant des performances thermiques similaires malgré les différences en composition.

Tableau 44 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC

	T° fusion (°C)	ΔH fusion (J·g ⁻¹)	T° décomp (°C)	Amorce décomp (°C)	ΔH décomp (J·g ⁻¹)
RDX	204,1	88,5	230,9 241,1	205,6	5194,7
60/40	78,3	46,6	231,9 245,8	207,0	5772,1
50/50	78,7	25,0	231,2 268,8	206,6	4139,2
40/60	78,8	53,5	231,0 267,0	206,6	4424,4
TNT	80,1	107,1	312,0	306,8	4817,4

2.5.4 Sensibilités des matériaux

Le Tableau 45 résume les valeurs des tests de sensibilité au choc, à la friction et à la décharge électrostatique. L'hexolite montre une très légère amélioration de la résistance au choc par rapport au RDX seul, notamment pour les ratios 50/50 et 40/60, qui atteignent une résistance au choc de 10 J contre 9 J pour le ratio 60/40.

En ce qui concerne la friction, les différents mélanges testés présentent tous une résistance similaire, avec une valeur de 128 N, inférieure à celle du RDX pur (199 N) mais supérieure à celle du TNT (84 N), correspondant à une valeur intermédiaire, cohérente avec les ratios proposés.

Tableau 45 — Sensibilités du RDX, du TNT et de l'hexolite produits par SFE pour différents ratios de mélanges RDX/TNT

	Choc (J)	Friction (N)	ESD (mJ)
RDX	2,5	199,0	66,0
60/40	9,0	128,0	142,4
50/50	10,0	128,0	176,8
40/60	10,0	128,0	252,3
TNT	>100,0	84,0	224,9

Enfin, pour l'ESD, la sensibilité semble évoluer de manière relativement linéaire en fonction du ratio de TNT. Un ratio plus élevé augmente le seuil ESD, dépassant même celui du TNT pur (252,3 mJ pour un ratio 40/60 contre 224 mJ pour le TNT). En revanche, les ratios 50/50 et 60/40 affichent des valeurs respectives de 176,8 mJ et 142,4 mJ.

La composition présentant le meilleur compromis entre sensibilité et stabilité semble être celle avec un ratio 40/60 (RDX/TNT). Elle offre une résistance au choc et à la friction comparable à celle des autres mélanges, tout en présentant une sensibilité aux ESD améliorée (252,3 mJ), supérieure à celle du TNT pur. De plus, cet échantillon conserve une performance globale supérieure à celle du RDX pur.

2.5.5 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues

Le résumé des masses du Tableau 46 met en évidence de grandes différences. L'échantillon de RDX affiche la plus grande masse récoltée sur le filtre (1,40 g) avec des pertes relativement faibles dans le filtre (0,18 g) et la chambre (0,34 g). Cela indique une bonne récupération du matériau. Le ratio 40/60 présente également une quantité récoltée importante (1,23 g), avec des pertes dans le filtre faibles (0,23 g), ce qui suggère également une meilleure récupération. L'échantillon au ratio 50/50, bien que présentant une masse récoltée de 1,21 g, enregistre des

2. Résultats

pertes plus importantes, avec 0,66 g retenus dans le filtre et 0,45 g perdus dans la chambre. Le mélange 60/40 a généré le rendement massique le plus faible, soit 0,81 g, ce qui pourrait indiquer une difficulté d'extraction du matériau dans les conditions expérimentales employées. Ce résultat demeure cependant surprenant étant donné que le RDX est généralement obtenu avec le rendement le plus élevé.

L'échantillon de TNT présente la masse récupérée la plus faible, soit 0,48 g, accompagnée d'une perte importante au niveau du filtre, mesurée à 1,16 g. Ce phénomène s'explique par la forte solubilité du TNT dans l'acétone, qui favorise son passage à travers le filtre. Ce passage entraîne une recristallisation du TNT au sein des mailles du filtre, le rendant ainsi irrécupérable. Cette dynamique contribue à la diminution significative de la masse finale récupérée.

Tableau 46 — Récapitulatif des résultats de rendements de RDX, de TNT et de l'hexolite produits par SFE pour différentes ratios de mélanges RDX/TNT

	Masse (g)				
	Récoltée (g)	Perte filtre (g)	Perte chambre (g)	Perte réservoir (g)	Rendement (%)
RDX	1,40	0,18	0,34	0,80	47
60/40	0,81	n.a	n.a	n.a	27
50/50	1,21	0,66	0,45	0,51	40
40/60	1,23	0,23	0,37	0,11	41
TNT	0,48	1,16	0,18	0,76	16

Ces résultats apparaissent contre-intuitifs : bien que le RDX permette d'obtenir la plus grande quantité de matière dans le filtre, avec un rendement de 47 %, le mélange contenant la plus forte proportion de RDX affiche paradoxalement le rendement global le plus faible, à savoir 27 %. À l'inverse, le mélange le plus riche en TNT (40/60) présente le rendement le plus élevé parmi les trois échantillons testés, atteignant 41 %.

En conclusion, cette étude a permis de déterminer l'influence du ratio de mélange RDX/TNT sur les propriétés physico-chimiques des matériaux recristallisés par SFE. Les différentes analyses réalisées ont révélé plusieurs tendances significatives en fonction des proportions de RDX.

Les observations visuelles ont révélé une légère teinte rosée qui augmente avec la proportion de RDX, particulièrement marquée dans le cas du ratio 50/50. Cette coloration pourrait résulter d'une interaction accrue entre les composants, modifiant ainsi les propriétés

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

optiques des échantillons. Cependant, aucune conclusion définitive ne peut être tirée, et cela ne semble pas affecter les performances du matériau.

Les diffractogrammes ont confirmé la présence des phases cristallines de RDX et de TNT dans l'hexolite sans apparition de nouvelles phases, indiquant l'absence d'interactions chimiques majeures entre les composants.

Les tailles de cristallites ont montré de légères variations en fonction des ratios de mélange, le mélange 50/50 affichant les cristallites les plus grandes. Ces observations suggèrent que l'évolution de la taille des cristallites ne suit pas une relation linéaire avec les proportions des composants. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le TNT se distingue par une taille initiale de cristallites nettement supérieure.

Les données BET ont montré que le ratio 60/40 maintient une surface spécifique et une porosité proches de celle observée dans le cas du RDX pur. En revanche, les mélanges 50/50 et 40/60 présentent une surface spécifique réduite.

Les analyses thermiques ont montré que les mélanges d'hexolite se décomposent à des températures similaires, avec des enthalpies de décomposition légèrement inférieures à celles du RDX pur. La température du second pic de décomposition de l'hexolite dans les courbes DSC souligne l'influence du ratio de TNT, celle-ci augmentant proportionnellement à la teneur en TNT.

Les tests de sensibilité ont montré une amélioration modeste de la résistance au choc pour les mélanges 50/50 et 40/60, (10,0 J), par rapport au ratio 60/40 (9,0 J), lui-même supérieur à celle du RDX seul (2,5 J). Concernant la sensibilité à la friction, les mélanges d'hexolite présentent une stabilité mécanique légèrement inférieure (128,0 N) à celle du RDX seul (199,0 N), tout en restant plus résistants que le TNT (84,0 N). Enfin, en ce qui concerne la sensibilité à la décharge électrostatique (ESD), l'augmentation de la proportion de TNT dans les mélanges a conduit à une élévation progressive du seuil ESD, atteignant des valeurs supérieures à celles du TNT pur dans le cas du ratio 40/60.

Globalement, le ratio de mélange RDX/TNT a un impact notable sur les propriétés physico-chimiques des hexolites recristallisées par SFE. Le ratio 60/40 apparaît comme le plus prometteur en termes de maintien des caractéristiques du RDX pur, avec une bonne dispersion des particules. Le mélange 50/50, présente une tendance à l'agglomération, ce qui pourrait affecter certaines propriétés mécaniques et de sécurité. Le ratio 40/60, quant à lui, offre une meilleure résistance aux décharges électrostatiques tout en maintenant une distribution homogène des particules.

2.6 Effet du type de buse d'atomisation

Nous nous intéressons dans cette partie à l'influence du type de buse et sur les propriétés physico-chimiques des matériaux recristallisés par SFE.

Les paramètres utilisés sont :

- $T_{inj} = 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $P_{inj} = 40 \text{ bar}$
- Concentration : 2%_{massique}
- Ratio de mélange RDX/TNT : 60/40
- Buse : HA et MW85
- Pompe : 300 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

2.6.1 Observations visuelles

L'observation des images de la Figure IV-30 et des résultats du Tableau annexe 5 montre une légère variation de couleurs entre les poudres d'hexolites produites par les deux buses HA et MW85. L'hexolite provenant de la buse HA affiche effectivement une teinte plus chaude que celle issue de la buse MW85. Les valeurs RVB le confirment, avec le bleu qui passe de 250 (MW85) à 241 (HA).

HA MW85

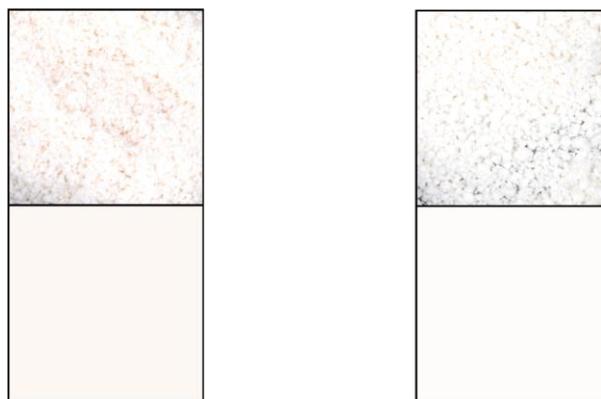
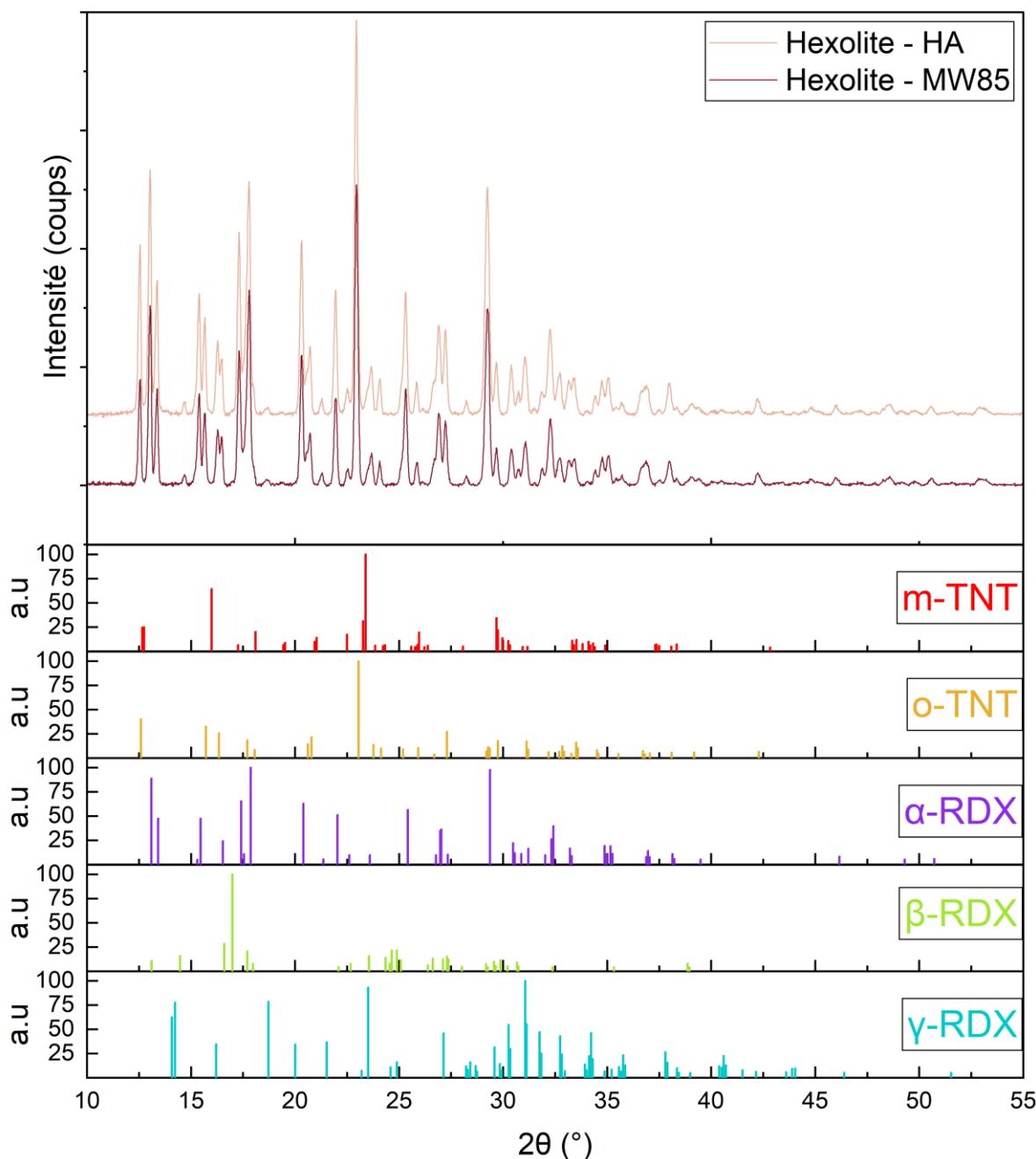


Figure IV-30 — En haut : photos des échantillons d'hexolite produites par SFE avec différentes buses d'injections, et en bas : couleur moyenne associée

Hormis leur légère différence de couleur, les deux échantillons présentent le même aspect d'une fine poudre floconneuse.

2.6.2 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules

La Figure IV-31 représente les diffractogrammes des échantillons d'hexolite recristallisées avec les buses HA et MW85 et le Tableau 47 récapitule les valeurs des tailles des cristallites calculées. Les diffractogrammes ne révèlent aucune différence notable entre les échantillons produits par les deux buses. Les pics observés, associés aux phases orthorhombiques du TNT et de l' α -RDX, ne présentent aucun décalage. De plus, aucun nouveau pic de diffraction n'a été détecté.



2. Résultats

Figure IV-31 Diffractogrammes de l'hexolite produite par SFE avec les buses HA et MW85. Les principaux pics des phases du TNT et du RDX sont affichées pour comparaison

Aucune différence significative de taille des cristallites n'a été observée entre les échantillons, les cristallites mesurant 47,2 nm (RDX) et 49,3 nm (TNT) avec la buse HA, contre 48,5 nm (RDX) et 46,2 nm (TNT) avec la buse MW85. Ces résultats indiquent que l'utilisation de l'une ou l'autre de ces deux buses n'affecte en rien la structure cristalline.

Tableau 47 — Tailles de cristallites en fonction type de buse utilisé (HA et MW85)

	HA	MW85
∅Cristallite (nm)	47,2 (RDX) 49,3 (TNT)	48,5 (RDX) 46,2 (TNT)

La Figure IV-32 montre les différences de transmittance en fonction du nombre d'onde pour les échantillons HA et MW85 de l'hexolite. On observe que les spectres de l'hexolite conservent leurs principales bandes d'absorption caractéristiques observées précédemment. Aucun nouveau pic n'est observé non plus. Ainsi, on a bel et bien la présence du RDX et du TNT et la nature de la buse n'influencera pas les propriétés vibrationnelles de l'hexolite.

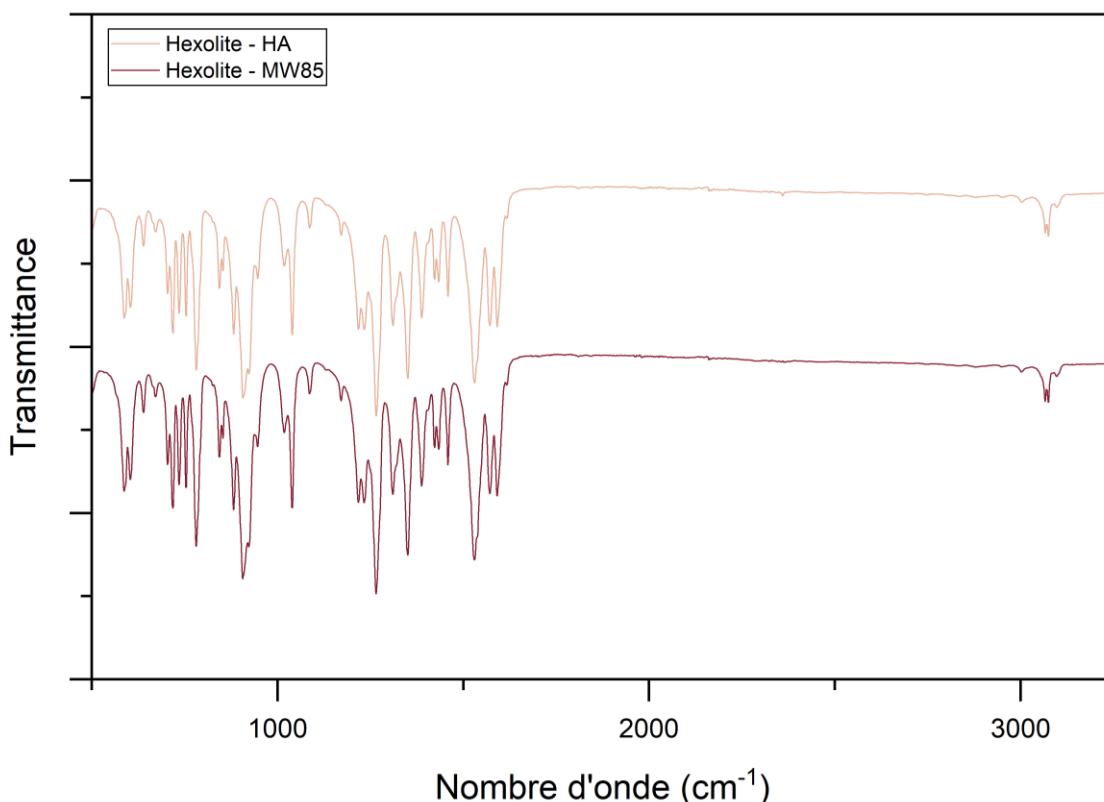


Figure IV-32 — Spectres IR de l'hexolite produite par SFE avec deux types de buses : HA et MW85

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

La Figure IV-33 met en évidence une différence de morphologie entre les particules obtenues à partir de la buse HA et celles obtenues par la buse MW85. Premièrement, les agglomérats formés à partir de la buse MW85 semblent beaucoup plus compacts et les particules semblent davantage agrégées que pour les agglomérats produits à partir de la buse HA. La taille mesurée des agglomérats confirme légèrement cette tendance : $22,58 \pm 10,69 \mu\text{m}$ pour la buse HA contre $20,88 \pm 17,33 \mu\text{m}$ pour la buse MW85. Bien que la taille moyenne soit similaire, l'écart type est presque doublé dans le cas de la buse MW85. Cependant, la taille des agrégats obtenus avec la buse MW85 est plus grande que comparativement à ceux obtenus par la buse HA : $1,47 \pm 0,71$ contre $1,95 \pm 0,96 \mu\text{m}$. Enfin, les plus fines particules ont été mesurées à $0,51 \pm 0,15 \mu\text{m}$ pour celles obtenues à partir de la buse HA contre $0,39 \pm 0,17 \mu\text{m}$ pour celles obtenues de la buse MW85. Dans le cas de la buse HA, on observe la formation d'agrégats micrométriques résultant probablement de la coalescence de particules submicrométriques. En revanche, avec l'échantillon obtenu avec la buse MW85, il est difficile d'identifier des structures ressemblant à des particules distinctes, celles-ci apparaissant fortement agrégées. Cela pourrait s'expliquer par le débit nettement plus élevé de la MW85, qui favoriserait une recristallisation excessive de l'hexolite dans le filtre sous l'effet des vapeurs d'acétone.

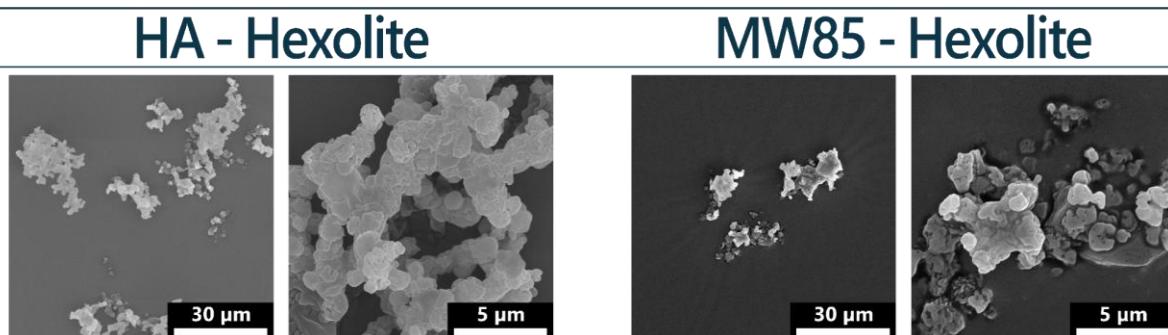


Figure IV-33 — Images MEB du RDX, du TNT et de l'hexolite recristallisés par SFE à partir de différents types de buses

Tableau 48 — Taille de particules, d'agrégats et d'agglomérats de l'hexolite obtenue par SFE à partir de différents types de buse

	$d_{\text{particules}} (\mu\text{m})$	$d_{\text{agrégats}} (\mu\text{m})$	$d_{\text{agglomérats}} (\mu\text{m})$
HA	$0,51 \pm 0,15^1$	$1,47 \pm 0,71$	$22,58 \pm 10,69$
MW85	$0,39 \pm 0,17^2$	$1,95 \pm 0,96$	$20,88 \pm 17,33$

Ainsi, les principales différences entre l'hexolite produite par les buses HA et MW85 concernent la couleur, la morphologie et la taille des agrégats. L'hexolite produite à partir de la

¹ 42 particules comptées.

² 21 particules comptées.

2. Résultats

buse HA est légèrement plus chaud en teinte avec une taille d'agrégat 25% plus petite que pour l'hexolite produite à partir de la buse MW85. Ainsi, les particules obtenues par la MW85 sont plus compactes et davantage agrégées. Cependant, la structure cristalline, les tailles de cristallites et les propriétés moléculaires restent identiques pour l'hexolite formée à partir des deux buses.

2.6.3 Analyses thermiques

Les courbes ATG et DSC de la Figure IV-34 et les valeurs associées présentes dans le Tableau 49 montrent les comportements thermiques de l'hexolite pulvérisée à travers la buse HA ou la buse MW85.

Dans le cas de l'ATG, la décomposition débute au même moment quelle que soit la buse utilisée. Toutefois, avec la buse MW85, le ralentissement de la décomposition rapide se produit autour de 250 °C, mais à une fraction massique restante plus faible (4,5 % contre 11,4 % pour la buse HA). La décomposition s'achève vers 650 °C, comme précédemment observé, suggérant que les 4,5 % restants sont des résidus carbonés. Cela indique que le mélange RDX/TNT induit par la buse MW85 favoriserait une décomposition plus homogène par rapport à la buse HA.

Dans le cas de la DSC la température de fusion est identique pour l'hexolite produite par les deux buses (78,3 °C) avec une légère variation pour l'enthalpie de fusion : 33,8 J·g⁻¹ pour l'hexolite issue de la buse HA contre 36,1 J·g⁻¹ pour celle issue de la buse MW85. Le premier pic de décomposition est similaire (231,5 contre 231,8 °C) mais le second est complètement différent. La température de décomposition de l'hexolite produite par la buse HA est de 266,5 °C, contre 243,2 °C pour la buse MW85. Toutefois, les énergies de décomposition sont très proches (4177,5 et 4283,5 J·g⁻¹), ce qui complique l'attribution de cette variation de pic de décomposition à une dégradation du TNT ou à la présence d'une phase amorphe. Il est donc plus probable que cette différence résulte d'un mélange plus intime entre les deux composants énergétiques, entraînant un déclenchement plus rapide de la décomposition du second matériau lorsque le premier se décompose.

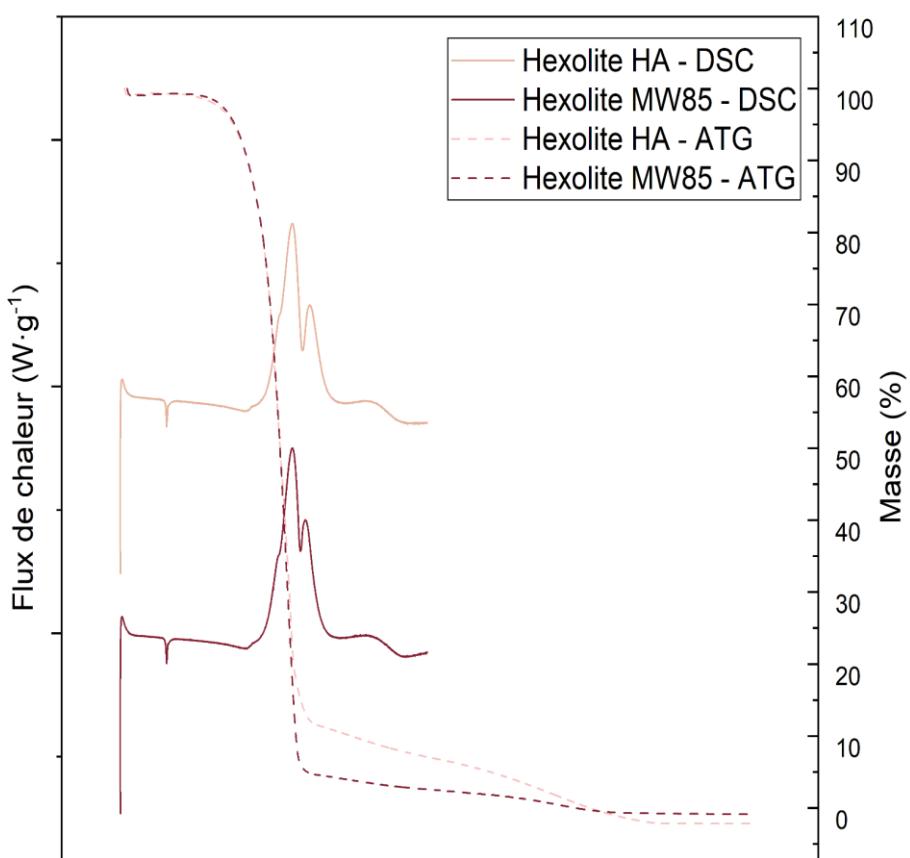


Figure IV-34 — Courbes ATG et DSC de l'hexolite produite par SFE à partir différents types de buses d'atomisations (HA et MW85)

Ainsi, les hexolites produites par les buses HA et MW85 montrent des performances de décomposition similaires. Cependant, elles se distinguent par leur second pic de décomposition très différents. Dans le cas de la buse HA, il est de 266,5 et correspond à une température intermédiaire entre le second pic de décomposition du RDX et celui du TNT. Pour l'hexolite produite à l'aide de la buse MW85, le second pic de décomposition est mesuré à 243,2 °C, une valeur très proche de celle du second pic de décomposition du RDX obtenu par SFE, mesurée à 241,1 °C. Cela suggère que la buse MW85 favorise un mélange plus intime entre les deux composés comparativement à la buse HA.

Tableau 49 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC

	T° fusion (°C)	ΔH fusion (J·g ⁻¹)	T° décomp (°C)	Amorce décomp (°C)	ΔH décomp (J·g ⁻¹)
HA – Hexolite	78,3	33,8	231,5 266,5	207,0	4177,5
MW85 – Hexolite	78,3	36,1	231,8 243,2	207,4	4282,3

2.6.1 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues

Les informations sur les masses engagées du Tableau 50 ne permettent pas non plus d'établir une tendance. Les rendements sont quasiment similaires (33 % pour la HA contre 30 % pour la MW85) tout comme les quantités perdues dans le filtre (0,47 contre 0,20 g). Le manque d'informations sur les pertes dans la chambre d'atomisation ou dans le réservoir ne nous permettent pas de continuer l'analyse. Ainsi, ce n'est pas le choix de la buse qui va impacter la quantité de poudre récoltée dans le filtre pour une masse engagée.

Tableau 50 — Récapitulatif des résultats de rendements de production avec différentes buses d'injection

	Masses (g)				
	Récoltée (g)	Perte filtre (g)	Perte chambre (g)	Perte réservoir (g)	Rendement (%)
HA – Hexolite	1,00	0,47	n.d. ¹	n.d	33
MW85 – Hexolite	0,89	0,20	n.d	1,20	30

Pour conclure, les observations visuelles révèlent une légère variation de couleur entre les hexolites produites par les buses HA et MW85, avec une teinte plus chaude pour la buse HA. Toutefois, en dehors de cette différence de couleur, les deux échantillons présentent une morphologie similaire sous forme de fine poudre floconneuse. Ainsi, le type de buse n'affecte que marginalement l'apparence visuelle des hexolites recristallisées.

L'analyse cristalline et moléculaire démontre que les buses HA et MW85 n'ont aucun impact significatif sur la structure cristalline, les tailles de cristallites ou les propriétés vibrationnelles de l'hexolite. Cependant, une différence notable apparaît au niveau de la morphologie des particules : les hexolites issues de la buse MW85 présentent des agglomérats plus compacts et une plus grande tendance à l'agrégation. Néanmoins, la taille des particules individuelles reste comparable, ce qui suggère que le débit plus élevé de la buse MW85 favorise une agrégation accrue sans modifier la structure fondamentale des particules.

Les analyses thermiques révèlent des différences dans le comportement de décomposition de l'hexolite selon le type de buse utilisé. L'hexolite produite par la buse MW85 commence sa décomposition à une température plus basse et présente un second pic de décomposition à une température inférieure comparativement à celle observée dans le cas des particules issues de la buse HA. Ces résultats suggèrent une moindre proportion de TNT dans

¹ n.d. : non défini — La donnée ou la valeur n'est pas disponible.

l'hexolite de la buse MW85, bien que les autres paramètres thermiques restent globalement similaires entre les deux types de buses.

L'évaluation des masses récupérées indique que les rendements des buses HA et MW85 sont quasi similaires, avec des pertes dans le filtre légèrement plus faibles pour la buse MW85. Cependant, les données disponibles ne permettent pas d'établir une tendance claire concernant la répartition des pertes, limitant ainsi la capacité à tirer des conclusions définitives sur l'efficacité des buses en termes de récupération de la poudre.

2.7 Effet du débit d'aspiration

Nous nous intéressons dans cette dernière partie à l'influence de la puissance d'aspiration et sur les propriétés physico-chimiques des matériaux recristallisés par SFE. Par soucis de simplicité dans le texte, nous raccourcirons « la pompe ayant un débit de $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ » par « la pompe $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ».

Les paramètres utilisés sont :

- $T_{\text{inj}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$
- $P_{\text{inj}} = 40 \text{ bar}$
- Concentration : 2%_{massique}
- Ratio de mélange RDX/TNT : 60/40
- Buse : HA
- Pompe : 100 et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

2.7.1 Observations visuelles

La Figure IV-35 montre une comparaison visuelle et colorimétrique des échantillons d'hexolite obtenus sous deux débits d'aspiration différents : $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

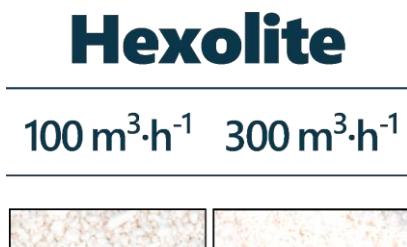


Figure IV-35 — Photos des échantillons d'hexolite produits par SFE pour différentes puissances d'aspiration de la pompe à vide, associés à leur couleur moyenne

La poudre obtenue à partir la pompe $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ est légèrement plus claire que celle de la pompe $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Les valeurs RVB (Tableau Annexe 6) le confirment avec des valeurs mesurées de 254, 246 et 246 contre 249, 246 et 241 respectivement. Encore une fois, il s'agit principalement du bleu qui disparait en premier.

De plus, la poudre issue de la pompe la plus puissante semble plus fine et moins agglomérée d'après la photo. Il conviendra de vérifier cela avec les méthodes de caractérisations adaptées.

2.7.1 Caractérisation cristalline, moléculaire, morphologique et dimensionnelle des particules

La Figure IV-36 et le Tableau 51 récapitulent les résultats obtenus par DRX. Comme précédemment, les pics caractéristiques des phases orthorhombiques du TNT et de l'a-RDX sont présents, sans apparition de nouveaux pics ni de décalages. Cela indique l'absence de nouvelle phase et l'absence de contrainte sur le réseau cristallin après la recristallisation.

Cependant, on note de réelles différences dans les tailles de cristallites. D'après les observations faites aux Chapitres 2 et 3, l'augmentation de la puissance d'aspiration favorise l'ouverture de l'angle de pulvérisation ainsi que la vitesse d'évaporation. Il aurait été raisonnable de prévoir une diminution de la taille en adoptant cette puissance d'aspiration puisque les gouttelettes ont statistiquement moins de chance de se rencontrer. En effet, les cristallites mesurées de l'hexolite obtenue à $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont de 39,3 (RDX) et 40,6 nm (TNT) 47,2 (RDX) et 49,3 nm (TNT) pour la

pompe la plus puissante.

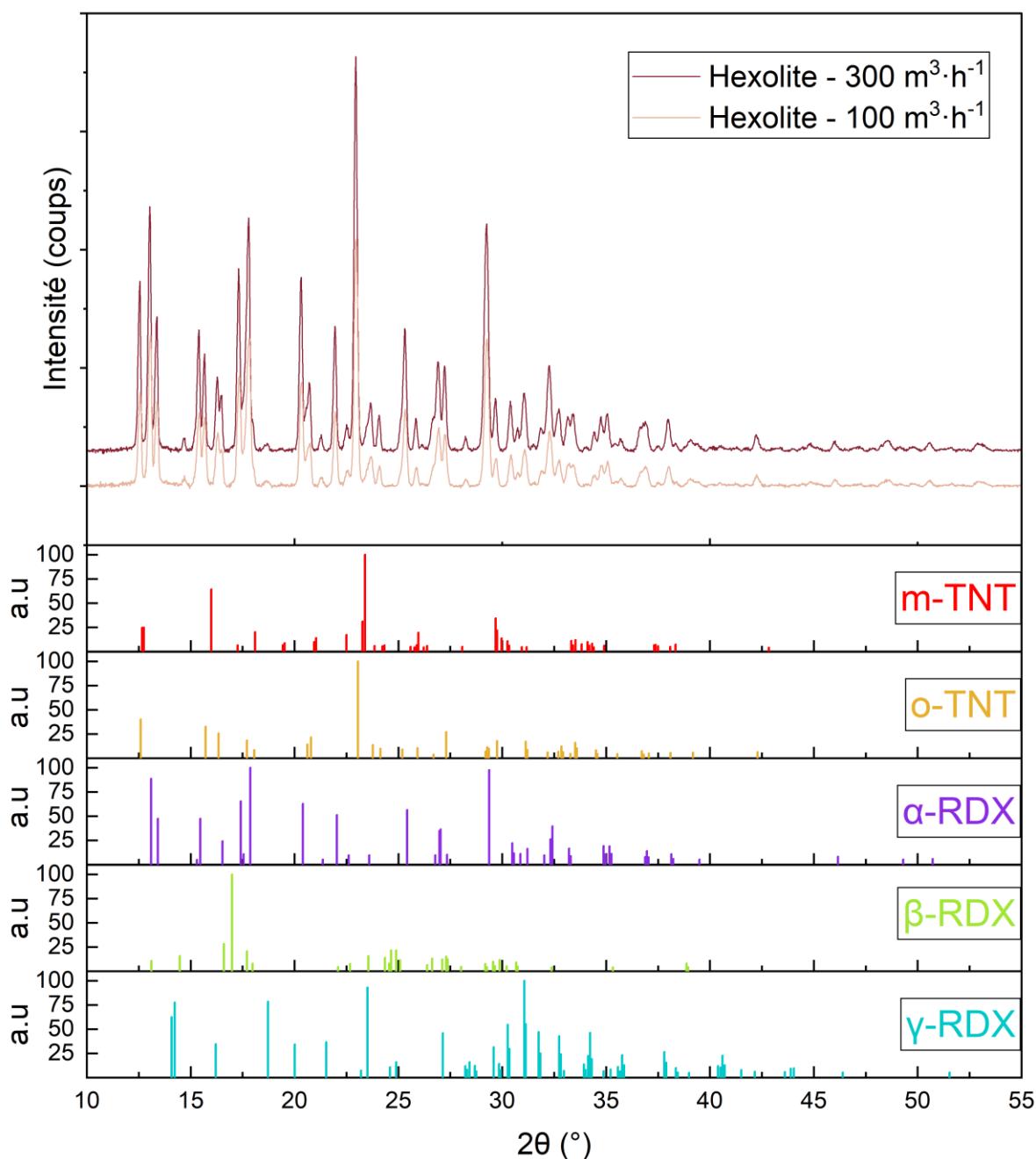


Figure IV-36 - Diffractogrammes de l'hexolite obtenue à partir de différentes puissances d'aspirations (100 et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

Ainsi, bien que l'utilisation de la pompe de $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ne semble pas affecter la structure cristalline, elle influence significativement la taille des cristallites en l'augmentant de manière notable.

2. Résultats

Tableau 51 — Tailles de cristallites en fonction de la puissance d'aspiration (100 et $300\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)

	RDX	TNT	Hexolite
$\varnothing_{\text{Cristallite}} (\text{nm}) - 100\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	45,3 nm	48,9 nm	39,3 (RDX) 40,6 (TNT)
$\varnothing_{\text{Cristallite}} (\text{nm}) - 300\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	43,7 nm	47,7 nm	47,2 (RDX) 49,3 (TNT)

Concernant l'analyse IR, La Figure IV-37 ne montre aucune différence notable dans l'intensité des bandes de transmittance de l'hexolite entre les deux débits d'aspiration ($100\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ et $300\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$). Ainsi, bien que les tailles de cristallites soient modifiées par la puissance d'aspiration, cela ne semble pas être le cas pour les propriétés vibrationnelles.

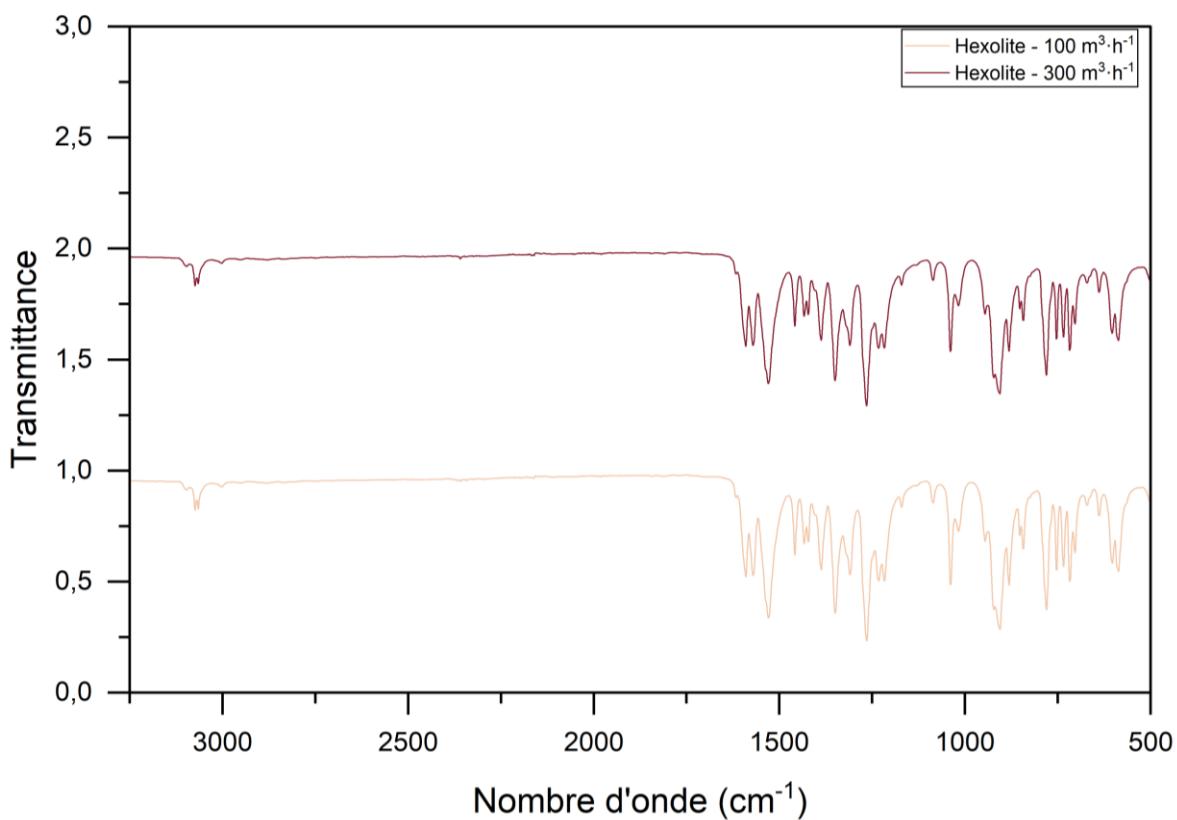
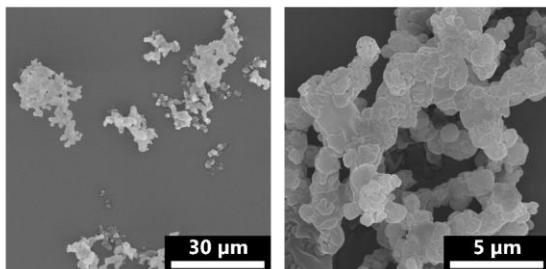


Figure IV-37—Spectres IR de l'hexolite produite par SFE pour différentes puissances d'aspirations de la pompe à vide (100 et $300\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)

La Figure IV-38 illustre la morphologie des particules produites pour deux puissances d'aspiration différentes (100 et $300\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$). Les agglomérats apparaissent plus volumineux et compacts lors de l'utilisation d'un débit de $300\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, ce qui est confirmé par les valeurs présentées dans le Tableau 52 ($22,58 \pm 10,69\text{ }\mu\text{m}$ contre $15,96 \pm 11,32$ pour la pompe $100\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$). Cependant, les agrégats d'hexolite ont la même taille peu importe la pompe utilisée tout comme les particules fines mesurées.

Hexolite $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$



Hexolite $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

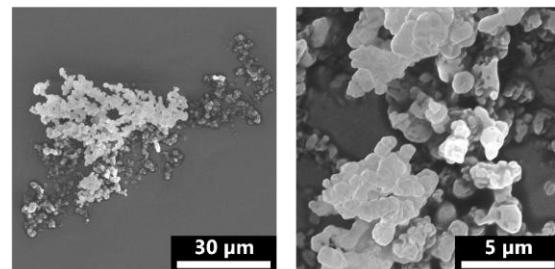


Figure IV-38 — Images MEB de l'e recristallisés par SFE avec différentes puissances d'aspiration de la pompe à vide (100 et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

Tableau 52 — Moyennes des tailles de particules, agrégats et agglomérats observés par MEB

	$d_{\text{particules}} (\mu\text{m})$	$d_{\text{aggrégats}} (\mu\text{m})$	$d_{\text{agglomérats}} (\mu\text{m})$
Hexolite $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$0,39 \pm 0,13^1$	$1,60 \pm 0,67$	$15,96 \pm 11,32$
Hexolite $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$0,51 \pm 0,15^2$	$1,47 \pm 0,71$	$22,58 \pm 10,69$

Les données de surface spécifique et de porosité présentées dans le Tableau 53 révèlent une diminution de la surface spécifique avec l'augmentation du débit d'aspiration lors de la production d'hexolite, qui passe de $3,26 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $2,70 \pm 0,02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. De manière similaire, la taille des particules est légèrement plus grande avec l'utilisation de la pompe la plus puissante, passant de $1,05 \pm 0,01 \mu\text{m}$ à $1,27 \pm 0,01 \mu\text{m}$.

Tableau 53 — Récapitulatif des résultats obtenus par la méthode BET

	Surf. spéci. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Vol. pores ($\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diam. pores (nm)	Taille particules (μm)
Hexolite $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$3,26 \pm 0,01$	6,804	8	$1,05 \pm 0,01$
Hexolite $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$2,70 \pm 0,02$	5,963	9	$1,27 \pm 0,01$

En ce qui concerne le volume des pores, on note également une très légère diminution de la taille avec l'augmentation du débit d'aspiration: de $6,804$ à $5,963 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. À l'inverse, le diamètre des pores augmente, passant de 8 à 9 nm .

En résumé, ces résultats montrent que l'augmentation du débit d'aspiration accroît la taille des agglomérats ainsi que celle des particules, tout en réduisant le volume des pores disponibles et la surface spécifique.

¹ 50 particules comptées.

² 21 particules comptées.

2.7.1 Analyses thermiques

Les thermogrammes de la Figure IV-39 présentent des courbes similaires avec un léger décalage. L'hexolite produite avec la pompe à $100 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ commence sa décomposition légèrement plus tard que celle produite à $300 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, mais atteint le seuil des 10 % de masse restante un peu plus rapidement (270 contre 300 °C).

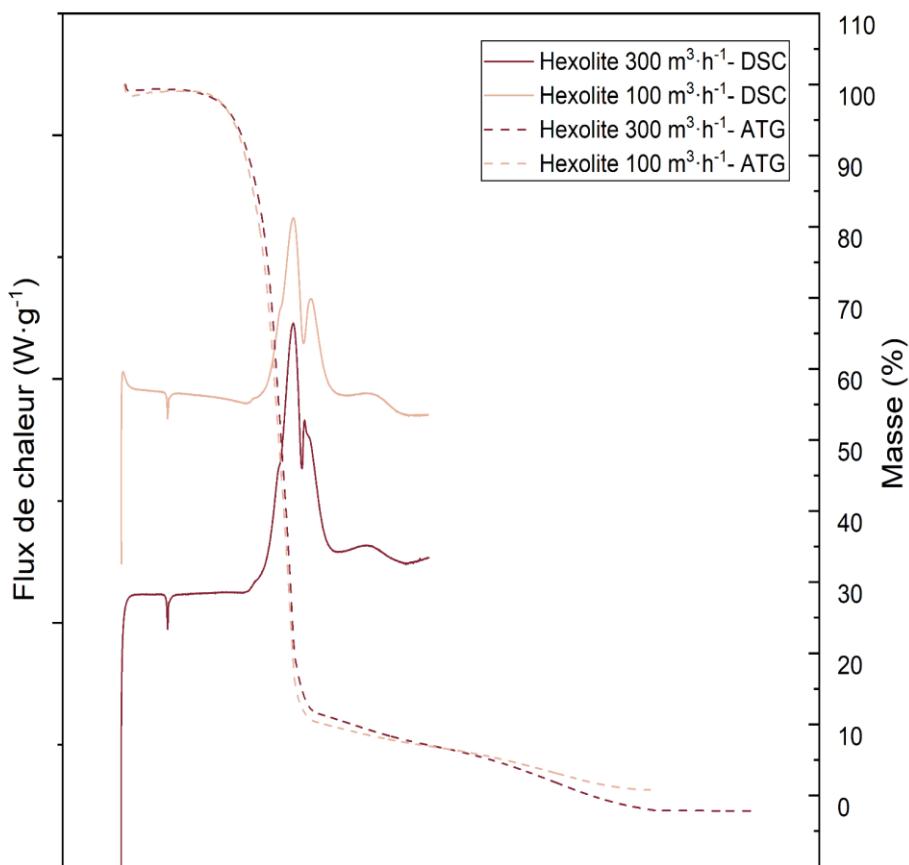


Figure IV-39 — Courbes ATG/DSC de l'hexolite produite par SFE à différentes puissances d'aspiration de la pompe à vide (100 et $300 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)

Cependant, la courbe DSC nous donne bien plus d'informations. Si la température de fusion est la même (78,3 °C), il y a des différences significatives au niveau de leur chaleur correspondante. Pour la chaleur de fusion, le passage à la pompe la plus puissante la fait baisser de 46,6 à 33,8 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$. Il en est de même pour la chaleur de décomposition qui descend à 5772,1 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ contre 4177,5 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la pompe la moins puissante. Enfin, le décalage du deuxième pic de décomposition est aussi significatif. Avec la pompe $100 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, il est à 245,8 °C et est décalé à 266,5 °C avec la pompe $300 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Cette position, plus proche de celle du TNT, suggère que l'hexolite produite avec la pompe la plus puissante pourrait contenir une proportion plus élevée de TNT.

Chapitre IV Hexolite par SFE : Des conditions opératoires aux propriétés particulières

Ainsi, les hexolites produites avec une pompe de $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ présentent une chaleur de fusion et de décomposition réduites, ainsi qu'un second pic de décomposition plus élevé. L'enthalpie de fusion plus faible pour la pompe à débit élevé écarte l'hypothèse d'une phase amorphe. Cependant, il est possible que des résidus carbonés, observés par ATG et difficilement décomposables au-delà de 250°C , freinent la décomposition.

Tableau 54 — Récapitulatif des résultats obtenus par DSC de l'hexolite produite à différents débits d'aspiration (100 et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

	T° fusion (°C)	ΔH fusion (J·g ⁻¹)	T° décomp (°C)	Onset décomp (°C)	ΔH décomp (J·g ⁻¹)
Hexolite $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	78,3	46,6	231,9 245,8	207,0	5772,1
Hexolite $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	78,3	33,8	231,5 266,5	207,0	4177,5

2.7.2 Évaluation des masses récupérées et des quantités perdues

Le Tableau 55 regroupe les données relatives à la masse récupérée sur le filtre, ainsi qu'aux quantités de matière perdues dans le filtre, la chambre et le réservoir pour les différents échantillons élaborés.

Tableau 55 — Récapitulatif des résultats de rendements de production de l'hexolite produite à différentes puissances d'aspiration (100 et $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

Massee :	Massee(g)					Rendement (%)
	Récoltée (g)	Perte filtre (g)	Perte chambre (g)	Perte réservoir (g)		
Hexolite $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	0,48	1,16	0,18	0,76		16
Hexolite $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	1,00	0,47	X	xx		33

Le premier constat est que le rendement mesuré avec la pompe la plus puissante est deux fois supérieur à celui obtenu avec l'autre pompe, atteignant 33 % contre 16 %. Étant donné que le filtre est constitué de mailles, il est possible que la légère augmentation de taille des particules observée précédemment soit suffisante pour favoriser leur piégeage au sein des mailles. De plus, une particule de taille plus importante requiert un temps et une exposition au solvant plus prolongés pour être dissoute, ce qui pourrait expliquer cette différence de rendement.

Ainsi, le rendement obtenu avec la pompe à $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ est deux fois supérieur à celui calculé avec la pompe à $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, probablement en raison d'une taille des particules favorisant leur

piégeage dans le filtre. De plus, les pertes de TNT sont réduites, en accord avec les observations des analyses DSC.

3. Conclusion

L'étude a mis en évidence l'importance de la température d'injection dans le processus de recristallisation des hexolites. Il a été démontré qu'une température d'environ 160 °C permet de réduire la taille des particules tout en garantissant une bonne stabilité thermique. Cependant, à des températures plus élevées, des changements visuels, comme des teintes rosées et brunes, sont apparus, suggérant une possible dégradation thermique sans toutefois altérer la structure cristalline des composés.

En ce qui concerne la pression d'injection, les résultats obtenus dans la plage étudiée de 20 à 60 bar indiquent qu'elle n'a pas d'effet significatif sur les propriétés physico-chimiques des hexolites recristallisées. Les analyses morphologiques et structurales n'ont montré aucune modification notable, ce qui suggère que la pression d'injection est un paramètre secondaire dans ce processus.

La concentration massique s'est révélée être un facteur clé influençant la morphologie et la stabilité thermique des matériaux. Une concentration optimale de 2 % a permis d'obtenir un bon équilibre entre la dispersion des particules et la limitation de l'agglomération. En revanche, des concentrations plus élevées ont entraîné une coalescence accrue, diminuant ainsi la surface spécifique et dégradant certaines propriétés mécaniques.

Le ratio RDX/TNT a également un impact majeur sur les propriétés des hexolites recristallisées. Le ratio de 40/60 s'est avéré être un compromis intéressant, alliant rendement et résistance à la décharge électrostatique, tout en maintenant une distribution homogène des particules. En comparaison, le ratio 50/50 a favorisé une meilleure recristallisation, mais au détriment d'une agglomération accrue.

Par ailleurs, le type de buse d'atomisation utilisé a principalement influencé la couleur et la morphologie des particules sans modifier la structure cristalline. La buse HA a produit des particules ayant une teinte plus chaude, tandis que la buse MW85 a favorisé une agrégation plus importante des particules, ce qui pourrait entraîner des répercussions sur les performances selon les applications visées.

L'augmentation du débit d'aspiration a permis de doubler le rendement de récupération des hexolites, bien que cela ait aussi provoqué une augmentation de la taille des cristallites et modifié légèrement les propriétés thermiques des particules. Cela suggère une influence sur la

composition et la structure des particules recristallisées, mais un meilleur rendement global du procédé est tout de même observé.

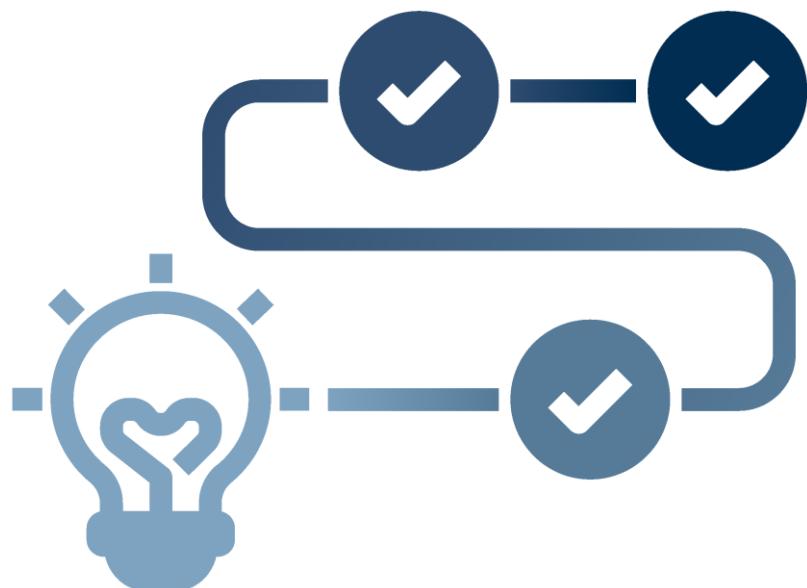
En somme, l'étude a démontré que le procédé de recristallisation par évaporation flash par de spray (SFE) est sensible à divers paramètres opératoires. Parmi ceux-ci, la température d'injection et la concentration massique se sont révélées essentielles pour l'ajustement de la taille des particules, la stabilité thermique et la morphologie des hexolites. Le ratio RDX/TNT offre une flexibilité permettant d'adapter les propriétés des matériaux aux besoins spécifiques, tandis que la pression d'injection apparaît comme un facteur secondaire dans la plage étudiée. Enfin, le type de buse et le débit d'aspiration permettent d'ajuster plus finement la morphologie et le rendement du procédé.

Perspectives

Pour améliorer encore le procédé SFE, plusieurs axes de recherche s'ouvrent. Tout d'abord, l'exploration de pressions d'injection plus élevées pourrait permettre de mieux comprendre l'effet de ce paramètre sur les propriétés des hexolites. Ensuite, l'optimisation du ratio RDX/TNT mérite d'être approfondie, en envisageant des ratios intermédiaires ou l'ajout d'autres additifs pour maximiser les performances des explosifs recristallisés.

Enfin, le développement de technologies avancées de buses d'atomisation pourrait permettre de mieux contrôler la morphologie des particules, limitant ainsi l'agglomération tout en maximisant le rendement.

Conclusion générale et perspectives



Cette thèse avait pour objectif d'approfondir la compréhension du procédé d'Évaporation Flash de Spray (SFE) pour la production de particules d'hexolites. Pour ce faire, nous avons tout d'abord étudié la formation et l'évolution du spray de microgouttelettes d'acétone par PDPA et ombroscopie. Puis nous avons étudié l'effet de l'ajout de RDX et/ou de TNT à l'acétone sur les propriétés du spray à l'aide des mêmes techniques d'analyses.

Au cours de ces travaux de recherche, nous avons montré l'importance de la température d'injection (T_{inj}), de la contre-pression (P_∞) et du type de buse sur les propriétés du spray d'acétone comparativement à la pression d'injection (P_{inj}), qui n'a montré aucune influence significative sur celles-ci dans la gamme étudiée. En ce qui concerne la taille des gouttelettes, l'augmentation de T_{inj} jusqu'à 160 °C et la diminution de P_∞ jusqu'à 12 mbar favorisent en effet à la fois une réduction de la taille des gouttelettes et une distribution de taille plus étroite, éléments essentiels pour la production de matériaux submicroniques et homogènes en taille. À partir d'une température d'injection de 160 °C, une diminution du nombre de gouttelettes a été observée, suggérant une augmentation de la présence de phase vapeur. Cette transition peut entraîner une turbulence accrue, perturbant ainsi le spray en raison des interactions entre les phases vapeur et liquide et est donc à contrôler. Une surchauffe excessive a tendance à inhiber la nucléation des bulles de gaz dans la buse et à élargir la distribution en taille des gouttelettes et affecter la qualité du spray.

La diminution de P_∞ a permis d'augmenter la vitesse des gouttelettes et l'angle de spray, favorisant leur évaporation et l'expansion radiale du spray, ce qui limiterait théoriquement les probabilités de collision des gouttelettes au cours de leur déplacement dans la chambre sous vide dynamique.

En diminuant P_∞ , nous avons également observé la formation, en sortie de buse, d'une onde de choc, dont l'effet sur les matériaux produits restent encore à déterminer. Cette onde de choc, qui devient de plus en plus importante à mesure que P_∞ diminue, favorise une plus grande turbulence du spray. Ainsi, si l'augmentation de l'angle du spray peut théoriquement limiter les collisions entre gouttelettes dans la chambre, l'accroissement de la turbulence et la formation d'un vortex, créé par l'interaction entre les phases vapeurs et liquides, favorisent, au contraire, ces collisions. En effet, la forme agrégée des particules énergétiques collectées dans le filtre laisse supposer que cette forme est en partie le résultat de la coalescence de certaines gouttelettes au cours du procédé d'évaporation.

La nature de la buse a montré également un effet notable sur le spray. Bien que prometteuse, la buse MW85 produit un spray dont l'évaporation reste insuffisante. En revanche, la buse HA, avec son faible débit, génère un spray fin et homogène, en faisant la meilleure option.

CONCLUSION

Quant à la troisième buse, bien qu'elle présente d'excellentes capacités d'évaporation, les conditions du SFE créent des points froids dans la chambre, entraînant la condensation de gouttelettes sur son épingle d'impact. Cela pourrait générer des particules de tailles hétérogènes et, en cas de contact avec les poudres, provoquer leur dissolution et recristallisation, favorisant la formation d'agrégats de tailles microniques voire d'autres phases cristallines.

Après avoir étudié le spray d'acétone, nous avons exploré l'effet de l'incorporation des matériaux énergétiques dissous dans l'acétone sur les caractéristiques du spray. Les résultats ont montré que l'ajout de RDX modifie significativement le comportement du spray. En raison de sa faible solubilité et du refroidissement rapide du spray en sortie de buse, du RDX solidifié se dépose autour de l'orifice de la buse, obstruant partiellement ce dernier. Cela entraîne une augmentation significative de la taille et de la distribution des gouttelettes, ainsi que des variations de vitesse et des modifications de la forme et de la turbulence du jet. De plus, l'ombroscopie a mis en évidence l'existence d'une recirculation importante des particules au sein de la chambre d'atomisation, avec des mouvements aléatoires allant même jusqu'à induire la circulation de particules vers le haut de la chambre. Cependant, il a été observé qu'une augmentation de T_{inj} à 200 °C ou une augmentation de P_{inj} à 60 bar tend à rendre le spray semblable à celui observé dans le cas de l'acétone. En revanche, le TNT, possédant une solubilité plus élevée, a un effet négligeable sur le spray car celui-ci conserve des caractéristiques proches de celles observées dans le cas de l'acétone. L'hexolite présente un comportement intermédiaire entre ces deux matériaux énergétiques, tant en ce qui concerne la turbulence générée que la taille et la distribution des gouttes. La réduction de la concentration massique des solutés et l'ajustement du ratio RDX/TNT en faveur du TNT ont également contribué à limiter les perturbations du spray. En effet, une concentration plus faible de RDX dans la pulvérisation a réduit l'augmentation excessive de la taille des gouttelettes, tout comme l'utilisation d'une solution plus riche en TNT. Cependant, l'augmentation de la capacité d'aspiration reste un facteur déterminant, car elle permet de travailler à des pressions d'injection plus élevées, ce qui s'avère essentiel pour obtenir un spray similaire à celui observé avec l'acétone. Néanmoins, des limitations subsistent, notamment la formation de dépôts sur la buse en raison de la cristallisation du RDX, ce qui entraîne des défis opérationnels tels que l'obstruction de la buse et une instabilité du spray.

Enfin, nous avons étudié l'influence de différents paramètres opératoires sur les propriétés physico-chimiques des hexolites recristallisées, notamment la température et la pression d'injection, la concentration massique, le ratio de mélange RDX/TNT, le type de buse d'atomisation et le débit d'aspiration. Les résultats ont révélé une régularité sur les phases

obtenues. Nous avons obtenu, dans chaque cas étudié, la présence de la phase α -RDX et o-TNT dans l'hexolite. Il s'agit de la phase la plus stable pour le RDX, mais la moins stable pour le TNT. Cependant, compte tenu de nos conditions de cristallisation, il est tout de même cohérent d'obtenir cette phase car selon la littérature, une sursaturation rapide tend à favoriser ce type de phase. Par ailleurs, il a été observé qu'une température d'injection de 160 °C est la plus adaptée pour réduire la taille des particules. Au-delà de cette température, des modifications visuelles (teintes rosées ou brunes) ont été observées, bien que la structure cristalline reste inchangée.

La pression d'injection, dans la gamme étudiée (20 à 60 bar) n'a pas montré d'effet significatif sur les propriétés des hexolites, de la même façon qu'aucune différence n'avait été observée dans les chapitres précédents lors de l'étude du spray d'acétone.

Par ailleurs, en ce qui concerne la concentration massique, celle-ci s'est révélée être un paramètre déterminant. Une concentration massique de 2 % offre un bon équilibre entre taille et distribution. Le ratio RDX/TNT a également un impact majeur sur les propriétés des hexolites. Le ratio 40/60 s'est avéré être un compromis intéressant, alliant à la fois rendement et résistance à l'ESD, tout en maintenant une distribution homogène des particules.

Le choix de la buse d'atomisation a principalement influencé la couleur et l'état d'agglomération des particules. En effet, les particules d'hexolite obtenues avec la buse MW85 montre une agglomération et une compaction plus marquées, avec des formes de particules moins définies et plus « fondues », ce qui suggère une interaction excessive avec l'acétone dans le filtre.

Enfin, l'augmentation du débit d'aspiration a permis de doubler le rendement de récupération des hexolites, bien que cela ait aussi entraîné une augmentation de la taille des cristallites et modifié légèrement les propriétés thermiques des particules.

En perspective, il serait pertinent d'examiner l'impact de pressions d'injection supérieures à celles étudiées ici afin de mieux cerner leur influence sur les propriétés des hexolites. Par ailleurs, l'étude de l'effet des ondes de choc sur le comportement du spray pourrait apporter des informations complémentaires. L'utilisation d'un anti-solvant pourrait aussi être envisagée pour accélérer la cristallisation du TNT et éviter la redissolution des particules au niveau du filtre ou dans la chambre. Associée à une buse bi-fluide, cette méthode permettrait également de prévenir la cristallisation directement dans la buse. L'emploi de solvants binaires pourrait également s'avérer utile pour ajuster la solubilité du RDX et du TNT de façon à mieux maîtriser les conditions de recristallisation. Enfin, il serait essentiel de coupler toutes les données recueillies au cours de cette étude à des simulations numériques afin de développer des buses d'atomisation

CONCLUSION

optimisées et d'obtenir un meilleur contrôle sur la morphologie du spray et, *in fine*, sur celle des particules finales. De plus, il serait nécessaire d'analyser le ratio RDX/TNT dans les produits obtenus, car celui-ci pourrait varier considérablement entre différents lots, voire au sein d'un même lot. Une attention particulière devrait également être portée à la vérification de la présence de solvants résiduels, bien que l'analyse infrarouge n'ait pas révélé d'indices en ce sens. Il serait pertinent de concevoir une chambre d'atomisation plus modulaire, en s'appuyant sur des modélisations tout en intégrant un système de chauffage adapté, tel que l'infrarouge. Cette chambre devrait être compatible avec les exigences d'instruments tels que le PDPA ou l'ombroscopie, et permettre également l'utilisation de techniques avancées, comme la PLIF (Planar Laser-Induced Fluorescence), pour une analyse détaillée du comportement des phases vapeur.

Ces résultats représentent une avancée significative dans la compréhension et le contrôle du procédé SFE, grâce à l'utilisation de techniques avancées telles que le PDPA et l'ombroscopie. Ces outils ont permis de décrypter une partie des mécaniques complexes de ce procédé, ouvrant ainsi des perspectives d'amélioration pour le développement de cette technique récente. En outre, l'étude de sprays d'acétone avec des rapports de pression (R_p) allant jusqu'à 2360 constitue une innovation dans l'analyse de sprays en conditions flash, apportant des perspectives prometteuses pour la production de matériaux énergétiques submicrométriques.

Références



REFERENCES

1. **Klapötke, T.M.** *Casting TNT as an explosive*. Nature Chemistry **2023**, 15(10), 1480–1480 10.1038/s41557-023-01337-4.
2. **Buchanan, B.J.** *Gunpowder, Explosives and the State: A Technological History*; Ashgate Publishing, Ltd.: **2006**.
3. **Bachmann, W.E.; Sheehan, J.C.** *A New Method of Preparing the High Explosive RDX*. Journal of the American Chemical Society **1949**, 71(5), 1842–1845 10.1021/ja01173a092.
4. **Wilbrand, J.** *Notiz über Trinitrotoluol*. Justus Liebigs Annalen der Chemie **1863**, 128(2), 178–179 10.1002/jlac.18631280206.
5. **Meyers, S.; Shanley, E.S.** *Industrial explosives - a brief history of their development and use*. Journal of Hazardous Materials **1990**, 23(2), 183–201 10.1016/0304-3894(90)85027-Z.
6. **Miao, H.; Liu, W.; Wang, C.; Li, J.** *Artificial earthquake test of gas supply networks*. Soil Dynamics and Earthquake Engineering **2016**, 90, 510–520 10.1016/j.soildyn.2016.09.022.
7. **Bowman, D.C.; Taddeucci, J.; Kim, K.; et al.** *The acoustic signatures of ground acceleration, gas expansion, and spall fallback in experimental volcanic explosions*. Geophysical Research Letters **2014**, 41(6), 1916–1922 10.1002/2014GL059324.
8. **Ya.Vul', A.; Olga A., S.** *Detonation Nanodiamonds: Science and Applications*; Pan Stanford Publishing: Singapore, **2013**.
9. **Schrand, A.M.; Hens, S.A.C.; Shenderova, O.A.** *Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **2009**, 34(1–2), 18–74 10.1080/10408430902831987.
10. **Mattson, W.D.; Balu, R.; Rice, B.M.; Ciezak, J.A.** *Exploiting Unique Features of Nanodiamonds as an Advanced Energy Source*. **2009**, Army Research Laboratory.
11. **Rodríguez-Báez, A.C.; Pérez-Morales, N.; Martel Estrada, S.A.** *Applications of fluorescent nanodiamonds*. Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología **2024**, 17(32) 10.22201/ceiich.24485691e.2024.32.69673.
12. **Shenderova, O.A.; Gruen, D.M.** *Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties, and applications*; William Andrew Pub: Norwich, N.Y, **2006**.
13. **Tjo, K.; Varamini, P.** *Nanodiamonds and their potential applications in breast cancer therapy: a narrative review*. Drug Delivery and Translational Research **2022**, 12(5), 1017–1028 10.1007/s13346-021-00996-5.
14. **Kryshchal, A.P.; Mchedlov-Petrossyan, N.O.; Laguta, A.N.; et al.** *Primary detonation nanodiamond particles: Their core-shell structure and the behavior in organo-hydrosols*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **2021**, 614, 126079 10.1016/j.colsurfa.2020.126079.
15. **Dolmatov, V.Yu.; Ozerin, A.N.; Kulakova, I.I.; et al.** *Detonation nanodiamonds: new aspects in the theory and practice of synthesis, properties and applications*. Russian Chemical Reviews **2020**, 89(12), 1428–1462 10.1070/RCR4924.

16. Arnault, J.C. *Nanodiamonds: advanced material analysis, properties and applications*; William Andrew: Amsterdam, **2017**.
17. Danilenko, V.V. *Specific Features of Synthesis of Detonation Nanodiamonds*. Combustion, Explosion, and Shock Waves **2005**, 41(5), 577–588 10.1007/s10573-005-0072-5.
18. Volkov, K.V.; Danilenko, V.V.; Elin, V.I. *Synthesis of diamond from the carbon in the detonation products of explosives*. Combustion, Explosion and Shock Waves **1990**, 26(3), 366–368 10.1007/BF00751383.
19. Andrich, P.; de las Casas, C.F.; Liu, X.; et al. *Long-range spin wave mediated control of defect qubits in nanodiamonds*. npj Quantum Information Nature Publishing Group: **2017**, 3(1), 1–7 10.1038/s41534-017-0029-z.
20. Stehlík, S.; Varga, M.; Ledinsky, M.; et al. *Size and Purity Control of HPHT Nanodiamonds down to 1 nm*. The Journal of Physical Chemistry C **2015**, 119(49), 27708–27720 10.1021/acs.jpcc.5b05259.
21. Spitzer, D.; Pichot, V.; Pessina, F.; et al. *Continuous and reactive nanocrystallization: New concepts and processes for dual-use advances*. Comptes Rendus Chimie **2017**, 20(4), 339–345 10.1016/j.crci.2016.06.009.
22. Risse, B.; Schnell, F.; Spitzer, D. *Synthesis and Desensitization of Nano- β -HMX*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics **2014**, 39(3), 397–401 10.1002/prep.201300161.
23. Lobry, E.; Berthe, J.; Hübner, J.; et al. *Tuning the Oxygen Balance of Energetic Composites: Crystallization of ADN/Secondary Explosives Mixtures by Spray Flash Evaporation*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics **2021**, 46(3), 398–412 10.1002/prep.202000090.
24. Lobry, E.; Berthe, J.-E.; Spitzer, D. *Spray flash evaporation SFE process: Identification of the driving parameters on evaporation to tune particle size and morphology*. Chemical Engineering Science **2021**, 231, 116307 10.1016/j.ces.2020.116307.
25. Berthe, J.; Schnell, F.; Boehrer, Y.; Spitzer, D. *Nanocrystallisation of Ammonium DiNitramide (ADN) by Spray Flash Evaporation (SFE)*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics **2018**, 43(6), 609–615 10.1002/prep.201800039.
26. Busby, Y.; Lobry, E.; Schnell, F.; et al. *From Microdroplets to Microcrystals: Tunable Caffeine Particles by Spray Flash Evaporation*. Crystal Growth & Design **2021**, 21(2), 854–860 10.1021/acs.cgd.0c01194.
27. Hübner, J.; Pichot, V.; Lobry, E.; et al. *Formation Mechanism of Anisotropic RDX-TNT Core-Shell Nanoparticles and their Influence onto Nanodiamond Detonation Syntheses*. Chemrxiv **2020**, 10.26434/chemrxiv.12005625.v1.
28. Hübner, J.; Pichot, V.; Mazheva Guillevic; Spitzer, D. *ICORS2018 - Structure Investigation of Energetic Nanocomposites Produced by Spray Flash Evaporation via AFM-TERS*. Unpublished: **2018**, 10.13140/RG.2.2.17580.10888.
29. 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 10.1002/cphc.201601276.

REFERENCES

30. Hübner, J.; Deckert-Gaudig, T.; Glorian, J.; et al. *AFM-20-TERS-Characterization-of-Explosive-Nanoparticles*; Horiba: n.d.
31. Agrawal, J.P.; Hodgson, R.D. *Organic chemistry of explosives*; Repr. with corr Wiley: Chichester, **2007**.
32. Claveau, R. *Modélisation de la décomposition des matériaux énergétiques et de leurs sensibilités* n.d.
33. Lothrop, W.C.; Handrick, G.Richard. *The Relationship between Performance and Constitution of Pure Organic Explosive Compounds*. *Chemical Reviews* **1949**, 44(3), 419–445 10.1021/cr60139a001.
34. Agrawal, J.P. *High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics*; 1st ed. Wiley: **2010**, 10.1002/9783527628803.
35. Cumming, A.S. *Energetics Science and Technology: An integrated approach*; IOP Publishing: **2022**.
36. Macek, Andrej. *Sensitivity of Explosives*. *Chemical Reviews* **1962**, 62(1), 41–63 10.1021/cr60215a003.
37. Warner, K.F.; Sandstrom, M.M.; Brown, G.W.; et al. *ABL and BAM Friction Analysis Comparison*. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2015**, 40(4), 583–589 10.1002/prep.201400196.
38. Matyáš, R.; Šelešovský, J.; Musil, T. *Sensitivity to friction for primary explosives*. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 213–214, 236–241 10.1016/j.jhazmat.2012.01.085.
39. Yan, Q.-L.; Xiao-Jiang, L.; La-Ying, Z.; et al. *Compatibility study of trans-1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetraazadecalin (TNAD) with some energetic components and inert materials*. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 160(2), 529–534 10.1016/j.jhazmat.2008.03.027.
40. Meyer, R.; Köhler, J.; Homburg, A. *Explosives*; 6th, completely rev. ed ed. Wiley-VCH: Weinheim, **2007**.
41. Keshavarz, M.H.; Ghaffarzadeh, M.; Omidkhah, M.R.; Farhadi, K. *Correlation between Shock Sensitivity of Nitramine Energetic Compounds based on Small-scale Gap Test and Their Electric Spark Sensitivity*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2017**, 643(24), 2158–2162 10.1002/zaac.201700400.
42. Price, D.; Jaffe, I. *Large Scale Gap Test: Interpretation of Results for Propellants*. *ARS Journal* **1961**, 31(5), 595–599 10.2514/8.5570.
43. Tan, B.; Long, X.; Peng, R.; et al. *On the Shock Sensitivity of Explosive Compounds with Small-Scale Gap Test*. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115(38), 10610–10616 10.1021/jp204814f.
44. Murray, J.S.; Concha, M.C.; Politzer, P. *Links between surface electrostatic potentials of energetic molecules, impact sensitivities and C-NO₂/N-NO₂ bond dissociation energies*. *Molecular Physics Taylor & Francis*: **2009**, 107(1), 89–97 10.1080/00268970902744375.

45. Zeman, S.; Jungová, M. Sensitivity and Performance of Energetic Materials. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2016**, 41(3), 426–451 10.1002/prep.201500351.
46. Skinner, D.; Olson, D.; Block-Bolten, A. Electrostatic Discharge Ignition of Energetic Materials. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1998**, 23(1), 34–42 10.1002/(SICI)1521-4087(199802)23:1<34::AID-PREP34>3.0.CO;2-V.
47. Liu, R.; Yang, L.; Zhou, Z.; Zhang, T. Thermal stability and sensitivity of RDX-based aluminized explosives: Difference between the initial and complete thermal decompositions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2014**, 115(2), 1939–1948 10.1007/s10973-013-3468-6.
48. Green, S.P.; Wheelhouse, K.M.; Payne, A.D.; et al. Thermal Stability and Explosive Hazard Assessment of Diazo Compounds and Diazo Transfer Reagents. *Organic Process Research & Development American Chemical Society*: **2020**, 24(1), 67–84 10.1021/acs.oprd.9b00422.
49. Field, J.E. Hot spot ignition mechanisms for explosives. *Accounts of Chemical Research* **1992**, 25(11), 489–496 10.1021/ar00023a002.
50. Tarver, C.M.; Chidester, S.K.; Nichols, A.L. Critical Conditions for Impact- and Shock-Induced Hot Spots in Solid Explosives. *The Journal of Physical Chemistry American Chemical Society*: **1996**, 100(14), 5794–5799 10.1021/jp953123s.
51. Risse, B. Continuous crystallization of ultra-fine energetic particles by the Flash-Evaporation Process **2012**.
52. Runtu, K.R.; Setiani, W.S.; Utami, M. Application Energetic Materials for Solid Composite Propellant to Support Defense Rocket Development. *International Journal of Social Science Research and Review* **2023**, 6(1), 153–159 10.47814/ijssrr.v6i1.756.
53. Jackson, S.I. Deflagration Phenomena in Energetic Materials: An Overview. In Non-Shock Initiation of Explosives; B. Asay, Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2010**, 245–292 10.1007/978-3-540-87953-4_5.
54. Oppenheim, A.K.; Kuhl, A.L.; Kamel, M.M. On self-similar blast waves headed by the Chapman-Jouguet detonation. *Journal of Fluid Mechanics* **1972**, 55(2), 257–270 10.1017/S0022112072001843.
55. Kamlet, M.J.; Dickinson, C. Chemistry of Detonations. III. Evaluation of the Simplified Calculational Method for Chapman-Jouguet Detonation Pressures on the Basis of Available Experimental Information. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, 48(1), 43–50 10.1063/1.1667939.
56. Evans, M.W.; Ablow, C.M. Theories of Detonation. *Chemical Reviews* **1961**, 61(2), 129–178 10.1021/cr60210a002.
57. Trzci, W.A. On Some Methods of Determination of the Detonation Energy of Explosives. n.d.
58. ROBERTSON, R.; GARNER, W.E. Calorimetry of high explosives. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1923**, 103(723), 539–555 10.1098/rspa.1923.0076.

REFERENCES

59. *Explosion waves and shock waves. VII.The velocity of detonation in cast T.N.T.* Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **1949**, 197(1048), 51–72 10.1098/rspa.1949.0050.
60. **Keshavarz, M.H.; Seif, F.; Soury, H.** *Prediction of the Brisance of Energetic Materials.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics **2014**, 39(2), 284–288 10.1002/prep.201300047.
61. **Dobrilovic, I.; Dobrilovic, M.; Suceska, M.** *Revisiting the theoretical prediction of the explosive performance found by the Trauzl test.* Defence Technology **2024**, 36, 163–174 10.1016/j.dt.2023.08.013.
62. **Afanasenkov, A.N.** *Strength of Explosives. Trauzl Test.* Combustion, Explosion and Shock Waves **2004**, 40(1), 119–125 10.1023/B:CESW.0000013674.96586.b9.
63. **Gordon, W.E.; Reed, F.E.; Lepper, B.A.** *Lead-Block Test for Explosives.* Industrial & Engineering Chemistry **1955**, 47(9), 1794–1800 10.1021/ie50549a028.
64. **Zukas, J.A.; Walters, W.P., eds.** *Explosive effects and applications;* Springer: New York, **1998**.
65. **Almayas, A.; Yaakob, M.S.; Aziz, F.A.; et al.** *CFD Application for Solid Propellant Rocket Simulation: A Review.* CFD Letters **2021**, 13(1), 84–95 10.37934/cfdl.13.1.8495.
66. **Pradhan, S.K.; Kedia, V.; Kour, P.** *Review on different materials and their characterization as rocket propellant.* Materials Today: Proceedings **2020**, 33, 5269–5272 10.1016/j.matpr.2020.02.960.
67. **Ha, D.; Roh, T.-S.; Huh, H.; Lee, H.J.** *Development Trend of Liquid Hydrogen-Fueled Rocket Engines (Part 1: Performance and Operation).* International Journal of Aeronautical and Space Sciences **2023**, 24(1), 131–145 10.1007/s42405-022-00519-7.
68. **Okninski, A.; Kopacz, W.; Kaniewski, D.; Sobczak, K.** *Hybrid rocket propulsion technology for space transportation revisited - propellant solutions and challenges.* FirePhysChem **2021**, 1(4), 260–271 10.1016/j.fpc.2021.11.015.
69. **FUZELLIER, H.; Comet, M.** *Etude synoptique des explosifs.* **2000**, 4.
70. **Comet, M.; Spitzer, D.** *Des thermites classiques aux composites interstitiels métastables.* Actualité chimique **2006**, (299).
71. **Lafontaine, E.; Comet, M.** *Nanothermites;* John Wiley & Sons ; ISTE Ltd: Hoboken, New Jersey : London, **2016**.
72. **Mehta, N.; Oyler, K.; Cheng, G.; et al.** *Primary Explosives.* Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **2014**, 640(7), 1309–1313 10.1002/zaac.201400053.
73. **Fronabarger, J.W.; Williams, M.D.; Sanborn, W.B.; et al.** *KDNP – A Lead Free Replacement for Lead Styphnate.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics **2011**, 36(5), 459–470 10.1002/prep.201100055.
74. **Sabatini, J.; Oyler, K.** *Recent Advances in the Synthesis of High Explosive Materials.* Crystals **2015**, 6(1), 5 10.3390/crust6010005.

75. Oyler, K.; Cheng, G.; Mehta, N.; et al. *GREEN EXPLOSIVES: POTENTIAL REPLACEMENTS FOR LEAD AZIDE AND OTHER TOXIC DETONATOR AND PRIMER CONSTITUENTS*. n.d.
76. Akhavan, J. *The chemistry of explosives*; 3. ed RSC Publishing: Cambridge, **2011**.
77. Koch, E.-C. *High Explosives, Propellants, Pyrotechnics*; De Gruyter: **2021**, 10.1515/9783110660562.
78. Pandey, K.; Tiwari, A.; Singh, J.; et al. *Pushing the Limit of Oxygen Balance on a Benzofuroxan Framework: K2DNDP as an Extremely Dense and Thermally Stable Material as a Substitute for Lead Azide*. Organic Letters American Chemical Society: **2024**, 26(9), 1952–1958 10.1021/acs.orglett.4c00398.
79. Klapötke, T.M. *Energetic Materials Encyclopedia*; De Gruyter: **2018**, 10.1515/9783110442922.
80. Klapotke, T.M. *Chemistry of High-energy Materials* (9783110624571); **2019**.
81. Ramírez, M.L.; Pacheco-Londoño, L.C.; Peña, Á.J.; Hernández-Rivera, S.P. *Characterization of peroxide-based explosives by thermal analysis*; E.M. Carapezza, Ed.; Orlando (Kissimmee), FL, **2006**, 62012B 10.1117/12.666227.
82. Khasainov, B.; Comet, M.; Veyssiere, B.; Spitzer, D. *On the Mechanism of Efficiency of Lead Azide*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics **2017**, 42(5), 547–557 10.1002/prep.201600075.
83. Balachandar, K.G.; Thangamani, A. *Studies on Some of the Improvised Energetic Materials (IEMs): Detonation, Blast Impulse and TNT Equivalence Parameters*. Oriental Journal of Chemistry **2019**, 35(6), 1813–1823 10.13005/ojc/350626.
84. Weinheimer, R. *Properties of Selected High Explosives*. **2002**.
85. Matyáš, R.; Pachman, J. *Primary Explosives*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2013**, 10.1007/978-3-642-28436-6.
86. Matyáš, R.; Pachman, J. *Primary Explosives*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2013**, 10.1007/978-3-642-28436-6.
87. Bulian, C.; Lee, H. *Determination of Lead Azide Arrhenius Kinetics Constants*; In 49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition; American Institute of Aeronautics and Astronautics: Orlando, Florida, **2011**, 10.2514/6.2011-270.
88. Dolmatov, V.Y. *Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications*. Russian Chemical Reviews IOP Publishing: **2007**, 76(4), 339 10.1070/RC2007v076n04ABEH003643.
89. Kury, J.W.; Breithaupt, R.D.; Tarver, C.M. *Detonation waves in trinitrotoluene*. Shock Waves **1999**, 9(4), 227–237 10.1007/s001930050160.
90. Bowden, P.R.; Chellappa, R.S.; Dattelbaum, D.M.; et al. *The high-pressure phase stability of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)*. Journal of Physics: Conference Series **2014**, 500(5), 052006 10.1088/1742-6596/500/5/052006.

REFERENCES

91. Vrcelj, R.M.; Sherwood, J.N.; Kennedy, A.R.; et al. *Polymorphism in 2-4-6 Trinitrotoluene*. Crystal Growth & Design **2003**, 3(6), 1027–1032 10.1021/cg0340704.
92. Fondren, N.S.; Fondren, Z.T.; Unruh, D.K.; Weeks, B.L. *Effects of Solution Conditions on Polymorph Development in 2,4,6-Trinitrotoluene*. Crystal Growth & Design **2020**, 20(2), 568–579 10.1021/acs.cgd.9b00722.
93. Céolin, R.; Rietveld, I.B. *Topological pressure-temperature state diagram of the crystalline dimorphism of 2,4,6-trinitrotoluene*. Fluid Phase Equilibria **2020**, 506, 112395 10.1016/j.fluid.2019.112395.
94. Vrcelj, R.M.; Gallagher, H.G.; Sherwood, J.N. *Polymorphism in 2,4,6-Trinitrotoluene Crystallized from Solution*. Journal of the American Chemical Society **2001**, 123(10), 2291–2295 10.1021/ja0031422.
95. Ro, K.S.; Venugopal, A.; Adrian, D.D.; et al. *Solubility of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) in Water*. Journal of Chemical & Engineering Data **1996**, 41(4), 758–761 10.1021/je950322w.
96. Gilbert, E.E.; Voreck, W.E. *Evaluation of a new organic azide: Hexakis(azidomethyl)benzene (HAB)*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics **1989**, 14(1), 19–23 10.1002/prep.19890140105.
97. Millar, D.I.A.; Oswald, I.D.H.; Francis, D.J.; et al. *The crystal structure of β-RDX—an elusive form of an explosive revealed*. Chem. Commun. **2009**, (5), 562–564 10.1039/B817966B.
98. Piermarini, G.J.; Block, S.; Miller, P.J. *Effects of Pressure on the Thermal Decomposition Rates, Chemical Reactivity and Phase Behavior of HMX, RDX and Nitromethane*. In Chemistry and Physics of Energetic Materials; S.N. Bulusu, Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, **1990**, 391–412 10.1007/978-94-009-2035-4_17.
99. Christopher, I.L.; Pulham, C.R.; Michalchuk, A.A.L.; Morrison, C.A. *Is the impact sensitivity of RDX polymorph dependent?*. The Journal of Chemical Physics **2023**, 158(12) 10.1063/5.0145259.
100. Hobbs, M.L.; Kaneshige, M.J.; Todd, S.N.; Krawietz, T.R. *RDX solubility in TNT at high temperatures*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **2020**, 142(2), 861–869 10.1007/s10973-019-08924-z.
101. Ordzhonikidze, O.; Pivkina, A.; Frolov, Yu.; et al. *Comparative study of HMX and CL-20: Thermal analysis, combustion and interaction with aluminium*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **2011**, 105(2), 529–534 10.1007/s10973-011-1562-1.
102. Bhattacharia, S.K.; Weeks, B.L.; Chen, C.-C. *Melting Behavior and Heat of Fusion of Compounds that Undergo Simultaneous Melting and Decomposition: An investigation with HMX*. Journal of Chemical & Engineering Data **2017**, 62(3), 967–972 10.1021/acs.jced.6b00769.
103. Mishra, V.S.; Vadali, S.R.; Garg, R.K.; et al. *Studies on FOX-7 Based Melt Cast High Explosive Formulations*. n.d.
104. Tang, L.; Zhu, W. *Computational Design of High Energy RDX-Based Derivatives: Property Prediction, Intermolecular Interactions, and Decomposition Mechanisms*. Molecules **2021**, 26(23), 7199 10.3390/molecules26237199.

105. Anniyappan, M.; Talawar, M.B.; Sinha, R.K.; Murthy, K.P.S. Review on Advanced Energetic Materials for In-sensitive Munition Formulations. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **2020**, 56(5), 495–519 10.1134/S0010508220050019.
106. Muravyev, N.V.; Pivkina, A.N.; Kiselev, V.G. Comment on “Studies on Thermodynamic Properties of FOX-7 and Its Five Closed-Loop Derivatives”. *Journal of Chemical & Engineering Data American Chemical Society*: **2017**, 62(1), 575–576 10.1021/acs.jced.6b00483.
107. Bayat, Y.; Zeynali, V. Preparation and Characterization of Nano-CL-20 Explosive. *Journal of Energetic Materials* **2011**, 29(4), 281–291 10.1080/07370652.2010.527897.
108. Baxter, C.F. *The secret history of RDX: the super-explosive that helped win World War II*; University Press of Kentucky: Lexington, Kentucky, **2018**.
109. Leonard, P.; Francois, E. Final report for SERDP WP-2209 Replacement melt-castable formulations for Composition B; **2017**, 10.2172/1358157.
110. Danilenko, V.V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. *Physics of the Solid State* **2004**, 46(4), 595–599 10.1134/1.1711431.
111. Whitworth, N.; Handley, C. A CREST model for the RDX/TNT explosive Composition B; **2020**, 030034 10.1063/12.0000943.
112. Leiper, G.A. Numerical Modelling of Detonation Performance. *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering Royal Society*: **1992**, 339(1654), 419–429.
113. Gibbs, T.R.; Popolato, A., eds. *LASL Explosive Property Data*; University of California Press: **2023**, 10.2307/jj.8306301.
114. Lee, J.-S.; Hsu, C.-K. The thermal behaviors and safety characteristics of composition B explosive. *Thermochimica Acta* **2001**, 367–368, 371–374 10.1016/S0040-6031(00)00686-9.
115. Klaumünzer, M.; Hübner, J.; Spitzer, D. Production of Energetic Nanomaterials by Spray Flash Evaporation. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* **2016**, 117, 1079–1083.
116. Greiner, N.R.; Phillips, D.S.; Johnson, J.D.; Volk, F. Diamonds in detonation soot. *Nature* Nature Publishing Group: **1988**, 333(6172), 440–442 10.1038/333440a0.
117. Abramo, G.; D'Angelo, C.A.; Mele, I. Impact of Covid-19 on research output by gender across countries. *Scientometrics* **2022**, 127(12), 6811–6826 10.1007/s11192-021-04245-x.
118. Chang, S.L.Y.; Reineck, P.; Krueger, A.; Mochalin, V.N. Ultrasmall Nanodiamonds: Perspectives and Questions. *ACS Nano American Chemical Society*: **2022**, 16(6), 8513–8524 10.1021/acsnano.2c00197.
119. Comet, M.; Pichot, V.; Siegert, B.; et al. Use of Nanodiamonds as a Reducing Agent in a Chlorate-based Energetic Composition. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2009**, 34(2), 166–173 10.1002/prep.200700900.
120. Jain, P.G.; Pathan, A.S.; Jadhav, Y.S.; Surana, S.J. Nanodiamond: Insight from Introduction to Application. *Current Nanoscience* **2023**, 19(6), 817–824 10.2174/1573413719666221128161648.

REFERENCES

121. **Pichot, V.; Comet, M.** *Les nanodiamants élaborés par détonation*. n.d.
122. **Mochalin, V.N.; Shenderova, O.; Ho, D.; Gogotsi, Y.** *The properties and applications of nanodiamonds*. *Nature Nanotechnology* **2012**, 7(1), 11–23 10.1038/nnano.2011.209.
123. **Pichot, V.; Risse, B.; Schnell, F.; et al.** *Understanding ultrafine nanodiamond formation using nanostructured explosives*. *Scientific Reports* **2013**, 3(1) 10.1038/srep02159.
124. **Ekimov, E.A.; Shiryaev, A.A.; Sidorov, V.A.; et al.** *Synthesis and properties of nanodiamonds produced by HPHT carbonization of 1-fluoroadamantane*. *Diamond and Related Materials* **2023**, 136, 109907 10.1016/j.diamond.2023.109907.
125. **Gerhardt, R., ed.** *Properties and Applications of Silicon Carbide*; IntechOpen: Erscheinungsort nicht ermittelbar, **2011**.
126. **Santos, E.C.; Osakada, K.; Shiomi, M.; et al.** *Microstructure and mechanical properties of pure titanium models fabricated by selective laser melting*. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science* **2004**, 218(7), 711–719 10.1243/0954406041319545.
127. **Guillevic, M.; Pichot, V.; Fioux, P.; et al.** *Nanodiamond-based energetic core-shell composites: The route towards safer materials*. *Diamond and Related Materials* **2019**, 93, 150–158 10.1016/j.diamond.2019.02.006.
128. **Guillevic, M.** *Élaboration de composites énergétiques à base de nanodiamants, étude des propriétés réactives en fonction de leur morphologie*. [These de doctorat] Strasbourg: **2019**.
129. **Berdichevskiy, G.M.; Vasina, L.V.; Ageev, S.V.; et al.** *A comprehensive study of biocompatibility of detonation nanodiamonds*. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, 332, 115763 10.1016/j.molliq.2021.115763.
130. *Detonation Nanodiamonds: Science and Applications*; n.d.
131. **Kalfayan, G.; Bussière, F.; Bourgon, J.; et al.** *Effects of spark plasma sintering and nanodiamond amount on titanium-nanodiamond composite properties*. *Diamond and Related Materials* **2024**, 146, 111210 10.1016/j.diamond.2024.111210.
132. **Pearce, S.R.J.; Henley, S.J.; Claeysens, F.; et al.** *Production of nanocrystalline diamond by laser ablation at the solid/liquid interface*. *Diamond and Related Materials* **2004**, 13(4–8), 661–665 10.1016/j.diamond.2003.08.027.
133. **Amans, D.; Chenus, A.-C.; Ledoux, G.; et al.** *Nanodiamond synthesis by pulsed laser ablation in liquids*. *Diamond and Related Materials* **2009**, 18(2–3), 177–180 10.1016/j.diamond.2008.10.035.
134. **Qin, J.-X.; Yang, X.-G.; Lv, C.-F.; et al.** *Nanodiamonds: Synthesis, properties, and applications in nanomedicine*. *Materials & Design* **2021**, 210, 110091 10.1016/j.matdes.2021.110091.
135. **Rehor, I.; Cigler, P.** *Precise estimation of HPHT nanodiamond size distribution based on transmission electron microscopy image analysis*. *Diamond and Related Materials* **2014**, 46, 21–24 10.1016/j.diamond.2014.04.002.

136. **Eldemrardash, S.; Thalassinos, G.; Alzahrani, A.; et al.** Fluorescent HPHT nanodiamonds have disk- and rod-like shapes. *Carbon* **2023**, *206*, 268–276 10.1016/j.carbon.2023.02.018.
137. **Pichot, V.; Comet, M.; Risse, B.; Spitzer, D.** Detonation of nanosized explosive: New mechanistic model for nanodiamond formation. *Diamond and Related Materials* **2015**, *54*, 59–63 10.1016/j.diamond.2014.09.013.
138. **Pichot, V.; Comet, M.; Fousson, E.; et al.** An efficient purification method for detonation nanodiamonds. *Diamond and Related Materials* **2008**, *17*(1), 13–22 10.1016/j.diamond.2007.09.011.
139. **Reineck, P.; Lau, D.W.M.; Wilson, E.R.; et al.** Effect of Surface Chemistry on the Fluorescence of Detonation Nanodiamonds. *ACS Nano* **2017**, *11*(11), 10924–10934 10.1021/acsnano.7b04647.
140. **Pessina, F.; Spitzer, D.** The longstanding challenge of the nanocrystallization of 1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine (RDX). *Beilstein Journal of Nanotechnology* Beilstein-Institut: **2017**, *8*(1), 452–466 10.3762/bjnano.8.49.
141. **Pei, C.-H.; Li, Z.Q.; Luo, Q.** Preparation and characterization of nano structured HMX; *11*(3) **2006**, 234–237.
142. **Yang, G.; Nie, F.; Huang, H.; et al.** Preparation and Characterization of Nano-TATB Explosive. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2006**, *31*(5), 390–394 10.1002/prep.200600053.
143. **Stepanov, V.** Production of nanocrystalline rdx by ress: development and material characterization **2008**.
144. **Sèvre, A.; Pichot, V.; Schnell, F.; Spitzer, D.** Trinitrotoluene Nanostructuring by Spray Flash Evaporation Process. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2017**, *42*(9), 1051–1056 10.1002/prep.201700024.
145. **Redner, P.; Kapoor, D.; Patel, R.; et al.** Production and Characterization of Nano-RDX; U.S. Army, RDECOM-ARDEC: **2006**.
146. **Tillotson, T.M.; Hrubesh, L.W.; Simpson, R.L.; et al.** Sol-gel processing of energetic materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *225*, 358–363 10.1016/S0022-3093(98)00055-6.
147. **Frolov, Yu.V.; Pivkina, A.N.; Ul'yanova, P.A.; Zav'yakov, S.A.** Synthesis of Energy-Rich Nanomaterials. *Combustion, Explosion and Shock Waves* **2002**, *38*(6), 709–713 10.1023/A:1021104714435.
148. **Pivkina, A.; Ulyanova, P.; Frolov, Y.; et al.** Nanomaterials for Heterogeneous Combustion. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2004**, *29*(1), 39–48 10.1002/prep.200400025.
149. **Southwell, D.B.; Langrish, T.A.G.; Fletcher, D.F.** Process Intensification in Spray Dryers by Turbulence Enhancement. *Chemical Engineering Research and Design* **1999**, *77*(3), 189–205 10.1205/026387699526098.

REFERENCES

150. **Langrish, T.A.G.; Fletcher, D.F.** Spray drying of food ingredients and applications of CFD in spray drying. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2001**, *40*(4), 345–354 10.1016/S0255-2701(01)00113-1.
151. **Xu, W.; Wang, J.; Peng, J.; et al.** Study on the Influencing Factors of Ultrafine Spherical RDX during Spray Drying with Low Speed. *Journal of Nanomaterials* **2019**, *2019*(1), 7915129 10.1155/2019/7915129.
152. **Radacsi, N.; Stankiewicz, A.I.; Creyghton, Y.L.M.; et al.** Electrospray Crystallization for High-Quality Submicron-Sized Crystals. *Chemical Engineering & Technology* **2011**, *34*(4), 624–630 10.1002/ceat.201000538.
153. **Spitzer, D.; Baras, C.; Schäfer, M.R.; et al.** Continuous Crystallization of Submicrometer Energetic Compounds. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2011**, *36*(1), 65–74 10.1002/prep.200900002.
154. **Risse, B.; Hassler, D.; Spitzer, D.** Preparation of nanoparticles by flash evaporation. US10722813B2 **2020**.
155. **Risse, B.; Spitzer, D.; PESSINA, F.** Method for producing cocrystals by means of flash evaporation. US10946305B2 **2021**.
156. **Ahmed, F.; Aziz, M.S.A.; Shaik, F.; Khor, C.Y.** Optimization of a novel spray flash desalination system integrated with concentrated solar power utilizing response surface methodology. *Desalination* **2023**, *558*, 116640 10.1016/j.desal.2023.116640.
157. **Miyatake, O.** Comparative study of flash evaporation rates. *Desalination* **1994**, *96*(1–3), 163–171 10.1016/0011-9164(94)85168-9.
158. **Hosseini Araghi, A.; Khiadani, M.; Sadafi, M.H.; Hooman, K.** A numerical model and experimental verification for analysing a new vacuum spray flash desalinator utilising low grade energy. *Desalination* **2017**, *413*, 109–118 10.1016/j.desal.2017.03.014.
159. **Zhan, L.; Hou, D.; Chen, H.; et al.** Occurrence states and migration of water during the evaporation of desulfurization wastewater. *Desalination* **2024**, *578*, 117435 10.1016/j.desal.2024.117435.
160. **Wu, S.; Xu, M.; Hung, D.L.S.; Pan, H.** In-nozzle flow investigation of flash boiling fuel sprays. *Applied Thermal Engineering* **2017**, *117*, 644–651 10.1016/j.applthermaleng.2016.12.105.
161. **Shen, S.; Che, Z.; Wang, T.; et al.** Numerical Study on Flash Boiling Spray of Multi-Hole Injector. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants SAE International*: **2017**, *10*(2), 369–379.
162. **Xi, X.; Liu, H.; Jia, M.; et al.** A new flash boiling model for single droplet. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2017**, *107*, 1129–1137 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.11.027.
163. **Bar-Kohany, T.; Arogeti, M.; Malka, A.; Sher, E.** Advances in Liquid Atomization via Flash Boiling—A Global Overview. *Energies Multidisciplinary Digital Publishing Institute*: **2023**, *16*(19), 6763 10.3390/en16196763.

164. **Coty, J.-B.; Martin, C.; Telò, I.; Spitzer, D.** Use of Spray Flash Evaporation (SFE) technology to improve dissolution of poorly soluble drugs: Case study on furosemide nanocrystals. International Journal of Pharmaceutics **2020**, 589, 119827 10.1016/j.ijpharm.2020.119827.
165. **Spitzer, D.; Risse, B.; Schnell, F.; et al.** Continuous engineering of nano-cocrystals for medical and energetic applications. Scientific Reports **2014**, 4(1) 10.1038/srep06575.
166. **Pichot, V.; Seve, A.; Berthe, J.; et al.** Study of the Elaboration of HMX and HMX Composites by the Spray Flash Evaporation Process. Propellants, Explosives, Pyrotechnics **2017**, 42(12), 1418–1423 10.1002/prep.201700171.
167. **Hübner, J.; Pichot, V.; Lobry, E.; et al.** Formation Mechanism of Anisotropic RDX/TNT Core/Shell Nanoparticles and their Influence onto Nanodiamond Detonation Syntheses. n.d.
168. **Lamanna, G.; Kamoun, H.; Weigand, B.; Steelant, J.** Towards a unified treatment of fully flashing sprays. International Journal of Multiphase Flow **2014**, 58, 168–184 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2013.08.010.
169. **Yan, J.; Gao, S.; Liu, W.; et al.** Experimental study of flash boiling spray with iso-octane, hexane, ethanol and their binary mixtures. Fuel **2021**, 292, 120415 10.1016/j.fuel.2021.120415.
170. **Cleary, V.; Bowen, P.; Witlox, H.** Flashing liquid jets and two-phase droplet dispersion: I. Experiments for derivation of droplet atomisation correlations. Journal of Hazardous Materials **2007**, 142(3), 786–796 10.1016/j.jhazmat.2006.06.125.
171. **Witlox, H.; Harper, M.; Bowen, P.; Cleary, V.** Flashing liquid jets and two-phase droplet dispersion. Journal of Hazardous Materials **2007**, 142(3), 797–809 10.1016/j.jhazmat.2006.06.126.
172. **Ashgriz, N., ed.** Handbook of Atomization and Sprays: Theory and Applications; Springer US: Boston, MA, **2011**, 10.1007/978-1-4419-7264-4.
173. **Wu, S.; Xu, M.; Hung, D.L.S.; et al.** Near-nozzle spray and spray collapse characteristics of spark-ignition direct-injection fuel injectors under sub-cooled and superheated conditions. Fuel **2016**, 183, 322–334 10.1016/j.fuel.2016.06.080.
174. **Lin, X.-W.; Zhu, D.-Q.; Zhou, Z.-F.; et al.** Categorization of iso-pentane flashing spray based on morphology, thermodynamical and mechanical effects. International Journal of Multiphase Flow **2024**, 170, 104657 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2023.104657.
175. **Zhu, X.; Pan, X.; Tang, H.; et al.** Breakup regime of flashing jet under thermal nonequilibrium and mechanical forces and its relationship with jet characteristics during depressurized releases of superheated liquid. Process Safety and Environmental Protection **2023**, 170, 757–770 10.1016/j.psep.2022.12.042.
176. **Rees, A.; Araneo, L.; Salzmann, H.; et al.** Droplet velocity and diameter distributions in flash boiling liquid nitrogen jets by means of phase Doppler diagnostics. Experiments in Fluids Springer: **2020**, 61, 1–18.
177. **Polanco, G.; Holdø, A.E.; Munday, G.** General review of flashing jet studies. Journal of Hazardous Materials **2010**, 173(1–3), 2–18 10.1016/j.jhazmat.2009.08.138.

REFERENCES

178. **Martinez, L.; Benkenida, A.; Cuenot, B.** *A model for the injection boundary conditions in the context of 3D simulation of Diesel Spray: Methodology and validation.* Fuel **2010**, *89*(1), 219–228 10.1016/j.fuel.2009.06.012.
179. **Li, Y.; Guo, H.; Fei, S.; et al.** *An exploration on collapse mechanism of multi-jet flash-boiling sprays.* Applied Thermal Engineering **2018**, *134*, 20–28 10.1016/j.applthermaleng.2018.01.102.
180. **Guo, H.; Ma, X.; Li, Y.; et al.** *Effect of flash boiling on microscopic and macroscopic spray characteristics in optical GDI engine.* Fuel **2017**, *190*, 79–89 10.1016/j.fuel.2016.11.043.
181. **Kamoun, H.; Ruberto, S.; Lamanna, G.; et al.** *Velocity characterisation of a flashing ethanol Jet with laser correlation velocimetry;* **2012**.
182. **Haynes, W.M., ed.** *CRC Handbook of Chemistry and Physics;* 0 ed. CRC Press: **2014**, 10.1201/b17118.
183. **Pádua, A.A.H.; Fareleira, J.M.N.A.; Calado, J.C.G.; Wakeham, W.A.** *Density and Viscosity Measurements of 2,2,4-Trimethylpentane (Isooctane) from 198 K to 348 K and up to 100 MPa.* Journal of Chemical & Engineering Data **1996**, *41*(6), 1488–1494 10.1021/je950191z.
184. **O'Reilly, W.** *Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures.* Physics of the Earth and Planetary Interiors **1987**, *45*(3), 304–305 10.1016/0031-9201(87)90019-7.
185. **Xiong, P.; He, S.; Qiu, F.; et al.** *Experimental and mathematical study on jet atomization and flash evaporation characteristics of droplets in a depressurized environment.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **2021**, *123*, 185–198 10.1016/j.jtice.2021.05.003.
186. **Brown, R.; York, J.L.** *Sprays formed by flashing liquid jets.* AIChE Journal **1962**, *8*(2), 149–153 10.1002/aic.690080204.
187. **Mansour, A.; Müller, N.** *A review of flash evaporation phenomena and resulting shock waves.* Experimental Thermal and Fluid Science **2019**, *107*, 146–168 10.1016/j.expthermflusci.2019.05.021.
188. **Payri, R.; Martí-Aldaravi, P.; Mendoza Alvarez, V.; Bautista, A.** *Evaluation of GDI spray structures under flash boiling and strong collapse conditions with diverse fuels.* Applied Thermal Engineering **2023**, *234*, 121195 10.1016/j.applthermaleng.2023.121195.
189. **Zuo, B.; Gomes, A.M.; Rutland, C.J.** *Modelling superheated fuel sprays and vaporization.* International Journal of Engine Research **2000**, *1*(4), 321–336 10.1243/1468087001545218.
190. **Lienhard, J.H.** *An Influence of Superheat Upon the Spray Configurations of Superheated Liquid Jets.* Journal of Basic Engineering **1966**, *88*(3), 685–687 10.1115/1.3645940.
191. **Li, S.; Zhang, Y.; Xu, B.** *Correlation analysis of superheated liquid jet breakup to bubble formation in a transparent slit nozzle.* Experimental Thermal and Fluid Science **2015**, *68*, 452–458 10.1016/j.expthermflusci.2015.04.023.
192. **Yang, S.; Li, X.; Hung, D.L.S.; Xu, M.** *Characteristics and correlation of nozzle internal flow and jet breakup under flash boiling conditions.* International Journal of Heat and Mass Transfer **2018**, *127*, 959–969 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.07.109.

193. **Bar-Kohany, T.; Levy, M.** *State of the art review of flash-boiling atomization*. Atomization and Sprays Begel House Inc.: **2016**, 26(12) 10.1615/AtomizSpr.2016015626.
194. **Wu, S.; Xu, M.; Hung, D.L.S.; Pan, H.** *Effects of nozzle configuration on internal flow and primary jet breakup of flash boiling fuel sprays*. International Journal of Heat and Mass Transfer **2017**, 110, 730–738 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.03.073.
195. **Gemci, T.; Yakut, K.; Chigier, N.; Ho, T.C.** *Experimental study of flash atomization of binary hydrocarbon liquids*. International Journal of Multiphase Flow **2004**, 30(4), 395–417 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2003.12.003.
196. **Quan, X.; Chen, G.; Cheng, P.** *A thermodynamic analysis for heterogeneous boiling nucleation on a superheated wall*. International Journal of Heat and Mass Transfer **2011**, 54(21–22), 4762–4769 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.05.026.
197. **Sher, E.; Bar-Kohany, T.; Rashkovan, A.** *Flash-boiling atomization*. Progress in Energy and Combustion Science **2008**, 34(4), 417–439 10.1016/j.pecs.2007.05.001.
198. **Miyatake, O.; Tanaka, I.; Lior, N.** *A simple universal equation for bubble growth in pure liquids and binary solutions with a nonvolatile solute*. International Journal of Heat and Mass Transfer **1997**, 40(7), 1577–1584 10.1016/S0017-9310(96)00224-4.
199. **Gärtner, J.W.; Kronenburg, A.** *A novel ELSA model for flash evaporation*. International Journal of Multiphase Flow **2024**, 174, 104784 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2024.104784.
200. **O'Rourke, P.J.; Amsden, A.A.** *The Tab Method for Numerical Calculation of Spray Droplet Breakup*; **1987**, 872089 10.4271/872089.
201. **Fung, M.C.; Inthavong, K.; Yang, W.; Tu, J.** *CFD Modeling of Spray Atomization for a Nasal Spray Device*. Aerosol Science and Technology **2012**, 46(11), 1219–1226 10.1080/02786826.2012.704098.
202. **Loureiro, D.D.; Kronenburg, A.; Reutzsch, J.; et al.** *Droplet size distributions in cryogenic flash atomization*. International Journal of Multiphase Flow **2021**, 142, 103705 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2021.103705.
203. **Pessina, F.** *Toward particle size reduction by spray flash evaporation : the case of organic energetic crystals and cocrystals*. [phdthesis] Université de Strasbourg: **2016**.
204. **SCHWARTZ, Cédric** *Stabilisation de la nitroglycérine sous forme de composés d'inclusion micronisables par procédé d'évaporation-flash de spray (SFE) ou par imprégnation dans une matrice élastomère* **2023**.
205. **Hübner, J.; Coty, J.-B.; Busby, Y.; Spitzer, D.** *Formation Mechanism of Sub-Micron Pharmaceutical Composite Particles Derived from Far- and Near Field Raman Microscopy*. n.d.
206. **Pessina, F.; Schnell, F.; Spitzer, D.** *Tunable continuous production of RDX from microns to nanoscale using polymeric additives*. Chemical Engineering Journal **2016**, 291, 12–19 10.1016/j.cej.2016.01.083.
207. **Hübner, J.** *Structure investigations of energetic and pharmaceutical nanoscale composites via AFM-TERS and SERS* n.d.

REFERENCES

208. **Risse, B.; Spitzer, D.; Hassler, D.; et al.** Continuous formation of submicron energetic particles by the flash-evaporation technique. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *203*, 158–165 10.1016/j.cej.2012.07.032.
209. **Bu, R.; Li, H.; Zhang, C.** Polymorphic Transition in Traditional Energetic Materials: Influencing Factors and Effects on Structure, Property, and Performance. *Crystal Growth & Design* **2020**, *20*(5), 3561–3576 10.1021/acs.cgd.0c00233.
210. **Kazandjian, L.; Danel, J.** A Discussion of the Kamlet-Jacobs Formula for the Detonation Pressure. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2006**, *31*(1), 20–24 10.1002/prep.200600002.
211. **Pospíšil, M.; Vávra, P.; Concha, M.C.; et al.** Sensitivity and the available free space per molecule in the unit cell. *Journal of Molecular Modeling* **2011**, *17*(10), 2569–2574 10.1007/s00894-010-0953-8.
212. **Settles, G.S.** *Schlieren and Shadowgraph Techniques*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2001**, 10.1007/978-3-642-56640-0.
213. **Chovau, S.; Bruggen, B.V. der; Luis, P.** Application of the mass-based UNIQUAC model to membrane systems: A critical revision. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *48*, 260–266.
214. **Muzenda, E.** From UNIQUAC to modified UNIFAC Dortmund: a discussion; In 3rd International Conference on Medical Sciences and Chemical Engineering; Bangkok, **2013**.
215. **Xu, X.; Xu, S.; Jin, L.; Song, E.** Characteristic analysis of Otsu threshold and its applications. *Pattern Recognition Letters* **2011**, *32*(7), 956–961 10.1016/j.patrec.2011.01.021.
216. **Sankur, B.** Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation. *Journal of Electronic Imaging* **2004**, *13*(1), 146 10.1117/1.1631315.
217. **Guo, H.; Wang, B.; Li, Y.; et al.** Characterizing external flashing jet from single-hole GDI injector. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2018**, *121*, 924–932 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.042.
218. **Langrish, T. a. G.; Fletcher, D.F.** Prospects for the Modelling and Design of Spray Dryers in the 21st Century. *Drying Technology Taylor & Francis*: **2003**, *21*(2), 197–215 10.1081/DRT-120017743.
219. **Oakley, D.E.** Spray Dryer Modeling in Theory and Practice. *Drying Technology* **2004**, *22*(6), 1371–1402 10.1081/DRT-120038734.
220. **Wang, J.; Zhou, Z.; Chen, B.; et al.** Flow visualization of the transient effect of the internal two-phase flow on the external iso-pentane flashing spray under different injection pressure. *Fuel* **2023**, *333*, 126151 10.1016/j.fuel.2022.126151.
221. **Chang, M.; Lee, Z.; Park, S.; Park, S.** Characteristics of flash boiling and its effects on spray behavior in gasoline direct injection injectors: A review. *Fuel* **2020**, *271*, 117600 10.1016/j.fuel.2020.117600.
222. **Łapka, P.; Seredyński, M.; Grzebielec, A.; Szelągowski, A.** Numerical investigation of nozzle shape effect on the flash boiling phenomenon. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications Taylor & Francis*: **2023**, *0*(0), 1–23 10.1080/10407782.2023.2256025.

223. **Zhang, Z.; Li, Y.; Ma, X.; et al.** Characteristics of trans-critical propane spray discharged from multi-hole GDI injector. *Experimental Thermal and Fluid Science* **2018**, *99*, 446–457 10.1016/j.expthermflusci.2018.07.025.
224. **Qiu, T.; Song, X.; Lei, Y.; et al.** Effect of back pressure on nozzle inner flow in fuel injector. *Fuel* **2016**, *173*, 79–89 10.1016/j.fuel.2016.01.044.
225. **Angelo, E.; Simões-Moreira, J.R.** Numerical Solution of Highly Expanded Flashing Liquid Jets. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* **2007**, *21*(2), 379–391 10.2514/1.23972.
226. **Li, X.; Wang, S.; Yang, S.; et al.** A review on the recent advances of flash boiling atomization and combustion applications. *Progress in Energy and Combustion Science Elsevier*: **2024**, *100*, 101119.
227. **Atac, O.F.; Moon, S.; Jeon, J.** Unraveling the initial flash boiling spray formation at the same superheated index achieved by altering ambient pressure and fuel temperature independently. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2021**, *169*, 120897 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120897.
228. **Atac, O.F.; Moon, S.; Jeon, J.** Unraveling the initial flash boiling spray formation at the same superheated index achieved by altering ambient pressure and fuel temperature independently. *International Journal of Heat and Mass Transfer Elsevier*: **2021**, *169*, 120897.
229. **Lin, X.-W.; Zhu, D.-Q.; Zhou, Z.-F.; et al.** Categorization of iso-pentane flashing spray based on morphology, thermodynamical and mechanical effects. *International Journal of Multiphase Flow Elsevier*: **2024**, *170*, 104657.
230. **Cleary, V.; Bowen, P.; Witlox, H.** Flashing liquid jets and two-phase droplet dispersion: I. Experiments for derivation of droplet atomisation correlations. *Journal of hazardous materials Elsevier*: **2007**, *142*(3), 786–796.
231. **Kowalcuk, P.B.; Drzymala, J.** Physical meaning of the Sauter mean diameter of spherical particulate matter. *Particulate Science and Technology Taylor & Francis*: **2016**, *34*(6), 645–647.
232. **Stephenson, R.M.** *Handbook of the thermodynamics of organic compounds*; Springer Science & Business Media: **2012**.
233. **Li, Y.; Guo, H.; Zhou, Z.; et al.** Spray morphology transformation of propane, n-hexane and iso-octane under flash-boiling conditions. *Fuel Elsevier*: **2019**, *236*, 677–685.
234. **Zhu, X.; Pan, X.; Tang, H.; et al.** Breakup regime of flashing jet under thermal nonequilibrium and mechanical forces and its relationship with jet characteristics during depressurized releases of superheated liquid. *Process Safety and Environmental Protection* **2023**, *170*, 757–770.
235. **Pelé, R.; Mounaïm-Rousselle, C.; Bréquigny, P.; et al.** First study on ammonia spray characteristics with a current GDI engine injector. *Fuels MDPI*: **2021**, *2*(3), 253–271.
236. **Desclaux, A.; Pelé, R.; Hespel, C.; Mounaïm-Rousselle, C.** Liquid Ammonia injection on single hole injector: effect of initial conditions on flash boiling process; In 32nd European conference on liquid atomization and spray system, ILASS Europe 2023; Napoli, **2023**.

REFERENCES

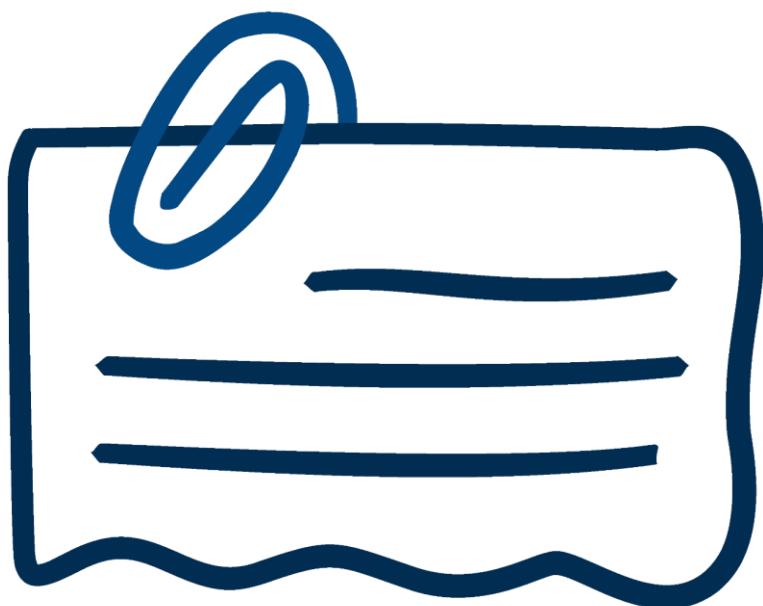
237. Mondal, D.; Datta, A.; Sarkar, A. *Prediction of drop size distribution in a spray from a pressure swirl atomizer using maximum entropy formalism*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science SAGE Publications Sage UK: London, England: **2003**, 217(7), 831–838.
238. Kay, P.J.; Bowen, P.J.; Witlox, H.W.M. *Sub-cooled and flashing liquid jets and droplet dispersion II. Scaled experiments and derivation of droplet size correlations*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries **2010**, 23(6), 849–856.
239. González-Tello, P.; Camacho, F.; Vicaria, J.M.; González, P.A. *A modified Nukiyama-Tanasawa distribution function and a Rosin–Rammler model for the particle-size-distribution analysis*. Powder Technology **2008**, 186(3), 278–281.
240. Vesilind, P.A. *The Rosin-Rammler particle size distribution*. Resource Recovery and Conservation **1980**, 5(3), 275–277.
241. Wang, X.; Lefebvre, A. *Influence of ambient air pressure on pressure-swirl atomization*; In Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air; American Society of Mechanical Engineers: **1987**, V003T06A003.
242. Perez, M.; Dumont, M.; Acevedo-Reyes, D. *Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation*. Acta materialia Elsevier: **2008**, 56(9), 2119–2132.
243. Guo, H.; Li, Y.; Lu, X.; et al. *Radial expansion of flash boiling jet and its relationship with spray collapse in gasoline direct injection engine*. Applied Thermal Engineering Elsevier: **2019**, 146, 515–525.
244. Miyatake, O.; Tanaka, I.; Lior, N. *A simple universal equation for bubble growth in pure liquids and binary solutions with a nonvolatile solute*. International journal of heat and mass transfer Elsevier: **1997**, 40(7), 1577–1584.
245. Avni, O.; Bar-Kohany, T.; Sher, E. *Flash boiling atomization triggered and driven by intensive radiation*. Thermal Science and Engineering Progress **2022**, 32, 101334 10.1016/j.tsep.2022.101334.
246. Wang, S.; Yao, B.; Qiu, S.; et al. *Investigation on flash boiling phase change characteristics of two-dimensional slit nozzles using backlit light attenuation with multi-component fuels*. Fuel Elsevier: **2024**, 357, 129835.
247. Li, T.; Dong, X.; Hung, D.L.; et al. *Analysis of evaporation characteristics and heat transfer for flash-boiling sprays*. International Journal of Heat and Mass Transfer Elsevier: **2018**, 127, 244–254.
248. Saha, A.; Deshmukh, A.Y.; Grenga, T.; Pitsch, H. *Physics-based reduced-order modeling of flash-boiling sprays in the context of internal combustion engines*. International Journal of Multiphase Flow Elsevier: **2024**, 171, 104673.
249. Wang, J.; Zhou, Z.; Chen, B.; et al. *Flow visualization of the transient effect of the internal two-phase flow on the external iso-pentane flashing spray under different injection pressure*. Fuel Elsevier: **2023**, 333, 126151.
250. Chen, J.; Sarma, B.; Evans, J.M.B.; Myerson, A.S. *Pharmaceutical Crystallization*. Crystal Growth & Design **2011**, 11(4), 887–895 10.1021/cg101556s.

251. **Mullin, J.W.** *Crystallization*; Elsevier: **2001**.
252. **Ovadnevaite, J.; Zuend, A.; Laaksonen, A.; et al.** *Surface tension prevails over solute effect in organic-influenced cloud droplet activation*. Nature Nature Publishing Group: **2017**, 546(7660), 637–641 10.1038/nature22806.
253. **Phipps, P.R.; Pharm, B.; Gonda, I.** *Droplets Produced by Medical Nebulizers: Some Factors Affecting Their Size and Solute Concentration*. Chest **1990**, 97(6), 1327–1332 10.1378/chest.97.6.1327.
254. **Nations Unies UN Manual of Tests and Criteria Rev.8** (2023; Genève, **2023**).
255. **Li, Z.; Gan, W.; He, X.; et al.** *Effect of particle size, transparency and light intensity on the color of powder*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science **2020**, 545(1), 012027 10.1088/1755-1315/545/1/012027.
256. **Elias, M.** *Relationship between the size distribution of mineral pigments and color saturation*. Applied Optics **2011**, 50(16), 2464 10.1364/AO.50.002464.
257. **Gallagher, H.G.; Sherwood, J.N.** *The Growth and Perfection of Single Crystals of Trinitrotoluene (TNT)*. MRS Proceedings **1992**, 296, 215 10.1557/PROC-296-215.
258. **Figueroa-Navedo, A.M.; Ruiz-Caballero, J.L.; Pacheco-Londoño, L.C.; Hernández-Rivera, S.P.** *Characterization of α - and β -RDX Polymorphs in Crystalline Deposits on Stainless Steel Substrates*. Crystal Growth & Design American Chemical Society: **2016**, 16(7), 3631–3638 10.1021/acs.cgd.6b00078.
259. **Karpowicz, R.J.; Sergio, S.T.; Brill, T.B.** *β -Polymorph of hexahydro-1,3,5-trinitro-s-triazine. A Fourier transform infrared spectroscopy study of an energetic material*. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development **1983**, 22(2), 363–365 10.1021/i300010a038.
260. **Dreger, Z.A.; Gupta, Y.M.** *Phase Diagram of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine Crystals at High Pressures and Temperatures*. The Journal of Physical Chemistry A **2010**, 114(31), 8099–8105 10.1021/jp105226s.
261. **Lahav, M.; Leiserowitz, L.** *The effect of solvent on crystal growth and morphology*. Chemical Engineering Science **2001**, 56(7), 2245–2253 10.1016/S0009-2509(00)00459-0.
262. **Kleiza, V.; Bekešienė, S.** *Theoretical Investigation of Electronic Structure and Vibrational Spectra of Conformers of Trinitrotoluene and Trinitrophenol*. Acta Physica Polonica A **2011**, 119(2), 189–192 10.12693/APhysPolA.119.189.
263. **Infante-Castillo, R.; Pacheco-Londoño, L.; Hernández-Rivera, S.P.** *Vibrational spectra and structure of RDX and its ^{13}C - and ^{15}N -labeled derivatives: A theoretical and experimental study*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **2010**, 76(2), 137–141 10.1016/j.saa.2010.02.051.
264. **Manrique-Bastidas, C.A.; Mina, N.; Castro, M.E.; Hernandez-Rivera, S.P.** *Raman microspectroscopy and FTIR crystallization studies of 2,4,6-TNT in soil*; R.S. Harmon, J.T. Broach, J.H. Holloway, Jr., Eds.; Orlando, Florida, USA, **2005**, 1358 10.1111/12.604469.

REFERENCES

265. **Mina, N.; Cotte, I.; Colon, Y.; et al.** *Chemical spectroscopic signature for RDX-soil interactions*; R.S. Harmon, J.H. Holloway, Jr., J.T. Broach, Eds.; Orlando, FL, **2003**, 1363 10.11117/12.487334.
266. **Hernández-Rivera, S.P.; Castillo-Chará, J.** *Ab initio, DFT calculation and vibrational analysis of 2,4,6-trinitrotoluene*. *Vibrational Spectroscopy* **2010**, 53(2), 248–259 10.1016/j.vibspec.2010.04.002.
267. **Kim, J.-W.; Shin, M.-S.; Kim, J.-K.; et al.** *Evaporation Crystallization of RDX by Ultrasonic Spray*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50(21), 12186–12193 10.1021/ie201314r.
268. **Hou, C.; Zhang, X.; Jia, X.; et al.** *Preparation and molecular dynamics simulation of spherical β-HMX by spray drying technology*. *Journal of Energetic Materials* **2021**, 39(4), 418–431 10.1080/07370652.2020.1811426.
269. **Radacsi, N.; Stankiewicz, A.I.; Creyghton, Y.L.M.; et al.** *Electrospray Crystallization for High-Quality Submicron-Sized Crystals*. *Chemical Engineering & Technology* **2011**, 34(4), 624–630 10.1002/ceat.201000538.
270. **Lowell, S.; Shields, J.E.** *Powder Surface Area and Porosity*; Springer Science & Business Media: **2013**.
271. **Pang, W.; Deng, C.; Li, H.; et al.** *Effect of Nano-Sized Energetic Materials (nEMs) on the Performance of Solid Propellants: A Review*. Nanomaterials Multidisciplinary Digital Publishing Institute: **2022**, 12(1), 133 10.3390/nano12010133.
272. **González, A.L.; Noguez, C.; Beránek, J.; Barnard, A.S.** *Size, Shape, Stability, and Color of Plasmonic Silver Nanoparticles*. *The Journal of Physical Chemistry C American Chemical Society*: **2014**, 118(17), 9128–9136 10.1021/jp5018168.
273. **Greene, B.; Kaplan, D.L.; Kaplan, A.M.** *Degradation of Pink Water Compounds in Soil - TNT, RDX, HMX*. **1985**.
274. **Matsunaga, T.** *Formation of RDX nanoparticles by rapid expansion of supercritical solution : in situ characterization by laser scattering*. *Dissertations* **2007**.
275. **Saw, E.W.** *Studies of spatial clustering of inertial particles in turbulence*. **2008**.
276. **Brisset, F.; Ruste, J.** *Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*. **2024**.
277. **Jouffrey, B.; Portier, R.A.** *Diffraction dans les métaux et alliages : conditions de diffraction. Étude et propriétés des métaux* **2007**, 10.51257/a-v1-m4126.
278. **Dalibart, M.; Servant, L.** *Spectroscopie dans l'infrarouge*. **2000**.

Annexe



A. Ombroscopie

Ombroscopie

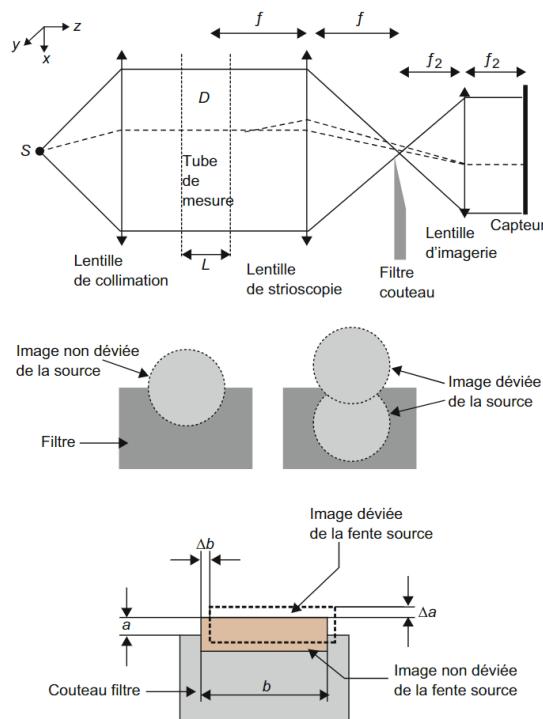
L'ombroscopie, également appelée shadowgraphy, est une méthode d'observation fondée sur la déviation des faisceaux lumineux par une région test d'un milieu. Cette technique met en évidence la dérivée seconde de l'indice de réfraction, liée à des variations de densité du fluide, et repose sur la perturbation des rayons lumineux qui traversent la région d'intérêt. Lorsque des inhomogénéités de densité sont présentes, elles dévient les rayons lumineux, créant des variations de contraste sur l'image enregistrée.

Strioscopie (Schlieren)

La strioscopie, ou Schlieren, est une méthode développée par Foucault et Toepler qui permet de visualiser la dérivée première de l'indice de réfraction, offrant une sensibilité accrue par rapport à l'ombroscopie. Cette technique utilise un filtre en forme de couteau qui bloque partiellement les rayons lumineux déviés par les variations de densité du milieu. Ainsi, les zones à densité variable apparaissent plus claires ou plus sombres sur l'image en fonction du signe du gradient de densité. La sensibilité de la strioscopie, notée S , est donnée par :

$$S = \frac{f}{a} \quad (\text{eq 34})$$

où f est la distance focale de la lentille et a l'étendue réduite de la source lumineuse.



Annexe 1 - Schéma théorique du dispositif Schlieren

B. PDPA

Le Particle Phase Doppler Analysis (PDA) est une technique de mesure optique avancée utilisée pour analyser les flux particulaires avec une grande précision. En mesurant des particules individuelles lorsqu'elles traversent un volume de mesure défini, le PDPA fournit des informations détaillées sur la taille des particules, leur vitesse, leur concentration et leurs interactions au sein du flux. Cette technique est largement appliquée dans des domaines tels que la mécanique des fluides, la recherche sur la combustion et le diagnostic des pulvérisations.

Principes de Mesure

Le PDPA repose sur le principe de l'interférométrie de diffusion de la lumière, éliminant ainsi le besoin de calibration. L'installation de mesure typique comprend deux faisceaux laser focalisés se croisant au point de mesure. Lorsque les particules traversent ce volume, elles diffusent la lumière de chaque faisceau laser, créant un motif d'interférence. Cette lumière diffusée est collectée par des détecteurs positionnés à des angles de diffusion spécifiques pour assurer des mesures précises.

$$\delta f = \frac{\lambda \cdot D}{d} \quad (\text{eq 35})$$

- λ : Longueur d'onde du laser
- D : distance focale de l'émetteur
- d : distance entre les sources

$$U = \Delta f \cdot \delta f = \frac{\Delta f \cdot \lambda}{2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (\text{eq 36})$$

- Δf : Décalage en fréquence Doppler
- Θ : Angle entre les lasers

$$D = \frac{\lambda \Delta \phi}{2\pi \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (\text{eq 37})$$

- λ : Longueur d'onde de la lumière laser
- $\Delta \phi$: Déphasage entre les détecteurs
- n : Indice de réfraction de la particule
- Θ : Angle de diffusion

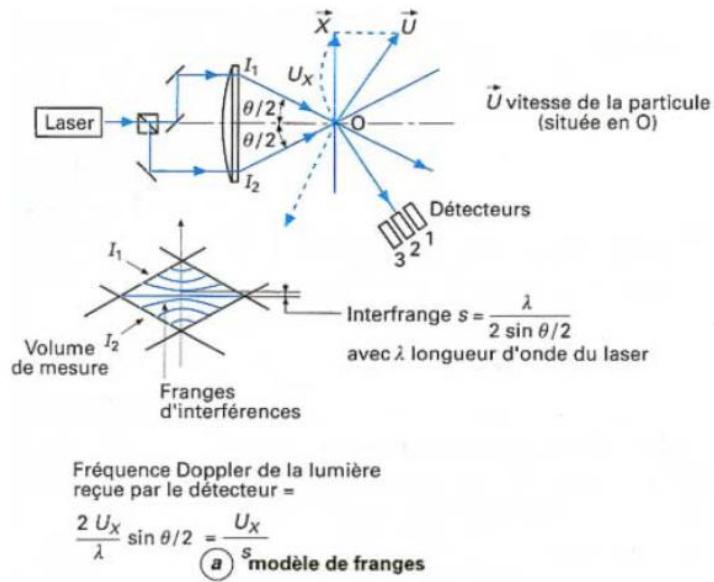
$$d = \frac{\lambda}{\pi} \cdot \Delta \phi \quad (\text{eq 38})$$

Le PDPA offre plusieurs avantages, notamment des mesures non intrusives, une haute résolution temporelle et spatiale, et la capacité de mesurer simultanément plusieurs propriétés des particules. Cela fait du PDPA un outil inestimable pour étudier les dynamiques de flux complexes, optimiser les processus industriels de pulvérisation et avancer la recherche en

ANNEXE

science des aérosols. En s'appuyant sur les principes de diffusion de la lumière et de décalage Doppler, le PDPA mesure avec précision la taille et la vitesse des particules, fournissant des données essentielles pour diverses applications scientifiques et industrielles. Comprendre les équations fondamentales et la configuration opérationnelle du PDA est crucial pour utiliser efficacement cette technologie en recherche et développement.

- d : diamètre de la gouttelette
- $\Delta\phi$: différence de phase mesurée entre les deux signaux Doppler

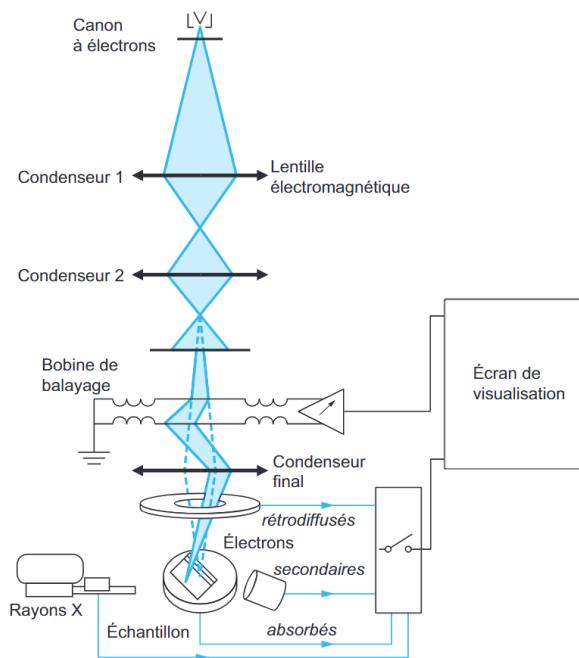


Annexe 2 — Principe de fonctionnement du PDPA [275]

C. Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) surmonte les limitations des microscopes optiques conventionnels, notamment leur résolution spatiale latérale limitée à environ $0,2\text{ }\mu\text{m}$ et une profondeur de champ restreinte à $1\text{ }\mu\text{m}$. En utilisant un faisceau d'électrons accélérés ayant une longueur d'onde inférieure au nanomètre, le MEB atteint une résolution latérale de 1 à 10 nm et un grossissement efficace pouvant dépasser $\times 100\,000$. Historiquement, le principe du MEB a été proposé par Van Ardenne et Knoll, avec les premières réalisations datant de 1938 en Allemagne et un modèle moderne commercialisé en 1965 aux États-Unis. Les avancées en optique électronique, électronique et techniques de détection ont considérablement amélioré ses performances.

Le MEB permet d'observer la surface d'échantillons massifs en relief, grâce à une profondeur de champ variable de plusieurs centaines de micromètres à quelques micromètres selon le grossissement. Il offre également divers contrastes issus des interactions électrons-matière, permettant des analyses chimiques, cristallographiques, magnétiques ou électriques complémentaires. Un MEB typique comprend un canon à électrons, des lentilles électroniques pour former un faisceau fin, un condenseur final pour focaliser le faisceau, un dispositif de déflection contrôlé par un générateur de balayage, une platine mobile à plusieurs axes, des détecteurs d'électrons secondaires et des systèmes de visualisation synchronisés. Des détecteurs additionnels, tels que ceux pour les électrons rétrodiffusés ou les rayons X, peuvent être intégrés pour enrichir les analyses selon les besoins spécifiques.



Annexe 3 Schéma de fonctionnement du MEB^[276]

D. Analyses thermiques : ATG et DSC

Les techniques d'analyse thermique, telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), sont utilisées pour étudier les propriétés des matériaux en fonction de la température. En couplant la DSC avec l'ATG (analyse thermogravimétrique), il est possible de caractériser simultanément les transitions thermiques d'un matériau, comme la fusion ou la cristallisation, ainsi que les variations de masse liées à des phénomènes tels que la décomposition ou l'oxydation.

L'ATG mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température sous une atmosphère contrôlée. Cette technique permet d'analyser les processus de dégradation thermique, les réactions d'oxydo-réduction et de déterminer la composition de mélanges complexes en identifiant la teneur en composés volatils, solvants ou eau, ainsi que les produits de décomposition du matériau. La DSC mesure la différence de chaleur absorbée ou libérée par un échantillon par rapport à une référence lorsque les deux sont soumis à des variations de température, ce qui permet d'identifier les transitions thermiques telles que les points de fusion, les transitions vitreuses, les transitions de phase cristalline et la cinétique des réactions chimiques.

a. Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) est une technique qui mesure les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, sous atmosphère contrôlée. En chauffant l'échantillon, on peut observer des pertes de masse dues à des processus comme la déshydratation, la décomposition ou l'oxydation. Ces variations sont enregistrées sous forme de thermogramme, permettant d'identifier les transformations thermiques de l'échantillon.

L'ATG est largement utilisée pour étudier la stabilité thermique, la composition et la pureté des matériaux, ainsi que pour analyser les processus de dégradation thermique dans divers domaines comme la chimie, les matériaux et la pharmacie.

b. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) est une technique qui mesure les flux de chaleur associés aux transitions thermiques d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un programme de température contrôlé. En comparant l'échantillon à une référence inerte, la DSC détecte les variations de chaleur absorbée ou libérée lors de transitions comme les changements de phase (fusion, cristallisation), la vitrification, ou les réactions chimiques.

$$\text{Fraction cristalline} = \frac{\Delta H_{\text{mesuré}}}{\Delta H_{\text{théorique}}} \quad (\text{eq 39})$$

Les résultats de la DSC sont présentés sous forme de courbes thermiques, révélant les températures de transition, les enthalpies associées et la stabilité thermique des matériaux. Cette méthode est essentielle pour caractériser les propriétés thermiques des polymères, cristaux, médicaments et autres matériaux, et elle est largement utilisée en recherche et développement, ainsi qu'en contrôle qualité.

E. DRX

La Diffraction de Rayons X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux. Elle repose sur l'interaction des rayons X avec le réseau atomique d'un cristal. Lorsque les rayons X incidentes rencontrent les plans atomiques d'un cristal, ils sont diffractés à des angles spécifiques. L'analyse des angles et des intensités des rayons diffractés permet de déterminer les distances interplanaires et la taille des cristaux.

Loi de Bragg

La loi de Bragg définit et quantifie le phénomène de diffraction, exprimée par l'équation :

$$2dsin\theta = n\lambda \quad (\text{eq 40})$$

Avec d la distance interréticulaire (nm), n un entier positif (ordre de diffraction) et θ l'angle de diffraction (rad). Les cristallites ont ensuite pu être calculées avec la formule :

Cette équation permet de calculer les distances entre les plans atomiques en mesurant les angles de diffraction.

Formule de Scherrer

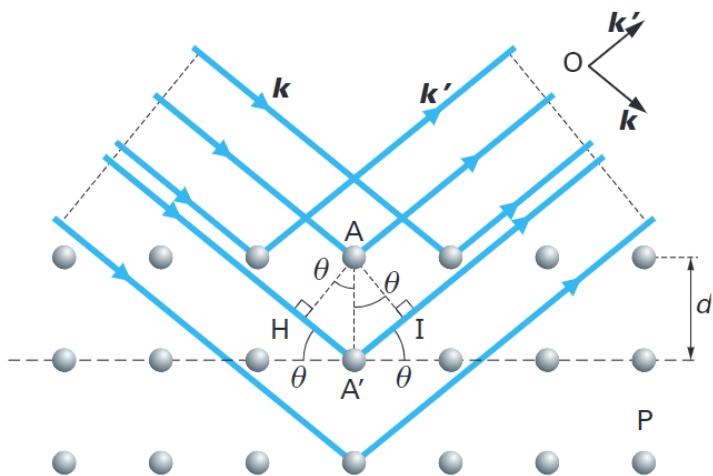
La formule de Scherrer est utilisée pour estimer la taille des cristallites (grains cristallins) à partir de la largeur des pics de diffraction :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{eq 41})$$

Avec D la taille moyenne des cristallites (nm), K un facteur de forme (généralement égal à 0,9) et β la largeur du pic à mi-hauteur (FWMH).

ANNEXE

La DRX est une méthode essentielle pour l'analyse structurale des matériaux cristallins. En utilisant la loi de Bragg pour déterminer les distances interplanaires et la formule de Scherrer pour estimer la taille des cristallites, la DRX fournit des informations cruciales sur la structure et les propriétés des matériaux.



Annexe 4 — Illustration de la loi de Bragg^[277]

F. Spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, pour *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) est une technique analytique utilisée pour identifier des composés chimiques en mesurant leur réponse à une source lumineuse dans la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle permet d'acquérir des spectres d'absorption, d'émission ou de diffusion infrarouge d'un échantillon, généralement entre 4000 et 400 cm⁻¹. La FTIR est utile pour caractériser la composition chimique des substances en déterminant leurs groupements fonctionnels.

Principe

La FTIR repose sur la mesure de l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules de l'échantillon. Lorsqu'un échantillon solide, liquide ou gazeux est soumis à une source de lumière infrarouge, les liaisons chimiques absorbent des longueurs d'onde caractéristiques. Les fréquences balayées par l'appareil permettent d'enregistrer les intensités d'absorption à chaque longueur d'onde.

La spectroscopie par transformée de Fourier consiste à appliquer un traitement mathématique à l'interférogramme pour obtenir un spectre dans le domaine des fréquences. La transformation de Fourier convertit les données brutes en un spectre représentant l'absorbance ou la transmission en fonction de la longueur d'onde. Cette approche permet d'obtenir des résultats précis, reproductibles et sensibles en peu de temps.

La technique ATR (Attenuated Total Reflectance, ou réflexion totale atténuee) est souvent couplée à la FTIR pour faciliter l'analyse d'échantillons solides ou visqueux sans préparation préalable. Elle fonctionne en mesurant l'onde évanescante produite lors de la réflexion de la lumière infrarouge à la surface de l'échantillon, permettant des analyses rapides avec une bonne résolution.

Vibrations des molécules

Les molécules peuvent effectuer divers types de mouvements vibratoires : étirements symétriques et asymétriques, cisaillements, bascules, agitations et torsions. Ces mouvements ne sont possibles qu'à certains niveaux d'énergie, appelés niveaux d'énergie discrets. La fréquence de chaque vibration est liée à la masse des atomes et à la force des liaisons entre eux.

Lorsque l'énergie d'une onde infrarouge correspond à l'énergie nécessaire pour exciter une vibration moléculaire, cette onde est absorbée. Cette relation entre l'énergie (E) et la fréquence (v) est définie par , où est la constante de Planck. Ainsi, en analysant les fréquences absorbées, il est possible d'identifier les types de liaisons présents et de déduire la structure chimique du composé.

En somme, la spectroscopie infrarouge est essentielle pour caractériser les matériaux et étudier les interactions moléculaires, aussi bien dans la recherche fondamentale que dans des

ANNEXE

applications industrielles variées, comme la chimie, les sciences des matériaux et la pharmacologie.

Modes d'élongation

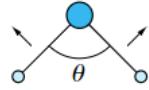


Symétrique
($\bar{\nu} = 2\,853\text{ cm}^{-1}$)

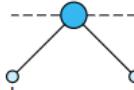


Asymétrique
($\bar{\nu} = 2\,926\text{ cm}^{-1}$)

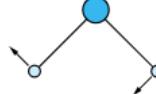
Modes de déformation



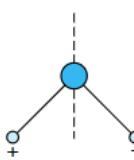
Cisaillement
($\bar{\nu} = 1\,467\text{ cm}^{-1}$)



Balancement
($\bar{\nu} \approx 1\,300\text{ cm}^{-1}$)



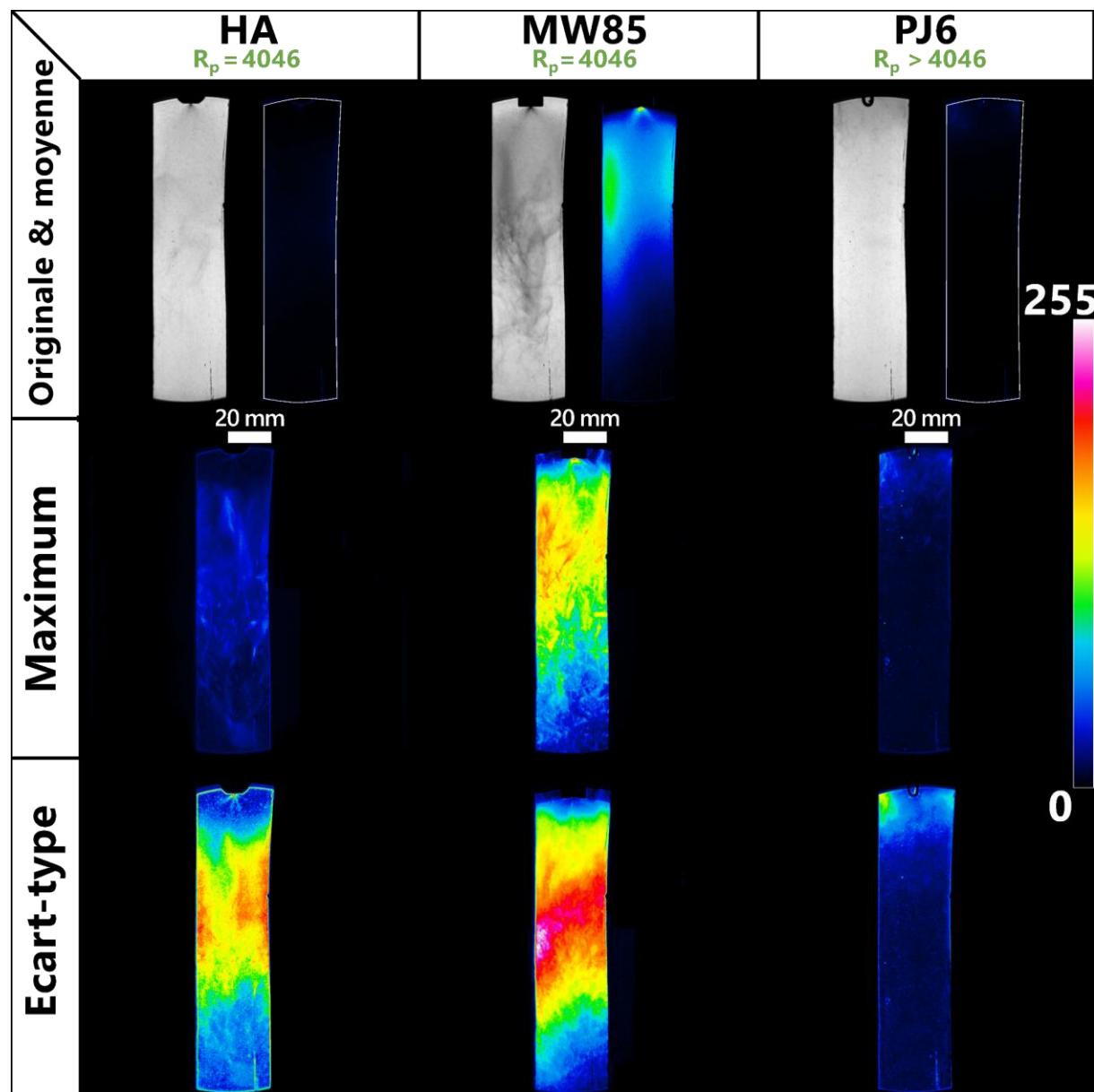
Rotation pure
($\bar{\nu} = 720\text{ cm}^{-1}$)



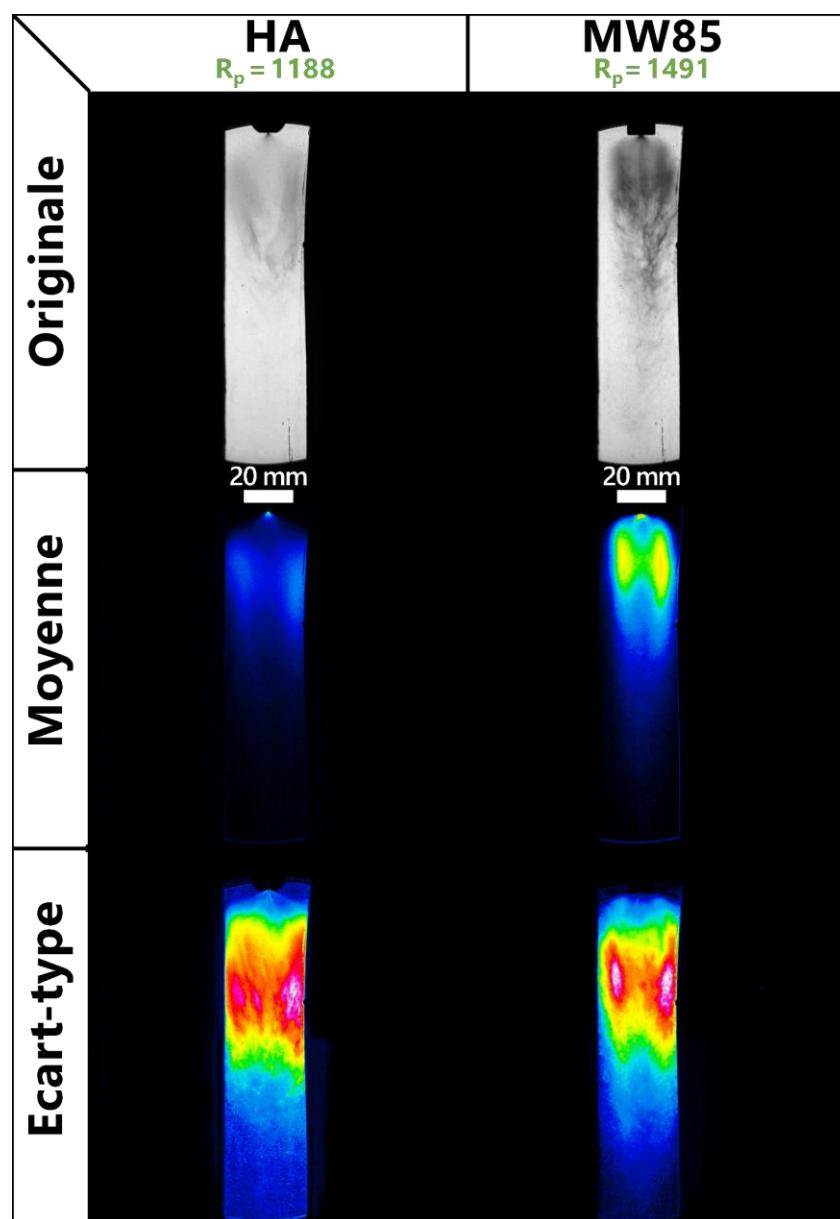
Torsion
($\bar{\nu} = 1\,250\text{ cm}^{-1}$)

Annexe 5 — Modes de vibrations d'une molécule CH_2 [278]

G. Résultats d'ombroscopie

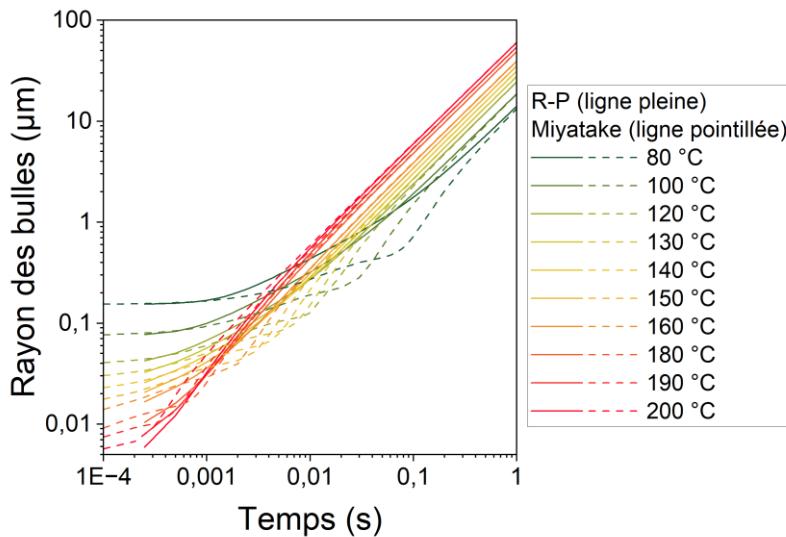


Annexe 6 — Images originales, moyennes, maximum et écarts-types du spray généré par les buses HA, MW85 et PJ 6, et obtenues par ombroscopie. $T_{inj} = 200^\circ\text{C}$. Lentille 1500 mm et une pompe $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées

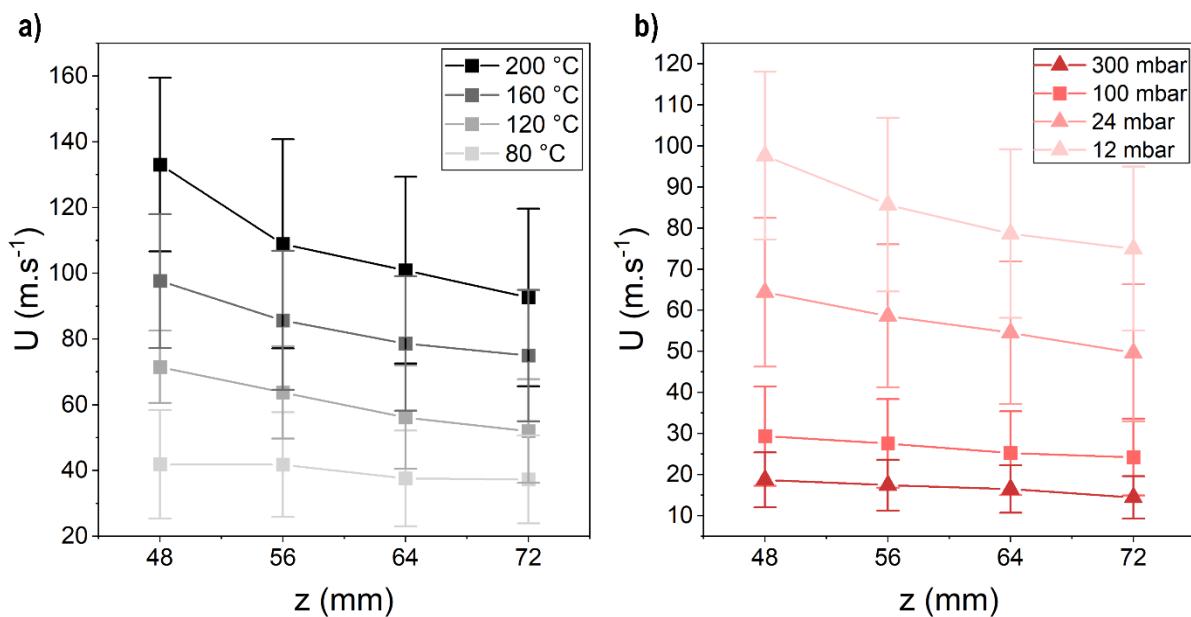


Annexe 7—Images originales, moyennes et écarts-types du spray généré par les buses HA et MW85, et obtenues par ombroscopie . Une lentille 1 500 mm et une pompe $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ sont utilisées

H. Résultats PDPA

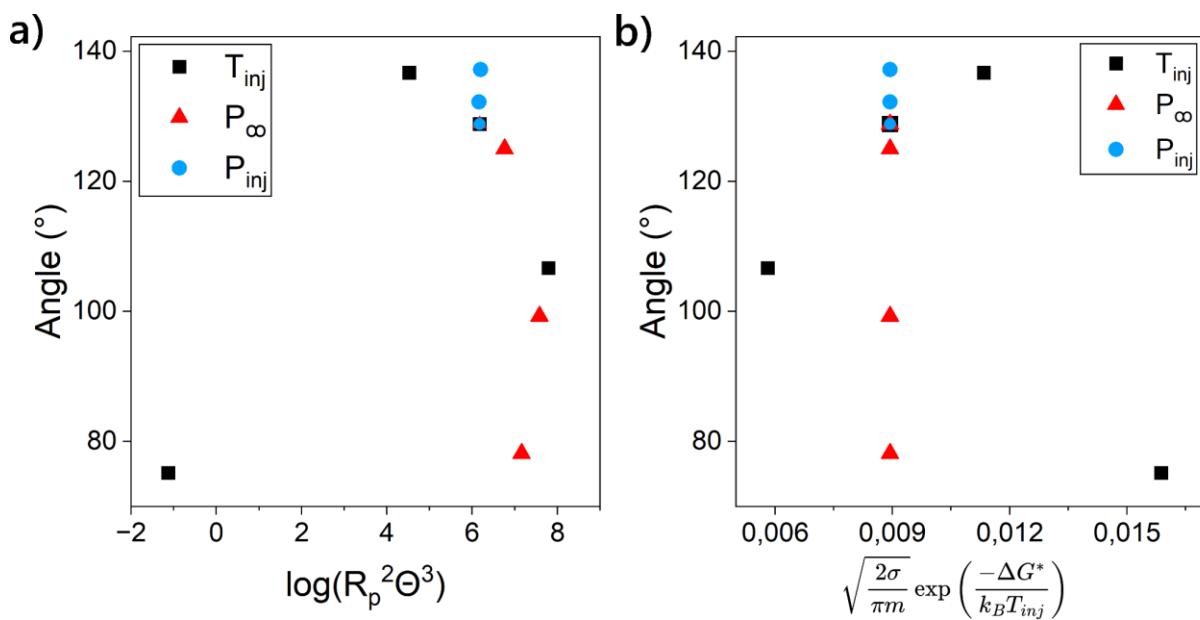


Annexe 8 — Comparaison des modèles de Rayleigh-Plesset et Miyatake pour différentes T_{inj} et à $P_\infty = 12 \text{ mbar}$

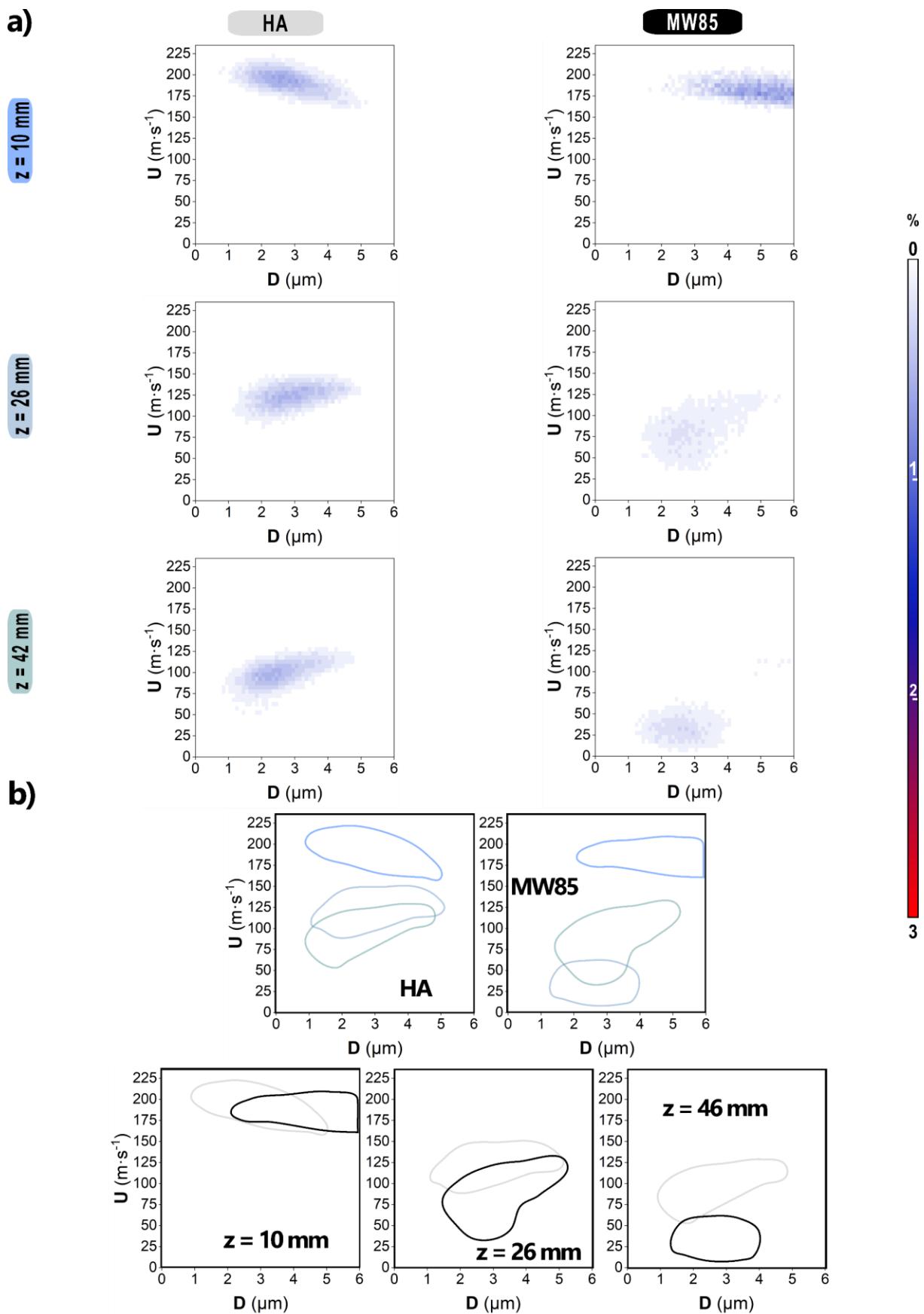


Annexe 9 — Évolution de U en fonction de la position en z pour différentes a) températures et b) P_∞

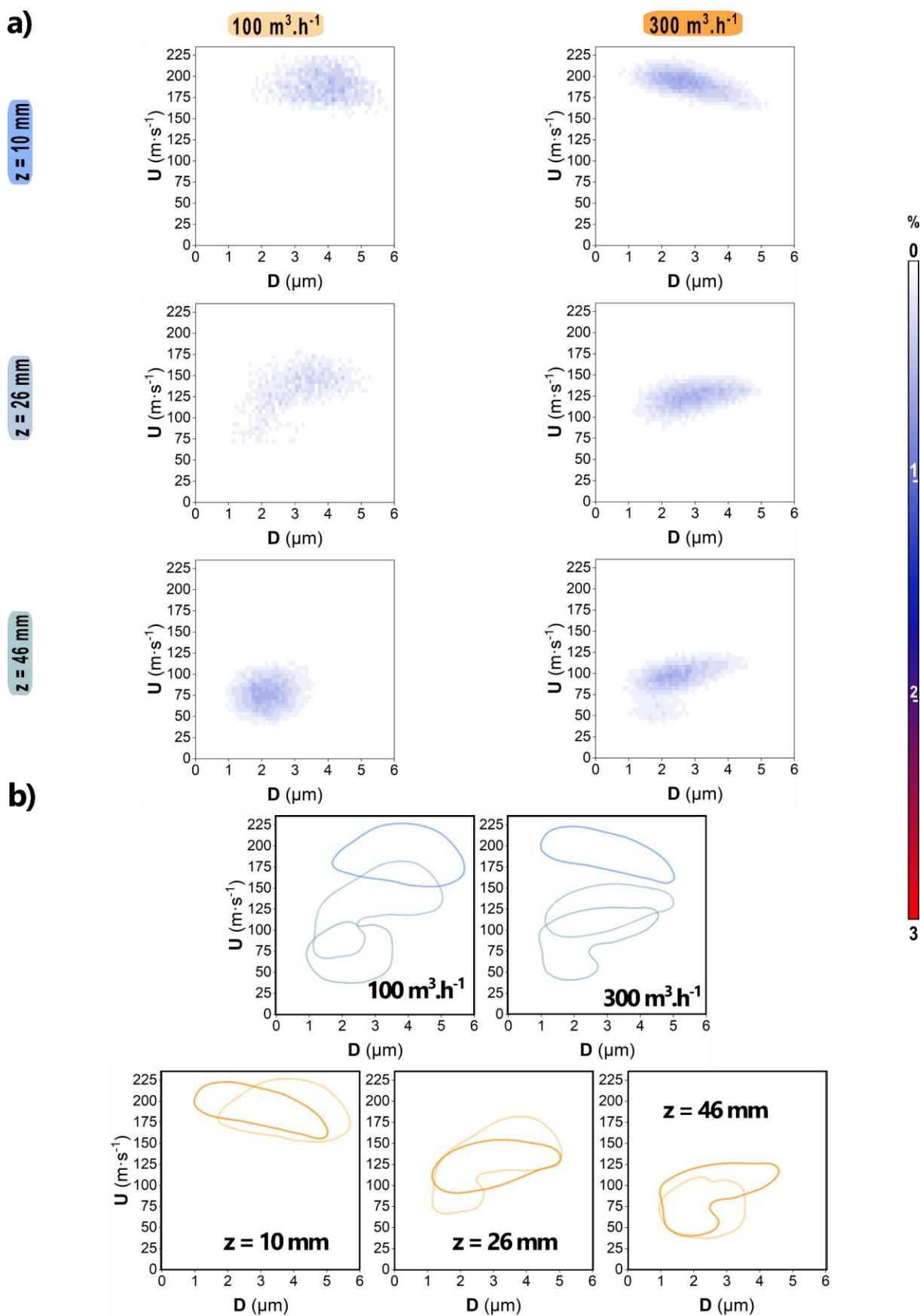
ANNEXE



Annexe 10 — a) L'angle du spray mesuré par ombroscopie en fonction du groupe adimensionnel $R_p 2\Theta 3$ a pour différentes T_{inj} ($P_\infty = 12$ mbar) ou différentes P_∞ ($T_{inj} = 160$ °C)

Annexe 11 - PDPA - Distribution U vs D Buses

ANNEXE



Annexe 12 — PDPA - Distribution U vs D Pompes

I. Couleurs RVB

Tableau annexe 1 — Récapitulatif des valeurs colorimétriques mesurées sur les photos d'échantillons d'hexolite de l'effet de la température d'injection

	130 °C	140 °C	150 °C	160 °C	180 °C	200 °C
Valeur rouge	250	249	250	254	252	235
Valeur vert	248	247	246	246	229	179
Valeur bleu	244	243	241	243	217	151

Tableau annexe 2 — Récapitulatif des valeurs colorimétriques mesurées sur les photos d'échantillon d'hexolite de l'effet de la pression d'injection

	20 bar	30 bar	40 bar	60 bar
Valeur rouge	254	253	254	254
Valeur vert	246	248	246	248
Valeur bleu	242	244	243	245

Tableau annexe 3 — Récapitulatif des valeurs colorimétriques mesurées sur les photos d'échantillons d'hexolite de l'effet de la concentration massique

	Valeur rouge	Valeur vert	Valeur bleu
RDX 0,5 %_m	249	249	249
RDX 2 %_m	248	246	242
RDX 3 %_m	253	241	237
TNT 0,5 %_m	252	248	242
TNT 2 %_m	250	245	238
TNT 3 %_m	244	242	235
Hexolite 0,5 %_m	254	252	248
Hexolite 2 %_m	254	246	243
Hexolite 3 %_m	254	242	235

Tableau annexe 4 — Récapitulatif des valeurs colorimétriques mesurées sur les photos d'échantillons d'hexolite de l'effet du ratio de mélange RDX/TNT

	40/60	50/50	60/40
Valeur rouge	254	251	254
Valeur vert	251	239	246
Valeur bleu	247	232	243

ANNEXE

Tableau annexe 5 — Récapitulatif des valeurs colorimétriques mesurées sur les photos d'échantillons d'hexolite de l'effet de la buse d'atomisation

	Valeur rouge	Valeur vert	Valeur bleu
HA - Hexolite	249	246	241
MW85 - Hexolite	254	252	250

Tableau annexe 6 — Récapitulatif des valeurs colorimétriques mesurées sur les photos d'échantillons d'hexolite de l'effet du débit d'aspiration

	RDX 100 m ³ ·h ⁻¹	TNT 300 m ³ ·h ⁻¹	TNT 100 m ³ ·h ⁻¹	TNT 300 m ³ ·h ⁻¹	Hexolite 100 m ³ ·h ⁻¹	Hexolite 300 m ³ ·h ⁻¹
Valeur rouge	248	252	250	253	254	249
Valeur vert	246	243	245	247	246	246
Valeur bleu	242	241	238	244	243	241



AGENCE
INNOVATION
DÉFENSE



Maxence VINCE

Analyses in situ et approche paramétrique du procédé Spray Flash Evaporation pour l'élaboration d'hexolites

Résumé

Les nanodiamants (NDs) font l'objet de recherches intenses dans les domaines biomédical, militaire et de la mécanique quantique. Pour produire ces NDs, le recours à la détonation d'un mélange RDX/TNT, aussi appelé hexolite, est souvent préféré. Cependant, pour produire des NDs aux propriétés physico-chimiques performantes, il est nécessaire d'avoir au préalable des particules fines d'hexolites, et des mélanges intimes et homogènes. Pour parvenir à cela, le laboratoire NS3E a développé le procédé de recristallisation par évaporation flash de spray (Spray Flash Evaporation, SFE).

Cependant, l'influence des différentes conditions opératoires du procédé sur les caractéristiques physico-chimiques des particules est encore mal comprise. Améliorer cette compréhension permettrait une plus grande maîtrise des propriétés des particules recristallisées. Cette thèse vise donc, à l'aide d'analyses in situ telles que l'ombroscopie et le PDPA (Phase Doppler Particle Analyzer), à apporter des réponses.

Les recherches se structurent en deux axes principaux. Le premier axe explore en profondeur les phénomènes physico-chimiques de l'évaporation flash d'un solvant (acétone) et l'impact du soluté (hexolite) sur le comportement du spray d'acétone. Le second axe porte quant à lui sur la caractérisation des particules d'hexolite, notamment en ce qui concerne leur sensibilité, leur taille et leur morphologie et les raisons qui ont conduit à de telles propriétés par rapport au comportement du spray.

Mots clés : Spray Flash Evaporation (SFE), hexolite, RDX, TNT, nanodiamonds, Analyse de Particules par Phase Doppler (PDPA), ombroscopie, submicrométrique

Abstract

Nanodiamonds (NDs) are the subject of extensive research in biomedical, military, and quantum mechanics applications. To produce these NDs, the detonation of a RDX/TNT mixture, commonly referred to as hexolite, is frequently employed. However, to achieve NDs with high-performing physicochemical properties, it is essential to begin with finely divided hexolite particles and to ensure that the mixture is both intimate and homogeneous. In pursuit of this goal, the NS3E laboratory has developed a recrystallization process based on Spray Flash Evaporation (SFE).

Despite this advancement, the influence of various operating conditions on the physicochemical characteristics of the resulting particles remains poorly understood. Gaining a deeper understanding of these influences would enable more precise control over the properties of the recrystallized particles. This thesis therefore aims to address these issues by employing in situ analytical techniques, such as shadowgraphy and Phase Doppler Particle Analysis (PDPA).

The research is organized around two principal axes. The first focuses on an in-depth investigation of the physicochemical phenomena underlying the flash evaporation of a solvent (acetone) and examines how the presence of a solute (hexolite) affects the behavior of the acetone spray. The second axis centers on characterizing the resulting hexolite particles—specifically their sensitivity, size, and morphology—and elucidating the underlying reasons for these properties considering the spray's behavior.

Keywords : Spray Flash Evaporation (SFE), hexolite, RDX, TNT, nanodiamonds, Phase Doppler Particle Analysis (PDPA), ombroscopy, submicrometric