N° d'ordre : 466 GP

THESE

présentée par

Jean-Philippe GUILLEMIN

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Génie des Procédés

Rhéologie de suspensions concentrées de matériaux énergétiques recyclables – Modélisation du temps de coulée

Soutenue à Saint-Étienne, le 25 janvier 2008

Membres du jury

Président :	M. COURNIL	Professeur ENSMSE
Rapporteurs :	J. DODDS	Professeur EMAC
	B. BISCANS	Directeur de Recherche ENSIACET
Directeur de thèse	G. THOMAS	Directeur de Recherche ENSMSE
Codirecteur de thèse	L. BRUNET	Directeur CNRI
	O. BONNEFOY	Maître-assistant ENSMSE
Invités	N. FORICHON-CHAUMET	Nexter Munitions
	J.F. TRANCHANT	LVMH

◘ **Spécialités doctorales :**	**Responsables :**
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	**J. DRIVER** Directeur de recherche – Centre SMS
MECANIQUE ET INGENIERIE	**A. VAUTRIN** Professeur – Centre SMS
GENIE DES PROCEDES	**G. THOMAS** Professeur – Centre SPIN
SCIENCES DE LA TERRE	**B. GUY** Maitre de recherche – Centre SPIN
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	**J. BOURGOIS** Professeur – Centre SITE
MATHEMATIQUES APPLIQUEES	**E. TOUBOUL** Ingénieur – Centre G2I
INFORMATIQUE	**O. BOISSIER** Professeur – Centre G2I
IMAGE, VISION, SIGNAL	**JC. PINOLI** Professeur – Centre CIS
GENIE INDUSTRIEL	**P. BURLAT** Professeur – Centre G2I
MICROELECTRONIQUE	**Ph. COLLOT** Professeur – Centre CMP

◘ **Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat** (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSE	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences de la Terre	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire : **Centres :**

PR 1 Professeur 1ère catégorie
PR 2 Professeur 2ème catégorie
MA(MDC) Maître assistant
DR (DR1) Directeur de recherche
Ing. Ingénieur
MR(DR2) Maître de recherche
CR Chargé de recherche
EC Enseignant-chercheur
ICM Ingénieur en chef des mines

SMS Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I Génie Industriel et Informatique
CMP Centre de Microélectronique de Provence
CIS Centre Ingénierie et Santé

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du jury. Je remercie Michel COURNIL d'avoir accepté de présider le jury, et Béatrice BISCANS ainsi que John DODDS d'avoir rapporté mon travail. Je remercie également Nicole FORICHON-CHAUMET et Jean-François TRANCHANT d'avoir assisté à cette thèse en tant qu'invités. Je remercie spécialement mon directeur de thèse Gérard THOMAS et mes deux codirecteurs de thèse Olivier BONNEFOY et Luc BRUNET pour m'avoir suivi durant cette thèse.

Petite histoire de thésard :

A la fin de mon stage de fin d'étude, Luc BRUNET, qui est alors responsable du Département Matériaux Energétiques, vient me voir dans mon bureau pour me proposer deux chemins ; l'un confortable, un CDI en tant qu'ingénieur pyrotechnicien et l'autre, une thèse en CDD, sans garantie d'embauche mais avec l'opportunité de travailler avec une école prestigieuse, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et plus particulièrement avec le Centre SPIN sous la direction de Gérard THOMAS. Luc me laisse quelques temps pour y réfléchir. Quel choix auriez-vous fait ?...Finalement je me décide : un CDI, j'en croiserai sûrement d'autres dans ma carrière, une thèse, pas certain ! Grâce à Luc et quelques jours de réflexion, me voilà donc doctorant avec un sujet qui m'est scientifiquement inconnu, la rhéologie des pâtes explosives.

Les six premiers mois sont la période blanche. Par où commencer ? Vers quoi me suis-je engagé ? Bref vous l'aurez compris une période de doute. Gérard, par ses fonctions, ne peut s'occuper de mon suivi. Il délègue donc cette mission à un jeune Maître-Assistant, Olivier BONNEFOY, très rigoureux, un brin tatillon et d'une ouverture d'esprit très appréciable. Luc, que je vouvoyais à l'époque, commence à me mettre la pression pour écrire un premier article. Sa technique managériale est assez simple mais reste efficace : à chaque fois qu'il me croise, il me dit poliment « Bonjour, vous allez bien ?...Vous avez commencé à écrire quelque chose ? »…A croire qu'à force de répéter la même chose, on obtient ce que l'on veut. Voilà donc un article !! Et là, Olivier et Gérard interviennent : discussions autour du papier, critiques des résultats, corrections, recorrections….une dizaine de versions sont écrites pour aboutir à un « article scientifiquement correct ». Pour l'approche, la rigueur et cette passion pour les sciences, je les remercie tous les trois.

Au bout du compte, nous ne nous sommes pas arrêtés là, d'autres articles ont vu le jour…on y prend goût !

Autre fait marquant, en fin de première année, Luc annonce son départ du Département Matériaux Energétiques. Nicole FORICHON-CHAUMET prend sa relève et se retrouve à gérer un thésard un peu frivole sur certaines règles. Peu importe, elle le remettra à sa place au moindre écart. Paradoxalement, elle sait apprécier les résultats apportés et sait remercier. Nicole, pour tes qualités humaines et de manager, je te remercie sincèrement.

Au sein de ce département, j'ai découvert plusieurs individus desquels je garderai de très bons souvenirs : Peggy, pour son calme, Fred pour son approche de la vie plutôt « South Park », Christophe, pour sa bonne humeur au quotidien, Muriel, pour son caractère et sa poignée de main redoutable, les anciens pyro : The Dec, pour sa voracité, Antoine, pour ses talents de tourneur fraiseur, Nono, pour son camping-car, et la nouvelle génération : Stéphane, Yohan, Médéric et David pour leur aide lors de mes manips exotiques.

Une thèse, du moins comme je la conçois, est avant tout une œuvre pluridisciplinaire. Ne jamais s'enfermer dans sa bulle ! Les articles que je parcours font référence de manière récurrente à François De LARRARD, directeur de recherche au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Je me pose des questions sur son modèle d'empilement compressible et le contacte par mail. Magie d'Internet, nos échanges resteront virtuels mais d'une grande richesse pour mes travaux. Je tiens donc à le remercier pour son livre et les articles fournis.

Après les bétons, place à la cosmétique. Les problèmes liés au procédé de coulée nous amènent à rencontrer un expert dans le domaine de la rhéologie des suspensions : Jean-François TRANCHANT. Il me propose d'appliquer le principe de la rhéologie systémique sur notre procédé, je l'applique… et les résultats seront édifiants ! Jean-François, merci pour votre approche et pour vos connaissances dans la rhéologie des suspensions complexes.

Une vie de thèse, enfermée dans sa sphère scientifique, ne serait pas une expérience à part entière sans ses « à côté »…Des moments de détente et leurs acteurs sont forcément nécessaires. Comment ne pas vous citer ! Micka (ne jamais parler politique avec lui), Mrs Le Duc (alias Arnaud, mon compagnon des soirées « trash no limit ! », du festival du film Grolandais et des fins de soirées bien arrosées du Printemps de Bourges), Virginie (la copine du gars avec qui il ne faut pas parler politique), Jean-Luc (mon coéquipier vélocycliste), Sophie (ma copine de thèse), Aurélie (ma femme spirituelle et coloc), Guillaume et Christophe (mes deux amis et frères d'enfance), mes ex-copines, la Soupe aux Choux, son personnel(le) ainsi que ses habitués, enfin toutes les personnes que je n'aurai pas citées, et qui auraient contribué au bien-être de ma vie berrichonne.

Enfin élément essentiel de cette thèse : ma famille, Papa, Maman, Steph merci de m'avoir aidé dans les moments difficiles. Enfin, je tiens à remercier la personne qui comptait le plus pour moi, mon petit frère Arnaud : aventurier (un voyage de six mois en Afrique du Sud et 11000 km en vélo à travers différents pays d'Asie, en affrontant les routes du Tibet jusqu'en France) et idéaliste. Par ton acte, la vie nous est perçue autrement….

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE ..... **- 12 -**

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ..... **- 17 -**

I. DES MOLECULES ENERGETIQUES AUX FORMULATIONS INSENSIBLES. ..... - 18 -

1) Introduction ..... *- 18 -*

2) Sensibilité des molécules énergétiques ..... *- 19 -*

2.1) Sensibilité au choc thermique ..... - 19 -

2.2) Sensibilité au choc mécanique ..... - 19 -
2.2.1) Mesure de la sensibilité à l'impact ..... - 19 -
2.2.2) Relation Balance en Oxygène – choc mécanique ..... - 21 -
2.2.3) Corrélations paramètres moléculaires – choc mécanique ..... - 35 -
2.2.4) Relation entre la structure moléculaire et le choc mécanique ..... - 36 -
2.2.5) Corrélation entre l'indice de sensibilité à l'impact (I.S.I.) et enthalpie maximale de réaction ..... - 38 -

3) Procédés de synthèse des molécules énergétiques utilisées dans l'étude expérimentale ..... *- 39 -*

3.1) 2,4,6-trinitrotoluène ..... - 39 -

3.2) 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one ..... - 40 -

4) Elaboration d'une Matière Détonante Extrêmement Peu Sensible (MDEPS) ..... *- 41 -*

4.1) Sensibilisation et flegmatisation ..... - 41 -

4.2) Le critère MDEPS ..... - 41 -

4.3) Quelques exemples de MDEPS ..... - 42 -
4.3.1) Les formulations PBX ..... - 43 -
4.3.2) Les formulations Coulée-Fondue ..... - 43 -

4.4) Les procédés de mise en œuvre des MDEPS ..... - 44 -
4.4.1) Le procédé d'injection ..... - 45 -
4.4.1.1) Principe ..... - 45 -
4.4.1.2) Nature des formulations énergétiques ..... - 45 -
4.4.1.3) Avantages & Inconvénients ..... - 45 -
4.4.2) Le procédé Coulée-Fondue ..... - 46 -
4.4.2.1) Principe ..... - 46 -
4.4.2.2) Nature des formulations énergétiques ..... - 47 -
4.4.2.3) Avantages & Inconvénients ..... - 47 -

5) Problèmes de la coulabilité des suspensions énergétiques ..... *- 47 -*

5.1) Facteurs dus aux produits ..... - 48 -
5.1.1) La sédimentation et le crémage ..... - 48 -
5.1.2) La concentration en espèces solides ..... - 50 -
5.1.3) La granulométrie ..... - 50 -
5.1.3.1) Taille des grains ..... - 51 -
5.1.3.2) Forme des grains et rugosité ..... - 51 -
5.1.3.3) Répartition granulométrique ..... - 52 -
5.1.4) La dissolution des espèces solides ..... - 52 -
5.1.5) Ajout d'agents tensio-actifs ..... - 53 -
5.1.5.1) Stabilité de l'émulsion énergétique ..... - 53 -
5.1.5.2) Stabilité de la suspension ..... - 54 -

5.2) Conditions opératoires ..... - 55 -
5.2.1) La température ..... - 55 -

5.2.2) La pression ..... - 55 -
5.3) Caractéristiques des mélangeurs ..... - 55 -
5.3.1) La géométrie des mélangeurs ..... - 55 -
5.3.2) Le transfert thermique ..... - 56 -
5.3.3) Le temps de mélange ..... - 57 -
Conclusion ..... *- 58 -*

II. RHEOLOGIE DES LIQUIDES ..... - 60 -
1) Introduction ..... *- 60 -*
2) Les fondements de la rhéologie ..... *- 60 -*
2.1) Définition ..... - 60 -
2.2) Un peu d'Histoire ..... - 61 -
3) Dynamique du liquide ..... *- 62 -*
3.1) Caractéristiques d'un liquide ..... - 62 -
3.2) Origine de la viscosité ..... - 62 -
3.2.1) Mouvement de cisaillement ..... - 62 -
3.2.2) Contraintes de cisaillement et coefficient de viscosité ..... - 63 -
3.2.3) Les paramètres influant sur la viscosité d'un liquide ..... - 64 -
3.2.3.1) Effet de la température ..... - 64 -
3.2.3.2) Effet de la pression ..... - 65 -
3.3) Quantité de mouvement et bilan d'énergie cinétique d'un liquide ..... - 65 -
3.3.1) Equation de NAVIER-STOKES ..... - 65 -
3.3.1.1) Expression générale ..... - 65 -
3.3.1.2) Quantité de mouvement pour un fluide newtonien ..... - 66 -
3.3.1.3) Forme adimensionnelle de l'équation de NAVIER-STOKES ..... - 67 -
3.4) Bilan d'énergie d'un liquide parfait ..... - 67 -
3.4.1) Définition du liquide parfait ..... - 67 -
3.4.2) Loi d'évolution de l'énergie cinétique ..... - 68 -
3.4.3) Relation de BERNOULLI ..... - 68 -
4) Caractérisation rhéologique du liquide ..... *- 69 -*
4.1) Les lois de comportement ..... - 69 -
4.1.1) Le comportement newtonien ..... - 69 -
4.1.2) Le comportement non-newtonien indépendant du temps ..... - 70 -
4.1.2.1) Les liquides sans contrainte critique ..... - 70 -
4.1.2.1.1) Les rhéofluidifiants ..... - 70 -
4.1.2.1.2) Les rhéoépaississants ..... - 72 -
4.1.2.2) Les liquides avec contrainte critique ..... - 73 -
4.2) Les outils rhéométriques adaptés aux liquides ..... - 74 -
4.2.1) La rhéométrie rotative ..... - 74 -
4.2.1.1) La géométrie plan-plan ..... - 74 -
4.2.1.2) La géométrie cône-plan ..... - 75 -
4.2.1.3) La géométrie COUETTE ..... - 76 -
4.2.2) La rhéométrie oscillante ..... - 78 -
4.2.3) La rhéométrie capillaire ..... - 79 -
5) Conclusion ..... *- 80 -*

III. RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS ..... - 82 -
1) Introduction ..... *- 82 -*
2) Un intérêt industriel croissant. ..... *- 82 -*
2.1) …dans le secteur de l'Agroalimentaire ..... - 82 -

2.2) …dans le secteur de la Cosmétique - 83 -
2.3) … dans le secteur du Génie Civil - 83 -
2.4) …et dans le secteur Munitionnaire - 84 -
3) Les suspensions diluées et semi-diluées - 84 -
3.1) Définition - 84 -
3.2) Relations de viscosité - 85 -
3.2.1) Relation d'Einstein - 85 -
3.2.2) Relation de GUYON, HULIN et PETIT - 85 -
4) Les suspensions concentrées - 86 -
4.1) Définitions - 86 -
4.1.1) Les pâtes - 86 -
4.1.2) Les matériaux granulaires - 87 -
4.1.3) Les pâtes granulaires - 87 -
4.2) Relations de viscosité - 87 -
4.3) Modélisation de la compacité maximale - 91 -
4.3.1) Le modèle d'AL-RAOUSH et ALSALEH - 91 -
4.3.2) Le modèle de JIA et *al.* - 92 -
4.3.3) Le modèle de DE LARRARD - 92 -
4.3.3.1) Compacité virtuelle - 92 -
4.3.3.2) Compacité réelle - 94 -
5) Lois de comportement des suspensions - 95 -
5.1) Lois de comportement générales - 95 -
5.2) Les comportements rhéologiques dépendant du temps - 95 -
5.2.1) La thixotropie - 95 -
5.2.2) La rhéopexie - 97 -
5.2.3) Lois de comportement - 98 -
5.3) Discussions sur les lois de comportement - 98 -
5.4) La rhéométrie non-conventionnelle - 100 -
5.4.1) Contexte - 100 -
5.4.2) L'analogie de COUETTE - 102 -
5.4.2.1) Théorie - 102 -
5.4.2.2) Expression de la constante de cisaillement virtuelle - 103 -
5.4.2.3) Expression de la constante de contrainte - 105 -
6) Conclusion - 105 -
PROTOCOLES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX - 107 -
INTRODUCTION - 108 -
I. MATERIAUX UTILISES - 110 -
1) Matériaux réels - 110 -
1.1) Le produit industriel - 110 -
1.2) Matériaux utilisés - 111 -
1.2.1) Nitro-1,2,4-triazole-5-one (ONTA) - 111 -
1.2.1.1) Echantillons et moyens de caractérisation - 111 -
1.2.1.2) Morphologies des grains - 111 -
1.2.1.3) Diffraction de rayons X - 112 -
1.2.1.4) Distribution de taille de particules - 112 -
1.2.1.5) Masses volumiques théoriques, réelles, apparentes et compacité - 114 -
1.2.2) Aluminium - 115 -
1.2.2.1) Echantillons utilisés - 115 -
1.2.2.2) Morphologies - 115 -
1.2.2.3) Distribution de la taille - 116 -
1.2.2.4) Masses volumiques théoriques, réelles, apparentes et compacité - 116 -

2) Matériaux Modèles ..... *- 117 -*

2.1) Suspensions modèles ..... - 117 -

2.2) Caractérisation des microbilles de verre ..... - 117 -
2.2.1) Morphologie ..... - 117 -
2.2.2) Distribution de la taille ..... - 118 -
2.2.3) Masse volumique réelle et apparente ..... - 118 -
II. PROTOCOLES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX ASSOCIES ..... - 119 -

1) Expériences sur les suspensions modèles ..... *- 119 -*

1.1) Comportement rhéologique du fluide interstitiel et des suspensions modèles ..... - 119 -
1.1.1) Dispositif expérimental ..... - 119 -
1.1.2) Suspensions modèles et fluide interstitiel ..... - 119 -
1.1.3) Résultats ..... - 120 -
1.1.3.1) Viscosité dynamique des suspensions ..... - 120 -
1.1.3.2) Viscosité dynamique du liquide interstitiel ..... - 121 -

1.2) Mesure de temps de coulée des suspensions modèles ..... - 121 -
1.2.1) Dispositif expérimental ..... - 121 -
1.2.2) Protocole expérimental et suspensions modèles élaborées ..... - 122 -
1.2.3) Résultats ..... - 123 -

2) Expériences sur les matériaux réels ..... *- 124 -*

2.1) Comportement rhéologique du fluide interstitiel ..... - 124 -
2.1.1) Description du fluide interstitiel ..... - 124 -
2.1.2) Résultats ..... - 124 -
2.1.2.1) Viscosité dynamique du TNT ..... - 124 -
2.1.2.2) Comportement rhéologique de l'additif et du tensio-actif ..... - 126 -

2.2) Influence de l'échelle de grains d'aluminium ..... - 128 -
2.2.1) Contexte ..... - 128 -
2.2.2) Suspensions étudiées ..... - 129 -
2.2.3) Technique expérimentale ..... - 130 -
2.2.4) Résultats ..... - 130 -
2.2.4.1) Loi de comportement rhéologiques des suspensions micrométriques ..... - 130 -
2.2.4.2) Loi de comportement rhéologiques des suspensions nanométriques ..... - 131 -
2.2.4.3) Différence de comportement rhéologique entre l'aluminium nanométrique et micrométrique ..... - 133 -

2.3) Comportement rhéologique des formulations XF13333 ..... - 136 -
2.3.1) Dispositif expérimental adapté aux formulations XF13333 ..... - 136 -
2.3.2) Calibration du rhéomètre par analogie de Couette ; détermination de R_{in} , des constantes $K_{\dot{\gamma}_v}$ et K_τ ..... - 138 -
2.3.2.1) Fluides newtoniens utilisés ..... - 138 -
2.3.2.2) Rhéogrammes des fluides newtoniens déterminés en rhéométrie Couette ..... - 138 -
2.3.2.3) Rhéogrammes des fluides newtoniens déterminés en rhéométrie non-conventionnelle ..... - 139 -
2.3.2.4) Détermination de R_{in} , $K_{\dot{\gamma}_v}$ et K_τ ..... - 141 -
2.3.3) Protocole expérimental pour la caractérisation rhéologique des formulations XF13333 ..... - 142 -
2.3.4) Formulations XF13333 caractérisées par rhéométrie non-conventionnelle ..... - 143 -
2.3.5) Résultats ..... - 144 -
2.3.5.1) Rhéogrammes obtenus en rhéométrie non conventionnelle ..... - 144 -
2.3.5.2) Rhéogrammes obtenus en rhéométrie COUETTE ..... - 147 -

2.4) Mesure des temps de coulée des formulations XF13333 en cuve pilote ..... - 148 -
2.4.1) Cuve de coulée pilote ..... - 148 -
2.4.2) Protocole expérimental ..... - 149 -
2.4.3) Formulations XF13333 étudiées ..... - 150 -
2.4.4) Résultats ..... - 151 -
2.4.4.1) Temps de coulée ..... - 151 -
2.4.4.2) Textures des pâtes énergétiques. ..... - 151 -
CONCLUSION ..... - 155 -

MODELISATION DU TEMPS D'ECOULEMENT ..... - 157 -

INTRODUCTION ..... - 158 -
I. TEMPS D'ECOULEMENT D'UNE SUSPENSION CONCENTREE ..... - 158 -

1) Analogie des relations de viscosité ..... *- 158 -*

2) Relation de temps d'écoulement proposée ..... *- 161 -*

II TEMPS DE COULEE DES SUSPENSIONS MODELES ..... - 161 -

1) Prise en compte du volume effectif : ..... - 161 -

2) Condition sur ϕ_{eff} ..... - 163 -

3) Influence de la température sur ϕ_{eff} ..... - 164 -

4) Fraction volumique critique ..... - 166 -

5) Comparaison de la relation de temps d'écoulement avec l'expérience ..... - 169 -

II. CORRELATION ENTRE TEMPS D'ECOULEMENT, LOIS DE COMPORTEMENT RHEOLOGIQUES ET COMPACITE MAXIMALE. ..... - 172 -

1) Détermination de la compacité maximale ..... *- 172 -*

1.1) Présentation de RENE-LCPC ..... - 172 -

2.2) Calcul de compacité maximale ..... - 173 -

2.2.1) Validation du modèle de DE LARRARD sur la classe dominante énergétique ..... - 173 -

2.2.2) Compacité maximale sur mélange binaire ..... - 175 -

2.2.3) Influence de la classe des grains sur la compacité maximale ..... - 176 -

3) Influence de la compacité maximale sur la texture des pâtes ..... *- 177 -*

4) Influence de la compacité maximale sur le temps d'écoulement ..... *- 178 -*

5) Influence de la compacité maximale sur la loi de comportement rhéologique ..... *- 179 -*

CONCLUSION ..... - 181 -

CONCLUSION GENERALE ..... - 183 -

PERSPECTIVES ..... - 187 -

BIBLIOGRAPHIE ..... - 188 -

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS DES TRAVAUX. ..... - 199 -

REVUES ..... - 199 -

PROCEEDINGS ET COMMUNICATIONS ORALES ..... - 199 -

POSTERS ..... - 200 -

ANNEXES ..... - 201 -

Liste des figures

FIG. 1 (A) MOUTON DE CHOC JULIUS PETER. (B) CELLULE DE CHOC. - 20 -
FIG. 2 CLASSEMENT DE LA SENSIBILITE DE PLUSIEURS MOLECULES ENERGETIQUES. - 38 -
FIG. 3 SYNTHESE DU TNT PAR NITRATION DU TOLUENE. - 39 -
FIG. 4 SYNTHESE DE L'ONTA PAR NITRATION DU TRIAZOL-3-ONE DANS L'ACIDE NITRIQUE. SCHEMA REACTIONNEL PRIS DANS [15]. - 40 -
FIG. 5 CRISTAUX D'ONTA ACICULAIRE ELABORES PAR VOIE CLASSIQUE. - 40 -
FIG. 6 CRISTAUX D'ONTA SPHERIQUES OBTENUS PAR RECRISTALLISATION AVEC EMPLOI D'UN CO-SOLVANT EAU / N-METHYL-2-PYRROLIDONE, CLICHE MEB PRIS DANS [16]. - 41 -
FIG. 7 APPAREIL DE COULEE-FONDUE. CLICHE PRIS DANS [25]. - 46 -
FIG. 8 VITESSE DE SEDIMENTATION OU DE CREMAGE w D'UNE PARTICULE DE RAYON a ET DE MASSE VOLUMIQUE ρ_s DANS UN LIQUIDE DE MASSE VOLUMIQUE ρ_l DE VISCOSITE η . - 48 -
FIG. 9 EMULSION STABILISEE CIRE/TNT PAR ACTION D'UN TENSIO-ACTIF. - 53 -
FIG. 10 UNITE STRUCTURELLE DU POLYVINYLPYRROLIDONE. - 54 -
FIG. 11 (A) HAUTEUR DE SEDIMENTATION H_{SED} DES PARTICULES D'ALUMINIUM, DE DIAMETRE MOYEN DE 13 µM, DANS DU TNT (TUBE DE GAUCHE) ET SUSPENSION DE PARTICULES D'ALUMINIUM AVEC AJOUT D'UNE FRACTION VOLUMIQUE DE 0,04 DE TENSIO-ACITF DANS DU TNT (TUBE DE DROITE), TEMPERATURE 85°C, TEMPS DE REPOS 15 MIN. (B) RADIOGRAPHIE RX DE DEUX PAINS D'EXPLOSIFS REFROIDIS. SEDIMENTATION DE L'ALUMINIUM (PAIN D'EXPLOSIF SANS TENSIO-ACTIF, EN BAS). REPARTITION HOMOGENE DES PARTICULES D'ALUMINIUM (PAIN D'EXPLOSIF AVEC AJOUT D'UNE FRACTION VOLUMIQUE DE 0,04 DE TENSIO-ACTIF, EN HAUT). - 54 -
FIG. 12 DOMAINE DE FONCTIONNEMENT DE DIFFERENTS APPAREILS DE MELANGE. DIAGRAMME PRIS DANS [43]. - 56 -
FIG. 13 DETERMINATION DE t_m PAR MESURE DU COUPLE C. - 57 -
FIG. 14 REPRESENTATION D'UN MOUVEMENT DE CISAILLEMENT. - 63 -
FIG. 15 CONTRAINTE DE CISAILLEMENT DANS UN ECOULEMENT DE CISAILLEMENT SIMPLE. - 64 -
FIG. 16 COURBE D'ECOULEMENT CARACTERISTIQUE D'UN FLUIDE NEWTONIEN. - 70 -
FIG. 17 COMPORTEMENT RHEOFLUIDIFIANT - 70 -
FIG. 18 COMPORTEMENT RHEOFLUIDIFIANT AVEC DEUX REGIONS NEWTONIENNES - 71 -
FIG. 19 COMPORTEMENT RHEOEPAISSISSANT - 73 -
FIG. 20 RHEOGRAMME DES LIQUIDES A CONTRAINTE CRITIQUE - 73 -
FIG. 21 RHEOMETRE PLAN-PLAN. - 75 -
FIG. 22 GEOMETRIE CONE-PLAN. - 76 -
FIG. 23 GEOMETRIE COUETTE - 77 -
FIG. 24 VISCOSIMETRE CAPILLAIRE. - 79 -
FIG. 25 EVOLUTION DE LA CONSTRUCTION DE LA TOUR ROPPONGI HILLS MORI A TOKYO (238 METRES DE HAUT), ACHEVEE EN 2003. L'UTILISATION DE BETON AUTONIVELANT A PERMIS DE COULER DES SECTIONS DE PLUS DE 100 METRES DE HAUT SANS SEPARATION DES AGREGATS DUE A LA GRAVITE [84]. - 83 -
FIG. 26 LIGNE TRACEE AU HASARD DANS UNE SUSPENSION DILUEE. SCHEMA PRIS DANS [64] - 85 -
FIG. 27 CRITICITE DE LA VISCOSITE RELATIVE EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE SOLIDE POUR UNE SUSPENSION DE SPHERES RIGIDES MONODISPERSES. - 90 -
FIG. 28 ILLUSTRATION DE L'EFFET DE PAROI (WALL EFFECT) DES GRAINS 1 SUR LES GRAINS 2 ET DE L'EFFET DE SERREMENT (LOOSENING EFFECT) DES GRAINS 3 SUR LES GRAINS 2. ILLUSTRATION PRISE DANS [105] - 93 -
FIG. 29 VARIATION DE K EN FONCTION DE C. - 94 -
FIG. 30 EXPERIENCE, A VITESSE IMPOSEE, DE CARACTERISATION DU COMPORTEMENT THIXOTROPE - 96 -
FIG. 32 RHEOMETRES UTILISES POUR LA CARACTERISATION DES BETONS FRAIS. CLICHES PRIS DANS [121]. - 99 -
FIG. 33 GEOMETRIE « VANE » A 4 PALES. SCHEMA PRIS DANS [124]. - 101 -
FIG. 34 RUBAN HELICOIDAL.. - 101 -
FIG. 39 VISCOSITE DYNAMIQUE DES SUSPENSIONS MODELES, A DIFFERENTES TEMPERATURES ET EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE SOLIDE ϕ (VALEURS OBTENUES PAR RHEOMETRIE COUETTE). - 120 -
FIG. 42 TEMPS DE COULEE (EN S) DES SUSPENSIONS MODELES, EN LOGARITHME DECIMALE, A DIFFERENTES TEMPERATURES, EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE SOLIDE ϕ - 123 -
FIG. 45 RHEOGRAMME, OBTENU PAR RHEOMETRIE COUETTE, DE L'ADDITIF ET DU TENSIO-ACTIF A 85°C. - 127 -
FIG. 46 VISCOSITE DU TENSIO-ACTIF, OBTENUE PAR RHEOMETRIE COUETTE, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. - 127 -
FIG. 47 VISCOSITE DE L'ADDITIF, OBTENUE PAR RHEOMETRIE COUETTE, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. - 128 -

FIG. 48 COMPORTEMENT RHEOLOGIQUES DES SUSPENSIONS EN FONCTION DU POURCENTAGE VOLUMIQUE EN ALUMINIUM MICROMETRIQUE A 85°C. ..... - 130 -
FIG. 49 COMPORTEMENTS RHEOLOGIQUES DES SUSPENSIONS EN FONCTION DU POURCENTAGE VOLUMIQUE EN ALUMINIUM NANOMETRIQUE A 85°C. ..... - 132 -
FIG. 50 EVOLUTION DE LA CONTRAINTE CRITIQUE EN FONCTION DU POURCENTAGE VOLUMIQUE ET DE L'ECHELLE DE GRAINS D'ALUMINIUM. ..... - 133 -
FIG. 51 EVOLUTION DE L'INDICE DE CONSISTANCE EN FONCTION DU POURCENTAGE VOLUMIQUE ET DE L'ECHELLE DE GRAINS D'ALUMINIUM. ..... - 134 -
FIG. 52 EVOLUTION DE L'INDICE D'ECOULEMENT EN FONCTION DU POURCENTAGE VOLUMIQUE ET DE L'ECHELLE DE GRAINS D'ALUMINIUM. ..... - 134 -
FIG. 55 DIMENSIONS DU MOBILE D'AGITATION RHEOXF ($H = 17,70\,mm$, $R_1 = 19\,mm$, $R_2 = 14,26\,mm$, $R_{out} = 24,05\,mm$, $\varphi = 5°$, $\theta = 15°$). ..... - 137 -
FIG. 62 COUPLE GENERE M (N.M) EN FONCTION DE LA VITESSE DE ROTATION N (TR/S). ..... - 145 -
FIG. 63 RHEOGRAMMES OBTENUS A 85°C APRES APPLICATION DE L'ANALOGIE DE COUETTE. CONTRAINTE DE CISAILLEMENT τ EN FONCTION DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT VIRTUELLE $\dot{\gamma}_v$ (s^{-1}). ..... - 146 -
FIG. 64 VISCOSITE η DES FORMULATIONS XF13333 EN FONCTION DE LA VITESSE DE CISAILLEMENT $\dot{\gamma}_v$ A 85°C. REPRESENTATION EN LOGARITHME DECIMAL. ..... - 147 -
FIG. 65 RHEOGRAMME DES FORMULATIONS 2 ET 3 OBTENUS PAR RHEOMETRIE COUETTE A 85°C. ..... - 148 -
FIG. 75 FONCTION Ψ DIVERGEANT POUR DES VALEURS $\phi/\phi_m > 0,50$ . ..... - 160 -
FIG. 76 ECART OBSERVE ENTRE LA RELATION DE TEMPS D'ECOULEMENT PROPOSEE ET LES TEMPS EXPERIMENTAUX. REPRESENTATION EN LOGARITHME DECIMAL. TEMPS D'ECOULEMENT MESURES POUR UNE SUSPENSION DE GLYCEROL / MICROBILLES DE VERRE A 30°C. LA COMPACITE MAXIMALE EST PRISE EGALE A 0,74. ..... - 162 -
FIG. 77 REPRESENTATION QUALITATIVE D'UNE PARTIE DU VOLUME LIQUIDE EMPRISONNEE AU SEIN D'AGGLOMERATS DE PARTICULES. ..... - 162 -
FIG. 78 REPRESENTATION DE Y EN FONCTION DU RAPPORT ϕ/ϕ_m . POUR LES VALEURS $Y > 1$, LA FRACTION VOLUMIQUE EFFECTIVE DOIT ETRE PRISE EN COMPTE. ..... - 164 -
FIG. 79 EVOLUTION LA FRACTION VOLUMIQUE EFFECTIVE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DIFFERENTES FRACTIONS VOLUMIQUES SOLIDES. ..... - 165 -
FIG. 80 CORRELATION LINEAIRE ENTRE χ ET ϕ ..... - 166 -
FIG. 81 CORRELATION LINEAIRE ENTRE LA FRACTION VOLUMIQUE SOLIDE ET LA FRACTION VOLUMIQUE EFFECTIVE A 30°C ..... - 167 -
FIG. 82 CORRELATION LINEAIRE ENTRE LA FRACTION VOLUMIQUE SOLIDE ET LA FRACTION VOLUMIQUE EFFECTIVE A 40°C. ..... - 167 -
FIG. 83 CORRELATION LINEAIRE ENTRE LA FRACTION VOLUMIQUE SOLIDE ET LA FRACTION VOLUMIQUE EFFECTIVE A 50°C. ..... - 168 -
FIG. 84 CORRELATION LINEAIRE ENTRE LA FRACTION VOLUMIQUE SOLIDE ET LA FRACTION VOLUMIQUE EFFECTIVE A 60°C. ..... - 168 -
FIG. 85 COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DU MODELE DE TEMPS D'ECOULEMENT A 30°C. ..... - 170 -
FIG. 86 COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DU MODELE DE TEMPS D'ECOULEMENT A 40°C. ..... - 170 -
FIG. 87 COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DU MODELE DE TEMPS D'ECOULEMENT A 50°C. ..... - 171 -
FIG. 88 COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DU MODELE DE TEMPS D'ECOULEMENT A 60°C. ..... - 171 -
FIG. 89 CORRELATION DU MODELE DE TEMPS D'ECOULEMENT AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX. ..... - 179 -
FIG. 90 INFLUENCE DE LA COMPACITE MAXIMALE SUR LA CONSISTANCE k ..... - 180 -
FIG. 91 INFLUENCE DE LA COMPACITE MAXIMALE SUR L'INDICE D'ECOULEMENT n . ..... - 180 -
FIG. 98 DIFFRACTOGRAMMES X DES ECHANTILLONS D'ONTA. ..... - 205 -
FIG. 112 COURBE DE DISTRIBUTION EN VOLUME DE TAILLE DE L'ECHANTILLON E4. ..... - 211 -
FIG. 113 COURBE DE DISTRIBUTION EN VOLUME DE TAILLE DE L'ECHANTILLON E5. ..... - 211 -
FIG. 114 COURBE DE DISTRIBUTION EN VOLUME DE TAILLE DE L'ECHANTILLON E6. ..... - 212 -
FIG. 115 COURBE DE DISTRIBUTION EN VOLUME DE TAILLE DE L'ECHANTILLON D2. ..... - 212 -
FIG. 116 COURBE DE DISTRIBUTION EN VOLUME DE TAILLE DE L'ECHANTILLON D3. ..... - 213 -
FIG. 117 COURBE DE DISTRIBUTION EN VOLUME DE TAILLE DE L'ECHANTILLON D4. ..... - 213 -

Liste des tableaux

TAB. 1 COEFFICIENTS A ET B DU MODELE DE KAMLET SELON LES FAMILLES D'EXPLOSIFS. VALEURS PRISES DANS [2]. ..... - 35 -
TAB. 2 RELATIONS ENTRE LA HAUTEUR DE CHUTE $h_{50\%}$ ET LES PARAMETRES PHYSIQUES DE LA MOLECULE ENERGETIQUE SELON RICE ET HARE [8]. ..... - 36 -
TAB. 3 EPREUVES DE LA SERIE 7. ..... - 42 -
TAB. 4 FORMULATIONS ENERGIQUES INSENSIBLES PBX. VALEURS PRISES DANS [21]. ..... - 43 -
TAB. 5 FORMULATIONS COULEES-FONDUES (*FORMULATION DEVELOPPEE PAR NEXTER MUNITIONS). ..... - 44 -
TAB. 6 VITESSE DE SEDIMENTATION w DES PARTICULES SOLIDES UTILISEES DANS LA FORMULATION XF13333.. - 49 -
TAB. 7 RELATIONS DE VISCOSITE AVEC LA PRESSION. ..... - 65 -
TAB. 8 REGIMES D'ECOULEMENT ET NOMBRES DE REYNOLDS. VALEURS PRISES DANS [63]. ..... - 67 -
TAB. 9 LOIS DE COMPORTEMENT RHEOFLUIDIFIANT. ..... - 72 -
TAB. 10 LOIS DE COMPORTEMENT DES LIQUIDES A CONTRAINTE CRITIQUE ..... - 74 -
TAB. 11 RELATIONS DE VISCOSITE DES SUSPENSIONS CONCENTREES, OU η_r REPRESENTE LA VISCOSITE RELATIVE, ϕ LA FRACTION VOLUMIQUE SOLIDE ET ϕ_m L'EMPILEMENT COMPACT MAXIMAL (CLASSEMENT CHRONOLOGIQUE)..... - 89 -
TAB. 13 SYMBOLIQUE DES ECHANTILLONS D'ONTA UTILISES DANS L'ETUDE EXPERIMENTALE. ..... - 111 -
TAB. 18 MASSE VOLUMIQUE REELLE, APPARENTE ET COMPACITE DES ECHANTILLONS D'ALUMINIUM. ..... - 117 -
TAB. 19 COMPACITES, MASSES VOLUMIQUES REELLES ET APPARENTES DES MICROBILLES. ..... - 119 -
TAB. 20 CARACTERISTIQUES GRANULAIRES DES ECHANTILLONS D'ALUMINIUM (* : DONNEES FABRIQUANT). ..... - 129 -
TAB. 21 CONTRAINTE SEUIL τ_0 , INDICE DE CONSISTANCE K ET D'ECOULEMENT n DES SUSPENSIONS D'ALUMINIUM MICROMETRIQUE A 85°C. ..... - 131 -
TAB. 22 CONTRAINTE SEUIL τ_0 , INDICE DE CONSISTANCE K ET INDICE D'ECOULEMENT n DES SUSPENSIONS D'ALUMINIUM NANOMETRIQUE A 85°C. ..... - 132 -
TAB. 23 FLUIDES NEWTONIENS UTILISES POUR LE CALCUL DE R_{in} , $K_{\dot{\gamma}_v}$ ET K_τ . ..... - 138 -
TAB. 24 VISCOSITE DYNAMIQUE DES FLUIDES NEWTONIENS DETERMINEE PAR RHEOMETRIE COUETTE A 25°C. - 139 -
TAB. 25 VALEURS DES COEFFICIENTS A DETERMINEES EN RHEOMETRIE NON-CONVENTIONNELLE A 25°C POUR CHAQUE FLUIDE NEWTONIEN. ..... - 140 -
TAB. 26 FORMULATIONS XF13333 CARACTERISEES PAR RHEOMETRIE NON-CONVENTIONNELLE. ..... - 144 -
TAB. 27 INDICE DE CONSISTANCE k ET INDICE D'ECOULEMENT n DES FORMULATIONS XF13333 A 85°C. ..... - 147 -
TAB. 28 POURCENTAGES MASSIQUES ET VOLUMIQUES DES CONSTITUANTS DE LA FORMULATION XF13333. ..... - 150 -
TAB. 29 FORMULATIONS XF13333 REALISEES POUR LA MESURE DES TEMPS DE COULEE A 85°C ET A PRESSION ATMOSPHERIQUE. ..... - 150 -
TAB. 30 TEMPS DE COULEE D'UN VOLUME DE 5700 CM^3 DE FORMULATION XF13333 A 85°C ET A PRESSION ATMOSPHERIQUE. ..... - 151 -
TAB. 31 FONCTIONS Ψ EXPRIMANT LE DESORDRE GRANULAIRE SELON DIFFERENTS AUTEURS. ..... - 159 -
TAB. 32 RELATIONS Ψ GENERALISEES. ..... - 160 -
TAB. 33 VALEUR DE L'INDICE DE COMPACTION EN FONCTION DE LA MISE EN PLACE DE L'EMPILEMENT GRANULAIRE... - 173 -
TAB. 34 CARACTERISTIQUES GRANULAIRES DES NOUVEAUX ECHANTILLONS D'ONTA. ..... - 174 -
TAB. 35 COMPARAISON ENTRE LA COMPACITE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE CALCULEE PAR LE MODELE DE DE LARRARD (AVEC UNE INDICE DE COMPACTION EGAL A 4,1). ..... - 174 -
TAB. 36 COMPACITES MAXIMALES PREDITES PAR LE MODELE D'EMPILEMENT COMPRESSIBLE. ..... - 175 -
TAB. 37 COMPACITES MAXIMALES PREDITES PAR LE MODELE D'EMPILEMENT COMPRESSIBLE ..... - 176 -
TAB. 38 EVOLUTION DE LA COMPACITE MAXIMALE EN FONCTION DE LA CLASSE MINORITAIRE CONSTITUEE DE GRAINS FINS D'ALUMINIUM. ..... - 177 -
TAB. 39 EVOLUTION DE LA COMPACITE MAXIMALE EN FONCTION DE LA CLASSE DOMINANTE CONSTITUEE DE GROS GRAINS D'ONTA. ..... - 177 -
TAB. 40 TEXTURES DES SUSPENSIONS ENERGETIQUES CORRELEES A LA COMPACITE MAXIMALE. ..... - 178 -
TAB. 41 TEMPS D'ECOULEMENT MESURES POUR LES SUSPENSIONS MODELES A LA TEMPERATURE DE 30°C. ..... - 215 -
TAB. 42 TEMPS D'ECOULEMENT MESURES POUR LES SUSPENSIONS MODELES A LA TEMPERATURE DE 40°C. ..... - 215 -
TAB. 43 TEMPS D'ECOULEMENT MESURES POUR LES SUSPENSIONS MODELES A LA TEMPERATURE DE 50°C. ..... - 216 -
TAB. 44 TEMPS D'ECOULEMENT MESURES POUR LES SUSPENSIONS MODELES A LA TEMPERATURE DE 60°C. ..... - 216 -
TAB. 45 TEMPS D'ECOULEMENT MESURES POUR LES SUSPENSIONS MODELES A LA TEMPERATURE DE 70°C. ..... - 217 -

Index des notations

m	Masse (kg)
g	Accélération de la pesanteur (9,81 m/s²)
ISI	Indice de Sensibilité à l'Impact (N.m)
$h_{50\%}$	hauteur de chute pour laquelle la moitié des réactions sont positives (m)
OB_{100}	Balance en oxygène
$\overline{V}_M$	Potentiel électrostatique moyen au point médian de chaque liaison (kcal/mol)
$\left\|\overline{V}^{+}\right\| - \left\|\overline{V}^{-}\right\|$	Différence de potentiel électrostatique sur une isosurface (kcal/mol)
ϑ	Paramètre associé au potentiel électrostatique de la molécule (kcal/g)
Q_{det}	Chaleur de détonation (kcal/g)
ΔH_f	Enthalpie de formation (cal/mol)
T_f	Température de fusion (°C ou K)
ρ_s	Masse volumique du solide (g/cm^3)
ρ_l	Masse volumique du liquide (g/cm^3)
a	Rayon de particule (m)
η	Viscosité dynamique (Pa.s)
w	Vitesse de sédimentation ou de crémage (m/s)
D	Coefficient de diffusion brownienne (m²/s)
k_B	Constante de BOLTZMANN (J/K)
η_0	Viscosité dynamique du liquide interstitiel (Pa.s)
t_m	Temps de mélange (s)
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement (s^{-1})
e	Epaisseur cisaillée (m)
σ ou τ	Contrainte de cisaillement (Pa)
Q	Débit (m^3/s)

P	Pression (Pa)
v	Vitesse (m/s)
k	Indice de consistance (Pa.s^n)
n	Indice d'écoulement
η_∞	Viscosité dynamique à vitesse de cisaillement infinie (Pa.s)
τ_0	Contrainte critique ou contrainte seuil (Pa)
η_p	Viscosité plastique (Pa.s)
Ω	Vitesse de rotation (rad/s)
$\overline{\gamma}$	Viscosité complexe (Pa.s)
$\overline{\tau}$	Contrainte complexe (Pa)
ω	Fréquence (s^{-1})
$\overline{G}$	Module de rigidité complexe (s^{-1})
$\overline{J}$	Module de complaisance complexe (s)
G'	Module élastique ou de conservation (s^{-1})
G''	Module visqueux (s^{-1})
$\overline{\eta}$	Viscosité complexe
η_r	Viscosité relative
ϕ	Fraction volumique solide
ϕ_m	Empilement compact maximale ou compacité maximale
d_i	Diamètre de grain de classe *i* (m)
γ	Compacité virtuelle
β_i	Compacité résiduelle de classe *i*
y_i	Fraction volumique de la classe *i* par rapport au volume solide total
a_{ij}	Paramètre décrivant l'effet de desserrement exercé par la classe *j* sur la classe *i* dominante
b_{ij}	Paramètre décrivant l'effet de paroi exercé par la classe *j* sur la classe *i* dominante

K	Indice de serrage
C	Compacité réelle (ou expérimentale)
υ_θ	Vitesse tangentielle (rad.s^{-1})
M	Couple généré (N.m)
R_{in}	Rayon interne virtuel (m)
R_{out}	Rayon externe (m)
N	Vitesse de rotation (tr/s)
$\dot{\gamma}_v$	Vitesse de cisaillement virtuel (s^{-1})
$K_{\dot{\gamma}_v}$	Constante de METZNER OTTO
K_τ	Constante de contrainte (Pa.N^{-1}.m^{-1})
d_{50}	Diamètre médian (m)
ρ_r	Masse volumique réelle (kg/m^3)
ρ_a	Masse volumique apparente (kg/m^3)
ϕ_{eff}	Fraction volumique effective
ϕ_c	Fraction volumique solide critique
Ψ	Fonction caractéristique du désordre granulaire

INTRODUCTION GENERALE

Ces travaux s'inscrivent dans un projet de thèse CIFRE en partenariat avec l'industriel NEXTER Munitions, le laboratoire LPMG[1] du centre SPIN[2] attaché à l'Ecole Nationale des Mines de Saint-Étienne, et une association loi 1901, le CNRI[3].

Nexter Munitions développe des munitions répondant aux besoins des armées françaises et étrangères en misant sur des produits dont la spécificité confère une haute valeur ajoutée. Une des ces qualités actuellement recherchées est l'insensibilité des munitions face à des agressions extérieures, de type mécanique ou thermique. Une des voies prises pour porter la munition vers un seuil de sécurité optimale consiste à élaborer une formulation extrêmement peu sensible contenue dans le corps d'obus. Ce mélange énergétique est mis en œuvre par le procédé dit de Coulée-Fondue dont le principe se rapproche étroitement d'autres procédés d'élaboration utilisés le secteur de l'agroalimentaire, du génie civil ou bien encore de la cosmétique. Le procédé de Coulée-Fondue consiste à porter les espèces fusibles juste au-dessus de leur température de fusion, dans un réacteur agité, à ajouter les espèces pulvérulentes non-fusibles puis à couler gravitairement le mélange dans un moule. La particularité des mélanges énergétiques repose sur l'incorporation d'une fraction volumique en espèces solides élevée (supérieure à 50%) tandis que la granulométrie des particules, de morphologie souvent irrégulière, s'étend sur un large domaine (1 à 800 µm).

Cette thèse s'est amorcée suite à des problèmes industriels de coulabilité des suspensions, ce qui génère des temps de fabrication des munitions prohibitifs nuisant à la rentabilité économique de l'opération. L'objectif fixé fut donc **la diminution des temps de coulée des formulations explosives, tout en conservant les proportions massiques des constituants définies par le cahier des charges**.

Les technologies de mise en œuvre des matériaux énergétiques sont restées basées principalement sur un savoir-faire lentement perfectionné pour la simple raison que le retour d'expérience joue un rôle majeur du fait de la nécessité de préserver la sûreté d'exploitation des processus de fabrication

[1] Laboratoire des Procédés en Milieux Granulaires (UMR CNRS 5148).

[2] Sciences des Processus Industriels et Naturels, 158, cours Fauriel 42023 Saint-Étienne cedex 2.

[3] Centre National des Risques Industriels, 88 boulevard Lahitolle, 18020 Bourges cedex.

validés par l'expérience. L'industriel cherche des produits présentant des performances améliorées tout en réduisant les délais de conception, de développement et de fabrication. La rationalisation des processus amène ainsi l'entreprise à perfectionner les méthodologies d'études. Cependant la spécificité des problèmes traités rend difficile l'utilisation, en l'état, des outils disponibles et conduit nécessairement, à un important effort d'adaptation [1].

Cette adaptation nécessite au préalable une connaissance des matériaux, qu'ils soient énergétiques ou non, et du procédé de mise en œuvre utilisé pour réaliser les formulations insensibles. Un état de l'art est donc proposé au lecteur sous forme d'étude bibliographique constituant l'une des trois grandes parties de ce mémoire.

Cette partie bibliographie est divisée en trois sous parties. La première partie est consacrée à la présentation des matériaux utilisés pour concevoir une MUnition à Risque ATténué dite MURAT. L'approche proposée est de type bottom-up. Elle invite le lecteur à prendre connaissance des propriétés microscopiques voire moléculaires conférant à une molécule énergétique sa sensibilité vis-à-vis d'agressions extérieures simulées par des tests spécifiques. Du caractère sensible ou insensible d'une molécule énergétique, l'échelle d'observation est ensuite étendue à la formulation énergétique et à sa mise en œuvre. Le terme de suspension concentrée est alors mis en évidence puisque ces formulations, aux températures appliquées lors de leur mise en œuvre, sont constituées d'une phase liquide continue et d'une phase solide dispersée dont la fraction volumique est supérieure à 0,50. Dans une configuration où cette matière dense doit s'écouler, la viscosité est montrée comme étant le paramètre clé à contrôler.

Pour calculer la viscosité d'une suspension biphasique liquide-solide, la démarche adopté ici est de décomposer le problème, d'une part, par la compréhension de la dynamique du fluide interstitiel et, d'autre part, par la compréhension de l'état d'organisation du milieu granulaire au sein de la suspension.

La deuxième partie bibliographique s'intéresse donc à l'origine et à l'implication des forces de frottement (ou visqueuses) naissant sous l'action de contraintes extérieures. Ces forces visqueuses interviennent dans le mouvement d'un fluide qui est régi par l'équation de NAVIER-STOKES. Le mouvement d'un fluide étant accompagné d'une variation d'énergie cinétique au cours du temps, le cas particulier du fluide parfait menant à l'équation de BERNOULLI est exposé.

La troisième partie bibliographique est consacrée à la rhéologie des suspensions concentrées qui prend en compte l'influence du milieu granulaire. Les modèles de viscosité présentés font intervenir le concept de compacité maximale représentant l'organisation du squelette granulaire. Plusieurs

modèles de prédiction d'empilement granulaire sont exposés dont celui de DE LARRARD développé initialement dans le domaine des bétons.

Les outils scientifiques présentés dans la partie bibliographique vont permettre d'exploiter les expériences. Ainsi, la partie expérimentale s'attache à caractériser la rhéologie d'une suspension concentrée en matériaux énergétiques recyclables nommée XF13333. Les constituants de la phase solide sont caractérisés par les techniques expérimentales classiques (tamisage mécanique, granulométrie laser, mesure de la compacité, microscopie électronique à balayage). Quant aux constituants de la phase liquide, des expériences en rhéométrie classique sont menées pour mesurer leur viscosité sur la plage de températures utilisée par le procédé de Coulée-Fondue industriel.

Les formulations XF13333 sont susceptibles de contenir des nanomatériaux, qui grâce à gain de surface spécifique permettent d'améliorer les propriétés détoniques. Une étude comparative met en évidence les différences de comportement rhéologique entre une suspension chargée en espèces pulvérulentes micrométriques ou nanométriques. Cette différence de comportement est attribuée au piégeage d'une partie du liquide à l'intérieur d'agglomérats de particules.

L'étude d'influence de la fraction volumique effective sur les temps de coulée constitue la deuxième grande partie expérimentale. Pour suivre son évolution en fonction de la température et de la fraction volumique solide critique (fraction minimum de solide nécessaire au piégeage du liquide), des expériences de coulée gravitaire sont menées sur des suspensions modèles constituées de microbilles de verre et de glycérol. Ces résultats expérimentaux seront réutilisés dans la partie consacrée à la modélisation des temps d'écoulement en configuration gravitaire.

La troisième partie expérimentale s'intéresse à l'écoulement des formulations XF13333 dans un dispositif expérimental très proche de celui utilisé en production. Cette partie étudie l'influence de la compacité maximale sur les propriétés rhéologiques de la suspension concentrée. Pour ce faire, et en raison du cahier des charges définissant les proportions massiques des constituants des formulations XF13333, l'évolution de la compacité maximale est rendue possible par les modifications des caractéristiques granulaires de matériaux solides (morphologie, distribution de la taille et compacité). Ainsi pour des formulations XF13333 intégrant des espèces solides aux proportions volumiques quasi-identiques mais aux caractéristiques granulaires variables, des essais de coulée gravitaire d'un certain volume de matière énergétique sont réalisés et le temps d'écoulement est mesuré.

Afin de compléter au mieux l'étude de l'écoulement gravitaire des formulations XF13333, une caractérisation rhéologique est effectuée dans une configuration géométrique non conventionnelle rendant possible l'homogénéisation de la matière dans sa fonction d'usage. Pour concrétiser cela,

nous avons développé un mobile d'agitation à la géométrie originale. Tout comme les suspensions modèles, les résultats expérimentaux en écoulement gravitaire et en rhéométrie non conventionnelle seront réutilisés dans la partie modélisation.

La dernière partie de ce mémoire s'intéresse à la modélisation des écoulements gravitaires. Elle part d'un modèle de temps d'écoulement identifié par rapport aux relations de viscosité développées dans le domaine des suspensions concentrées. Ce modèle sera confronté aux résultats expérimentaux et permettra de mieux comprendre les écoulements gravitaires des suspensions concentrées. Ces paramètres sont la fraction volumique effective et la compacité maximale. Le premier paramètre est étudié à partir des résultats expérimentaux apportés par la mesure du temps d'écoulement des suspensions modèles où la compacité maximale est constante (étant donné que les caractéristiques physico-chimiques de la phase solide n'évoluent pas). L'influence de la température et de la fraction volumique solide critique sur l'évolution de la fraction volumique effective sera ainsi mise en évidence. Les résultats expérimentaux seront comparés au modèle de temps d'écoulement prenant ou non en compte la fraction volumique effective.

La deuxième partie de la modélisation se focalise sur la formulation industrielle XF13333. Cette fois-ci, le paramètre ajustable du modèle de temps d'écoulement est la compacité maximale représentant l'état d'organisation du squelette granulaire. Les caractéristiques de la phase solide variant d'une formulation à une autre, le calcul de la compacité maximale est déterminé par le modèle de DE LARRARD qui prend en compte la distribution en taille, la densité réelle, la compacité expérimentale et un indice dit de compaction. Une fois la compacité maximale calculée, les temps de coulée théoriques sont déterminés et comparés aux résultats expérimentaux.

La compacité maximale prédite par le modèle de DE LARRARD est aussi confrontée aux résultats expérimentaux obtenus en rhéométrie non conventionnelle sur quelques formulations XF13333. Les paramètres de la loi de comportement rhéologique des suspensions concentrées en matériaux énergétiques sont corrélés aux compacités maximales prédites.

La conclusion de ce mémoire comprend finalement un récapitulatif des acquis montrant les progrès effectués dans la compréhension et la maîtrise d'élaboration des suspensions énergétiques concentrées en vue d'atteindre des temps d'écoulement optimaux. Les possibilités futures d'application des théories au contrôle de la coulabilité des formulations (qui permettraient de tendre vers un matériau de compositions variables et de propriétés constantes) sont évoquées. Finalement, une liste des besoins en recherche, visant à compléter l'édifice commencé, est proposée. Le souci principal étant le champ de durabilité vers lequel tendront les efforts de l'industriel pour parvenir à

l’élargissement des liens existant entre la composition des formulations concentrées en matériaux énergétiques et les propriétés optimales des fonctions d’usage souhaitées.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Des molécules énergétiques aux formulations insensibles.

1) Introduction

L'obtention du label MUnition à Risques ATténués (MURAT) a mené les industriels munitionnaires à développer des formulations pouvant être classées comme Matières Détonantes Extrêmement Peu Sensibles (MDEPS)

L'élément clé d'une MDEPS. provient, en partie, de la réponse des molécules énergétiques aux agressions thermiques ou mécaniques. En reliant les paramètres microscopiques de ces molécules à ces deux types d'agression par des tests en laboratoire, l'échelle de sensibilité peut être dressée et servir de référence dans la formulation d'explosif insensible.

Ces formulations insensibles sont actuellement mises en œuvre par deux procédés. D'une part, l'injection permet l'élaboration des substances nommées Plastic Bonded eXplosives (PBX). Ces explosifs composites sont constitués d'une matrice polymérique thermodurcissable dont les caractéristiques assurent à l'ensemble du matériau fini des propriétés mécaniques et chimiques très satisfaisantes. Le point faible de ce type de formulation vient du caractère irréversible de la macromolécule ; en fin de mise en œuvre elle devient infusible et insoluble. Ces formulations sont donc à exclure d'un contexte de démilitarisation.

D'autre part, le procédé de Coulée-Fondue lié à la mise en œuvre de formulations dont la matrice est constituée de matières fusibles (en général du 2,4,6-trinitrotoluène et des additifs). Ces formulations sont communément appelées XF (pour les formulations françaises) ou AFX (pour les formulations américaines). Travaillant à la température de fusion des espèces fusibles, la difficulté majeure reste le contrôle drastique des transferts thermiques dans la chaîne du procédé.

Quoiqu'il en soit, ces deux classes de formulation énergétique (PBX et AFX ou XF) ont un point commun : une fraction volumique solide élevée, supérieure dans les deux cas à 0,50. Dans le cas de l'injection, cette suspension concentrée est véhiculée via l'action mécanique d'un piston entraînant la matière visqueuse. Mais dans le cas d'un écoulement gravitaire, où le transport de la matière n'est assuré que par la seule action de la gravité, elle devient un paramètre essentiel…prédominant dans l'art de formuler une suspension concentrée coulable.

Dans ce chapitre, une connaissance préliminaire des propriétés d'insensibilité liées aux caractéristiques physico-chimiques des molécules énergétiques va fournir la base dans la compréhension des formulations actuellement élaborées pour répondre au critère M.DEPS. Les procédés de synthèse de quelques molécules énergétiques employées dans ces formulations seront ensuite exposés pour montrer l'étendue des variables (granulométrie, rugosité, compacité, morphologie,…) intrinsèques à leurs mises en œuvre. Une fois les « ingrédients » présentés, les deux procédés (injection et Coulée-Fondue) ainsi que les différents facteurs intervenants dans la mise en œuvre des formulations énergétiques insensibles seront développés.

2) Sensibilité des molécules énergétiques

2.1) Sensibilité au choc thermique

Les réactions conduisant une molécule énergétique à se décomposer sous l'effet de la température sont généralement des réactions lentes. Cependant, elles demeurent complexes du fait des connections et rétroactions qu'elles peuvent avoir entre elles. Les lois cinétiques représentatives de ces phénomènes sont des paramètres importants à connaître pour estimer la sensibilité [2]. La dégradation thermique par analyse thermique différentielle (ATD) ou par calorimétrie différentielle (DSC) permet la caractérisations des cinétiques de décomposition par des lois phénoménologiques (OZAWA, KISSINGER [3]). Par ces techniques, d'autres données intrinsèques à la molécule énergétique tels l'influence de la taille des particules, le polymorphisme de la phase cristalline, l'imperfection des cristaux, le comportement à la fusion, à l'évaporation et à la sublimation peuvent être reliées à la stabilité d'une substance explosive. MAKSIMOV [4] a, par exemple, montré que la stabilité thermique du cyclotriméthylène trinitramine (cf. annexe 1) dépendait légèrement de sa taille de particule. L'application de ces techniques d'analyse thermique produit ainsi une « empreinte » de la stabilité d'un explosif en acquérant une large base de données physiques et chimiques [5].

2.2) Sensibilité au choc mécanique

2.2.1) Mesure de la sensibilité à l'impact

Cette mesure se base sur le fait que la probabilité de réaction d'une matière énergétique soumise à un choc mécanique croît avec l'énergie mise en jeu lors de l'impact. Elle consiste à provoquer la réaction d'une faible quantité d'explosif lors de la chute d'une masse depuis une hauteur donnée. A

partir des résultats d'une série d'essais où la hauteur de chute varie et donc l'énergie, une estimation par méthode statistique de BRUCETON est faite pour déterminer l'énergie (ou la hauteur de chute) correspondant à 50% des réactions positives [6]. Les résultats obtenus sont soit exprimées en hauteur de chute ($h_{50\%}$) soit en Indice de Sensibilité à l'Impact (I.S.I.) exprimé en Joule. L'énergie potentielle relie ces deux grandeurs :

$$I.S.I = m \cdot g \cdot h_{50\%} \qquad \textbf{(1)}$$

où m représente la masse tombante (kg), $I.S.I$ l'énergie délivrée par la masse tombante correspondant à une probabilité de réaction de 0,50 et g l'accélération de la pesanteur (9,81 m.s^{-2})

L'appareil utilisé pour mesurer l'énergie de réaction d'une substance énergétique est appelé mouton de choc. Dans ce dispositif, une petite quantité d'explosif placée dans une cellule de choc est soumise à la sollicitation mécanique d'un percuteur à extrémité plane frappé par une masse guidée tombant d'une certaine hauteur. L'énergie apportée par la masse tombante et correspondant à une probabilité de réaction de 0,50 est finalement déterminée, après une série d'essais effectués à hauteur de chute variable, selon la méthode BRUCETON. Un exemple de ce type d'appareil ainsi que le dispositif d'impact (ou la cellule de choc) sont représentés FIG. 1.

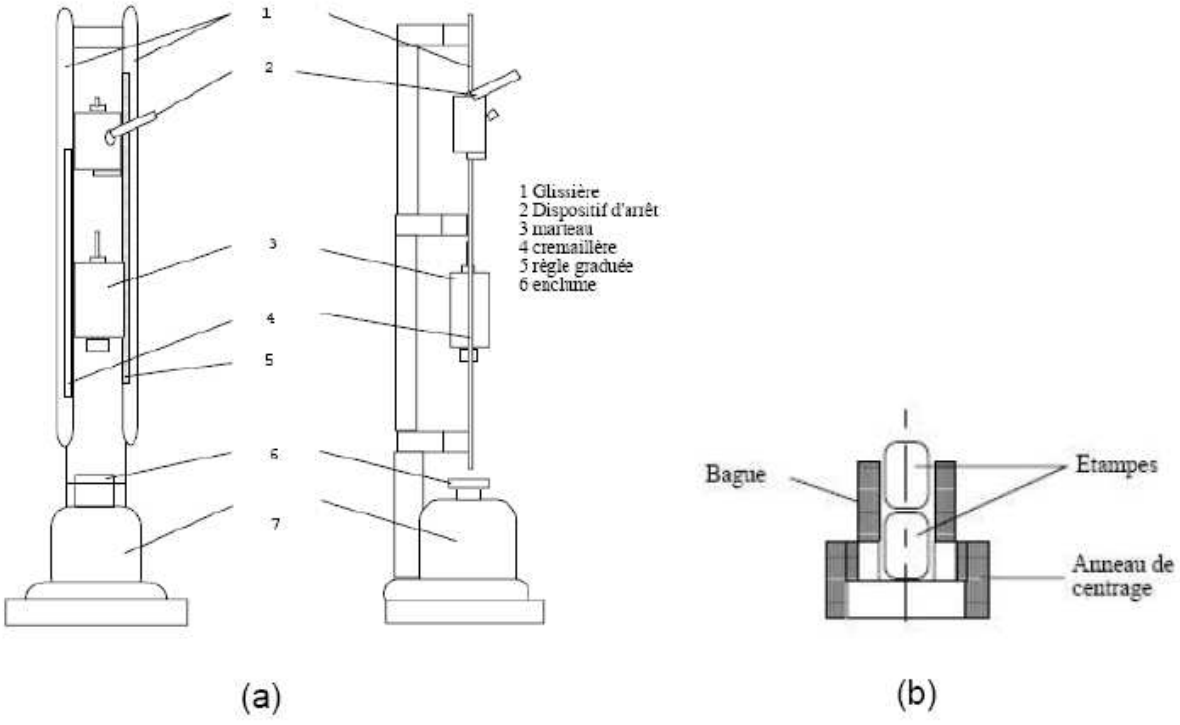


FIG. 1 (a) Mouton de choc Julius Peter. (b) Cellule de choc.

2.2.2) Relation Balance en Oxygène – choc mécanique

Les molécules explosives n'empruntent pas l'oxygène nécessaire à leur combustion [4] au milieu extérieur. Elles portent souvent des fonctions chimiques riches en oxygène telles que $–NO_2$ ou $–O–NO_2$ qui permettent l'oxydation partielle ou totale des autres atomes de la molécule. Un explosif est dit suroxygéné ou à combustion complète lorsque sa structure chimique comporte plus d'atomes d'oxygène qu'il n'est nécessaire pour assurer l'oxydation totale des atomes de carbone et d'hydrogène le constituant. Le calcul permettant de déterminer si une substance est sur- ou sous-oxygénée passe par la détermination de sa balance en oxygène. Soit un explosif de formule brute $C_xH_yO_zN_u$:

- si $z \geq 2x + y/2$, l'explosif est sur oxygéné,
- si $z < 2x + y/2$, l'explosif est sous oxygéné.

KAMLET [7] a pu déterminer une corrélation entre la balance en oxygène (OB_{100} s'exprimant en %) et la hauteur de chute d'un appareil de test au choc (similaire à celui décrit FIG. 1) provoquant 50% de départ ($h_{50\%}$). La relation ainsi obtenue s'écrit :

$$OB_{100} = 100(g/mol)\frac{(2n_O - n_H - 2n_C - 2n_{COO})}{M} \quad (2)$$

où n_O représente le nombre d'atomes d'oxygène, n_H, le nombre d'atomes d'hydrogène, n_C le nombre d'atome de carbone, n_{COO}, le nombre de groupement carboxyle et M la masse molaire (g/mol) de l'explosif.

La relation affine établie par KAMLET, entre la hauteur pour laquelle la moitié des réactions sont positives et la balance en oxygène, s'écrit :

$$\log h_{50\%} = a - b \cdot OB_{100} \quad (3)$$

Ainsi, pour chaque famille d'explosif, il existe une corrélation linéaire entre la balance en oxygène des molécules énergétiques et la hauteur $h_{50\%}$ (m) (TAB. 1).

---

[4] Terme générique relatif aux transformations chimiques exothermiques entre comburant(s) et comburant(s) éventuellement inclus dans la même molécule. Voir déflagration, détonation, pour la propagation dans les milieux explosibles. En pyrotechnie, désigne abusivement la déflagration à très bas régime (d'après le *Dictionnaire de Pyrotechnie*).

TAB. 1 Coefficients a et b du modèle de KAMLET selon les familles d'explosifs. Valeurs prises dans [2].

Famille d'explosif	a (sans dimension)	b (sans dimension)
Nitramines	1,372	0,168
Esters nitriques	1,753	0,233
Nitroaromatique sans liaison CH en α d'un NO_2	1,330	0,260
Nitroaromatique avec un CH en α d'un NO_2	1,730	0,320

Les valeurs *a* et *b* données TAB. 1 montrent que les nitroaromatiques avec une liaison CH en position α sont plus sensibles au choc que les molécules qui en sont dépourvues.

2.2.3) Corrélations paramètres moléculaires – choc mécanique

Si KAMLET a relié la balance en oxygène à la hauteur $h_{50\%}$, RICE et HARE [8] ont corrélé la sensibilité au choc mécanique à d'autres grandeurs physiques propres à la molécule énergétique. Leurs travaux ont abouti à l'établissement de cinq modèles.

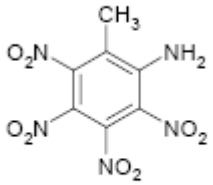
TAB. 2 Relations entre la hauteur de chute $h_{50\%}$ et les paramètres physiques de la molécule énergétique selon RICE et HARE [8].

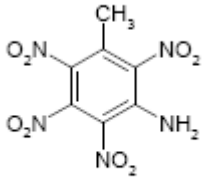
	Equation	Paramètres physiques
Modèle 1	$h_{50\%} = 63,6 + 1,89.10^4 \cdot \exp\left(-0,0879 \cdot \overline{V}_M\right) - 0,3675 \cdot \overline{V}_M$	$\overline{V}_M$: potentiel électrostatique moyen au point médian de chaque liaison (kcal/mol).
Modèle 2	$h_{50\%} = 9,2 + 8,03.10^2 \cdot \exp\left[-\left(0,366 \cdot \left\|\overline{V}^+ - \left\|\overline{V}^-\right\|\right\|\right)\right]$	$\left\|\overline{V}^+ - \left\|\overline{V}^-\right\|\right\|$: différence de potentiel électrostatique sur une isosurface (kcal/mol).
Modèle 3	$h_{50\%} = 29,3 + 1,386.10^{-3}.\exp\left(48,84 \cdot \vartheta\right)$	ϑ : paramètre associé au potentiel électrostatique de la molécule (kcal/g)
Modèle 4	$h_{50\%} = 27,8 + 0,1135 \cdot \exp\left[-\left(11,079\left[Q_{\text{det}} - 1,661\right]\right)\right]$	Q_{det} : chaleur de détonation (kcal/g)
Modèle 5	$h_{50\%} = 1,341.\exp\left(8,1389 \cdot \vartheta - 6,7922\left[Q_{\text{det}} - 1,4737\right]\right)$	ϑ et Q_{det} .

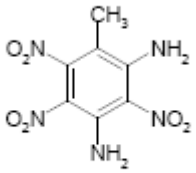
2.2.4) Relation entre la structure moléculaire et le choc mécanique

Le Naval Weapons Center [9] a publié une étude systématique sur les polynitroaromatiques et particulièrement sur l'influence de la structure moléculaire avec la sensibilité au choc mécanique exprimée par le $h_{50\%}$.

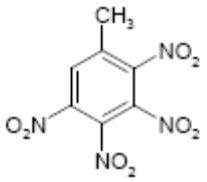
Pour le 2-amino-3,4,5,6-tétranitrotoluène (36 cm), le 3-amino-2,4,5,6-tétranitrotoluène (37 cm) et le 2,4-diamino-3,5,6-trinitrotoluène (47 cm), la plus grande sensibilité (donnée par les hauteurs de chute les plus faibles) des deux premiers composés est probablement due à la présence de trois (ou quatre) groupe NO_2. La combinaison de l'encombrement stérique et des effets électroniques facilite la rupture des liaisons.

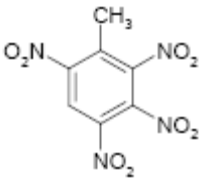

(36 cm)

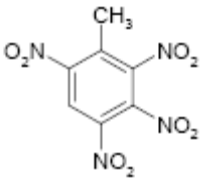

(37 cm)


(47 cm)

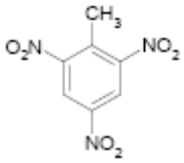
Dans le groupe 2,3,4,5-tétranitrotoluène (15 cm), 2,3,4,6-tétranitrotoluène (18 cm) et le 2,3,5,6-tétranitrotoluène (25 cm), il semble aussi qu'un réarrangement nitro-nitro lors de l'impact explique ces variations.

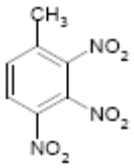

(15 cm)

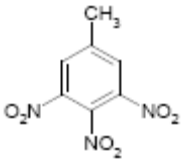

(18 cm)


(25 cm)

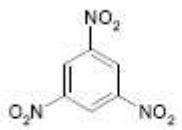
Dans le groupe 2,4,6-trinitrotulènes (100 cm), 2,3,4-trinitrotoluène (56 cm) et 3,4,5-trinitrotoluène (107), la présence de trois groupes à encombrement stérique important induit le même ordre de grandeur pour la sensibilité si ces trois groupes sont des NO_2 ou si l'un d'eux est un méthyle.

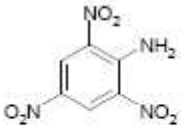

(100 cm)

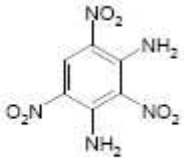

(56 cm)

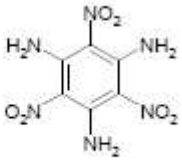

(107 cm)

Dans le groupe 1,3,5-nitritrobenzène (71 cm), 2-amino-1,3,5-trinitrobenzène (141 cm), 2,4-diamino-1,3,5-trinitobenzène (>200 cm) et le 2,4,6-triamino-1,3,5-trinitrotoluène (>200 cm), le rôle stabilisant du groupe donneur d'électrons est mis en évidence. La présence des doublets non-liants sur l'azote de NH_2 stabilise le noyau aromatique nitré.


(71 cm)


(141 cm)


(>200 cm)


(>200 cm)

2.2.5) Corrélation entre l'indice de sensibilité à l'impact (I.S.I.) et enthalpie maximale de réaction

L'I.S.I. peut être représenté en fonction de l'enthalpie maximale de réaction des molécules énergétiques calculée par le code de calcul thermodynamique C.H.E.T.A.H.[5] mis au point par le groupe de travail A.S.T.M.[6] [10]. Ce code consiste à décomposer une molécule énergétique $C_aH_bN_cO_d$ en groupe élémentaire auxquels sont attribuées des valeurs d'incrément d'enthalpie selon la réaction :

$$C_aH_bN_cO_d \rightarrow \frac{c}{2}N_2 + \frac{b}{2}H_2O + \left(\frac{d}{2} - \frac{b}{4}\right)CO_2 + \left(a - \frac{d}{2} + \frac{b}{4}\right)C$$

A partir de l'équation bilan précédente, le code C.H.E.T.A.H calcule quatre critères C1, C2, C3 et C4 définis dans [10]. Ce dernier critère[7], représenté en fonction des I.S.I. déterminés expérimentalement par KÖHLER et MEYER [11], a permis d'établir une cartographie de la sensibilité de plusieurs molécules énergétiques.

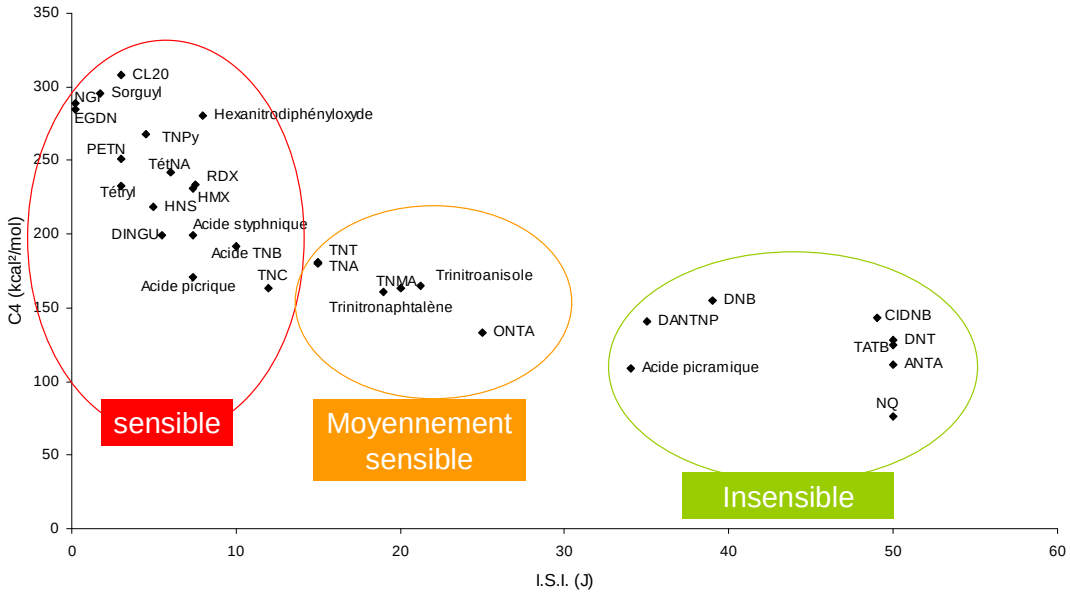


FIG. 2 Classement de la sensibilité de plusieurs molécules énergétiques[8]. Valeurs prises dans [10].

---

[5] American Society for Testing of Materials.

[6] Chemical Thermodynamic and Energy Hazard Evaluation.

[7] Le critère C4 est calculé à partir d'une relation empirique : $C4 = 10 \cdot \Delta H^2_{max} \cdot M/n$ où M est la masse molaire et n, le nombre d'atomes de la molécule énergétique.

[8] Le nom chimique des molécules énergétiques est donné en annexe 1.

Ce classement permet d'effectuer une première sélection des molécules énergétiques susceptibles d'apporter de l'insensibilité. Toutefois les valeurs de sensibilité peuvent diverger selon l'origine de l'explosif. En effet, au sein même du solide, il existe des défauts intrinsèques tels que des inclusions, des dislocations coins ou vis, des pores ou des lacunes qui augmentent la surface spécifique de la matière active et donc la réactivité. De plus, la matière brute est souvent composite ; elle comprend à la fois des particules cristallisées et des parties amorphes qui jouent un rôle non négligeable sur la sensibilité d'un explosif.

Dans de telles structures, dont la synthèse comporte une étape de recristallisation, les solvants peuvent être inclus dans le réseau soit sous forme de bulles, soit sous forme moléculaire si le volume de VAN DER WAALS de la molécule de solvant est suffisamment faible pour lui permettre de se glisser dans le réseau cristallin [2]. La sensibilité d'une molécule énergétique dépend donc aussi de son procédé de synthèse.

3) Procédés de synthèse des molécules énergétiques utilisées dans l'étude expérimentale

3.1) 2,4,6-trinitrotoluène

Le 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) est la molécule énergétique la plus connue et l'une des plus anciennes. Elle est synthétisée à partir du toluène par nitration à l'acide nitrique et sulfurique.

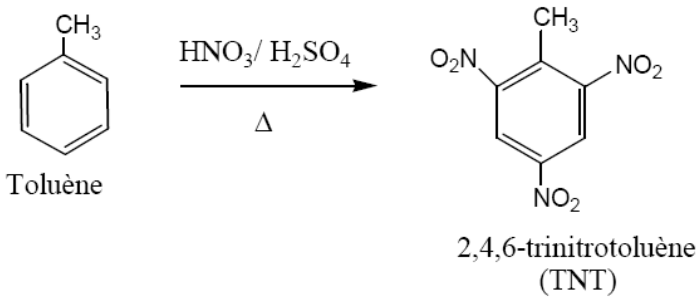


FIG. 3 Synthèse du TNT par nitration du toluène.

Avec une densité de 1,654 g/cm^3 et une vitesse de détonation de 6881 m/s [5], ses performances détoniques sont assez médiocres par rapport aux autres matériaux énergétiques. Néanmoins, il présente quatre avantages majeurs. D'une part son procédé de synthèse est parfaitement maîtrisé et offre ainsi des coûts au kilogramme très attractifs. D'autre part, ce matériau est connu pour être très

peu sensible aux impacts mécaniques et thermiques. Autre avantage majeur, il se refroidit jusqu'à atteindre un état solide réversible. Ce qui permet, par exemple, en phase de démilitarisation, de récupérer et de nettoyer des munitions inutilisées [12]. Et enfin, avec une température de fusion T_f = 80,8°C (pour le TNT pur), il peut être facilement porté à l'état liquide et constituer ainsi un fluide énergétique emprisonnant les entités solides lors de son refroidissement. Il représente donc une matrice énergétique dans l'élaboration de suspensions énergétiques.

3.2) 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one

Le 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one ou ONTA (ou NTO en anglais) est un explosif moyennement sensible. Sa température de fusion élevée (T_f = 280°C) conserve la molécule à l'état solide lors de son intégration dans une formulation.

La synthèse de l'ONTA, est facilement réalisable par nitration du triazol-3-one (noté TO) dans l'acide nitrique concentré [13] ou dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique avec un faible pourcentage d'acide sulfurique [14].

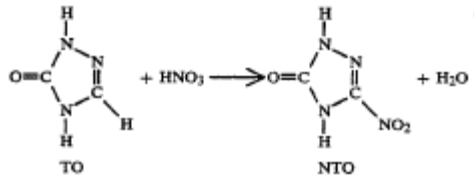


FIG. 4 Synthèse de l'ONTA par nitration du triazol-3-one dans l'acide nitrique. Schéma réactionnel pris dans [15].

La morphologie des cristaux provenant de cette voie de synthèse aboutit généralement à une forme aciculaire.

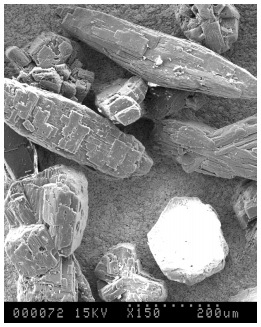


FIG. 5 Cristaux d'ONTA aciculaire élaborés par voie classique.

Avec cette géométrie, les cristaux d'ONTA peuvent s'agglomérer facilement et donc devenir plus sensibles (à cause des frictions intergranulaires) [16]. Une des voies envisagée pour abaisser la sensibilité de l'ONTA est donc de jouer sur sa morphologie et de former des cristaux sphériques. Cette géométrie avantageuse, tant pour l'étendue de la surface d'échange que pour l'empilement

granulaire, peut être obtenue grâce à une étape de recristallisation avec un mélange particulier de co-solvants (habituellement un mélange d'eau et d'alcools) [17, 18]. L'avantage d'une géométrie sphérique est aussi l'augmentation de la masse volumique apparente due à un arrangement granulaire plus compact.

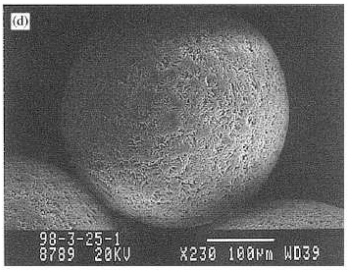


FIG. 6 Cristaux d'ONTA sphériques obtenus par recristallisation avec emploi d'un co-solvant eau / N-méthyl-2-pyrrolidone, cliché MEB pris dans [16].

4) Elaboration d'une Matière Détonante Extrêmement Peu Sensible (MDEPS)

4.1) Sensibilisation et flegmatisation

Les molécules énergétiques proposent des degrés de sensibilité différents selon leur nature chimique, leur procédé d'élaboration ou leurs caractéristiques granulaires (densité, granularité, polymorphisme,…). La caractérisation de ces matériaux aux agressions thermiques et mécaniques constitue donc une première étape essentielle dans l'élaboration d'explosifs formulés insensibles. Cependant, par le terme même de formulation, la molécule énergétique représente certes une substance essentielle mais elle entre en interaction avec d'autres « ingrédients » modifiant les propriétés finales de sensibilité. Ainsi l'adjonction dans une formulation de faibles quantités d'un matériau inerte peu changer les propriétés de sensibilité de celui-ci, soit dans le sens d'une moindre sensibilité (flegmatisation), soit dans le sens d'une vulnérabilité plus grande (sensibilisation) vis-à-vis d'une agression donnée [2]. Les explosifs ainsi formulés tentent de répondre à un critère de sensibilité particulier.

4.2) Le critère MDEPS

Les niveaux d'immunité souhaités (tenue à l'incendie, aux échauffements lents, à l'impact de balle,…) impliquent que les associations de matériaux énergétiques et inertes soient les moins réactives possibles dans les nouvelles munitions pour répondre au critère MDEPS – Matières

Détonantes Extrêmement Peu Sensibles, ou en anglais, EIDS – Extremely Insensitive Detonating Substances.

Les MDEPS sont affectées à la division des risques 1.6 et sont décrites comme « *objets extrêmement peu sensibles, ne présentant pas de risques d'explosion en masse. Cette division comprend les objets qui contiennent les matières détonantes extrêmement peu sensibles et pour lesquelles il est démontré qu'il y a une probabilité négligeable d'amorçage accidentel ou de propagation* » [19].

Pour répondre à la division des risques 1.6, une formulation énergétique doit subir les épreuves dites épreuves de la série 7 de l'ONU. Si, lors de ces tests, la matière énergétique n'entre pas en régime de détonation, elle sera classée MDEPS.

TAB. 3 Epreuves de la série 7.

Epreuves	Objectif
7 a	Démontrer la faible explosibilité des matières explosives (incapacité de passer de la déflagration[9] à la détonation[10])
7 b	Déterminer la réaction à un feu extérieur des matières explosives confinées
7 c	Déterminer la réaction des matières explosives (confinées) dans un environnement dans lequel la température augmente graduellement
7 d	Résistance à un feu extérieur
7 e	Résistance au chauffage lent
7 f	Résistance à un impact de fragment
7 g	Résistance à un empilement

4.3) Quelques exemples de MDEPS

Il existe dans le milieu munitionnaire deux technologies pour formuler des MDEPS. La première est celle des explosifs composites plus communément appelés Plastic Bonded eXplosive (PBX). La

[9] Régime subsonique de propagation de la combustion d'une matière explosible dont la vitesse est de quelques m/s à quelques centaines de m/s (d'après le *Dictionnaire de Pyrotechnie*).

[10] Régime supersonique de propagation de la combustion d'une matière explosible. L'onde de détonation a une célérité de plusieurs milliers de m/s (d'après le *Dictionnaire de Pyrotechnie*).

deuxième est liée à la technologie Coulée-Fondue. Dans les deux cas, le choix de la technologie employée ainsi que les constituants utilisés dépend du compromis recherché entre les performances, la vulnérabilité et les coûts attendus.

4.3.1) Les formulations PBX

Les formulations PBX sont des mélanges de liants polymériques et d'explosifs granulaires. Elles se composent donc d'une charge solide énergétique (l'explosif secondaire de type ONTA, RDX, HMX, NQ…) de charges inertes (oxydants ou réducteur) et d'une matrice polymère composée soit d'un matériau inerte (polybutadiène à terminaison hydroxy (HTPB), polyéther,…), soit d'une macromolécule énergétique.

Ces explosifs composites présentent l'avantage de pouvoir contenir un chargement dense en espèces solides énergétiques, soit jusqu'à plus de 80% en pourcentage massique. Cette particularité offre donc des performances détoniques assurées. L'inconvénient est évidemment, avec une quantité aussi important en espèces granulaires, la difficulté de mise en œuvre (difficulté de malaxage, de coulabilité) [20]. Des procédés d'élaboration comme l'extrusion, ou l'injection sont alors nécessaires pour provoquer le mouvement de la matière. Autre inconvénient lié à la nature de la matrice polymérique ; il s'agit en général d'une macromolécule thermodurcissable. La mise en œuvre, sous l'action de la chaleur et/ou de catalyseurs ou de durcisseurs, correspond à la création de nouvelles associations entre les molécules courtes. Cette transformation chimique est irréversible ; les nouvelles liaisons sont covalentes et il faut, pour les détruire, des énergies très importantes. **Ces matériaux ont donc la particularité de ne pas pouvoir être refondus ; ce qui pose problème dans une phase de recyclage de la matière énergétique.**

TAB. 4 Formulations énergiques insensibles PBX. Valeurs prises dans [21].

Nation	Allemagne	France	Royaume Uni
Nom de la formulation	HX 76	B 2214	CPX 305
Formulation (en pourcentage massique)	55 % SNQ 30% RDX 15% HTPB	12% HMX 72% ONTA 16% HTPB	30% RDX 35% SNQ 20% Al 15% HTBP

4.3.2) Les formulations Coulée-Fondue

Les formulations Coulées-Fondues furent d'abord établies dans les programmes de l'US - Air Force dont la volonté était de développer des munitions insensibles sur la base d'une formulation énergétique nommée AFX-644. Cet explosif exhibait des propriétés d'insensibilité. La

problématique se posait au niveau du tensio-actif utilisé : la lécithine. Cette substance n'était pas totalement soluble dans le TNT. Ce qui posait des problèmes d'homogénéité liés au non-maintien en suspension des espèces granulaires. Les autorités décidèrent donc de développer un nouvel explosif avec un tensio-actif d'une efficacité optimale dans le milieu considéré. Ces études donnèrent naissance à l'AFX-645 dont la particularité était l'emploi d'un autre tensio-actif [20].

TAB. 5 Formulations Coulées-Fondues (*formulation développée par Nexter Munitions).

Nation	Etats-Unis	France	France
Nom de la formulation	AFX-645	XF13333*	XF11582*
Formulation (en pourcentage massique)	32% TNT 48% ONTA 12% Al 7,88% Additif 0,12% Tensio-actif	31% TNT 48% ONTA 13,5% Al 7,1% Additif 0,4% Tensio-actif	31% TNT 21% ONTA 27% RDX 13,5% Al 7,5% Additif 0,4% Tensio-actif

Même si ces formulations ont une densité de chargement en explosifs solides moins importantes que les PBX, leur matrice a la particularité d'être constituée essentiellement de TNT. Ce qui pose de nombreux avantages. Avec un pourcentage massique de phase liquide de 15% pour les formulations PBX contre environ 40% pour les formulations Coulée-Fondue, la coulabilité se voit nettement améliorée. Dans le cadre d'une phase de démilitarisation, la matière énergétique peut être refondue. **Cette propriété thermique réversible permet de récupérer une grande partie des constituants et de vider ainsi les munitions de leur contenu énergétique.**

4.4) Les procédés de mise en œuvre des MDEPS

Les procédés de mise en œuvre des explosifs insensibles sont empruntés aux technologies de l'industrie plastique et du génie civil (malaxage de béton), de l'agroalimentaire ou bien encore de la cosmétique. Nous ne traiterons pas ici de l'élaboration par voie sèche. Cette technique constitue un champ à part et est très bien développée dans les travaux de thèse de P. LAMY [22].

Les formulations AFX ou XF, dont la particularité est la propriété de réversibilité au sens où la matière peut être refondue, sont mises en œuvre par le procédé de Coulé-Fondu. Quant aux formulations PBX, dont le fluide interstitiel est thermodurcissable et ne peut donc être recyclé, elles sont élaborées par le procédé d'injection.

4.4.1) Le procédé d'injection

4.4.1.1) Principe

L'injection est un procédé souvent employé pour les opérations de transport de fluides très visqueux. Cette technologie similaire à celles employées dans l'industrie plastique, est utilisée pour transférer, à l'aide d'un piston, la suspension énergétique du malaxeur au corps d'obus [23, 24].

Contrairement aux techniques traditionnelles d'injection, le moule n'est pas une composante de la machine où les pièces sont directement rejetées après l'étape de moulage. Ici le corps de l'obus constitue le volume de remplissage. L'image d'une machine de remplissage de bouteilles utilisée dans l'agroalimentaire ou dans l'industrie pharmaceutique se rapprocherait plus de ce type de procédé sauf que dans ce cas, le liquide injecté est loin d'être newtonien et possède des propriétés rhéologiques viscoélastiques.

4.4.1.2) Nature des formulations énergétiques

Les formulations mises en œuvre par injection sont généralement des polymères multi-composants, très concentrés, thermodurcissables, pâteux lors du malaxage et atteignant les propriétés finales d'un élastomère après l'étape de cuisson (bon comportement aux diverses températures, inertie vis-à-vis des fluides agressifs, hautes propriétés mécaniques). Les formulations élaborées avec ce procédé sont donc du type PBX [5].

4.4.1.3) Avantages & Inconvénients

Les avantages de ce procédé sont les suivants :

- Plusieurs opérations sont réalisées simultanément. Le dégazage et le transport des suspensions concentrées sont ainsi assurés de la cuve de malaxage jusqu'au moule.
- La géométrie des moules étant simple, elle minimise les problèmes de transfert de masse liés en général à leur complexité (courbures, rétrécissements abrupts).
- Même si l'injection peut sembler complexe, elle offre l'avantage de réaliser des opérations unitaires entièrement automatisées.

Les inconvénients sont plus liés à la sécurité. Lors de la création du réseau tridimensionnel d'un polymère thermodurcissable, une augmentation de température accompagne la réaction chimique. Les écarts de températures sont moindres lorsqu'il s'agit d'une mise en œuvre pilote. Par contre le gabarit des cuves industrielles (plusieurs centaines de litres) conduit à des flux de chaleur

conséquents posant un risque non négligeable par rapport aux limites thermiques des matériaux énergétiques.

4.4.2) Le procédé Coulée-Fondue

4.4.2.1) Principe

Le procédé de Coulée-Fondue, exposé FIG. 7, est un dispositif pour essais pilotes. Le dispositif industriel est bien plus complexe mais le principe reste le même. La réalisation des suspensions énergétiques concentrées a lieu dans une cellule de malaxage double enveloppe (3) où circule un fluide caloporteur. Les espèces fusibles sont introduites en premier puis portées à leur température de fusion. Une fois la matière totalement fondue, les espèces granulaires inertes et énergétiques sont injectées en amont par un cône de distribution (1). Un moteur d'agitation pneumatique (2), atteignant des vitesses de 250 tr/min, permet le malaxage de la matière énergétique. Lorsque le milieu est homogène et dégazé (via une pompe à vide secondaire), une vanne pneumatique est actionnée. Le liquide visqueux peut alors s'écouler gravitairement dans une moule (5) ou directement dans un corps d'obus sans écart de pression. Contrairement au procédé d'injection, celui de Coulée-Fondue est marqué par une étape de refroidissement de la matière énergétique. Les espèces fusibles vont se solidifier et emprisonner le milieu granulaire.

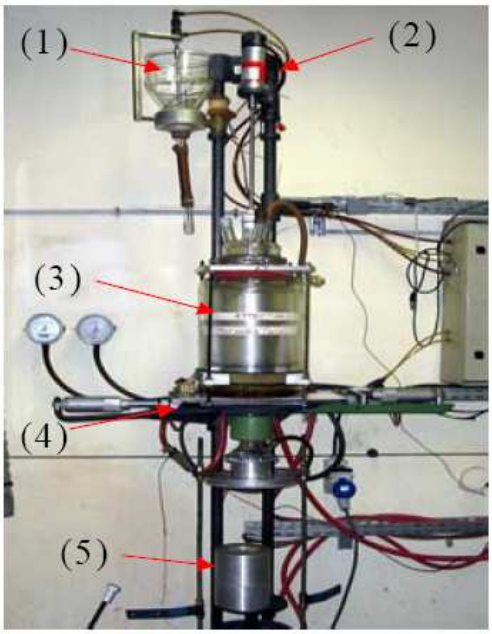


FIG. 7 Appareil de Coulée-Fondue. Cliché pris dans [25].

4.4.2.2) Nature des formulations énergétiques

Les formulations utilisées avec ce procédé sont du type AFX ou XF (voir TAB. 5). Le liant énergétique fusible est introduit initialement dans la cuve thermostatée. Les additifs inertes fusibles (base cireuse et tensio-actif) sont ensuite incorporés. Une étape d'agitation aboutit à la formation d'une émulsion peu stable dans le temps. Une fois cette phase accomplie, les espèces pulvérulentes non-fusibles (ONTA, RDX, HMX, aluminium…) sont introduites. Après un certain temps de malaxage et de dégazage, la suspension énergétique concentrée est coulée gravitairement dans le moule. Finalement, un refroidissement contrôlé aboutit à un pain d'explosif homogène.

4.4.2.3) Avantages & Inconvénients

Le procédé Coulée-Fondue offre l'avantage d'être une technologie moins complexe que celle de l'injection. L'architecture simplifiée du procédé limite, entre autre, la longueur des canaux et réduit ainsi l'énergie nécessaire au transport de la matière énergétique.

L'inconvénient majeur est lié au contrôle des flux thermiques. Un écart de température existe toujours entre les espèces solides arrivant au contact de la phase liquide. Si cet écart est trop important, les propriétés thermodynamiques du milieu fondu sont telles que des zones de cristallisation apparaissent. Dans ces conditions, le mélange énergétique aura des caractéristiques rhéologiques modifiées et une coulabilité non satisfaisante.

Autre point négatif : l'écoulement de la matière se fait gravitairement et non pas à l'aide d'un piston d'injection. Dans ce cas, la fraction solide, même en quantité inférieure à celle des formulations PBX, peut être néfaste à un écoulement satisfaisant. Les pourcentages massiques du milieu granulaire sont supérieurs à 50% (voir TAB. 5). L'arrangement des particules solides lié à la morphologie, à l'état de surface, à la densité et à la distribution en taille, doit donc être pris en première considération.

5) Problèmes de la coulabilité des suspensions énergétiques

L'étude du problème de la coulabilité des suspensions énergétiques fait apparaître l'influence des différents facteurs qui peuvent être de trois catégories :

- les facteurs dus aux produits (sédimentation et crémage, concentration et granulométrie des produits non fusibles, dissolution des espèces solides, ajout d'additifs tensio-actifs),

- les conditions opératoires (température, pression) et
- les caractéristiques du mélangeur (géométries du mélangeur, transferts thermiques, temps de mélange)

Ces divers facteurs sont interdépendants et il est difficile de traiter de façon exclusive l'un des paramètres sans tenir compte des autres.

5.1) Facteurs dus aux produits

5.1.1) La sédimentation et le crémage

La sédimentation et le crémage sont deux phénomènes antagonistes de migration des particules.

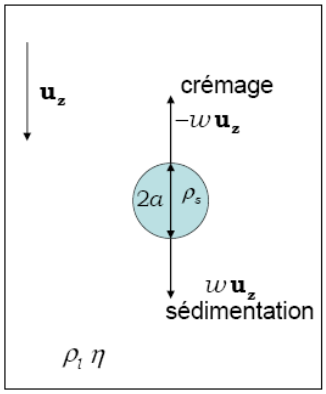


FIG. 8 vitesse de sédimentation ou de crémage w d'une particule de rayon a et de masse volumique ρ_s dans un liquide de masse volumique ρ_l de viscosité η.

La vitesse de sédimentation ou de crémage w d'une particules solide dans un liquide obéit à la loi de STOKES donnée, dans le cas d'une particule sphérique de rayon a par :

$$w = \frac{2}{9}\frac{(\rho_s - \rho_l)\,g a^2}{\eta} \qquad (4)$$

A travers l'Eq.(4), les trois forces agissant sur la particule en mouvement dans le fluide sont représentées :

- Le poids de la particule, fonction de la masse volumique du solide ρ_s et de l'accélération de la pesanteur g,
- La poussée d'Archimède, fonction de la masse volumique du liquide ρ_l et de l'accélération de la pesanteur g.
- La force de traînée, fonction de la viscosité dynamique du fluide η.

D'après l'Eq.(4), lorsque $\rho_s > \rho_l$, la vitesse w est positive et suit le vecteur unitaire $\mathbf{u_z}$; la sédimentation des particules a lieu. Par contre si $\rho_s < \rho_l$, la vitesse w est négative et le crémage apparaît. De même, l'Eq.(4) permet de comparer les vitesses de sédimentation des espèces granulaires utilisé dans les formulations énergétiques. Dans le cas d'une suspension où la phase liquide est uniquement du TNT, les vitesses de sédimentation w, des principales particules solides ONTA et aluminium, peuvent être calculées (Cf. TAB. 6). Le calcul de w montre clairement que les particules d'ONTA seront plus à même de sédimenter que les particules d'aluminium.

TAB. 6 Vitesse de sédimentation w des particules solides utilisées dans la formulation XF13333.

Matériau solide	$\rho_s\,(kg/m^3)$	Diamètre moyen (µm)	Matériau liquide	$\rho_l\,(kg/m^3)$	$\eta\,(Pa.s)$	$w(cm/s)$
ONTA	1930	400	TNT (à 85°C)	1654	0,01	0,241
aluminium	2700	15	TNT (à 85°C)	1654	0,01	0,001

Cette relation de STOKES permet aussi de délimiter la nature colloïdale d'une suspension précédemment évoquée lorsque le temps de sédimentation t_s est comparé au temps t_B que met la même particule à se déplacer sur une distance de la taille de son rayon a par agitation thermique c'est-à-dire sous l'effet du mouvement Brownien. Sur cette distance a, le temps de sédimentation s'écrit :

$$t_s = \frac{a}{w} \qquad (5)$$

et le temps de déplacement par agitation thermique sur la même distance :

$$t_B = \frac{a^2}{D} \qquad (6)$$

avec D le coefficient de diffusion brownienne défini par :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \qquad (7)$$

où $k_B = 1{,}38.10^{-23}\ \mathrm{J/K}$ est la constante de BOLTZMANN.

En raisonnant sur ces deux temps caractéristiques, la frontière du milieu colloïdal peut être simplement délimitée puisqu'elle se définit par l'égalité $t_s = t_B$ soit pour un rayon de particule égale à :

$$a = \left(\frac{3k_B T}{4\pi(\rho_s - \rho_l)} \right)^{1/4} \quad \textbf{(8)}$$

Ainsi si $t_s < t_B$, le mouvement brownien prédomine et la suspension est colloïdale alors que si $t_s > t_B$, l'effet de la gravité est prépondérant et conduit au phénomène de sédimentation.

En prenant l'exemple d'une suspension mise en œuvre à une température de 90°C, composée d'un liquide, le TNT ($\rho_l = 1654\,\mathrm{kg/m^3}$) et d'un solide pulvérulent, l'aluminium ($\rho_s = 2700\,kg/m^3$), l'Eq.(8) donne la limite de taille du milieu colloïdal. Ainsi la suspension en matériaux énergétiques sera considérée comme colloïdale pour un rayon de particule égal ou inférieur à 1 µm.

5.1.2) La concentration en espèces solides

La viscosité (et donc la coulabilité) d'une suspension est directement reliée à sa concentration en particules solides. La viscosité d'une suspension énergétique n'est pas représentable de façon unique mais nécessite l'emploi de plusieurs relations selon le domaine de concentration. Selon COUSSOT, ANCEY [26] et TRADOS [27], il existe trois types de suspensions : les suspensions diluées, les suspensions concentrées et les pâtes granulaires. A chaque domaine correspond une fraction volumique de solide étroitement liée aux interactions particulaires régnant dans le milieu (interactions « molles » du type colloïdal, interactions « dures » du type collision ou frottement). Les travaux de VIE [28], qui se sont basés sur la mesure optique de la vitesse de chute de particules de kaolin dans l'eau, ont permis de mettre en évidence ces trois domaines de suspension.

La sélection des relations de viscosité en fonction de la concentration en solide passe par la définition du domaine de suspension. Ces modèles seront détaillés dans un chapitre à part.

5.1.3) La granulométrie

L'étude de la granulométrie détermine trois paramètres :

- la taille des grains caractérisée par leur diamètre équivalent et par leur aire massique (ou surface spécifique) ;
- la forme des grains et leur rugosité ;
- la répartition granulométrique.

5.1.3.1) Taille des grains

Dans une suspension, l'étendue de sa surface à l'interface solide-liquide va régler en partie ses propriétés d'écoulement. Cette surface d'échange est donnée par la surface spécifique déterminée par méthode B.E.T. (BRUNAUER, EMMETT et TELLER). Des mesures viscométriques à 85°C effectuées par KOCH et FREIWALD [29] ont montré que la viscosité des suspensions RDX/TNT (en proportion massique 50/50) est pratiquement constante pour des grains dont la taille est supérieure à 200 µm puis augmente fortement pour des grains compris entre 100 et 200 µm ; aux tailles encore plus faibles l'augmentation de la viscosité est très rapide et conduit à ce qu'il n'y ait un blocage de la suspension vers des valeurs de 40 µm. Ils ont expliqué cette observation de la façon suivante : les particules adsorbent une partie du milieu de dispersion, dans ce cas une partie du TNT. L'adsorption est proportionnelle à la surface, plus la taille des particules de RDX diminue plus la surface absorbante augmente pour une même masse de particule et donc plus de TNT est immobilisée, donc non disponible comme liquide libre entre les grains pour maintenir le glissement.

Une étude similaire a permis de mettre en évidence les différences de comportement à l'écoulement entre une suspension d'aluminium micrométrique dans de la cire paraffinique et une suspension identique mais avec de l'aluminium nanométrique. La surface spécifique très élevée de l'aluminium nanométrique provoque une divergence de la viscosité aux concentrations volumiques plus faibles par rapport à l'entité micrométrique [30].

5.1.3.2) Forme des grains et rugosité

Au niveau du comportement à l'écoulement, certaines morphologies de particules créent de l'anisotropie. Des travaux menés par WOLF et *al.* [31] sur deux géométries, l'une sphérique et l'autre cylindrique, ont montré qu'aux faibles cisaillements et pour des fractions volumiques en solide identiques, la viscosité d'une suspension diluée contentant des particules cylindriques est supérieure à celle contenant les particules sphériques. Cette augmentation de viscosité, aux faibles vitesses de cisaillement, est due au temps de mise en alignement des particules cylindriques par rapport à la direction de l'écoulement. Puis lorsque les particules cylindriques sont alignées, la viscosité diminue du fait de l'anisotropie du milieu. Des observations similaires ont aussi été remarquées par MARTI et *al.* [32]

La rugosité des particules joue aussi un rôle non négligeable sur l'écoulement de la matière. Une modification de l'état de surface d'une particule, engendre une évolution de son coefficient de frottement. Les particules lisses conduisent à des suspensions de viscosité plus faible que des particules rugueuses. Dans le domaine des suspensions très concentrées, l'effet de la rugosité se fait

ressentir lors du passage en régime frictionnel où dominent les frottements entre grain. Une étude, menée par LOMBOIS et *al.* [33] sur des suspensions très concentrées de billes de verre, où l'état de surface a été modifié, montre un passage en régime frictionnel (quantifié par une vitesse et une contrainte de cisaillement critiques) précoce pour les surfaces rugueuses. Le rôle des contacts directs apparaît particulièrement important dans le régime d'écoulement à très haute viscosité que les pâtes adoptent au-delà d'une certaine contrainte et/ou fraction volumique critiques. L'état de surface des particules est alors un paramètre déterminant pour l'entrée dans ce régime « encombré ».

5.1.3.3) Répartition granulométrique

Les formulations PBX et Coulées-Fondues contiennent une fraction volumique en solide supérieure à 0,50 (Cf. TAB. 4 et TAB. 5). Avec des chargements aussi denses, la répartition granulométrique doit être optimisée pour favoriser l'écoulement de la matière énergétique dans les procédés de mise en oeuvre. Cette optimisation passe par la recherche de l'empilement compact maximal le plus élevé possible (cette notion sera plus approfondie dans le chapitre III). Cet empilement dépend essentiellement de deux variables : le nombre de modes et le rapport de taille de particules entre chaque mode (en rappelant qu'un mode est le diamètre le plus fréquent dans une distribution ; il correspond au maximum de la courbe de fréquence). McGEARY [34] a, par exemple, montré qu'un mélange ternaire de particules sphériques rigides pouvait atteindre un pourcentage d'empilement de 90% par rapport à la densité théorique si le ratio entre modes était au moins d'un facteur sept.

Il existe différentes démarches pour prédire l'empilement compact maximum : soit par méthode mathématique basée en général sur la théorie fractale [35, 36] ou par méthode expérimentale dont le principe consiste à construire un modèle mathématique suivant un plan de mélange [37].

Cette notion d'empilement compact lié à la répartition granulométrique est l'un des paramètres clés dans l'art de formuler une suspension concentrée coulable et sera vue plus en détail dans la suite de ce mémoire.

5.1.4) La dissolution des espèces solides

Cette caractéristique est propre au un procédé de Coulée-Fondue où la phase liquide est constituée essentiellement de TNT. Certaines espèces énergétiques solides sont effectivement solubles dans ce fluide.

WILLIAMSON [38] cite le phénomène d'épaississement de suspensions de RDX dans le TNT sous agitation lente, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité. Cet accroissement est dû à deux causes. D'une part, la formation d'agrégats emprisonne une partie du TNT. Cette partie ne peut plus se déplacer librement. Ce phénomène est réversible. Il peut être inversé par une augmentation de la vitesse d'agitation. Et d'autre part, la recristallisation du RDX, qui s'était partiellement dissous dans le TNT, entraîne une augmentation du volume solide et donc de la viscosité. Dans ce cas il s'agit d'un processus irréversible.

5.1.5) Ajout d'agents tensio-actifs

5.1.5.1) Stabilité de l'émulsion énergétique

Le terme émulsion désigne un système comprenant au moins deux liquides non miscibles dont l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable. La phase dispersée est alors constituée de gouttelettes réparties dans une phase continue. La nature d'une des deux phases peut être polaire (hydrophile) et l'autre apolaire (lipophile).

Un exemple tiré des travaux de cette thèse évoque le cas d'un mélange d'une cire et d'un tensio-actif (soluble dans la phase continue) qui, une fois mélangé au liquide énergétique, forme une émulsion. Des gouttelettes de cire sont alors dispersées dans le milieu continu et constituent la phase dispersée stabilisée par l'action du tensio-actif.

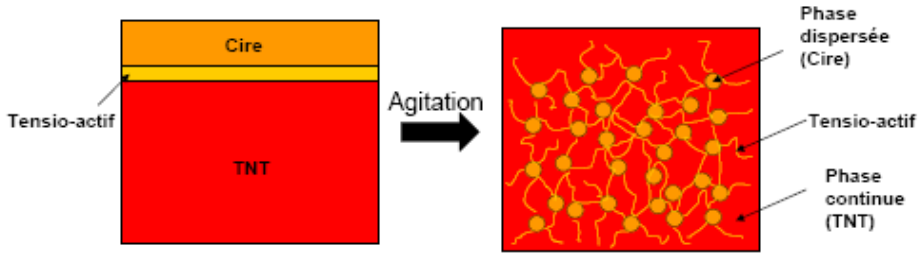


FIG. 9 Emulsion stabilisée Cire/TNT par action d'un tensio-actif.

D'autres travaux mirent en évidence l'efficacité d'une certaine classe de tensio-actifs sur la stabilité des émulsions à base TNT et d'agents inertes telles les cires paraffiniques [39]. Les tensio-actifs employés furent des polyvinyl pyrrolydones alkylées dérivées de la vinylpyrrolidone et de longues chaînes d'oléfines [20].

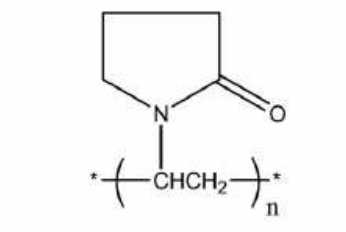


FIG. 10 Unité structurelle du polyvinylpyrrolidone.

5.1.5.2) Stabilité de la suspension

Outre le rôle de stabilisateur d'émulsion, le tensio-actif joue un autre rôle en tant que dispersant de la matière finement divisée. Il est donc employé pour pallier les phénomènes physiques (floculation, sédimentation) liés à la mise en suspension de certaines espèces granulaires.

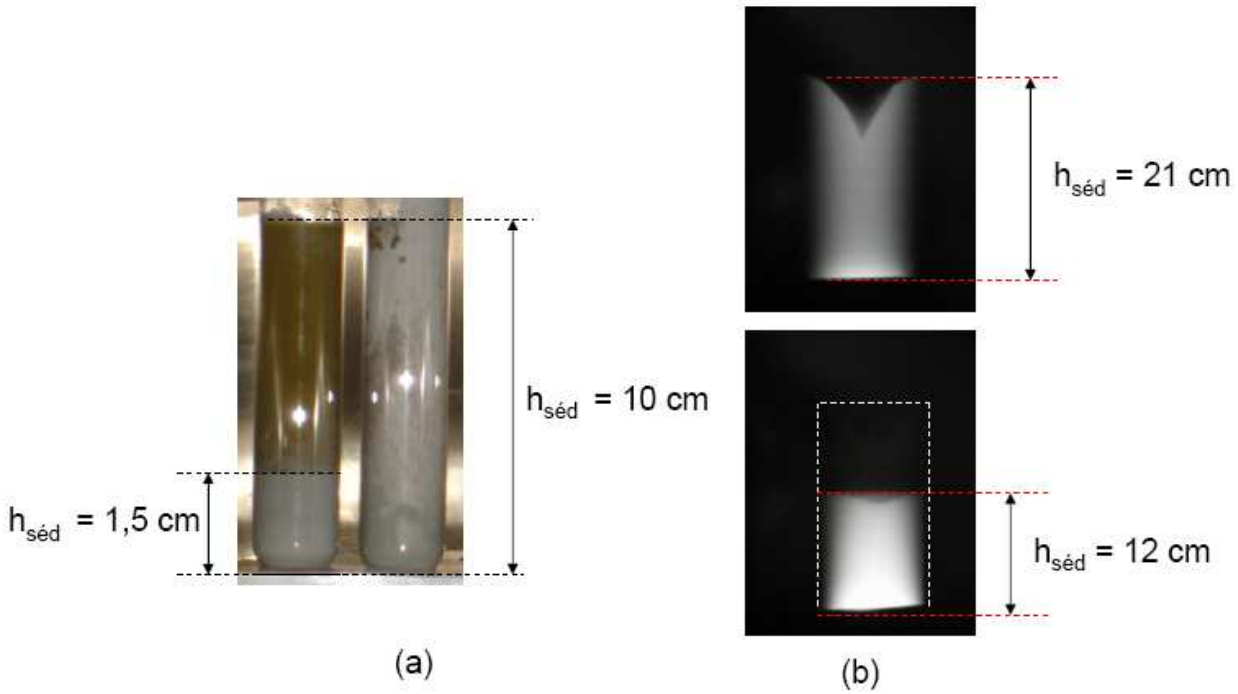


FIG. 11 (a) Hauteur de sédimentation $h_{séd}$ des particules d'aluminium, de diamètre moyen de 13 µm, dans du TNT (tube de gauche) et suspension de particules d'aluminium avec ajout d'une fraction volumique de 0,04 de tensio-acitf dans du TNT (tube de droite), température 85°C, temps de repos 15 min. (b) radiographie RX de deux pains d'explosifs refroidis. Sédimentation de l'aluminium (pain d'explosif sans tensio-actif, en bas). Répartition homogène des particules d'aluminium (pain d'explosif avec ajout d'une fraction volumique de 0,04 de tensio-actif, en haut).

5.2) Conditions opératoires

5.2.1) La température

Usuellement, la viscosité d'un fluide diminue quand la température augmente. Elle chute d'autant plus que la température est élevée. Il est donc nécessaire de définir la température associée à une valeur de viscosité. Des mesures de viscosité en rhéométrie coaxiale effectuées par PARRY et BILLON [40] sur du TNT pur ont montré que les variations de viscosité sur une plage de températures de 355 à 369 K étaient le mieux représentées par une loi exponentielle suivante :

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \qquad \textbf{(9)}$$

Avec $A = 0{,}000541$ mPa.s et $B = 3570$ K.

Ces auteurs ont aussi montré que le TNT, sur le domaine de température défini, avait un comportement rhéologique newtonien [41].

5.2.2) La pression

Dans le cas du procédé de Coulée-Fondue, le vide est principalement utilisé pour améliorer la qualité du chargement. Les suspensions énergétiques concentrées sont en fait triphasiques. Une inclusion d'air due à l'agglomération des particules à sec, provoque une augmentation de la viscosité. Le vide permet donc d'exclure cette inclusion gazeuse. CLIFF et SMITH [42] ont, par exemple, observé une diminution de viscosité d'une formulation 50:50 ONTA/TNT (en pourcentage massique) lors de la mise en œuvre par Coulée-Fondue sous faible pression (de l'ordre de 10^{-2} bar).

5.3) Caractéristiques des mélangeurs

5.3.1) La géométrie des mélangeurs

Dans les procédés de fabrication, toutes les industries mettent en œuvre l'opération unitaire d'agitation-mélange dont le but est toujours d'obtenir une uniformité de concentration et/ou de température. Cette homogénéisation est directement liée à la nature des écoulements engendrés au sein du milieu par le mode d'agitation choisi. Chaque domaine industriel a une préférence pour un certain type de mélangeur qui paraît bien adapté aux particularités du produit et du procédé ; le

choix du mélangeur dépend principalement de la viscosité du système dans les conditions de cisaillement prévues [43].

Les procédés discontinus sont très répandus et, dans ce cas, le volume de chaque charge devient un facteur de choix important. En effet, des considérations sur la résistance mécanique et la puissance à mettre en oeuvre limitent le volume utile des malaxeurs de pâtes de viscosité très élevée.

Le choix d'un mélangeur et donc du mobile d'agitation se base en partie sur ces deux facteurs (viscosité dynamique et volume de remplissage). Un diagramme en fonction de ces deux paramètres a donc été établi pour aider au choix d'un mélangeur. Ce diagramme n'est qu'indicatif, et il est indispensable d'effectuer des essais dans un appareil de petites dimensions puis d'extrapoler pour définir l'unité correspondant au procédé industriel.

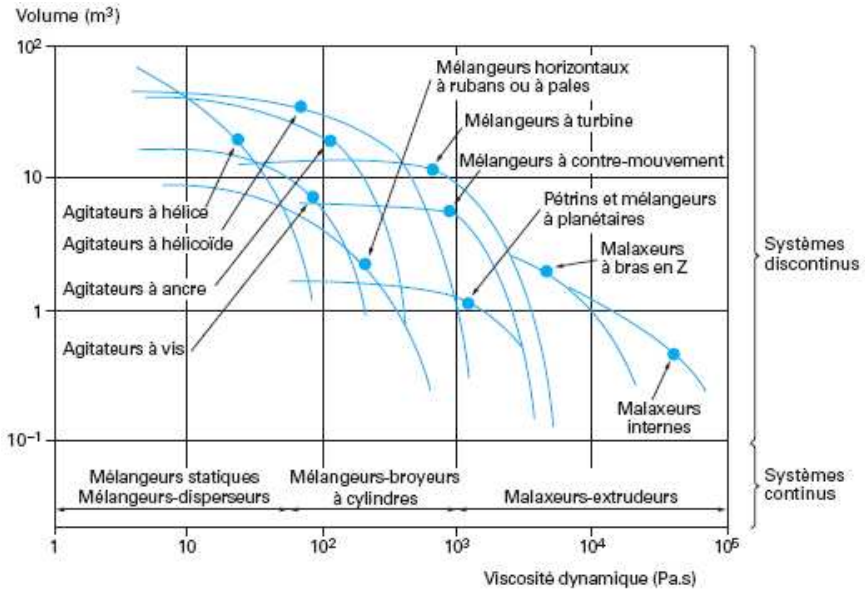


FIG. 12 Domaine de fonctionnement de différents appareils de mélange. Diagramme pris dans [43].

5.3.2) Le transfert thermique

Ce paramètre intervient de deux manières différentes en fonction du procédé de mise en œuvre des suspensions énergétiques.

Pour le procédé lié à la technologie PBX, la réticulation de la matrice polymérique est une réaction exothermique. La matière énergétique solide emprisonnée dans cette matrice subit alors une augmentation de température. Afin d'éviter la formation de point chaud et donc l'éventualité d'un incident pyrotechnique, le design du mélangeur doit permettre une évacuation optimale de l'énergie thermique emmagasinée.

Le procédé de Coulée-Fondue doit, quant à lui, conserver des propriétés thermiques isotropes. Dans ce type de procédé, l'inconvénient vient de l'écart thermique entre la phase fondue et les espèces pulvérulentes. Les solides introduits provoquent une recristallisation de la matrice (en général du TNT fondu à 85-90°C) qui diminue le volume de liquide et augmente la viscosité du milieu.

Le rôle du transfert thermique est donc d'apporter ou d'enlever des calories au contenu de la cuve afin d'imposer à la température du contenu de la cuve agitée une évolution selon un profil prédéterminé ou de rester sensiblement constante.

Dans les deux procédés évoqués, le contrôle des échanges thermiques se fait à la paroi de la cuve pourvue d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur. L'échange thermique est régi par le débit de circulation global engendré par le mobile et localement par la vitesse et les effets de cisaillement, notamment quand le fluide est complexe. La meilleure agitation pour réaliser un mélange doit correspondre à un bon coefficient de transmission thermique. La conception de l'installation doit prendre en compte cette difficulté.

5.3.3) Le temps de mélange

Le temps de mélange t_m est le temps nécessaire pour homogénéiser une suspension à partir d'un état initial de ségrégation. Les méthodes pour déterminer t_m sont basées sur la mesure de l'évolution de la concentration du milieu agité à l'aide de traceur (solution électrolyte, liquide chaud, indicateur coloré) [44]. En pratique, le mélange est considéré comme satisfaisant lorsque les indications des appareils utilisés pour mesurer les concentrations ne varient plus. Par exemple, la mesure du couple *C* dans des conditions d'agitation données permet un accès indirect à cette grandeur macroscopique fondamentale [45].

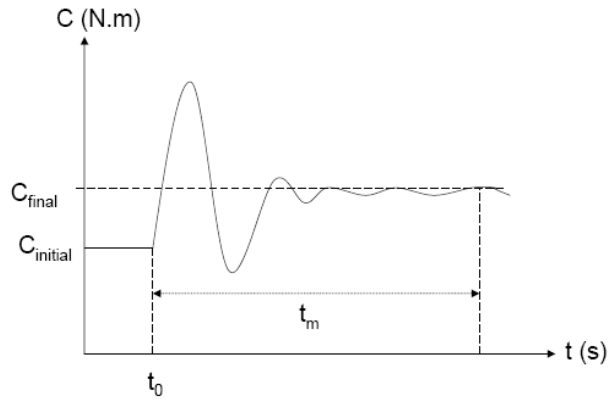


FIG. 13 Détermination de t_m par mesure du couple *C*.

Le temps de mélange est avant tout déterminé par des considérations économiques. Les industriels cherchent en effet à réaliser des opérations de mélange dans des délais les plus courts possibles. La recherche d'un temps de mélange optimal lié à l'efficacité d'un mélangeur est donc un critère prédominant dans la mise en œuvre de suspensions.

Conclusion

Ce premier chapitre tente de fournir une vue cohérente des outils scientifiques et technologiques appliqués à la mise en œuvre des suspensions énergétiques. La connaissance des propriétés d'insensibilité liées aux molécules énergétiques a permis d'établir l'échelle de sensibilité de ces matériaux. Les munitions actuelles doivent répondre à deux caractéristiques antagonistes : des propriétés détoniques performantes et des propriétés d'insensibilités incontestables. Pour répondre à ces exigences, des dosages subtils entre molécules énergétiques sensibles, insensibles et matériaux inertes ont donc été élaborés. Les formulations énergétiques ainsi développées ont des caractéristiques communes. D'une part la matrice, lors de la mise en œuvre de la formulation, est à l'état liquide constituant un fluide interstitiel. D'autre part, les formulations sont fortement chargées en espèces solides. Ces suspensions denses sont mises en œuvre par deux procédés. L'injection permet le chargement de suspensions très concentrées (avec un pourcentage massique supérieur à 70%). Dans ce type de procédé, les espèces granulaires sont emprisonnées dans une matrice liquide qui sous l'effet de la chaleur et/ou d'un durcisseur adopte les propriétés d'un polymère thermodurcissable. Le procédé de Coulée-Fondue, quant à lui, diffère par **le caractère fusible réversible de sa matrice qui confère à la munition la possibilité d'être recyclée**. La mise en œuvre s'effectue donc à une température « élevée » (au moins équivalente à la température de fusion des entités fusibles). Dans ce procédé, le chargement du corps d'obus suit une configuration gravitaire. Les effets perturbateurs de l'écoulement (sédimentation, crémage, floculation, non maîtrise des flux thermiques, non maîtrise de l'homogénéité du milieu) nuisent à la qualité des produits finis et à la rentabilité du procédé.

Pour appréhender ces problèmes physico-chimiques influant sur la coulabilité d'un mélange biphasique liquide-solide, deux approches sont possibles. La première pourrait se consacrer uniquement à l'étude du mélangeur avec les paramètres clés de l'appareil tels la géométrie du système d'agitation, les boucles de circulation, les flux thermiques ou bien encore les gradients de vitesse du fluide considéré. De telles études sont en général menées par simulation numérique [46, 47].

La seconde devance la première puisque dans la simulation numérique nécessite au préalable la connaissance du comportement rhéologique des matériaux utilisés. Or, dans le domaine de la Coulée-Fondue et des formulations énergétiques utilisées, aucune caractérisation de l'écoulement des formulations énergétiques insensibles n'a été jusqu'à présent menée. Ces fluides complexes constituent un milieu homogène à l'échelle macroscopique et pourraient être considérés comme monophasiques. Or à l'échelle microscopique, une phase liquide et une phase solide sont bien distinctes. La démarche pour caractériser l'écoulement de ces matériaux va donc se scinder en deux parties : en premier lieu, la rhéologie des liquides et ses outils de caractérisation, et en second lieu, la rhéologie des suspensions concentrées où l'influence de la phase granulaire contribue fortement aux propriétés d'écoulement.

II. Rhéologie des liquides

1) Introduction

La première partie bibliographique a exposé les caractéristiques physico-chimiques des formulations énergétiques insensibles, leur mise en œuvre ainsi que leurs constituants. Dans la situation industrielle évoquée, le principe est de véhiculer des mélanges de plusieurs fluides ou de fluides et de solides dans des proportions variées. Le terme de suspensions concentrées a finalement enveloppé le champ d'étude investi. Derrière ce mot apparaît la définition d'un mélange liquide-solide où la phase liquide est continue et la phase solide dispersée. La complexité des ces systèmes est en général telle qu'il est impossible de les décrire dans le détail à l'aide des concepts habituels de la mécanique des fluides (monophasiques) [48]. Pourtant, la démarche quantitative de cette partie va se fonder sur la séparation des deux états constitutifs d'une suspension et de prendre en premier lieu l'étude rhéologique du milieu continu : la phase liquide. Cet élément recouvre une réalité très diverse. Il existe des liquides aux propriétés d'écoulement très différentes. Certains comme l'eau, les solvants et certaines substances organiques sont très fluides. D'autres sont plus beaucoup plus visqueux et consistants et ont un aspect pouvant évoquer un état pâteux.

Dans ce chapitre, la genèse de la science de l'écoulement va mettre en avant ses fondements établis sur les principes de la dynamique des fluides. Les relations basées sur la relation fondamentale de la dynamique ou sur le bilan d'énergie seront exposées. L'ensemble des résultats théoriques, présenté ici, est issu en grande partie, d'un ouvrage récent traitant de l'hydrodynamique physique [49]. Les lois retenues permettront de calculer la vitesse d'écoulement du liquide. Ce dernier n'étant pas dans tous cas indépendant du taux de cisaillement, les différents comportements de déformation des fluides sous contraintes seront finalement développés avec les outils de mesures correspondant.

2) Les fondements de la rhéologie

2.1) Définition

La rhéologie désigne la science qui étudie les phénomènes de déformation de la matière sous l'effet de contraintes. Cette définition pose l'étendue qu'occupe cette science. En effet, pour une l'échelle

d'observation particulière, la matière est continuellement en mouvement. La définition la plus large pourrait être la suivante. Un fluide est un milieu parfaitement déformable. Cette appellation regroupe alors les gaz qui sont des fluides compressibles (de faible densité) et les liquides qui sont des fluides peu compressibles (de densité plus élevée). Dans le cadre des matériaux étudiés dans cette thèse, cette définition enveloppe un champ scientifique trop vaste. Il s'agit donc de le délimiter précisément.

2.2) Un peu d'Histoire

L'émergence de cette science s'est faite initialement par la compréhension des écoulements des fluides parfaits (où la perte d'énergie par effet visqueux est négligeable). L'étude de ces fluides a laissé l'empreinte des grands fondateurs de la mécanique des fluides : PASCAL (1663) [50], BERNOULLI (1738) [51] ou encore EULER (1775) [52]. L'envie de généraliser l'ensemble des relations posées par ces hommes de science, mena NAVIER (1823) [53] à établir les premiers travaux sur l'établissement de lois constitutives représentant le mouvement d'un fluide réel. STOKES (1845) [54] en s'appuyant sur les travaux de NAVIER aboutit finalement à l'équation générale de la dynamique des fluides : l'équation de NAVIER-STOKES.

Pourtant, même si le XIX^{ème} siècle fut marqué par les avancées théoriques et expérimentales remarquables sur la physique des écoulements, le nom officiel de la rhéologie naquit le 9 décembre 1929 avec la création de la Society of Rheology [55]. De manière officieuse, le terme *rheology* fut employé par HANNAY en 1879 lorsqu'il employa le terme *microrheometer*. [56]. D'autres manuels historiques traitant de la genèse de la rhéologie citeront le nom de BINGHAM [57].

Même si la Royal Society se veut être la fondatrice de la rhéologie, la France possède aussi ses grands noms qui ont apporté un développement considérable à cette nouvelle science. La communauté scientifique française retiendra particulièrement le nom de Maurice COUETTE (1858-1943) qui apporta un investissement déterminant vers la rhéologie moderne. Il fut d'ailleurs le premier à développer un rhéomètre à géométrie cylindrique coaxiale qui porte son nom : a géométrie Couette. L'ensemble de son parcours est évoqué par PIAU et *al*. [58]. Depuis les travaux de COUETTE, la rhéologie a connu un tel essor sur le territoire qu'une association reconnue par la communauté scientifique internationale, le Groupe Français de Rhéologie (GFR), veut assurer une large diffusion et créer un véritable lieu d'échange entre industriels, chercheurs, mécaniciens, physiciens, chimistes, biologistes ou mathématiciens qui voient cette science comme à part entière.

Comme le montre ce bref historique, l'étude de la dynamique du fluide basée sur des lois fondamentales a précédé la rhéologie. Les relations qui en découlent sont pour la plupart très complexes mais se simplifient lorsque les caractéristiques du fluide le permettent.

3) Dynamique du liquide

3.1) Caractéristiques d'un liquide

Un fluide, au sens général, est formé d'un grand nombre de particules matérielles très petites qui se déplacent de manière libre les unes par rapport aux autres. Il est donc défini comme un milieu continu, déformable, sans rigidité et qui peut s'écouler.

Le problème de cette définition est qu'elle ne permet de distinguer que deux fluides : les gaz et les liquides. Pour ce faire, il faut différencier ces deux états. Les particules de gaz sont très éloignées les unes des autres. Une variation de la température ou de la pression engendre systématiquement, et comme le prédit la loi des gaz parfait, une variation de volume. La différence entre un gaz et un liquide se justifie donc par la compressibilité et l'équation d'état d'un gaz reliera les variables Pression, Volume et Température.

Un liquide se définit par :

- l'isotropie du milieu, qui assure que les propriétés sont identiques dans toutes les directions,
- la mobilité, qui fait qu'ils n'ont pas de forme propre et qu'ils prennent la forme du récipient qui les contient,
- la compressibilité, qui pour un liquide, est pratiquement nulle, du moins dans les domaines de pressions et de températures habituels.

Autre différence entre ces deux états : les forces de frottement (ou de viscosité).

3.2) Origine de la viscosité

3.2.1) Mouvement de cisaillement

Lorsqu'une contrainte est appliquée à un liquide, ce dernier se déplace par cisaillement des couches laminaires. Un exemple du quotidien permet de représenter ce mouvement. Lorsque vous appliquez une fine couche de peinture sur un revêtement, celle-ci subit un mouvement de cisaillement entre le pinceau (support mobile) et le mur (support fixe). Pour résumer ces deux exemples, sous l'effet d'un cisaillement, un liquide s'écoule en couches planes, parallèles entre elles, animées de vitesses différentes qui varient continûment entre la surface fixe la surface mobile. Les couches de liquide au contact avec les deux surfaces planes sont supposées être solidaires de ces surfaces. Il s'agit de l'hypothèse de non-glissement à la paroi [59].

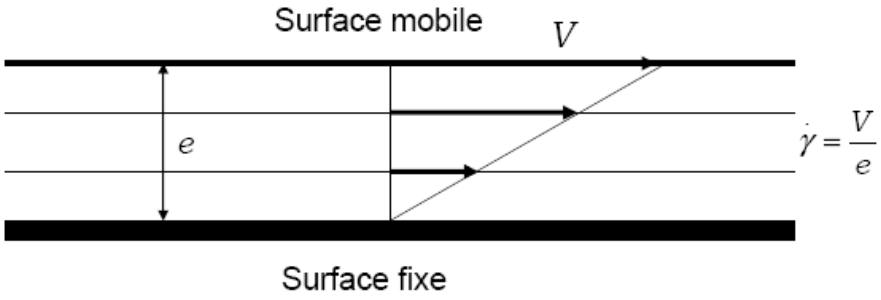


FIG. 14 Représentation d'un mouvement de cisaillement.

Le mouvement de cisaillement est caractérisé par un gradient de cisaillement (noté $\dot{\gamma}$ et s'exprime en s^{-1}). Il représente la variation de vitesse entre les couches limites rapportée à la distance entre ces couches. Il est égal au rapport de la vitesse de cisaillement V sur l'épaisseur cisaillée e.

3.2.2) Contraintes de cisaillement et coefficient de viscosité

L'autre grandeur permettant de caractériser quantitativement le cisaillement est la contrainte de cisaillement notée τ et exprimée en Pa.

Le déplacement relatif des différentes couches provient des forces de frottement, s'exerçant sur le plan des couches, générées par; une contrainte tangentielle σ. Dans le cas où le vecteur vitesse est orienté suivant la direction Ox et que la composante correspondante Δv_x ne varie que dans la direction perpendiculaire Oy, le seul terme non-nul du tenseur des contraintes[11] $[\boldsymbol{\sigma}']$ est :

$$\sigma'_{xy} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y} \qquad (10)$$

[11] Le tenseur des contraintes est une représentation utilisée en mécanique des milieux continues pour représenter l'état de contrainte, c'est-à-dire les forces surfaciques mises en jeu au sein d'une portion déformée du milieu.Le tenseur est défini localement, c'est-à-dire en chaque point du solide. Dans une base orthonormée $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$, le tenseur des contraintes $[\boldsymbol{\sigma}']$ s'écrit sous forme matricielle : $[\boldsymbol{\sigma}'] = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$.

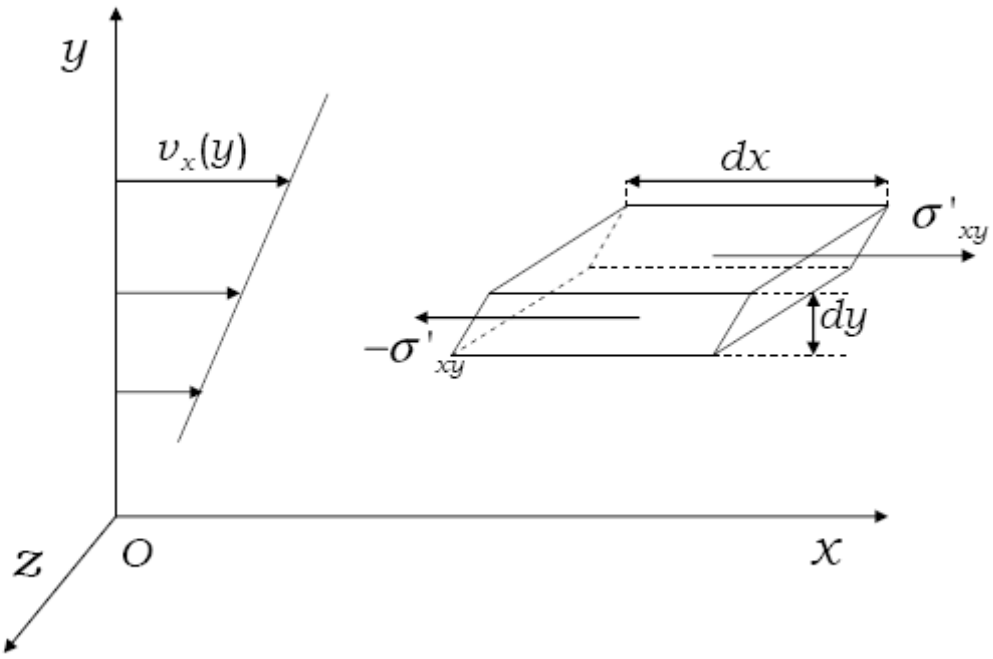


FIG. 15 Contrainte de cisaillement dans un écoulement de cisaillement simple.

Le coefficient de frottement encore appelé viscosité dynamique est donnée par η et s'exprime en Pa.s ou Poiseuille (PI) (1 Pa.s = 1 PI)

3.2.3) Les paramètres influant sur la viscosité d'un liquide

3.2.3.1) Effet de la température

A notre connaissance, contrairement aux gaz, aucune théorie complète n'existe pour estimer précisément la variation de la viscosité d'un liquide en fonction de la température. Toutes les relations sont empiriques ; la seule certitude étant que la viscosité des liquides décroît quand la température croît dans des conditions isobariques. Il existe plusieurs relations empiriques représentant la variation de la viscosité en fonction de la température [60] dont l'expression peut être ramenée à une loi exponentielle du type :

$$\eta = A\exp\left(\frac{B}{T}\right) \qquad \textbf{(11)}$$

où A (Pa.s) et B (K) sont des termes constants.

3.2.3.2) Effet de la pression

Tout comme la température, la pression a une influence non négligeable sur la viscosité ; de même, les relations établies sont toutes empiriques [61]. Le TAB. 7 résume quelques unes de ces relations.

TAB. 7 Relations de viscosité avec la pression.

Nom de l'équation	Equation	Paramètres
Modèle dérivé de l'équation de TAIT [61]	$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = E\ln\left(\frac{D+P}{D+0,1}\right)$	η_0 : viscosité à 0,1 MPa D : constante (Pa) P : pression (Pa) E : constante (Pa)
Formule de BARUS [62]	$\eta = \eta_0 \exp(\alpha P)$	η_0 : viscosité à pression ambiante et à température constante (Pa.s) α : coefficient pression-viscosité (m^2/N) P : pression ($N.m^2$)
Loi de POISEUILLE (écoulement sous pression d'un liquide dans un capillaire vertical de rayon R et de longueur L)	$\eta = \frac{\pi R^4}{Q}\left(\rho g + \frac{\Delta P}{L}\right)$	ΔP : chute de pression (Pa) R : rayon du capillaire (m) Q : débit (m^3/s) L : longueur du capillaire (m) ρ : masse volumique (kg/m^3) g : accélération de la pesanteur (m/s^2)
Loi de POISEUILLE (écoulement sous pression d'un liquide dans un capillaire horizontal de rayon R et de longueur L)	$\eta = \frac{\pi R^4}{Q}\left(\frac{\Delta P}{L}\right)$	

3.3) Quantité de mouvement et bilan d'énergie cinétique d'un liquide

3.3.1) Equation de NAVIER-STOKES

3.3.1.1) Expression générale

Suite aux travaux de NAVIER, STOKES exprima le mouvement d'un fluide par une relation générale : l'équation de NAVIER-STOKES. Cette équation, déterminée en appliquant la relation fondamentale de la dynamique à un volume de liquide s'écrit sous la forme générale :

$$\rho\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho(\mathbf{v}\cdot\mathbf{grad})\mathbf{v} = \rho\mathbf{f} - \mathbf{grad}\,p + \mathbf{div}[\boldsymbol{\sigma}'] \qquad \textbf{(12)}$$

Dans L'Eq.(12) ,le vecteur $\mathbf{v}$ représente le champ de vitesse, $\mathbf{f}$ la force en volume par unité de masse appliqué au volume de fluide, $[\boldsymbol{\sigma}']$ le tenseur des contraintes de viscosité, p la pression et ρ la masse volumique.

Les termes de l'équation de NAVIER-STOKES peuvent être définis de la manière suivante :

Membres de gauche	• Le premier terme de gauche représente l'accélération d'une particule de fluide due à la variation explicite de sa vitesse avec le temps. • Le seconde terme correspond aux forces inertielles non linéaires de transport par convection.
Membres de droite	• Le terme $\rho\mathbf{f}$ du membre de droite regroupe l'ensemble des forces en volume. • Le second terme $-\mathbf{grad}\,p$ représente les forces de pression correspondant aux contraintes normales, qui existent même en l'absence de mouvement • Finalement le dernier terme $\mathbf{div}[\boldsymbol{\sigma}']$ concerne les forces de viscosité dues à la déformation des éléments de fluide.

Autre remarque : il s'agit d'une équation vectorielle, les composantes sont donc à exprimer selon les différents systèmes usuels (cartésiens, cylindriques ou sphériques).

3.3.1.2) Quantité de mouvement pour un fluide newtonien

En raisonnant sur un mouvement de cisaillement simple (FIG. 15), le tenseur des contraintes visqueuses, se déplaçant suivant le vecteur unitaire $\mathbf{u_x}$ s'écrit sous la forme :

$$div[\boldsymbol{\sigma}'] = div\left[\eta\sigma'_{xy}\,\mathbf{u_x}\right] = \eta\Delta\mathbf{v_x} \qquad \textbf{(13)}$$

L'Eq.(13) permet finalement d'écrire l'équation de NAVIER-STOKES pour un fluide newtonien. L'équation est donnée dans les coordonnées (*x, y, z*).

$$\rho\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t} + \rho(\mathbf{v}\cdot\mathbf{grad})\mathbf{v} = \rho\mathbf{f} - \mathbf{grad}\;p + \eta\Delta\mathbf{v} \qquad \textbf{(14)}$$

3.3.1.3) Forme adimensionnelle de l'équation de NAVIER-STOKES

L'équation de NAVIER-STOKES peut être mise sous forme adimensionnelle. En posant U et L comme étant les échelles caractéristiques de la vitesse et de la taille de l'écoulement, les grandeurs adimensionnelles, symbolisées par un « prime », peuvent être écrites :

$$\mathbf{r}' = \frac{\mathbf{r}}{L}, \qquad \mathbf{v}' = \frac{\mathbf{v}}{U}, \qquad t' = \frac{t}{L/U}, \qquad p' = \frac{p}{\rho U^2}, \qquad \mathbf{f}' = \frac{L\mathbf{f}}{U^2}$$

L représente la dimension caractéristique du phénomène (m), U la vitesse (m/s), t le temps (s).

En insérant ces termes dans l'Eq.(14), La forme adimensionnelle de l'équation de Navier-Stokes s'écrit :

$$\frac{\partial \mathbf{v}'}{\partial t'} + (\mathbf{v}' \cdot \mathbf{grad}')\,\mathbf{v}' = \mathbf{f}' - \mathbf{grad}' p' + \frac{\eta}{\rho U L}\Delta \mathbf{v}' \qquad \textbf{(15)}$$

Cette expression fait ressortir le nombre de Reynolds donné par :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho U L}{\eta} \qquad \textbf{(16)}$$

Ce nombre caractérise la nature du régime d'un écoulement et représente le rapport entre forces d'inertie et forces visqueuses.

TAB. 8 Régimes d'écoulement et nombres de Reynolds. Valeurs prises dans [63].

Régime d'écoulement	Nombre de Reynolds
Laminaire	Re<10
Transitoire	10<Re<10^4 à 10^5
Turbulent	10^4 à 10^5<Re

Les valeurs données dans le TAB. 8 ne sont pas universelles et les limites des régimes d'écoulement diffèrent en fonction de la géométrie de la conduite, du système d'agitation ou du réacteur utilisé.

3.4) Bilan d'énergie d'un liquide parfait

3.4.1) Définition du liquide parfait

L'équation de la quantité de mouvement définie par l'Eq.(14) prend une forme particulière lorsque les effets de viscosité sont négligeables. Pour $\eta = 0$, l'équation de NAVIER-STOKES devient l'équation d'EULER et s'écrit :

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho(\mathbf{v} \cdot \mathbf{grad})\mathbf{v} = \rho \mathbf{f} - \mathbf{grad}\, p \qquad \textbf{(17)}$$

Dans un liquide parfait, il n'existe pas de forces qui s'opposent au glissement des particules fluides les unes sur les autres. La notion de liquide parfait constitue un modèle limite : les liquides parfaits n'existent pas. La validité du liquide parfait reste du domaine de l'hypothèse. Sa vérification passe par la confrontation des grandeurs théoriques liées au bilan d'énergie à celles obtenues expérimentalement.

3.4.2) Loi d'évolution de l'énergie cinétique

Dans le cadre de cette étude, le cas d'un fluide incompressible sera développé. Les propriétés de ce fluide permettent d'écrire l'expression de son énergie cinétique par unité de volume.

$$E_c = \frac{\rho v^2}{2} \qquad \textbf{(18)}$$

En utilisant la dérivée eulérienne de la vitesse et en tenant compte de la condition d'incompressibilité $div\, v = 0$, l'équation d'évolution de l'énergie cinétique est obtenue.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\rho v^2}{2}\right) = -\operatorname{div}\left[\mathbf{v}\left(\frac{\rho v^2}{2} + p\right) - (\boldsymbol{\sigma}' \cdot \mathbf{v})\right] + \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{f} - \sigma'_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \qquad \textbf{(19)}$$

3.4.3) Relation de BERNOULLI

La relation de BERNOULLI traduit le bilan d'énergie cinétique pour un fluide parfait incompressible dans le cas où les forces en volume $\mathbf{f}$ dérivent d'un potentiel φ avec $\mathbf{f} = -\mathbf{grad}\,\varphi$. Pour un fluide parfait où les pertes d'énergie par effets visqueux peuvent être négligées, la dérivée eulérienne de l'énergie cinétique est nulle et l'Eq.(19) s'écrit :

$$\operatorname{div}\left[\mathbf{v}\left(\frac{\rho v^2}{2} + p\right)\right] - \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{f} = \operatorname{div}\left[\mathbf{v}\left(\frac{\rho v^2}{2} + p\right)\right] + \rho (v \cdot \mathbf{grad})\varphi = 0 \qquad \textbf{(20)}$$

Comme $\operatorname{div}(\alpha \mathbf{A}) = \alpha \operatorname{div}\mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{grad}\,\alpha$ et que la propriété d'incompressibilité impose $\operatorname{div}\mathbf{v} = 0$ et ρ = constante, l'Eq.(20) se simplifie pour donner :

$$(\mathbf{v} \cdot \mathbf{grad})\left(\frac{\rho v^2}{2} + p + \rho\varphi\right) = 0 \qquad \textbf{(21)}$$

Dans l'Eq.(21) le produit scalaire nul impose que le gradient de la quantité $Q = \frac{\rho v^2}{2} + p + \rho\varphi$ est orthogonal au vecteur vitesse $\mathbf{v}$. Donc au cours du déplacement d'une particule de fluide le long

d'une ligne de courant, la quantité Q, qui est l'équivalent d'une intégrale première en mécanique du point matériel, est conservée. La relation de Bernoulli pour un fluide parfait, incompressible et en écoulement stationnaire s'écrit finalement :

$$\rho\frac{v^2}{2} + p + \rho\varphi = \text{constante} \qquad \textbf{(22)}$$

La relation de BERNOULLI montre clairement que, lorsque les propriétés du liquide sont telles que les effets visqueux peuvent être négligés, la relation liée au bilan d'énergie cinétique se simplifie. Les conséquences de cette simplification aboutissent à des applications plus connues sous le nom de :

- Tube de PITOT : soit un liquide en écoulement permanent dans une canalisation et deux tubes plongeant dans le liquide. En mesurant la dénivellation du liquide dans les deux tubes, la vitesse d'écoulement est déterminée.
- Le théorème de TORRICELLI : cette relation s'applique à la vidange des réservoirs et considère que la vitesse d'écoulement est la même que la vitesse de chute libre entre la surface libre et l'orifice de vidange quelle que soit la masse volumique du liquide.

Même si la relation de BERNOULLI allège les problèmes d'écoulement, la plupart des liquides ont une viscosité notable avec des déformations sous contrainte ne répondant pas toujours à une loi linéaire. Ces comportements, aussi différents qu'ils soient, nécessitent d'être caractérisés. La rhéologie et particulièrement l'outil rhéométrique prennent alors leur importance.

4) Caractérisation rhéologique du liquide

4.1) Les lois de comportement

4.1.1) Le comportement newtonien

Pour ces liquides newtoniens, il existe une proportionnalité entre la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ qui s'exprime sous la forme :

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \qquad \textbf{(23)}$$

Ce comportement à l'écoulement est le plus simple. Dans ce cas, la viscosité dynamique η est indépendante de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$.

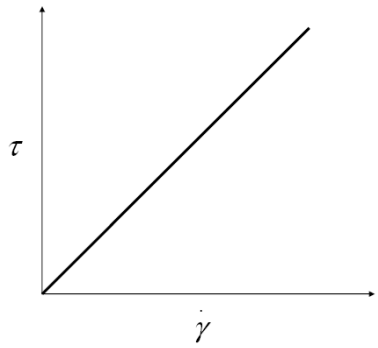


FIG. 16 Courbe d'écoulement caractéristique d'un fluide newtonien.

L'eau, des solvants organiques, des huiles minérales et le lait sont des exemples de liquides newtoniens.

4.1.2) Le comportement non-newtonien indépendant du temps

4.1.2.1) Les liquides sans contrainte critique

4.1.2.1.1) Les rhéofluidifiants

Le comportement rhéofluidifiant est défini par un rhéogramme dont la concavité est tournée vers le bas. Dans ce type d'écoulement la viscosité décroît lorsque le cisaillement augmente [64].

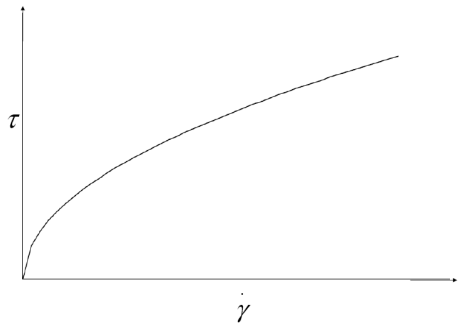


FIG. 17 Comportement rhéofluidifiant

Ces fluides sont représentés, en général, par une loi de puissance ou encore loi d'OSTWALD DE WAELE.

$$\tau = k\dot{\gamma}^{n} \quad avec \quad 0 < n < 1 \qquad \textbf{(24)}$$

Dans la relation, k représente l'indice de consistance (en Pa.s^n) et n l'indice d'écoulement (sans dimension).

La loi de puissance permet de résoudre bon nombre de problèmes d'écoulement de fluides non-newtoniens mais elle décrit très mal le comportement à faible taux de cisaillement et les paramètres k et n n'ont pas d'interprétation claire en termes de paramètres microscopiques.

Les limites de ce type de loi interviennent lorsque le rhéogramme présente deux régions newtoniennes, l'une à faible vitesse de cisaillement et l'autre à forte vitesse de cisaillement. Ces comportements rhéologiques particuliers sont ajustés par des relations à trois ou quatre paramètres.

Les exemples courants de fluides rhéofluidifiant sont le yaourt, certaines crèmes et pommades cosmétiques, certains gels d'amidon.

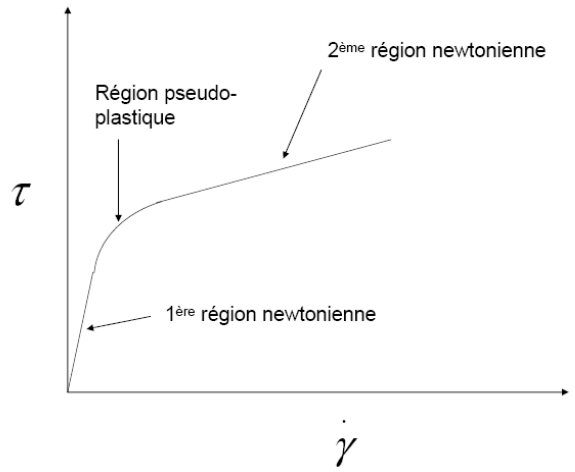


FIG. 18 Comportement rhéofluidifiant avec deux régions newtoniennes

TAB. 9 Lois de comportement rhéofluidifiant.

Auteur	Loi de comportement	Paramètres
ELLIS [65]	$\tau = \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}} \right)^{\alpha - 1}}$	η_0 : viscosité de la 1ère région newtonienne (Pa.s). $\alpha > 1$: traduit l'écart avec le comportement newtonien (sans dimension). $\tau_{1/2}$: contrainte (Pa) pour laquelle $\eta = \eta_0 / 2$
WILLIAMSON [66]	$\tau = \frac{A \dot{\gamma}}{\left(B + \dot{\gamma} \right)} + \eta_\infty \dot{\gamma}$	η_∞ : viscosité de la 2ème région newtonienne (Pa.s). A : paramètre lié à la contrainte (Pa) B : paramètre lié à la vitesse de cisaillement (s^{-1})
SHANGRAW [67]	$\tau = \tau_0 \left(1 - e^{-\beta \dot{\gamma}} \right)$	τ_0 : contrainte (Pa) pour $\dot{\gamma} = 0$. Il s'agit de l'intersection entre l'asymptote de la courbe caractéristique du comportement pseudo-plastique et l'axe des ordonnées. β : constante de temps (s)
CARREAU [68]	$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}$ avec $\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[1 + \left(\lambda \dot{\gamma} \right)^a \right]^{(n-1)/a}$	a : constante qui décrit la transition entre le comportement à faible cisaillement et la région en loi de puissance (sans dimension). λ : constante de temps (s) n : exposant de loi de puissance (sans dimension)
CROSS [69]	$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}$ avec $\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + \left(C \dot{\gamma} \right)^n}$	C : constante de temps (s) n : exposant de loi de puissance (sans dimension)

4.1.2.1.2) Les rhéoépaississants

Le comportement rhéoépaississant (encore appelé dilatant) est défini par un rhéogramme dont la concavité est tournée vers le haut : le liquide devient plus visqueux et donc plus « épais » lorsque le cisaillement croît [59]. La loi de comportement est similaire à celle d'un fluide rhéofluidifiant représentée par la loi d'OSTWALD DE WAELE sauf que dans ce cas l'indice d'écoulement n est supérieur à 1.

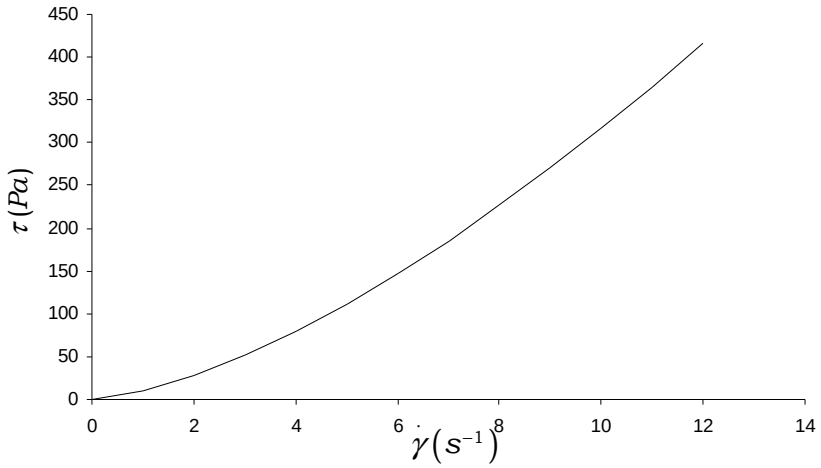


FIG. 19 Comportement rhéoépaississant

4.1.2.2) Les liquides avec contrainte critique

Certains fluides ont un comportement rhéofluidifiant mais sont caractérisés par l'existence d'une contrainte critique (ou seuil) τ_0 : si la contrainte appliquée au fluide est inférieure à cette contrainte seuil, aucune déformation ne se produit, le fluide ne coule pas. Un exemple courant de liquide avec contrainte critique est la pâte à dentifrice : elle ne peut sortir du tube sous l'effet de son propre poids, il faut lui appliquer une contrainte nettement supérieure à sa contrainte seuil pour qu'elle s'écoule.

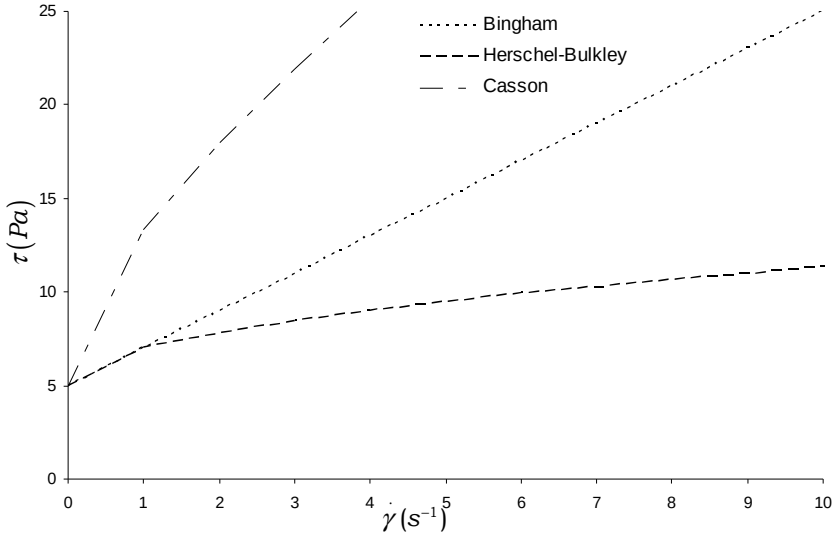


FIG. 20 Rhéogramme des liquides à contrainte critique

TAB. 10 Lois de comportement des liquides à contrainte critique

Auteur	Loi de comportement	Paramètre
BINGHAM [67]	$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}$	τ_0 : contrainte critique (Pa) η_p : viscosité plastique (Pa.s)
HERSCHEL-BULKLEY [68]	$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n$	τ_0 : contrainte critique (Pa) K : indice de consistance (Pa.s^n) n : indice d'écoulement (sans dimension)
CASSON [69]	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_p \dot{\gamma}}$	τ_0 : contrainte critique (Pa) η_p : viscosité plastique (Pa.s)

4.2) Les outils rhéométriques adaptés aux liquides

4.2.1) La rhéométrie rotative

En rhéométrie rotative, le fluide est soumis à un cisaillement entre deux surfaces, l'une en rotation sur son axe (le rotor) et l'autre immobile (le stator). Ces surfaces peuvent être de géométries différentes. En rhéométrie rotative, il en existe trois : la géométrie plan-plan, cône-plan ou bien encore à cylindres coaxiaux (plus communément appelée géométrie de COUETTE). Les grandeurs rhéologiques accessibles sont d'une part la vitesse de cisaillement déterminée à partir de la géométrie de la surface et de la vitesse de rotation, et d'autre part, la contrainte de cisaillement mesurée à partir du couple à appliquer pour maintenir le mouvement du rotor. Ces deux grandeurs permettent d'établir le rhéogramme $\tau = f(\dot{\gamma})$, signature de l'écoulement du matériau.

Le descriptif des différentes géométries est issu en partie des travaux de El KISSI et *al.* [70]. Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter aux références suivantes [71, 72].

4.2.1.1) La géométrie plan-plan

Dans cette géométrie, le cisaillement du fluide s'effectue entre deux plans parallèles (deux disques de rayon R, l'un à la vitesse de rotation Ω exprimée en rad.s^{-1}, l'autre fixe) séparés d'une hauteur h.

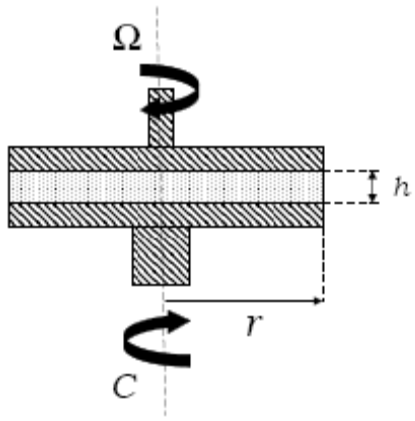


FIG. 21 Rhéomètre plan-plan.

L'analyse mathématique, pour accéder aux grandeurs rhéologiques, se fait dans le repère cylindrique (r,θ,z) avec l'hypothèse que la surface libre est cylindrique. Dans ces conditions, la vitesse $\dot{\gamma}$ et la contrainte τ de cisaillement sont de la forme

$$\dot{\gamma}(r)=\frac{\Omega r}{h}, \qquad \textbf{(25)}$$

et $\tau=\frac{C}{2\pi r^3}\left(3+\frac{d\ln C}{d\ln\dot{\gamma}}\right)$ **(26)**

où C représente le couple transmis (N.m).

L'avantage de la géométrie plan-plan est son entrefer variable. La hauteur h peut donc être adaptée en fonction de la quantité de fluide à disposition. Son inconvénient majeur est l'inhomogénéité du cisaillement. Cet effet peut affecter la caractérisation du fluide, en particulier si l'on s'éloigne de son domaine newtonien.

4.2.1.2) La géométrie cône-plan

Dans cette géométrie, le fluide est cisaillé entre un cône mobile caractérisé par son rayon r et son angle α, et un plan fixe.

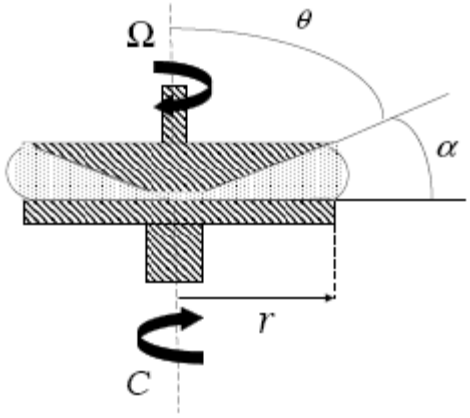


FIG. 22 Géométrie cône-plan.

Pour un cisaillement dans cette géométrie, l'hypothèse d'une surface libre sphérique est faite. Les analyses mathématiques se font en coordonnées sphériques (r,θ,φ) et les grandeurs rhéologiques sont données par les expressions suivantes :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha} \qquad (27)$$

et $\tau = \frac{3C}{2\pi r^3}$ **(28)**

Comme le montre l'Eq.(27), le gradient de cisaillement est indépendant du rayon r. Cette géométrie présente donc l'avantage d'un cisaillement uniforme et constant dans tout l'entrefer entre le cône et le plan, ce qui engendre une déformation homogène du liquide. Par contre la déformation de la surface libre à haute vitesse de rotation peut constituer un inconvénient notable. Par exemple, à haut cisaillement, un phénomène d'éjection de la matière apparaît, le volume mesuré diminue ce qui entraîne une chute du couple transmis.

4.2.1.3) La géométrie COUETTE

Le nom de COUETTE a été adopté en France et dans le monde entier par la communauté scientifique pour désigner les écoulements de cisaillement, usuellement créés entre deux parois qui se déplace parallèlement l'une par rapport à l'autre [58]. Dans cette configuration, le fluide est cisaillé dans un entrefer, entre un cylindre mobile et un cylindre fixe (on appelle aussi la géométrie Couette, la géométrie cylindrique coaxiale). Les hypothèses permettant une analyse mathématique des grandeurs rhéologiques sont les suivantes [73] :

- l'écoulement est en régime stationnaire, laminaire et isotherme (avec un entrefer large, un gradient de température peut apparaître),

- les effets inertiels sont négligeables,
- la surface libre reste horizontale (une hypothèse essentielle dont il convient de vérifier la validité expérimentalement). Les effets perturbateurs liés aux contraintes normales sont donc négligeables. Ceci implique a priori que la composante verticale de la vitesse est nulle.

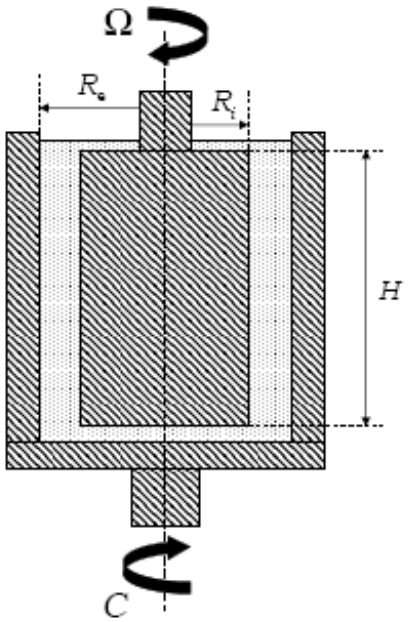


FIG. 23 Géométrie Couette

En prenant en compte ces hypothèses, les relations donnant les grandeurs rhéologiques $\dot{\gamma}$ et τ sont :

$$\dot{\gamma} = 2\,\Omega \frac{R_i R_e}{R_e{}^2 - R_i{}^2} \qquad \textbf{(29)}$$

$$\tau(R_i) = \frac{C}{2\pi R_i{}^2 H} \qquad \textbf{(30)}$$

L'expression de l'Eq.(29) est évidemment donnée pour un fluide newtonien.

Cette géométrie est particulièrement bien adaptée aux fluides peu visqueux. De plus, les risques d'éjection du produit sont limités grâce à l'étendue des surfaces en regard. Par contre les inconvénients principaux sont représentés par un gradient de cisaillement non homogène dans les larges entrefers et un remplissage de la cellule de mesure délicat surtout pour les fluides visqueux. De même, l'inclusion d'air est difficile à éviter et provoque une instabilité sur la mesure du couple. Il existe un autre problème rencontré dans toutes les géométries rotatives : l'arbre du mobile d'agitation ne s'aligne pas parfaitement par rapport à l'axe de rotation ; ce défaut engendre aussi une instabilité sur la mesure du couple. Enfin un dernier facteur d'erreurs à ne pas négliger : à vitesse d'agitation élevée, la dissipation visqueuse peut provoquer un échauffement de l'échantillon.

L'augmentation de température provoquant une chute de viscosité, une mesure stable du couple devient difficile.

4.2.2) La rhéométrie oscillante

Cette technique de mesure rhéologique consiste à imposer un mouvement harmonique au fluide avec les géométries précédemment citées. Ces déformations permettront ainsi l'obtention des propriétés viscoélastiques du produit testé. Ce dernier sera soumis à une déformation harmonique sinusoïdale de fréquence ω et d'amplitude γ_0 qui est décrit par :

$$\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t) \quad \textbf{(31)}$$

La contrainte τ sera déphasée d'un angle δ par rapport à la déformation et donnée par :

$$\tau = \tau_0 \cos(\omega t + \delta) \quad \textbf{(32)}$$

S'agissant d'un mouvement harmonique, le formalisme des nombres complexes est utilisé. Les Eq. (31) et (32) peuvent donc s'écrire respectivement :

$$\bar{\gamma}(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad \textbf{(33)}$$

$$\bar{\tau}(t) = \tau_0 e^{i(\omega t+\delta)} \quad \textbf{(34)}$$

Les équations linéaires de la viscoélasticité se transforment en fonctions algébriques complexes :

$$\bar{\gamma} = \bar{J}(\omega)\bar{\tau}(t) \quad \textbf{(35)}$$

$$\bar{\tau} = \bar{G}(\omega)\bar{\gamma}(t) \quad \textbf{(36)}$$

La fonction complexe $\bar{G}(\omega)$ est appelée module de rigidité complexe et $\bar{J}(\omega)$, le module de complaisance complexe. La connaissance d'une seule de ces fonctions est suffisante pour caractériser complètement le matériau [74]. Le module de rigidité complexe est le plus souvent utilisé. Etant une grandeur complexe, il peut se décomposer en partie réelle et imaginaire selon :

$$\bar{G}(\omega) = G'(\omega) + i\,G''(\omega) \quad \textbf{(37)}$$

$G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ sont appelés respectivement le module élastique (ou de conservation) et le module visqueux (ou de perte). G' est en phase avec la déformation, tandis que G'' est en déphasage avec celle-ci. Le module complexe $\bar{G}(\omega)$ permet de calculer la viscosité complexe donnée par :

$$\bar{\eta}(\omega) = \frac{\bar{G}(\omega)}{\omega} \qquad \textbf{(38)}$$

Cette analyse rhéologique dynamique permet une caractérisation très précise de la structure de l'échantillon étudié. Dans le cas des polymères, sous l'effet d'oscillations avec une amplitude donnée, les macromolécules initialement enchevêtrées s'étirent en suivant deux régimes d'élasticité. Lors de la sollicitation oscillatoire, les macromolécules subissent en premier lieu une élongation brutale due à la réorientation soudaine des chaînes correspondant à l'élasticité instantanée. Une fois orientées, les chaînes macromoléculaires supportent des frottements internes qui se caractérisent par une élongation ralentie ; l'élasticité retardée est atteinte. Les tests transitoires qui consistent à imposer brutalement une contrainte constante (test de fluage) ou une vitesse de déformation constante (test de relaxation), permettent d'obtenir le spectre des temps de réarrangements moléculaires, et qui sont appelés respectivement temps de retard et temps de relaxation.

4.2.3) La rhéométrie capillaire

Le viscosimètre capillaire est utilisé pour la mesure rapide et précise de la viscosité des liquides newtoniens. Le principe de base de cet appareil est illustré FIG. 24. Sous l'effet de la pesanteur, le liquide s'écoule à travers un tube capillaire de rayon R et de longueur L .

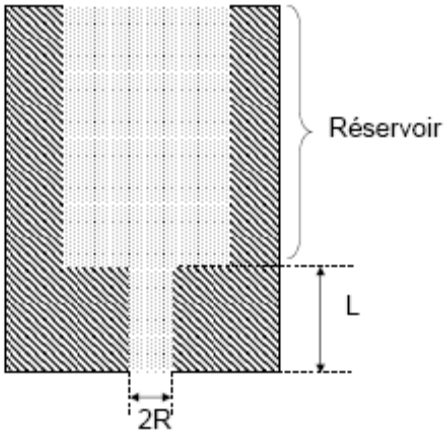


FIG. 24 Viscosimètre capillaire.

La mesure de la viscosité dans ce type d'écoulement est donnée par la loi de Poiseuille :

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\eta}\left(\rho g + \frac{\Delta P}{L}\right) \qquad \textbf{(39)}$$

Où Q représente le débit (en m^3/s), ρ la masse volumique du liquide (m^3), g l'accélération de la pesanteur (m/s^2) et ΔP la perte de charge dans la filière capillaire de longueur L .

En faisant varier ΔP, et en mesurant le volume V obtenu en sortie de capillaire pendant une durée Δt, (donc en obtenant le débit $Q = V/\Delta t$), la viscosité η du liquide peut être déterminée en traçant la droite $Q = f(\Delta P)$.

Comme il a été vu précédemment, le viscosimètre capillaire présente l'avantage d'une mesure rapide et précise de la viscosité des liquides newtoniens. L'inconvénient est qu'il se limite à ce type de fluide. Dans le cas, par exemple, de polymères visqueux ou de suspensions concentrées, des erreurs de mesures non négligeables peuvent apparaître lorsque des phénomènes instables tels que la rupture de l'extrudat et le déclenchement d'un glissement aux parois [75].

5) Conclusion

Après avoir défini la viscosité comme étant le coefficient de frottement reliant la contrainte de cisaillement à la vitesse de déplacement relative des différentes couches microscopiques d'un liquide, nous avons étudié les différents paramètres influant sur ce coefficient. Il est ressorti que la température et la pression, dont les lois empiriques ont été exposées, sont deux facteurs impliquant des variations notables sur la viscosité.

La viscosité est un coefficient intervenant dans le mouvement d'un fluide. Ce dernier est décrit par l'équation générale de la dynamique des fluides : l'équation de NAVIER-STOKE dont les termes ont été développés. La forme adimensionnelle de cette équation a fait ressortir un nombre caractérisant le régime de l'écoulement : le nombre de REYNOLDS.

Nous avons évalué la variation de l'énergie cinétique au cours du temps de l'unité de volume d'un fluide en écoulement. Cela nous a conduit au cas particulier du fluide parfait où le coefficient de viscosité est négligeable. Dans ce cas, la relation de BERNOULLI constitue une des formes du bilan d'énergie où l'influence de la viscosité peut être cependant négligée.

La rhéologie des liquides a mis aussi en avant les concepts théoriques et expérimentaux pour appréhender l'écoulement d'un fluide monophasique dans une configuration d'écoulement donnée (de type COUETTE, plan-cône, plan-plan ou capillaire). Quelle que soit cette dernière, une contrainte extérieure mécanique s'exerçant sur le liquide fait naître des forces de frottement. Ces dernières encore appelées forces visqueuses sont quantifiées par des lois de comportement sous forme de rhéogrammes illustrant la variation de contrainte τ en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Ainsi différents comportements de type newtonien ou non newtonien

(comportement rhéofluidifiant, rhéoépaisissant ou fluide à seuil) caractérisent l'écoulement d'un liquide sous contrainte.

Ces concepts théoriques et expérimentaux vont être maintenant étendus au cas du fluide biphasique solide-liquide où la phase liquide est continue et la phase solide est dispersée. Sous cette définition, nous parlerons donc de suspension et dans le cas où celle-ci est soumise à des contraintes extérieures provoquant son mouvement, nous parlerons de rhéologie des suspensions.

III. Rhéologie des suspensions

1) Introduction

Une suspension est un mélange liquide-solide où le liquide constitue la phase continue et les espèces solides, la phase dispersée. L'échelle des particules solides baignant dans le fluide s'étend du nanomètre au millimètre. Des travaux menés par VIE et *al* [76] sur l'évolution des hauteurs de sédimentation de kaolin ont permis de mettre en évidence les quatre familles de suspensions définies par COUSSOT [77] : les suspensions diluées, les pâtes, les matériaux granulaires et les pâtes granulaires. Ces trois derniers types de suspensions sont regroupés ici sous le terme général de suspensions concentrées et sont omniprésents dans notre quotidien, soit à l'état naturel (vases naturelles [78], boues résiduaires [79]), soit comme produit fini ou intermédiaire dans les industries de procédés.

Pour caractériser des fluides, on a recours à des modèles de viscosité prenant en compte la fraction volumique solide et, dans le cas des suspensions concentrées, en tenant compte d'un paramètre représentatif de l'organisation granulaire : l'empilement compact maximal.

La détermination d'une relation de viscosité pour un fluide complexe ne suffit pas, la dépendance du comportement vis-à-vis du temps doit permettre d'établir la signature d'un écoulement. Dans ce contexte, des outils de caractérisations rhéologiques adaptés aux suspensions considérées doivent être développés.

2) Un intérêt industriel croissant…

2.1) …dans le secteur de l'Agroalimentaire

Prenons le cas d'un produit de tous les jours, de grande distribution, le chocolat. Le chocolat est un produit alimentaire multiphasique constitué de différents ingrédients tels le beurre de cacao, le lait, la poudre de cacao, du sucre et d'autres composants (tensio-actifs ou émulsifiants). La plupart des chocolats fins contiennent 15 à 30% de beurre de cacao selon les recettes. Cette matière est nécessaire afin de contrôler la viscosité, la saveur et la texture du produit fini. Pour des raisons économiques, le taux de beurre de cacao est diminué et compensé par d'autres produits moins

onéreux (graisses végétales ou laitières). Ces artifices alimentaires doivent posséder des propriétés physico-chimiques similaires à celles du beurre de cacao pour produire un chocolat d'une aussi bonne qualité [80, 81]. Un dosage subtil contrôlé par une caractérisation rhéologique permet d'optimiser les proportions des constituants et d'établir une signature de l'écoulement similaire à celle d'un chocolat « 100% cacao », sans trop toucher aux qualités sensorielles.

2.2) …dans le secteur de la Cosmétique

Un produit cosmétique doit posséder en général une rhéologie particulière qui est définie par un comportement pré-requis lors de son application. Par exemple, les processus de prélèvement et d'étalement d'un vernis à ongle imposent un caractère rhéologique thixotrope [82]. Il est clair que ces exigences sur le comportement rhéologique seront obtenues au prix d'une optimisation de formulation. En outre, un produit cosmétique devra procurer une impression sensorielle agréable (visuelle et olfactive) et bien définie lors de son utilisation [83].

2.3) … dans le secteur du Génie Civil

Un besoin croissant de prévisibilité de la propriété d'écoulement du béton frais et la sélection *a priori* de ses composants ainsi que leur dosage, ont placé la rhéologie en tête des outils de caractérisation dans ce domaine. La compréhension des écoulements de ces suspensions très concentrées permet de répondre aux exigences de conception et de minimiser ainsi la sensibilité aux variations d'approvisionnement en matières premières. Pour ces milieux fortement chargés, le challenge est audacieux puisqu'il s'agit d'obtenir une coulabilité des plus fortes ainsi que des propriétés autocompactantes optimales. La caractérisation rhéologique d'ajouts de superplastifiants dans les bétons permet de relever le défi posé. Les résultats deviennent très prometteurs dans la réalisation de chantiers de plus en plus complexes.

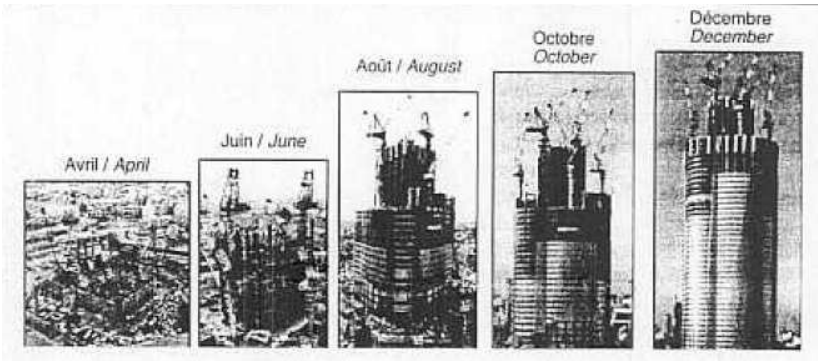


FIG. 25 Evolution de la construction de la tour Roppongi Hills Mori a Tokyo (238 mètres de haut), achevée en 2003. L'utilisation de béton autonivelant a permis de couler des sections de plus de 100 mètres de haut sans séparation des agrégats due a la gravité [84].

Une autre branche du Génie Civil est celle des peintures. Les peintures sont des milieux très hétérogènes comportant des particules solides, des polymères qui peuvent être en solution ou en suspension (latex) avec divers éléments organiques, par exemple des antimousses, le tout en suspension dans l'eau ou dans un solvant organique [59]. La rhéologie des peintures dépend de la nature de la matrice polymérique et de la concentration en pigments colorés. Elle détermine aussi les performances d'une peinture durant une partie de son cycle de vie : de son stockage, à son application jusqu'à son séchage. La peinture possède un comportement rhéologique complexe : c'est un fluide thixotrope [85] (nous reviendrons plus en détail sur ce comportement rhéologique dépendant du temps). Pour l'instant, voyez ce comportement de la manière suivante : lorsque vous appliquez un aller-retour au rouleau contre un mur, vous appliquez un cisaillement de la peinture contre son support …vous observez un phénomène normal : la peinture s'étale (on parle alors « de pouvoir garnissant »). Lorsque vous retirez le rouleau, c'est-à-dire que vous stoppez le cisaillement, la peinture se fige contre le mur sauf évidemment, si vos talents de peintre sont limités ou que vous surdosez la couche étalée ou bien encore si la peinture est de mauvaise qualité, auxquels cas vous observerez des « coulures ». La rhéologie devient alors l'outil indispensable pour caractériser ce comportement qui donne à la peinture ses qualités.

2.4) …et dans le secteur Munitionnaire

Contrairement à des secteurs comme le génie civil ou la cosmétique, l'implication de la rhéologie dans le milieu munitionnaire n'est pas stimulée par les contraintes de la grande distribution. Ses évolutions sont donc plus masquées et moins diversifiées. Toutefois, ce secteur de la Défense doit répondre à un marché ciblé en proposant de nouvelles munitions aux caractéristiques très spécifiques, la plus recherchée à l'heure actuelle étant l'insensibilité aux agressions extérieures. Cette caractéristique à haute valeur ajoutée se concrétise par l'élaboration de suspensions énergétiques concentrées suivant deux technologies évoquées dans le chapitre I : celle du PBX ou celle de l'XF et de l'AFX. Ces suspensions énergétiques sont, toutes comme leurs homologues inertes, confrontées aux problèmes physico-chimiques liées au milieu biphasique liquide-solide.

3) Les suspensions diluées et semi-diluées

3.1) Définition

Une suspension diluée se caractérise par une très faible fraction volumique en espèce solide. Les particules étant très éloignées les unes des autres, aucune interaction à courte ou longue distance ne

vient perturber leur trajectoire. Dans ce type de suspension, la viscosité augmente linéairement en fonction de la concentration en éléments solides.

3.2) Relations de viscosité

3.2.1) Relation d'Einstein

EINSTEIN fut le premier à calculer l'évolution de la viscosité d'une suspension diluée en fonction de la fraction volumique solide [86]. Il a lié la viscosité à la dissipation d'énergie dans la suspension par la présence de particules sphériques et rigides. Il a finalement abouti à une relation simple de la forme :

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\phi \quad avec \quad 0 \le \phi \le 0{,}01 \qquad \textbf{(40)}$$

Dans l'Eq.(40), $\eta_r = \eta/\eta_0$ est la viscosité relative (sans dimension) représentant le rapport de la viscosité de la suspension η sur la viscosité du fluide suspendant η_0, ϕ est la fraction volumique solide.

3.2.2) Relation de GUYON, HULIN et PETIT

Si Einstein a raisonné sur l'évolution de l'énergie dissipée, une autre méthode permet de se rapprocher qualitativement de l'Eq.(40), en imaginant le transport de quantité de mouvement le long d'une ligne tracée au hasard dans une suspension et en appliquant un théorème de stéréologie [49]. Cette démonstration originale peut être exposée.

Soit une ligne traversant une suspension diluée comme le montre la FIG. 26.

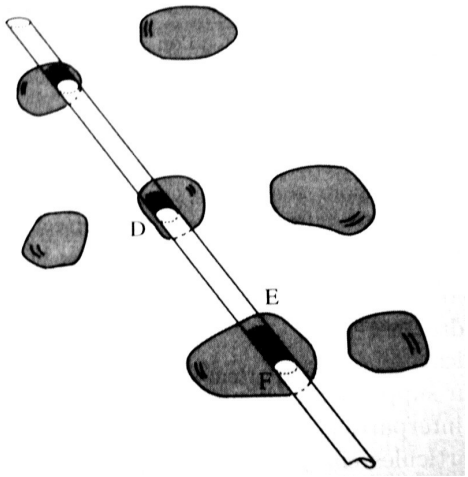


FIG. 26 Ligne tracée au hasard dans une suspension diluée. Schéma pris dans [64]

Le long de cette ligne de courant, le transport de la quantité de mouvement est diffusif dans la région fluide *DE* entre deux particules, mais se fait instantanément le long du segment *EF* dans un grain solide. D'après un théorème de stéréologie, la fraction de longueur située à l'intérieur des particules solides, pour une droite traversant la suspension, est égale à la fraction volumique ϕ des particules. Le rapport des longueurs *DE* et *DF* vaut donc en moyenne :

$$\frac{DE}{DF} = 1 - \frac{EF}{DF} = 1 - \phi \qquad \textbf{(41)}$$

Le temps de diffusion t_D de la quantité de mouvement sur la longueur *DF* vaut alors :

$$t_D = \frac{DF^2}{\eta/\rho} = \frac{DE^2}{\eta_0/\rho} = \frac{\left[DF\left(1-\phi\right)^2\right]}{\eta/\eta_0} \qquad \textbf{(42)}$$

En développant au premier ordre, en ϕ, une relation linéaire similaire à celle proposée par EINSTEIN est obtenue :

$$\eta = \eta_0\left(1+2\phi\right) \qquad \textbf{(43)}$$

L'Eq.(43) et la relation d'EINSTEIN montrent qu'une relation générale peut être donnée pour représenter l'évolution de viscosité en fonction de ϕ dans le domaine des suspensions diluées :

$$\eta = \eta_0\left(1+k\phi\right) \qquad \textbf{(44)}$$

Où k représente une constante expérimentale ou un facteur géométrique (pour la relation d'EINSTEIN).

4) Les suspensions concentrées

4.1) Définitions

Les définitions caractérisant une suspension concentrée sont celles données par COUSSOT et par ANCEY [77, 26]

4.1.1) Les pâtes

Lorsque les forces d'interaction entre deux particules varie progressivement lorsqu'on les approche, on peut qualifier les interactions (colloïdales, tension superficielle,…) de « molles » et les matériaux au sein desquels ce type d'interaction apparaît, de pâtes.

4.1.2) Les matériaux granulaires

Lorsque le réseau est formé de particules assez grosses, celles-ci peuvent entrer en contact. Les interactions qui en résultent sont du type frottement (ou collision). Dans ce cas, la distance entre les centres de deux particules en contact ne peut varier que marginalement en déformant très légèrement les particules. Les interactions peuvent être qualifiées de « dures » puisque la force à appliquer pour rapprocher les centres des deux particules diverge brutalement lorsque celles-ci entrent en contact. Un matériau régi par ces interactions « dures » sera qualifié de matériau granulaire. Selon les conditions d'écoulement (principalement la vitesse), deux régimes pourront être distingués, le régime frictionnel pour lequel les frottements entre grains jouent un rôle prédominant sur le comportement collectif, et un régime collisionnel pour lequel les collisions prédominent [87].

4.1.3) Les pâtes granulaires

Les pâtes granulaires sont des matériaux au sein desquels des interactions « molles » et des interactions « dures » interviennent selon le régime d'écoulement. En général, à faible vitesse de cisaillement, la pâte granulaire aura un comportement de type granulaire parce que les grains ont largement le temps et la possibilité d'entrer en contact les uns avec les autres au cours de l'écoulement. En revanche, à plus forte vitesse, les contacts entre grains n'ont pas le temps ou la possibilité de se former et le mouvement relatif des particules est lubrifiée par le fluide interstitiel.

4.2) Relations de viscosité

Depuis la relation de viscosité établie par EINSTEIN, de nombreux travaux ont tenté d'établir des équations phénoménologiques pour modéliser la viscosité d'un milieu concentré. Les premiers d'entres eux ont émergé au milieu du 20ème siècle. Ainsi EILERS [88], et DE BRUIJN [89] établissent les premières relations de viscosité basées sur la relation d'EINSTEIN. Après 1950, différentes démarches quantitatives se sont développées. Ainsi MOONEY [90] établit une relation de viscosité en prenant comme point de départ la relation d'EINSTEIN et en appliquant une égalité d'équations fonctionnelles. Ensuite, se suivent des relations établies par BRINKMAN [91], KRIEGER et DOUGHERTY [92], THOMAS [93], FRANKEL et ACRIVOS [94], CHONG et *al* [95]. En 1977, QUEMADA [96] propose une approche basée sur la théorie du contrôle optimal pour la minimisation de la production d'entropie. Actuellement d'autres relations de viscosité sont

établies dans le domaine des suspensions concentrées. KODA et FURUSE [97] en ont développé une récemment, basée sur une extension de la relation d'EINSTEIN. L'ensemble des lois évoquées est donné dans le TAB. 11.

TAB. 11 Relations de viscosité des suspensions concentrées, où η_r représente la viscosité relative, ϕ la fraction volumique solide et ϕ_m l'empilement compact maximal (classement chronologique).

Auteurs	Viscosité relative	Remarques
EILERS (1941)	$\eta_r = \left(1 + \frac{1,25\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)^2$	Particules sphériques
De BRUIJN (1942)	$\eta_r^{-1} = 1 - 2,5\phi + 1,552\phi^2$	Particules sphériques
MOONEY (1951)	$\eta_r = \exp\left(\frac{2,5\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)$	Particules sphériques
ROSCOE (1952)	$\eta_r = (1 - 1,35\phi)^{-2,5}$	Particules sphériques
KRIEGER et DOUGHERTY (1959)	$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2,5\phi_m}$	Particules sphériques
THOMAS (1965)	$\eta_r = 1 + 2,5\phi + 10,05\phi^2 + A \cdot \exp(B \cdot \phi)$	$A = 2,73.10^{-3}$; $B = 16,6$, $\phi \leq 0,6$, particules sphériques
FRANKEL et ACRIVOS (1967)	$\eta_r = 1 + \frac{9}{8}\left(\frac{\left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{1/3}}{1 - \left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{1/3}}\right)$	Particules sphériques
CHONG et *al.* (1971)	$\eta_r = \left(1 + 0,75 \cdot \frac{\frac{\phi}{\phi_m}}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)^2$	Particules sphériques
QUEMADA (1977)	$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}$	Ne prend pas en compte la géométrie des particules
MILLS (1985)	$\eta_r = \frac{1 - \phi}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^2}$	Particules sphériques
KODA et FURUSE (2006)	$\eta_r = \frac{1 + 0,5k\phi - \phi}{(1 - k\phi)^2 (1 - \phi)}$	$k = 1 + 0,6\phi$ pour des particules sphériques

Afin d'observer les différences entre modèles, leur courbe représentative va être tracée sur le domaine de fraction volumique solide [0,40 ; 0,74], 0,74 étant la valeur de l'empilement compact maximal théorique pour des sphères rigides monodisperses.

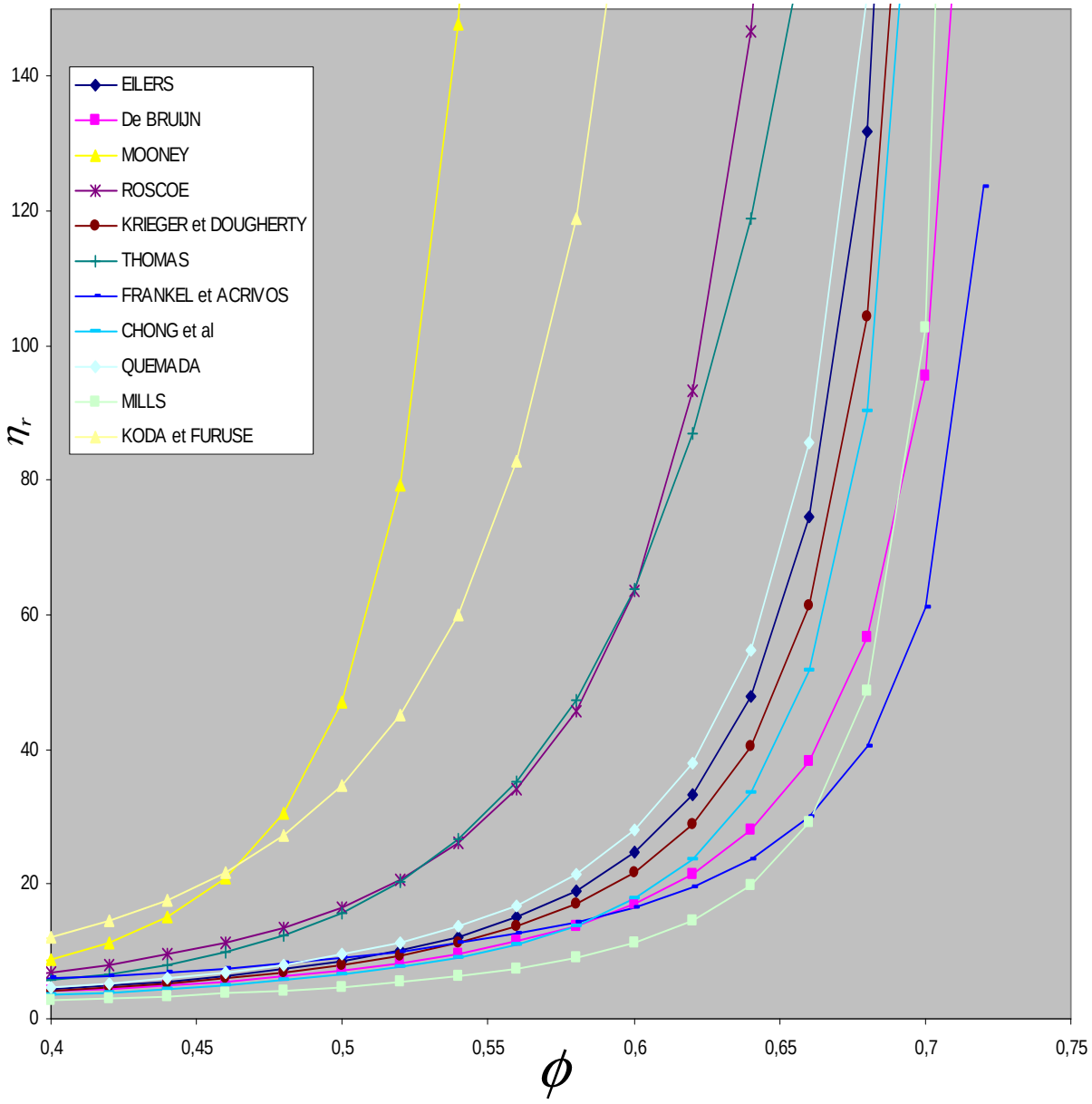


FIG. 27 Criticité de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique solide pour une suspension de sphères rigides monodisperses.

Pour des suspensions dont la phase solide est constituée uniquement de sphères rigides monodisperses, la FIG. 27 permet de distinguer trois zones de criticités distinctes. Les relations de MOONEY, et de KODA et FURUSE divergent dès que la fraction volumique solide atteint 0,45, celles de ROSCOE et THOMAS vers 0,50-0,55 et celles de QUEMADA, EILERS, KRIEGER-

DOUGHERTY, CHONG et *al.*, DE BRUIJN, MILLS, FRANKEL et ACRIVOS, divergent quand $\phi \geq 0,60$.

4.3) Modélisation de la compacité maximale

La plupart des relations de viscosité présentées TAB. 11 font apparaître le paramètre ϕ_m représentatif de l'empilement compact maximal (encore appelé compacité maximale). Ce facteur lié au mélange granulaire est égal par définition, au volume solide maximal dans le volume total unité de suspension. Il peut se déduire de la compacité maximale (ou porosité minimale) atteinte par un empilement granulaire.

La compacité maximale d'un mélange de grains dépend de trois paramètres principaux [98] :

- la taille et la distribution granulométrique des grains considérées,
- la forme des particules (morphologie, état de surface),
- et la façon dont est réalisée l'empilement (distribution de grain dans l'espace).

Plusieurs modèles tentent de relier ces trois variables et de prédire ainsi la compacité maximale du mélange granulaire. Leur validation est soit faite par calcul des compacités maximales théoriques dans les modèles de viscosité puis confrontée aux valeurs expérimentales dans une configuration d'écoulement donnée [99], soit directement comparée à la compacité d'échantillons réels déterminée par microtomographie [100, 101].

4.3.1) Le modèle d'AL-RAOUSH et ALSALEH

AL-RAOUSH et ALSALEH [100, 101] ont développé un modèle, qui simule l'empilement compact de sphères polydisperses, basé sur l'algorithme suivant de déplacement des particules :

- détachement d'une particule existante d'une particule cible en déplaçant son centre vers une nouvelle position,
- déplacement d'une particule existante vers une particule cible,
- et addition d'une nouvelle particule attachée à la particule cible.

Outre cet algorithme, les paramètres d'entrée du modèle sont le rayon et le nombre de coordination des sphères. Ce type d'approche basé sur des algorithmes générant un empilement de sphères polydisperses a aussi été utilisé par BAGI [102] ou LIU et YUAN [103].

4.3.2) Le modèle de JIA et *al.*

Ce modèle se base sur un algorithme nommé par l'auteur : « Digipac » [104]. La particularité de cette procédure est qu'elle permet de déterminer l'empilement de particules aux géométries arbitraires. Pour limiter les temps de calcul lié à la complexité des algorithmes représentatifs des collisions et du chevauchement des particules non-sphériques, JIA et *al.* ont développé une approche digitale. En d'autres termes, une particule est représentée par un ensemble de pixels et se déplace en fonction des pixels vides. Le couplage des algorithmes de déplacement avec la digitalisation morphologique des particules permet ainsi une prédiction satisfaisante de la compacité des empilements granulaires.

4.3.3) Le modèle de DE LARRARD

4.3.3.1) Compacité virtuelle

DE LARRARD [105] a développé en premier lieu un modèle linéaire de compacité des mélanges granulaires. Ce modèle se base sur la notion de compacité virtuelle qui est définie comme étant la compacité maximale, atteinte pour un mélange donné de grains avec le maximum de serrage (cette notion sera vue plus loin).

Ainsi pour *n* classes de grains de diamètre $d_1 < d_2 < \ldots < d_n$, l'expression générale de la compacité virtuelle γ lorsque la classe *i* est dominante (au sens où elle occupe un volume supérieur aux autres classes) s'écrit :

$$\gamma_i = \frac{\beta_i}{1 - \sum_{j=1}^{i-1}\left[1 - \beta_i + b_{ij}\beta_i\left(1 - 1/\beta_j\right)\right]y_j - \sum_{j=i+1}^{n}\left[1 - a_{ij}\,\beta_i/\beta_j\right]y_j} \qquad \textbf{(45)}$$

$$\gamma = \inf_{1 \le i \le n} \gamma_i$$

Avec γ_i : la compacité virtuelle d'un mélange polydispersé, lorsque la classe *i* est dominante,

β_i : la compacité résiduelle d'une classe monodispersée de diamètre égal à d_i,

β_j : la compacité résiduelle d'une classe monodispersée de diamètre égal à d_j,

y_j : la fraction volumique de la classe *j*, par rapport au volume solide total,

a_{ij} : le paramètre décrivant l'effet de desserrement exercé par la classe *j* sur la classe *i* dominante,

b_{ij} : le paramètre décrivant l'effet de paroi exercé par la classe *j* sur la classe *i* dominante.

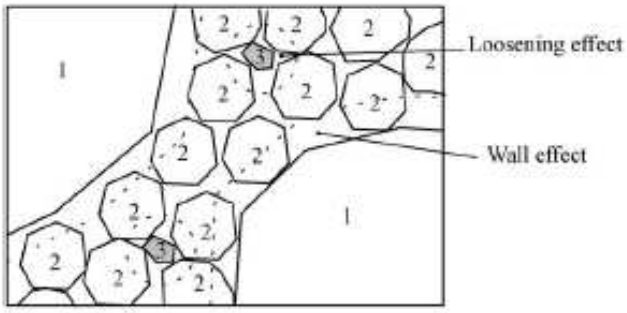


FIG. 28 Illustration de l'effet de paroi (wall effect) des grains 1 sur les grains 2 et de l'effet de serrement (loosening effect) des grains 3 sur les grains 2. Illustration prise dans [105].

Les expressions des coefficients a_{ij} et b_{ij} sont obtenues en effectuant des mesures de compacité sur des mélanges binaires avec des rapports de taille différents. Les points expérimentaux sont ensuite lissés par des fonctions répondant à trois conditions :

- Continuité avec le cas des mélanges binaires sans interaction ($d_1 >> d_2$ ou $d_1 << d_2$) : $a_{12} = b_{21} = 0$,
- Continuité avec le cas des mélanges binaires avec interaction totale $d_2 \approx d_1$: $a_{12} = b_{21} = 1$,
- dans le cas d'un mélange binaire dans lequel la fraction volumique y_1 est petite, où d_2 est fixé et d_1 varie autour de d_2 , l'Eq.(45) doit s'écrire :

$$\textbf{Si } d_1 \geq d_2 \text{ , } \gamma = \frac{\beta_2}{1-\left(1-\beta_2+b_{21}\beta_2\left(1-1/\beta_1\right)\right)y_1} \qquad \textbf{(46)}$$

$$\textbf{Si } d_1 \leq d_2 \text{ , } \gamma = \frac{\beta_2}{1-\left(1-a_{21}\,\beta_2/\beta_1\right)y_1} \qquad \textbf{(47)}$$

Les dérivés de ces deux fonctions doivent être continues en $d_2 = d_1 = d$, ce qui donne :

$$-\left(1-\frac{1}{\beta_1}\right)\left|\frac{\partial b}{\partial x}\right|_{x=1} + \frac{1}{\beta_1}\left|\frac{\partial a}{\partial x}\right|_{x=1} = 0 \qquad \textbf{(48)}$$

où *x* est le rapport de taille des grains fins sur celle des gros grains. Comme $\beta_1 \neq 0$, les valeurs des dérivés des fonctions *a* et *b* sont donc nulles :

$$\left|\frac{\partial a}{\partial x}\right|_{x=1} = \left|\frac{\partial b}{\partial x}\right|_{x=1} = 0 \qquad \textbf{(49)}$$

Les fonctions vérifiant les conditions précédentes et donnant une approximation raisonnable des poins expérimentaux sont données par :

$$a_{ij} = \sqrt{1 - \left(1 - \frac{d_j}{d_i}\right)^{1,02}} \qquad (50)$$

$$b_{ji} = 1 - \left(1 - \frac{d_i}{d_j}\right)^{1,50} \qquad (51)$$

4.3.3.2) Compacité réelle

L'indice de serrage (ou de compaction) est caractéristique du mode de mise en place pour réaliser l'empilement. Un exemple peut l'illustrer : dans le cas d'un empilement de sphères monodisperses, la compacité maximale est celle d'un réseau cubique centré ou hexagonal, soit 0,74. Pourtant, cette valeur maximale n'est jamais atteinte au sens où l'expérience montre que la compacité d'un empilement aléatoire de sphères de même rayon est de l'ordre de 0,60-0,64. Cette différence entre empilement réel et théorique, DE LARRARD la relie à l'indice de serrage K qui ne dépend que du procédé de construction de l'empilement et s'écrit sous sa forme générale :

$$K = \sum_{i=1}^{n} K_i = \sum_{i=1}^{n} \frac{y_i / \beta_i}{\frac{1}{C} - \frac{1}{\gamma_i}} \qquad (52)$$

La compacité réelle, C, est alors définie implicitement par cette relation dans laquelle les "y_i" sont les paramètres de contrôle de l'expérience. Les "β_i" sont caractéristiques des classes de grains et les "γ_i" sont donnés par l'Eq.(45). Le paramètre K dépend du processus de mise en place du mélange granulaire. Ce terme résulte de la sommation de plusieurs fonctions. C'est une fonction strictement croissante de C, ce qui montre qu'il existe bien, pour toute valeur positive de K, une valeur unique de C qui satisfait l'Eq.(52) [105].

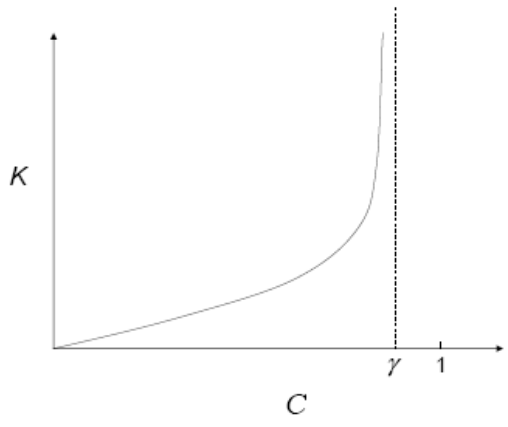


FIG. 29 Variation de *K* en fonction de *C*.

Dans la pratique, l'indice de serrage K est inconnu expérimentalement et ajusté pour obtenir un bon accord entre les compacités théoriques et expérimentales.

5) Lois de comportement des suspensions

5.1) Lois de comportement générales

Les lois de comportement traitées dans la partie « rhéologie des liquides », caractérisent aussi la rhéologie les suspensions. Si ces dernières sont très diluées, elles conservent en général un comportement newtonien (si le fluide interstitiel adopte un comportement newtonien). Lorsque la concentration en solide augmente, une loi de puissance est mieux adaptée, la partie concave ou convexe des rhéogrammes fait apparaître les interactions molles. Si la fraction en solide devient très élevée, la complexité des interactions intergranulaires mène à l'apparition d'une contrainte critique c'est-à-dire qu'un seuil doit être dépassé pour que le fluide puisse s'écouler. Dans le domaine des bétons frais, ces fluides sont caractérisés par les lois de BINGHAM ou HERSCHEL-BULKLEY [106]. Le comportement rhéologique des vases naturelles (suspensions chargées en sédiments) se décrit aussi par ces deux lois phénoménologiques [107].

5.2) Les comportements rhéologiques dépendant du temps

Les rhéogrammes obtenus par taux de cisaillements croissants et décroissants ne sont pas toujours superposables. Pour certains fluides, la courbe qui décrit un cycle constitué par une phase de cisaillement croissant, une phase de cisaillement constant et une phase de cisaillement décroissant, présente une boucle d'hystérésis, ce qui traduit un comportement dépendant de l'histoire de l'échantillon [59].

5.2.1) La thixotropie

En 1923, SCHALEK et SZEGVARI [108] observèrent que des gels de suspension aqueuse d'oxyde de fer avaient la propriété remarquable de devenir complètement liquide par une simple secousse, à tel point que la texture du gel liquéfié n'était plus comparable à celle de la suspension d'origine. Ce fluide était liquéfié par sollicitation mécanique et se resolidifiait au bout d'un certain temps. Ce changement d'état pouvait se répéter plusieurs fois (sans changement visible du système). C'est en 1927 que le terme de thixotropie fut défini par PETERFI [109]. Les multiples travaux qui

s'intéressèrent à ce comportement particulier aboutirent à huit définitions, répertoriées par BARNES [110] dans un article traitant de l'histoire de la thixotropie.

Dans ce mémoire, et d'après l'article de BARNES, on parlera de thixotropie quand la viscosité diminue dès lors que la suspension est sollicitée mécaniquement puis réaugmente lorsque les sollicitations mécaniques deviennent plus faibles.

Pour caractériser le comportement thixotrope, les expériences de montée-palier-descente sont effectuées [59, 110]. Ces expériences se déroulent en quatre étapes (cf. FIG. 30) :

(1)- Au temps t_1, une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_1$ est appliquée à la suspension initialement au repos. La contrainte atteint la valeur τ_1 instantanément.

(2)- $\dot{\gamma}_1$ est maintenue constante sur $[t_1, t_2]$. Sur ce domaine de temps, la contrainte de cisaillement τ diminue. La suspension est en phase de déstructuration.

(3)- Lorsque la vitesse de cisaillement est placée à $\dot{\gamma}_2 < \dot{\gamma}_1$, la réponse spontanée est une chute brutale de la contrainte τ jusqu'à $\tau_2 < \tau_1$.

(4)- A partir de t_2, $\dot{\gamma}_2$ est maintenue constante. Une augmentation de la contrainte est alors observée. La suspension est en phase de restructuration et regagne progressivement sa structure d'origine.

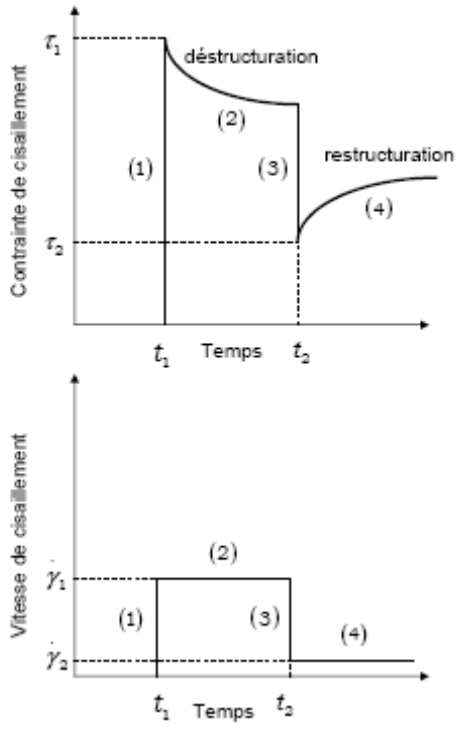


FIG. 30 Expérience, à vitesse imposée, de caractérisation du comportement thixotrope.

Une autre approche, basée sur l'évolution des puits de potentiel emprisonnant les particules, permet d'expliquer, en partie, la thixotropie [111]. Elle est illustrée par la FIG. 31. Les forces d'interaction forment, pour chaque particule au repos, un puits de potentiel (FIG. 31 a). Pour une particule recevant une énergie mécanique ΔE, et tant que l'énergie fournie au système est inférieure à cette valeur ΔE, la particule retombera au fond du puits de potentiel (FIG. 31 b), son comportement sera celui d'un solide élastique. Si l'énergie devient supérieure à ΔE, la particule quittera son puits de potentiel, ce qui provoque l'écoulement de la matière (FIG. 31 c). Les fluides qualifiés de thixotropes, quant à eux, voient une augmentation de la profondeur des puits de potentiel au repos. Cette variation de profondeur peut s'expliquer par une évolution des forces d'interactions. Comme $\Delta E < \Delta E'$ (FIG. 31 d), L'énergie nécessaire à la particule pour quitter le puits de potentiel est plus importante mais si cette particule quitte son puits, ce dernier reprendra sa profondeur initiale.

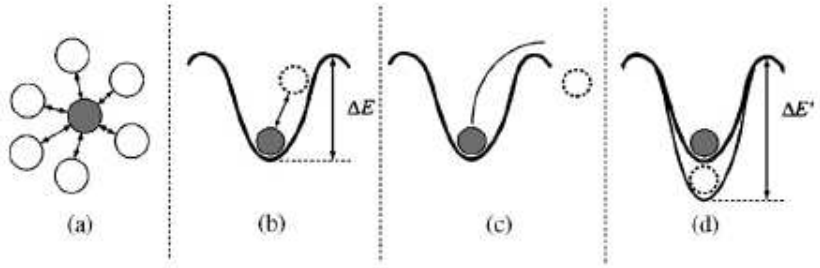


FIG. 31 Explication physique du comportement thixotrope d'une suspension de ciment. Schéma pris dans [112].

Cette explication donnée par COUSSOT montre que la thixotropie est principalement due à l'état d'agglomération des particules qui modifie la profondeur des puits de potentiel. La prise en compte de l'évolution de l'état d'agglomération des particules a permis, par exemple, de modéliser le comportement thixotrope des bétons frais [112] ou des pâtes de ciments [113].

5.2.2) La rhéopexie

La rhéopexie (ou l'antithixotropie, ou bien encore thixotropie négative) est le phénomène inverse de la thixotropie. Elle caractérise les propriétés qu'ont certains fluides de présenter une augmentation de viscosité lorsqu'une sollicitation mécanique leur est appliquée. Un exemple de ce type de comportement se retrouve dans la nature sous le nom de « sable mouvant ». D'autres exemples de suspensions concentrées rhéopexes peuvent être évoqués ; LAU et DICKINSON [114] ont montré que des suspensions concentrées en sucre et contenant de l'albumen (du blanc d'œuf) adoptaient ce comportement rhéologique, KLEIN et HALLBOM, ont observé cette thixotropie négative sur des suspensions de latérite[115].

En sortant du cadre des suspensions concentrées, MALKIN et *al.* ont étudié ce phénomène sur des émulsions eau/huile [116].

5.2.3) Lois de comportement

Qu'un fluide adopte un comportement rhéologique thixotrope ou rhéopexe, il évolue au cours du temps en subissant une déstructuration ou une restructuration, sous l'effet ou non d'un cisaillement. La modélisation mathématique du comportement dépendant du temps a donné lieu à de nombreuses études (principalement sur des fluides thixotropes), ce qui a permis à MUJUMDAR et *al.* [117] de les classer en trois catégories :

- l'approche phénoménologique,
- l'approche microstructurelle directe où la déstructuration ou la restructuration est mesurée, par exemple, avec le nombre de liaisons entre les particules,
- l'approche microstructurelle indirecte où l'évolution de la structure est décrite par une loi cinétique. Elle est actuellement la plus employée.

En suivant la dernière approche, QUEMADA [118] a, par exemple, établi un modèle qui décrit la viscosité d'un fluide thixotrope au cours d'une période de repos consécutive à une déstructuration en intégrant des constantes cinétiques pour la formation ou l'érosion des Unités Structurelles (agglomérats composés des particules et du liquide interstitiel emprisonné). D'autres modèles comme celui de HOUSKA associe une loi rhéologique (HERSCHEL-BULKLEY) et une équation cinétique en faisant intervenir un paramètre de structure variant entre 0 et 1 suivant que le matériau est respectivement entièrement déstructuré ou intact [119]. Le modèle de COUSSOT [120] est aussi basé sur l'évolution du paramètre de structure intégré dans une loi de comportement proche de celle de CROSS.

5.3) Discussions sur les lois de comportement

Une étude comparative réalisée par le National Institute of Standards and Technology [121] a porté sur la caractérisation de bétons frais, de formulation identique, sur différents rhéomètres adaptés à ces matériaux, entre autre, le rhéomètre BLM (Islande), le BTRHEOM développé par le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (France), l'IBB développé avec une version portable (Canada). L'ensemble des bétons frais a été représenté par la loi de BINGHAM et des divergences de valeurs de contraintes critiques et de viscosité sont apparues entre les différents rhéomètres.

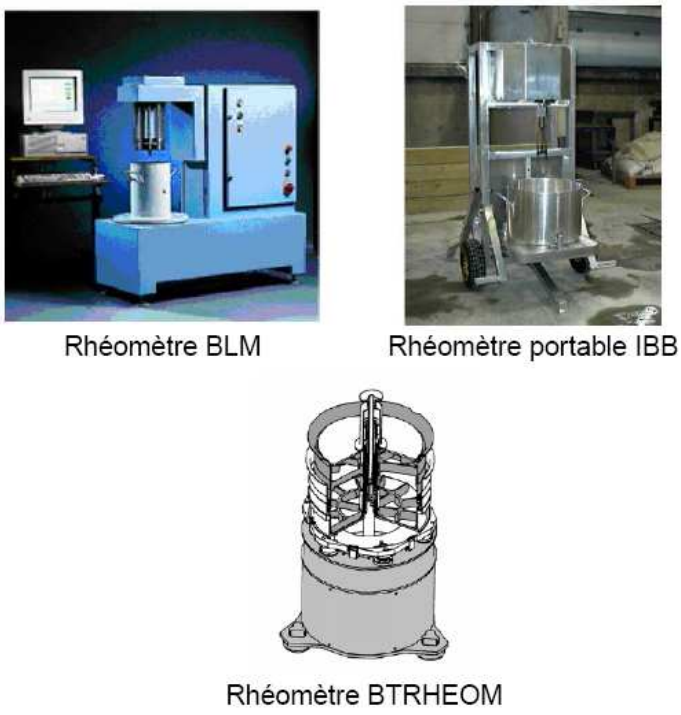


FIG. 32 Rhéomètres utilisés pour la caractérisation des bétons frais. Clichés pris dans [121].

Ces différences observées sur une même loi de comportement pour différents rhéomètres peuvent s'expliquer par la configuration et donc l'efficacité du rhéomètre à homogénéiser correctement les propriétés d'un béton frais en limitant la ségrégation naturelle du béton. DE LARRARD a observé cela en comparant le rhéomètre développé par TATERSALL [122] et celui développé par WALLEVIK [123]. L'appareil de TATERSALL était le siège d'un champ de vitesse inconnu et complexe du fait de l'absence de symétrie. L'auteur en était resté à une description analogique du comportement du matériau, au moyen de relation entre le couple résistant et la vitesse de rotation. La même approche fut adoptée par WALLEVIK, qui a cherché à améliorer l'appareil de TATERSALL en revenant sur la géométrie, plus classique, du rhéomètre à cylindres coaxiaux. Il a cependant perdu de vue les raisons qui avaient présidé au choix de TATERSALL, à savoir lutter, en créant un mouvement vertical par l'inclinaison des pales de son appareil, contre la tendance naturelle du béton à la ségrégation. Le mouvement du béton dans le viscosimètre BLM était essentiellement horizontal. Autre facteur néfaste : de par le protocole opératoire, plus de la moitié du volume total du béton était située dans des zones mortes, dans lesquelles le matériau n'était pas cisaillé pendant l'essai. Une migration des particules fines risquait alors d'être générée depuis les zones mortes jusqu'aux zones cisaillées, et un amoncellement de particules grossières s'opérait vers les zones mortes. Par ces défauts de conception, une mauvaise estimation des caractéristiques rhéologiques d'une suspension s'est faite ressentir. Il faut donc garder à l'esprit que l'état

d'homogénéité d'une suspension dépend étroitement des caractéristiques du rhéomètre employé et que, par conséquent, la loi rhéologique mesurée diffèrera selon le rhéomètre utilisé.

5.4) La rhéométrie non-conventionnelle

5.4.1) Contexte

Au cours des dernières années, de nombreux secteurs d'applications industrielles (pharmacie, cosmétique, agroalimentaire, génie civil…) ont évolué vers une problématique de synthèse de fonctions et de propriétés d'usage. La plupart des produits formulés (produits alimentaires, produits de soins, peintures et vernis,…) exhibe une rhéologie complexe, en ce sens qu'ils ne peuvent être caractérisés par une mesure unique de viscosité. L'exemple de la formulation d'une mayonnaise peut expliquer ce qui précède. Une mayonnaise est un fluide composé d'une phase continue et d'une phase dispersée. Ces deux éléments sont non-miscibles entre eux et l'utilisation d'un agent tensio-actif permet de conserver l'état de dispersion. Les rhéomètres classiques (Couette, plan-plan, cône-plan) ne permettent pas de réaliser l'étape d'émulsification ; les champs de cisaillement des mobiles d'agitation utilisés dans ces rhéomètres ne favorisent pas des boucles de circulation nécessaires au macromélange des différents produits. Pour pallier ce problème de décantation, des systèmes d'agitations aux géométries particulières sont donc développés. L'une des géométries originales actuellement les plus utilisées est la géométrie « vane ». Avec cette géométrie, MARTINEZ-PADILLA et RIVERA-VARGAS. [124] ont caractérisé le comportement à l'écoulement de différentes sauces mexicaines ; avec une géométrie « vane » à 6 pales, DOUGLIER et DURAND [125] ont caractérisé le comportement rhéologique de systèmes laitiers semi-solides.

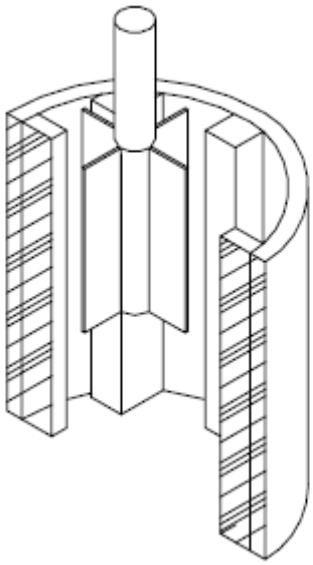


FIG. 33 Géométrie « vane » à 4 pales. Schéma pris dans [124].

D'autres travaux, comme ceux menés par CHOPLIN [45], ont porté sur la caractérisation du comportement rhéologique de la crème glacée. La glace est sans doute l'un des produits alimentaires les plus complexes qui, pour être de bonne qualité, exige une formulation spécifique et des conditions de fabrication contrôlées. Les opérations clés de la structure des produits sont le foisonnement et la congélation, qui classiquement ont lieu simultanément dans un échangeur à surface raclée. Pour pouvoir étudier ces deux opérations, un « rhéo-réacteur » a été développé par CHOPLIN [45] à l'aide d'un agitateur de type ruban hélicoïdal dont la géométrie est de type de celle FIG. 34.

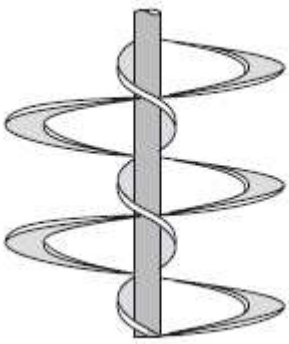


FIG. 34 Ruban hélicoidal..

Une étude originale menée par TRANCHANT et *al.* [126] s'est directement intéressée au comportement rhéologique des mascaras sous différentes configurations de brosses lissantes. Pour cela, il a directement intégré ces mobiles d'agitation particuliers dans un rhéomètre, ce qui permet

de caractériser le comportement rhéologique des mascaras mais surtout de comparer l'influence des brosses lissantes sur le produit cosmétique.

L'ensemble des mobiles d'agitation adaptés aux rhéomètres ainsi que les applications industrielles qui y sont liées est donné par CULLEN et *al.* [127]. Ces rhéomètres « à façon » permettent de suivre le comportement des suspensions complexes sous cisaillement en reliant le couple généré à la vitesse de rotation. Afin d'extraire des rhéogrammes en quantifiant des données couple-vitesse de rotor dans des géométries non conventionnelles, une procédure analytique est proposée.

5.4.2) L'analogie de COUETTE

Pour quantifier les données couple-vitesse de mélangeurs utilisés dans l'industrie plastique, BOUSMINA et *al.* [128] ont développé une approche basée sur l'assimilation d'une géométrie complexe à celle d'une géométrie coaxiale ; chaque mobile peut être représenté par un cylindre équivalent. Cette méthode dite d'analogie de Couette fut utilisée par AÏT-KADI et *al.* [129] et appliquée au cas des rhéomètres employant une géométrie non-conventionnelle.

5.4.2.1) Théorie

Il est nécessaire de rappeler qu'un rhéomètre COUETTE (Cf 4.2.1.3) est constitué de deux cylindres coaxiaux ; un cylindre interne (de rayon R_{in}) en rotation et un cylindre externe fixe (de rayon R_{out}). L'espace entre ces deux cylindres, l'entrefer, est rempli d'un fluide dont la viscosité est inconnue. Le mouvement du mobile interne engendre un gradient de cisaillement de la matière et la mesure du couple généré en fonction de la vitesse de rotation permet d'accéder à la viscosité dynamique du fluide considéré.

Quand l'écoulement de la matière est provoqué par un mobile d'agitation dont la géométrie n'est plus cylindrique, l'analogie de Couette permet de déterminer le rayon interne R_{in} d'un système Couette virtuel équivalent en conservant les hypothèses de base du traitement de l'écoulement laminaire d'un fluide incompressible dans une géométrie COUETTE. Elles sont au nombre de quatre [73] :

- la surface libre reste horizontale, les effets perturbateurs liés aux contraintes normales sont donc négligeables, ceci implique a priori que la composante verticale de la vitesse est nulle,
- les effets de l'écoulement au fond sont négligés en supposant par exemple que le fluide glisse parfaitement le long de la surface horizontale du cylindre,
- le fluide reste homogène,

- les effets inertiels sont négligeables.

5.4.2.2) Expression de la constante de cisaillement virtuelle

En considérant les hypothèses précédemment évoquées dans géométrie COUETTE, la seule composante non-nulle de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ est la vitesse tangentielle v_θ, qui ne dépend que de la distance r entre le point considéré et l'axe de rotation. La vitesse de cisaillement s'écrit donc :

$$\dot{\gamma} = r\frac{d}{dr}\left(\frac{v_\theta}{r}\right) \quad \textbf{(53)}$$

Dans une géométrie cylindrique, l'expression générale de la contrainte de cisaillement est donnée par :

$$\forall r, \quad \tau = \frac{M}{2\pi H}.\frac{1}{r^2} \quad \textbf{(54)}$$

où M est le couple généré.

Pour établir une relation entre la contrainte et la vitesse de cisaillement, une hypothèse sur la loi de comportement du fluide doit être faite. Après observation du caractère non-newtonien des suspensions énergétiques étudiées, le comportement rhéologique des formulations étudiées sera modélisé par une loi de puissance de type OSTWALD donnée par :

$$\tau = k\dot{\gamma}^{n} \quad \textbf{(55)}$$

où k et n sont respectivement la consistance et l'indice d'écoulement.

Avec l'Eq.(53), l'Eq.(54) et l'Eq.(55) et après intégration entre R_{in} et R_{out}, l'expression générale de la vitesse de cisaillement , pour un fluide pseudo-plastique, est définie par la relation suivante :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{4\pi N}{n}\left(\frac{R_{in}}{r}\right)^{2/n} \Big/ \left[1-\left(\frac{R_{in}}{R_{out}}\right)^{2/n}\right] \quad \textbf{(56)}$$

où N est la vitesse de rotation.

En combinant l'Eq.(54) et l'Eq.(56), avec $r = R_{in}$, l'expression du rayon interne du cylindre virtuel s'écrit :

$$R_{in} = \mathrm{R}_{out} \Big/ \left(1 + \frac{4\pi N}{n}\left(\frac{2\pi k H \mathrm{R}_{out}^{\,2}}{M}\right)^{1/n}\right)^{n/2} \qquad \textbf{(57)}$$

Avec $n = 1$ et $k = \eta$, la relation entre le couple M et la vitesse de rotation N devient :

$$M = A.N \qquad \textbf{(58)}$$

avec $A = \dfrac{8\pi^2 H R_{out}^{\,2} R_{in}^{\,2}}{R_{out}^{\,2} - R_{in}^{\,2}}\eta$ **(59)**

où A est dépendant de la viscosité dynamique d'un fluide newtonien η.

Après avoir défini le rayon interne virtuel, l'expression de la vitesse de cisaillement virtuelle $\dot{\gamma}_v$ peut être donnée en supposant un cisaillement homogène dans l'entrefer et en prenant $\upsilon_\theta\left(R_{out}\right) = 0$:

$$\dot{\gamma}_v = \frac{\upsilon_\theta(R_{in})}{R_{out} - R_{in}} \qquad \textbf{(60)}$$

En combinant l'Eq.(53), l'Eq.(54) l'Eq.(55), et après intégration entre R_{in} et R_{out}, l'expression de la vitesse tangentielle υ_θ s'écrit :

$$\upsilon_\theta(R_{in}) = \frac{n}{2}\left(\frac{M}{2\pi H k}\right)^{1/n} R_{in}\left(R_{in}^{\,-2/n} - R_{out}^{\,-2/n}\right) \qquad \textbf{(61)}$$

Finalement $\dot{\gamma}_v$ est déterminée à l'aide de l'Eq.(57), l'Eq.(60) et l'Eq.(61) :

$$\dot{\gamma}_v = K_{\dot{\gamma}_v}.N \qquad \textbf{(62)}$$

avec $K_{\dot{\gamma}_v} = \dfrac{2\pi R_{in}}{R_{out} - R_{in}}$ **(63)**

Il est à noter que $K_{\dot{\gamma}_v}$ n'est autre que la constante de METZNER-OTTO [130] bien connue dans le domaine de l'agitation-mélange. L'Eq.(63) montre aussi que cette constante adimensionnelle est indépendante du comportement rhéologique du fluide (en considérant les hypothèses évoquées). Ce résultat a été observé expérimentalement [131, 132, 133, 134] et théoriquement par approche numérique [135].

5.4.2.3) Expression de la constante de contrainte

Quelle que soit la géométrie du mobile d'agitation, la constante de contrainte K_τ s'écrit :

$$\tau = K_\tau . M \qquad \textbf{(64)}$$

En combinant l'Eq.(55) et l'Eq.(62), l'expression de K_τ est donnée par:

$$K_\tau = \frac{k.\left(K_{\dot{\gamma}_v}.N\right)^n}{M} \qquad \textbf{(65)}$$

Cette constante peut être déterminée à l'aide de fluides newtoniens (avec $n = 1$ et $k = \eta$).

6) Conclusion

La dynamique d'une suspension dépend de la fraction volumique solide. Lorsque celle-ci est faible et que la viscosité est quantifiée par une loi linéaire en fonction de la fraction volumique solide (EINSTEIN, GUYON et *al.*), la suspension est qualifiée de diluée. Lorsqu'elle augmente, les interactions dures et/ou molles engendrent une divergence de la viscosité. Des lois d'écoulement impliquant l'empilement granulaire sont alors nécessaires [136].

Différents modèles sont actuellement développés pour prédire la compacité maximale. Certains auteurs développent des algorithmes régissant le mouvement de particules sphériques ou aux géométries aléatoires. Les programmes ainsi développés nécessitent des moyens informatiques assez puissants. Pour limiter les temps de calcul, la morphologie des grains peut être digitalisée et les règles de déplacement des particules peuvent être régies par la disponibilité des pixels libres. Une autre approche, essentiellement géométrique, est proposée par DE LARRARD. La particularité de son modèle est qu'il ne prend pas en compte, au premier abord, la morphologie des grains mais raisonne sur la compacité de chaque classe de grain (qui varie avec la forme des grains). Pour représenter les phénomènes de blocage de la structure, il ajoute les effets de serrement et de paroi. Afin de relier la compacité réelle à la compacité virtuelle dont la valeur n'est pas accessible à l'expérience, il fait intervenir un indice de serrage, qui permet de tenir compte du procédé de mise en place de l'empilement.

Une valeur unique de viscosité ne suffit pas à caractériser le comportement rhéologique complet d'une suspension. Lorsque cette dernière est de plus en plus en concentrée, elle adopte des propriétés d'écoulement dépendante du temps et donc de l'histoire du matériau. Les comportements thixotropes ou rhéopexes, dont les relations se basent sur les modèles classiques (BINGHAM,

HERSCHEL-BULKLEY, loi de puissance) en ajoutant un paramètre cinétique, apparaissent alors sous l'effet de l'évolution de la structure interne. Des expériences de structuration – déstructuration permettent de caractériser la coagulation ou la décoagulation des particules.

La complexité des formulations concentrées impose des outils de caractérisation développés en fonction des propriétés d'usage du fluide. Si les rhéomètres classiques sont efficaces sur des matériaux rhéologiquement stables, ils ne permettent pas la réalisation optimale du macromélange d'un fluide complexe et mènent à des résultats non représentatifs de la texture originale du matériau. Les rhéomètres « à façon » sont donc nécessaires pour garantir l'homogénéité et la stabilité d'une suspension sous cisaillement. Ces techniques aboutissent à des mesures couple-vitesse de rotation. Pour extraire les données rhéologiques représentées par la vitesse et la contrainte de cisaillement, l'analogie de COUETTE semble être une méthode quantitative intéressante.

PROTOCOLES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

Introduction

Les outils scientifiques mis à jour dans la partie bibliographie vont permettre d'appréhender les expériences envisagées. Ainsi la partie expérimentale va porter sur la rhéologie d'une suspension concentrée en matériaux énergétiques recyclables nommée XF13333 et développée par l'industriel Nexter. Les constituants de la phase solide sont caractérisés par les techniques expérimentales classiques (tamisage mécanique, granulométrie laser, mesure de la compacité, microscopie électronique à balayage). Quant aux constituants de la phase liquide, des expériences en rhéométrie classiques sont menées pour appréhender leur viscosité sur la plage de températures utilisée par le procédé de Coulée-Fondue industriel.

Les formulations XF13333 sont susceptibles d'intégrer des nanomatériaux pour la surface spécifique qu'ils offrent et donc pour accroître les propriétés détoniques principalement liées aux surfaces d'échanges entre particules. Une étude comparative propose de mettre en évidence les différences de comportements rhéologiques entre une suspension chargée en aluminium pulvérulent micrométrique ou nanométrique. Cette différence de comportement fait apparaître la notion de fraction volumique effective où une partie du liquide est piégée à l'intérieur des agglomérats de particules.

L'étude de la fraction volumique effective constitue la deuxième grande partie expérimentale. Pour suivre son évolution en fonction de la température et de la fraction volumique solide critique (fraction minimum de solide nécessaire au piégeage du liquide), des expériences en coulée gravitaire sont menées sur des suspensions modèles constituées de microbilles de verre et de glycérol. Les résultats expérimentaux serviront de base à la compréhension de l'évolution de la fraction volumique effective qui sera développée dans la partie consacrée à la modélisation des temps d'écoulement en configuration gravitaire.

La troisième partie expérimentale s'intéresse directement à l'écoulement des formulations XF13333 dans un dispositif expérimental très proche de celui utilisé en production. Cette partie tente de mettre en avant l'influence de la compacité maximale sur les propriétés rhéologiques de la suspension concentrée. Pour ce faire et en raison du cahier des charges définissant les proportions massiques des constituants des formulations XF13333, l'évolution de la compacité maximale est rendue possible par les modifications des caractéristiques granulaires de matériaux solides (morphologie, distribution de la taille et compacité). Ainsi pour des formulations XF13333 intégrant des espèces solides aux proportions volumiques quasi-identiques mais aux caractéristiques

granulaires variables, des essais de coulée gravitaire d'un certain volume de matière énergétique sont réalisés et le temps d'écoulement est mesuré.

Afin de compléter au mieux l'étude de l'écoulement gravitaire des formulations XF13333, une caractérisation rhéologique est effectuée en rhéométrie non conventionnelle rendant possible l'homogénéisation de la matière dans sa fonction d'usage. Pour concrétiser cela, nous avons développé un mobile d'agitation à la géométrie originale. Tout comme les suspensions modèles, les résultats expérimentaux en écoulement gravitaire et en rhéométrie non conventionnelle seront réutilisés dans la partie modélisation.

I. Matériaux utilisés

1) Matériaux réels

1.1) Le produit industriel

Les matériaux réels sont les constituants de la Matière Détonante Extrêmement Peu Sensible spécifique de la formulation XF13333. Cette pâte énergétique est incorporée par coulée gravitaire dans le corps de l'obus explosif 155 mm LU211-IM labellisé MURAT par le ministère de la Défense en 1999. Comme il a été spécifié dans la partie bibliographique, la particularité de cette formulation est la propriété de réversibilité au sens où la formulation XF13333 solidifiée peut être refondue (et vice et versa). Cette caractéristique lui confère un atout majeur lors d'une phase de démilitarisation et de recyclage où le corps d'obus peut être vidé de sa matière énergétique.



FIG. 35 Maquette de l'obus de 155 mm LU211-IM (à gauche). Impact d'un jet de charge creuse sur l'obus LU211 montrant son caractère insensible (à droite).

Les matériaux ainsi que leur fraction massique dans la formulation XF13333 sont définis TAB. 12.

TAB. 12 Fraction massique et caractéristiques physiques des constituants de la formulation XF13333

Acronyme des substances	Nom chimique	Fraction massique	Masse volumique théoriques (g/cm^3)	Température de fusion (°C)	Etat physique lors de la mise en oeuvre
TNT	2,4,6-trinitrotoluène	0,310	1,654	81	Liquide
A	Additifs	0,071	1	83	Liquide
T	Tensio-actif	0,004	1	83	Liquide
Al	Aluminium	0,135	2,7	660	Solide
ONTA	3-nitro-1,2,4-triazole-5-one	0,480	1,93	279	Solide

Le TAB. 12 montre que la formulation XF13333 est constituée d'une fraction volumique solide totale de 0,53, ce qui la place, lors de sa mise en œuvre, dans le domaine des suspensions concentrées.

1.2) Matériaux utilisés

1.2.1) Nitro-1,2,4-triazole-5-one (ONTA)

1.2.1.1) Echantillons et moyens de caractérisation

Dans cette étude, cinq échantillons d'ONTA ont été utilisés. Ils sont issus de trois fabricants différents.

TAB. 13 Symbolique des échantillons d'ONTA utilisés dans l'étude expérimentale.

ONTA	Fabricant
E1, E2 et E3	Société E
DT1	Société DT
D1	Société D

1.2.1.2) Morphologies des grains

La morphologie des grains d'ONTA est déterminée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les clichés sont donnés en annexe 2.

La comparaison des différentes morphologies montre que les grains d'ONTA ont une forme aciculaire plus ou moins marquée. La microtexture caractéristique de l'échantillon DT1 diffère des autres grains d'ONTA par son état de surface plus régulier.

1.2.1.3) Diffraction de rayons X

Afin de vérifier si les échantillons présentent un même état cristallin, une analyse de diffraction des rayons X a été menée à l'établissement d'Expérimentation Technique de Bourges (ETBS), laboratoire militaire disposant du moyen de caractérisation et de l'habilitation nécessaire pour travailler sur des matériaux énergétiques. Les diagrammes de diffraction des échantillons d'ONTA E1, E2, E3, DT1 et D1 présentent des pics de diffraction identiques (Cf. annexe 3, ce qui montre que ces échantillons ont la même structure cristalline.

1.2.1.4) Distribution de taille de particules

La distribution de la taille des échantillons d'ONTA est déterminée par tamisage mécanique. Une fois les points expérimentaux obtenus, il s'agit de les représenter par une fonction continue sur le domaine de taille [0, 1000 µm]. La fonction de distribution doit vérifier les trois conditions suivantes :

- $\lim_{d \to +\infty} f(d) = 100$,
- $\lim_{d \to 0} f(d) = 0$,
- la fonction étant représentative d'une distribution de la taille en fréquence cumulée, elle doit être strictement croissante sur le domaine [0, 1000 µm].

ROSIN-RAMMLER-BENNET-SPERLING ont établi une relation empirique, vérifiant les trois conditions précédemment citées, qui s'est révélée être applicable à un grand nombre d'autres produits [137]. Elle s'écrit :

$$F(d) = 100 \cdot \exp\left(-b\, d^{n}\right) \qquad \textbf{(66)}$$

où $F(d)$ représente le pourcentage cumulé (en masse) retenu sur un tamis d'ouverture d. b et $n \leq 0$ sont des termes constants.

La répartition granulométrique varie autour d'un diamètre médian d_{50} qui n'est pas pris en compte dans l'Eq.(66). Il s'agit d'établir une relation exprimant la distribution de la taille en fonction de la variation d'un diamètre de grain donné par rapport au diamètre médian.

Une relation vérifiant les trois conditions précédentes et prenant en compte le diamètre médian est proposée et s'écrit :

$$F(d) = 100\left(1 - \frac{{d_{50}}^n}{{d_{50}}^n + d^n}\right) \qquad \textbf{(67)}$$

avec n constante.

Les échantillons d'ONTA étant spécifiés par leurs fournisseurs dans la gamme de taille 315-800 µm, la distribution de taille fut déterminée par tamisage mécanique avec des tamis normalisés 800-500-400-315-250-200 µm. En prenant en compte l'écart de taille par rapport au diamètre médian, l'Eq.(67) satisfait au mieux l'expérience (FIG. 36). L'ensemble des courbes de distributions des échantillons d'ONTA est donné en annexe 4.

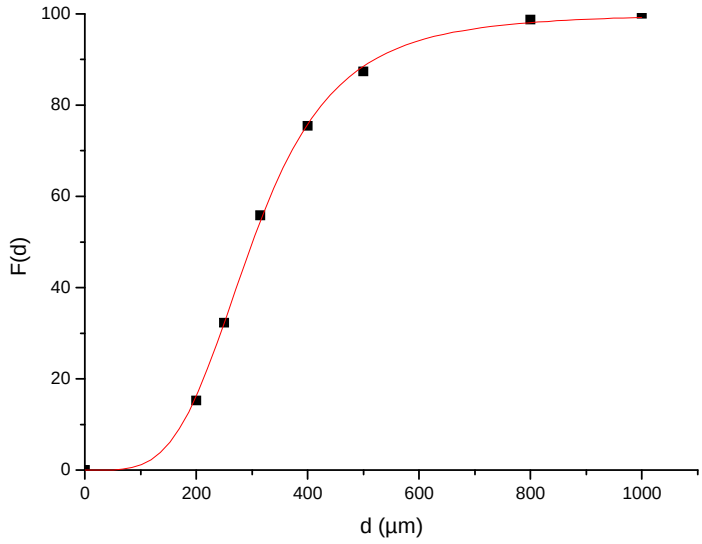


FIG. 36 Courbe de distribution en volume de la taille de l'échantillon d'ONTA E1.

Le diamètre médian d_{50}, la constante n ainsi que le coefficient de corrélation obtenus pour chaque échantillon d'ONTA sont donnés TAB. 14. Le diamètre médian des grains d'ONTA est compris entre 300 et 400 µm avec des tailles de grains moyennes plus élevées pour les échantillons DT1 et D1.

TAB. 14 Diamètre médian d_{50} et constante n des échantillons d'ONTA.

Echantillon	n	d_{50} (µm)	R^2
E1	4,02 ± 0,09	301 ± 2	0,9995
E2	4,11 ± 0,09	323 ± 2	0,9996
E3	5,49 ± 0,22	319 ± 3	0,9988
DT1	3,50 ± 0,16	369 ± 5	0,9976
D1	4,99 ± 0,25	382 ± 4	0,9981

1.2.1.5) Masses volumiques théoriques, réelles, apparentes et compacité

La masse volumique théorique (pour un matériau massif) de l'ONTA est de 1,930 g/cm^3 [5]. Les masses volumiques réelles ρ_r, donnant une estimation de la porosité fermée, sont déterminées par pycnométrie à hélium (Micromeritics AccuPyc 1333). Les masses volumiques apparentes ρ_a, prenant en compte la porosité ouverte, sont obtenues par pesée de l'explosif contenu dans une éprouvette cylindrique de 100 ml en acier inoxydable, de hauteur $h = 104\,mm$ et de diamètre $d = 35\,mm$.

La compacité C caractérise le volume occupé par un ensemble grain dans un volume unité. Elle s'écrit :

$$C = \frac{\rho_a}{\rho_r} \qquad \textbf{(68)}$$

TAB. 15 Compacité des échantillons d'ONTA.

Echantillon d'ONTA	ρ_r (g/cm^3)	ρ_a (g/cm^3)	C
E1	1,931	0,830	0,430
E2	1,926	0,790	0,410
E3	1,930	0,750	0,389
DT1	1,889	0,970	0,513
D1	1,903	0,990	0,520

Le TAB. 15, montre que les masses volumiques réelles ρ_r s'écartent de leur valeur théorique calculée à partir des structures cristallographiques. La différence de masse volumique réelle peut atteindre 2,1 %.

L'analyse par diffraction des rayons X, donnée en annexe 3, souligne que les échantillons E1, E2, E3, DT1 et D1 présentent le même état cristallin. Les variations de compacité ne sont donc pas dues à la présence de plusieurs phases cristallines (et donc de densités différentes).

Les échantillons d'ONTA sont des produits de synthèse organique. Lors de leur mise en œuvre et particulièrement lors de l'étape de recristallisation, une porosité fermée sous forme de petites bulles confinées à l'intérieur du solide peut apparaître. La pycnométrie permet, par l'intrusion d'hélium dans les pores ouverts, de mesurer le volume du squelette solide (matière + porosité fermée) et donc, à partir de la masse, de calculer à la valeur de la porosité fermée [138]. La masse volumique théorique des échantillons d'ONTA étant de 1,930 g/cm^3, les échantillons E2, D1 et DT1 sont susceptibles de présenter des traces d'inclusions gazeuses ou liquides de densités relatives inférieures à 1,930.

1.2.2) Aluminium

1.2.2.1) Echantillons utilisés

Quatre échantillons d'aluminium du commerce sont utilisés dans cette étude (cf. TAB. 16). Ils diffèrent par leur morphologie, leur distribution en taille et leur compacité.

TAB. 16 Echantillons d'aluminium utilisés.

Identifiant
Al1
Al2
Al3
Al4

1.2.2.2) Morphologies

La morphologie des grains d'aluminium est caractérisée par MEB. L'ensemble des clichés est donné en annexe 5.

L'analyse de la microtexture montre que les échantillons Al1, Al2 et Al3 ont une forme en pétale plus ou moins marquée, alors que l'échantillon Al4 se démarque par sa sphéricité.

1.2.2.3) Distribution de la taille

La caractérisation granulométrique est réalisée par granulométrie laser (Malvern Mastersizer 2000). Les courbes de distribution de taille sont ajustées à l'aide de l'Eq.(67). Les valeurs des coefficients relatifs aux échantillons d'aluminium sont résumées TAB. 17. Les courbes de distribution de taille sont regroupées en annexe 6.

TAB. 17 Diamètre médian d_{50} et constante n des échantillons d'aluminium.

Echantillon	n	d_{50} (µm)	R^2
Al1	3,33 ± 0,05	12	0.9993
Al2	3,35 ± 0,06	24	0.9987
Al3	3,10 ± 0,05	28	0.9991
Al4	4,05 ± 0,08	12	0.9988

Les courbes de distribution font apparaître deux classes granulaires d'aluminium. Les échantillons Al1 et Al4 représentent la première classe avec des tailles moyennes respectives, exprimée par le diamètre médian d_{50}, de 12 µm. La seconde classe granulaire se distingue par des diamètres médians plus élevés de 24 µm et 28 µm caractéristiques respectivement des échantillons Al2 et Al3.

1.2.2.4) Masses volumiques théoriques, réelles, apparentes et compacité

Les masses volumiques réelles sont déterminées par pycnométrie à hélium (Micromeritics AccuPyc 1333). Les valeurs obtenues sont égales à la masse volumique théorique de l'aluminium soit 2,700 g/cm^3. Ces particules ont donc une porosité fermée nulle. Les masses volumiques apparentes sont déterminées par pesée du matériau pulvérulent dans une éprouvette cylindrique de 25 ml, de hauteur $h = 66\,mm$ et de diamètre $d = 22\,mm$. La compacité est calculée d'après l'Eq.(68). L'ensemble des résultats est donné TAB. 18 .

TAB. 18 Masse volumique réelle, apparente et compacité des échantillons d'aluminium.

Echantillon	ρ_r (g/cm^3)	ρ_a (g/cm^3)	C
Al1	2,700	1,198	0,444
Al2	2,700	1,343	0,497
Al3	2,700	1,329	0,492
Al4	2,700	1,347	0,499

2) Matériaux Modèles

2.1) Suspensions modèles

Les suspensions modèles sont constituées de glycérol (Prolabo, pureté 99,65%, densité = 1,256 g/cm^3) et de billes de verres micrométriques.

2.2) Caractérisation des microbilles de verre

2.2.1) Morphologie

La morphologie des microbilles de verre est déterminée par MEB. Les clichés sont donnés FIG. 37. La sphéricité des microbilles est ainsi vérifiée.

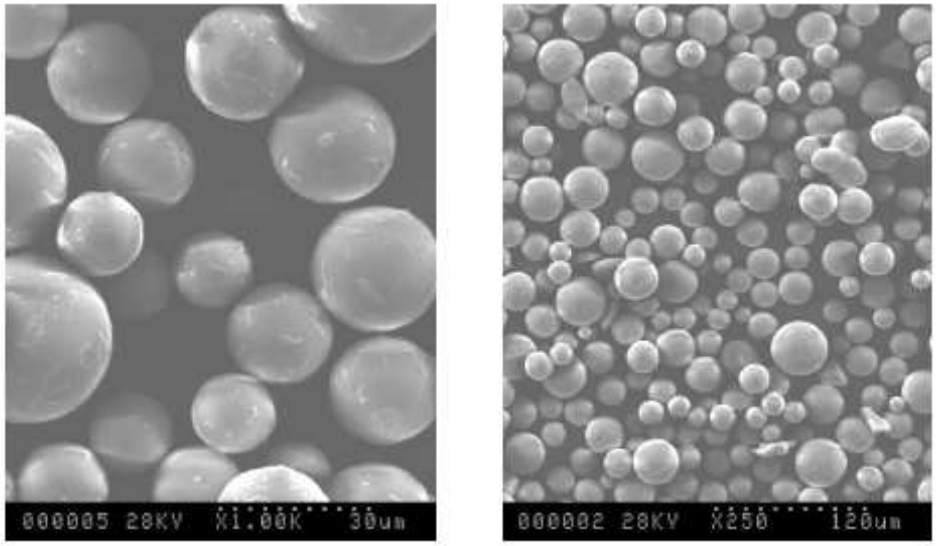


FIG. 37 Clichés MEB des microbilles de verre.

2.2.2) Distribution de la taille

La distribution de taille des billes de verres micrométriques est déterminée par granulométrie laser (Malver Mastersizer 2000). La courbe de distribution en passant cumulée est donnée FIG. 38 et fait ressortir une taille moyenne de particules de 35 µm.

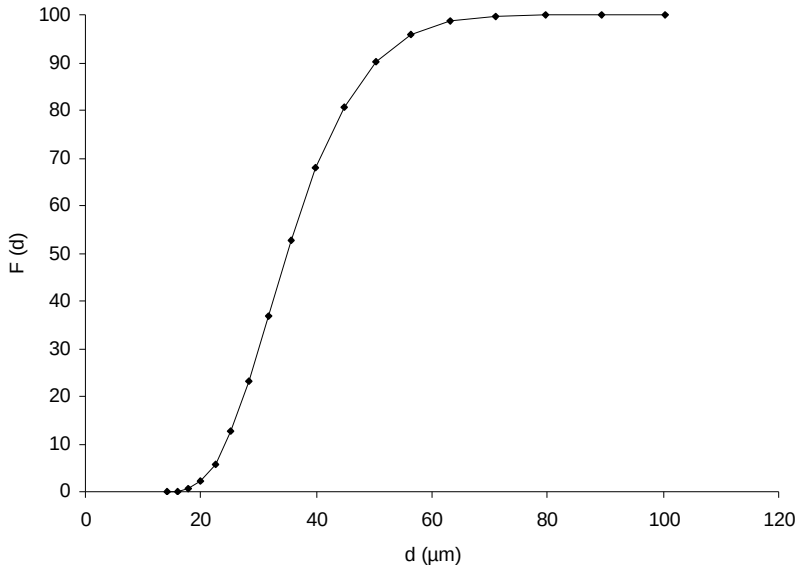


FIG. 38 Distribution en volume de la taille des microbilles.

2.2.3) Masse volumique réelle et apparente

Les masses volumiques réelles ρ_r sont déterminées par pycnométrie à hélium (Micromeritics AccuPyc 1333). Les masses volumiques apparentes ρ_a sont estimées par pesée du matériau pulvérulent dans un volume cylindrique de 25 ml, avec une hauteur $h = 66mm$ et un diamètre $d = 22mm$. Le TAB. 19 renvoie aux valeurs de masse volumique réelle, apparente. La compacité expérimentale estimée pour ce matériau modèle est égale à 0,580 avec un écart type de 0,004.

TAB. 19 Compacités, masses volumiques réelles et apparentes des microbilles.

Microbille	ρ_r (g/cm^3)	ρ_a (g/cm^3)	C
Essai 1	2,387	1,384	0,578
Essai 2	2,387	1,397	0,587
Essai 3	2,386	1,375	0,578
Essai 4	2,386	1,380	0,578

II. Protocoles et résultats expérimentaux associés

1) Expériences sur les suspensions modèles

1.1) Comportement rhéologique du fluide interstitiel et des suspensions modèles

1.1.1) Dispositif expérimental

La viscosité dynamique des suspensions modèles est déterminée par rhéométrie COUETTE (Rheomat 30, Contraves). Pour effectuer les mesures de viscosité à différentes températures, un bain thermostaté (Haake) est placé sous le godet de remplissage.

1.1.2) Suspensions modèles et fluide interstitiel

Les suspensions sont élaborées à différentes fractions volumiques solides (de 0 à 0,40). Pour chaque suspension, la viscosité dynamique est déterminée à vitesse de cisaillement constante ($\dot{\gamma} = 157,9\,s^{-1}$), aux températures de 30, 40, 50, 60 et 70°C. Le choix d'une mesure de viscosité à

cisaillement élevé et constant limite l'erreur expérimentale qui se fait de plus en plus ressentir lorsque la fraction volumique solide augmente.

1.1.3) Résultats

1.1.3.1) Viscosité dynamique des suspensions

Les valeurs de viscosité dynamique, déterminées en géométrie COUETTE, à vitesse de cisaillement constante ($\dot{\gamma} = 157,9\,s^{-1}$) et aux températures 30, 40, 50, 60 et 70°C, sont données FIG. 39. Les fractions volumiques solides ϕ ne dépassent pas 0,40. Pour des valeurs supérieures, le remplissage du godet de mesure devient difficile.

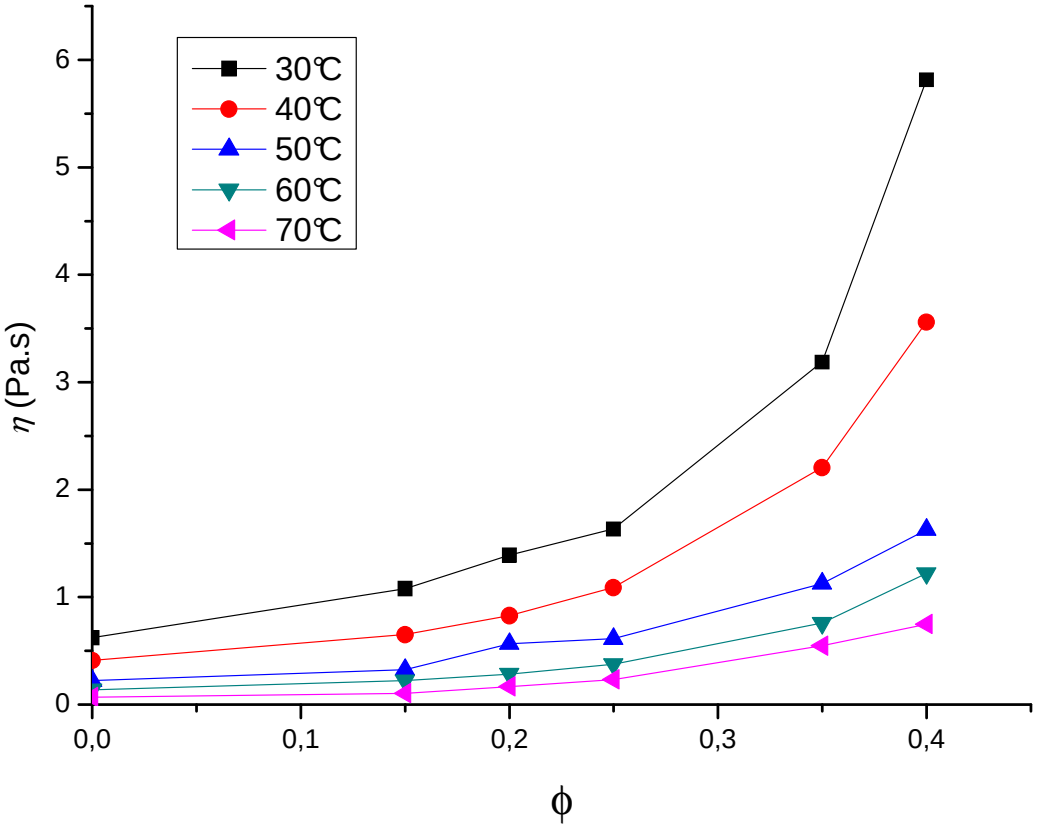


FIG. 39 Viscosité dynamique des suspensions modèles, à différentes températures et en fonction de la fraction volumique solide ϕ (valeurs obtenues par rhéométrie COUETTE).

1.1.3.2) Viscosité dynamique du liquide interstitiel

La viscosité dynamique du liquide interstitiel est déterminée par rhéométrie COUETTE. L'évolution de la viscosité du glycérol en fonction de la température est finalement représentée FIG. 40. La loi exponentielle ajustée aux points expérimentaux s'écrit :

$$\eta = A\exp\left(\frac{B}{T}\right)$$

avec $A = 4,34.10^{-6}\,Pa.s$ **(69)**

et $B = 5003 \pm 368\,K$

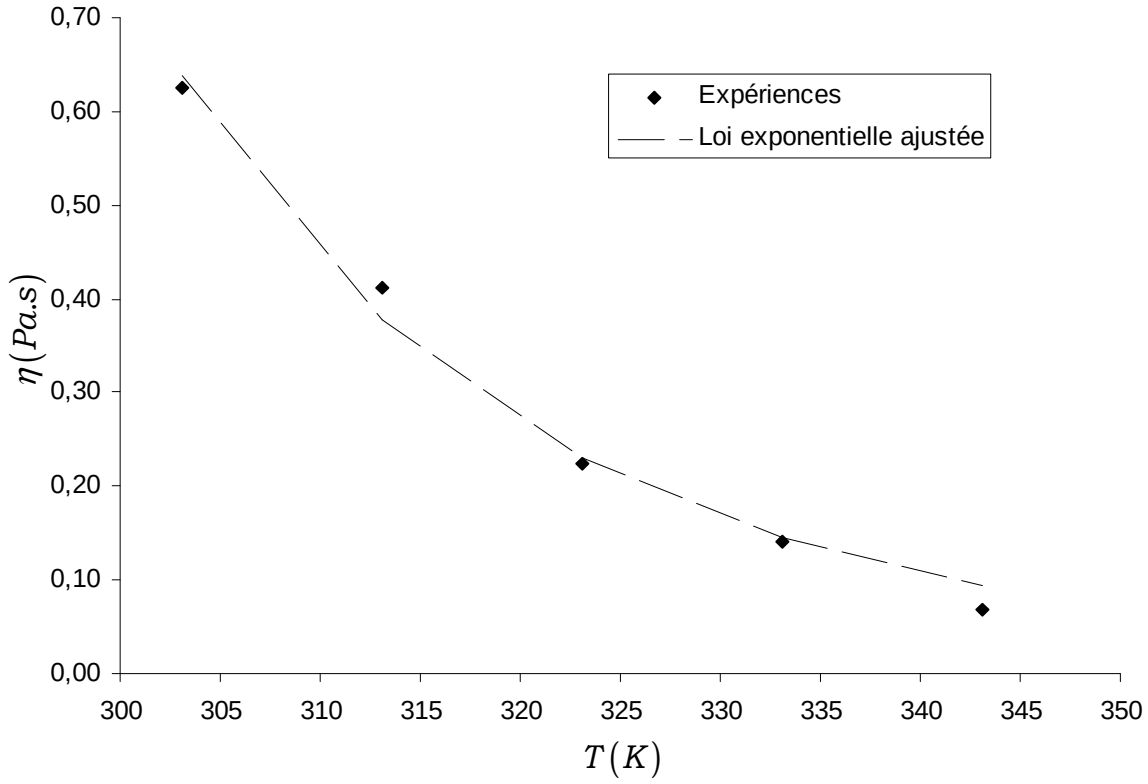


FIG. 40 Viscosité du glycérol en fonction de la température (valeurs obtenues par rhéométrie COUETTE).

1.2) Mesure de temps de coulée des suspensions modèles

1.2.1) Dispositif expérimental

Pour mesurer l'écoulement gravitaire des suspensions modèles, un viscosimètre d'écoulement Julius Peter est assimilé à une cuve de coulé laboratoire. Cet appareil dont le schéma est décrit FIG.

41, permet de mesurer le temps d'écoulement, d'un volume donné de suspension (113 ml), entre deux repères installés à l'intérieur du bloc en aluminium. La température est réglée par un thermomètre à contact. Afin de conserver l'homogénéité de la suspension, un système d'agitation (Vibro-Mixer) est couplé à la cuve.

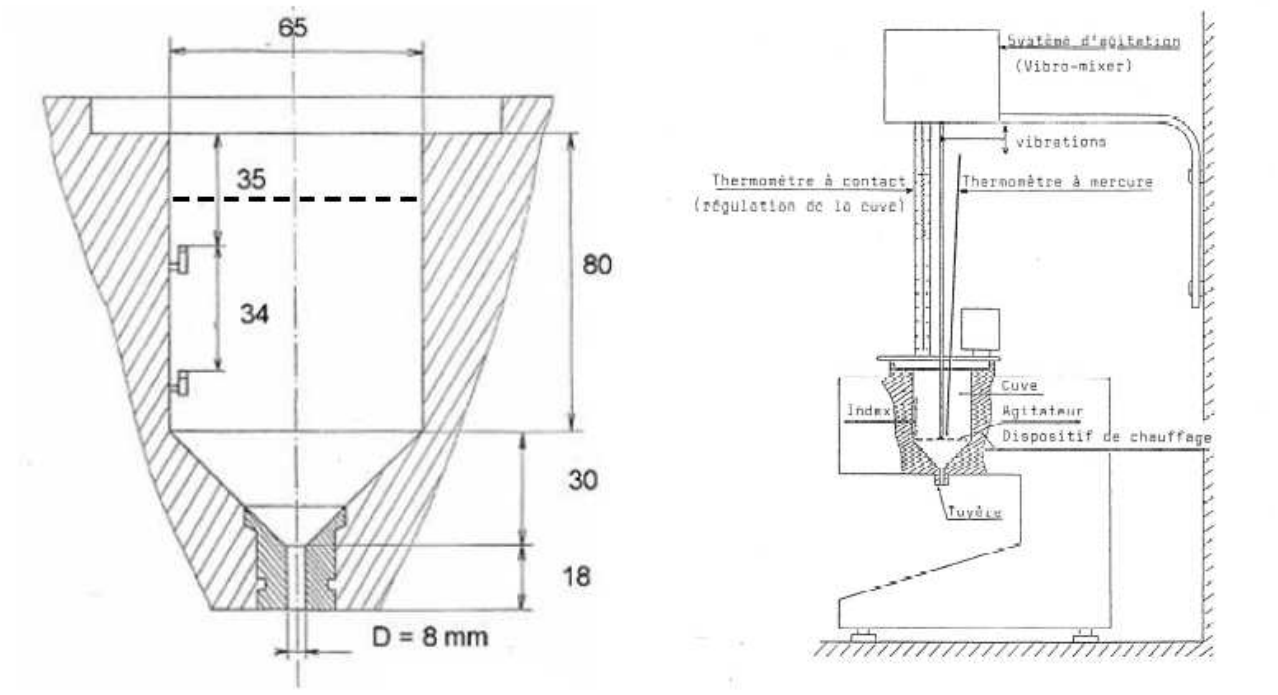


FIG. 41 Dimension (en mm) de la cuve de laboratoire (à gauche) et dispositif expérimental complet (à droite)

1.2.2) Protocole expérimental et suspensions modèles élaborées

Un volume de 250 ml de suspension est placé dans la cuve. Pour ce volume, la surface libre du fluide se situe sur la ligne grasse en pointillés représentée FIG. 41 (à gauche). Les suspensions modèles sont élaborées à différentes fractions volumiques solides (de 0 à 0,50). La mesure du temps d'écoulement débute à t_0 lorsque la surface libre de la suspension atteint le premier repère et se termine à t_1 quand elle atteint le deuxième repère. La mesure est donc effectuée dans des conditions quasi-stationnaires, sans régime transitoire. Pour chaque suspension, les mesures de temps d'écoulement sont répétées trois fois et s'effectuent aux températures 30, 40, 50, 60 et 70°C.

1.2.3) Résultats

Les mesures de temps d'écoulement des suspensions modèles à différentes températures sont représentées FIG. 42. Les temps d'écoulement divergent fortement lorsque la fraction volumique solide se rapproche de la compacité expérimentale ($C = 0,58$) c'est-à-dire proche du blocage de la structure.

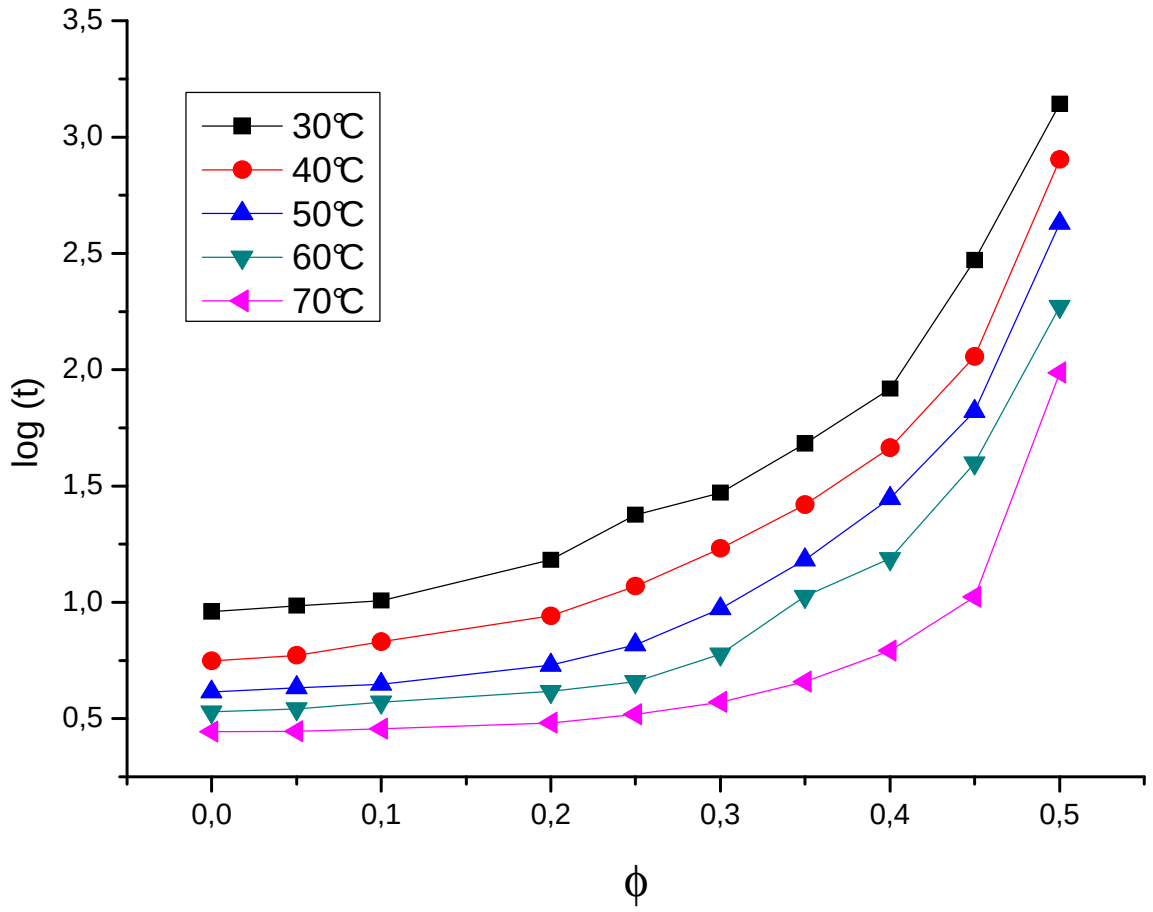


FIG. 42 Temps de coulée (en s) des suspensions modèles, en logarithme décimale, à différentes températures, en fonction de la fraction volumique solide ϕ.

2) Expériences sur les matériaux réels

2.1) Comportement rhéologique du fluide interstitiel

2.1.1) Description du fluide interstitiel

La formulation XF13333 est composée d'un fluide interstitiel constitué de trois substances portées à l'état liquide lors de l'étape de malaxage et de coulée. Ce fluide est une émulsion constituée d'une phase continue (le TNT), d'une phase dispersée (l'additif) et d'un composé amphiphile (le tensio-actif). Des études amont, qui ne seront pas développées ici, ont montré que cette émulsion est instable au sens où un phénomène de démixtion apparaît sur des temps de l'ordre d'une à quinze minutes. Malgré les différents moyens de caractérisation disponibles, le comportement rhéologique de l'émulsion, dans son état stabilisé, n'a pu être mené. La difficulté relevée fut double puisqu'en premier lieu, il s'agissait de former l'émulsion puis de conserver l'état dispersé sous différentes vitesses de cisaillement.

Cette difficulté n'ayant pas été résolue, le comportement rhéologique du TNT, de l'additif et du tensio-actif a donc été mesuré séparément sur une plage de température correspondant à celle employée lors du Procédé de Coulée-Fondue (c'est-à-dire de 85°C à 95°C). La caractérisation rhéologique des trois liquides s'est faite par rhéométrie COUETTE et sur un domaine de température où les espèces sont à l'état liquide, soit de 85 à 95°C.

2.1.2) Résultats

2.1.2.1) Viscosité dynamique du TNT

Avec une température de fusion proche de 81°C, le TNT est à l'état liquide lors de la mise en œuvre de la suspension. Cette température de fusion peut varier de quelques degrés Celsius selon la pureté du TNT.

Sous cet état physique, une caractérisation du comportement rhéologique du TNT est nécessaire afin d'appréhender les propriétés d'écoulement de ce fluide.

Des mesures rhéologiques en géométrie COUETTE (coaxiale) ont été effectuées sur du TNT (fourni par la société SNPE) sur la plage de température utilisée lors de la mise en œuvre de la formulation XF13333 soit de 353 à 368 K.

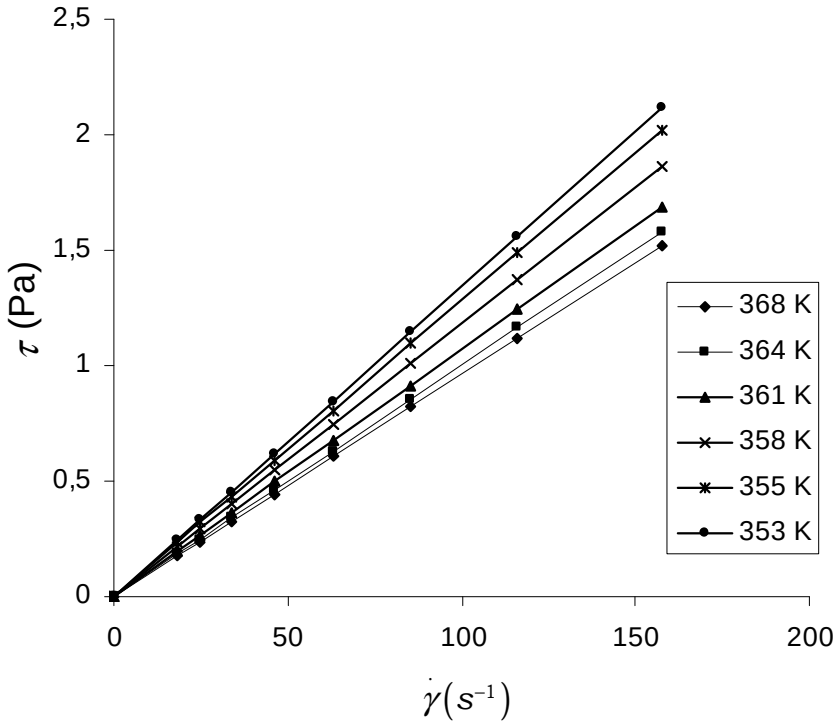


FIG. 43 Rhéogramme du TNT sur le domaine de température [353, 368 K]. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre (Rhéomat30 Contrave) à géométrie coaxiale.

La linéarité des courbes $\tau = f(\dot{\gamma})$ montre que le comportement à l'écoulement du TNT est newtonien sur le domaine de température [353 ; 368 K] (Cf. FIG. 43).

Les valeurs de viscosité sont représentées, en fonction de la température, par une relation exponentielle dont l'expression est rappelée :

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \qquad \textbf{(70)}$$

L'ajustement de la loi exponentielle avec les résultats expérimentaux abouti aux valeurs $A = 0,00139 \pm 0,00092\ mPa.s$ et $B = 3238 \pm 238\ K$ (Cf. FIG. 44). Les résultats expérimentaux et les valeurs des coefficients *A* et *B* sont à comparer avec ceux déterminés par PARRY et BILLON [41] pour lesquels $A = 0,000541 mPa.s$ et $B = 3570 K$.

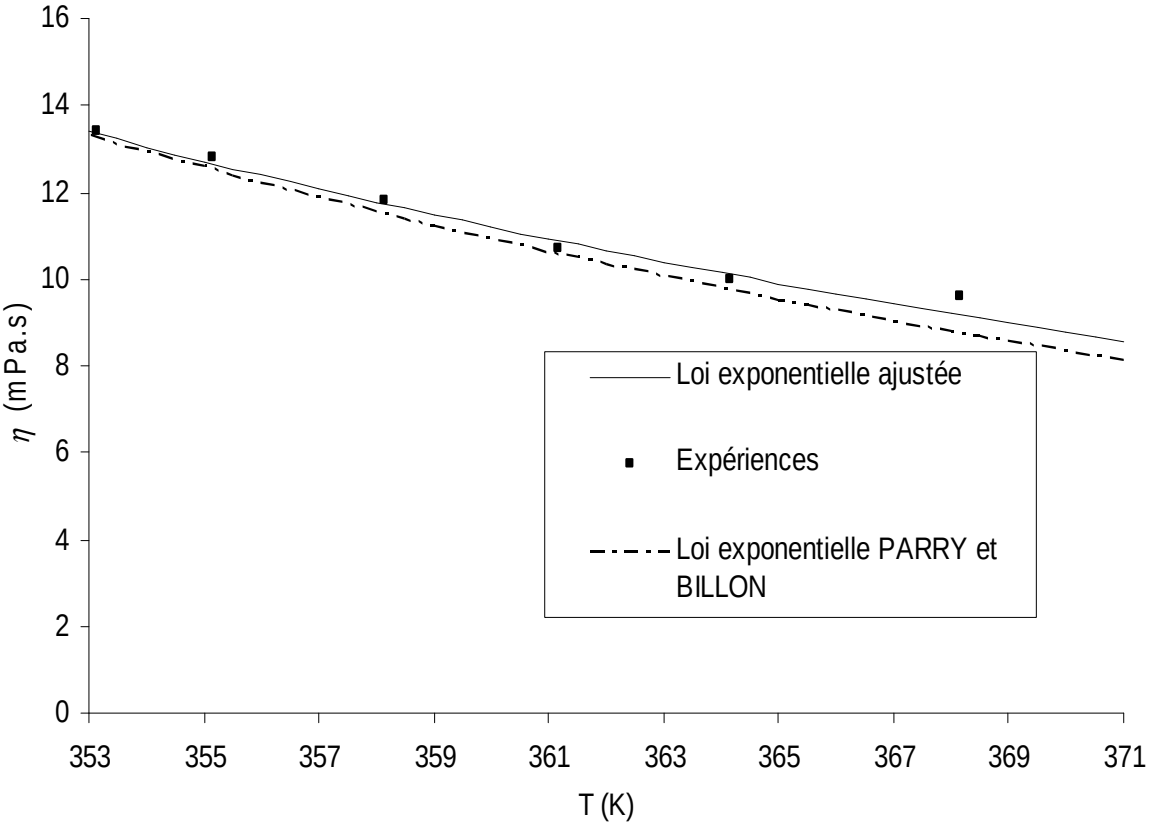


FIG. 44 Evolution de la viscosité, obtenue par rhéométrie COUETTE du TNT en fonction de la température.

2.1.2.2) Comportement rhéologique de l'additif et du tensio-actif

La loi de comportement de l'additif et du tensio-actif est déterminée par rhéométrie COUETTE (Rhéomat 30, Contrave). Les rhéogrammes des deux substances sont donnés FIG. 45 et montrent que les deux fluides ont un comportement newtonien à la température de 85°C. De même que le TNT, l'évolution de la viscosité des fluides est représentée sur une plage de température de [353 ; 371 K]. Les résultats expérimentaux du tensio-actif et de l'additif sont représentés respectivement FIG. 46 et FIG. 47.

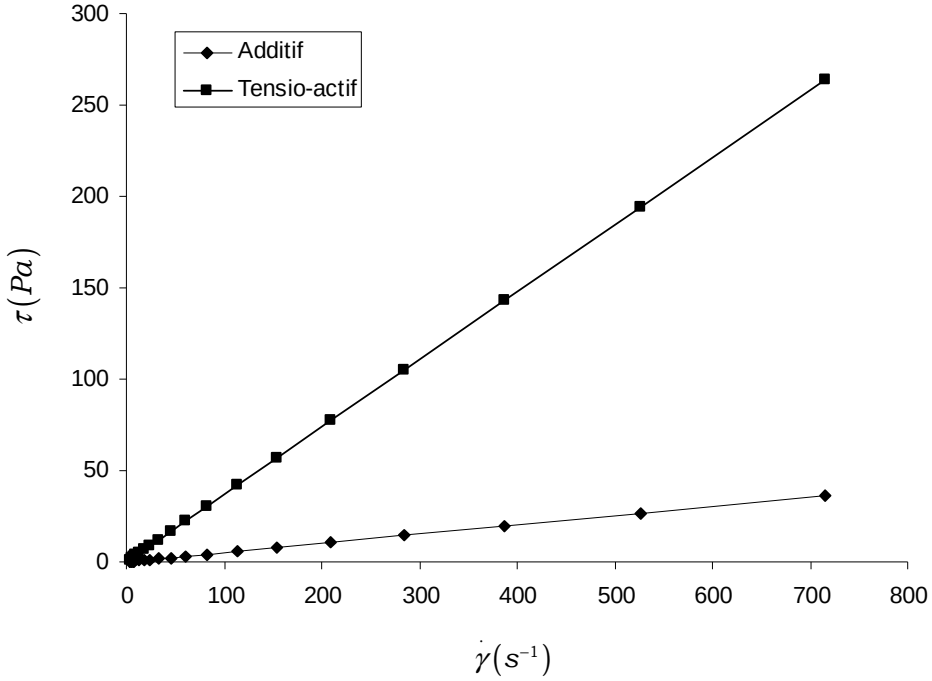


FIG. 45 Rhéogramme, obtenu par rhéométrie COUETTE, de l'additif et du tensio-actif à 85°C.

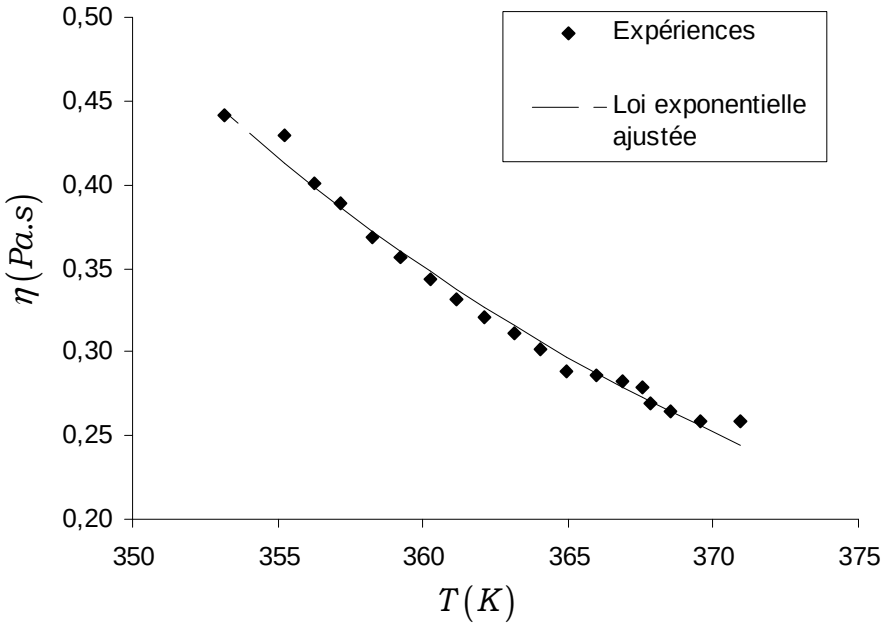


FIG. 46 Viscosité du tensio-actif, obtenue par rhéométrie COUETTE, en fonction de la température.

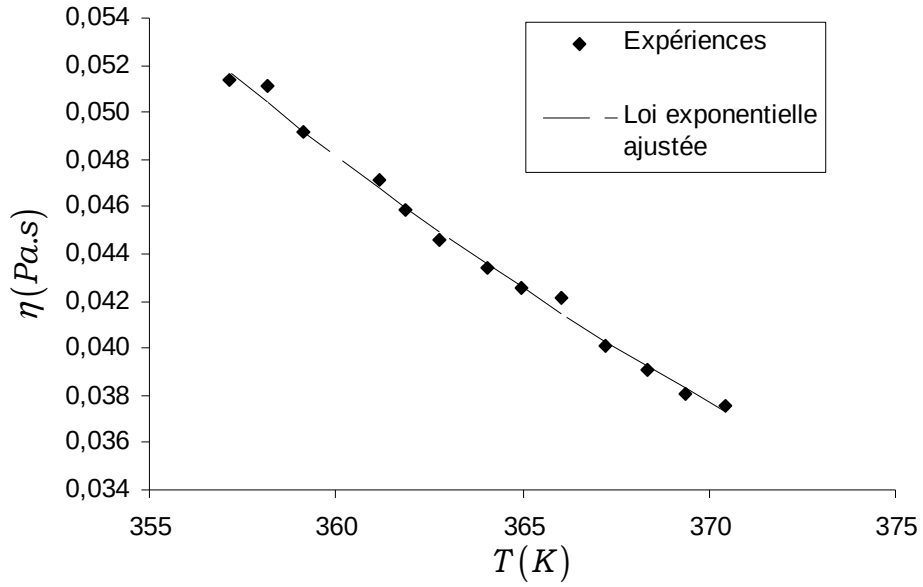


FIG. 47 Viscosité de l'additif, obtenue par rhéométrie COUETTE, en fonction de la température.

La FIG. 45 représente l'évolution de la viscosité du tensio-actif en fonction de la température. Les coefficients A et B, issus de l'Eq.(70), sont les suivants :

$$\begin{aligned} A_{tensio-actif} &= 1,80 \cdot 10^{-6} \pm 0,60 \cdot 10^{-6} Pa.s \\ B_{tensio-actif} &= 4385 \pm 107\, K \end{aligned} \quad \textbf{(71)}$$

De même, la FIG. 47 montre la diminution de viscosité de l'additif en fonction de la température. Les valeurs des coefficients A et B de la loi exponentielle ajustée aux points expérimentaux sont donnés :

$$\begin{aligned} A_{additif} &= 5,90 \cdot 10^{-6} \pm 1,73 \cdot 10^{-6} Pa.s \\ B_{additif} &= 3242 \pm 107\, K \end{aligned} \quad \textbf{(72)}$$

2.2) Influence de l'échelle de grains d'aluminium

2.2.1) Contexte

Les formulations mise en œuvre par Coulée-Fondue intègre une quantité en aluminium pulvérulent (13,5% en pourcentage massique). Depuis une dizaine année, la pyrotechnie s'intéresse à l'émergence des nanomatériaux et à leurs propriétés finales dans les formulations énergétiques

développées. Actuellement, la formulation des explosifs se base sur une démarche thermodynamique où les propriétés détoniques, calculées à partir des taux de chargement des matières premières, sont prioritaires. Cette recherche des caractéristiques pyrotechniques du produit final ne prend pas en compte l'étape de mise en œuvre et aboutit à des problèmes d'élaboration (difficulté de malaxage, mauvaise coulabilité) difficiles à résoudre. Cette étude montrera l'évolution du comportement à l'écoulement d'un mélange biphasique liquide/solide en utilisant un matériau pulvérulent sous deux configurations différentes (micrométrique et nanométrique). La rhéologie de ces mélanges contribuera à l'étude de cette évolution. Les résultats présentés rendront compte du besoin d'adaptation des procédés en fonction du changement d'échelle des matériaux utilisés.

2.2.2) Suspensions étudiées

Les suspensions étudiées sont composées d'une matrice liquide constante constituée d'un volume fixe d'additif et de tensio-actif. Ces deux produits sont portés à leur température de fusion puis l'aluminium pulvérulent est introduit à différentes fractions volumiques. Le mélange est ensuite homogénéisé puis introduit dans le godet du rhéomètre à l'aide d'une seringue. Les échantillons d'aluminium micrométriques et nanométriques, utilisés dans cette étude, sont fournis respectivement par les sociétés Ecka granules et Technanogy. Leurs caractéristiques granulaires sont données TAB. 20. Le diamètre moyen est évalué par granulométrie laser (Malvern Mastersizer 2000). Les surfaces spécifiques sont déterminées par adsorption/désorption d'azote (Micromeretics). La courbe de distribution en taille de l'aluminium nanométrique n'a pu être obtenue faute de pouvoir désagglomérer les particules. La taille de grain retenue sera finalement celle donnée par le fabricant. Cette taille est estimée à 50 nm.

TAB. 20 Caractéristiques granulaires des échantillons d'aluminium (* : données fabriquant).

Echelle des grains d'aluminium	Diamètre moyen	Surface spécifique (m^2/g)
nanométrique	50 nm*	35-39*
micrométrique	12,3 µm	0,49 +/-0,02

2.2.3) Technique expérimentale

Les mesures en cisaillement simple ont été effectuées à une température de 85°C +/-0.1°C. Un rhéomètre rotatif à vitesses imposées (Rheomat 30, Contrave) avec une géométrie COUETTE, est utilisé pour l'obtention des rhéogrammes.

2.2.4) Résultats

2.2.4.1) Loi de comportement rhéologique des suspensions micrométriques

Les courbes d'écoulement, obtenues en rhéométrie COUETTE, des mélanges chargés en aluminium micrométrique et de la matrice seule sont représentées FIG. 48.

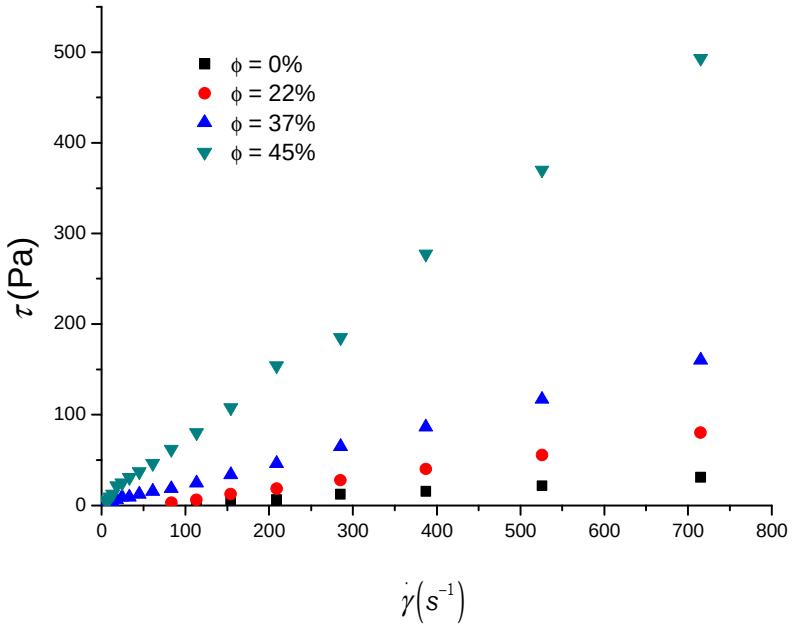


FIG. 48 Comportement rhéologiques des suspensions en fonction du pourcentage volumique en aluminium micrométrique à 85°C.

Les courbes rhéologiques font apparaître une partie concave sur la plage des faibles cisaillements pour les fortes concentrations en aluminium micrométrique. Afin de pouvoir représenter l'évolution de cette concavité, le modèle HERSCHEL-BULKLEY rappelé par l'Eq.(73) sera utilisé.

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \qquad \textbf{(73)}$$

Cette équation peut représenter l'ensemble des comportements rhéologiques rencontrés :

- pour un comportement newtonien, $\tau_0 = 0$ et $n = 1$,
- pour un fluide de BINGHAM, $n = 1$.

En posant ces conditions, l'ensemble des modèles proposés peuvent donc être généralisés par le modèle de HERSCHEL-BULKLEY. Les courbes expérimentales sont ensuite retraitées avec ce modèle.

TAB. 21 Contrainte seuil τ_0, indice de consistance K et d'écoulement n des suspensions d'aluminium micrométrique à 85°C.

ϕ Al micro	$\tau_0\,(Pa)$	$K\,(Pa.s^n)$	n	R^2
45	4,07	0,69	1	0,998
37	2,09	0,18	1	0,999
22	0	0,12	1	0,999
0	0	0,04	1	0,996

Le modèle HERSCHEL-BULKLEY est bien adapté (R^2>0.99) pour l'ensemble des courbes. Quelque soit le volume occupé par l'aluminium micrométrique, l'indice de structure *n* reste constant et est à peu près égal à 1 et pour un pourcentage volumique inférieure à 22% la contrainte seuil est négligeable. Lorsque le volume en aluminium augmente (37 et 45%) une contrainte seuil assez faible apparaît. Pour les concentrations élevées en aluminium micrométrique le comportement rhéologique de ces mélanges correspond à comportement de BINGHAM. C'est-à-dire que, contrairement au modèle de HERSCHEL-BULKLEY, la viscosité devient indépendante de la vitesse de cisaillement après que la contrainte seuil soit dépassée. Pour des mélanges où la proportion volumique est élevée, la structure du mélange est telle que pour des cisaillements très faibles, des zones de contacts intergranulaires peuvent se former et bloquer de façon éphémère le mouvement du fluide.

2.2.4.2) Loi de comportement rhéologiques des suspensions nanométriques

Pour un mélange chargé à 34% en volume en aluminium nanométrique, la texture du mélange devient sableuse et les mesures rhéologiques deviennent difficilement réalisables (problème de remplissage du godet, incertitude sur les mesures trop importante). La démarche expérimentale fut

donc d'étudier l'évolution du comportement rhéologique d'un mélange Additif/Tensio-actif/Aluminium nanométrique en faisant varier progressivement la quantité d'aluminium nanométrique. Les rhéogrammes en fonction des différents pourcentages volumiques en aluminium nanométrique sont représentés FIG. 49.

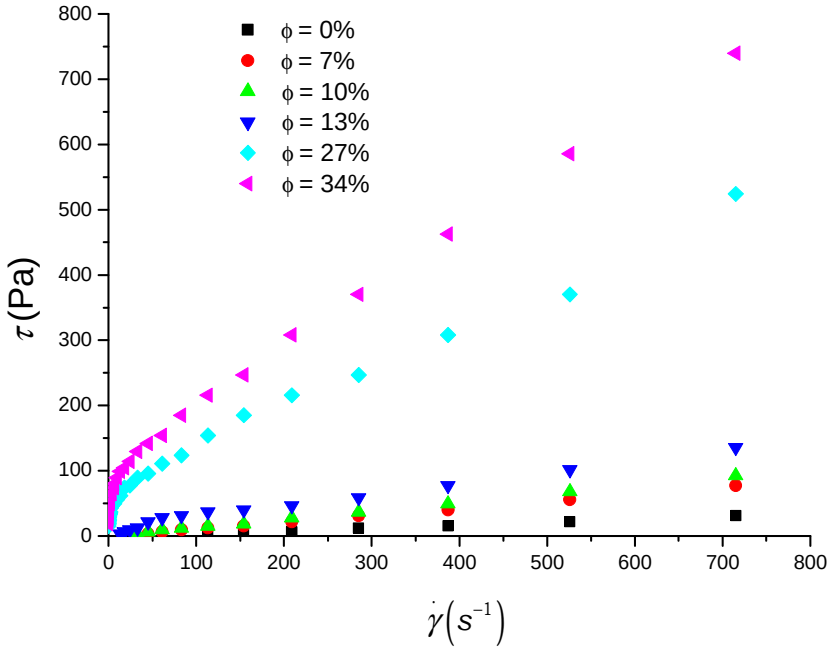


FIG. 49 Comportements rhéologiques des suspensions en fonction du pourcentage volumique en aluminium nanométrique à 85°C.

Les courbes expérimentales sont ensuite représentées par le modèle d'HERSCHEL-BULKLEY (Cf. TAB. 22).

TAB. 22 Contrainte seuil τ_0, indice de consistance K et indice d'écoulement n des suspensions d'aluminium nanométrique à 85°C.

ϕ Al nano	τ_0 (Pa)	$K\left(Pa.s^n\right)$	n	R^2
34	41,42	5,65	0,73	0,994
27	28,54	3,91	0,72	0,990
13	3,76	0,56	0,82	0,987
10	0,47	0,12	1	0,999
7	0	0,09	1	0,999

L’ensemble des résultats obtenus montre que le modèle d’HERSCHEL-BULKLEY est bien adapté aux mélanges chargés en aluminium nanométrique.

2.2.4.3) Différence de comportement rhéologique entre l’aluminium nanométrique et micrométrique

L'évolution des paramètres τ_0, K et n en fonction de l’échelle de taille de l'aluminium est représentée FIG. 50, FIG. 51 et FIG. 52.

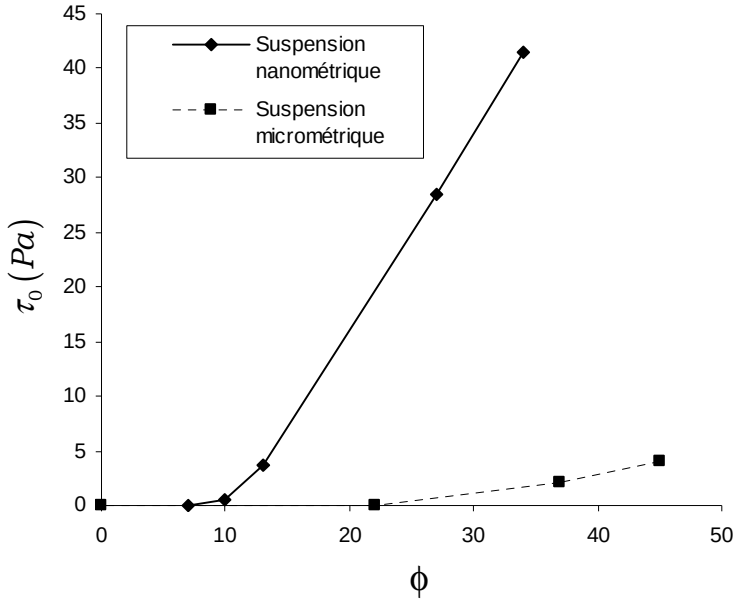


FIG. 50 Evolution de la contrainte critique en fonction du pourcentage volumique et de l’échelle de grains d’aluminium.

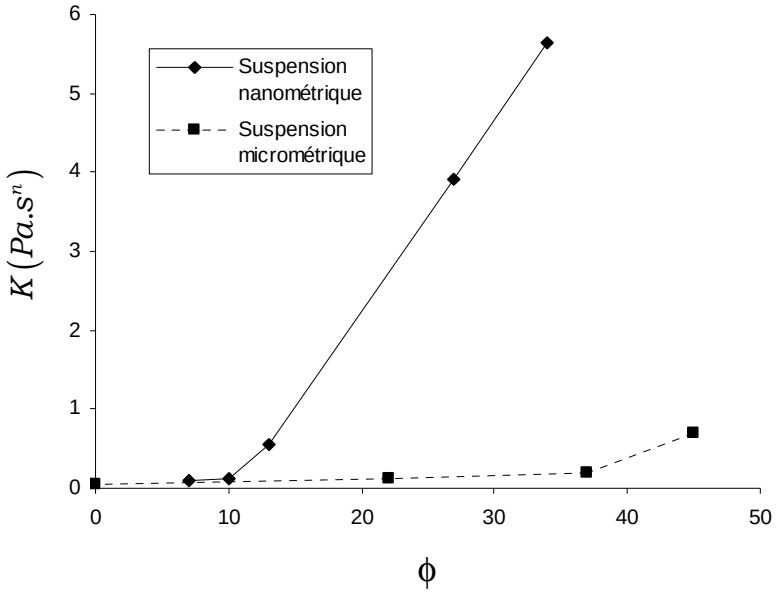


FIG. 51 Evolution de l'indice de consistance en fonction du pourcentage volumique et de l'échelle de grains d'aluminium.

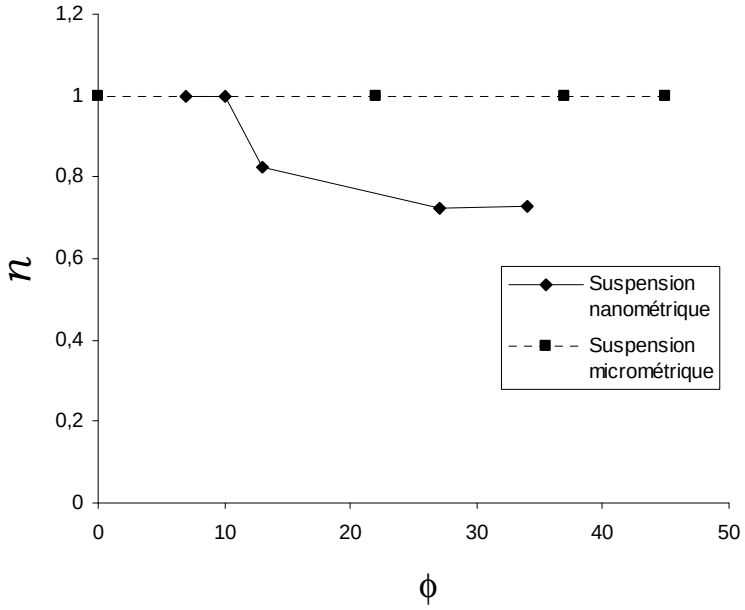


FIG. 52 Evolution de l'indice d'écoulement en fonction du pourcentage volumique et de l'échelle de grains d'aluminium.

Alors que l'aluminium micrométrique présente des variations négligeables des paramètres rhéologiques (τ_0, K et n), le comportement à l'écoulement des mélanges additif/tensio-actif/Al5 diffère au delà d'une fraction volumique en aluminium nanométrique supérieure à 10%. Les valeurs de contrainte seuil ou de consistance des mélanges chargés aluminium nanométrique peuvent

s’expliquer de la façon suivante : l’aluminium nanométrique se présente sous forme d’agglomérat. Des mesures au granulomètre laser ont fait ressortir des tailles moyennes de particule de 64 µm pour l’entité nanométrique. Il s’agit en fait du diamètre d'un ensemble de particule représenté par une sphère. Lorsque des ultrasons sont appliqués, ce diamètre diminue mais la taille des particules d’aluminium nanométrique (50 nm) n’est pas détectée par l’appareil même pour un apport énergétique important en ultrason. L’aluminium nanométrique aura donc tendance à se trouver sous forme d’agglomérat même en présence d’un dispersant. Lorsque des particules sont agglomérées au sein d’une suspension, les agglomérats emprisonnent une certaine quantité de liquide. Ce liquide ne peut se déplacer librement : il se déplace avec les agglomérats comme si l’ensemble (particules agglomérées + liquide emprisonné) était un solide. Tout se passe donc comme si la suspension formée d’agrégats contenait moins de liquide que la quantité prévue, et plus de solide. Elle présente donc une contrainte seuil et une viscosité plus élevées, à concentration égale, qu’une suspension correctement dispersée.

L’étude rhéologique sur l’influence d’échelle des grains l’aluminium a mis en évidence les différences de comportement à l’écoulement selon qu’il soit micrométrique ou nanométrique. Alors que l’aluminium micrométrique ne présente pas de contrainte seuil pour des fractions volumiques inférieures à 20%, l’aluminium nanométrique prend les caractéristiques d’un fluide à contrainte critique pour des pourcentages volumiques plus faible (dès 10%). L'utilisation de ces nanomatériaux dans le procédé de coulée fondue apportera donc des problèmes d'écoulement. Par contre l’élévation de surface spécifique qu’offre l’entité nanométrique est un avantage du point de vue pyrotechnique. En effet la surface d'échange d'une nanoparticule d'aluminium est 75 fois plus importante que la particule micrométrique. Ainsi si l’on souhaite conserver le procédé de coulée fondu, il est primordial d’adapter les proportions des produits introduits en fonction de leur nature. "Mettre moins pour faire plus" serait donc la philosophie à adopter pour bénéficier des propriétés prometteuses des nanomatériaux.

2.3) Comportement rhéologique des formulations XF13333

2.3.1) Dispositif expérimental adapté aux formulations XF13333

Les géométries classiques (COUETTE, cône-plan, plan-plan) ne permettent pas de réaliser le macromélange des formulations XF13333. Pour générer des boucles de circulation favorables à l'homogénéisation, nous avons développé un mobile d'agitation original, nommé RhéoXF (Cf. FIG. 53, FIG. 54 et FIG. 55).

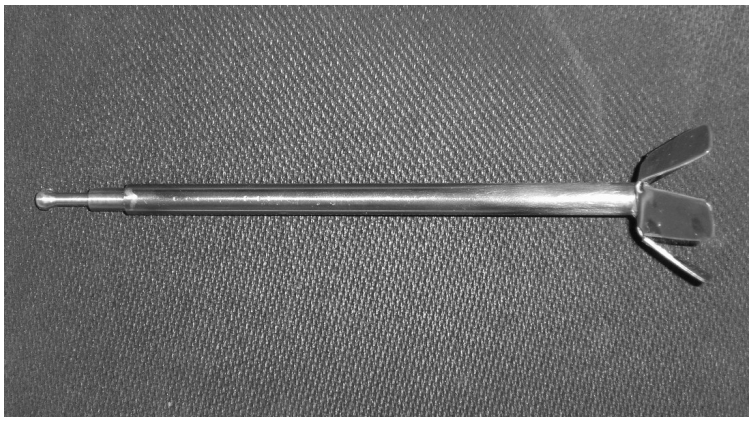


FIG. 53 Mobile d'agitation RhéoXF.

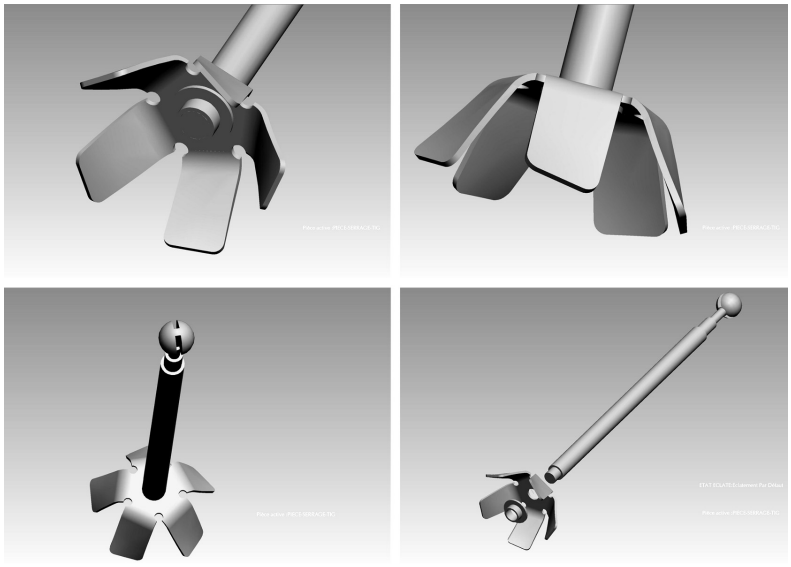


FIG. 54 Représentation de RhéoXF sous Pro/Engineer.

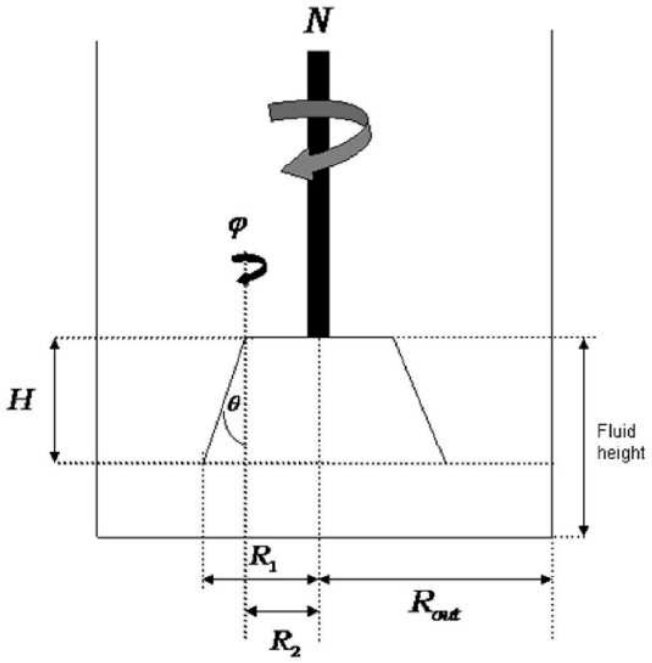


FIG. 55 Dimensions du mobile d'agitation RhéoXF ($H = 17,70\,mm$, $R_1 = 19\,mm$, $R_2 = 14,26\,mm$, $R_{out} = 24,05\,mm$, $\varphi = 5°$, $\theta = 15°$).

Ce mobile d'agitation est adapté sur un rhéomètre classique (Rheomat 30, Contrave). Le dispositif expérimental permettant la caractérisation rhéologique des formulations XF13333 est donné FIG. 56. La symbolique de l'instrumentation est donnée en annexe 8.

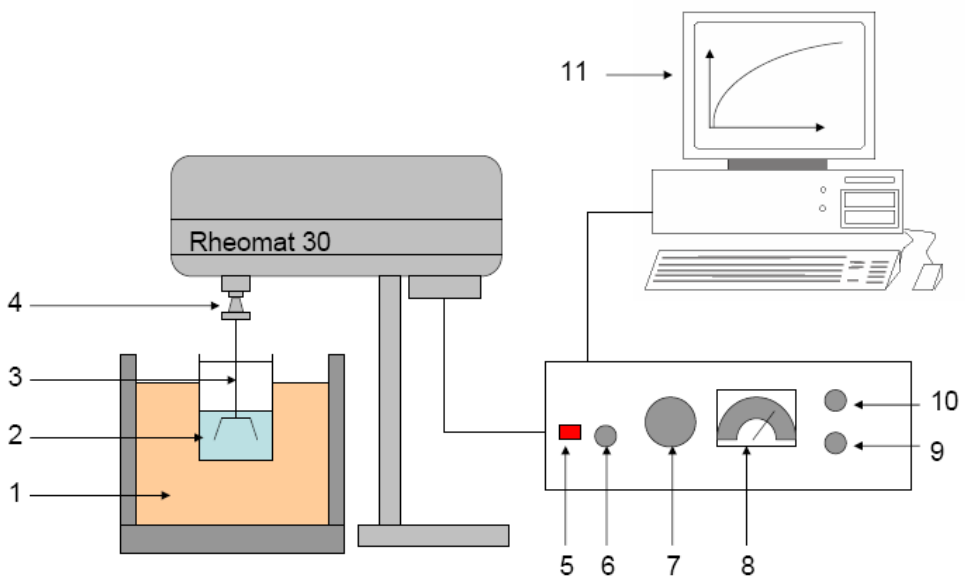


FIG. 56 Dispositif expérimental pour la caractérisation rhéologique des suspensions énergétiques.

2.3.2) Calibration du rhéomètre par analogie de Couette ; détermination de R_{in}, des constantes $K_{\dot{\gamma}_v}$ et K_τ

La calibration du rhéomètre avec le mobile RhéoXF est nécessaire pour accéder aux deux grandeurs rhéologiques essentielles à la construction des rhéogrammes à savoir la vitesse de cisaillement virtuel $\dot{\gamma}_v$ et la contrainte de cisaillement τ. L'analogie de COUETTE, développée dans la partie bibliographique, est une méthodologie quantitative pour déterminer le rayon virtuel R_{in}, les constantes rhéologiques $K_{\dot{\gamma}_v}$ et K_τ.

2.3.2.1) Fluides newtoniens utilisés

Les expressions de R_{in}, $K_{\dot{\gamma}_v}$ et K_τ se simplifient dès lors que des fluides newtoniens sont utilisés. Cinq fluides newtoniens sont utilisés pour la détermination des constantes liées à l'analogie de COUETTE (Cf. TAB. 23).

TAB. 23 Fluides newtoniens utilisés pour le calcul de R_{in}, $K_{\dot{\gamma}_v}$ et K_τ.

Fluide newtonien	Fournisseurs
Glycérol (pureté 99,65%)	Prolabo
Liquiflex H	Krahn Chemie GMBH
Uréthane (H200-AT)	Vosschemie
Huile silicone 47V500	Rhodorsil Silicones
Huile silicone 47V20	Rhodorsil Silicone

2.3.2.2) Rhéogrammes des fluides newtoniens déterminés en rhéométrie Couette

Les rhéogrammes des fluides newtoniens sont établis par rhéométrie COUETTE avec corps de mesure cylindrique de rayon interne $R_{in} = 18,96\,mm$ et d'un godet cylindrique de rayon $R_{out} = 24,05\,mm$, à une température de 25°C. On vérifie que les courbes $\tau = f(\dot{\gamma})$ sont bien

linéaires et passent par l'origine. La pente de ces droites est la viscosité dynamique. Cette dernière, caractéristique rhéologique des fluides utilisés, est donnée TAB. 24.

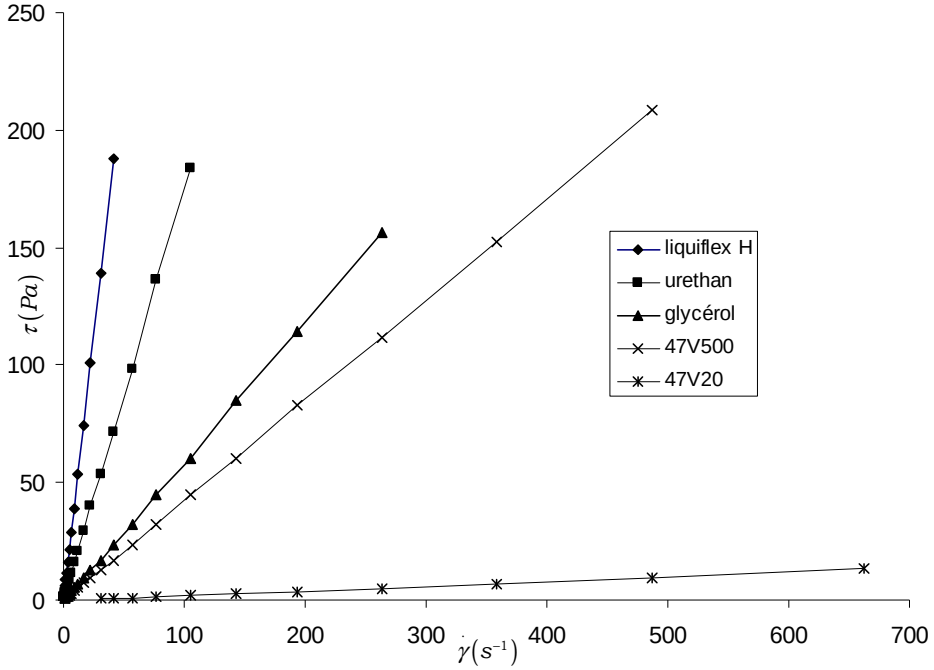


FIG. 57 Rhéogrammes des fluides newtoniens obtenus en rhéométrie COUETTE à 25°C.

TAB. 24 Viscosité dynamique des fluides newtoniens déterminée par rhéométrie COUETTE à 25°C.

Fluide newtonien	$\eta(Pa.s)$	R^2
Liquiflex H	4,489± 0,011	0,99992
Uréthane	1,752 ± 0,004	0,99993
Glycérol	0,591 ± 0,002	0,99988
47V500	0,426 ± 0,001	0,99998
47V20	0,020 ± 0,001	0,99962

2.3.2.3) Rhéogrammes des fluides newtoniens déterminés en rhéométrie non-conventionnelle

Ces cinq fluides sont ensuite caractérisés, à une température de 25°C, par rhéométrie non-conventionnelle, en fixant le mobile RhéoXF au rhéomètre (Rhéomat 30, Contrave) et en le plaçant à l'intérieur du godet de remplissage de rayon externe $R_{out} = 24,05\,mm$ (Cf. FIG. 55). Les mesures du couple généré M pour plusieurs vitesses de rotation N mènent à la détermination des

pentes A (Cf. TAB. 25). De même qu'en géométrie COUETTE, la linéarité des courbes $\tau = f(\dot{\gamma})$, et donc le comportement newtonien des fluides étalons, est vérifiée.

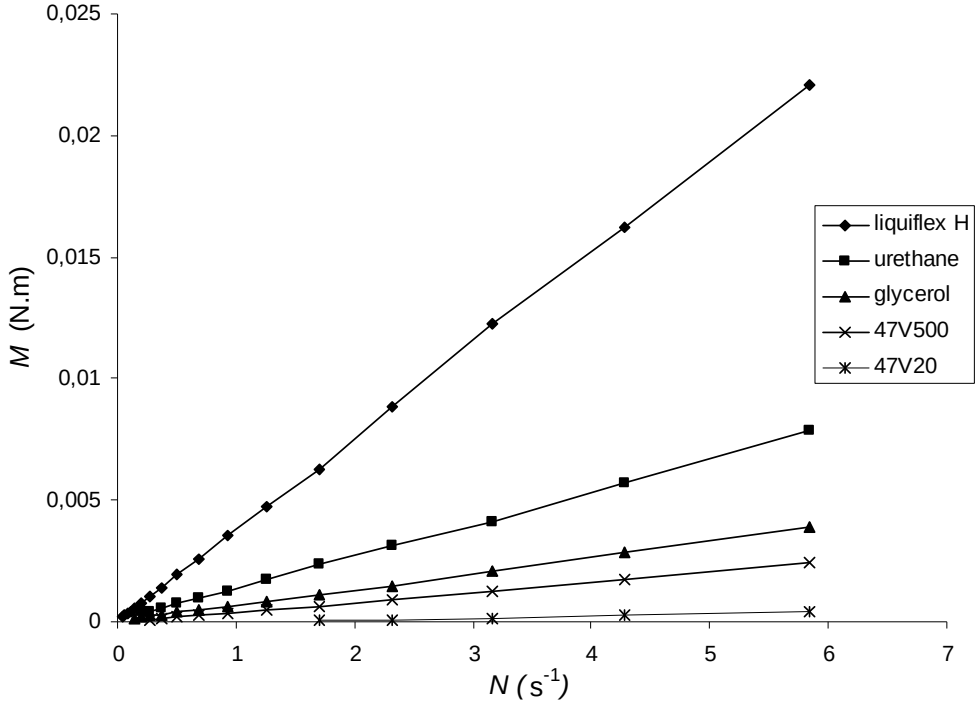


FIG. 58 Rhéogrammes des fluides newtoniens en rhéométrie non-conventionnelle à 25°C.

TAB. 25 Valeurs des coefficients A déterminées en rhéométrie non-conventionnelle à 25°C pour chaque fluide newtonien.

Fluide newtonien	$A(N.m.s)$	R^2
Liquiflex H	0,003800 ± 0,000011	0,99989
Uréthane	0,001340 ± 0,000008	0,99978
Glycérol	0,000670 ± 0,000006	0,99929
47V500	0,000410 ± 0,000005	0,99896
47V20	0,000060 ± 0,000005	0,99682

2.3.2.4) Détermination de R_{in}, $K_{\dot{\gamma}_v}$ et K_τ

Finalement, la relation donnée par l'Eq.(59) et reliant le terme A (obtenu en rhéométrie non-conventionnelle) à η (obtenue par rhéométrie COUETTE), permet de calculer le rayon virtuel R_{in}, la constante de cisaillement virtuel $K_{\dot{\gamma}_v}$ et de contrainte K_τ.

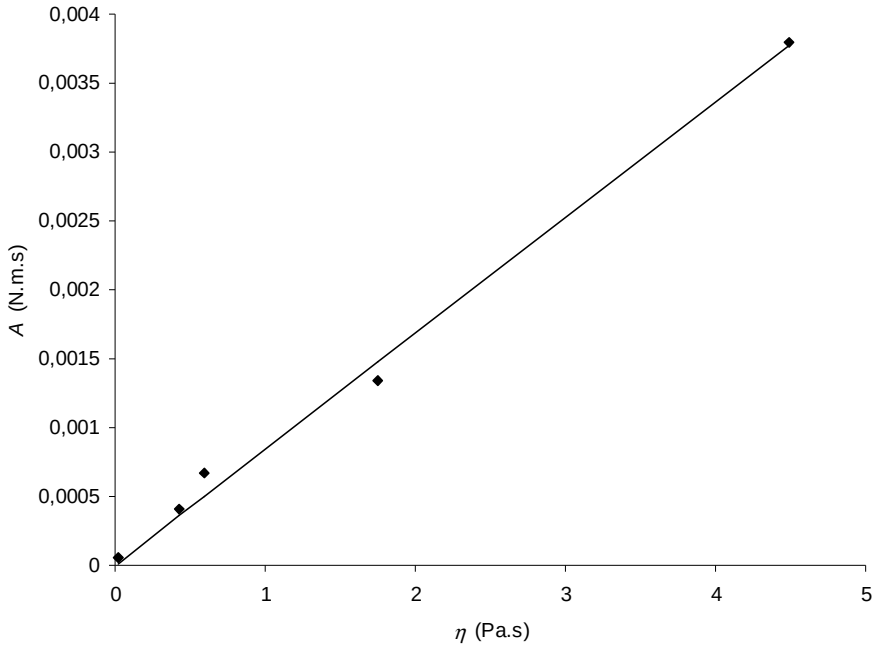


FIG. 59 Corrélation entre le coefficient A et la viscosité dynamique η.

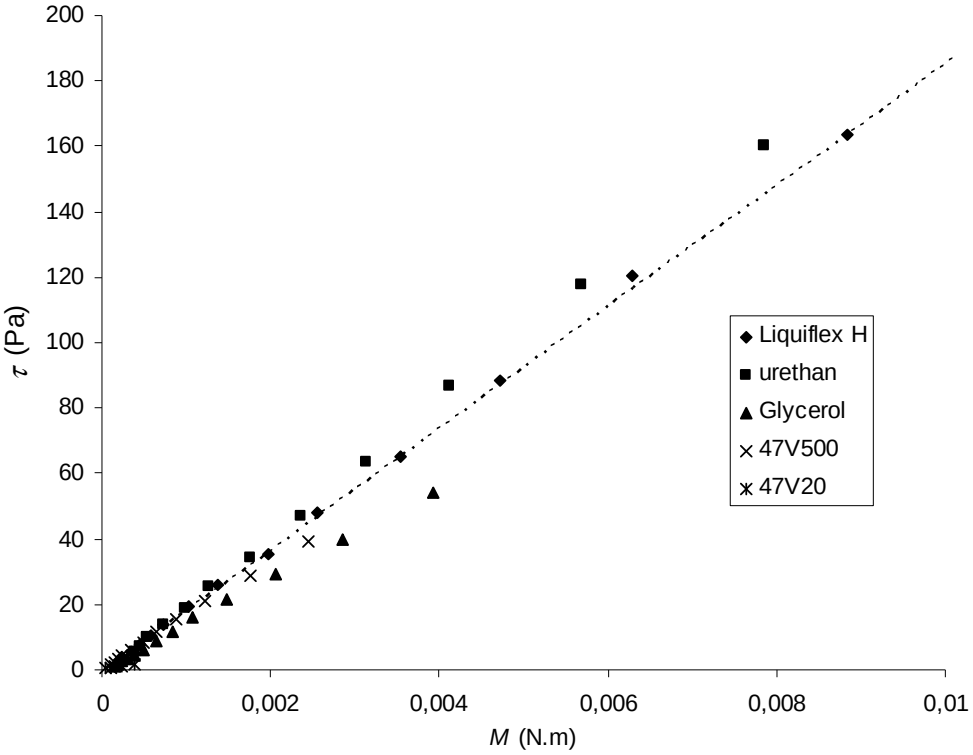


FIG. 60 Corrélation entre le couple M et la contrainte τ.

Les valeurs de R_{in}, $K_{\dot{\gamma}_v}$ et K_τ sont respectivement égales à $17,20\,\mathrm{mm}$ (en rappelant que $R_{out} = 24,05\,mm$), $15,70$ et $18,6.10^{-3} \pm 0,8.10^{-3}\,Pa.N^{-1}.m^{-1}$. La valeur $K_{\dot{\gamma}_v}$ calculée (équivalente à la constante de METZNER-OTTO) est du même ordre de grandeur que celle déterminée pour d'autres géométries complexes similaires au mobile d'agitation à cinq pales incurvées de RhéoXF. Par exemple la constante de METZNER-OTTO est égale à 10 pour une hélice marine (à 3 pales) ou 11,58 pour une hélice à six pales [130].

2.3.3) Protocole expérimental pour la caractérisation rhéologique des formulations XF13333

Le comportement rhéologique des formulations XF13333 est déterminé à l'aide du dispositif expérimental donné FIG. 56.

La première phase du protocole expérimental passe par la préparation des formulations XF13333. Initialement un godet de remplissage est porté à une température de 95°C. La masse de chaque produit est déterminée pour atteindre un volume total de 70 ml et remplir ainsi le godet. Les espèces fusibles sont introduites en premier lieu. Lorsqu'elles atteignent l'état liquide, l'aluminium est

introduit et le milieu est homogénéisé à la spatule. Ensuite, l'ONTA est introduit et une seconde homogénéisation est nécessaire. Une fois la suspension préparée, le mobile d'agitation RhéoXF est fixé sur l'accouplement universel du rhéomètre et plongé dans le milieu concentré. La température est diminuée à 85°C et la suspension est agitée à 350 tr/min pendant 30 min.

La seconde phase du protocole expérimental concerne la caractérisation proprement dite du comportement rhéologique des formulations XF13333. Après 30 min d'agitation à 350 tr/min, les points expérimentaux du couple généré M sont relevés en diminuant la vitesse de rotation N toutes les 5 secondes, de façon logarithmique pour obtenir des variations très larges (Cf. FIG. 61). Une fois les courbes expérimentales $M = f(N)$ tracées, les constantes $K_{\dot{\gamma}_v}$ et K_τ vont permettre la construction des rhéogrammes $\tau = f(\dot{\gamma}_v)$.

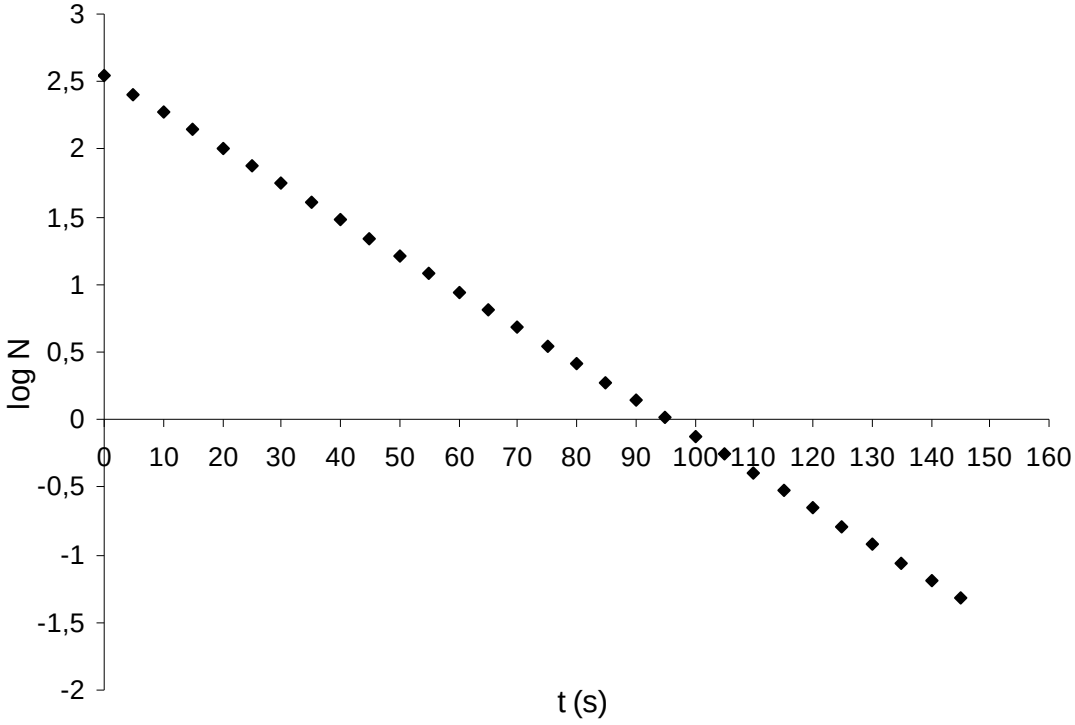


FIG. 61 Diminution, en logarithme décimal, de la vitesse de rotation (en tour/min) toutes les cinq secondes.

2.3.4) Formulations XF13333 caractérisées par rhéométrie non-conventionnelle

Pour toutes les formulations XF13333, les échantillons constitutifs de la phase liquide, à savoir le TNT et l'additif demeurent inchangés ; seuls les échantillons d'aluminium et d'ONTA varient.

Les formulations XF13333, ainsi que les échantillons d'ONTA et d'aluminium utilisés, sont données TAB. 26.

TAB. 26 Formulations XF13333 caractérisées par rhéométrie non-conventionnelle.

Formulation	Echantillon	
	Aluminium	ONTA
1	Al1	E1
2	Al1	E2
3	Al1	E3
4	Al1	DT1
5	Al1	D1

2.3.5) Résultats

2.3.5.1) Rhéogrammes obtenus en rhéométrie non conventionnelle

Les résultats bruts, de mesure de couple généré en fonction de la vitesse de rotation du mobile d'agitation, sont représentés FIG. 62. Après application de l'analogie de COUETTE, les résultats sont exprimés sont forme de rhéogrammes $\tau = f(\dot{\gamma}_v)$.

Afin de vérifier la validité du comportement à l'écoulement de type loi de puissance, la viscosité de chaque formulation est représentée en fonction de la vitesse de cisaillement virtuelle en représentation logarithmique (Cf. FIG. 64). La linéarité de points expérimentaux confirme la validité du comportement rhéologique en loi de puissance des formulations XF13333 à 85°C. Pour ces suspensions, la viscosité s'écrit :

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}_v^{\,n-1} \qquad \textbf{(74)}$$

Les valeurs k et n sont données TAB. 27.

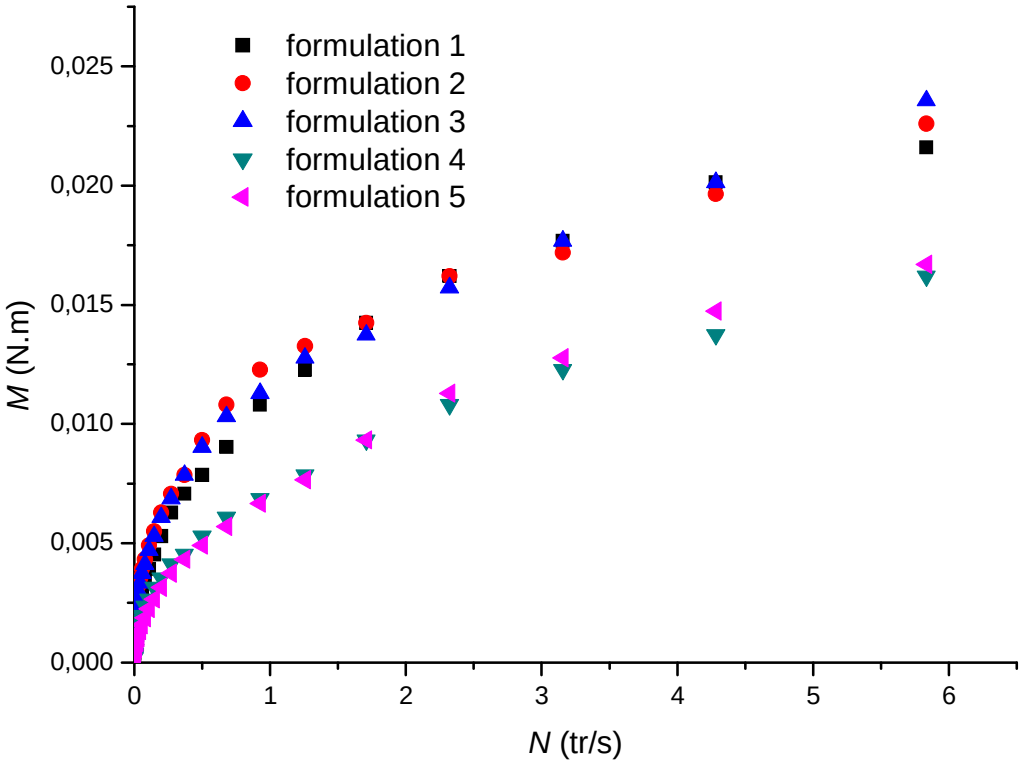


FIG. 62 Couple généré M (N.m) en fonction de la vitesse de rotation N (tr/s).

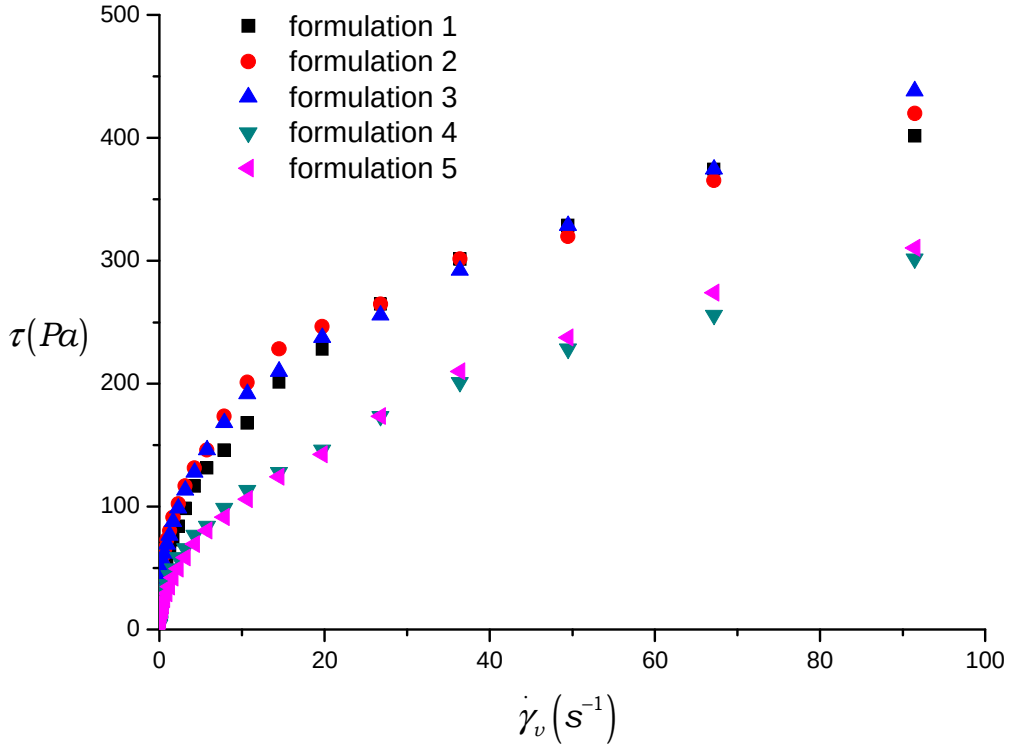


FIG. 63 Rhéogrammes obtenus à 85°C après application de l'analogie de COUETTE. Contrainte de cisaillement τ en fonction de la vitesse de cisaillement virtuelle $\dot{\gamma}_v$ (s^{-1}).

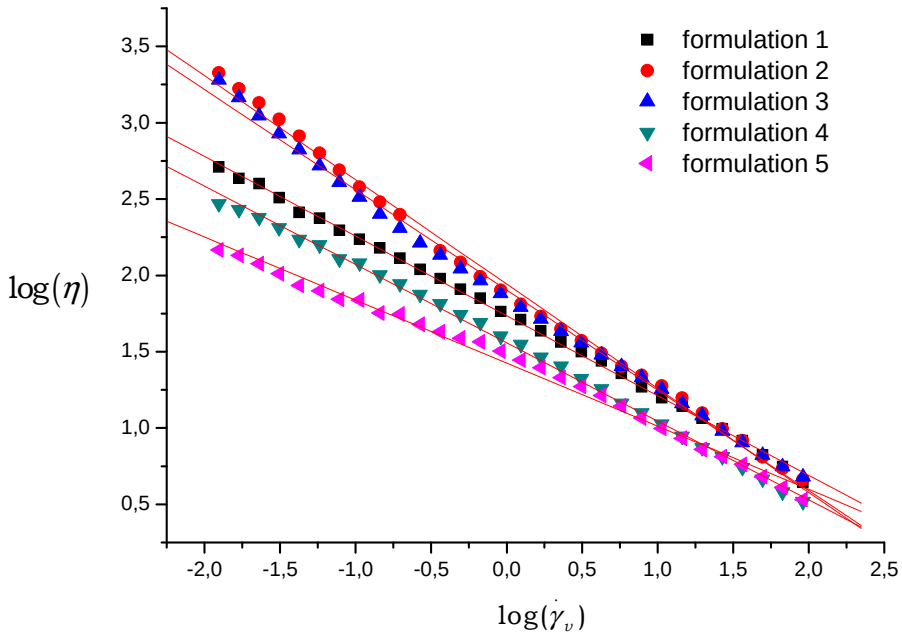


FIG. 64 Viscosité η des formulations XF13333 en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_v$ à 85°C. Représentation en logarithme décimal.

TAB. 27 Indice de consistance k et indice d'écoulement n des formulations XF13333 à 85°C.

Formulation	$k\,(Pa.s^n)$	$n\,(-)$	R^2
1	54,3 ± 1,6	0,451 ± 0,007	0.996
2	87,8 ± 2,8	0,317 ± 0,010	0.989
3	80,2 ± 1,3	0,343 ± 0,005	0.998
4	36,1 ± 0,7	0,486 ± 0,006	0.998
5	26,6 ± 0,4	0,586 ± 0,003	0.999

2.3.5.2) Rhéogrammes obtenus en rhéométrie COUETTE

Pour valider le choix du mobile d'agitation dans la caractérisation rhéologique des suspensions énergétiques concentrées, deux formulations (formulation 2 et 3) sont analysées par rhéométrie COUETTE. Les rhéogrammes sont donnés FIG. 65.

La comparaison entre la FIG. 63 et la FIG. 65 montre une signature rhéologique différente selon le mobile utilisé. Les rhéogrammes obtenus en rhéométrie COUETTE laissent supposer des effets de

glissement aux parois ou de ségrégation granulaire qui influent directement sur la contrainte mesurée. Cet effet perturbateur exclut la rhéométrie COUETTE comme outil de caractérisation des formulations XF13333.

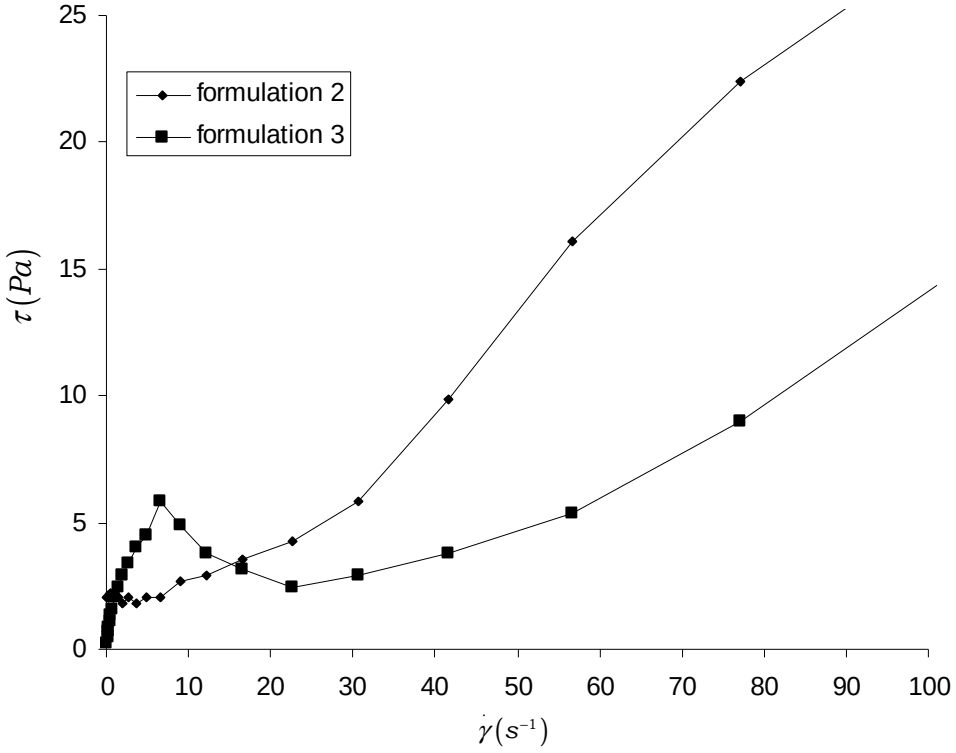


FIG. 65 Rhéogramme des formulations 2 et 3 obtenus par rhéométrie COUETTE à 85°C.

2.4) Mesure des temps de coulée des formulations XF13333 en cuve pilote

2.4.1) Cuve de coulée pilote

La réalisation des suspensions énergétiques s'effectue dans un mélangeur vertical à géométrie cylindrique d'une capacité de 15 litres. Les informations quantitatives sur le design de ce mélangeur ne pourront être entièrement divulguées. Seules les données nécessaires à l'étude seront exposées.

Le mélangeur de 15 litres est constitué d'un mobile d'agitation centrale (Cf. FIG. 66). Les boucles de circulation de la matière ainsi crées limitent l'apparition de zones mortes. Ce mobile entre en agitation dans une cuve double-enveloppe (avec un diamètre interne de 300 mm) où circule un fluide caloporteur permettant la régulation de la température du mélange énergétique. Une fois ce

mélange fondu et homogénéisé, une buse située en fond de cuve est actionnée et libère la matière, à travers un orifice (d'un diamètre interne de 30 mm), qui s'écoule directement dans un corps d'obus. Les opérations de malaxage et de coulée gravitaire sont effectuées à pression atmosphérique.



FIG. 66 Mélangeur pilote de 15 litres (à gauche). Boucles de circulation générées par le mobile d'agitation (à droite, cliché pris dans [58]).

2.4.2) Protocole expérimental

Un volume de 6000 cm^3 de suspension énergétique est préparé dans le mélangeur (Cf. FIG. 66). Le protocole expérimental est fixé pour la réalisation des suspensions : l'ordre d'introduction des produits, la température de malaxage et de coulée et vitesse de rotation du mobile d'agitation sont identiques pour l'ensemble des essais. Les temps de coulée sont mesurés pour un volume de remplissage du corps d'obus de 5700 cm^3, à pression atmosphérique et à la température de 85°C (Cf. FIG. 67).



FIG. 67 Coulée gravitaire de 5700 cm^3 de suspension énergétique concentrée à 85°C.

2.4.3) Formulations XF13333 étudiées

Une campagne d'essai est réalisée pour la mesure du temps de coulé de 5700 cm^3 de formulation énergétique XF13333 à pression atmosphérique. Les échantillons d'aluminium et d'ONTA utilisés dans les formulations XF13333 (dont les fractions massique et volumiques sont définies TAB. 28) sont donnés TAB. 29. Le dernier essai (formulation 14) consiste à mesurer le temps d'écoulement d'un volume de 5700 cm^3 de fluide interstitiel composé, en pourcentage volumique, de 71 % de TNT, de 27 % d'additif et de 2 % de tensio-actif.

TAB. 28 Pourcentages massiques et volumiques des constituants de la formulation XF13333.

Matériau	$\rho_{théorique}\,(kg/m^3)$	%m	%V
TNT	1654	31	33,4
Tensio-actif	1000	0,4	0,7
Additif	1000	7,1	12,7
ONTA	1930	48	44,3
Aluminium	2700	13,5	8,9

TAB. 29 Formulations XF13333 réalisées pour la mesure des temps de coulée à 85°C et à pression atmosphérique.

Formulation	Echantillon	
	Aluminium	ONTA
6	Al1	DT1
7	Al1	E3
8	Al3	E2
9	Al4	E2
10	Al2	E2
11	Al1	E2
12	Al4	DT1
13	Al1	D1
14	Pas espèces granulaires	

2.4.4) Résultats

2.4.4.1) Temps de coulée

Les temps de coulée t d'un volume de 5700 cm^3 de suspension énergétique XF13333 sont donnés TAB. 30. Les mesures sont effectuées à une température de 85°C et à pression atmosphérique.

TAB. 30 Temps de coulée d'un volume de 5700 cm^3 de formulation XF13333 à 85°C et à pression atmosphérique.

Formulation	Echantillon		$t(s)$
	Aluminium	ONTA	
6	Al1	DT1	72
7	Al1	E3	960
8	Al3	E2	300
9	Al4	E2	220
10	Al2	E2	198
11	Al1	E2	317
12	Al4	DT1	64
13	Al1	D1	168
14	5700 cm^3 de fluide interstitiel (pas d'espèce solide)		11

2.4.4.2) Textures des pâtes énergétiques.

La texture des pâtes énergétiques est photographiée, quelques secondes après la fin de coulée, pour appréhender le comportement rhéologique non newtonien des suspensions concentrées. L'observation des clichés montrent que la consistance des suspensions énergétiques diffère d'une formulation à une autre.

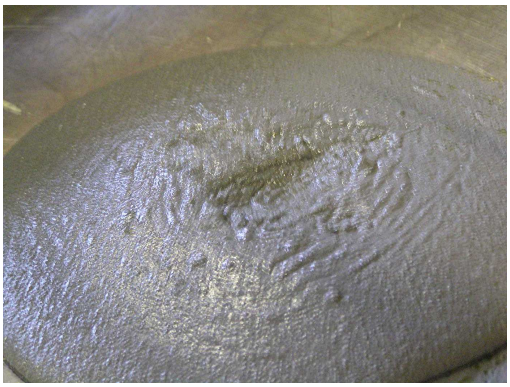


FIG. 68 Texture de la formulation 6.



FIG. 69 Texture de la formulation 7.



FIG. 70 Texture de la formulation 9.



FIG. 71 Texture de la formulation 10.



FIG. 72 Texture de la formulation 11.



FIG. 73 Texture de la formulation 12.



FIG. 74 Texture de la formulation 13.

Conclusion

Dans cette partie expérimentale, nous avons caractérisé différents échantillons constitutifs de la formulation XF13333. Cinq échantillons d'ONTA et quatre d'aluminium ont reçu une caractérisation granulaire quasi-complète. La morphologie des grains d'ONTA diffère selon l'origine et donc selon les moyens de synthèse utilisés par les différents fabricants. Alors que les échantillons E présentent une forme granulaire aciculaire, ceux notés D1 et DT1 ont une géométrie moins marquée. La distribution de la taille fait ressortir des diamètres médians de particules plus grossiers, proche de 400 µm, pour les échantillons D1 et DT1. La densité réelle n'est pas également la même pour l'ensemble des échantillons. Alors que la densité théorique de l'ONTA est de 1,93 g/cm^3 et que l'analyse de diffraction des rayons X fait apparaître une même phase cristalline pour l'ensemble des échantillons, les mesures au pycnomètre à gaz laissent supposer des traces d'inclusions gazeuses ou liquides (présence du solvant de synthèse) dans les porosités fermées des grains. L'ensemble de ces caractéristiques granulaires se fait directement ressentir sur les mesures de compacité réalisées par simple versement de la matière pulvérulente dans un volume cylindrique. Les échantillons D1 et DT1 présentent un meilleur arrangement du squelette granulaire par rapport aux échantillons E.

La même démarche est établie pour la caractérisation des échantillons d'aluminium. Ces derniers présentent une morphologie différente, particulièrement pour l'échantillon Al4 qui se démarque par sa sphéricité. La distribution de la taille fait apparaître deux classes de taille : l'une de l'ordre de 12 µm (Al1 et Al4) et l'autre de l'ordre de 25 µm (Al2 et Al3). Ces caractéristiques granulaires influent directement sur la compacité des échantillons.

Souhaitant investiguer l'étude rhéologique au cas d'un écoulement gravitaire d'une suspension modèle, des microbilles de verre ont aussi reçu une caractérisation granulaire. La sphéricité est vérifiée par microscopie électronique à balayage. La distribution de la taille déterminée par granulométrie laser laisse apparaître des diamètres moyens de 35 µm. et la compacité, déterminée par simple versement dans un volume donné cylindrique, montre une valeur moyenne de 0,58.

L'ensemble des caractéristiques granulaires ainsi déterminé permettra d'une part de réaliser les formulations souhaitées et d'autre part d'utiliser les résultats obtenus dans la partie modélisation.

La seconde partie expérimentale s'est portée sur l'évolution du comportement rhéologique en fonction de l'échelle de grain utilisée. Des suspensions composées d'une phase liquide d'un

mélange additif / tensio-actif et d'une phase solide représentée par de l'aluminium micrométrique ou nanométrique ont été caractérisées par rhéométrie COUETTE à 85°C. Les rhéogrammes obtenus ont ensuite été ajustés par la relation d'HERSCHEL BUCKLEY. L'étude rhéologique sur l'influence d'échelle des grains l'aluminium a mis en évidence les différences de comportement à l'écoulement selon qu'ils soient micrométriques ou nanométriques. Alors que l'aluminium micrométrique ne présente pas de contrainte seuil pour des fractions volumiques inférieures à 0,20, l'aluminium nanométrique prend les caractéristiques d'un fluide à contrainte critique pour des pourcentages volumiques plus faible (dès 10%). L'utilisation de ces nanomatériaux dans le procédé de coulée fondue apportera donc des problèmes d'écoulement si les proportions volumiques des constituants ne sont pas modifiées. Cette étude expérimentale a aussi mis en avant la notion de fraction volumique effective où une partie du liquide interstitiel est piégé à l'intérieur d'amas de particules.

Pour suivre l'évolution de la fraction effective en fonction de la température et de la fraction volumique solide critique (fraction minimum de solide nécessaire au piégeage du liquide), des expériences en coulée gravitaire (en cuve de laboratoire) sont menées sur des suspensions modèles constituées de microbilles de verre et de glycérol. Les résultats expérimentaux serviront de base à la compréhension de l'évolution de la fraction volumique effective qui sera développée dans la partie consacrée à la modélisation des temps d'écoulement en configuration gravitaire.

Dans la partie expérimentale consacrée à la rhéologie des suspensions concentrées en matériaux énergétiques recyclables, nous avons caractérisé le comportement rhéologique des formulations XF13333 à l'aide d'un mobile d'agitation, RhéoXF, que nous avons développé. L'analogie de COUETTE a permis de remonter aux grandeurs rhéologiques, telles la contrainte et la vitesse de cisaillement, à partir des mesures du couple généré en fonction de la vitesse de rotation du mobile. Les formulations XF13333 adoptent un comportement rhéologique non newtonien représenté par une loi de puissance où les paramètres K et n varient selon la formulation réalisée et plus particulièrement selon l'échantillon d'ONTA utilisé.

Une autre campagne de mesure a été réalisée sur les formulations XF13333, mais cette fois-ci, dans une configuration d'écoulement proche de celle utilisée en production. Nous avons mesuré les temps d'écoulement (ou de remplissage) d'un volume donné de suspension énergétique. Les temps de coulée mesurés font ressortir des valeurs très différentes selon la formulation élaborée. Ces mesures ont été couplées à des clichés de la macrotexture des pâtes énergétiques prise quelques secondes après la fin de la coulée. L'ensemble de ces résultats sera réutilisé dans la partie traitant de la modélisation des temps de coulée.

MODELISATION DU TEMPS D'ECOULEMENT

Introduction

Les temps de coulée expérimentaux obtenus en cuve de coulée laboratoire ou pilote ont montré une caractéristique commune : une augmentation très importante des temps de coulée lorsque la fraction volumique solide se rapproche de la compacité maximale. Une telle observation se retrouve dans les modèles de viscosité développés dans le domaine des suspensions concentrées : lorsque la fraction volumique solide tend vers la compacité maximale la viscosité devient très importante. Cette observation, tirée de l'expérience et de la littérature, nous amène à se servir des modèles de viscosité et de les appliquer au temps d'écoulement des suspensions concentrées en matériaux énergétiques recyclables.

Une première partie s'intéressera à la comparaison de quelques modèles de viscosité et plus particulièrement à l'expression des fonctions exprimant le désordre granulaire.

Après avoir retenu une fonction caractéristique du désordre granulaire, nous proposeront un modèle de temps d'écoulement d'un volume V de suspension prenant en compte le temps d'écoulement d'un même volume V de fluide interstitiel multiplié par une fonction représentant le désordre granulaire.

La première confrontation du modèle proposé se fera avec les résultats expérimentaux obtenus en cuve de laboratoire. Une seconde comparaison sera effectuée avec les temps de coulée expérimentaux des suspensions XF13333. Dans les deux cas, la démarche pour ajuster les résultats expérimentaux aux valeurs théoriques sera développée.

I. Temps d'écoulement d'une suspension concentrée

1) Analogie des relations de viscosité

L'étude bibliographique a mis en évidence l'existence de plusieurs équations tentant de représenter l'évolution de la viscosité relative η_r en fonction de la fraction volumique ϕ et de la compacité maximale ϕ_m. La littérature proposant un grand nombre de relations de viscosité, cinq d'entre elles seront retenues pour cette étude, celles d'EILERS, de KRIEGER et DOUGHERTY, de CHONG et

al., de QUEMADA et de MILLS. Ces relations se caractérisent par une fonction représentative du désordre granulaire au sein de la suspension, exprimée par une fonction $\Psi\left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)$ et proposent une criticité similaire aux abords d'une même zone de fraction volumique solide ϕ c'est-à-dire pour une fraction volumique proche de 0,50.

TAB. 31 Fonctions Ψ exprimant le désordre granulaire selon différents auteurs.

Auteurs	Fonction du désordre granulaire $\Psi\left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)$
EILERS [88]	$\Psi = \left(1 + \frac{1,25}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)^2$
KRIEGER et DOUGHERTY [92]	$\Psi = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2,5\phi_m}$
CHONG et *al.* [95]	$\Psi = \left(1 + 0,75\frac{\frac{\phi}{\phi_m}}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)^2$
QUEMADA [96]	$\Psi = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}$
MILLS [cité dans 136]	$\Psi = \frac{1-\phi}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)}$

Ces relations vont être exprimées en fonction de ϕ/ϕ_m pour une suspension de sphères de même taille. L'empilement compact maximal d'une telle suspension est celui de l'empilement cubique faces centrées soit $\phi_m = 0,74$.

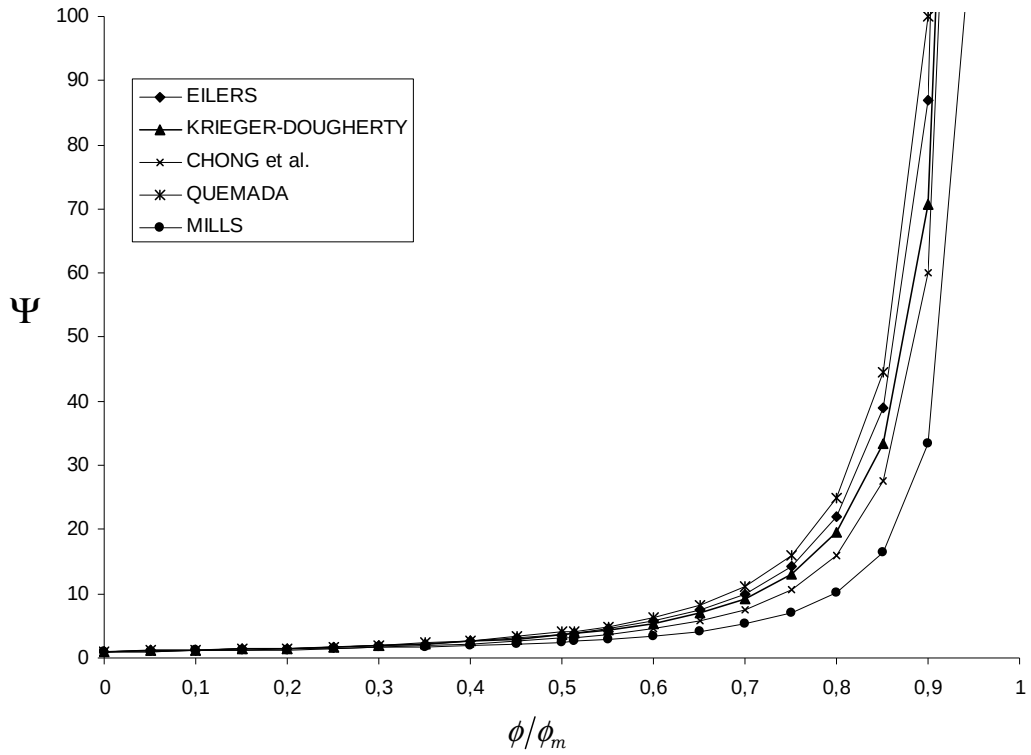


FIG. 75 fonction Ψ divergeant pour des valeurs $\phi/\phi_m > 0,50$.

Les valeurs de Ψ croissent de façon similaire au voisinage du blocage de la structure. Cela suppose qu'elles peuvent être représentées par une relation unique. Ainsi les relations de EILERS, KRIEGER et DOUGHERTY, CHONG et *al.*, QUEMADA ou MILLS peuvent être approximées par une fonction générale de la forme :

$$\Psi = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^n \quad avec\ n \leq 0\ et\ 0 \leq \frac{\phi}{\phi_m} < 1 \qquad \textbf{(75)}$$

Les coefficients n sont donnés TAB. 32.

TAB. 32 Relations Ψ généralisées.

Relations Ψ	n	R^2
EILERS	-1,930 ± 0,005	0,999
KRIEGER-DOUGHERTY	-1,850	--
CHONG et *al.*	-1,749 ± 0,016	0,999
QUEMADA	-2,000	--
MILLS	-1,492 ± 0,021	0,997

Alors que la plupart des modèles de viscosité (impliquant Ψ) sont établis pour une suspension de particules sphériques et rigides, la particularité du modèle de QUEMADA est qu'il est construit sur la base d'une géométrie quelconque de grains (Cf, partie bibliographique, TAB. 11). Afin de partir d'une relation généraliste, ne prenant pas en compte la géométrie des particules, nous avons choisi, comme fonction représentant le désordre granulaire, celle établie par QUEMADA soit :

$$\Psi\left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)=\left(1-\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \qquad \textbf{(76)}$$

2) Relation de temps d'écoulement proposée

Le temps de coulée d'une suspension, tout comme la viscosité, semble aussi dépendre de l'écart entre l'état d'empilement des espèces granulaires dans le milieu continu liquide et l'état d'organisation optimal de l'empilement donné par ϕ_m. Nous posons donc l'hypothèse que le temps de coulées t d'un volume V de suspension concentrée est égal au temps de coulée t_0 d'un même volume V de fluide interstitiel multiplié par une fonction Ψ représentant le désordre du milieu granulaire. En considérant que Ψ est généralisée par l'expression définie par QUEMADA, nous pouvons écrire que :

$$t = t_0 \cdot \Psi\left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)$$
$$avec\ \Psi\left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)=\left(1-\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \qquad \textbf{(77)}$$

II Temps de coulée des suspensions modèles

1) Prise en compte du volume effectif :

La relation de temps d'écoulement définie par l'Eq.(77) prend en compte le temps d'écoulement du fluide interstitiel t_0, la fraction volumique ϕ et la compacité maximale ϕ_m. Lorsque les résultats expérimentaux de temps d'écoulement des suspensions modèles sont comparés à la relation proposée (Cf Eq.(77)), une divergence marquée apparaît entre les valeurs théoriques et réelles.

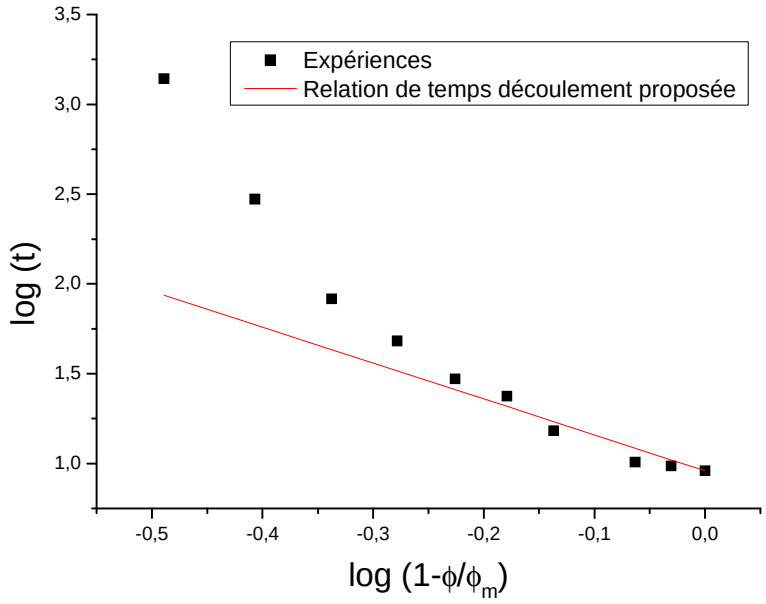


FIG. 76 Ecart observé entre la relation de temps d'écoulement proposée et les temps expérimentaux. Représentation en logarithme décimal. Temps d'écoulement mesurés pour une suspension de glycérol / microbilles de verre à 30°C. La compacité maximale est prise égale à 0,74.

L'écart observé entre les résultats expérimentaux et l'Eq. (76) peut s'expliquer de la façon suivante : lorsque des particules sont agglomérées au sein d'une suspension, les agglomérats emprisonnent une certaine quantité de fluide interstitiel. Ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité, et dans notre cas, par une augmentation du temps d'écoulement bien plus rapide que si la phase libre pouvait se déplacer entièrement librement.

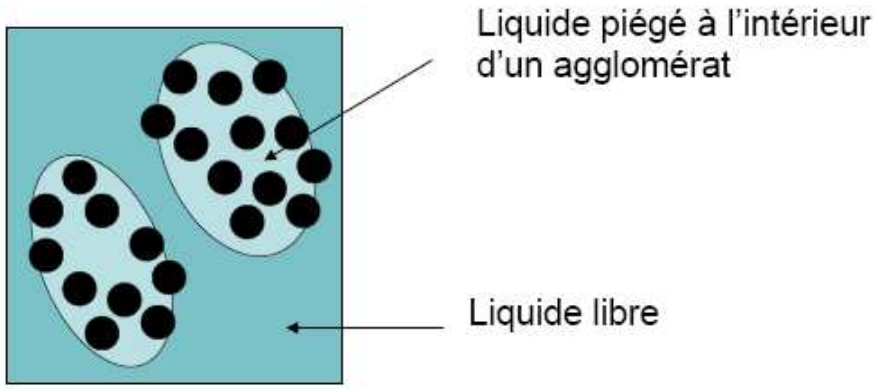


FIG. 77 Représentation qualitative d'une partie du volume liquide emprisonnée au sein d'agglomérats de particules.

Dans un tel fluide, les fonctions Ψ représentant le désordre granulaire prennent en compte la fraction volumique effective notée ϕ_{eff} [118, 139]. La relation de temps d'écoulement définie par l'Eq. (76)et prenant en compte ϕ_{eff} s'écrira donc :

$$t = t_0 \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_m} \right)^{-2} \quad \textbf{(78)}$$

2) Condition sur ϕ_{eff}

La prise en compte de la fraction volumique effective impose que $\phi_{eff} \geq \phi$ car une partie du volume du liquide vient s'ajouter au volume du solide. En effet, le volume solide effectif V_{eff} contient un volume de fluide interstitiel $V_{L_{\text{interstitiel}}}$ s'additionnant au volume solide V_s.

$$V_{eff} = V_{L_{\text{interstitiel}}} + V_s \quad \textbf{(79)}$$

En divisant le volume solide effectif V_{eff} par le volume total V_T, la relation suivante est obtenue :

$$\phi_{eff} = \phi_{L_{\text{interstitiel}}} + \phi \quad \textbf{(80)}$$

Avec $\phi_{eff} = V_{eff}/V_T$, $\phi_{L_{\text{interstitiel}}} = V_{L_{\text{interstitiel}}}/V_T$ et $\phi = V_s/V_T$.

Afin de considérer les points expérimentaux où la prise en compte de la fraction volumique est nécessaire, les temps expérimentaux t_{exp} (représentés FIG. 42) sont comparés aux temps calculés $t_{calculé}$ par Eq.(78) Le rapport $Y = t_{\text{exp}}/t_{calculé}$ est calculé et les valeurs pour lesquelles $Y > 1$ sont celles où ϕ_{eff} doit être considérée dans le modèle de temps d'écoulement. Ainsi lorsque $Y > 1$, la relation de temps d'écoulement sera décrite par l'Eq.(78).

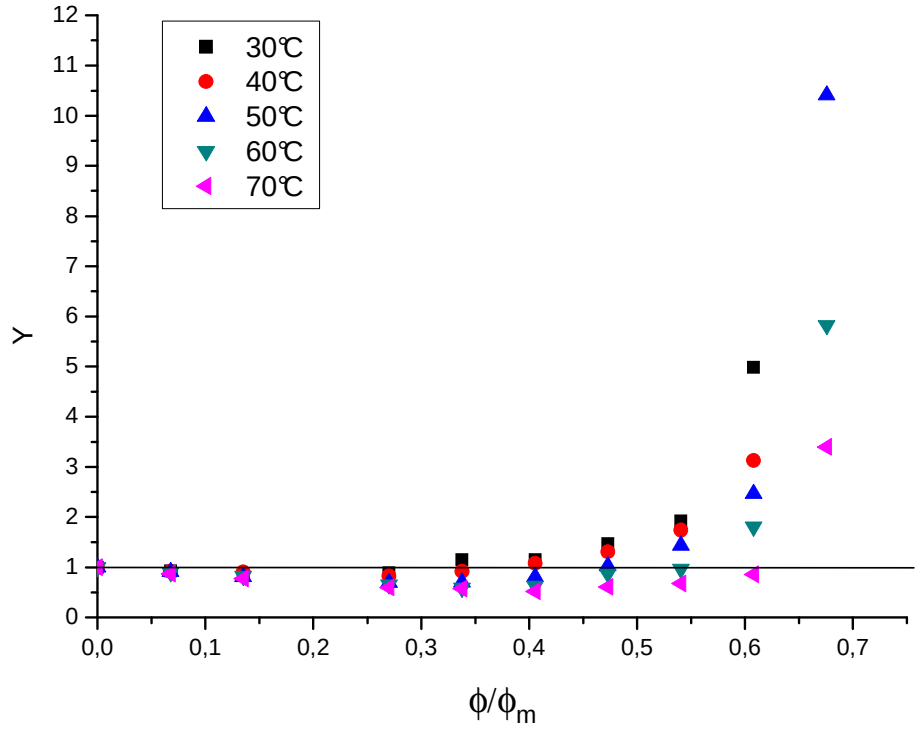


FIG. 78 Représentation de Y en fonction du rapport ϕ/ϕ_m. Pour les valeurs $Y > 1$, la fraction volumique effective doit être prise en compte.

3) Influence de la température sur ϕ_{eff}

Lorsque la température augmente, la viscosité du fluide interstitiel diminue de sorte qu'une partie du volume du fluide interstitiel ne peut plus être pris en compte dans le volume effectif. Ce qui se traduit par une diminution de ce dernier en fonction de la température.

La FIG. 79 représente l'évolution de ϕ_{eff} en fonction de la température. Avec les points expérimentaux considérés (c'est-à-dire ceux pour lesquels $Y > 1$), la diminution de ϕ_{eff}, avec la température, semble suivre une relation linéaire de la forme :

$$\phi_{eff} = \chi + \alpha \cdot T \qquad \textbf{(81)}$$

Ainsi, pour :

$$\phi = 0,50,$$
$$\phi_{eff} = 0,78 - 0,0024 \cdot T, \quad R^2 = 0,96 \qquad \textbf{(82)}$$

$$\phi = 0,45, \qquad \textbf{(83)}$$

$$\phi_{eff} = 0,68 - 0,0024 \cdot T, \quad R^2 = 0,97$$

$$\phi = 0,40, \quad \phi_{eff} = 0,57 - 0,0024 \cdot T, \quad R^2 = 0,90 \qquad (84)$$

$$\phi = 0,35, \quad \phi_{eff} = 0,49 - 0,0024 \cdot T, \quad R^2 = 0,90 \qquad (85)$$

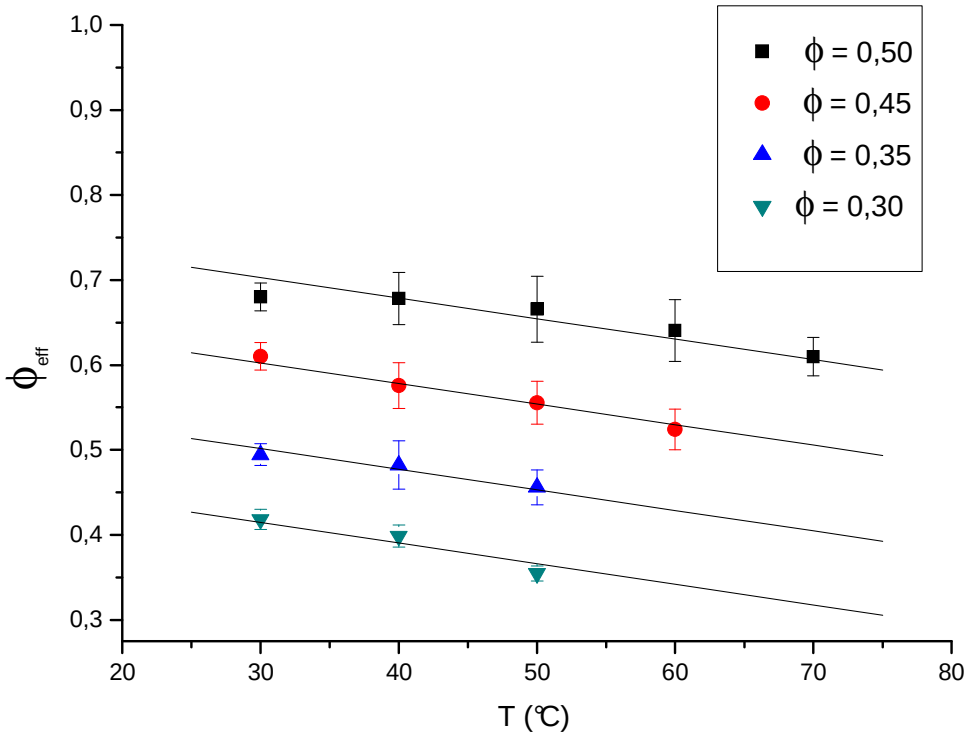


FIG. 79 Evolution la fraction volumique effective en fonction de la température pour différentes fractions volumiques solides.

Pour ϕ donnée, α est constant et χ diminue de manière linéaire en fonction de la fraction volumique solide.

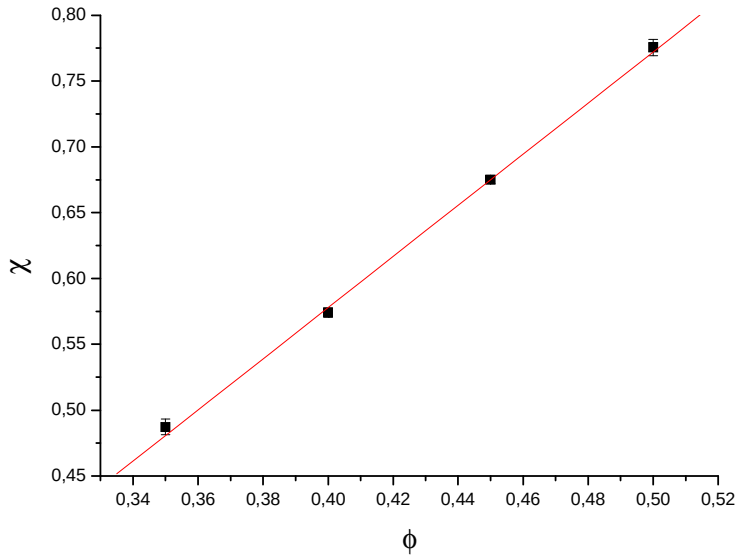


FIG. 80 Corrélation linéaire entre χ et ϕ

Le relation affine reliant χ à ϕ s'écrit :

$$\chi = -0,20 + 1,94 \cdot \phi,\ R^2 = 0,99 \qquad \textbf{(86)}$$

En combinant l'Eq.(81) et l'Eq.(86), la fraction volumique effective peut s'exprimer en fonction de ϕ et de T suivant :

$$\phi_{eff} = -0,20 + 1,94 \cdot \phi - 0,0024 \cdot T \qquad \textbf{(87)}$$

4) Fraction volumique critique

Les FIG. 81, FIG. 82, FIG. 83 et FIG. 84 représentent respectivement la corrélation entre ϕ et ϕ_{eff} aux température de 30, 40, 50, 60 et 70°C (en considérant uniquement les points expérimentaux où $Y > 1$). Les relations affines corrélées aux résultats expérimentaux doivent respecter la condition où $\phi_{eff} > \phi$. Il excite donc une valeur critique ϕ_c en delà de laquelle la fraction volumique effective peut être prise en compte.

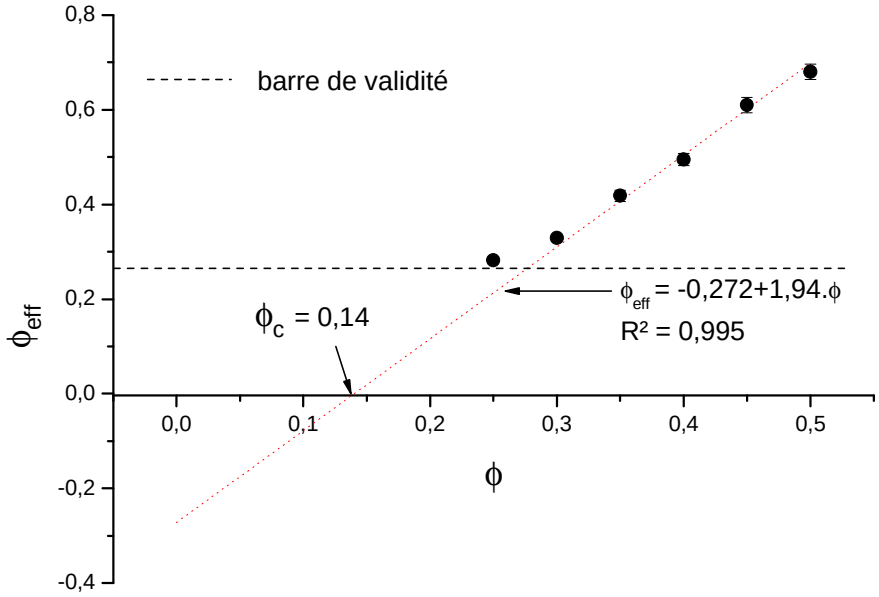


FIG. 81 Corrélation linéaire entre la fraction volumique solide et la fraction volumique effective à 30°C. Les points expérimentaux considérés sont ceux situés au dessus de la barre de validité où $\phi_{eff} > \phi$.

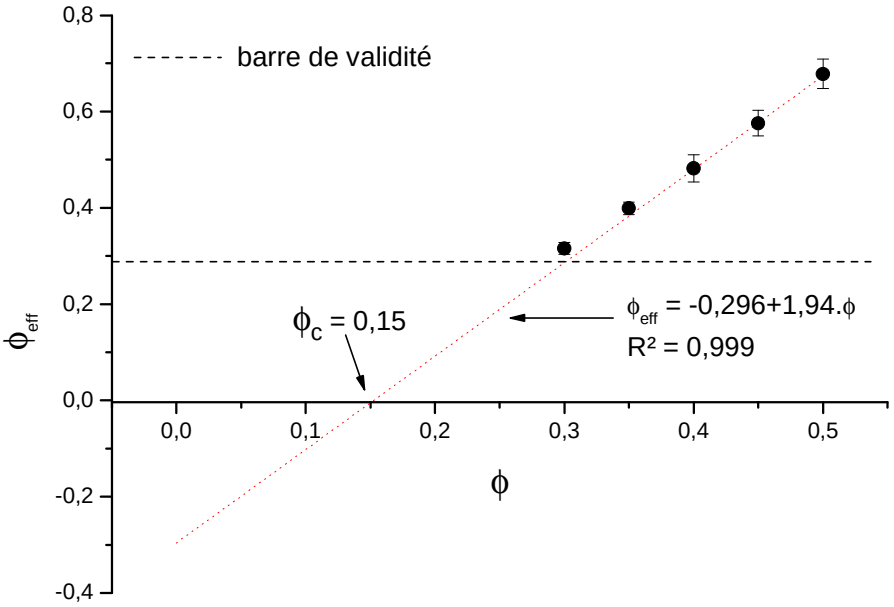


FIG. 82 Corrélation linéaire entre la fraction volumique solide et la fraction volumique effective à 40°C. Les points expérimentaux considérés sont ceux situés au dessus de la barre de validité où $\phi_{eff} > \phi$

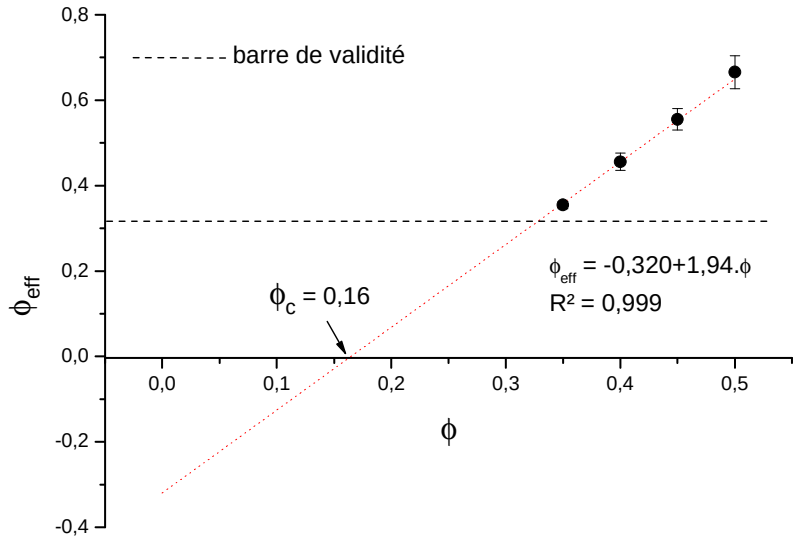


FIG. 83 Corrélation linéaire entre la fraction volumique solide et la fraction volumique effective à 50°C. Les points expérimentaux considérés sont ceux situés au dessus de la barre de validité où $\phi_{eff} > \phi$.

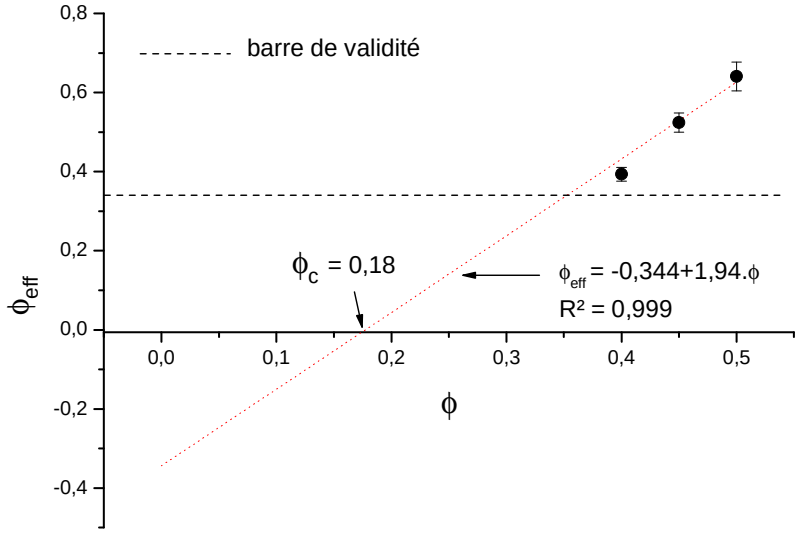


FIG. 84 Corrélation linéaire entre la fraction volumique solide et la fraction volumique effective à 60°C. Les points expérimentaux considérés sont ceux situés au dessus de la barre de validité où $\phi_{eff} > \phi$.

La fraction volumique critique ϕ_c augmente avec la température. Cette observation peut s'expliquer de la façon suivante : lorsque la viscosité du fluide interstitiel augmente avec la température, ce

dernier peut se déplacer « plus librement » au sein de la suspension. Une quantité plus importante de particules solides (formant un réseau dense ou un agglomérat) est donc nécessaire pour qu'une partie du volume du liquide soit piégée à l'intérieur du volume solide.

5) Comparaison de la relation de temps d'écoulement avec l'expérience

En considérant que l'écoulement est uniquement gouverné par la fraction volumique effective ϕ_{eff}, le modèle de temps d'écoulement adapté aux suspensions modèles se résume par:

$$\begin{cases} t = t_0 \cdot \left(1 - \dfrac{\phi_{eff}}{\phi_m}\right)^{-2} \\ \phi eff = -0,20 + 1,94 \cdot T - 0,0024\phi \\ valable\ pour\ \phi \geq \phi_c\ et\ T = [30;70°C] \end{cases} \quad \textbf{(88)}$$

En respectant les conditions définies par l'Eq.(88), les résultats expérimentaux sont comparés aux modèle de temps d'écoulement. Les FIG. 85, FIG. 86, FIG. 87 et FIG. 88 montrent une corrélation satisfaisante entre les résultats expérimentaux et théoriques. Ces résultats sont aussi comparés à la relation de temps d'écoulement donnée par l'Eq.(77) (ne prenant pas en compte la fraction volumique effective). Il est constaté que les valeurs théoriques calculées à l'aide de l'Eq.(77) s'éloignent de la réalité d'autant plus que la fraction volumique solide augmente. La prise en compte de la fraction volumique effective dans le modèle de temps d'écoulement est donc nécessaire lorsque la compacité maximale est fixée (ou en d'autres termes, lorsque les caractéristiques du milieu granulaire sont constantes).

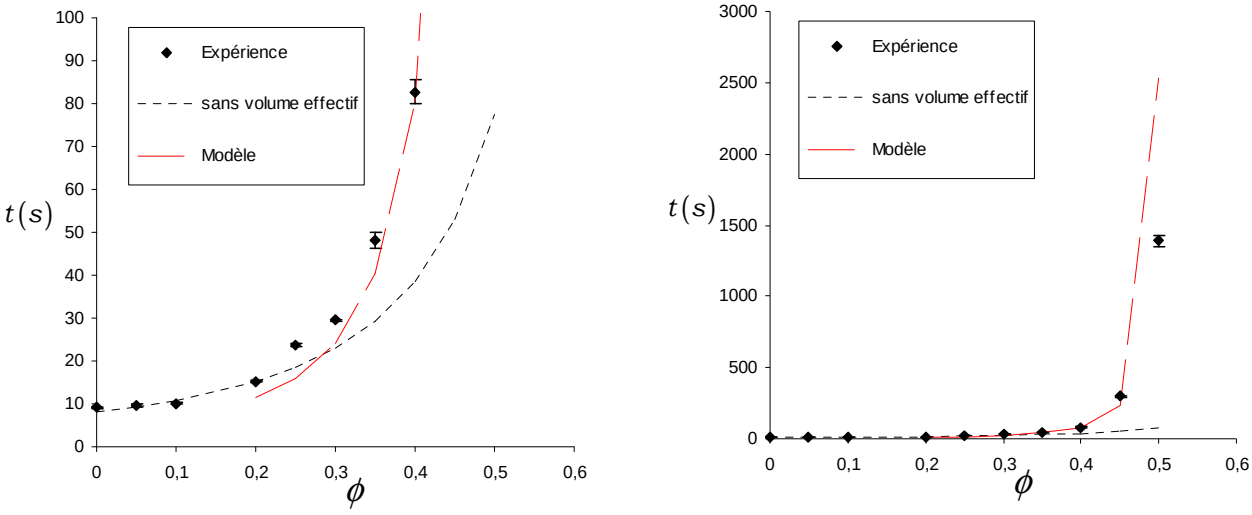


FIG. 85 Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle de temps d'écoulement à 30°C.

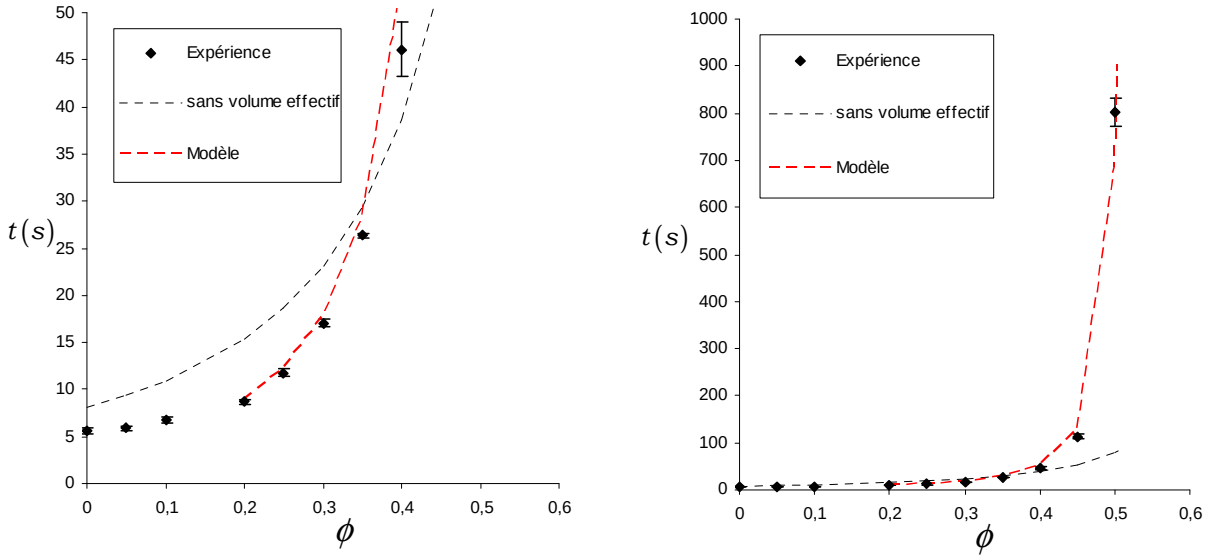


FIG. 86 Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle de temps d'écoulement à 40°C.

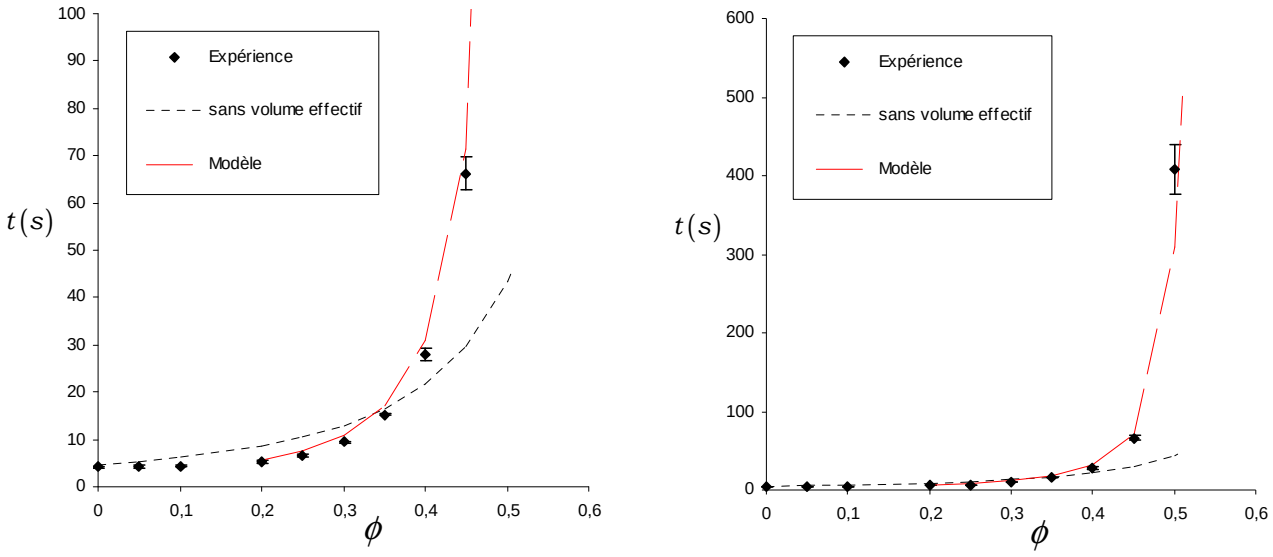


FIG. 87 Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle de temps d'écoulement à 50°C.

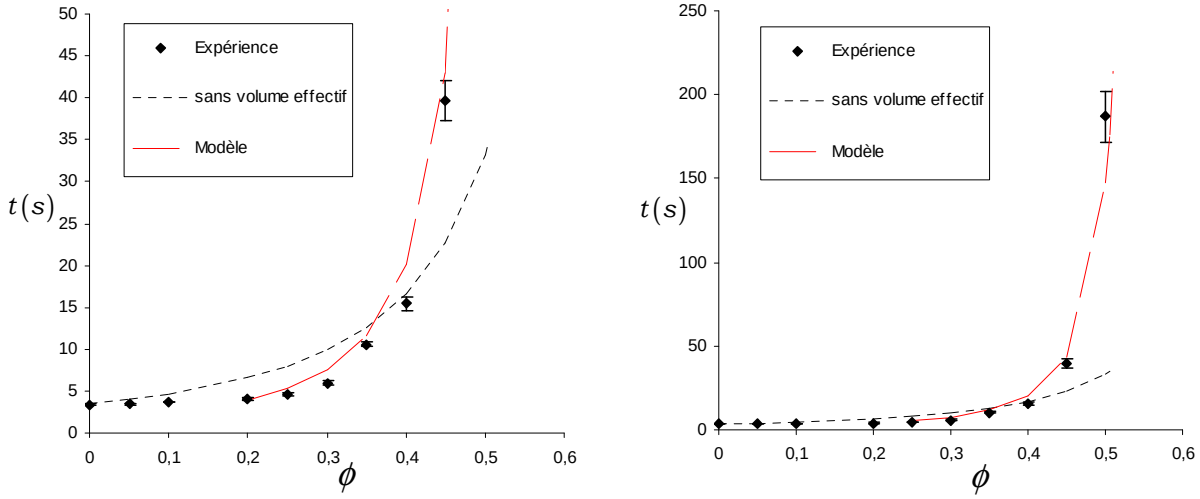


FIG. 88 Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle de temps d'écoulement à 60°C.

II. Corrélation entre temps d'écoulement, lois de comportement rhéologique et compacité maximale.

1) Détermination de la compacité maximale

1.1) Présentation de RENE-LCPC

La compacité maximale des mélanges binaires énergétiques composés d'ONTA et d'aluminium est calculée par le modèle d'empilement compressible développé par DE LARRARD [140] à l'aide du logiciel RENE-LCPC. Le calcul est effectué à partir des proportions massiques de chaque constituant et des caractéristiques granulaires aisément accessibles à l'expérience :

- la compacité de l'empilement de chaque constituant pris individuellement,
- la masse volumique de chaque constituant,
- la distribution en volume de taille de chaque constituant.

Le logiciel a fait l'objet d'une validation dans le domaine du calcul de la compacité de mélanges granulaires secs [140].

Pour effectuer le calcul des compacités maximales, les données d'entrée du modèle d'empilement compressible nécessaires sont la distribution en taille, la masse volumique réelle, la compacité expérimentale de chaque constituant pris individuellement et un indice de compaction. Ce dernier est une grandeur qui caractérise le mode de mise en place de l'empilement. Plus cet indice de compaction est grand, plus le compactage est efficace. Ainsi, un indice de compaction infini correspond à un empilement virtuel (théorique) inaccessible à l'expérience.

T. SEDRAN et DE LARRARD [141] ont défini des valeurs d'indice de compaction de référence validées par un grand nombre d'expériences. Ces valeurs sont données TAB. 33.

TAB. 33 Valeur de l'indice de compaction en fonction de la mise en place de l'empilement granulaire.

Mise en place	Simple versement	Piquage	Vibration	Demande en eau sur poudre	Vibration+ Compression 10 kPa	Empilement virtuel
Indice de compaction	4,1	4,5	4,75	6,7	9	Infini

Dans le cadre de cette étude, les compacités expérimentales ont été réalisées par versement des matériaux pulvérulents dans un volume donné. L'indice de compaction retenu pour le calcul de la compacité théorique de chaque constituant sera donc pris égal à 4,1.

2.2) Calcul de compacité maximale

2.2.1) Validation du modèle de DE LARRARD sur la classe dominante énergétique

Le modèle d'empilement compressible est construit sous l'hypothèse d'une classe dominante soit de gros grains, soit de grains fins. Les proportions massiques étant de 22% pour l'aluminium et 78% pour l'ONTA (les proportions données correspondent aux pourcentages massiques des matériaux pulvérulents au sein du mélange solide), ce dernier constituera la classe dominante.

Afin de vérifier la cohérence des compacités théoriques calculées par le modèle d'empilement compressible pour un indice de compaction donné, des mesures de compacité ont été réalisées par simple versement d'ONTA pulvérulent dans un cylindre aux dimensions définies. D'après le TAB. 33, l'indice de compaction utilisé pour la réalisation de cet empilement est pris égal à 4,1.

Pour affiner la corrélation, des échantillons d'ONTA, présentant des densités réelles, des courbes de distribution de la taille et des compacités différentes, sont rajoutés à l'étude initiale. L'ensemble des caractéristiques granulaires est résumé TAB. 34 et les courbes de distribution de la taille supplémentaires sont données en annexe 7.

TAB. 34 Caractéristiques granulaires des nouveaux échantillons d'ONTA.

ONTA	$\rho_r\,(g/cm^3)$	$\rho_a\,(g/cm^3)$	C
E4	1,910	0,888	0,465
E5	1,909	0,880	0,461
E6	1,906	0,939	0,493
D2	1,905	0,951	0,499
D3	1,906	0,955	0,501
D4	1,905	0,965	0,507

Le calcul de $C_{théo}$ est effectué en prenant comme variables, la distribution de la taille et la densité réelle des particules et la compacité expérimentale. Les autres paramètres d'entrées du logiciel sont invariants (l'indice de compaction est pris égal à 4,1 dans tous les cas). L'ensemble des résultats est donné TAB. 35. L'erreur entre C et $C_{théo}$ s'écrit :

$$Erreur = 100 \cdot \left(\frac{C_{théo} - C}{C} \right) \qquad \textbf{(89)}$$

TAB. 35 Comparaison entre la compacité expérimentale et théorique calculée par le modèle de DE LARRARD (avec une indice de compaction égal à 4,1).

Echantillon d'ONTA	C	$C_{théo}$	Erreur (%)
E1	0,430	0,478	12
E2	0,410	0,459	12
E3	0,389	0,429	10
DT1	0,513	0,573	12
D1	0,520	0,567	9
E4	0,465	0,503	8
E5	0,461	0,506	10
E6	0,493	0,545	11
D2	0,499	0,5345	7
D3	0,501	0,537	7

Avec une erreur moyenne de 10% entre la compacité expérimentale et théorique pour un indice de compaction égal à 4,1, l'application du modèle de DE LARRARD est acceptable pour les espèces granulaires énergétiques.

2.2.2) Compacité maximale sur mélange binaire

Une fois les données d'entrée établies pour chaque constituant (densité réelle, compacité et distribution de la taille), la compacité maximale ϕ_m sera considérée comme étant celui de la compacité virtuelle du mélange binaire. Cette compacité virtuelle est une valeur théorique correspondant à l'indice de compaction infini (Cf. TAB. 33).

Les compacités maximales des matériaux énergétiques solides sont calculées pour un mélange binaire composé d'une fraction massique d'ONTA de 0,78 et d'aluminium de 0,22 (équivalente à une fraction volumique, au sein du mélange solide, de 0,83 pour l'ONTA, et de 0,17 pour l'aluminium) calculée à partir des proportions massiques de la formulation XF13333 (Cf. TAB. 12) Les résultats sont donnés d'une part TAB. 36, pour les échantillons utilisés lors de la caractérisation du comportement rhéologique des formulations XF13333 et d'autre part, TAB. 37, pour les échantillons employés pour les mesures de temps d'écoulement.

TAB. 36 Compacités maximales prédites par le modèle d'empilement compressible.

Formulation	Echantillon		$\phi_{\max}$
	Aluminium	ONTA	
1	Al1	E1	0,676
2	Al1	E2	0,648
3	Al1	E3	0,607
4	Al1	DT1	0,799
5	Al1	D1	0,794

TAB. 37 Compacités maximales prédites par le modèle d'empilement compressible

Formulation	Echantillon		ϕ_{max}
	Aluminium	ONTA	
6	Al1	DT1	0,799
7	Al1	E3	0,607
8	Al3	E2	0,639
9	Al4	E2	0,653
10	Al2	E2	0,642
11	Al1	E2	0,648
12	Al4	DT1	0,805
13	Al1	D1	0,794
14	Pas espèces granulaires		--

2.2.3) Influence de la classe des grains sur la compacité maximale

Le modèle d'empilement compressible est construit avec l'hypothèse d'une classe dominante soit de gros grains, soit de grains fins. Les proportions massiques (ou volumiques) des matériaux énergétiques solides montrent que la classe dominante est celle des grains d'ONTA. La compacité virtuelle a donc été prédite suivant un mélange binaire constitué d'une classe dominante de gros grains d'ONTA et d'une classe minoritaire de grains fins d'aluminium. Cette approche se retrouve dans l'évolution des valeurs de compacité maximale calculées. Ainsi comme montre le TAB. 38, le changement de grains fin d'aluminium en interaction avec les grains d'ONTA dominants n'influe presque pas sur la valeur de compacité maximale qui reste constante autour de $0,646 \pm 0,006$.

TAB. 38 Evolution de la compacité maximale en fonction de la classe minoritaire constituée de grains fins d'aluminium.

Classe minoritaire d'aluminum	Classe dominante d'ONTA	ϕ_m
Al3	E2	0,639
Al4	E2	0,653
Al2	E2	0,642
Al1	E2	0,648

Par contre un changement de classe dominante entraîne une modification notable sur la compacité maximale du mélange binaire, avec des valeurs allant de 0,61 à 0,80.

TAB. 39 Evolution de la compacité maximale en fonction de la classe dominante constituée de gros grains d'ONTA.

Classe minoritaire d'aluminum	Classe dominante d'ONTA	ϕ_m
Al1	E1	0,676
Al1	E2	0,648
Al1	E3	0,607
Al1	DT1	0,799
Al1	D1	0,794

3) Influence de la compacité maximale sur la texture des pâtes

Le TAB. 40 montre l'évolution de la macrotexture des suspensions concentrées en fonction de la compacité maximale calculée par le modèle de DE LARRARD. Une corrélation qualitative est observée à l'échelle macroscopique ; plus la compacité maximale est élevée, moins la suspension est consistante.

TAB. 40 Textures des suspensions énergétiques corrélées à la compacité maximale.

Formulation	Texture	ϕ_m
7		0,607
13		0,794
12		0,805

4) Influence de la compacité maximale sur le temps d'écoulement

La relation de temps d'écoulement donnée par l'Eq.(77), est comparé aux résultats expérimentaux (Cf. Résultats expérimentaux TAB. 30) . La FIG. 89 montre que le modèle de temps d'écoulement est très réaliste.

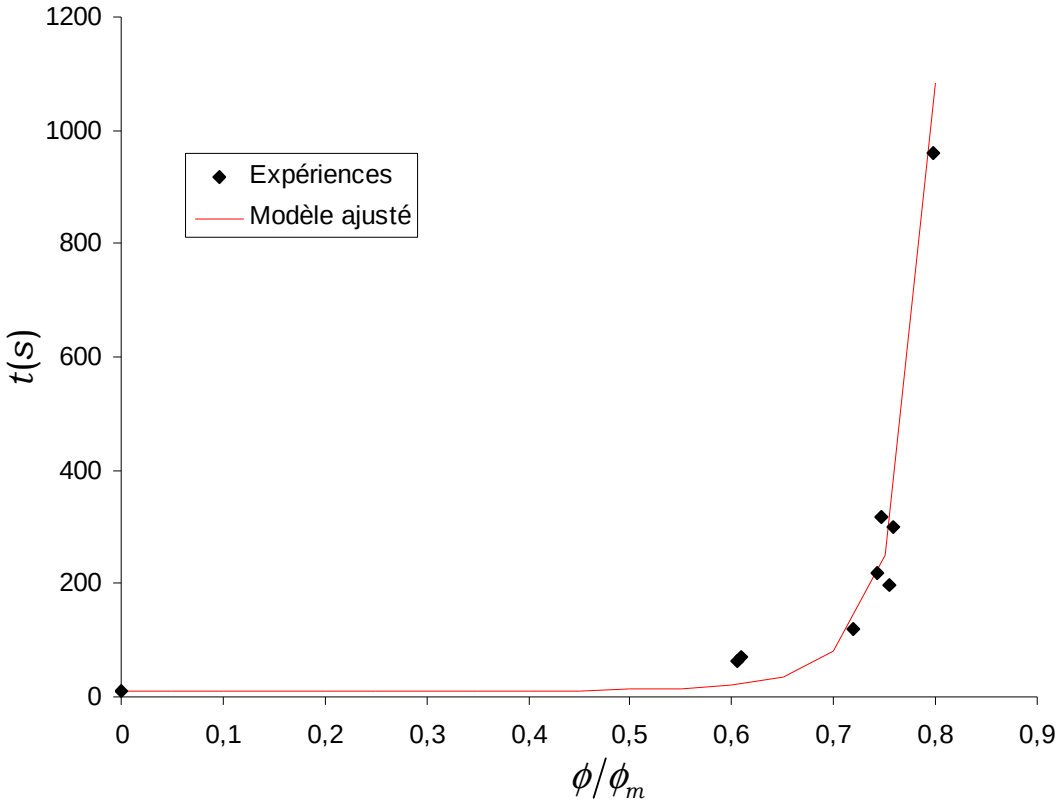


FIG. 89 Corrélation du modèle de temps d'écoulement avec les résultats expérimentaux.

5) Influence de la compacité maximale sur la loi de comportement rhéologique

Les lois de comportement rhéologiques des suspensions énergétiques suivent une loi de puissance qui est rappelée :

$$\tau = k\,\dot{\gamma}^{n} \qquad \textbf{(90)}$$

où k est la consistance (Pa.s^n) et n l'indice d'écoulement.

Ces deux paramètres sont corrélés au rapport ϕ/ϕ_m . La valeur de ϕ_m varie selon les valeurs données TAB. 36 et ϕ reste constant sur les cinq compositions étudiées.

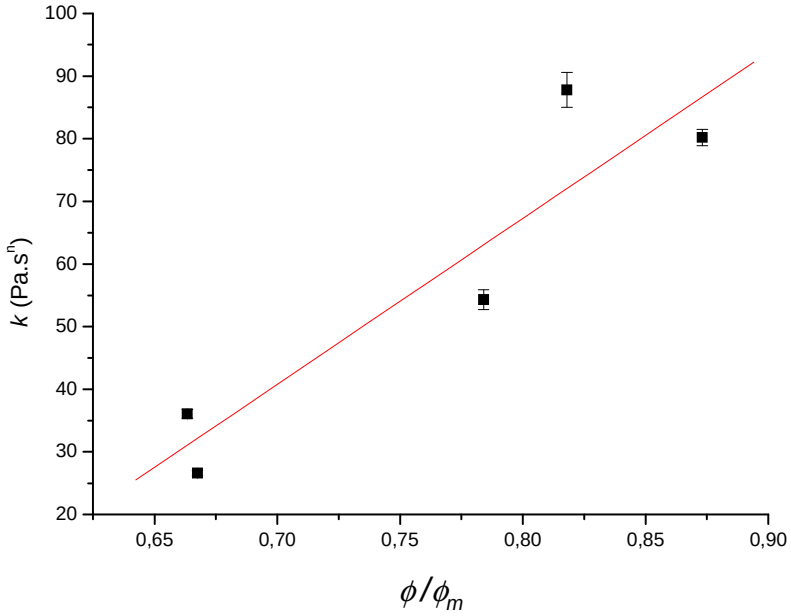


FIG. 90 influence de la compacité maximale sur la consistance k .

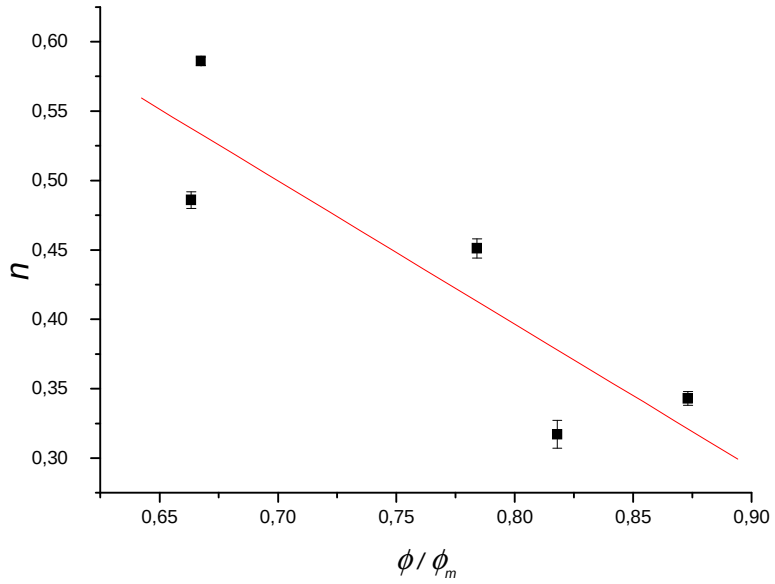


FIG. 91 Influence de la compacité maximale sur l'indice d'écoulement n .

Faute d'un nombre suffisant de points expérimentaux, la consistance et l'indice d'écoulement ne peuvent être représentés par une relation fonction de ϕ/ϕ_m . L'évolution de ces deux paramètres reste donc qualitative. Ainsi pour une fraction volumique solide constante, la consistance k diminue lorsque ϕ_m augmente et l'indice d'écoulement n croît quand ϕ_m augmente. De manière générale,

lorsque ϕ_m est élevé l'écoulement du fluide tend vers un comportement davantage newtonien où $k \to \eta$ et $n \to 1$. **La recherche d'un empilement granulaire optimal est donc primordiale pour favoriser l'écoulement des suspensions concentrées en matériaux énergétiques recyclables**.

Conclusion

En appliquant les concepts développés pour modéliser la viscosité d'une suspension concentrée, nous avons retenu une fonction représentative du désordre granulaire. La fonction, empruntée de la relation de QUEMADA, nous a permis de proposer un modèle de temps d'écoulement s'écrivant :

$$\begin{cases} t = t_0 \cdot \Psi\left(\dfrac{\phi}{\phi_m}\right) \\ avec\ \Psi\left(\dfrac{\phi}{\phi_m}\right) = \left(1 - \dfrac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \end{cases} \quad \textbf{(91)}$$

Ce modèle a été confronté aux temps de coulée expérimentaux obtenus en cuve de laboratoire sur des suspensions composées de microbilles de verre et de glycérol. Les écarts observés entre les valeurs théoriques et expérimentales nous ont poussés à prendre en compte la fraction volumique effective et à étudier son évolution en fonction de la température et de la fraction volumique critique (fraction volumique solide minimale nécessaire au piégeage du liquide interstitiel). Cette étude a montré d'une part, que la fraction volumique effective diminue de manière linéaire avec la température et d'autre part, que la fraction volumique critique augmente lorsque la température croit. La comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs théoriques obtenues en appliquant la relation de temps d'écoulement prenant en compte la fraction volumique effective montre finalement la nécessité de considérer qu'une partie du liquide interstitiel est piégé à l'intérieur des agglomérats.

La relation d'écoulement proposée a été ensuite appliquée aux suspensions industrielles XF13333. Le cahier des charges imposant une fraction massique constante, et donc une fraction volumique constante, nous avons raisonné sur l'évolution de la compacité maximale en fonction du choix des matériaux granulaires. Afin de calculer la compacité maximale des mélanges granulaires impliqués dans les formulations XF13333, nous avons appliqué le modèle de DE LARRARD, initialement

développé dans le domaine du génie civil et nous l'avons étendu à nos matériaux. Afin de vérifier la validité du modèle de DE LARRARD pour nos matériaux énergétiques, nous avons comparé les valeurs de compacités expérimentales et théoriques. Avec un écart de 10% entre ces valeurs, le modèle de DE LARRARD est acceptable et applicable pour nos matériaux. Cette validité étant observée, nous avons calculé la compacité maximale des mélanges binaires ONTA / aluminium puis nous avons déterminé les temps de coulée théoriques à partir de l'Eq.(91). Finalement les valeurs théoriques obtenues par cette démarche représentent correctement la réalité.

Afin de renforcer l'importance d'un empilement granulaire optimal pour favoriser l'écoulement des suspensions, les paramètres k et n de la loi de comportement rhéologique loi de puissance ont été étudiés en fonction de la compacité maximale (et pour une fraction volumique solide constante), **l'évolution de ces deux paramètres montre clairement que la recherche d'un empilement granulaire optimal est primordiale pour favoriser l'écoulement des suspensions énergétiques**.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a été menée dans le cadre de recherches sur les écoulements de pâtes énergétiques recyclables coulées dans des munitions en partenariat avec le groupe NEXTER. Nous nous sommes intéressés à la rhéologie des suspensions dilués et concentrées en vue d'appliquer les concepts théoriques des écoulements biphasiques aux pâtes énergétiques.

Au terme de ce mémoire, l'auteur espère que le lecteur aura perfectionné sa connaissance sur la rhéologie des suspensions concentrées en matériaux énergétiques.

La particularité essentielle des formulations XF13333, développées par NEXTER Munitions et mises en œuvre par le procédé de Coulée-Fondue, est **le caractère recyclable de ces suspensions énergétiques**. Cette faculté est liée aux propriétés thermiques réversibles du fluide interstitiel. Ainsi lors d'une phase de démilitarisation, la Matière Extrêmement Peu Sensible contenue dans le corps d'obus peut être refondue et vidée de son contenant. Il s'agit là d'un argument majeur dans une politique globale de développement durable.

Cette suspension concentrée est un milieu liquide-solide où le liquide constitue la phase continue et le système granulaire, la phase dispersée. Partant de cette définition, l'approche expérimentale pour appréhender l'écoulement gravitaire des suspensions XF13333, fut de décomposer l'étude en deux parties.

La première s'intéressa à la rhéologie du liquide interstitiel et mis en avant le terme clé de cette étude : la viscosité. Cette dernière est un coefficient de frottement intervenant dans le mouvement d'un fluide qui est, lui-même, décrit par l'équation NAVIER-STOKE. Nous avons évalué la variation au cours du temps de l'énergie cinétique de l'unité de volume d'un fluide en écoulement. Cela nous a conduit au cas particulier du fluide parfait où le coefficient de viscosité est négligeable. Dans ce cas, la relation de BERNOULLI constitue une des formes du bilan d'énergie où l'influence de la viscosité peut être cependant négligée.

La rhéologie des liquides a mis en avant les concepts théoriques et expérimentaux pour appréhender l'écoulement d'un fluide monophasique dans une configuration d'écoulement donnée (de type COUETTE, plan-cône, plan-plan ou capillaire). Quelle que soit cette dernière, une contrainte extérieure mécanique s'exerçant sur le liquide fait naître des forces de frottement. Ces dernières encore appelées forces visqueuses sont quantifiées par des lois de comportement sous forme de

rhéogrammes illustrant la variation de contrainte τ en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. Ainsi différents comportements de type newtonien ou non newtonien (comportement rhéofluidifiant, rhéoépaisissant ou fluide à seuil) caractérisent l'écoulement d'un liquide sous contrainte.

La seconde partie bibliographique fut l'établir un état de l'art dans les outils théoriques et expérimentaux actuellement développés dans le domaine des suspensions concentrées.

La dynamique d'une suspension dépend de la fraction volumique solide. Lorsque celle-ci est faible et que la viscosité est quantifiée par une loi linéaire fonction de la fraction volumique solide (EINSTEIN, GUYON et *al*.), la suspension est qualifiée de diluée. Lorsqu'elle augmente, l'influence du milieu granulaire est telle qu'il faut prendre en compte l'état d'organisation du squelette granulaire qui apparaît sous le terme de compacité maximale. Différents modèles sont actuellement développés pour prédire ce paramètre. Celui retenu dans cette étude est le modèle de DE LARRARD. La particularité de son modèle est qu'il ne prend pas en compte, au premier abord, la morphologie des grains mais raisonne sur la compacité de chaque classe de grain (qui varie avec la forme des grains). Pour représenter les phénomènes de blocage de la structure, il ajoute les effets de serrement et de paroi. Afin de relier la compacité réelle à la compacité virtuelle dont la valeur n'est pas accessible à l'expérience, il fait intervenir un indice de serrage, qui permet de tenir compte du procédé de mise en place de l'empilement.

Une valeur unique de viscosité ne suffit pas à caractériser le comportement rhéologique complet d'une suspension. Lorsque cette dernière est de plus en plus en concentrée, elle adopte des propriétés d'écoulement dépendante du temps et donc de l'histoire du matériau. Les comportements thixotropes ou rhéopexes, dont les relations se basent sur les modèles classiques (BINGHAM, HERSCHEL-BULKLEY, loi de puissance) en ajoutant un paramètre cinétique, apparaissent alors sous l'effet de l'évolution de la structure interne. Des expériences de structuration – déstructuration permettent de caractériser la coagulation ou la décoagulation des particules.

La complexité des formulations concentrées impose des outils de caractérisation développés en fonction des propriétés d'usage du fluide. Si les rhéomètres classiques sont efficaces sur des matériaux rhéologiquement stables, ils ne permettent pas la réalisation optimale du macromélange d'un fluide complexe et mènent à des résultats non représentatifs de la texture originale du matériau. Les rhéomètres « à façon » sont donc nécessaires pour garantir l'homogénéité et la stabilité d'une suspension sous cisaillement. Ces techniques aboutissent à des mesures couple-vitesse de rotation. Pour extraire les données rhéologiques représentées par la vitesse et la contrainte de cisaillement, l'analogie de Couette semble être une méthode quantitative intéressante.

Les outils théoriques et expérimentaux développés dans la partie bibliographique ont permis d'appréhender quantitativement la partie expérimentale. Ainsi, nous avons caractérisé différents échantillons constitutifs de la formulation XF13333 avec des caractéristiques granulaires différentes permettant de jouer sur la compacité maximale. Souhaitant investiguer l'étude rhéologique au cas d'un écoulement gravitaire d'une suspension modèle, des microbilles de verre ont aussi reçu une caractérisation granulaire. L'ensemble des caractéristiques granulaires ainsi déterminé a permis d'une part de réaliser les formulations souhaitées et d'autre part d'utiliser les résultats obtenus dans la partie modélisation.

Les expériences et les modélisations évoquées aboutissent aux conclusions suivantes :

- l'étude rhéologique sur l'influence d'échelle des grains l'aluminium a mis en évidence les différences de comportement à l'écoulement selon qu'il soit micrométrique ou nanométrique. Alors que l'aluminium micrométrique ne présente pas de contrainte seuil pour des fractions volumiques inférieures à 0,20, l'aluminium nanométrique prend les caractéristiques d'un fluide à contrainte critique pour des pourcentages volumiques plus faible (dès 10%). L'utilisation de ces nanomatériaux dans le procédé de coulée fondue apportera donc des problèmes d'écoulement si les proportions volumiques des constituants ne sont pas modifiées. "**Mettre moins pour faire plus" serait donc la philosophie à adopter pour bénéficier des propriétés prometteuses des nanomatériaux**. Cette étude expérimentale a aussi mis en avant la notion de fraction volumique effective où une partie du liquide interstitiel est piégé à l'intérieur d'amas de particules,
- La fraction volumique effective varie de manière linéaire en fonction de la température. Cette observation s'est faîte sur l'étude des temps de coulée de suspensions composées de microbille de verre et de glycérol. Autre observation : la fraction volumique effective ne peut s'appliquer qu'à partir d'une quantité seuil de solide nécessaire au piégeage du liquide.
- **le comportement rhéologique des suspensions concentrées en matériaux énergétiques recyclables ne peut se faire avec les outils rhéométriques classiques**. Nous avons donc caractérisé le comportement rhéologique des formulations XF13333 à l'aide d'un mobile d'agitation, RhéoXF, que nous avons développé. L'analogie de COUETTE a permis de remonter aux grandeurs rhéologiques à partir des mesures du couple généré en fonction de la vitesse de rotation du mobile. Les formulations XF13333 adoptent un comportement rhéologique non newtonien représenté par une loi de puissance où les paramètres K et n varient selon la compacité maximale atteinte par le mélange granulaire et calculée par le modèle de DE LARRARD.

- Une autre campagne de mesure a été réalisée sur les formulations XF13333, mais cette fois-ci, dans une configuration d'écoulement proche de celle utilisée en production. Nous avons mesuré les temps d'écoulement (ou de remplissage) d'un volume donné de suspension énergétique et nous les avons comparés aux valeurs calculées par la relation de temps d'écoulement proposée. Il est ressorti que les valeurs théoriques représentent correctement la réalité.

Finalement, tous les résultats traités montrent clairement que la recherche d'un empilement granulaire optimal est primordiale pour favoriser l'écoulement des suspensions énergétiques.

PERSPECTIVES

Bien que les points expérimentaux ont permis d'établir une cohérence du modèle de temps d'écoulement proposé avec la réalité, il est nécessaire de formuler une plus large gamme de formulations énergétiques pour étendre le domaine des valeurs de compacité maximale et ainsi d'améliorer le modèle établi.

Une question très importante concerne la stabilité des formulations au sens où dans certains cas, des phénomènes de sédimentation et de séparation de phase apparaissent. Ces phénomènes de démixtion peuvent être mis en évidence à l'aide d'un rhéomètre. En effet, la perte d'homogénéité de la suspension est marquée d'une diminution de la contrainte de cisaillement mesurée à cisaillement constant.

Autre point ; la rhéométrie systémique dont le principe est d'adapter un couplemètre à l'arbre d'agitation ou d'intégrer un rhéomètre directement dans une cuve de coulée apporterait des informations quantitatives en vue d'optimiser les opérations unitaires de mélanges. Par cet outil, l'influence des phases d'incorporation des produits sur le couple généré permettrait d'appréhender par exemple, la puissance consommée (dans un souci environnemental) ou bien le temps de mélange (dans un souci de réduction des temps de production).

Enfin dans une vision scientifique plus fondamentale, la notion d'ordre ou de désordre granulaire annonce la possibilité de généraliser les modèles de viscosité en suivant une logique thermodynamique statistique. Des simulations par automate cellulaire, où le mouvement des particules (représentées par des pixels) est gouverné par des conditions de déplacement, apportent une représentation imagée de la dispersion des particules proche de la réalité. L'état de dispersion peut donc se quantifier par une perte ou un gain d'information en suivant l'évolution de l'entropie de SHANNON. La difficulté de cette approche reste évidemment de relier la théorie de l'information à la mécanique des fluides sans choquer les esprits.

BIBLIOGRAPHIE

[1] E. GIRAUD, G. CHOUNET, J.M. TAUZIA, Apports de la rhéologie et la simulation numérique à la mise au point des procédés de fabrication, *Revue Scientifique et Technique de la Défense*, 3, 107-117, (**1997**).

[2] L. BRUNET, B. BLAISE, Experimental and theoretical research and modelling into the sensitivity of energetic materials, PhD Thesis, Université d'Orléans, (**1994**).

[3] OSAWA et KISSINGER d'après B. MORTAIGNE, Vieillissement des composites – Mécanismes et méthodologie d'étude, *Techniques de l'ingénieur*, AM5320, (**2005**).

[4] Y.Y. MAKSIMOV, In Teoriya vzryvchatykh veshchestv [Theory of Explosives], Ed. K.K. Andreeva, Vysshaya Shkola, Moscow, 73, (in Russian), (**1967**).

[5] U. TEIPEL, Energetic Materials, Particle Processing and Characterization, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (**2005**).

[6] Sensibilité au choc : Epreuve au mouton de choc BAM, Groupe d'Etudes des Modes Opératoires, CSE 3.41/I1, GEMO FMD-010-A-1, (**1992**).

[7] M.J. KAMLET, The relationship of impact sensitivity with structure of organic high explosive. I. Polynitroaoliphatic Explosives, Proceedings 6th Symposium (International) on Detonation, San Diego, ONR Report ACR 221, 312-322, August **1976**.

[8] B. M. RICE, J. J. HARE, A quantum mechanical investigation of the relation between impact sensitivity and the charge distribution in energetic molecules, *Journal of Physical Chemistry*, 106, 1770, (**2002**).

[9] W.S. WILSON, D.E. BLISS, S.L. CRISTIAN, D.J. , Explosive properties of polynitroaromatics, Naval Weapons Center, NWC-TP-7043, Shared bibliographic Inputn Final Rept; NP.34; (**1990**)

[10] J.C. LAFOREST, J. LELEU, Réaction chimique dangereuse, Essai de prevision des risques, INRS, Cahiers de notes documentaires N°105, 4^{e} trimestre, (**1981**).

[11] J. KÖHLER, R. MEYER, Explosives, VCH, Weinheim, (**1993**)

[12] Z.Y. LIN, T.L. HO, W.S. LO, W.K. YAO, Y.H. CHIN, C.H. LIU, Y.J. LIN, U.S. Patent Application Publication 0110641A1, May 17, (**2007**).

[13] V. F. ZHILIN, V. L. ZBARSKY, Production Methods and Properties of Explosives. 2. Nitrotriazol-5-one, Chimicheskaya technologiya, (in Russian), 5, 6, (**2001**).

[14] H. S. KIM, E. M. GOH, AND B. S. PARK, U.S. Patent 6583293, Agency for Defense Development of Korean Republic., (**2003**).

[15] K-Y. LEE et al., U.S. Patent 4733610, United States Department of Energy, Washington D.C., (**1988**).

[16] K-J. KIM, Spherulitic crystallization of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one in water + N-methyl-2-pyrrolidone, *Journal of Crystal Growth*, 208, 569-578, (**2000**).

[17] K.J. Kim, M.J. Kim, J.M. Lee, S.H. Kim, H.S. Kim, B.S. Park, *Fluid Phase Equilibria*, 146, 261, (**1998**).

[18] K.J. Kim, M.J. Kim, J.M. Lee, S.H. Kim, H.S. Kim, B.S.Park, *J. Chem. Eng. Data*, 43 (1), 65, (**1998**).

[19] Inscription, Classement et Emballage, Proposition de révision des épreuves de la série 7 de l'ONU, Communication de l'Expert du Royaume-Uni, NATIONS UNIES, ST/SG/AC.10/C.3/2007/30, 16 avril, (**2007**).

[20] B.M. KOSOWSKI, R.C. TAYLOR, Method and composition for melt cast explosives, propellants and pyrotechnics, US Patent 5431756, Mach I® Inc. july 11, (**1995**).

[21] H. SCHUBERT, History of and experiences with insensitive explosives, Symposium Insensitive Energetic Materials, Frauhofer ICT, Pfinztal, Germany, (**2007**).

[22] P. LAMY, Etude physico-chimique d'un composé pyrotechnique : mise en œuvre, modélisation et sécurisation, Thèse, Université d'Orléans, 2004

[23] W.J. TOBIN, Fundamentals of Injection Molding, 2nd edn, WJT Associates, Louisville, CO, (**2000**).

[24] D.V. ROSATO, G.R. ROSATO, Injection Molding Handbook, 3rd edn, Kluwer, Boston, (**2001**).

[25] J.P. GUILLEMIN, A. WECKERLE, L. BRUNET, O. BONNEFOY, G. THOMAS, Application d'un modèle de viscosité à la coulée d'explosifs : modélisation du temps de coulée, *Rhéologie*, 10, 40-48, (**2006**).

[26] P. COUSSOT, C. ANCEY, Rhéophysique des pâtes et des suspensions, EDP Sciences, Les Ulis, (**1999**).

[27] Th. F. TRADROS, Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticles interactions, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 68, 97-200, (**1996**).

[28] R. VIE, N. AZEMA, J.C. QUANTIN, E. TOURAUD, M. FOULETIER, Study of suspension settling: A approach to determine suspension classification and particles interactions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 298, 192-200, (**2007**).

[29] J.M. ROCHON, Etude de l'influence des divers paramètres physiques sur la coulabilité des mélanges explosifs, Note Technique N°3/ELC/EX 11, EFAB, GIAT, (**1981**).

[30] J.P. GUILLEMIN, P. LAMY, Micro-nano : des comportements différents, des procédés à adapter, 8ème CIMATS (Colloque Industriel sur les Matériaux et Traitement de Surface (Nano matériaux, nano composites, nano structures : un point sur la réalité industrielle), Belfort-Montbéliard, France, décembre, (**2005**).

[31] B. WOLF, W.J. FRITH, S. SINGLETON, M. TASSIERI, I.T. NORTON, Shear behaviour of biopolymer suspensions with spheroidal and cylindrical particles, *Rheol. Acta*, 40, 238-247, (**2001**).

[32] I. MARTI, O. HÖFLER, P. FISCHER, E.J. WINDHAB, Rheology of concentrated suspensions containing mixtures of spheres and fibres*, Rheol. Acta*, 44, 502-512, (**2005**).

[33] H. LOMBOIS, D. LOOTENS, J.L. HALARY, P. HEBRAUD, P. COLOMBET, E. LECOLIER, H. VAN DAMME, Sur le rôle ambigu de la lubrification dans la rhéologie des pâtes granulaires, *Rhéologie*, 7, 11-21, (**2005**).

[34] R.K. McGEARY, Mechanical packing of spherical particles, *J. Am. Ceram*. Soc, 44, 513, (**1961**).

[35] M. BORKOVEC, W. DE PARIS, R. PEIKERT, The fractal dimension of the Apollonian sphere packing, *Fractals*, 2, 521-526, (**1994**).

[36] K. CHOUICHA, La dimension fractale et l'étendue granulaire comme paramètres d'identification des mélanges granulaires, *Materials and Structures*, 39, 665-681, (**2005**).

[37] P. ADAMIEC, M. NEMOZ-GAILLARD, M. VINCHES, J.C. BENEZET, Etude expérimentale de la compacité de mélanges ternaires de grains secs : Assemblages granulaires modèles et réels, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Réf. 4526, 75-84, (**2005**).

[38] O.M. WILLIAMSON, The reversible and irreversible thickening of stirred partially fused mixtures of RDX and TNT, *Journal of Applied Chemistry*, 9, 2, 120-126, (**1959**).

[39] R.W. HUNTER, B.M. KOSOWKI, A new binder ingredient for pyrotechnics and explosives, 23th International Pyrotechnics Seminars, Tsukuban Japan, (**1997**).

[40] M.A. PARRY, H.H. BILLON, A note on the coefficient of pure molten 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), *Rheol. Acta*, 27, 6, 661-663, (**1988**).

[41] M.A. PARRY, H.H. BILLON, Flow behaviour of molten 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) between concentric cylinders, *Rheol. Acta*, 29, 5, 462-468, (**1990**).

[42] M.D. CLIFF, M.W. SMITH, Assessment of a Melt-Castable NTO/TNT Formulation, DSTO-TR-0998, Aeronautical and Maritime Research Laboratory (AMRL)-DSTO, july, (**2000**).

[43] H. DESPLANCHES, J.L. CHEVALIER, Mélange des milieux pâteux de rhéologie complexe. Théorie, *Techniques de l'Ingénieur*, J3860, (**1999**).

[44] S. MASIUK, R. RAKOCZY, Power consumption, mixing time, heat and mass transfert measurements for liquid vessels that are mixed using reciprocating multiplate agitators, *Chemical Engineering and Processing*, 46, 89-98, (**2007**).

[45] L. CHOPLIN, Génie des procédés et des produits assisté par rhéologie, 40ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Nice, 26-28 octobre, (**2005**).

[46] A. IRANSHAHI, C. DEVALS, M. HENICHE, L. FRADETTE, P.A. TANGUY, K. TAKENAKA, Hydrodynamics characterization of the Maxblend impeller, *Chemical Engineering Science*, 62, 3641-3653, (**2007**).

[47] J. AUBIN, C. XUEREB, Design of multiple impeller stirred tanks for the mixing of highly viscous fluids using CFD, *Chemical Engineering Science*, 61, 2913-2920, (**2006**).

[48] J.M. FITREMANN, Ecoulements diphasiques, lois générales, *Techniques de l'ingénieur*, A 720, (**1982**).

[49] E. GUYON, J.P. HULIN, L. PETIT, Hydrodynamique physique, EDP Sciences, (**2001**).

[50] B. PASCAL, Traités de l'équilibre des liquides et de la pesanteur de la masse d'air, Paris, (**1663**).

[51] D. BERNOULLI, Hydromynamica, Dulsecker, Strasbourg, (**1738**).

[52] L. EULER, Mémoires de l'Académie des Sciences, Berlin, (**1775**).

[53] C.L.M NAVIER, *J. Bull. Soc. Philomath.*, 75, (**1823**).

[54] G.G STOKES, *Trans. Camb. Phil. Soc.*, 8, 287, (**1845**).

[55] N. BAR, S. K. DAS, History of Rheology, *Indian Chemical Eng.*, Section B, 48, 3, (**2006**).

[56] J.B. HANNAY, *Proc. Roy. Soc.* (London), 28, 279, (**1879**).

[57] E.C. BINGHAM, Fluidity and Plasticity, McGraw-Hill Book Co., New-York, (**1922**).

[58] J.M. PIAU, M. PIAU, Le prix Maurice COUETTE du GFR, *Rhéologie*, 8, 1-4, (**2005**).

[59] P. COUSSOT, J.L. GROSSIORD, Comprendre la Rhéologie, De la circulation du sang à la prise du béton, EDP Sciences, (**2001**).

[60] B. LE NEINDRE, Méthodes d'estimation pour les fluides, *Techniques de l'ingénieur*, K479, (**2005**).

[61] M.L.F. NASCIMENTO, C. APARICIO, Data classification with the Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse viscosity equation using correspondence analysis, *Physica B*, 398, 71-77, (**2007**).

[62] PH. MARCHAL, L. CHOPLIN, Rhéologie des milieux granulaires denses vibrés et analogies moléculaires, 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie, Cherbourg (France), 18-20 Octobre, (**2006**).

[63] M. ROUSTAN, J.C. PHARAMOND, A. LINE, Agitation. Mélange – Concepts théoriques de base, *Techniques de l'ingénieur*, J3800, (**1999**).

[64] R.D. UPADHYAY, D.D. KALE, Rheological and optical properties of polypropylène filled with synthetic silicates and calcium carbonate, *Journal of Polymer Research*, 8, 3, 175-181, (**2001**).

[65] A. PAPO, Rheological models for cement paste, *Materials and Structures*, 21, 1, 41-46, (**1988**).

[66] B. BABATOPE, Rheology of cocoa-pod husk aqueous system. Part I : steady state flow behavior, *Rheol. Acta*, 45, 72-76, (**2005**).

[67] J.E. WALLEVIK, Relationship between the Bingham parameters and slump, *Cement and Concrete Research*, 36, 1214-1221, (**2006**).

[68] C.F. FERRARIS, Measurement of the rheological properties of high performance concrete : state of art report, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 104, 461, (**1999**).

[69] Z. DING, Z. YIN, L. LIU, Q. CHEN, Effect of grinding parameters on the rheology of pyite-heptane slurry in a laboratory stirred media mill, *Minerals Engineering*, 20, 701-709, (**2007**).

[70] N. EL KISSI, S. NIGEN, F. PIGNON, Glissement et rhéométrie, *Rhéologie*, 10, 13-39, (**2006**).

[71] K. WALTERS, Rheometry, Chapman and Hall, London, (**1975**)

[72] C.W. MACOSKO, Rheology, Principles, Measurements and Applications, Wiley-VCH, New York, (**1994**).

[73] S. JARNY, P. COUSSOT, Caractérisation des écoulements de pâte dans une géométrie Couette, *Rhéologie*, 2, 52-63, (**2002**).

[74] G. COUARRAZE, J.L. GROSSIORD, Initiation à la rhéologie, 3ème édition, Edition TEC & DOC, (**2000**).

[75] J.M. PIAU, J.F. AGASSANT, Rheology for melt processing, Elsevier, Amsterdam, (**1996**).

[76] R. VIE, N. AZEMA, J.C. QUANTIN, E. TOURAUD, M. FOULETIER, Study of suspension settling : A approach to determine suspension classification and particle interactions, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 298, 192-200, (**2007**).

[77] P. COUSSOT, Rhéométrie des pâtes et des milieux granulaires, 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie, Cherbourg, (**2006**).

[78] R. SILVA JACINTO, Rhéologie des vases : de l'expérience à la connaissance, 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie, Cherbourg, (**2006**).

[79] J.C. BAUDEZ, Vieillissement physique des boues résiduaires sous cisaillement et influence de la concentration, 41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie, Cherbourg, (**2006**).

[80] E. OHENE AFOAKWA, A. PATERSONA, M. FOWLER, Factors influencing rheological and structural qualities in Chocolate – A review, *Trends in Food Science and Technology*, 1-9, (**2007**).

[81] C. TIU, T. FANG, H. ZHANG, T.T. HSIEH, Rheological behavior of cocoa dipersions with cocoa butter replacers, *Journal of Texture Studies*, 28, 11-26, (**1997**).

[82] A. POULIN, J.F. TRANCHANT, Caractérisation de la texture des rouges à lèvres par une approche rhéologique, 32ème Colloque Annuel, du Groupe Français de Rhéologie, Nantes, (**1997**).

[83] N DARTNELL N., J.F. TRANCHANT, A. GAYOT, M. TRAINEL, Rhéologie et analyse sensorielle en formulation cosmétique, *Nouvelles Dermatologiques*, 10, 639-641, (**1991**).

[84] R.J. FLATT, N. MARTYS, L. BERGSTRÖM, The rheology of cementitious materials, *Ciments, Bétons, Plâtres et Chaux*, 867, 48-55, (**2004**).

[85] E. ARMELIN, M. MARTI, E. RUDE, J. LABANDA, J. LLORENS, C. ALEMAN, A simple model to describe the thixotropic behavior of paints, *Progress in Organic Coatings*, 57, 229-235, (**2006**).

[86] A. EINSTEIN, Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Annalen der Physik*, 19, 289-306 (**1906**).

[87] P.C. JOHNSON, R. JACKSON, Frictional-collisional constitutive relations for granular materials with application to plane shearing, *J. Fluid Mech.*, 176, 67-97, (**1987**).

[88] H. EILERS, *Kolloid. Z.*, 97, 313, (**1941**).

[89] H. DE BRUIJN, *Rec. Trav. Chim.*,61, 863, (**1942**).

[90] M. MOONEY, The viscosity of concentrated suspensions of spherical particles. *J. Colloid Interface Sci*, 6, 162 (**1951**).

[91] H.C. BRINKMAN, *J.Chem. Phys.*, 20, 571 (**1952**).

[92] I.M. KRIEGER, T.J. DOUGHERTY, A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Trans. Soc. Rheol.*, 3, 137-152 (**1959**).

[93] D.G. THOMAS, Transport characteristics of suspensions. *J. Colloid Sci*, 20, 267-277 (**1965**).

[94] N.A FRANKEL, A. ACRIVOS, On the viscosity of a concentrated suspension of solid particles, *Chem. Eng. Sc.*, 22, 847-853 (**1967**).

[95] J.S. CHONG, E.B. CHRISTIANSEN, A.D. BAER, Rheology of concentrated suspension. *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 2007-2021 (**1971**).

[96] D. QUEMADA., Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle. *Rheol. Act.*, 16, 82-94 (**1977**).

[97] K. KODA, H. FURUSE, Extension of Einstein's viscosity equation to that for concentrated dispersions of solutes and particles, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 102, 6, 524-528, (**2006**).

[98] F. DE LARRARD, Structures granulaires et formulation des bétons, Ouvrage d'art OA 34, Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées, (**2000**).

[99] JP. GUILLEMIN, L. BRUNET, O. BONNEFOY, G. THOMAS, A flow time model for melt cast insensitive explosive process, *Propellants, Energetics, Pyrotechnics*, 32, 3, 261-266, (**2007**).

[100] R. AL-RAOUSH, M. ALSALEH, Simulation of random packing of polydisperse particles, *Powder Technology*, 176, 47-55, (**2007**).

[101] X. JIA, M. GAN, R.A. WILLIAMS, D. RHODES, Validation of digital packing algorithm in predicting powder packing densities, *Powder Technology*, 174, 10-13, (**2007**).

[102] K. BAGI, An algorithm to generate random dense arrangements for discrete element simulations of granular assemblies, *Granular Matter*, 7, 31-43, (**2005**).

[103] L. LIU, Y. YUAN, Dynamic simulation of powder compact by random packing of monosized and polydisperse particles, *Journal of Materials Science Letters*, 19, 841-843, (**2000**).

[104] X. JIA, R.A. WILLIAMS, A packing algorithm for particles of arbitrary shapes, *Powder Technology*, 120, 175-186, (**2001**).

[105] F. DE LARRARD, T. SEDRAN, Mixture-proportioning of high concrete, *Cement and Concrete Research*, 32, 1699-1704, (**2002**).

[106] F. DE LARRARD, C.F. FERRARIS, Rhéologie du béton frais remanié, I – Plan expérimental et dépouillement des résultats, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 213, Réf. 4176, 73-89, (**1998**).

[107] R. SILVA JACINTO, rhéologie des vases : de l'expérience à la connaissance, 41ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Cherbourg, (**2006**).

[108] E. SCHALEK, A. SZEGVARI, *Kolloid Z*, 32, 318, (**1923**).

[109] T. PETERFI, *Arch. Entwicklungsmech. Organ.* 112, 680, (**1927**).

[110] H. A. BARNES, Thixotropy – a review, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 70, 1-33, (**1997**).

[111] P. COUSSOT, Rheometry of Pastes, Suspensions, and Granular Materials, John Wiley & sons, New Jersey, (**2005**).

[112] N. ROUSSEL, A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications, *Cement and Concrete Research*, 36, 1797-1806, (**2006**).

[113] J.E. WALLEVIK, Thixotropic investigation on cement paste: Experimental and numerical approach, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 132, 86-99, (**2005**).

[114] K. LAU, E. DICKINSON, Structural and rheological properties of aerated high sugar systems containing egg albumen, *Journal of Food Science*, 69, 5, E232-E239, (**2004**).

[115] B. KLEIN, D.J. HALLBOM, Modifying the rheology of nickel laterite suspension, *Minerals Engineering*, 15, 745-749, (**2002**).

[116] A.Y. MALKIN, I. MASALOVA, P. SLATTER, K. WILSON, Effect of droplet size on the rheological properties of highly-concentrated w/o emulsion, *Rheol Acta*, 43, 584-591, (**2004**).

[117] A. MUJUMDAR, A.N. BERIS, A.B. METZNER, Transient phenomena in thixotropic systems, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 102, 157-178, (**2002**).

[118] QUEMADA, Vieillissement, rajeunissement et thixtropie dans les fluides complexes – Evolution de la viscosité au repos et sous cisaillements constants, *Rhéologie*, 6, 1-16, (**2004**).

[119] I. HENAUT, M.H. LE, J.F. NAUROY, Modèle de thixotrope appliqué à une suspension naturelle d'argiles, 41ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Cherbourg, (**2006**).

[120] N. ROUSSEL, R. LE ROY, P. COUSSOT, Thixotropy modelling at local and macroscopic scales, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 117, 85-95, (**2004**).

[121] C.F. FERRARIS, L.E. BROWER, Comparison of concrete rheometers: International tests at MB, National Institute of Standards and Technology,NISTIR 7154, Cleveland OH, USA, (**2003**).

[122] G.H. TARTERSALL, Workability and quality-control of concrete, E & FN SPON, London, (**1991**).

[123] O. WALLEWIK, *Den ferske betongens reologi og anvendelse pa betong me dog uten tilsetning av solikastov*, PhD Thesis, University of Trondheim NTH, (**1990**).

[124] L.P. MARTINEZ-PADILLA, C. RIVERA-VARGAS, Flow behaviors of Mexican sauces using a vane-in-a large cup rheometer, *Journal of Food Engineering*, 72, 189-196, (**2006**).

[125] J.L. DOUBLIER, S. DURAND, A rheological characterization of semi-solid dairy systems, *Food Chemistry*, doi:10.1016/j.foodchem.2007.05.080, (**2007**).

[126] J.F. TRANCHANT, A. POULIN, F. MARCHAL, L. CHOPLIN, How to measure the rheological behaviour and the take up by means of mascara brush in the container, XXIth IFSCC International Congress, Berlin, (**2000**).

[127] P.J. CULLEN, C.P. O'DONNELL, M. HOUSKA, Rotational rheometry using complex geometries – A review, *Journal of Texture Studies*, 34, 1-20, (**2003**).

[128] M. BOUSMINA, A. AÏT-KADI, J.B. FAISANT, Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data: Theorical and experimental results, *J. Rheol.*, 43, 415-433, (**1999**).

[129] A. AÏT-KADI, P. MARCHAL, L. CHOPLIN, A.S. CHRISSEMANT, M. BOUSMINA, Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette Analogy, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80, 1166-1174, (**2002**).

[130] A.B. METZNER, R.E. OTTO, Agitation of non-Newtonian fluids, *AICh J.*, 1, 3-10, (**1957**).

[131] MITSUISHI, N. HIRAI, *J. Chem. Eng. Japan*, 2, 217, (**1969**).

[132] M.D. GLUZ, L.S.J PAVLUSHENKO, *Appl. Chem.*, U.S.S.R., 39, 2323, (**1966**).

[133] S. NAGATA, Mixing-Principles and application, Kodansha Ltd. Tokyo & John Wiley, New York, (**1975**).

[134] F. RIEGER, V. NOVAK, *Chem, Eng, Sci*, 29, 2229, (**1974**).

[135] M. SHEKHAR, S. JAYANTI, Mixing of pseudoplastic fluids using helical ribbon impellers, *AIChE J,* 49, 11, 2768-2772, (**2003**).

[136] M. DARBOURET, Etude rhéologique d'une suspension d'hydrates en tant que fluide frigoporteur diphasique, Résultats expérimentaux et modélisation, PhD Thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (**2005**).

[137] T. ALLEN, N. ROUX, Etudes de structure, Granulométrie, *Techniques de l'Ingénieur*, P1040_10_1988, (**1988**).

[138] D. BERNACHE-ASSOLLANT, J.P. BONNET, Frittage : aspects physico-chimiques – Partie 1 : frittage en phase solide, *Techniques de l'Ingénieur*, AF6620, (**2005**).

[139] D. QUEMADA, C. BERLI, Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modelling, *Advances in Colloid and Interface Science*, 98, 51-85, (**2002**).

[140] F. DE LARRARD, Structure granulaires et formulation des bétons, Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Ouvrage d'art OA 34, (**2003**).

[141] T. SEDRAN, F. DE LARRARD, Manuel d'utilisation de RENE-LCPC, version 6.1d, logiciel d'optimisation granulaire, Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées, (**2000**).

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS DES TRAVAUX.

Revues

J.P. GUILLEMIN, L. BRUNET, O. BONNEFOY, G. THOMAS, Development of a new mixing rheometer for studying rheological behaviour of concentrated energetic suspensions, J. Non-Newtonian Fluid Mech, doi: 10.1016/j.jnnfm.2007.12.007, (**2008**).

J.P. GUILLEMIN, L. BRUNET, O. BONNEFOY, G. THOMAS, A Flow Time Model for Melt-Cast Insensitive Explosive Process, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* Volume 32, Issue 3, 261-266, (**2007**).

J.P. GUILLEMIN, A. WECKERLE, L. BRUNET, O. BONNEFOY, G. THOMAS, Application d'un modèle de viscosité à la coulée d'explosifs : Modélisation du temps de coulée, *Rhéologie*, 10, 40-48, (**2006**).

Proceedings et communications orales

J.P. GUILLEMIN, L. BRUNET, O. BONNEFOY, G. THOMAS, A Flow Time Model for Melt-Cast Insensitive Explosive Process, *Eupyro2007, 34th International Pyrotechnics Seminar*, Beaune, 8 au 11 octobre **2007**.

P. LAMY, J.P. GUILLEMIN, Mechanical behaviour of nanomaterials for energetic compounds, *Eupyro2007, 34th International Pyrotechnics Seminar*, Beaune, 8 au 11 octobre **2007**.

J.P. GUILLEMIN, L. BRUNET, O. BONNEFOY, G. THOMAS, A Flow Time Model for Melt-Cast Insensitive Explosive Process, *SFGP 2007, 11ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, Saint-Etienne, 9 au 11 octobre **2007**.

J.P. GUILLEMIN, L. BRUNET, O. BONNEFOY, G. THOMAS, Application d'un modèle de viscosité à la coulée d'explosifs : Modélisation du temps de coulée, *CFM 2007, 18ème Congrès Français de Mécanique*, Grenoble, 27 au 31 août **2007.**

J.P. GUILLEMIN, L. BRUNET, O. BONNEFOY, G. THOMAS, Modélisation du temps de coulée d'une formulation d'explosif, *STP 2007, Sciences et Technologies des Poudres, Ecole des Mines d'Albi*, 23 au 25 mai **2007.**

J.P. GUILLEMIN, P. LAMY, O. BONNEFOY, G. THOMAS, Micro-Nano : des comportements différents, des procédés à adapter, *8ème CIMATS (Colloque Industriel sur les Matériaux et Traitement de Surface (Nano matériaux, nano composites, nano structures : un point sur la réalité industrielle)*, Belfort-Montbéliard, 7 et 8 décembre **2005**.

Posters

J.P. GUILLEMIN., Y. MENARD, L. BRUNET ,O. BONNEFOY, THOMAS G., Development of a mixing rheomoeter for studying rheological behaviour of XF13333, *AERC 2007, 4th Annual European Rheology. Conference*, Naples, 12 au 14 avril **2007.**

J.P. GUILLEMIN, A. WECKERLE, L. BRUNET, O. BONNEFOY, G. THOMAS, Application d'un modèle de viscosité à la coulée d'explosifs : Modélisation du temps de coulée, *41ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie*, Cherbourg 18 au 20 octobre **2006.**

ANNEXES

Annexe 1 : Nom chimique des molécules énergétiques

Acronyme des substances	Nom chimique
NGI	Nitroglycérine
EGDN	Nitroglycol
Sorguyl	1,3,4,4-Tétranitroglycolurile
PETN	Pentaérythritol tétranitrate
Tétryl	2,4,6-Trinitrophénylméthylnitramine
CL 20	2,4,6,8,10,12-(hexanitro-hexaaza)-tétracyclododécane
HNS	Hexanitrostilbène
TetNa	2,3,4,6-Tétranitroaniline
TNPy	Trinitropyridine
Acide picrique	2,4,6-Trinitrophénol
Acide styphnique	Trinitrorésorcinol
HMX	Cyclotétraméthylène tétramine
RDX	Cyclotriméthylène trinitramine
DINGU	Dinitroglycoluryle
Hexanitrodiphenyloxide	2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphényl oxyde
Acide TNB	Acide trinitrobenzoïque
TNC	2,4,6-Trinitrocrésol
TNT	2,4,6-trinitrotoluène
TNA	Trinitroaniline
Trinal	Trinitronaphtalène
Trinitroanisole	Trinitroanisole
TNMA	2,4,6-Trinitro-N-méthyllaniline
ONTA	3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one
Acide picramique	Dinitroaminophénol
DANTNP	4,6-bis (5-amino-3-nitro-1H-1,2,4-triazol-1-yl)-5-nitropyrimidine
DNB	Métadinitrobenzène
ClDNB	Dinitrochlorobenzène
DNT	Dinitrotoluène
TATB	1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzène
ANTA	3-Amino-5-nitro-1,2,4-triazole
NQ	Nitroguanidine

ANNEXE 2 : Morphologie des échantillons d'ONTA E1, E2, E3, DT1 et D1).

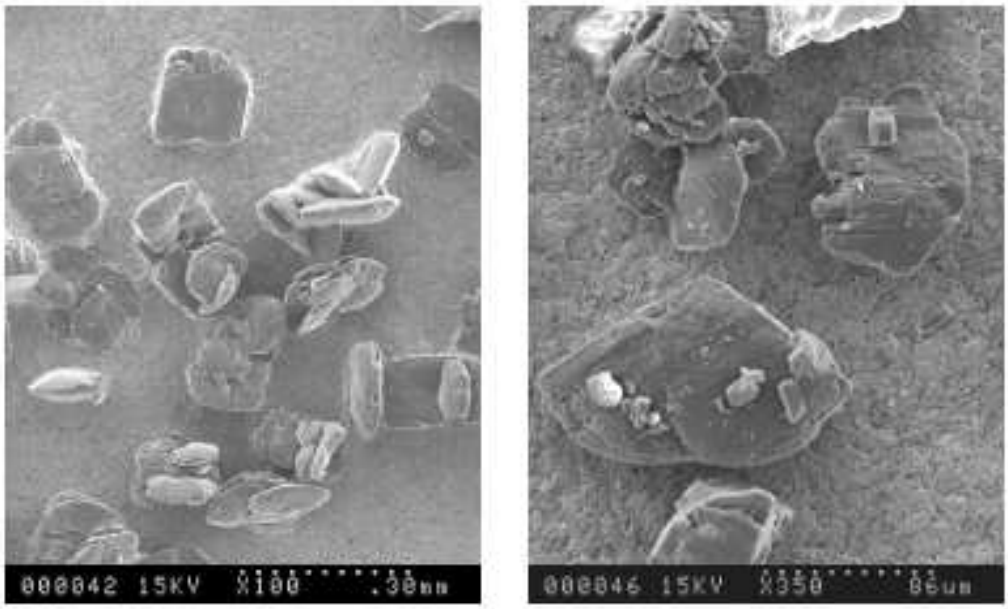


FIG. 92 Cliché MEB de l'échantillon E1.



FIG. 93 Cliché MEB de l'échantillon E2.

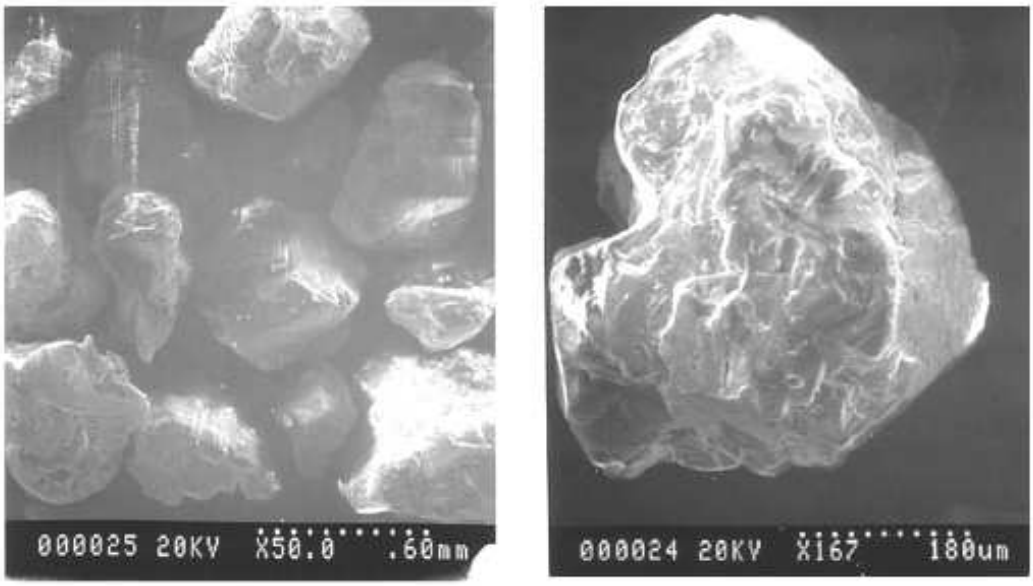


FIG. 94 Clichés MEB de l'échantillon DT1.

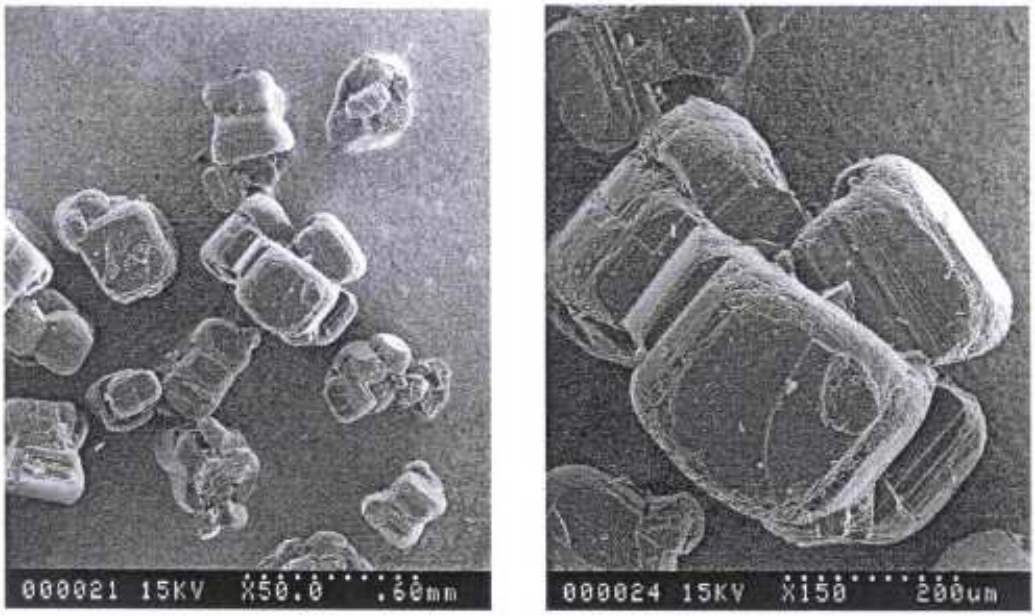


FIG. 95 Clichés MEB de l'échantillon D1.

ANNEXE 3 : Etude par diffraction des rayons X (échantillons E1, E2, E3, DT1 et D1).

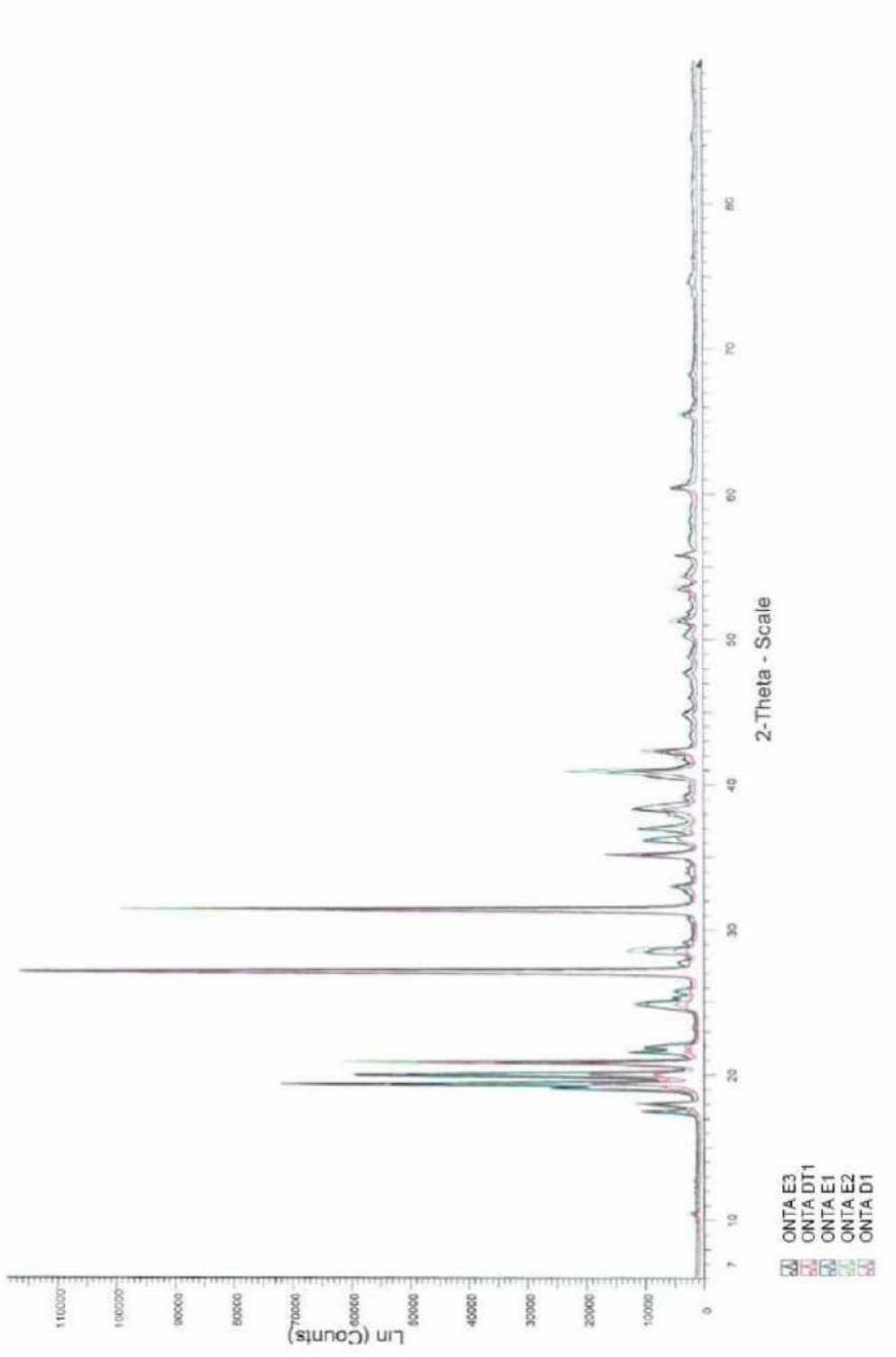


FIG. 96 Diffractogrammes X des échantillons d'ONTA.

ANNEXE 4 : Distribution de la taille des échantillons d'ONTA caractérisés au Département Matériaux Energétiques (Tamis normalisés : 800-500-400-315-250-200 µm).

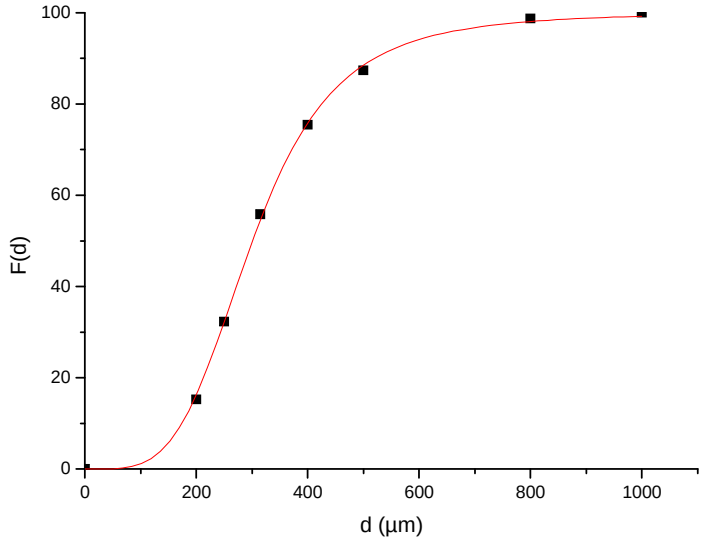


FIG. 97 Courbe de distribution en volume de la taille de l'échantillon d'ONTA E1.

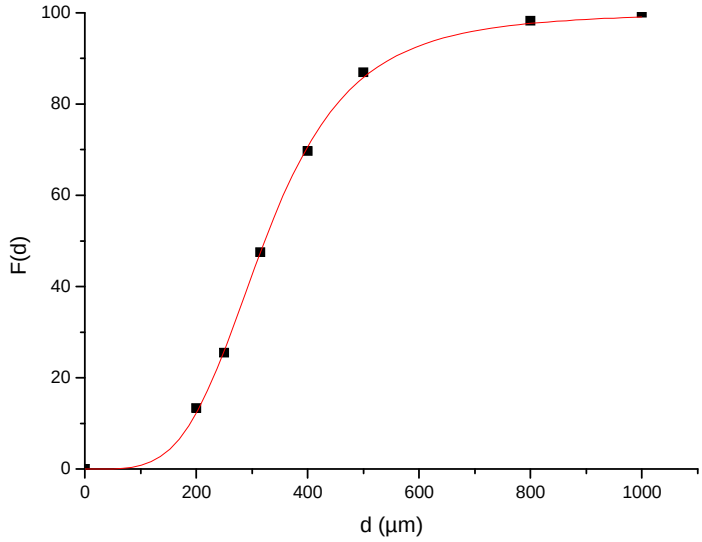


FIG. 98 Courbe de distribution en volume de la taille de l'échantillon d'ONTA E2.

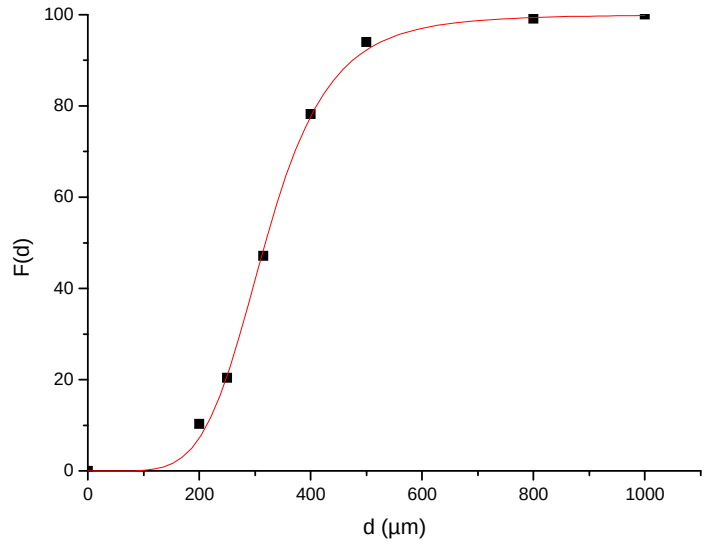


FIG. 99 Courbe de distribution en volume de la taille de l'échantillon d'ONTA E3.

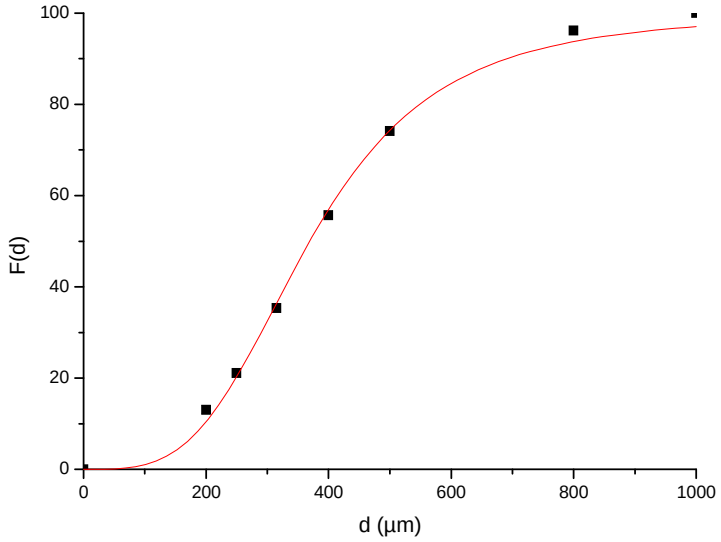


FIG. 100Courbe de distribution en volume de la taille de l'échantillon d'ONTA DT1.

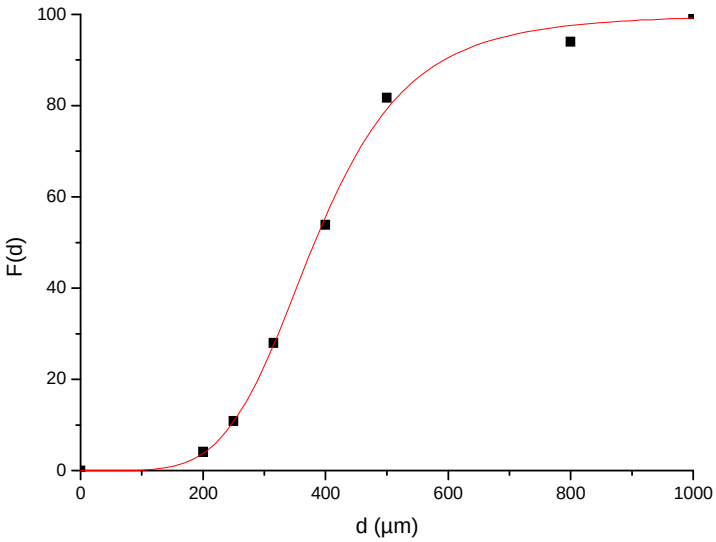


FIG. 101Courbe de distribution en volume de la taille de l'échantillon d'ONTA D1.

ANNEXE 5 : Morphologie des échantillons d'aluminium.

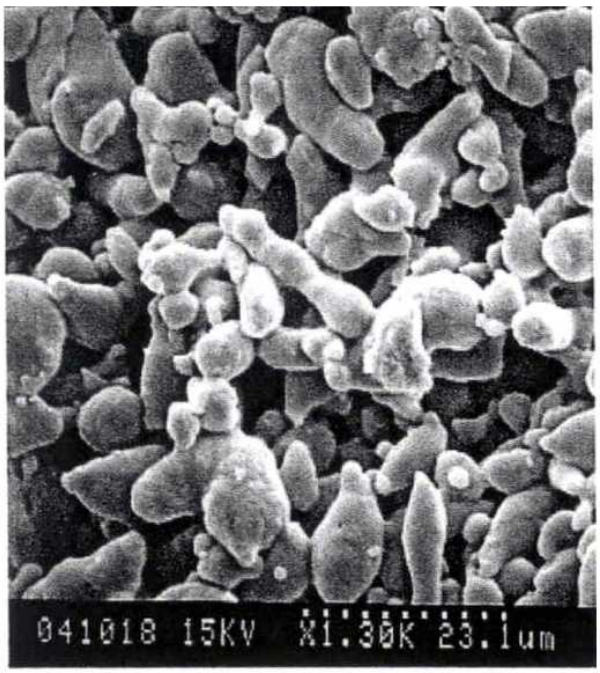


FIG. 102 Cliché MEB de l'échantillon Al1.

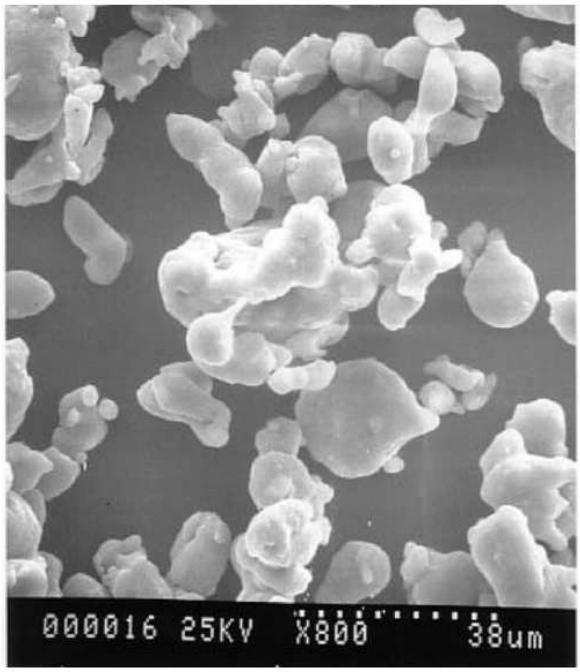


FIG. 103 Cliché MEB de l'échantillon Al2.

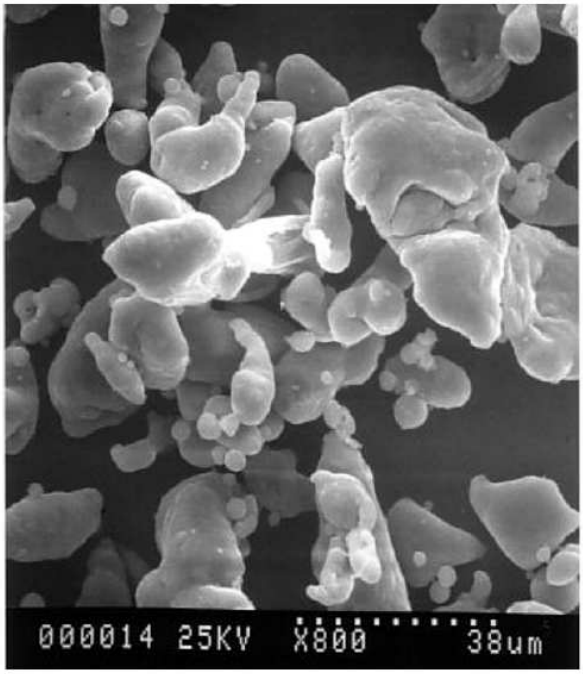


FIG. 104 Cliché MEB de l'échantillon Al3.

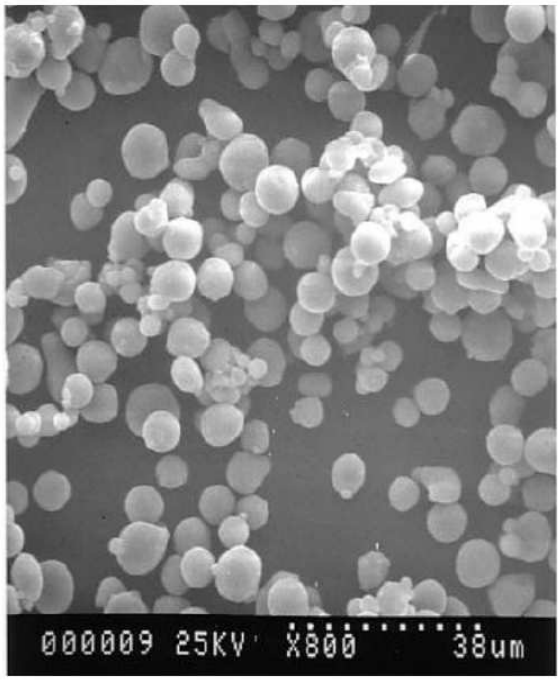


FIG. 105 Cliché MEB de l'échantillon Al4.

ANNEXE 6 : Distribution de la taille des échantillons d'aluminium.

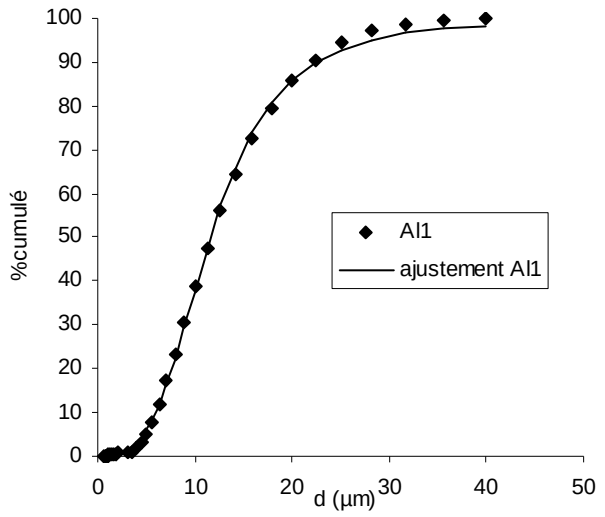


FIG. 106 Courbe de distribution en volume de la taille de l'échantillon Al1.

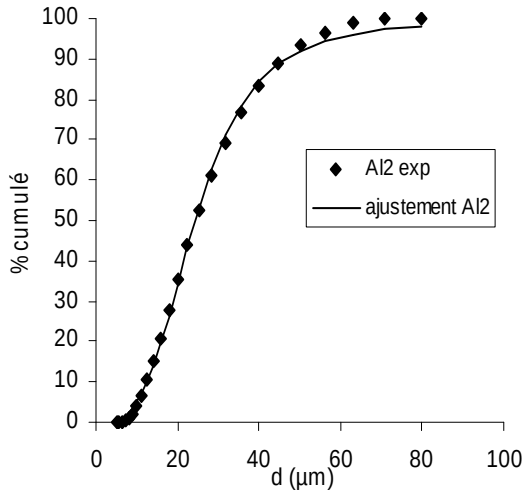


FIG. 107 Courbe de distribution en volume de la taille de l'échantillon Al2.

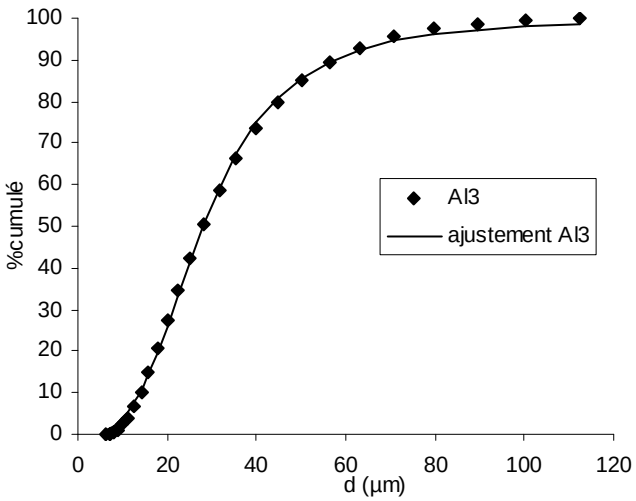


FIG. 108 Courbe de distribution en volume de la taille de l'échantillon Al3.

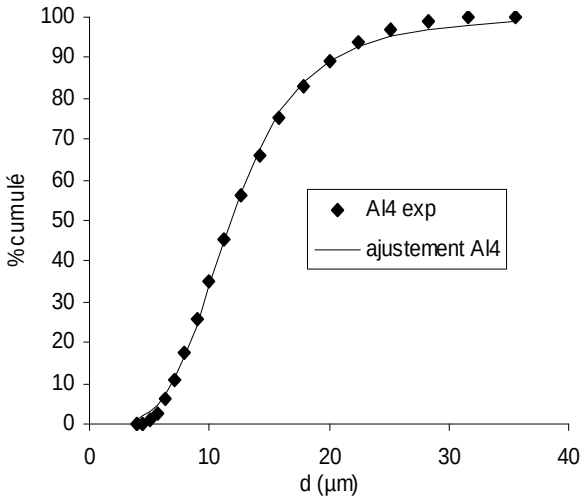


FIG. 109 Courbes de distribution en volume de la taille de l'échantillon Al4.

Annexe 7 : Distribution de la taille des échantillons d'ONTA complémentaires.

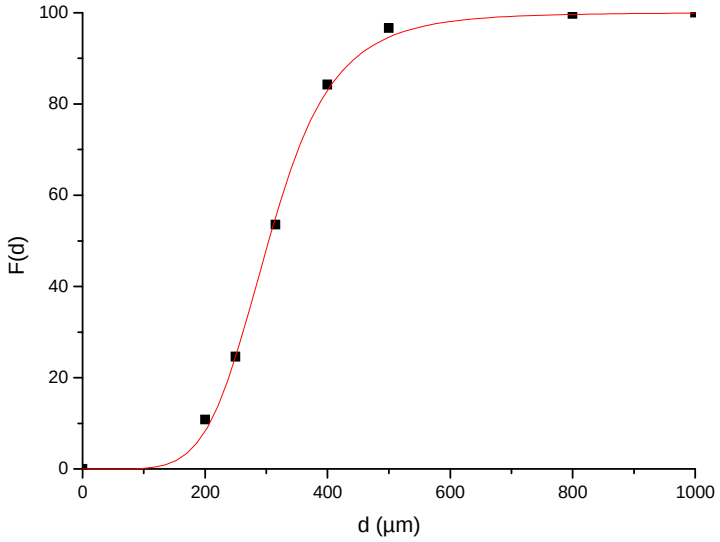


FIG. 110 Courbe de distribution en volume de taille de l'échantillon E4.

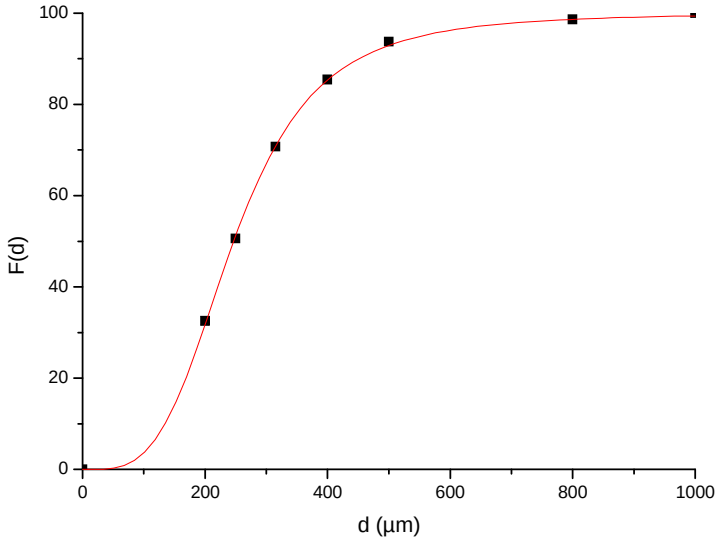


FIG. 111 Courbe de distribution en volume de taille de l'échantillon E5.

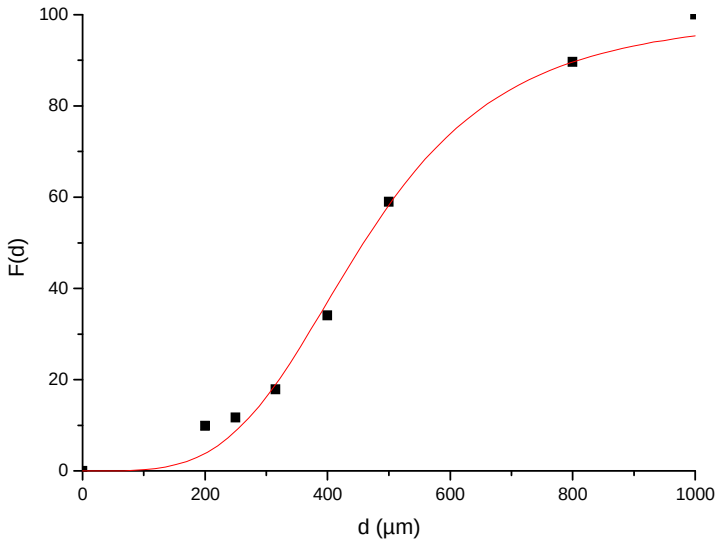


FIG. 112 Courbe de distribution en volume de taille de l'échantillon E6.

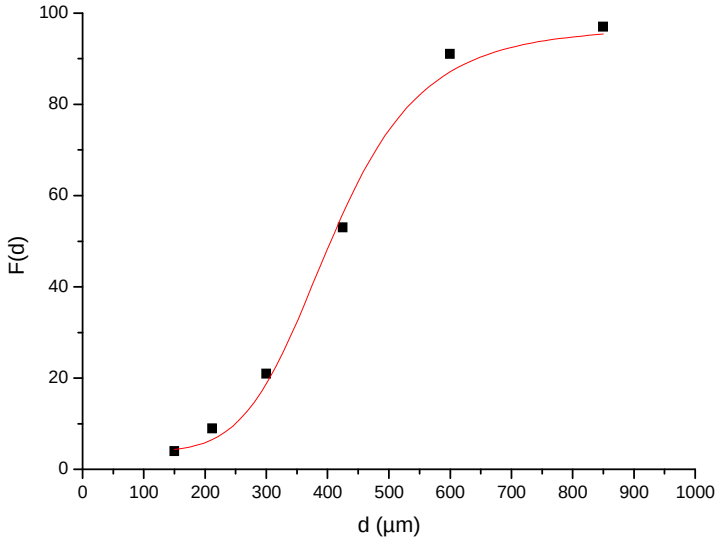


FIG. 113 Courbe de distribution en volume de taille de l'échantillon D2.

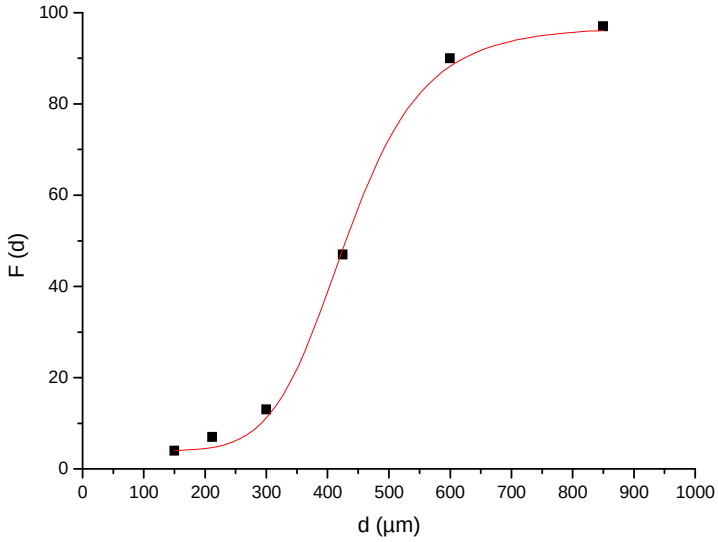


FIG. 114 Courbe de distribution en volume de taille de l'échantillon D3.

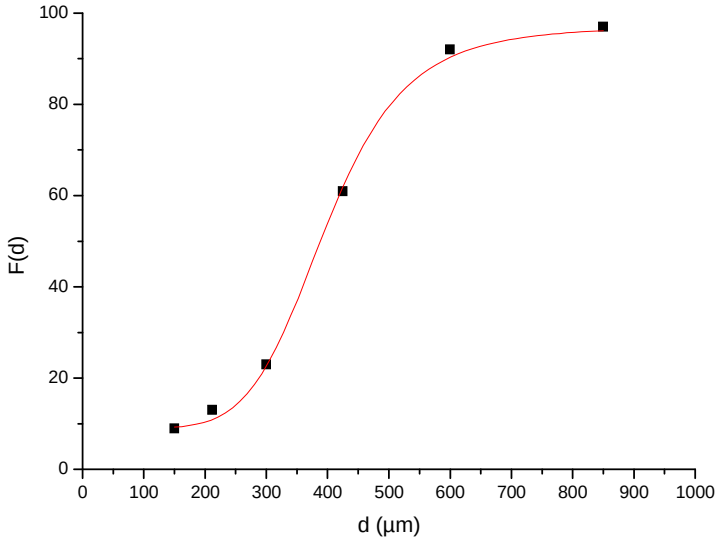


FIG. 115 Courbe de distribution en volume de taille de l'échantillon D4.

Annexe 8 : Symbolique de l'instrumentation rhéomètre + RhéoXF.

1- Bain thermostaté Haake (±0,1°C).

2- Godet cylindrique à fond dévissant.

3- Corps de mesure (mobile RhéoXF).

4- Accouplement universel servant au raccordement du corps de mesure à l'axe d'entraînement du rhéomètre.

5- Commutateur témoin.

6- Commutateur rotatif commandant les vitesses de rotation à partir d'une source externe ou interne.

7- Commutateur rotatif servant à sélectionner la vitesse désirée lors d'une utilisation manuelle.

8- Afficheur permettant de lire le couple généré sur l'axe de mesure. L'échelle est divisée en 100 unités.

9- Bouton servant au réglage et au déplacement du point zéro.

10- Commutateur rotatif servant au positionnement des plages de mesure du couple.

11- Acquisition des données vitesse de rotation/couple généré et ajustement des points expérimentaux par des lois de comportement rhéologique.

Annexe 9 : Résultats expérimentaux des temps de coulée des suspensions modèles à différentes températures.

TAB. 41 Temps d'écoulement mesurés pour les suspensions modèles à la température de 30°C.

ϕ	$t_{\text{moyen}}\,(s)$
0,00	9,11 ± 0,17
0,05	9,68 ± 0,32
0,10	10,17 ± 0,23
0,20	15,24 ± 0,15
0,25	23,76 ± 0,32
0,30	29,53 ± 0,16
0,35	48,21 ± 1,81
0,40	82,75 ± 2,74
0,45	295,89 ± 10,18
0,50	1389,33 ± 41,00

TAB. 42 Temps d'écoulement mesurés pour les suspensions modèles à la température de 40°C.

ϕ	$t_{\text{moyen}}\,(s)$
0,00	5,60 ± 0,30
0,05	5,91 ± 0,23
0,10	6,76 ± 0,36
0,20	8,73 ± 0,24
0,25	11,73 ± 0,42
0,30	17,04 ± 0,41
0,35	26,33 ± 0,30
0,40	46,12 ± 2,94
0,45	113,81 ± 4,50
0,50	800,67 ± 29,48

TAB. 43 Temps d'écoulement mesurés pour les suspensions modèles à la température de 50°C.

ϕ	$t_{\text{moyen}}\,(s)$
0,00	4,12 ± 0,17
0,05	4,30 ± 0,29
0,10	4,44 ± 0,13
0,20	5,37 ± 0,29
0,25	6,56 ± 0,19
0,30	9,39 ± 0,25
0,35	15,20 ± 0,16
0,40	27,97 ± 1,42
0,45	66,23 ± 3,35
0,50	425,50 ± 31,21

TAB. 44 Temps d'écoulement mesurés pour les suspensions modèles à la température de 60°C.

ϕ	$t_{\text{moyen}}\,(s)$
0,00	3,38 ± 0,11
0,05	3,48 ± 0,09
0,10	3,72 ± 0,03
0,20	4,14 ± 0,17
0,25	4,55 ± 0,20
0,30	5,98 ± 0,22
0,35	10,59 ± 0,22
0,40	15,43 ± 0,88
0,45	39,72 ± 2,39
0,50	187,26 ± 15,22

TAB. 45 Temps d'écoulement mesurés pour les suspensions modèles à la température de 70°C.

ϕ	$t_{\text{moyen}}(s)$
0,00	2,78 ± 0,04
0,05	2,79 ± 0,01
0,10	2,86 ± 0,09
0,20	3,03 ± 0,06
0,25	3,30 ± 0,01
0,30	3,72 ± 0,08
0,35	4,55 ± 0,04
0,40	6,20 ± 0,25
0,45	10,57 ± 0,29
0,50	97,09 ± 6,08

Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne

N° d'ordre : 466 GP

Last Name, first Name: GUILLEMIN Jean-Philippe

Thesis title: Rheology of concentrated suspensions of recyclable energetic materials – Flow time model.

Speciality: Process engineering

Keywords: rheology, viscosity, energetic materials, concentrated suspensions, EIDS, usage function, Couette analogy, non-conventionnal rheometry, De Larrard model, Quemada model, maximum packing density

Summary:

In order to limit the handling of pyrotechnical products presenting a risk with respect to the mechanical and thermal shocks, new energetic formulations have emerged. Among these Extremely Insensitive Detonating Substances, the industrial partner Nexter Munitions implements a formulation labeled XF13333 which has the property of being recyclable.

Before being in solid state, XF13333 explosives are in the form of suspensions whose solid volume fraction is about 55%. The flow ability of these pastes is governed by the rheology of concentrated suspensions. The method of preparation used by the industrial partner being the melt-cat process, the aim of the work presented in this manuscript is to propose a model that can predict the time required for an energetic concentrated suspension to flow by gravity from an agitated mixing reactor to an initially empty shell body.

The study of the influence of the solid volume fraction on the rheological behaviour of model inert suspensions has been performed. Two grains sizes scales have been considered: micrometric and nanometric. Depending on the particles size, pastes adopt different rheological behaviours: the suspension containing micrometric particles adopts a Newtonian behaviour, while the suspension containing nanoscaled particles evolves from a Newtonian to a yield stress fluid (Bingham or Herschel-Bulkley) behaviour.

Then, we investigated the influence of the state of organization of the solid phase, which can be described by the maximum volume fraction of solid. We have studied the influence of this parameter on the rheological behaviour of suspensions. Given the strong behavioural analogy between a paste of explosives and cement, we took benefit from researches conducted over past years in civil engineering. In particular, we used the De Larrard model to calculate the maximum volume fraction of solid from the size distribution of the grains of the mixture.

To characterize the rheology of XF13333suspensions, the use of a Couette rheometer is not appropriate because the particle sedimentation and the destabilization of the emulsion – which constitutes the suspending fluid – make the suspension inhomogenous. To maintain its usage function (*i.e.* homogeneous), we developed an unconventional rheometer and applied the Couette analogy. It emerged from this experimental study that the suspensions are Ostwal fluids.

The modelling of the flow time for XF13333 suspensions in industrial configuration is based on the Quemada viscosity relationship. The theoretical values have been compared with the experimental values of emptying time of a certain amount of XF13333 suspensions. It appears that the proposed flow time model matches the reality correctly.

Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne

N° d'ordre : GP 466

Prénom Nom : GUILLEMIN Jean-Philippe

Titre de la thèse : Rhéologie des suspensions concentrées en matériaux énergétiques recyclables – Modélisation du temps de coulée.

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clefs : rhéologie, viscosité, suspensions concentrées, matériaux énergétiques, MDEPS, fonction d'usage, analogie de COUETTE, rhéométrie non-conventionnelle, modèle de QUEMADA, modèle de DE LARRARD, compacité maximale.

Résumé :

Afin de rendre plus sûre la manipulation de produits pyrotechniques présentant par nature un risque d'explosion accidentelle vis-à-vis des agressions mécaniques et thermiques extérieures, de nouvelles formulations ont vu le jour. Parmi ces « Matières Détoniques Extrêmement Peu Sensibles », le partenaire industriel Nexter Munitions met en œuvre une formulation labellisée XF13333 qui a par ailleurs la propriété d'être recyclable.

Avant d'être à l'état solide, les explosifs de type XF13333 se présentent sous forme de suspensions dont la fraction volumique solide est de l'ordre de 55%. L'aptitude à l'écoulement de ces pâtes est donc gouvernée par la rhéologie des suspensions concentrées. Le procédé de préparation utilisé par le partenaire industriel étant de type coulée-fondue, l'objectif des travaux présentés dans ce manuscrit est de proposer un modèle prédictif du temps que met une suspension concentrée en matériaux énergétiques à s'écouler gravitairement depuis un réacteur agité de mélange vers un corps d'obus initialement vide.

L'étude de l'influence de la fraction volumique solide sur le comportement rhéologique de suspensions modèles inertes a d'abord été envisagée. Deux échelles de taille de grains ont été considérées, l'une micrométrique et l'autre nanométrique. En fonction de la taille des particules, la pâte adopte différents comportements rhéologiques : la suspension constituée de particules micrométriques adopte un comportement newtonien tandis que la suspension constituée de particules nanométriques passe d'un comportement newtonien à un comportement de fluide à seuil, de type Bingham ou Herschel-Bulkley.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de l'état d'organisation de la phase solide que l'on peut décrire par la fraction volumique maximale de solide. Nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur le comportement rhéologique des suspensions. Etant donné la forte analogie de comportement entre une pâte d'explosifs et le ciment, nous nous sommes intéressés aux travaux de recherche menés depuis de nombreuses années dans le secteur du génie civil. En particulier, nous avons utilisé le modèle de De Larrard pour calculer fraction volumique maximale de solide à partir des distributions en taille des grains constituant le mélange.

Pour caractériser la rhéologie des suspensions XF13333, l'utilisation d'un rhéomètre de Couette n'est pas adaptée car la sédimentation des particules et la déstabilisation de l'émulsion formant le fluide suspendant rendent la suspension inhomogène. Pour la maintenir dans sa fonction d'usage (*i.e.* homogène), nous avons développé un rhéomètre non conventionnel et appliqué l'analogie de Couette. Il est ressorti de cette étude expérimentale que ces suspensions complexes sont des fluides d'Ostwald.

La modélisation du temps d'écoulement des suspensions XF13333 en configuration industrielle s'est fondée sur l'expression de la viscosité d'une suspension concentrée de Quemada. Les valeurs théoriques ont été comparées aux valeurs expérimentales de temps de vidange d'un certain volume de suspension concentrée XF13333.. Il est ressorti que le modèle de temps d'écoulement proposé représente correctement la réalité.