



HAL
open science

Étude et modélisation de l'influence des propriétés physico-chimiques de suspensions concentrées sur leur comportement rhéologique

Fabien Sta

► **To cite this version:**

Fabien Sta. Étude et modélisation de l'influence des propriétés physico-chimiques de suspensions concentrées sur leur comportement rhéologique. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0012 . tel-01835259

HAL Id: tel-01835259

<https://theses.hal.science/tel-01835259>

Submitted on 11 Jul 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

Docteur de l'université de lorraine

Spécialité Génie des Procédés et Produits

Par

STA Fabien

**ÉTUDE ET MODÉLISATION DE L'INFLUENCE DES
PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE SUSPENSIONS
CONCENTRÉES SUR LEUR COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE**

Soutenue publiquement le 19 janvier 2018

Composition du Jury :

- Rapporteurs :
- Pr Christophe Serra**, Professeur à l'ECPM
Université de Strasbourg - ICS - Strasbourg
 - Dr Arnaud Poulesquen**, Ingénieur de Recherche CEA
Centre de Marcoule - Bagnols sur Cèze
- Examineurs :
- Dr Guylaine Ducouret**, Ingénieur de Recherche CNRS
Laboratoire SIMM UMR 7615 - ESPCI - Paris
 - Dr Christophe Boulnois**, Responsable Département Matériaux
Energétiques et Pyrotechnie - NEXTER Munitions - Bourges
 - Pr Véronique Falk**, Professeur à l'ENSGSI
Université de Lorraine - LRGP UMR CNRS 7274 – Nancy
 - Pr Serge Neunlist**, Vice-Président de l'Université de
Haute-Alsace - UHA – Mulhouse
- Directeur de thèse : **Dr Philippe MARCHAL**, Ingénieur de Recherche CNRS
(Membre invité) Université de Lorraine - LRGP UMR CNRS 7274 - Nancy
- Co-directrice de thèse : **Dr Cécile LEMAITRE**, Maître de Conférences à l'ENSIC
(Membre invité) Université de Lorraine - LRGP UMR CNRS 7274 - Nancy

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse, Philippe Marchal, et ma co-directrice de thèse, Cécile Lemaitre, pour tout leur soutien. Ils m'auront permis, par leur appui scientifique, administratif et moral, d'arriver au terme de cette grande aventure scientifique qu'est le travail de thèse.

Je remercie également mes encadrants au sein de Nexter Munitions. Peggy Lamy-Bracq tout d'abord, qui m'a offert l'opportunité de me lancer dans ce travail de recherche et qui en a suivi une bonne partie avant de prendre son envol pour d'autres horizons professionnels. Je remercie également Christophe Boulnois, qui a repris en cours de route l'encadrement de cette thèse. Sa contribution scientifique m'a été précieuse, mon seul regret étant qu'elle ne se soit pas faite dès les débuts des travaux.

Mes remerciements vont également à Guylaine Ducouret, Christophe Boulnois et Véronique Falk d'avoir accepté de faire partie du jury. De même, je remercie Christophe Serra et Arnaud Poulesquen d'être les rapporteurs de ma thèse. Merci également à Serge Neunlist de participer à ce jury en tant qu'invité.

Cette thèse n'aurait pas été la même sans CH700, et plus globalement Nexter Munitions Bourges, et ses personnages hauts en couleur : merci à vous tous pour m'avoir accompagné de près ou de loin dans cette aventure. Merci aussi à l'équipe matériaux de Roxel, et plus généralement toute personne que j'ai et serai amené à rencontrer, celles qui m'ont accueilli et qui ont eu des échos de ma thèse.

Cette aventure, comme toute bonne aventure, n'aurait pas été une réussite sans les rencontres, moments (tristes et joyeux) et personnes qui y ont contribuées (directement et indirectement). J'ai une pensée particulière pour Monsieur et Madame Michel et Christine Trumtel, professeurs passionnés et passionnants de chimie qui dès le lycée m'ont aiguillé vers cet accomplissement, ainsi que Serge Neunlist, père spirituel scientifique qui a su voir au-delà du taupin en difficulté pour laisser sa chance à l'ingénieur en devenir. Merci à vous trois pour ce que vous m'avez apporté, et pour avoir cru en moi. Merci aussi, encore une fois, à Philippe et Cécile, qui en dehors de leur soutien scientifique ont su m'apporter leur soutien moral lorsque le mien me faisait défaut.

Merci à tous mes amis, pour m'avoir aidé à penser à autre chose que la thèse et m'avoir apporté votre soutien direct et indirect. Merci aux vieux de la vieille : Lucas, Julien et Jean-Philippe. Merci à la bande de #g@mers pour nos discussions, parties et autres activités partagées qui m'ont fait penser à autre chose que la thèse : Yazid, Maxime, Frédéric et Erwan. Merci aussi à C orentin et Sophie, ainsi que Loïc, pour nos soirées et moments berrichons.

Finalement je tiens à te remercier Elise, merci pour tout. Pour ton amour, soutien et surtout ton aptitude à me supporter ainsi que cette chose envahissante qui s'appelle une thèse. Tu m'apportes tellement ... si mes parents sont à l'origine de qui je suis, tu continues leur œuvre et m'incites à donner le meilleur de moi-même. Papa, maman, merci pour tout. Comme je l'ai dit précédemment, vous avez fortement contribué à l'homme que je suis devenu. Et j'espère que ce fils vous rend fiers. Je suis toujours passé avant tout, allant jusqu'à vous priver et faire des sacrifices pour mes études et ma

thèse. Vous avez fait tout ceci pour moi, sans rien attendre en retour, alors voyez ce manuscrit comme ma façon de vous dire merci. Ca y est, on y est arrivé ! Enfin, merci à vous papi (tu me manques) et mamie, merci pour ces vacances inoubliables en votre compagnie et ce que vous avez fait pour moi étant petit. Et merci à ma nouvelle famille : Eric, Catherine, Stanislas et Nicole. Merci pour votre soutien durant ces derniers mois de thèse.

Sans vous tout ce manuscrit ne serait jamais arrivé à maturation et à son terme, la dernière page de ce chapitre de ma vie se tourne ici avec ces remerciements que j'ai tenu à rédiger en tout dernier. Certains m'accompagneront de près pour écrire la suite de mes aventures, d'autres se seront éloignés. Mais sachez tous que grâce à vous j'ai pu accomplir l'un de mes rêves, à savoir marquer la science de mon (infime) empreinte et y avoir contribué en en laissant une trace consultable par tous. Enfin, merci à toi ou vous qui liras (ez) ce manuscrit, merci d'avoir pris le temps de lire ces remerciements (mon petit péché mignon lorsque je consultais des thèses pour ma biblio) et j'espère que le contenu scientifique de ce manuscrit répondra à votre attente et recherche.

*A ma fiancée,
A mes parents,
A notre famille (mamie et papi, Eric, Catherine, Stanis et Nicole),
Aux mini-Sta à venir.*

Table des matières

REMERCIEMENTS	2
Table des matières	6
INTRODUCTION.....	9
Chapitre 1	13
Etat de l'art	13
1.1. Le procédé du coulé-fondu	13
1.2. Rhéologie des suspensions concentrées.....	22
1.3. Rhéologie des suspensions concentrées énergétiques.....	29
1.4. Conclusion partielle.....	30
Chapitre 2	31
Etude expérimentale de la physico-chimie des formulations énergétiques de type suspensions concentrées.....	31
2.1. Caractérisation de la phase solide des suspensions.....	32
2.2. Etude de la phase émulsionnée	46
2.3. Rhéologie des suspensions concentrées.....	57
2.4. Conclusion partielle	64
Chapitre 3	67
Modélisation du comportement rhéologique des suspensions en fonction de la physico-chimie de leurs constituants.....	67
3.1. Design of Experiments, screening design method	68
3.2. Determination of <i>ke</i> through the DOE methodology	72
3.3. Modelling of concentrated suspensions' rheology	78
3.4. Intermediate conclusion.....	82

CONCLUSION.....	85
ANNEXE A	87
Détail des protocoles relatifs à l'imagerie MEB	87
ANNEXE B.....	91
Mesures de spectroscopie infrarouge	91
Mesures de calorimétrie différentielle à balayage.....	93
BIBLIOGRAPHIE	97

INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans un projet de thèse dans le cadre d'une convention CIFRE, entre l'entreprise NEXTER Munitions, site de Bourges, et le Centre de Génie Chimique des Milieux Complexes (GEMICO) du Laboratoire Réactions et Génie de Procédés (LRGP – UMR CNRS 7274) à Nancy. Nexter Munitions est reconnu pour ses études menées dans le domaine du coulé-fondu. Ce procédé consiste en l'obtention de suspensions concentrées, formulées en mélangeant un liant énergétique fondu avec des matières énergétiques granulaires, et de couler par gravité ces mélanges dans des obus. Ces suspensions sont dites concentrées car la phase liquide les constituant (du 2,4,6-trinitrotoluène/TNT et des additifs fondus) représente 49 % de la masse totale du mélange, et la phase solide (un mélange de 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one/NTO et d'aluminium) en représente 51 %. Au cours de nombreuses productions menées sur ce produit, il est apparu qu'une petite modification de la phase solide (même fournisseur et procédé, mais des lots différents par exemple) induit une grande variation du temps de coulée (en raison d'une variation de la viscosité) de ces suspensions. Une autre variation, mais induite par la cire, produit un bouleversement de la formulation même en entraînant un déphasage de l'émulsion constituant le mélange. Par conséquent, la compréhension de la rhéologie de ces suspensions concentrées est fondamentale afin de maîtriser totalement le procédé.

Dans un contexte de compétitivité économique, où l'industriel tend à développer des produits présentant des performances améliorées avec des délais et coûts de développement et production réduits, NEXTER Munitions souhaite mieux maîtriser la technique du coulé-fondu en s'intéressant plus particulièrement aux suspensions concentrées. En effet, bien que ce type de suspensions a été et est encore très étudié, l'influence de leurs propriétés physico-chimiques sur leur comportement rhéologique est complexe et peu connue. Cette méconnaissance est principalement due à la nature de ces suspensions, matériaux multiphasiques et multi-échelles. A cette caractéristique viennent s'ajouter les interactions interparticulaires ainsi que les interactions entre les particules, le fluide interstitiel et le mobile d'agitation.

Les suspensions concentrées sont très étudiées, et ce dans de nombreuses industries, en raison de leur complexité, intérêt et applications rhéologiques [1] – [4]. Toutes ces études démontrent que la viscosité du mélange dépend de la fraction volumique en solide Φ , la compacité Φ_m des particules et la viscosité du fluide suspendant η . Ces observations sont modélisées par des théories développées dans la littérature, construites autour du concept des sphères dures (sphères monodisperses et rigides soumises uniquement à des interactions hydrodynamiques et interparticulaires au sein d'un fluide newtonien). Les principaux modèles sont de type exponentiel ($\eta = \eta_f e^{k_e \Phi}$), ou encore basés sur les équations de Brinkman ($\eta = \eta_f (1 - \Phi)^{-k_e}$), Mooney ($\eta = \eta_f e^{k_e \Phi / (1 - \lambda \Phi)}$) et Krieger ($\eta = \eta_f (1 - \lambda \Phi)^{-k_e / \lambda}$) [5]. L'équation de Krieger (1), ainsi que ses dérivées, se présente sous la forme suivante

$$\eta / \eta_f = (1 - \Phi / \Phi_m)^{-[\eta] \Phi_m} \quad (1)$$

Où $\Phi_m = 1/\lambda$ est la compacité, $[\eta] = k_e$ est la viscosité intrinsèque, k_e le facteur de forme qui tient compte des caractéristiques géométriques des particules et λ un facteur de brouillage tenant compte de l'effet de blocage lié à l'espace occupé par les particules.

De nombreuses expériences menées sur les suspensions colloïdales confirment la validité des équations de Krieger et Quemada (une des équations dérivées de celle de Krieger avec $[\eta] \Phi_m = 2$), cependant un débat existe concernant Φ_m et ses valeurs potentielles (par conséquent, il est souvent

défini comme un paramètre d'ajustement du modèle) [6] – [10]. Néanmoins, le modèle des sphères dures peut être étendu dans le but de tenir compte du fluide suspendant et de ses spécificités [5] pour être ainsi adapté aux fluides plus complexes, c'est-à-dire toute autre suspension qui ne répond pas aux conditions du modèle des sphères dures.

Seules quelques études ont été publiées sur la rhéologie des matériaux énergétiques, principalement sur le sujet du procédé de coulé-fondu et la formulation d'explosifs, en particulier, un travail axé sur le temps de coulée de suspensions à l'aide du procédé coulé-fondu [11]. Les suspensions étudiées étaient énergétiques, de même formulation que celles étudiées dans ce travail de thèse : des XF®. Ce travail investiguait d'abord l'influence de la fraction volumique maximale du solide sur le comportement rhéologique des suspensions, en faisant l'analogie avec les travaux réalisés dans le domaine similaire des suspensions de ciment. Le modèle de De Larrard [12] a été utilisé pour calculer cette fraction, calculs réalisés à partir de la distribution granulométrique des solides de ces suspensions. Ce travail étudiait également le comportement rhéologique de ce même type de formulation et démontre leur comportement rhéofluidifiant, sans approfondir la cinétique de ce phénomène. Finalement, un modèle du temps de coulée en production basé sur l'équation de Quemada a été proposé [11]. En utilisant des équations en loi de puissance pour modéliser leur rhéologie, d'autres études démontrent l'importance de la distribution en forme et taille des particules [13] et la nature du fluide suspendant (du point de vue des interactions particules-surfactant et particules-fluide) [14]. En plus de cette littérature spécifique, le choix des propriétés physico-chimiques étudiées a également été abordé par la littérature dédiée à la rhéologie des suspensions concentrées [15]. En revanche, les suspensions concentrées à base de matières énergétiques sont très peu étudiées et encore moins d'un point de vue rhéologique. Une grande partie, si ce n'est l'ensemble, de la littérature traitant de ce sujet figure précédemment dans ce paragraphe.

Le travail de thèse détaillé dans ce manuscrit est inédit, notamment quant à la manière de produire un modèle qui tienne à la fois compte des propriétés précédemment abordées mais aussi des propriétés physico-chimiques des différents constituants des formulations étudiées. De plus, là où d'ordinaire la littérature consultée cherche à faire correspondre un modèle préexistant aux données obtenues et généralement utilisé (le modèle de Quemada dans le cadre de suspensions concentrées) en jouant sur ses variables d'ajustement, la démarche a été dans un premier temps de caractériser les suspensions pour ensuite choisir et ajuster un modèle qui leur corresponde d'un point de vue physique et mathématique. Ainsi, et c'est une première, une équation détaillant mathématiquement le comportement de suspensions concentrées, et étant vérifiée par la physique, a pu être établie.

Afin d'en arriver à ce résultat, la thèse débute par une étude bibliographique menée sur la rhéologie, celle des suspensions concentrées et plus particulièrement lorsqu'elles contiennent des matières énergétiques. Cette première partie détaille les bases de la rhéologie, ses matériels et équations. Elle s'attarde également sur la rhéologie des suspensions concentrées, en y détaillant notamment les suspensions concentrées et leurs caractéristiques liées à la rhéologie. Y sont également présentés les modèles et matériels correspondant à la rhéologie de ces mélanges, de même que les recherches récentes sur ce sujet. Pour conclure cet état de l'art, la rhéologie relative aux matières énergétiques et plus précisément en coulé-fondu est également abordée. Comme indiqué précédemment la manière de procéder diffère de ces études, mais celles-ci ont indéniablement contribué à ce travail de thèse.

Pour obtenir le modèle souhaité, une grosse campagne expérimentale a ensuite été réalisée. Un second chapitre traite donc de celle-ci, en commençant par détailler les essais de caractérisation des propriétés physico-chimiques des constituants solides et liquides des formulations étudiées. Une première section présente les caractérisations réalisées sur les éléments solides des mélanges, que ce

soit les protocoles suivis ou matériels utilisés. Une deuxième section met en avant d'autres caractérisations menées quant à elles sur les constituants liquides de ces mélanges, et ce notamment d'un point de vue rhéologique. Cette campagne de tests a également été l'occasion d'étudier rhéologiquement les XF®. Ce chapitre regroupe finalement les résultats, et discussions, associés à l'ensemble de ces travaux expérimentaux.

Le troisième chapitre de ce manuscrit s'attache à produire une équation rhéologique satisfaisant aux conditions mathématiques et physiques pour modéliser la rhéologie des suspensions concentrées. Pour cela, un plan d'expérience visant à mettre en équation les paramètres physico-chimiques de la partie solide, après avoir identifié les plus influents sur la rhéologie des fluides étudiés. Une fois cette première équation déterminée, elle est vérifiée mathématiquement par une analyse de la variance et physiquement en faisant le rapprochement entre les propriétés retenues et celles reconnues par la littérature comme étant liées à l'écoulement des suspensions les faisant intervenir. Une équation prenant en compte la rhéologie des émulsions constitutives de ces mélanges est alors incorporée au modèle, pour finalement produire un modèle qui couvre l'ensemble des constituants de ces liquides tout en étant conforme avec l'expérience, la physico-chimie des suspensions concentrées et la littérature associée.

Ce manuscrit présente donc trois années de travaux, et recherches, dont l'aboutissement et le point d'orgue est la production de ce modèle. Celui-ci est certes encore perfectible, mais il aura permis d'approfondir et même prédire la rhéologie des suspensions étudiées. Cette aventure a donc débuté avec une recherche bibliographique, dont les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 1

Etat de l'art

La recherche bibliographique présentée dans ce manuscrit porte sur la rhéologie des suspensions concentrées, et énergétiques, mises en œuvre par coulé-fondu. Ce procédé consiste à couler sous l'effet de la gravité une composition énergétique fondue dans un moule. Cette composition peut être constituée de matériaux fusibles différents, et éventuellement comporter des charges pulvérulentes énergétiques ou inertes. Lorsque la fraction volumique des charges pulvérulentes est élevée, le comportement rhéologique du matériau fondu devient complexe. On parle alors de suspension énergétique concentrée.

Ce premier chapitre comporte deux parties. La première est consacrée aux matériaux énergétiques mis en œuvre par coulé-fondu, aux formulations utilisant ces matériaux et à la technique du coulé-fondu. Cette partie permet de mettre en relief la notion de « suspensions concentrées », ces formulations étant constituées d'une phase solide dispersée au sein d'une phase liquide de fraction volumique supérieure à 30 %, et de souligner l'importance de la viscosité, celle-ci étant le paramètre clef à maîtriser et à étudier dans un procédé industriel au sein duquel s'écoule une matière pâteuse.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la rhéologie des suspensions concentrées, inertes et énergétiques. Les notions de rhéologie (science des écoulements et déformations de la matière) nécessaires à la lecture du manuscrit y sont introduites. Cette partie s'attarde également sur les phénomènes et interactions micro et macroscopiques inhérents à de telles suspensions.

1.1. Le procédé du coulé-fondu

Cette partie permet d'introduire, et définir, des termes spécifiques au monde de la pyrotechnie. C'est pourquoi les molécules énergétiques entrant dans la composition des suspensions étudiées y sont détaillées. Ces suspensions, exposées plus avant dans les chapitres suivants, sont mises en œuvre par la technique du coulé-fondu : après mélange des espèces fusibles (matrice liquide de la suspension concentrée) et des espèces infusibles (partie granulaire), la suspension est coulée par gravité dans la munition puis refroidie pour que la phase liquide se solidifie et emprisonne le milieu granulaire.

1.1.1. Principe

Les différentes étapes du procédé sont les suivantes : la première étape consiste à porter les espèces fusibles à leur température de fusion, en les plaçant au sein d'une cellule de malaxage munie d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur. Une fois ces constituants fondus, une émulsion est réalisée sous vive agitation afin de limiter les problèmes de sédimentation, de

floculation ou de crémage, néfastes aux propriétés mécaniques et détoniques du produit final. Au terme de cette étape, les espèces pulvérulentes non-fusibles sont introduites. A ce stade, la vitesse d'agitation est diminuée pour limiter les frictions intergranulaires pouvant constituer un risque pyrotechnique. Après homogénéisation, le mélange est coulé dans un moule. Les espèces fusibles sont finalement refroidies, et se solidifient en emprisonnant le milieu granulaire.

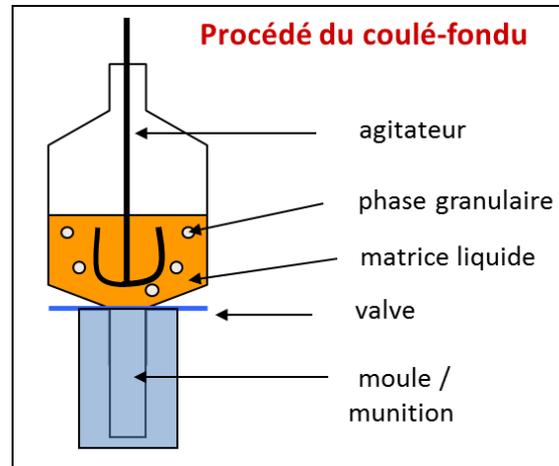


Figure 1.1 – Schéma sommaire d'une unité de coulée

1.1.2. Des suspensions concentrées énergétiques

Les mélanges obtenus lors du procédé sont des suspensions, c'est-à-dire un mélange hétérogène dans lequel la phase dispersante est liquide et la phase dispersée solide. Il s'agit de suspensions concentrées :

- Incorporation d'une fraction volumique en solide élevée : les formulations étudiées sont composées de deux ou trois espèces dispersées (Aluminium et ONTA). La fraction volumique solide est supérieure à 30%
- Distribution granulométrique polydispense : l'échelle granulométrique des compositions étudiées s'étend de quelques centaines de micromètres, pour l'ONTA, jusqu'à quelques micromètres pour l'aluminium
- Présence d'un liquide interstitiel de très faible viscosité

La littérature traitant de l'étude de l'écoulement des bétons et des suspensions concentrées étant largement plus développée que celle du domaine pyrotechnique, il est normal que cette première constitue une part importante de la bibliographie consultée pour la rédaction de ce rapport et qu'elle fasse partie intégrante du processus de réflexion s'articulant autour de cette thèse.

Les explosifs coulé-fondus sont mis en œuvre dans les munitions de mortier, les grenades, les obus d'artillerie, les ogives ainsi que les mines antipersonnel. Un explosif coulé-fondu idéal, du moins sa formulation, devrait présenter les propriétés suivantes : un point de fusion entre 70 et 120 °C, une pression de vapeur saturante faible (limitation de la toxicité par inhalation), un écart suffisamment important entre son point de fusion et sa température de décomposition chimique, pas de phénomène de contraction et/ou fissuration au refroidissement, pas de décollement du moule, une densité élevée et de meilleures performances explosives, pas de détonation prématurée et un procédé de synthèse plus « vert ». Malheureusement, ces caractéristiques sont souvent contradictoires entre elles.

1.1.3. Les explosifs fusibles coulé-fondus et leurs formulations

Les espèces présentées ici sont celles couramment mises en œuvre par coulé-fondu. Les matières énergétiques utilisées dans les formulations étudiées seront décrites plus avant dans le chapitre 2.

2,4,6 – Trinitrotoluène (TNT)

Ce composé a une longue histoire en tant qu'explosif militaire et industriel. Le TNT a été synthétisé pour la première fois en 1863. Ce n'est pas un explosif de haute performance. Le TNT présente une masse volumique MV de $1,64 \text{ g.cm}^{-3}$, une vitesse de détonation D de $6,94 \text{ km.s}^{-1}$ et une pression à la détonation P de 29 GPa. La combinaison d'une haute stabilité chimique, une insensibilité modérée à l'impact et au frottement ainsi qu'un faible point de fusion ($80,8 \text{ °C}$) font du TNT un explosif utilisable dans les munitions coulé-fondues [16]–[18]. Pour ses applications modernes, en particulier pour le minage et la démolition, le TNT a remplacé la nitroglycérine (NG). Le torpex (42 % cyclométhylnitramine/RDX, 40 % TNT, 18 % aluminium), la pentolite (50 % tétranitrate de pentaérythritol/PETN, 50 % TNT), l'ammonite (80 % nitrate d'ammonium, 20 % TNT), l'octol (70-75 % cyclotétraméthylène-tétranitramine/HMX, 25-30 % TNT) et l'ontalite (50 % TNT, 50 % oxynitrotriazole/ONTA) sont des formulations coulé-fondues bien connues [18], [19]. Cependant, de telles compositions sont fragiles et sensibles à la fissuration, l'exsudation et aux instabilités dimensionnelles lorsque soumises à des contraintes thermiques. Des alternatives, abordées ci-après, ont alors été développées en vue d'améliorer les performances, la sensibilité et les propriétés physico-chimiques des formulations existantes.

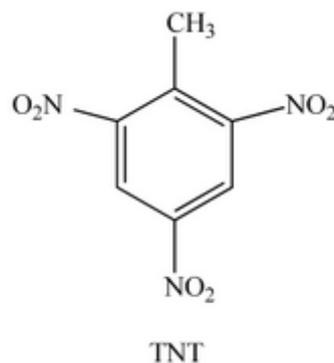


Figure 1.2 – Molécule de TNT

2,4 – Dinitroanisole (DNAN)

Le DNAN est un solide moins toxique et sensible, classé 4.1 comme solide inflammable, utilisé en remplacement du TNT dans certaines formulations coulé-fondues [20]. Il fut utilisé comme matrice fusible de bombes durant la 1^{ère} et la 2^{nde} guerre mondiale. Ses performances sont légèrement inférieures à celles du TNT ($D = 5,60 \text{ km.s}^{-1}$ et $P = 7,02 \text{ GPa}$), cependant son utilisation en coulé-fondu retrouve une seconde jeunesse. La sensibilité à l'impact et la friction du DNAN sont, respectivement, de 220 cm et 170 N. Ce composé, très déficient en oxygène, possède un point de fusion de $94,5 \text{ °C}$ et une masse volumique de $1,34 \text{ g.cm}^{-3}$. Son point de fusion peut être abaissé de quelques degrés par incorporation d'une faible quantité d'additifs, donnant alors une matrice plus adaptée pour le procédé typique du coulé-fondu [19]. Cet explosif était la matrice fusible de l'amatol 40 (50 % DNAN, 35 % nitrate d'ammonium, 15 % RDX) dans l'ogive des fusées V-1 durant la 2^{nde}

guerre mondiale [18], [21]. De nombreuses formulations telles que la PAX-21, PAX-25, PAX-33, PAX-34, OSX-1, OSX-3, OSX-7 et l'OSX-8 (utilisées actuellement dans bon nombre de munitions) intègrent du DNAN [22]–[26].

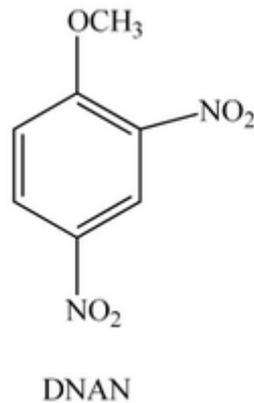


Figure 1.2 – Molécule de DNAN

Un dérivé du DNAN, le trinitroanisole (TNAN) est également un explosif peu sensible dont les performances détoniques sont moindres que celles du TNT [26]. Son point de fusion est faible, 68 °C, ce qui explique que son intérêt pratique soit limité [20].

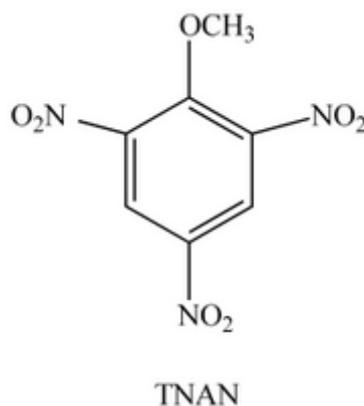
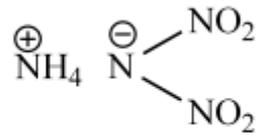


Figure 1.3 – Molécule de TNAN

Dinitramide d'ammonium (ADN)

L'ADN est un oxydant énergétique respectueux de l'environnement possédant une grande quantité d'oxygène, offrant une solution alternative au perchlorate d'ammonium (AP) en termes de combustion. L'utilisation de l'ADN en remplacement de l'AP permet d'augmenter l'énergie, et le taux, de combustion des formulations pour propulsion l'intégrant. Ses applications sont multiples : chargement de propulseur de fusée, un explosif coulé-fondu sous-marin et agent cationique de transfert de phase. L'absence de carbone et de chlore dans sa structure réduit la signature radar des gaz d'échappement des propulseurs l'intégrant [27]–[29]. Une navette spatiale peut également augmenter de 8 % la masse mise en orbite en remplaçant l'AP par l'ADN. Le fort taux d'oxygène de cet explosif favorise aussi son utilisation avec des agents réducteurs tels que l'aluminium, le magnésium et le bore. Sa température de fusion est de 92 °C et sa masse volumique de 1,82 g.cm⁻³. Il est également facile à couler lorsque 1 % d'oxyde de magnésium est utilisé comme stabilisant, l'ADN non stabilisé ne pouvant pas être coulé. Cette impossibilité vient du taux excessif d'émission de gaz, et donc d'initiation, lors de sa mise en œuvre lorsqu'il n'est pas stabilisé. Sa contraction lors de sa

solidification est plus importante que le TNT (environ 14 % de son volume est perdu lorsqu'il se solidifie), ce qui rend difficile l'obtention d'une coulée sans porosités.



ADN

Figure 1.4 – Molécule d'ADN

Les charges et additifs

Comme évoqué précédemment, celles-ci sont principalement du RDX, HMX ou ONTA pour ce qui est des matières énergétiques. Des espèces réductrices, sous la forme de métaux, peuvent également être ajoutées à la formulation afin d'améliorer les effets de souffle lors de son utilisation finale. Enfin, des additifs et liants inertes peuvent également être mis en œuvre afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques et insensibles de ces compositions.

1.1.4. Le moyen industriel

Nexter ne disposant pas de modèle ni de caractérisation de référence, le critère discriminant pour la validation d'un mélange en production est son temps de coulée depuis une cuve de 15 L vers un obus (**figure 1.5**).



Figure 1.5 – Cuve 15 L, unité de contrôle des mélanges

Plusieurs paramètres ont une influence sur le temps de coulée. L'écoulement de la matière étant gravitaire, la fraction massique en solide (qui est ici supérieure à 50%) influe énormément sur la coulée de telles suspensions. D'autres paramètres impactent également ce procédé à des niveaux

différents : phénomènes de sédimentation et de crémage, dissolution des espèces solides, quantité d'additif, température, pression, géométrie du mélangeur, temps de mélange et phénomènes de transferts thermiques. En revanche la composition étant fixe, seuls les lots des constituants changent d'une coulée à l'autre et il est ressorti que l'un des constituants en particulier, l'ONTA, dont le type de lot varie fréquemment, influe fortement sur le temps de coulée. Mais se focaliser sur ce seul constituant serait réducteur. C'est pourquoi ce travail de thèse étudie l'ensemble des constituants et leurs propriétés physico-chimiques.



Figure 1.6 – Cuve de 500kg, unité de coulée de production

1.1.5. Pureté de l'ONTA

Le composé évoqué précédemment est l'ONTA, et l'on souhaite en connaître entre autres la densité réelle. Cependant, ce solide explosif et sensible ne peut pas être broyé en vue d'en déterminer la densité par pycnométrie gaz. Cette section présente des méthodes d'analyses visant à réaliser une analyse comparative et qualitative, si ce n'est quantitative, des différences de densité entre différents lots d'ONTA. Les premières techniques exposées visent à relier la pureté de l'ONTA à sa densité, en comparant les puretés de différents lots, et la dernière détermine de manière directe les variations de densité d'un lot à l'autre. La finalité est de présenter et expliquer le choix de la méthode appliquée expérimentalement pour ces travaux.

1.1.5.a Pureté de l'ONTA par dosage colorimétrique

Depuis les premières publications sur cet explosif [30], l'ONTA a fait l'objet d'une attention particulière dans le monde de la pyrotechnie. Des techniques d'analyse de la pureté lui sont reliées, telles que la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) et l'électrophorèse capillaire. En revanche, ces méthodes sont plus adaptées à l'analyse de compositions explosives contenant de l'ONTA, plutôt que sur l'explosif en lui-même. En marge de ces méthodes, une publication récente [31] propose une méthode simple et rapide de détermination de la pureté de l'ONTA (qui est un acide faible de $pK_a = 3,67$) par dosage acido-basique.

L'ONTA utilisé pour la mise en œuvre de cette méthode est un ONTA synthétisé suivant la réaction en deux étapes présentée dans le **chapitre 2**. Cet ONTA a, par la suite, subi une étape finale de purification par recristallisation dans de l'eau distillée, l'ONTA utilisé comme étalon ayant subi trois recristallisations (pureté de 99,9%).

La solution titrante (solution de soude à 0,07N) est préparée par dissolution de 2,8 g de soude dans 1000mL d'eau distillée, puis étalonnée par de l'hydrogénophthalate de potassium avec la phénolphthaléine comme indicateur coloré. Le dosage en lui-même se déroule de la manière suivante : de l'ONTA (entre 200 et 250g pesés précisément) est dissout dans 150mL d'eau distillée, en chauffant et agitant le mélange. La solution est ensuite refroidie à température ambiante puis titrée par la solution de soude à 0,07N, l'équivalence étant indiquée par un changement de couleur dû à la phénolphthaléine. Des essais à blanc (sans ONTA) sont également réalisés, le calcul indiquant la pureté de l'ONTA étant le suivant :

$$\%_{ONTA} = \frac{(V_{eq} - V_{eq\ blanc}) \cdot C_{NaOH} \cdot M_{ONTA} \cdot 100}{m_{ONTA} \cdot 1000} \quad (2)$$

avec :

- C_{NaOH} en mol.L⁻¹, la concentration en soude.
- m_{ONTA} , en g, la masse d'ONTA
- M_{ONTA} , en g.mol⁻¹, la masse molaire d'ONTA
- V_{eq} , en mL, le volume équivalent
- $V_{eq\ blanc}$, en mL, le volume équivalent du blanc

Les avantages de cette méthode par rapport à la précédente viennent du fait qu'elle est dédiée à l'ONTA, que les impuretés en sont quantifiées et qu'elle est simple à mettre en œuvre (à condition de disposer du matériel nécessaire). De plus, les résultats obtenus par cette méthode ont été comparés à d'autres obtenus par CLHP. Une différence de 1% a été constatée (les résultats fournis par le dosage sont 1% plus élevés que ceux déterminés via la CLHP). Pour déterminer l'origine de cette différence, la piste de l'OTA (l'intermédiaire de réaction menant à l'ONTA) a été suivie. Il en est ressorti que l'OTA n'est pas directement responsable de cette différence qui s'explique en fait par la présence d'acide chlorhydrique sous la forme d'un sel stable formé avec l'OTA. Au final, ce sont majoritairement des traces d'acides minéraux (principalement de l'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique dans une moindre mesure) qui interfèrent avec le dosage acido-basique. L'incertitude due au manipulateur a également été retenue comme cause possible de cet écart dans les résultats.

1.1.5.b Pureté de l'ONTA par dosage potentiométrique

Le Groupe d'Etude des Modes Opératoires (GEMO) a établi un mode opératoire pour doser l'acidité fonctionnelle de l'ONTA par potentiométrie, protocole étudié et rédigé par son comité « Analyses des explosifs secondaires » du sous-groupe 2 « Propriétés et analyses physico-chimiques » [32]. Cette technique d'analyse reprend les grandes lignes de la précédente technique (réaction acido-basique, méthode de dosage) mais l'équivalence est cette fois déterminée par un potentiomètre (réaction acido-basique et électrochimique) et non plus via un indicateur coloré.

Bien que simple de mise en œuvre, cette méthode requiert tout de même un appareillage et une verrerie spécifiques : un potentiomètre, une burette, une électrode de verre avec référence interne Ag/AgCl, un agitateur magnétique et son barreau aimanté, une balance précise au 1/100^{ème} de milligramme et de la verrerie et matériel courants de laboratoire. Il en va de même pour les réactifs à

utiliser : du tétra butyle ammonium hydroxyle 0,1N (solution commercial de TBAH dans l'isopropanol et le méthanol, conservée à une température $\leq 24^{\circ}\text{C}$), de l'isopropanol, de l'eau distillée et de l'acide benzoïque de pureté supérieure à 99,9% séché à 65°C et refroidi en dessiccateur). Le mode opératoire [32] présente deux étapes, à savoir d'abord le titrage du TBAH suivi du dosage en lui-même :

- peser, à 0,1mg près, environ 0,1g d'acide benzoïque
- lui ajouter 100mL d'isopropanol et 3mL d'eau distillée
- agiter jusqu'à dissolution complète
- doser la solution obtenue par la solution de TBAH, en notant le volume équivalent
- réaliser trois dosages avec l'acide benzoïque et trois dosages à blanc

La température, et surtout ses variations, ont une influence sur la titration du TBAH. Elle doit être inférieure ou égale à 24°C , avec une variation maximale de 2°C , pendant toute la durée des essais. Avant tout dosage, la solution de TBAH doit être étalonnée. Le titre en TBAH est donné par la moyenne des résultats calculés avec la formule suivante :

$$C_{TBAH} = \frac{1000 \cdot m_{ac. benz.}}{M_{ac. benz.} \cdot (V_{eq ac. benz.} - V_{eq moy blanc})} \quad (3)$$

avec :

- C_{TBAH} en mol.L^{-1} , concentration molaire en TBAH
- $m_{ac. benz.}$ en g, masse d'acide benzoïque
- $M_{ac. benz.}$ en g.mol^{-1} , masse molaire d'acide benzoïque
- $V_{eq ac. benz.}$ en mL, volume équivalent
- $V_{eq moy blanc}$ en mL, volume équivalent du blanc

Une fois cette étape réalisée, il ne reste plus qu'à effectuer le dosage potentiométrique de l'ONTA en respectant le protocole suivant :

- peser, à 0,1mg près, environ 0,1g d'acide benzoïque
- lui ajouter 100mL d'isopropanol et 3mL d'eau distillée
- agiter jusqu'à dissolution complète
- doser la solution obtenue par la solution de TBAH, en notant le volume correspondant au 1^{er} point équivalent
- réaliser, au minimum, trois essais

La pureté de l'ONTA est donnée par la moyenne des résultats calculés avec la formule suivante :

$$\%_{ONTA} = \frac{M_{ONTA} \cdot V_{eq1} \cdot C_{TBAH} \cdot 100}{m_{ONTA} \cdot 1000} \quad (4)$$

avec :

- C_{TBAH} en mol.L^{-1} , concentration molaire en TBAH
- m_{ONTA} en g, masse d'ONTA
- M_{ONTA} en g.mol^{-1} , masse molaire d'ONTA
- V_{eq1} en mL, volume équivalent

Le mode opératoire consulté n'évoque pas la fiabilité de la méthode, et notamment si les impuretés/sous-produits/intermédiaires réactionnels interfèrent avec le dosage. D'après la partie précédente, la présence d'acides minéraux pourrait perturber la mesure, la méthode se basant également sur une réaction acido-basique. Ici aussi il pourrait être intéressant de recouper les résultats obtenus avec ceux d'une autre méthode d'analyse (comme la CLHP), et de déterminer si et dans quelle mesure le dosage est impacté par des impuretés.

1.1.5.c Méthode de détermination de la densité par flottation (Institut de Saint-Louis, ISL)

Cette méthode n'est pas une méthode d'analyse directe de la pureté de l'ONTA, mais elle a été adaptée à cet explosif. Le but premier de cette méthode est de mettre en évidence la présence de porosités incluses et défauts internes dans les cristaux d'hexogène (RDX) en mesurant la distribution en densité apparente. La flottation se déroule de la manière suivante : les particules d'hexogène sont immergées dans un liquide de densité connue ; celles qui sont plus denses que le liquide décantent puis sont récupérées et pesées. De là, il est facile d'en tirer une distribution en densité apparente du lot d'hexogène étudié, en reliant la densité du liquide suspendant à la masse de solide récupéré. Les principales difficultés rencontrées dans ce type d'analyse sont d'obtenir des résultats précis et reproductibles, en plus d'un contrôle délicat de la densité du liquide suspendant et d'une extraction compliquée des particules déposées. La méthode de l'ISL permet de s'affranchir de ces difficultés de par sa simplicité de mise en œuvre. De plus, contrairement à la méthode « classique » de flottation, la technique de l'ISL ne repose pas sur une différence d'hydrophobicité des surfaces des particules à séparer mais bien d'une différence de densité.

La littérature est avare en détails quant à la méthode ISL. Néanmoins, quelques présentations/brevets existent sur le sujet et sont consultables [33], [34], ce qui permet tout de même de pouvoir présenter la méthode :

- des liquides de flottation de masse volumique parfaitement connue sont préparés. Il s'agit de mélanges de di-iodométhane et de toluène, le second venant moduler la densité du mélange. On obtient donc des solutions dont la masse volumique varie de 0,900 à 3,300g.cm⁻³,
- les cristaux de RDX (entre 30 et 40g, afin d'avoir un nombre de particules statistiquement représentatif du lot étudié tout en limitant les interactions interparticulaires lors de leur décantation) sont ensuite dispersés dans l'une des solutions étalon, la suspension obtenue étant homogénéisée par agitation,
- les cristaux se séparent par différence de densité apparente, les phénomènes de décantation et de flottation interviennent,
- extraction, rinçage à l'éthanol et pesée des particules décantées. Le restant de la suspension est récupéré, puis filtré afin d'en extraire les cristaux restants. Ceux-ci sont ensuite réutilisés suivant le même procédé, mais en utilisant un mélange suspendant de densité inférieure au liquide précédemment utilisé.



Figure 1.7 – Méthode de flottation de l'ISL appliquée à du RDX et du RS-RDX

Etant donné que la différence de densité entre des cristaux d'une même espèce peut s'expliquer par la présence de défauts et porosités contenant des impuretés, la méthode de mesure de la densité par flottation peut être utilisée comme une méthode indirecte de mise en évidence de la présence d'impuretés au sein d'une espèce solide. En revanche, cette méthode est spécifique à l'hexogène et doit donc faire l'objet de modifications et d'essais en amont de son application à l'ONTA. Il faudra notamment vérifier que le mélange iodure de méthylène/toluène convient à une utilisation avec de l'ONTA, et notamment si celui-ci ne s'y dissout pas et si sa mouillabilité lui autorise une bonne dispersion. De plus, étant donné le peu de retour quant à l'efficacité et la précision de cette méthode, il serait intéressant de la coupler avec une technique connue de mesure de la densité afin d'en vérifier les résultats.

1.2. Rhéologie des suspensions concentrées

La rhéologie, définie comme la science des écoulements et déformations de la matière, a été créée dès le début des années trente sous l'impulsion des professeurs Eugène Cook Bingham et Markus Reiner. Cette discipline est récente, universelle et interdisciplinaire. Elle concerne la plupart des secteurs industriels (chimie, pharmacie, cosmétiques, agroalimentaire, matériaux de construction ...) ainsi que de nombreux phénomènes naturels (glaciers, laves, avalanches, boues torrentielles...) et fait appel à la chimie, à la biologie, à la physique, à la mécanique, aux mathématiques. En principe, elle étudie l'ensemble des substances existantes (liquide ou solide), cependant, dans la plupart des cas, l'étude concerne les matériaux que les physiciens qualifient de "matière molle", c'est-à-dire tous les milieux plus ou moins visqueux, pâteux ou élastiques, appelés fluides rhéologiquement complexes. Les fluides complexes englobent les solutions de polymères, les polymères fondus, les dispersions (solides/liquide, liquide/liquide, gaz/liquide), les surfactants, les poudres ou des mélanges de ces divers composés. Le comportement des milieux rhéologiquement complexes est borné par deux lois: En 1676, Robert HOOKE a établi une loi sur l'élasticité décrivant une relation linéaire entre la force et l'extension. C'est le cas du ressort où l'allongement de ce matériau est proportionnel à la force appliquée. En 1687, Isaac NEWTON démontre que la contrainte de cisaillement d'un fluide purement visqueux est proportionnelle à sa vitesse d'écoulement. Entre ces deux comportements extrêmes, les fluides complexes présentent généralement des propriétés simultanément élastiques et visqueuses (viscoélasticité) qui peuvent, en outre, dépendre du temps (thixotropie, vieillissement).

La rhéologie a pour but d'établir des relations entre les contraintes et les déformations qui règnent au sein d'un matériau. Ces relations, appelées fonctions matérielles, telles que la viscosité ou le module élastique, sont des caractéristiques hydrodynamiques et structurelles des matériaux considérés.

1.2.1. Grandeurs fondamentales

1.2.1.a Contrainte de cisaillement

Pour tout fluide réel possédant une viscosité, il existe des contraintes de cisaillement. En effet, même si un fluide est en mouvement, il possède une vitesse nulle dans la zone de contact avec les parois des solides à son contact (mobile d'agitation et parois du solide le contenant). Toute différence de vitesse au sein de ce fluide entraîne alors des contraintes de cisaillement : les particules fluides allant les plus vites sont freinées par celles allant à des vitesses moindres.

Une contrainte est le rapport d'une force appliquée par unité de surface. Elle s'exprime en Pascal (Pa) :

$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad (5)$$

Quand cette force est appliquée sur le matériau, il en résulte une déformation. Cette déformation se manifeste par un gradient de déplacement. Il existe deux types de contraintes :

- La contrainte tangentielle τ qui induit une déformation de cisaillement
- La contrainte normale σ qui induit une déformation élongationnelle

1.2.1.b Taux de cisaillement

Comme indiqué plus haut, la déformation de cisaillement simple peut être définie comme le mouvement d'un échantillon entre deux plaques planes et parallèles. L'une est fixe et l'autre se déplace à une vitesse V tout en restant parallèle à la plaque fixe. Le matériau s'écoule alors entre ces deux plaques à une vitesse variant de 0 au contact de la plaque fixe à V au contact de la plaque mobile. Ce mouvement du fluide peut être considéré comme le glissement de différentes couches les unes sur les autres.

Le taux de cisaillement ou vitesse de cisaillement mesure la vitesse de déformation du matériau sous l'effet du cisaillement appliqué. Il est calculé à partir du gradient de vitesse, qui décrit la variation spatiale de la vitesse dans l'écoulement

$$\dot{\gamma} = \frac{dV_x}{dy} \quad (6)$$

Il s'exprime en s^{-1} .

1.2.1.c Viscosité dynamique

Elle est définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement τ au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, pour un écoulement laminaire au sein d'un fluide :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (7)$$

avec τ en Pa, $\dot{\gamma}$ en s^{-1} et η en Pa.s. La viscosité dynamique est une grandeur physique qui caractérise la résistance à l'écoulement laminaire d'un fluide incompressible, elle est fortement dépendante de la température.

1.2.2. Définition et description des suspensions concentrées

Une suspension est la dispersion d'un solide insoluble (ou pratiquement insoluble), et finement divisé, dans un milieu liquide. C'est donc un système hétérogène constitué d'une phase continue externe liquide et d'une phase interne solide, dont la taille des particules peut varier d'une centaine de nanomètres à quelques centimètres. Il existe deux paramètres qui permettent de caractériser une suspension :

La fraction volumique en solide : qui est le pourcentage volumique de solide dans la suspension. Pour des sphères rigides (ou des particules assimilables à des sphères rigides), la fraction volumique est donnée par

$$\phi = \frac{m_s}{\rho_s V} \quad (8)$$

avec m_s la masse de solide, ρ_s sa masse volumique et V le volume total de la suspension. On parle de suspension diluée lorsque $\phi \leq 5\%$ et de suspension concentrée lorsque $\phi \geq 30\%$ (nous sommes donc ici en présence de suspensions concentrées).

La distribution granulométrique des particules au sein de la suspension : une suspension qui possède une distribution homogène de ses particules montre certaines propriétés, que n'a pas une suspension hétérogène. En effet, la viscosité des suspensions est très liée à la granulométrie de leurs particules ainsi que de leur distribution (mono, bimodale ou multimodale).

1.2.3. Phénomènes inhérents aux suspensions concentrées

1.2.3.a Notion d'unité structurale

Daniel Quémada [35] a interprété les propriétés non-newtoniennes des suspensions par la formation et l'évolution, au cours de l'écoulement, de structures internes (unités structurales). Ces structures, appelées également amas ou agrégats, correspondent à un regroupement de particules emprisonnant une fraction du fluide suspendant entre elles. La formation de ces amas est souvent à l'origine de certaines réponses rhéologiques particulières. Toujours d'après Quémada, la rupture de ces unités structurales est accompagnée d'une libération du fluide interstitiel, qui est à l'origine de la rhéofluidification des suspensions. Le phénomène de rhéoépaississement des suspensions est, lui, attribué à la formation de floccs au cours de l'écoulement.

1.2.3.b Interactions interparticulaires

La raison principale expliquant la viscosité et les phénomènes particuliers des suspensions est que leurs particules perturbent l'écoulement [2], [6], [7], [36]–[38]. Il est important de remarquer que les suspensions polydisperses voient une légère augmentation de leur compacité (qui est le rapport du volume de solide contenu dans une unité structurale, sur le volume total en solide de la suspension) par rapport à celles des suspensions monodisperses, les particules les plus fines s'intercalant entre les plus grande, entraînant ainsi une diminution de leur viscosité.

Un phénomène à prendre en compte est la floculation, engendrée par les interactions de van der Waals. En effet, lorsque les forces de répulsions sont fortement réduites ou absentes, les particules

vont s'agréger pour former des réseaux de solides ouverts qui vont occuper un volume important avec peu de matière. En résulte donc une augmentation importante de la viscosité de la suspension, qui peut mener jusqu'à un comportement assimilable à celui d'un solide. La stratégie communément adoptée pour éviter cette agrégation est l'adjonction de tensioactifs à la suspension. Ceux-ci vont alors s'adsorber sur les particules solides et provoquer différentes forces de répulsion : de la **répulsion stérique** (due à la taille des macromolécules adsorbées), de la **répulsion électrostatique** (dans le cas des tensioactifs ioniques, une double couche électronique apparaît en surface des particules en raisons des surfactants et de leur contre ion tous deux chargés ou encore si les particules possèdent des charges surfaciques), et une force de répulsion résultant du phénomène d'**osmose** (lorsque deux particules se rapprochent, la différence de concentration entre la zone interparticulaire et le reste de la suspension entraîne une différence de pression osmotique et donc un afflux de solution, le tout menant à la séparation des deux solides).

1.2.3.c Phénomènes spécifiques

Compte tenu du type de fluide étudié, à savoir une suspension polydisperse (deux populations granulométriques) concentrée, d'autres phénomènes liés à ces spécificités prennent place au sein de ces mélanges. Tout d'abord de la sédimentation, et suspension selon la granulométrie et densité des particules par rapport au fluide dispersant, peuvent être constatées. Les particules les plus imposantes vont donc sédimenter, pendant que les plus petites resteront dispersées de manière homogène. Compte tenu de la configuration classique des mesures réalisées en rhéométrie, le mobile d'agitation mesurant la viscosité étant proche du fond de la cellule de mesure, une sédimentation au sein de la formulation entraîne invariablement une augmentation de la viscosité mesurée. C'est pourquoi la mesure de densité, ou masse volumique, ainsi que la granulométrie des charges solides est une caractéristique indispensable à la mise en place d'un modèle rhéologiquement pertinent avec le type de formulation étudié.

Un autre phénomène, reposant sur le principe de lubrification des glissements interparticulaires par du fluide suspendant, est également à prendre en compte. En effet, certaines charges à forte porosité, surface spécifique, peuvent capter ce fluide [5], [10]. Du fait de cet appauvrissement, la viscosité du mélange augmente car le glissement interparticulaires s'en trouve plus difficile. Une autre caractéristique critique est donc la surface spécifique des charges solides mises en œuvre.

En lien avec la densité, la masse volumique est également un facteur à prendre en compte. De même que les formes des particules, la masse volumique est représentative de l'agencement des particules et de ce fait la manière dont celles-ci vont faciliter ou compliquer l'écoulement du fluide. De plus, les plus petites particules peuvent également contribuer à l'écoulement en remplissant les interstices entre particules de grande taille et les aider à se déplacer les unes par rapport aux autres[5], [10].

Compte tenu du fait que le fluide suspendant puisse être une émulsion, ses composants et donc la stabilité cinétique associée jouent également un rôle primordial quant à la tenue et rhéologie du fluide. Une donnée intéressante est donc la spectroscopie infrarouge, en vue de déterminer la structure de ces composés et mieux comprendre leurs interactions. D'autant plus que dans les modèles cités précédemment, la viscosité du fluide suspendant est primordiale à l'établissement d'un modèle rhéologique. De même que les gouttelettes en elles-mêmes participent à l'écoulement du mélange [39], [40].

1.2.4. Lois de comportement

1.2.4.a Généralités

On distingue également deux types d'écoulement de suspensions suivant la taille des particules utilisées : les suspensions browniennes, où le mouvement brownien des particules est important, et les autres, où ce mouvement peut être négligé devant les effets hydrodynamiques [19] - [22]. Le nombre de Péclet (Pe), défini comme le rapport entre la convection hydrodynamique et la diffusion brownienne, mesure l'importance relative de ces deux effets, et joue un rôle essentiel en rhéologie des suspensions. Il s'exprime de manière générale par la relation :

$$Pe = \frac{\text{effets de transport}}{\text{effets de diffusion}} = \frac{UL}{D} \quad (9)$$

où U est la vitesse caractéristique de l'écoulement, L la taille des particules et D leur coefficient de diffusion. Pour des sphères de rayon a dans un écoulement de cisaillement simple, de taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, et avec le coefficient de diffusion $D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 a}$, la relation s'écrit :

$$Pe = \frac{6\pi\eta_0 \dot{\gamma} a^3}{kT} \quad (10)$$

avec η_0 la viscosité du fluide suspendant, k la constante d'écoulement et T la température. Pour de faibles nombres de Peclet ($Pe \ll 1$), la suspension a un comportement newtonien ; le comportement non newtonien apparaît pour des nombres de Peclet importants ($Pe \gg 1$). La valeur du nombre de Peclet et donc le comportement rhéologique de la suspension dépend à la fois du taux de cisaillement et de la taille des particules. Lorsque les particules sont browniennes, celles-ci sont soumises aux forces colloïdales. Les suspensions étudiées dans ce manuscrit ne sont pas browniennes.

Le comportement non newtonien rhéofluidifiant, souvent rencontré ou évoqué dans la littérature et le monde industriel, concerne un large panel de fluides. Ceux-ci vont des dispersions de particules asymétriques aux ciments en passant par les polymères, les pâtes à papier, les colles, etc... La rhéofluidification est la capacité d'un fluide à voir sa viscosité diminuer, lorsque la contrainte ou le taux de cisaillement qui lui est imposé croît. Selon le type de fluide étudié et ses constituants, trois phénomènes expliquent ce comportement. Le premier correspond à l'alignement des molécules et particules dissymétriques dans le sens de l'écoulement, le deuxième est lié à une organisation en chapelet des particules et le troisième est dû à la rupture des interactions interparticulaires (phénomène allant généralement de pair avec la thixotropie).

Il a été démontré que le comportement rhéofluidifiant et dépendant du temps des suspensions peut s'expliquer par des dissipations d'énergie, engendrées par le déplacement relatif des particules. Ces déplacements sont gênés par les interactions particulaires. Les modèles de viscosité sont donc exprimés en fonction des paramètres liés à la phase solide (taille de grain, forme, concentration, étendue granulaire, configuration spatiale des particules dans le fluide ...) et aussi des paramètres liés au fluide suspendant (viscosité, généralement newtonienne). Les lois sont de la forme :

$$\eta = \eta_0 f(\phi) \quad (11)$$

avec η la viscosité de la suspension, η_0 la viscosité du fluide suspendant et ϕ la fraction volumique en solide de la suspension.

1.2.4.b Différents modèles

Les modèles exposés dans cette section prennent en compte l'empilement compact maximal des particules (ϕ_m), qui est le rapport du volume maximal en solide sur le volume total de la suspension. La compacité maximale ϕ_m correspond également à la porosité minimale [11], [36]. Pour la suite, on définit

$$\eta_s = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (12)$$

avec $f(\phi) = k_1\phi + k_2\phi^2 + \dots + k_n\phi^n$ et k_n les facteurs de forme des particules. k est égal à 2,5 pour des sphères dures, sa valeur est supérieure à 2,5 pour des ellipsoïdes et est inférieure à 2,5 pour des gouttelettes de liquide. Pour les modèles énoncés ci-après, on considère des suspensions de particules sphériques.

Exponentielle (dérivée d'Arrhénius) (1917)

$$\eta_s = e^{f(\phi)}$$

Particules solides polydisperses

Eilers (1941)

$$\eta_s = \left(1 + \frac{1,25\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}} \right)^2$$

Particules sphériques polydisperses, avec $\phi < \phi_m$ et $1,28 < a < 1,30$ pour des émulsions de bitume

De Bruijn (1942)

$$\eta_s^{-1} = 1 - 2,5\phi + 1,552\phi^2$$

Particules sphériques monodisperses, dérivée de l'équation d'Einstein pour des fluides où le nombre de Peclet est élevé (non browniens)

Mooney (1951)

$$\eta_s = e^{\frac{2,5\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}}$$

Particules sphériques monodisperses, avec $1,35 < a < 1,91$

Roscoe (1952)

$$\eta_s = (1 - 1,35\phi)^{-2,5}$$

Particules sphériques polydisperses ($a = 1$) et monodisperses ($a = 1,35$), application aux émulsions

Maron et pierce (1956)

$$\eta_s = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2}$$

Particules sphériques polydisperses

Krieger et Dougherty (1959)

$$\eta_s = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2,5\phi_m}$$

Particules solides polydisperses

Thomas (1965)

$$\eta_s = 1 + 2,5\phi + 10,05\phi^2 + Ae^{B\phi}$$

A=2,73.10⁻³, B=16,6 et $\phi \leq 0,6$ pour des particules sphériques

Frankel et Acrivos (1967)

$$\eta_s = 1 + \frac{9}{8} \left(\frac{\left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{1/3}}{1 - \left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{1/3}} \right)$$

Particules solides polydisperses avec $\phi_{particules} = \phi_{liquide}$

Chong et coll. (1977)

$$\eta_s = \left(1 + 0,75 \frac{\frac{\phi}{\phi_m}}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)^2$$

Particules solides polydisperses

Quémada (1977)

$$\eta_s = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}$$

Particules solides polydisperses

Mills (1985)

$$\eta_s = \frac{1 - \phi}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^2}$$

Particules solides polydisperses

Leighton et Acrivos (1986)

$$\eta_s = \left(1 + \frac{1,5\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right)^2$$

Particules solides polydisperses

Morris et Boulay (1999)

$$\eta_s = 1 + 2,5\phi \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-1} + 0,1 \left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)^2 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}$$

Suspensions non colloïdales

Zarraga et Coll. (2000)

$$\eta_s = \frac{e^{-2,34\phi}}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^3}$$

Particules solides polydisperses

Koda et Furuse (2006)

$$\eta_s = \frac{1 + 0,5k\phi - \phi}{(1 - k\phi)^2(1 - \phi)}$$

$k = 1 + 0,6\phi$ pour des particules sphériques

1.3. Rhéologie des suspensions concentrées énergétiques

Cette section présente des études menées dans le domaine des matériaux énergétiques et concernant la rhéologie, de près ou de loin.

Bien que le lien ne soit pas fait directement avec la rhéologie, certaines publications [42] se sont très vite attachées à relier temps de coulée (piloté par la rhéologie) et caractéristiques physico-chimiques. En revanche, ces études traitaient d'un seul paramètre à la fois, par exemple ici la sphéricité du RDX, et de la coulabilité en elle-même. L'idée étant d'améliorer le temps de coulée de l'explosif en jouant sur une caractéristique en particulier, d'autant plus qu'en général les mélanges étudiés étaient monodisperses et le fluide suspendant n'était pas une émulsion. Il est ressorti de l'étude que des particules sphériques facilitent l'écoulement du mélange par rapport à des particules non sphériques.

D'autres travaux ont suivi [43] portant sur des mélanges polydisperses et étudiant l'influence de la fraction massique en solide sur la rhéologie en elle-même et non plus sur la coulée. Il ressort de ces travaux que ce genre de fluide présente un comportement rhéologique dépendant du temps, en plus du taux de cisaillement imposé et de la fraction massique en charges solides. Il ressort également qu'il est important de bien proportionner les petites et grandes particules, afin de faciliter le glissement interparticulaire, en respectant un ratio en faveur des petites particules. Mais au-delà de ces résultats, aucun modèle n'a été proposé.

Une autre étude portait sur le même type de mélange que celui étudié dans cette thèse [11]. Mais elles s'intéressaient à nouveau à la coulée, et plus spécifiquement à son temps, avec une approche axée sur l'agencement des particules au sein de la suspension. Toute caractéristique autre que la fraction volumique en solide et la compacité maximale a été mise de côté. Un modèle prédisant le temps de coulée a été proposé mais n'était applicable qu'à la formulation spécifiquement étudiée.

Une étude plus récente encore [8] s'est consacrée à l'étude de l'influence des charges solides bimodales sur la rhéologie du mélange, sans pour autant produire un modèle. En revanche, les résultats mis en avant confirment une influence marquée de la porosité et la taille des particules, de la proportion en grandes et petites particules, de la forme et la densité des particules sur le comportement rhéologique des suspensions concentrées énergétiques.

Finalement, une autre publication récente [14] a suivi le même type de suspension et en est arrivée aux mêmes conclusions, aucun modèle n'ayant été produit.

1.4. Conclusion partielle

Afin de permettre une compréhension du sujet par le plus grand nombre, il est important de bien définir et présenter les matériaux énergétiques ainsi que leur mise en œuvre lors de ce travail de thèse. Nous avons donc présenté au début de ce chapitre bibliographique, les matériaux énergétiques utilisés, la problématique à l'origine de cette étude et les suspensions concentrées étudiées. De par la nature complexe du fluide coulé, la théorie relative à ce procédé n'est pas totalement maîtrisée et présente encore des zones d'ombres qui ont motivé cette thèse.

La seconde partie de cette bibliographie portait sur la rhéologie des suspensions concentrées. Il a été exposé que les particules solides, faisant partie intégrante de tels fluides, ont un impact sur la rhéologie de ceux-ci. En effet, les interactions interparticulaires mises en jeu ont des effets à l'échelle microscopique, impactant l'écoulement du liquide suspendant. Les principaux modèles rhéologiques de la littérature décrivant les suspensions ont été présentés. Finalement, les travaux récemment menés sur les suspensions concentrées énergétiques, leur rhéologie et leur mise en œuvre par coulé-fondu ont été détaillés. Bien que ces travaux contribuent à mieux appréhender et comprendre cette technologie, il n'existe pas, à ce jour, de modèle global qui prenne en compte les caractéristiques physicochimiques des constituants et qui quantifie leur influence sur le comportement rhéologique des suspensions énergétiques mises en œuvre par coulé-fondu. L'objectif de cette thèse est de proposer un tel modèle.

Chapitre 2

Etude expérimentale de la physico-chimie des formulations énergétiques de type suspensions concentrées

Comme exposé dans le chapitre précédent, un modèle rhéologique relatif aux suspensions concentrées doit tenir compte à la fois des propriétés rhéologiques du fluide et de la physico-chimie de la phase granulaire. Cette remarque est d'autant plus vraie lorsque le fluide est une émulsion, qui elle-même présente un comportement à l'écoulement complexe. Par conséquent, ce chapitre présente les travaux expérimentaux de caractérisation de la physico-chimie des formulations étudiées et de leurs constituants.

La première partie de ce chapitre de mémoire sera consacrée à la phase granulaire des suspensions étudiées. Les matières premières utilisées seront tout d'abord présentées et décrites, ainsi que les moyens et méthodes mis en œuvre pour les caractériser. Les résultats expérimentaux obtenus seront également discutés, notamment du point de vue de la formulation et de l'influence sur la rhéologie du mélange les intégrant.

La deuxième partie sera dédiée à la phase émulsionnée des suspensions. A l'instar de la partie précédente, la physico-chimie des matières premières de cette phase et les travaux expérimentaux s'y rapportant seront abordés. La rhéologie des émulsions étudiées y sera également décrite et expliquée par leurs caractéristiques physico-chimiques physico-chimiques. Un modèle mathématique, visant à rendre compte de la rhéologie des émulsions, sera présenté à la fin de cette partie.

Finalement, les formulations, et plus particulièrement leur rhéologie, seront présentées dans la troisième et dernière partie de ce chapitre. Y seront donc abordés le comportement rhéologique des mélanges, via une étude quantitative et qualitative, ainsi que les modèles structuraux pouvant le représenter. Cette dernière partie sera l'occasion de rappeler les différents modèles qui concordent expérimentalement et structurellement avec les formulations étudiées, le choix du modèle final étant réalisé au chapitre suivant.

Avant d'aborder la suite de ce chapitre, il est important de rappeler la composition des explosifs secondaires étudiés. En masse, leur formulation est la suivante : 48 % en ONTA et 13,5 % en aluminium pour leur partie solide et 31 % en TNT, 7,5 % en cire de synthèse et additifs pour leur partie liquide.

2.1. Caractérisation de la phase solide des suspensions

2.1.1. Solides étudiés

L'aluminium

Les aluminiums mis en œuvre lors de ces travaux de thèse sont des aluminiums ordinaires, dont les caractéristiques physico-chimiques sont présentées plus loin dans cette partie. On peut toutefois remarquer que la température de fusion de l'aluminium (660 °C) justifie sa qualité de solide lors de son utilisation aux températures de mise en œuvre des suspensions (≈ 85 °C). Pour ce travail de thèse, quatre lots d'aluminium ont été utilisés, chacun provenant d'un fournisseur différent, **tableau 2.1**.

Lot	Al1	Al2	Al3	Al4
-----	-----	-----	-----	-----

L'oxynitrotriazole

L'oxynitrotriazole, ou encore ONTA ou ONTA (3-nitro-1,2,4—triazol-5-one) en anglais, est un explosif secondaire connu pour être utilisé dans des compositions/formulations explosives dites à sensibilité réduite [20]. Ce matériau entre, par exemple, dans des compositions de type coulé-fondu (qui est l'objet d'étude ce travail de thèse) ou encore de type coulé-réticulé. En plus de présenter des caractéristiques en détonique équivalentes à celles du RDX (ou cyclotriméthylènetrinitramine ou encore hexogène, explosif secondaire utilisé dans de nombreux mélanges), l'ONTA est bien moins sensible que ce dernier et que la plupart des explosifs secondaires.

L'ONTA est obtenu via une synthèse chimique en deux étapes, la première consistant à faire réagir du chlorhydrate de semicarbazide avec de l'acide formique pour obtenir du 1,2,4-triazole-5-one (ou OTA). Dans une seconde étape, l'OTA est nitré afin d'obtenir l'ONTA [31]. Il est important de noter qu'à l'étape de nitration il existe deux voies de synthèse pour obtenir cet explosif [30], [44], [45] :

- La première, brevetée par la Société Nationale des poudres et Explosifs, consiste en l'ajout d'acide nitrique à 98 % à l'OTA. La température augmente alors graduellement de 0 à 10 °C, cette étape se faisant en deux heures. Une fois à 10 °C, le milieu réactionnel est maintenu à cette température pendant 3 heures. De l'eau est ensuite ajoutée et le mélange laissé à 10 °C pendant 12 heures.
- La seconde, brevetée par le Los Alamos National Laboratory, suppose de mélanger de l'acide nitrique à 70 % et de l'OTA à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à ce que la réaction soit exothermique, elle devient alors auto-entretenue et est laissée telle qu'elle jusqu'à la fin de la synthèse.

A l'heure actuelle, seule la seconde voie est mise en œuvre pour la production d'ONTA en quantité industrielle. Comme évoqué dans la partie consacrée à l'état de l'art, il est possible de jouer sur la forme des cristaux obtenus et leur taille lors des étapes finales de sa synthèse (plus particulièrement sa recristallisation). Mais ces méthodes restent rares et sont réalisées à la demande du client, l'usage industriel de l'ONTA ne requérant pour l'heure aucune exigence particulière quant à ses propriétés physico-chimiques hormis celles en détonique et pureté.

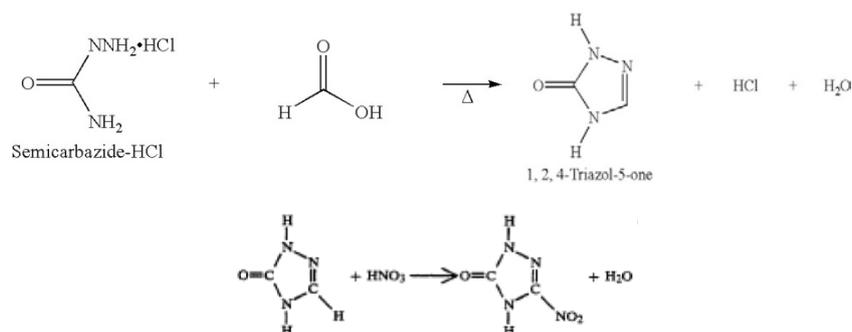


Figure 2.1 – Equation générale de la synthèse de l’ONTA (équation tirée de [30])

L’ONTA se présente sous la forme de cristaux blancs, solubles partiellement dans l’eau (celle-ci prend alors une teinte jaune), dont la masse molaire est égale à 130,06 g/mol. C’est également un acide faible (pKa = 3,67), qui forme des sels stables avec des métaux mono- ou divalents. Sa masse volumique est de 1,91 kg/m³ et sa température de fusion de 273 °C, ce qui fait de lui l’un des constituants de la phase solide des mélanges lors de leur mise en œuvre à 85 °C.

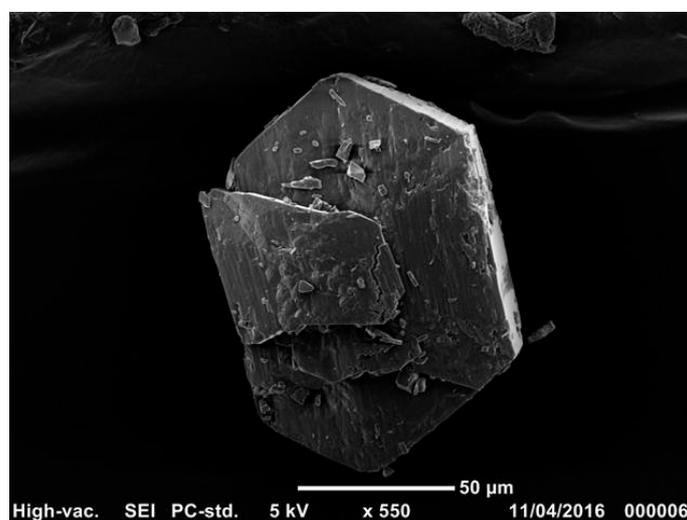


Figure 2.2 – Cliché par microscopie à balayage électronique d’un cristal d’ONTA d’étude

Pour ce travail de thèse, quatre lots d’ONTA ont été utilisés. Les différences physico-chimiques entre ces quatre lots seront détaillées dans la partie suivante qui est consacrée aux analyses correspondante, ainsi qu’aux matériels et méthodes utilisés pour les réaliser. Le **tableau 2.2** présente les différents lots d’ONTA, ainsi que leur provenance.

Tableau 2.2. Lots et provenance des ONTA d’étude				
Lot	ONTA1	ONTA2	ONTA3	ONTA4

2.1.2. Moyens et méthodes

2.1.2.a Densimétrie par méthode de flottation appliquée à l’ONTA

L’analyse de densité par méthode de flottation consiste en l’étude de la variation de flottabilité d’un composé solide, en fonction de sa densité et de celle du liquide dans lequel il est dispersé. Pour représenter cette variation de flottabilité, on rapporte la masse de solide décanté (ou

flottant) à la masse totale de solide initialement introduit. Développée pour la caractérisation du RDX et HMX (ou cyclotétraméthylène-tétranitramine ou encore octogène) par l'ISL [33], [46], cette technique a dû être adaptée à l'ONTA. De plus, n'ayant pas d'équivalent au sein de Nexter Munitions, sa mise en place a nécessité l'achat des matériels et la rédaction des documents de sécurité pyrotechnique nécessaires (document d'Analyse de Sécurité du Travail en enceinte pyrotechnique).

En raison de sa structure cristalline, ainsi que son mode de synthèse, l'ONTA présente des défauts internes. Ces défauts, qui sont des porosités internes emplies d'air et/ou de solvants et impuretés, affectent la masse volumique des cristaux tout en étant « invisibles » aux méthodes de détermination classiques de la masse volumique d'un solide (pycnométrie). Cette méthode, de par sa finesse, permet d'atteindre un niveau de précision suffisant pour corrélérer les variations de masse volumique à la présence d'occlusions au sein du cristal. Ces expérimentations permettent donc d'accéder à une masse volumique qui tient compte des défauts et impuretés internes des cristaux étudiés.

Description du moyen expérimental et de son principe

Pour la bonne marche de ces essais, il est nécessaire de connaître précisément la densité des fluides afin de remonter à celle des solides dispersés. Pour la réalisation de ces essais, Nexter Munitions s'est donc doté d'un densimètre DMA 4500 M, de la marque ANTON PAAR. Ce densimètre électronique est constitué d'un tube en U de verre borosilicaté qui est électroniquement mis et maintenu en oscillation à sa fréquence propre, oscillation mesurée par des capteurs optiques. La fréquence résultante est alors transformée en mesure de masse volumique, et/ou densité, via l'équation (13) suivante :

$$\rho = A * \tau^2 - B \quad (13)$$

Où A est une constante liée au coefficient d'élasticité du verre, sa constante de rappel B est liée à la masse et au volume du tube en U, et τ est la période d'oscillation mesurée (l'inverse de la fréquence). Les coefficients A et B sont déterminés par la mesure de la masse volumique de deux substances étalon, à savoir l'air et l'eau. Lors de son étalonnage, l'appareil va automatiquement résoudre le système de deux équations à deux inconnues. La masse volumique déterminée est également convertie en densité, grandeur qui nous intéresse pour cette caractérisation.

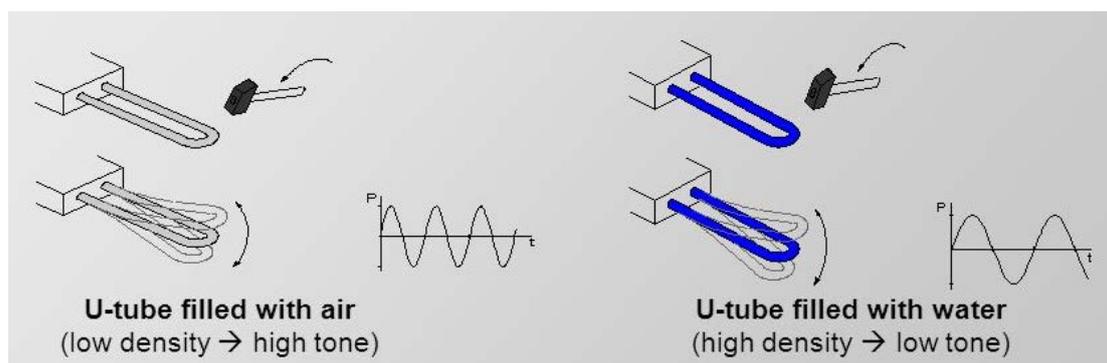


Figure 2.3 – Schéma explicatif du fonctionnement du tube en U (image tirée du site Internet d'Anton Paar)

Deux thermomètres en platine modèle Pt100 ainsi que des éléments Peltier assurent une régulation extrêmement précise de la température, avec une précision de 0,01 °C, sur une plage de températures allant de 0 à 95 °C. Un oscillateur de référence additionnel, en étroit contact thermique avec le tube en U de mesure, offre une stabilité et une précision de mesure significatives (masses volumiques mesurables allant de 0 à 3 g/cm³, avec une précision de 5.10⁻⁵ g/cm³) sur l'ensemble de la

plage de températures du densimètre avec un seul étalonnage de l'appareil à 20 °C. Cet organe de référence permet également de mesurer, et corriger, les atténuations de l'oscillation du tube dues à la viscosité de l'échantillon analysé. La cellule de mesure peut être soumise à de fortes pressions, allant de 0 à 10 bars (**figure 2.4**). Finalement, l'acquisition des données se fait directement via l'appareil.

Tableau 2.3. Caractéristiques techniques du densimètre DMA 4500 M

Plage de mesure			Précision		Répétabilité, écart-type	
Masse Volumique	Température	Pression	Masse Volumique	Température	Masse Volumique	Température
0 à 3 g/cm ³	0 à 95 °C	0 à 10 bars	5.10 ⁻⁵ g/cm ³	0,03 °C	1.10 ⁻⁵ g/cm ³	0,01 °C

Le densimètre permet donc, dans le cadre de ce travail expérimental, de mesurer avec précision la densité de mélanges dont on fait varier la quantité de l'un des constituants.



Figure 2.4 – Densimètre vu de face (gauche) et système d'injection et d'évacuation (droite)

L'étape de flottation, quant à elle, ne nécessite que de la verrerie et du matériel courant de laboratoire. Une fois les différents mélanges préparés et étalonnés par le densimètre, le solide dont on veut connaître la densité est mis en suspension dans le mélange de plus faible densité. En fonction de la densité intrinsèque de chaque grain, une partie de l'échantillon va flotter tandis que l'autre va sédimenter. La fraction flottante est ensuite récupérée et débarrassée de ses solvants pour finalement être pesée. La fraction sédimentée est récupérée, séchée et redispersée dans un mélange de densité supérieure à celle de la solution précédente. Il y aura à nouveau séparation du solide en fonction de la densité de ses grains, l'idée étant de reproduire les étapes précédentes pour déterminer la distribution massique en densité de l'échantillon étudié.

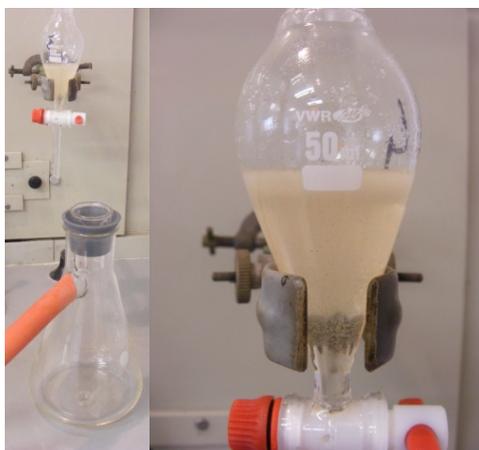


Figure 2.5 – Montage utilisé pour la flottation

Mode opératoire

La première étape de ces analyses a été de préparer l'ONTA, en le séchant pendant six heures dans une étuve à 50 °C. Les solutions dispersantes sont élaborées en mélangeant deux solvants, le toluène et le diiodométhane ici, et en contrôlant la densité du mélange via le densimètre. L'ONTA, séché, est ensuite pesé et ajouté à une ampoule à décanter contenant le mélange de densité la plus faible. En fonction de leur densité respective, une partie des grains va être mis en suspension et flotter tandis que l'autre va sédimenter. Les particules flottantes sont ensuite récupérées par filtration, séchées pendant deux heures à 100 °C pour finalement être pesées. Connaissant cette masse, et celle d'ONTA introduit, il est alors possible de calculer la fraction massique d'ONTA présentant une densité inférieure à celle du liquide avec l'équation (14).

$$\%m_{ONTA} = m_{ONTA \text{ flottant}} / m_{totale \text{ ONTA introduit}} \quad (14)$$

L'ONTA sédimenté est également filtré et séché dans les mêmes conditions que précédemment, avant d'être à nouveau dispersé dans la solution de densité supérieure à la précédente. Les mêmes préparations et traitements ont été menés, sur l'ONTA restant, jusqu'à ce qu'il ne reste plus assez d'ONTA sédimenté pour poursuivre la séparation ou que l'ensemble des cinq solutions soient utilisées. Le protocole suivi pour cette caractérisation est détaillé sur la **figure 2.6**. Pour cette illustration, les mélanges de solvants ont déjà été produits à l'aide du densimètre et les images illustrent l'étape de flottation en elle-même après dispersion de l'ONTA dans le premier mélange de solvants.

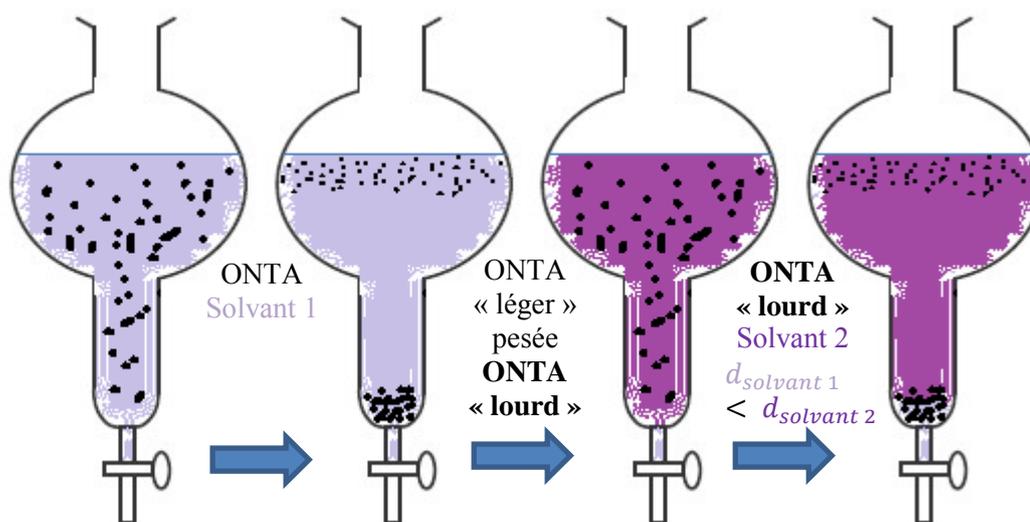


Figure 2.6 – Mise en images de la mesure de densité de l'ONTA par la méthode de flottation

2.1.2.b Granulométrie laser

Description du moyen expérimental et de son principe

Ces essais ont été réalisés en utilisant un granulomètre laser de type Mastersizer 2000, de Malvern Instruments, ainsi qu'un homogénéisateur à ultrasons Vibra-Cell, de la série VCX 130 de Sonics & Materials, utilisé pour la préparation des échantillons avant leur analyse.

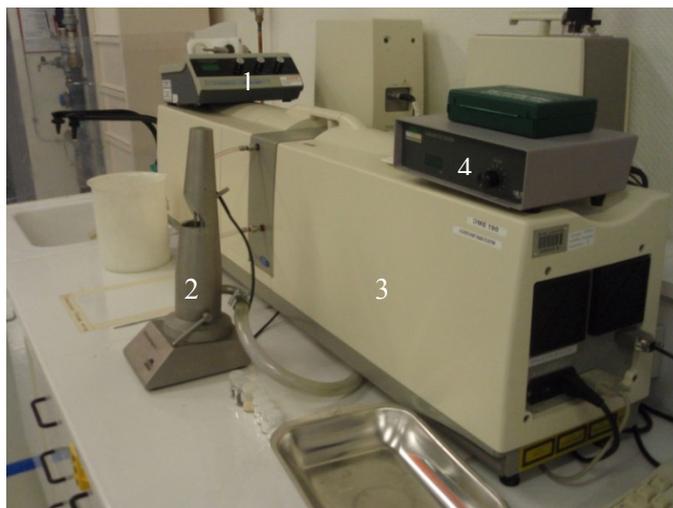


Figure 2.7 – Granulomètre Mastersizer 2000 (3) avec son système de mise en suspension et circulation de fluides (2, piloté par 4), ainsi que l’homogénéisateur à ultrasons Vibra-Cell (1)

La granulométrie laser, technique basée sur la diffraction de la lumière, permet de déterminer la distribution granulométrique de particules en mesurant la variation angulaire en fonction de l’intensité de la lumière qu’elles diffractent lorsque celles-ci sont frappées par un rayon lumineux [47], [48]. Les particules les plus larges dispersent la lumière selon de petits angles, par rapport au rayon incident, à la différence des particules les plus petites qui diffractent la lumière suivant des angles plus importants. Ces angles, via l’utilisation de la théorie de Mie, permettent de calculer la distribution granulométrique des particules en les considérant comme des sphères parfaites de volume équivalent. Pour les très petits échantillons, jusqu’à $\lambda/10$ où λ est la longueur d’onde du faisceau lumineux, la diffusion de Rayleigh est préférée à celle de Mie. Pour les solides les plus larges, de dimensions supérieures à $50\ \mu\text{m}$, l’approximation de Fraunhofer est utilisée pour les calculs. Pendant sa mesure, l’échantillon passe à travers un faisceau de lumière focalisée qu’il va diffracter selon des angles caractéristiques. Deux sources lumineuses sont utilisées : un laser hélium-néon qui produit une lumière rouge à la longueur d’onde de $633\ \text{nm}$, et qui est placé dans l’axe de l’instrument, ainsi qu’une LED qui émet une lumière bleue à une longueur d’onde de $455\ \text{nm}$, et qui est désaxée par rapport à l’instrument. En plus du détecteur principal, des détecteurs additionnels sont placés de part et d’autre de celui-ci afin de couvrir une lumière dispersée entre $0,01$ et 135° . Une lentille, permettant de travailler en optique de Fourier, est également placée entre la source du laser et la cuve de mesure. Ceci contraste avec une géométrie plus classique, qui place cette lentille avant la cuve. La plage de mesure de l’appareil va de $0,02$ à $2000\ \mu\text{m}$.

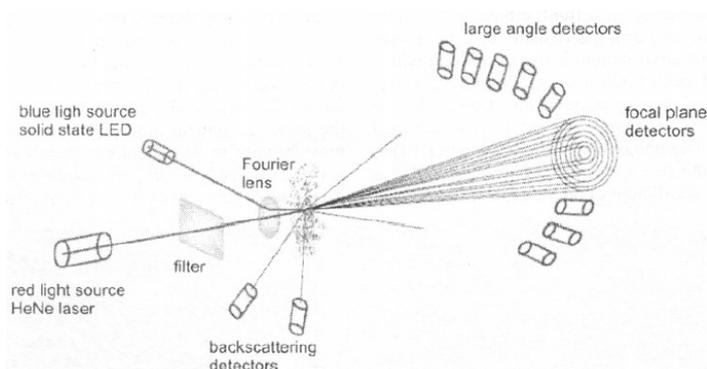


Figure 2.8 – Schéma explicatif du principe de fonctionnement d’un granulomètre laser (schéma tiré de [48])

Mode opératoire

Les données relatives à la mesure d'un ensemble de particules peuvent être affectées par un bruit de fond dû à l'électricité, d'éventuelles poussières présentes sur les optiques ou encore des impuretés flottant dans le liquide dispersant. Ces bruits de fond sont d'abord minimisés en nettoyant l'appareil avec le solvant adéquat (de l'eau pour l'aluminium et de l'heptane pour l'ONTA), pour finalement mesurer le bruit de fond du système ne contenant plus que du liquide sans impuretés. Cette information est par la suite soustraite automatiquement à la mesure réalisée sur l'échantillon. L'étape de nettoyage, réalisée avant chaque essai, doit vérifier quelques conditions pour être satisfaisante. Le bruit de fond doit être le plus faible possible lorsque le blanc est fait, l'intensité du laser ne devant pas excéder 80 % et le signal devant être aussi stable que possible durant cette mesure. Pour l'aluminium, dispersé dans de l'eau, deux gouttes de dispersant anionique Beckman Coulter de type IIA ont été ajoutées à la suspension avant mesure. L'aluminium 1/NL/83 a également été soumis aux ultrasons, pendant 15 secondes avant la mesure, afin de casser les agrégats formés lors de sa mise en solution. La vitesse d'agitation et de mise en circulation du liquide a été paramétrée à 3500 tours par minute pour toutes les analyses. Pour s'assurer de résultats optimaux, l'obscurité a été contrôlée et maintenue entre 10 et 20 % et les mesures ont été réalisées de manière à ce que la masse résiduelle soit inférieure à 1 %. Des mélanges d'aluminium et d'ONTA, dans les mêmes proportions que pour les suspensions, ont également été caractérisés avec de l'heptane comme liquide dispersant et sans ultrasons. Un exemple de courbe obtenue par cette méthode est présenté **figure 2.9**.

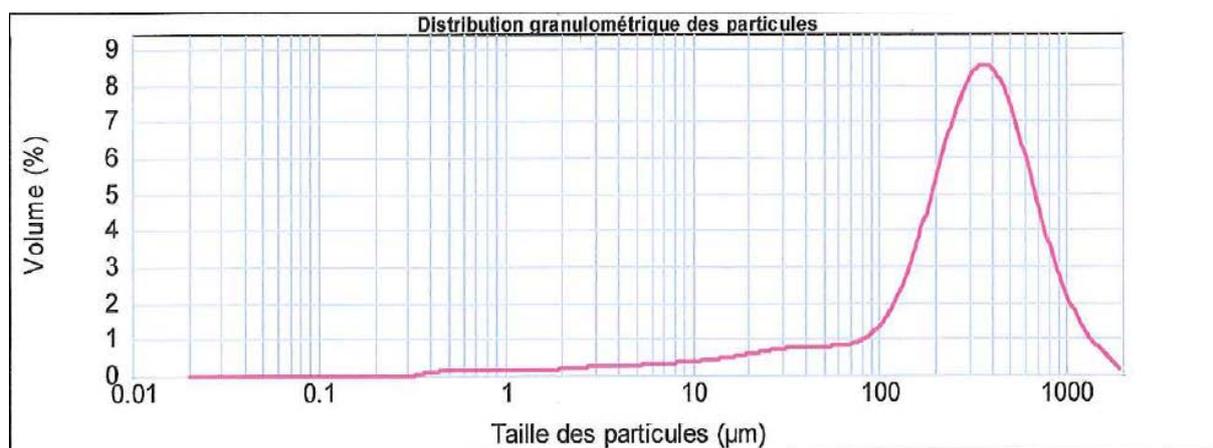


Figure 2.9 – Exemple de distribution granulométrique obtenue

2.1.2.c Manométrie d'absorption de gaz, méthode BET

Description du moyen expérimental

Les analyses des surfaces spécifiques des différents aluminiums ont été réalisées avec les appareils VacPrep 061 et Tristar II plus, tous deux provenant du fabricant Micromeritics. Le premier est un dégazeur, dont la fonction est de préparer les échantillons pour des analyses de surfaces et porosités externes. Cet appareil permet d'éliminer les impuretés en surface d'échantillon de deux manières, la première étant basée sur la méthode dite par écoulement de gaz, et la seconde en faisant le vide au sein de l'appareil. L'écoulement de gaz consiste à faire chauffer les particules à analyser pour forcer la désorption des impuretés, tandis qu'un courant de gaz inerte balaye les particules et les entraîne à l'extérieur de la cellule de mesure. La préparation par le vide est aussi basée sur le chauffage, mais les déchets sont évacués par une aspiration par le vide. Le VacPrep comporte également 6 stations de dégazage, avec la possibilité de travailler soit en écoulement soit sous vide

dans chacune d'elles et ce indépendamment du mode de fonctionnement des autres. Les gaz utilisables sont l'hélium, l'azote, l'argon, ainsi que tout autre gaz qui ne s'adsorbe pas à température ambiante.



Figure 2.10 – Dégazeur VacPrep 061

Le Tristar II Plus est un analyseur automatisé, utilisant trois cellules de mesure de surfaces spécifiques et porosités externes par manométrie d'adsorption de gaz. L'échantillon à étudier est placé dans l'une des cellules, dont la température est maintenue constante via un vase Dewar et de l'azote liquide. La pression du gaz adsorbable P_I est mesurée dans l'enceinte dédiée, avant d'être délivrée dans l'enceinte d'adsorption/mesure. Une fois la pression au sein de la cellule de mesure stabilisée, cette pression d'équilibre P_F est mesurée. Pour chaque injection de gaz réalisée, et connaissant le volume libre de la cellule ainsi que la température du gaz, il est possible de relier P_I et P_F à la quantité de gaz adsorbée à la surface de l'échantillon. Finalement, l'isotherme d'adsorption peut être tracé à chaque injection de gaz. Connaissant le volume à vide de l'enceinte d'adsorption, le Tristar II plus en détermine automatiquement le volume libre en libérant une quantité connue d'hélium lorsque celle-ci contient l'échantillon. Les résultats sont traités et exploités à l'aide du logiciel MicroActive, logiciel spécifique du Tristar II Plus.



Figure 2.11 – Analyseur de porosité et surface Tristar II Plus

Mode opératoire et méthode de calcul des résultats

Les échantillons ont été dégazés à 473 K pendant 24 heures, avant d'être pesés. Leurs surfaces spécifiques ont été mesurées avec de l'azote, comme gaz adsorbant, à 77 K. La méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) a été utilisée pour calculer ces surfaces, et tracer les isothermes correspondants [49]. La méthode BET est une extension de la théorie de Langmuir, qui se cantonne à l'adsorption moléculaire monocouche, appliquée à l'adsorption multicouche d'un gaz à la surface d'une particule en formulant les hypothèses suivantes : les molécules de gaz s'adsorbent physiquement sur une couche à revoir infiniment solide, il n'existe pas d'interaction entre chaque couche d'adsorption et la théorie de Langmuir peut être appliquée à chaque couche. L'équation BET (15) s'exprime

$$\frac{1}{v[(P_0/P)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{v_m c} \quad (15)$$

où P et P_0 sont les pressions d'équilibre et de saturation de l'adsorbant à la température d'adsorption, v est la quantité de gaz adsorbée (par exemple en unités de volume) et v_m est la quantité de gaz adsorbée en monocouche. La constante BET est définie par l'équation (16)

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (16)$$

où E_1 est la chaleur d'adsorption de la première couche et E_L est celle des strates supérieures, et est égale à la chaleur de liquéfaction. L'équation BET représente une isotherme d'adsorption qui peut être tracée comme une ligne droite avec $1/v[(P_0/P) - 1] = f(P/P_0)$. Cette relation linéaire est valide dans un domaine limité de pressions $0.05 < P/P_0 < 0.35$, dont les bornes, théoriques, sont retrouvées sur l'isotherme. La pente S , et l'intersection I , de la partie linéaire de l'isotherme sont utilisées pour calculer la quantité de gaz adsorbé en monocouche v_m ainsi que la constante BET C : $v_m = 1/(S + I)$ et $C = 1 + (S/I)$. Finalement, la surface totale S_{totale} et la surface spécifique S_{BET} sont calculées selon $S_{totale} = (v_m N s)/V$ et $S_{BET} = S_{totale}/a$ où s est la section d'adsorption des espèces adsorbantes, N le nombre d'Avogadro, V le volume molaire du gaz adsorbé et a la masse de l'échantillon.

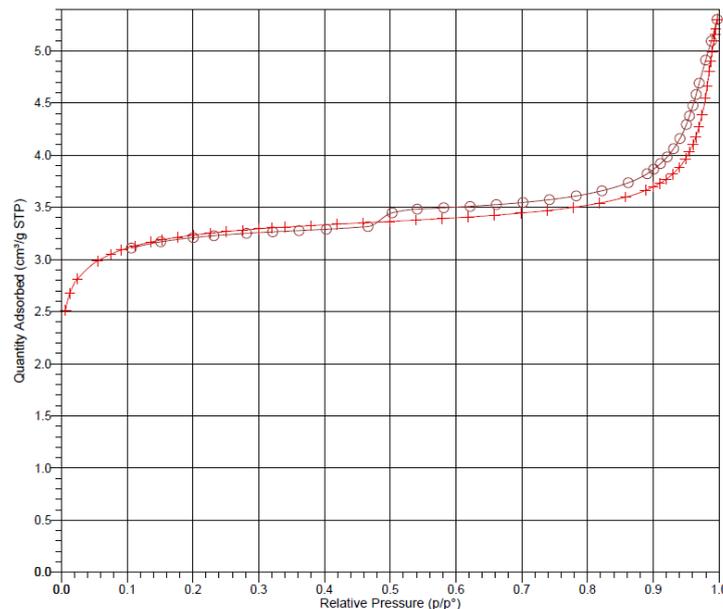


Figure 2.12 – Exemple d'isotherme obtenu par calcul BET en manométrie d'adsorption

2.1.2.d Microscopie électronique à balayage

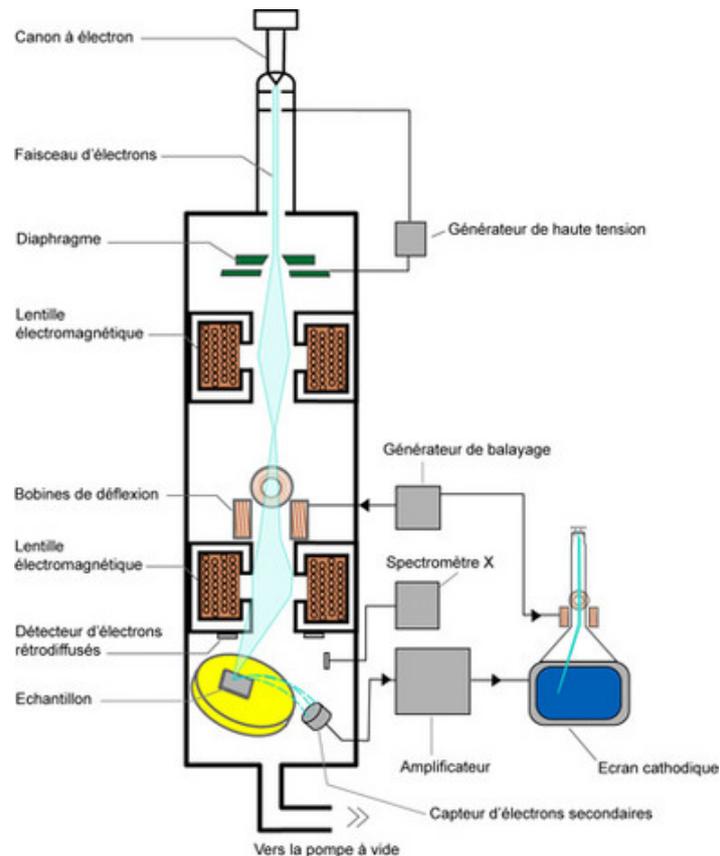
Description du moyen expérimental

Un microscope électronique à balayage Neoscope JCM-6000 couplé à un métalliseur à or NeoCoater MP-19020NCTR, provenant tous deux du fabricant Jeol, ont été utilisés pour réaliser ces mesures.



Figure 2.13 – Microscope à balayage électronique Neoscope JCM-6000

La microscopie à balayage électronique (MEB) est une technique d'analyse basée sur l'obtention d'images haute résolution de surfaces, images obtenues en bombardant l'échantillon avec un faisceau d'électrons et en détectant les signaux émis par ce dernier. L'imagerie MEB doit être réalisée sous vide, les électrons ne pouvant voyager dans l'air. Un canon à électrons émet des électrons accélérés par une série de condensateurs (ou lentilles électromagnétiques), de bobines de déflexion, une cathode accélératrice et un diaphragme (ces deux derniers se trouvant en entrée d'appareil).



Le microscope électronique à balayage

Figure 2.14 – Schéma explicatif du principe de fonctionnement d'un MEB (schéma tiré du site tpe-microscopie.byethost15.com)

Les électrons réémis par l'échantillon sont détectés, et amplifiés, pour que leur signal soit utilisé pour produire une image [50]. Une sonde d'identification des éléments chimiques, fonctionnant par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie, peut être utilisée pour obtenir une cartographie précise de la composition chimique de l'échantillon étudié. Dans le but d'augmenter la résolution des images, et comme alternative à la métallisation, l'appareil peut également être utilisé en mode Low Vacuum. Ce mode permet de réaliser des analyses avec une très faible pression de vapeur d'eau dans la chambre d'analyse. Les molécules d'eau, qui deviennent alors chargées positivement, neutralisent les régions à la surface de l'échantillon qui sont chargées négativement.

Mode opératoire et méthode de calcul

Cette méthode d'analyse est détaillée plus précisément dans l'**annexe A**. Parce que l'ONTA ne conduit pas les électrons, ces particules doivent être métallisées avec de l'or. Pour l'ONTA, un faisceau d'électrons accélérés entre 5 et 15 kV, en mode High Vacuum a été utilisé et les particules ont été analysées une par une ou en petits groupes de deux ou trois en fonction de leurs tailles. Une trentaine d'images environ ont été prises pour chacun des quatre lots.

Pour l'aluminium, le canon à électrons a été réglé sur 10 kV, le mode High Vacuum a été utilisé et les images ont été réalisées sur des groupes de particules (environ une quarantaine d'images par lot). Ces images ont été analysées et traitées à l'aide du logiciel ImageJ [10 - 11], dans le but de calculer les différents facteurs de forme qui définissent la géométrie de chaque lot. Ces facteurs ont été ensuite moyennés afin d'obtenir une valeur unique pour chaque lot, leurs calculs étant définis dans la littérature consacrée [53] :

- La circularité, $(4\pi A)/P^2$, avec A l'aire et P le périmètre de la particule. La circularité d'un cercle est de 1, et est proche de zéro pour une empreinte d'étoile de mer.
- La rotondité, $(4A)/(\pi d_{max}^2)$, avec d_{max} le diamètre maximum, ou encore l'axe majeur, du cercle ou de l'ellipse ayant la même aire que la particule. La rotondité d'un cercle est de 1, et est proche de zéro pour une ellipse allongée.

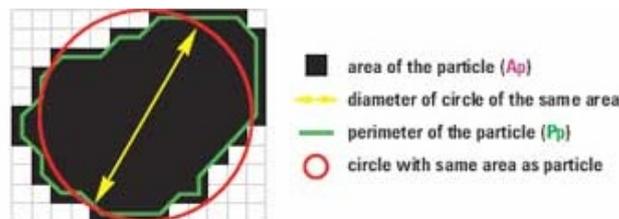


Figure 2.15 – Schéma explicatif des notions de circularité (aire et périmètre de la particule) et rotondité (diamètre du cercle de même aire que la particule) (schéma tiré du site Internet www.azom.com)

- La solidité, $A/convexA$, avec $convexA$ l'aire de l'enveloppe convexe, c'est-à-dire l'aire du plus petit ensemble convexe qui contient la particule. Plus la forme d'une particule diverge d'un cercle fermé, plus l'aire de l'enveloppe convexe correspondante augmente et la solidité résultante diminue.

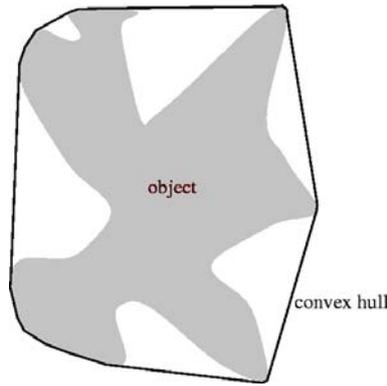


Figure 2.16 – Schéma explicatif de la notion d'enveloppe convexe (schéma tiré du même site)

2.1.2.e Pycnométrie à hélium

La pycnométrie à gaz est une technique complémentaire de la flottation, permettant de déterminer la masse volumique des solides étudiés. En revanche, à l'inverse de la flottation, la valeur déterminée correspond à la moyenne globale de la population étudiée tandis que la flottation permet d'avoir accès à une classe de distribution en densité de cette même population. Cependant, la valeur moyenne donnée par la pycnométrie est une propriété physico-chimique fondamentale pour la rhéologie des suspensions concentrées.

Description du moyen expérimental et de son principe

Ces analyses ont été réalisées avec un pycnomètre à gaz AccuPyc 1330, de Micromeritics. Ce type d'appareil est constitué de deux cellules, l'une contenant l'échantillon et une seconde de volume connu appelée enceinte d'expansion, une valve permet l'injection d'hélium sous pression au sein de la première cellule. Un transducteur mesure la pression au sein de cette dernière, qui est reliée à l'enceinte d'expansion, par une canalisation à vanne, elle-même ventilée par une vanne.

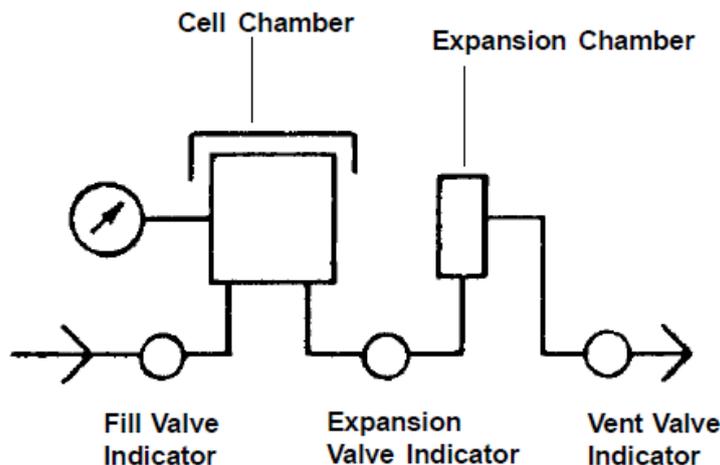


Figure 2.17 – Schéma d'un pycnomètre à gaz (schéma tiré du manuel d'utilisation de l'AccuPyc 1330)

Pour débiter une analyse, les deux cellules doivent être à pression (P_0) et température ambiantes et toutes les vannes doivent être fermées. La cellule d'analyse subit alors une montée en pression jusqu'à atteindre la pression P_1 . La valve entre les deux chambres est alors ouverte, la

pression chutant jusqu'à une valeur intermédiaire P_2 . Le principe de la mesure est d'injecter un gaz à une pression donnée, dans une enceinte de référence, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon jusqu'à la nouvelle pression. L'application de la loi de Mariotte permet alors d'établir l'équation de fonctionnement du pycnomètre (17).

$$V_{samp} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{(P_{1G}/P_{2G})-1} \quad (17)$$

où $P_{1G} = P_1 - P_{atm}$, $P_{2G} = P_2 - P_{atm}$, V_{cell} est le volume à vide de la chambre à échantillon et V_{exp} est le volume de l'enceinte d'expansion (ces deux volumes étant connus par une procédure de calibration de l'appareil et de ses cellules).

Mode opératoire

Dans un premier temps, les solides ont été séchés en étuve à 50 °C pendant une heure avant d'être placés dans un dessiccateur sous vide, également pendant une heure. Durant ces étapes, la température du pycnomètre a été stabilisée à température ambiante. En parallèle, l'appareil a été calibré pour être utilisé avec la cellule de mesure de 10 cm³ (les autres étant de 1 et 3,5 cm³). Une fois que tout a été préparé, les solides ont directement été pesés dans la chambre de mesure, et le pycnomètre a été configuré selon les réglages suivants : les pressions de travail et remplissage ont été ajustées aux mêmes valeurs, entre 0,69 (pour du solide pulvérulent) et 1,31 bars (plus la pression est élevée, plus précise est l'analyse), avec 10 purges et 5 mesures en répétition ainsi qu'un débit de 3,45.10⁻⁴ bar.min⁻¹. L'option « moderate accuracy » a été activée, et la « full-scale variation » de l'appareil a été paramétrée à 0,05 %. Afin d'obtenir les données les plus précises possible, le volume moyen doit être au maximum égal à 10 % du volume de la cellule, et l'écart-type (en cm³) ne doit pas augmenter de manière linéaire, ce qui peut être corrigé le cas échéant en augmentant le nombre de purge réalisées. Corriger cette augmentation linéaire permet donc de s'assurer de la précision de l'appareil.

2.1.3. Résultats et discussions

Les **tableaux 2.4** et **2.5** regroupent l'ensemble des matériaux solides étudiés, de même que leurs lots et propriétés physico-chimiques liées aux caractérisations présentées précédemment. L'**annexe B** présente certaines données brutes obtenues quant aux essais réalisés, de même que l'**annexe A** détaille en images les protocoles suivis pour le traitement de l'imagerie MEB. Dans la présente section, les résultats sont présentés et discutés dans l'ordre des colonnes présentées dans les **tableaux 2.4** et **2.5**.

Tableau 2.4. Propriétés physico-chimiques des solides étudiés. Les masses pesées, en grammes, sont précisées (si nécessaire) entre parenthèses

Solide	Lot	% ONTA d<1,90379	Surface spécifique (m ² /g)	Masse volumique (g/cm ³)	D50	Span	Circularité	Rotondité	Solidité
Aluminium	Al1		12,46 (1,9518)	2,6809 (7,2261)	12	1,5	0,52	0,536	0,833
	Al2		0,65 (3,8565)	2,6898 (7,1233)	23	1,6	0,5	0,521	0,825
	Al3		0,50 (2,5883)	2,6934 (7,9755)	31	1,8	0,454	0,521	0,801
	Al4		2,42 (2,2572)	2,7019 (6,7987)	12	2,3	0,518	0,519	0,825

ONTA	ONTA1	12,85 (7,2777)	1,9043 (7,3521)	319	2,2	0,563	0,728	0,942
	ONTA2	97,07 (7,2843)	1,9041 (7,3555)	321	1,9	0,576	0,618	0,919
	ONTA3	98,75 (7,2971)	1,9040 (7,3532)	231	2,9	0,613	0,714	0,928
	ONTA4	90,03 (7,3019)	1,9048 (7,3536)	231	2,7	0,538	0,674	0,927

Tableau 2.5. Diamètre médian en micron et span des mélanges d'ONTA et d'aluminium

D50	245 Al1 + ONTA4	266 Al3 + ONTA1	179 Al1 + ONTA2	252 Al4 + ONTA3	398 Al2 + ONTA1	333 Al2 + ONTA4
Span	2,4 Al1 + ONTA4	2 Al3 + ONTA1	3,1 Al1 + ONTA2	2,2 Al4 + ONTA3	1,8 Al2 + ONTA1	2 Al2 + ONTA4

Concernant la flottation, et bien que plusieurs solutions de densités différentes aient été mises en œuvre, les valeurs les plus intéressantes en terme de fraction massique cumulée sont celles où la densité du mélange de solvants est de 1,90379. En effet, à cette densité, la fraction massique en ONTA1 diffère grandement de celle des trois autres lots d'ONTA. Les autres mélanges utilisés ont des densités respectives de 1,90402, 1,9059, 1,90940 et 1,90956, la densité de l'ONTA étant comprise entre 1,90 et 1,91. Deux tendances sont donc observées : d'un côté l'ONTA1 qui se démarque, en terme de densité, des trois autres lots dont les cristaux présentent une répartition densimétrique (en fraction massique) équivalente. Etant donné que de la sédimentation a été observée, que ce soit à travers les mélanges formulés en production ou ceux réalisés pour les besoins de cette thèse, il était primordial de déterminer la densité de l'ONTA. En effet, c'est ce dernier qui sédimente compte tenu de la taille de ses particules, de leur densité et de celle de la formulation (environ 1,430 à 85 °C). Les particules d'aluminium, de par leur granulométrie, occupent de manière homogène la totalité du mélange comme en atteste la teinte grise du comprimé présenté **figure 2.18**). La sédimentation, et de fait la densité de l'ONTA, est une caractéristique impactant la rhéologie du mélange. En effet, le mobile couvrant le fond du godet de mesure, une sédimentation au sein de la formulation entraîne invariablement une augmentation de la viscosité mesurée.



Figure 2.18 – Image d'un comprimé d'ONTA obtenu après des essais au rhéomètre

Les surfaces spécifiques mesurées pour les aluminiums sont elles aussi intéressantes, du moins pour une interprétation physico-chimique. En raison du procédé utilisé pour le produire [54] et de sa formation, via l'atomisation, les poudres étudiées devraient présenter de faibles surfaces spécifiques (aux alentours de $10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). En effet, ces procédés permettent d'obtenir des particules pratiquement sphériques avec très peu, si ce n'est aucune, porosité externe. Deux des lots étudiés suivent effectivement cette tendance, A12 et A13. A contrario, les deux autres présentent des valeurs bien plus grandes que celles attendues. La raison de cette différence vient de la présence d'une couche plus ou moins fine d'alumine poreuse, qui possède une surface spécifique plus importante que celle de l'aluminium, à la surface des particules de ces deux derniers lots. Une autre raison qui pourrait expliquer de telles variations serait une trop grande hétérogénéité en taille et forme des particules étudiées, mais ce n'est pas le cas ici comme le montrent les grandeurs granulométriques (circularité, rotondité et solidité présentées **tableau 2.4**) qui prennent des valeurs comparables pour les 4 lots. L'alumine, ou oxyde d'aluminium, est un composé qui se forme naturellement à la surface de l'aluminium lorsque ce dernier s'oxyde (naturellement au contact de l'air). Contrairement à l'aluminium, l'alumine est très poreuse et possède donc une surface spécifique bien plus importante. Les lots A11 et A14 sont les deux plus anciens des quatre (plusieurs années en stockage, contre quelques années ou moins pour les autres), et donc les plus exposés à l'humidité et l'oxydation. Les porosités externes, par leur présence ou absence, impactent la rhéologie du mélange. En effet, lorsqu'il y en a, celles-ci captent une partie du fluide suspendu (d'autant plus que la valeur de la surface spécifique sera élevée). Etant donné que ce fluide a un rôle de lubrifiant, en tant que fluide interstitiel, son appauvrissement entraîne une augmentation de la viscosité mesurée.

Les valeurs mesurées des masses volumiques de l'ONTA et de l'aluminium sont voisines des valeurs théoriques consultables dans la littérature ($2,698 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour l'aluminium et d'environ $1,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour l'ONTA). Cette donnée est également en relation, tout comme les données granulométriques, avec la rhéologie des formulations étudiées. En effet, l'agencement et la taille des particules va impacter la manière dont celles-ci vont faciliter ou rendre difficile l'écoulement du mélange. Notamment la forme des particules, ainsi que la différence de taille entre les plus petites et les plus grande (les plus petites s'insérant dans les espaces interstitiels entre les plus grandes et participent donc, ainsi, à améliorer le mouvement entre les particules les plus grandes).

2.2. Etude de la phase émulsionnée

2.2.1. Composition des émulsions étudiées

Les émulsions étudiées consistent en un mélange de deux liquides organiques (des solides portés à leur température de fusion) immiscibles, mélange stabilisé par un additif hydrophobe : du TNT (explosif fusible) liquide est mélangé à une cire (elle aussi fusible) liquide, l'émulsion étant stabilisée par la présence d'additif.

L'additif

L'additif appartient à une famille de polymères dont la masse molaire est faible, et dont le degré d'hydrophobicité varie de poudres hydrosolubles à des solides totalement insolubles dans l'eau. Les chaînes alkylées varient de 4 à 30 carbones, à des concentrations allant de 10 à 80 %. Un seul type d'additif a été utilisé compte tenu des besoins relatifs aux émulsions étudiées (deux fluides organiques immiscibles contenant des particules solides). L'additif se présente sous la forme de flocons blancs.

Pour être mis en œuvre, une HLB (balance hydrophile-lipophile) de 6 est exigée ce qui indique que c'est un additif hydrophobe qui donnera préférentiellement des émulsions de type inverse (eau dans huile, ou le plus hydrophile des deux composés dispersé dans le plus hydrophobe). Il est également recommandé de le mettre en œuvre entre 80 et 85 °C, températures à laquelle les essais rhéologiques sont menés [55]. Son point de fusion est d'environ 63 °C. C'est un excellent émulsifiant et dispersant.

Les cires de type Montan

Deux cires ont été utilisées pour cette étude, toutes deux de type Montan. Les cires Montan, également connues sous le nom de cires de lignite sont des cires dures obtenues par extraction au solvant de certains types de lignite ou de charbon brun. Leur couleur varie du brun foncé au jaune clair, lorsqu'elles sont brutes, au blanc lorsque raffinées. Elles sont composées de chaînes longues non glycérolées (C₂₄ à C₃₀), d'esters carboxyliques (62 – 68 % en masse), des acides organiques libres à chaînes longues (22 – 26 %), des alcools à chaînes longues, des cétones, des hydrocarbures (7 – 15 %) et des résines. Cette composition est héritée du fait que cette cire est issue d'une plante fossilisée, sa gamme de fusion allant de 82 à 95 °C.

L'une des deux cires étudiées, la cire1, est utilisée historiquement par Nexter Munitions en production pour formuler les fluides étudiés. En revanche, hormis sa température de fusion et son appellation, aucune information n'a été trouvée la concernant. Elle a donc été caractérisée, par DSC et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, afin d'en connaître la nature chimique ainsi que ses caractéristiques thermiques. L'autre cire étudiée est la cire2, cire qui présente les mêmes propriétés thermiques que la cire1 (après essais préliminaires quant à sa fusion). Elle a été choisie dans l'optique du plan d'expériences, afin d'étudier l'impact d'un changement (en terme de chimie) de cire sur la rhéologie des mélanges étudiés. Dans ce cas aussi, peu d'informations étaient disponibles et cette seconde cire a été caractérisée par les mêmes techniques d'analyse que pour la première. Les résultats, et discussions de ces mesures sont présentés dans les sections suivantes.



Figure 2.19 – Cire1 (gauche) et cire2 (droite)

Le trinitrotoluène

Le 2,4,6-trinitrotoluène, aussi appelé TNT, est l'un des explosifs (ou matériaux énergétiques) les plus connus et les plus anciens. Il est synthétisé par la nitration, en plusieurs étapes, du toluène par un mélange d'acides nitrique et sulfurique [20], [56].

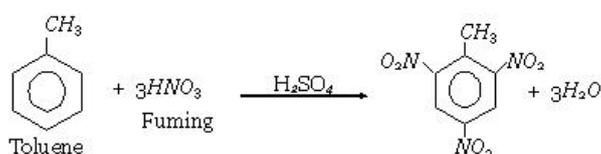


Figure 2.20 – Synthèse du TNT

Le TNT est de loin l'un des explosifs les plus importants de la famille des explosifs secondaires (chargement principal d'une munition qui lui confère ses propriétés explosives et brisantes), malgré des propriétés détoniques médiocres. Ceci tient au fait que le TNT est stable, neutre et ne dégrade pas les métaux (et donc la munition dans laquelle il est chargé). On entend par le terme stable, pour un matériau énergétique, que celui-ci soit très peu sensible aux contraintes mécaniques et thermiques. Le TNT est très utilisé dans l'industrie des explosifs car versatile : il peut être mis en œuvre sous sa forme solide, par compression, alors que sa température de fusion ($T_f = 80,8^\circ\text{C}$, pour le TNT pur) autorise une mise en œuvre sous la forme d'un liquide, pur ou en tant que matrice liquide d'une suspension concentrée en matériaux énergétiques, solidifié (cet état solide est réversible) par refroidissement après chargement dans la munition. Le trinitrotoluène est donc un explosif connu et reconnu pour ses qualités, et ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans de nombreuses publications. Deux types de TNT ont été testés, du le TNT1 et TNT2.



Figure 2.21 – Photographie de TNT

2.2.2. Moyens et méthodes

2.2.2.a Calorimétrie différentielle à balayage

Description du moyen expérimental et de son principe

Un analyseur thermique différentiel DSC 111, de Setaram, a été utilisé. La calorimétrie différentielle à balayage repose sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, de la chaleur est échangée avec l'échantillon pour que celui-ci soit maintenu à la même température que la référence. Par exemple, un échantillon endothermique absorbera de la chaleur lors de sa transition (et donc il faudra que le four lui en apporte d'autant plus pour qu'il reste à la même température que la référence) tandis qu'un échantillon exothermique libèrera de l'énergie. C'est cette différence de flux de chaleur entre référence et échantillon qui est mesurée, et qui permet de quantifier la quantité de chaleur absorbée ou libérée lors d'une transition. L'appareillage utilise la méthode de compensation [57]. Deux micro-fours en alliage de platine-iridium et thermiquement découplés sont placés dans une même enceinte calorimétrique en aluminium, celle-ci étant maintenue à température constante (le refroidissement étant assuré par de l'eau). Deux résistances de platine sont situées dans chaque four, l'une d'elles permettant la mesure de la température tandis que l'autre joue le rôle d'élément chauffant. La puissance maximale de ces fours est de 14 W, la rampe maximale de température pouvant atteindre $500 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ pour des températures allant de -175°C à $+725^\circ\text{C}$. En contrôlant la quantité d'électricité délivrée à travers chacune des deux résistances chauffantes, les programmation et régulation de l'appareil s'assurent que la température moyenne des deux micro-fours (celui contenant l'échantillon et l'autre contenant la référence, $T_m = (T_e + T_r)/2$) et la

température de consigne sont égales en toutes circonstances (quels que soient les phénomènes thermiques se produisant dans l'un ou l'autre des deux fours). La faible inertie des fours permet de travailler à des vitesses de chauffage ou refroidissement importantes, la différence des puissances électriques délivrées dans chacun d'eux ($\Delta P = P_e - P_r$ en W) étant enregistrée en fonction du temps et/ou de la température de consigne.

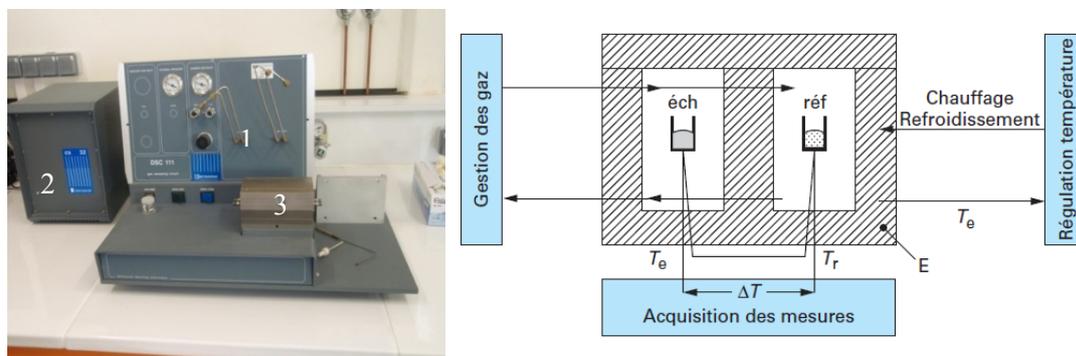


Figure 2.22 – DSC 111 (1) avec son alimentation (2) et l'enceinte calorimétrique (3) à gauche, schéma de l'intérieur de l'enceinte calorimétrique à droite (schéma tiré de [57])

Les résultats obtenus avec le logiciel Calisto se présentent sous la forme de thermogrammes, **figure 2.23**, à partir desquels peuvent être déduits la température ONSET, la chaleur de décomposition et la cinétique de la réaction du phénomène thermique observé (ici la fusion des espèces caractérisées). Le système se trouvant dans des conditions adiabatiques, la différence de température entre l'échantillon et la référence est alors donnée par la relation (18) :

$$\Delta T = \Delta H / (m \cdot Cp) \quad (18)$$

avec ΔH la quantité de chaleur absorbée ou dégagée par le milieu réactionnel, m la masse du milieu réactionnel et Cp la capacité calorifique du milieu réactionnel. La chaleur de décomposition du milieu réactionnel, ΔH , est alors déterminée par intégration de l'aire du pic exothermique ou endothermique observé sur le thermogramme de DSC. La température ONSET, qui est la température à laquelle le phénomène thermique débute, correspond alors à l'intersection entre la tangente de ce pic et l'axe des abscisses (**figure 2.23**).

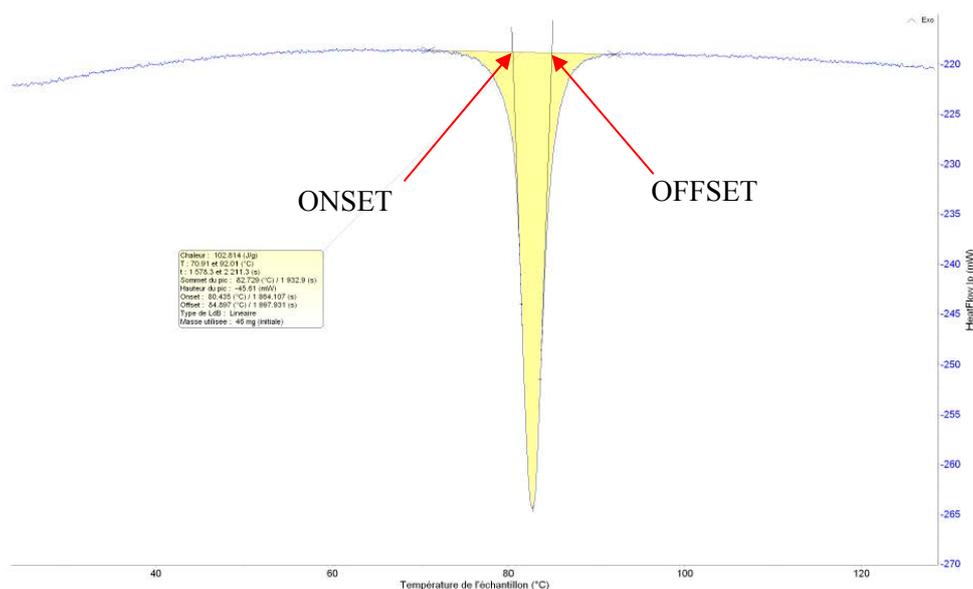


Figure 2.23 – Exemple de thermogramme obtenu par DSC pour la fusion endothermique d'une TNT

Mode opératoire

Quelques milligrammes de matière à analyser sont pesés et placés dans un creuset en acier, serti et renforcé par une vis (**figure 2.24**). Le tout est ensuite à nouveau pesé, avant d'être inséré dans un des fours (un creuset de référence, vide, étant placé selon le même protocole dans le second micro-four). Pour les cires étudiées, après stabilisation des fours à 20 °C, la température a été augmentée de 20 à 95 °C avec une rampe de 2 °C.min⁻¹. De même, la TNT a subi après stabilisation à 20 °C, une montée en température de 20 à 130 °C à 2 °C.min⁻¹. Aucun gaz n'a été utilisé, et deux fusions successives sur la même prise d'essai ont été réalisées pour chaque échantillon (le but étant d'effacer, par une première fusion, l'histoire thermique de l'échantillon).

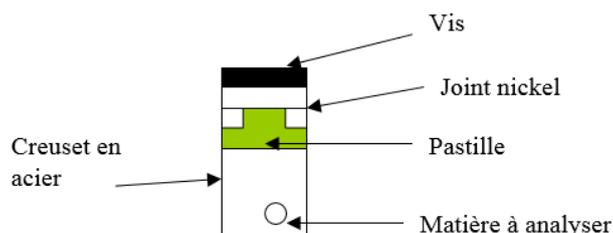


Figure 2.24 – Creuset serti en acier

Le logiciel Calisto a ensuite permis l'exploitation des thermogrammes obtenus, en y définissant la ligne de base (linéaire) et en intégrant les pics obtenus. Les données déterminées sont donc la chaleur latente de fusion de l'échantillon, les températures de début et fin du pic (ainsi que les ONSET et OFFSET correspondants), les temps associés à ces températures, la température en sommet du pic de fusion ainsi que le flux de chaleur absorbé pour sa fusion.

2.2.2.b Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Description du moyen expérimental et de son principe

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Nicolet iS 10, de Thermo fisher, a été utilisé pour réaliser ces caractérisations. L'appareil utilisé bénéficie de deux modules ATR (réflectance totale atténuée), l'un en diamant et l'autre en germanium. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'adsorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Le terme « transformée de Fourier » indique le fait qu'il est nécessaire de convertir les données brutes en résultat spectral par une transformée de Fourier. Ce type de spectromètre est basé sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson [58].



Figure 2.25 – Spectromètre iS 50

Cet interféromètre permet de mesurer des longueurs d'onde par production d'interférences. Dans leur principe, les interféromètres produisent un faisceau de lumière, ici dans l'infrarouge, qui est ensuite divisé en deux. L'un des deux est réfléchi un miroir fixe tandis que l'autre est transmis vers un miroir mobile. Ce dernier, perpendiculaire au miroir fixe, se déplace à une vitesse constante le long de son axe. De ce fait, la phase des ondes sur ces deux trajets optiques est donc modifiée par le déplacement du miroir mobile. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés, le signal délivré par l'interféromètre étant alors la combinaison de ces deux faisceaux en interférence. Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'onde d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde. L'ensemble des interférences positives et négatives produit un interférogramme. De manière générale, lorsqu'on fait varier la position du miroir mobile, on observe alternativement des maxima et minima au niveau de l'intensité du faisceau résultant. Cet interférogramme possède la propriété que chaque point (fonction de la position du miroir mobile) qui constitue le signal possède une information sur chaque fréquence infrarouge provenant de la source. L'interféromètre, **figure 2.26**, produit un signal unique contenant toutes les informations requises pour produire un spectre. Le faisceau sortant de l'interféromètre est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Il arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Ce signal apparaît comme un interférogramme, dont le spectre équivalent est obtenu par traitement mathématique par la transformée de Fourier.

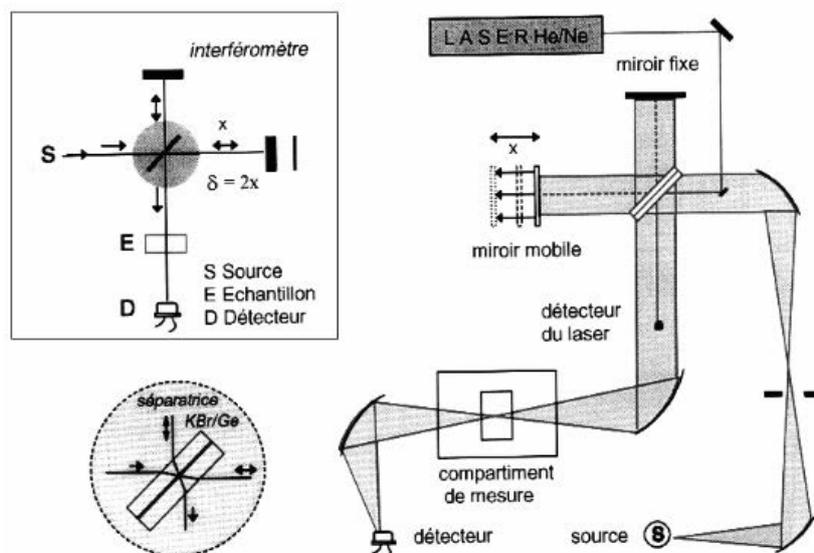


Figure 2.26 – Interféromètre de Michelson et chemin optique dans le spectromètre (image tirée de [58])

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique, cristal transparent en IR mais d'indice de réfraction élevé et supérieur à celui de l'échantillon. En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. Le phénomène est alors perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Cette dernière pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant au contact direct avec le cristal et peut être absorbée, une partie de l'énergie étant alors retenue et la réflexion totale atténuée.

Mode opératoire

Après avoir nettoyé la cellule en germanium, l'échantillon a été placé sur cette dernière. L'analyse étant automatique, il a juste fallu spécifier à l'appareil que l'on travaillait en transmission. Un exemple de spectre, obtenu sur l'une des cires, est présenté en **figure 2.27**.

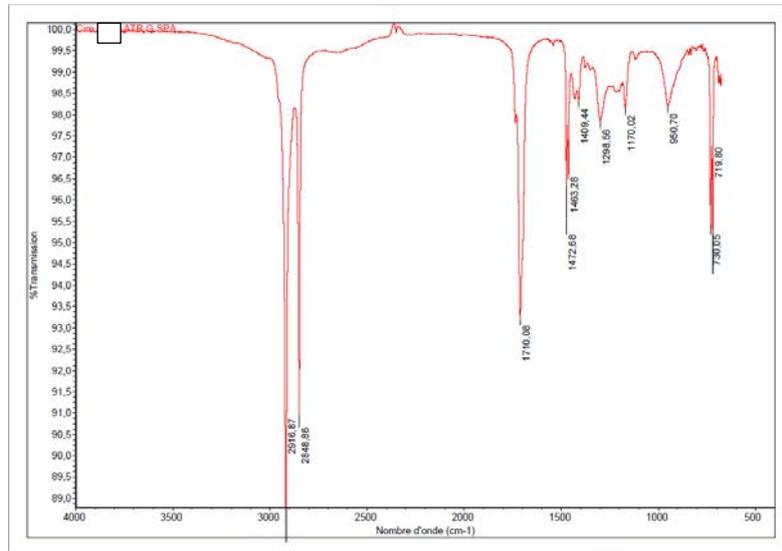


Figure 2.27 – Exemple de spectrogramme obtenu en transmission sur la cire2

2.2.2.c Rhéologie des émulsions et de leurs constituants

Description du moyen expérimental

Ces essais ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre MCR 501, d'Anton Paar. Un rhéomètre mesure la manière dont un fluide se déforme ou s'écoule en réponse à une contrainte qui lui est appliquée. Ce matériel peut être utilisé en mode contrainte ou taux de cisaillement imposé : avec le premier mode une contrainte de cisaillement τ est imposée à l'échantillon, à travers le couple du moteur, et l'appareil détermine le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ résultant via la vitesse de rotation du mobile. L'autre mode consiste à paramétrer un taux de cisaillement défini et de mesurer la contrainte de cisaillement résultante. La viscosité est ensuite définie comme $\eta = \tau / \dot{\gamma}$, peu importe le mode employé. Le MCR dispose d'un moteur synchrone à commutation électrique, d'un grand choix de mobiles adaptés à une large gamme de fluides, d'une thermorégulation assurée par effet Peltier et d'un logiciel permettant de faire fonctionner à distance le rhéomètre (une nécessité dans le cadre d'un emploi en pyrotechnie).

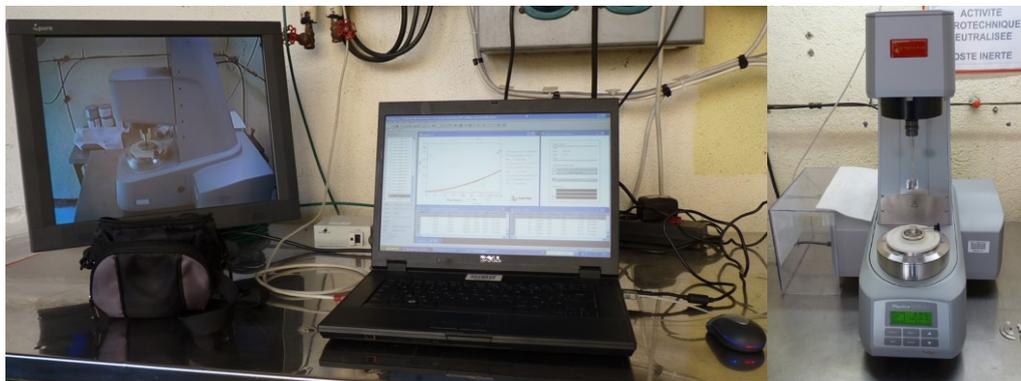


Figure 2.28 – Rhéomètre MCR 501 (à droite) et son PC de commande déportée (gauche)

Mode opératoire

Un mobile de Couette (un cylindre à base conique, formant un angle de 120°, de 13,5 mm de rayon et 40,5 mm de haut) a été utilisé pour caractériser les émulsions étudiées, de même que les corps purs fusibles. Le mobile est présenté **figure 2.29**.



Figure 2.29 – Schéma du mobile de Couette

Les échantillons ont directement été préparés dans le godet de mesure (rayon interne de 14,45 mm et 50 mm de haut), en les y faisant fondre. Les taux de cisaillement présentés semblent exotiques, mais ils découlent en fait du fait qu'initialement les essais étaient réalisés à vitesse de rotation imposée. Ces essais ont été réalisés à taux de cisaillement imposé, à 8 5°C, et avec le programme du rhéomètre suivant :

- Le mélange est agité à taux de cisaillement constant de 129 s⁻¹, pendant 15 s, pour s'assurer que chaque échantillon présente la même histoire rhéologique à chaque mesure
- Augmentation du taux de cisaillement imposé de 1,29 à 129 s⁻¹
- Diminution de ce même taux de cisaillement de 129 à 1,29 s⁻¹

Après ces premiers essais, les mêmes émulsions ont été étudiées en appliquant le programme au rhéomètre suivant :

- Le mélange est agité à taux de cisaillement constant de 121 s⁻¹, pendant 15 s, pour s'assurer que chaque échantillon présente la même histoire rhéologique à chaque mesure
- Augmentation en escaliers/par paliers du taux de cisaillement imposé, 0,404, 1,21, 4,04, 12,1, 40,4 et 121 s⁻¹

Deux émulsions différentes ont été étudiées (cire1 et TNT1 ainsi que cire1 et TNT2), et ce avec 5 essais en répétabilité chacune. De nouveaux échantillons ont été formulés pour chaque essai, y compris pour les essais de répétabilité

2.2.3. Résultats et discussion

L'ensemble des courbes obtenues en DSC et spectroscopie infrarouge sont présentées en **annexe B**. Les DSC ne font pas apparaître de différences fondamentales entre les différents lots de cire et de TNT, si ce n'est celles dues à des impuretés ou légères variations de constituants. Concernant les

cires, il apparaît tout de même que le thermogramme de la cire1 possède une surface bien plus importante (pic allant de 31,04 °C pour la cire1 contre 47,31 à 92,70 °C pour la cire2) que celle associée au thermogramme de la cire2. Et bien qu'au final ces deux cires présentent quasiment les mêmes valeurs thermodynamiques, cette différence de plage de températures indique que la cire1 nécessite plus d'énergie que la cire2 pour fondre. Cela provient de leurs structures respectives, et notamment la longueur de leurs chaînes carbonées comme le montre les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge. Concernant les TNTs étudiées, les thermogrammes obtenus sont sensiblement identiques. Afin de déterminer quel est le constituant majoritaire des cires étudiées, et expliquer les légères différences observées en DSC, celles-ci ont donc été caractérisées par spectroscopie infrarouge. Il apparaît alors que ces deux cires diffèrent sensiblement quant à leur structure chimique. De plus, le spectromètre permettant de rechercher des matériaux dans sa base de données, il a été possible de corrélérer chacune à son constituant principal. Pour justifier de la pertinence et l'efficacité de cet outil de recherche et de la base de données à disposition, les courbes présentées en **annexe B** font figurer les deux premiers résultats de cette recherche. Et le spectromètre indique bien que ce sont deux cires de type Montan, allant même jusqu'à préciser le fournisseur et la référence de la cire. L'information importante de ces thermogrammes est le second matériau indiqué (en % de correspondance des pics). La différence observée en DSC fait alors sens : la cire1 possédant un nombre de carbones légèrement plus élevé que la cire2, celle-ci nécessite donc plus d'énergie pour être fondue. Au-delà de cet aspect thermique, cette différence impacte également le caractère lipophile de la cire et donc la HLB des mélanges cire/TNT.

En effet, même si ces deux cires semblent proches d'un point de vue chimique et thermique il s'avère qu'une fois formulées en émulsions avec de la TNT il en va différemment. Afin de vérifier si les différentes matières premières sélectionnées permettaient l'obtention de formulations représentatives de celles obtenues en production, des suspensions les intégrant ont donc été formulés. Il s'avère que les mélanges contenant la cire2 subissent un déphasage (aussi observé en simple émulsion cire/TNT) après un temps de repos assez court, comme présenté en **figure 2.30**. Pour comprendre cette différence de comportement, il est important de comprendre quelles sont les émulsions formées par le mélange TNT/vire/additif. Un brevet déposé pour le même genre de composition que celles étudiées (la cire étant de l'ozokélite, présentant une longueur de chaîne proche de celle de la cire1) indique que ce mélange, et ce dans des proportions quasiment identiques à celles des mélanges étudiés, donne une émulsion du type TNT dans cire [59]. Ceci se justifie également par le fait que la HLB nécessaire à la mise en œuvre de l'additif doit être de 6, à savoir pour des émulsions de type eau dans huile (ou, comme ici, pour des mélanges lipidiques de type le moins lipophile dans le plus lipophile). En effet le trinitrotoluène étant principalement un cycle insaturé et les cires des composés linéaires à chaînes longues, il s'avère que ce sont ces dernières les plus lipophiles. En revanche, comme indiqué par la spectroscopie, la chaîne de la cire2 (18 carbones contre 32 pour la cire1) est plus courte et donc reflète une lipophilie moindre et potentiellement une HLB insuffisante une fois mélangée au TNT pour mettre en œuvre l'additif. Afin de confirmer ces hypothèses, et bien que pour un œil avisé il soit clair que la phase déphasée qui ne contient pas d'aluminium soit de la TNT sur la **figure 2.30**, celle-ci a été caractérisée par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus, présenté en **annexe B**, indiquent après une recherche qu'effectivement cette phase est bien de la TNT. Et le fait que l'aluminium reste dispersé dans la cire est cohérent avec toutes les conclusions précédentes, puisque qu'étant la phase la plus lipophile c'est dans celle-ci que l'additif se dissout préférentiellement et donc favorise la dispersion de l'aluminium (d'une part par son rôle de dispersant et ensuite parce que l'aluminium étant hydrophile la présence d'additif est impératif pour sa dispersion dans un liquide lipidique). L'**annexe B** présente les résultats des analyses en spectroscopie infrarouge réalisés sur les résidus de déphasage.



Figure 2.30 – Comprimé nominal avec cire1 (à gauche) et comprimé avec déphasage en cire2 (à droite)

Fort de ces résultats, le reste des essais a donc été poursuivi uniquement avec la cire1 pour réaliser les émulsions et formulations. Les essais se sont donc ensuite portés sur la rhéologie, d'abord sur les matières premières puis les émulsions pour enfin se porter sur les mélanges en eux-mêmes. Comme observable sur la **figure 2.31**, les solides fusibles (cire et TNT) sont des fluides newtoniens dont la rhéologie de chaque fluide pris séparément n'est pas représentative de celle des émulsions et encore moins des mélanges finaux avec solide les intégrant.

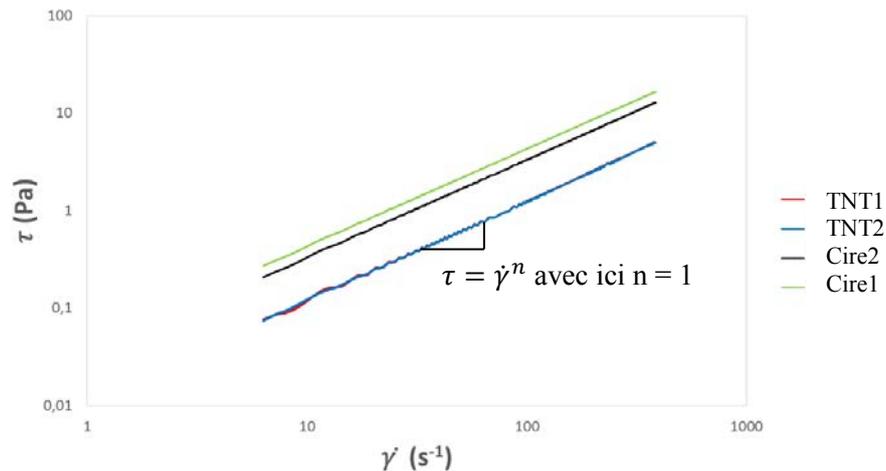


Figure 2.31 – Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement imposé. Pour chaque courbe de couleur différente, 5 courbes obtenues en répétabilité sont superposées

Deux émulsions ont donc été étudiées (TNT1/cire1, émulsion 1, et TNT2/cire1, émulsion 2), et ce avec le programme rhéométrique présenté dans la section dédiée. Ce genre de programme, appelé test d'hystérésis, et qui consiste à augmenter linéairement le taux de cisaillement avant de le faire décroître. En cas de comportement dépendant du temps, et pour être sûr que les fluides étudiés aient la même histoire rhéologique avant chaque mesure, un pré-cisaillement à taux élevé est réalisé avant chaque essai. La finalité de ce test est de détecter une éventuelle dépendance au temps du comportement rhéologique étudié, observable par un décalage entre le signal aller et celui retour. La **figure 2.32** présente les courbes obtenues, qui représentent la contrainte de cisaillement τ en fonction du taux de cisaillement imposé $\dot{\gamma}$. Les deux signaux, obtenus à partir des taux de cisaillement croissant et décroissant, sont quasiment superposés. On peut cependant observer une très légère divergence aux taux les plus bas.

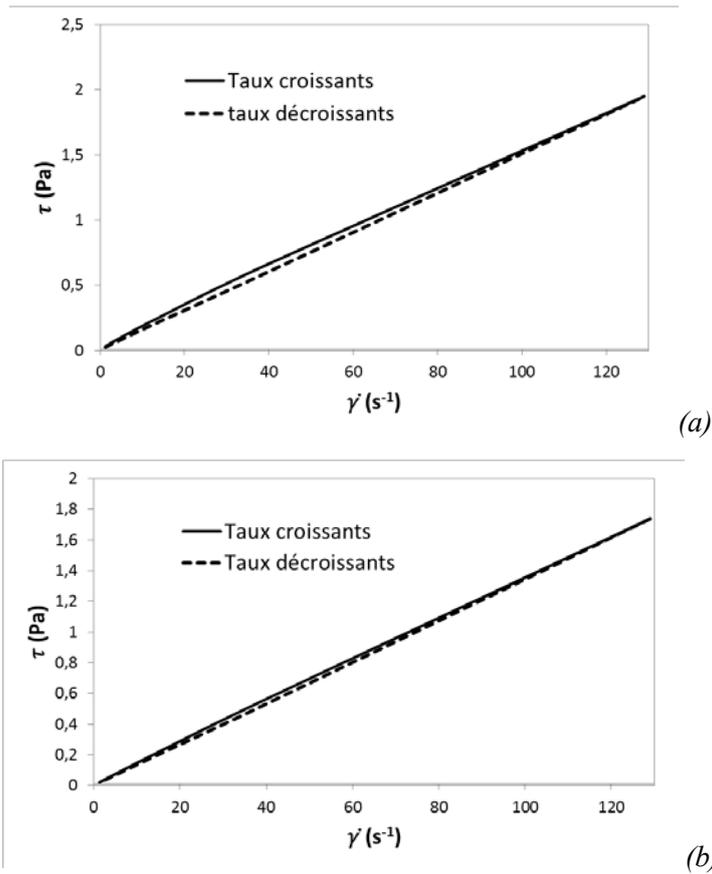


Figure 2.32 – Test d’hystérèse réalisé sur les émulsions entre $1,29$ et 129 s^{-1} , contrainte de cisaillement (τ) tracée en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$). Emulsion1 (a) et 2 (b)

En plus de ces essais d’hystérésis, le comportement rhéologique des émulsions a également été étudié en régime permanent. En traçant la viscosité mesurée moyenne, 5 répétibilités par émulsion testée, en fonction du taux de cisaillement imposé la courbe présentée à la **figure 2.33** a été obtenue. Les courbes de tendance (obtenues à partir de régressions linéaires) pour chaque fluide, de même que la représentation graphique de l’écart-type maximum autour de ces moyennes, figurent également avec cette courbe. La viscosité de ces deux fluides diminue clairement lorsque le taux de cisaillement imposé augmente, jusqu’à atteindre une asymptote commune.

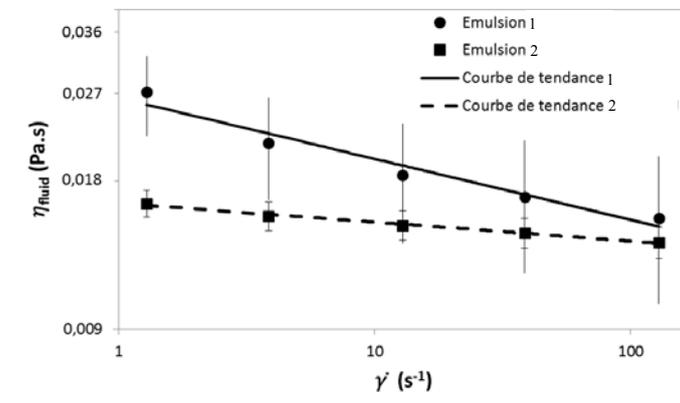


Figure 2.33 – Viscosité moyenne en fonction du taux de cisaillement. L’écart-type, correspondant aux 5 répétitions, est affiché pour chaque point de mesure

Les courbes de tendance présentées sur la figure précédente suivent une loi de puissance, le modèle d'Ostwald-de Waele :

$$\eta_{émulsion} = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (19)$$

où $\eta_{émulsion}$ est la viscosité de l'émulsion, k l'indice de consistance, n l'indice d'écoulement et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement imposé. Le **tableau 2.6** regroupe les équations correspondantes à chaque fluide en détaillant les valeurs de k , n ainsi que leurs coefficients de détermination R^2 .

Tableau 2.6. Lois de puissance des émulsions étudiées		
Emulsions	Cire1, TNT1	Cire1, TNT2
Equations	$\eta_{fluid} = 0.0265\dot{\gamma}^{-0.123}$ $R^2 = 0.9568$	$\eta_{fluid} = 0.0162\dot{\gamma}^{-0.038}$ $R^2 = 0.9916$

En se basant sur les résultats obtenus avec le test d'hystérésis, **figure 2.32**, les émulsions étudiées ne présentent pas un comportement rhéologique dépendant du temps. Néanmoins, comme précisé précédemment et montré sur la **figure 2.33**, la viscosité mesurée décroît clairement lorsque le taux de cisaillement imposé augmente ce qui implique que les émulsions sont des fluides rhéofluidifiants. Concernant le modèle d'Ostwald-de Waele (6), qui est la représentation mathématique du comportement rhéofluidifiant, k est une constante et n un nombre sans dimension. Pour des fluides rhéofluidifiants, ou encore pseudo-plastiques, n est compris entre 0 et 1, pour des fluides newtoniens n est égal à 1 et pour les fluides rhéoépaississants n est supérieur à 1. Les deux coefficients de détermination présentés indiquent une bonne corrélation entre les données expérimentales et une modélisation par le modèle d'Ostwald-de Waele. Finalement, en se basant sur les écart-types présentés **tableau 2.6**, on peut conclure que les deux émulsions présentent des rhéologies distinctes.

La rhéologie de ces fluides peut s'expliquer par leur structure, qui consiste en un mélange de deux liquides immiscibles. Par conséquent, la TNT est dispersée en fines gouttelettes au sein de la cire. Quand ce mélange est au repos ces gouttelettes tendent à s'agglomérer, flocculer ou crêmer ce qui induit une instabilité du fluide. Lorsque ce dernier est agité, les forces hydrodynamiques sont suffisamment importantes pour déformer et éventuellement rompre ces agrégats, ce qui induit en retour une réduction de la viscosité de l'émulsion. De plus la déformation des gouttelettes, en se déformant parallèlement au sens de l'écoulement, contribue également au comportement rhéofluidifiant [39], [40]. Ceci explique également la décroissance asymptotique de la viscosité, les gouttelettes atteignant au final leurs limites en termes de déformation et la viscosité ne décroissant donc plus. On notera de plus les différences de rhéologie entre ces deux émulsions comme le montre les indices d'écoulement et de consistance.

2.3. Rhéologie des suspensions concentrées

2.3.1. Moyens et méthodes

Description du moyen expérimental

Le même rhéomètre a été utilisé pour ces essais que ceux réalisés sur les émulsions, la différence se faisant au niveau du mode opératoire mis en œuvre.

Mode opératoire et méthode de calcul des résultats

Un scissomètre (un mobile à 6 ailettes, longues de 16 mm et avec une largeur de 11 mm de rayon pour une longueur totale de 104,45 mm) a été utilisé pour caractériser les émulsions étudiées, de même que les corps purs fusibles. Le mobile est présenté **figure 2.34**, mobile couramment utilisé pour l'étude de suspensions concentrées (ciments) en permettant d'éviter le glissement de l'échantillon sur la surface de l'outil de mesure.

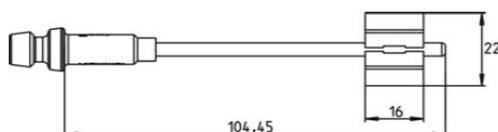


Figure 2.34 – Schéma du mobile vane

Les échantillons ont directement été préparés dans le godet de mesure (rayon interne de 14,45 mm et environ 50 mm de haut), en les y faisant fondre. Ces suspensions présentant une dépendance au temps, observations faites en production et lors d'essais préliminaires, un programme dédié à ces spécificités a été mis en place. Ces essais ont donc été réalisés à taux de cisaillement imposé, à 85°C, et avec le programme au rhéomètre suivant :

- Le mélange est agité à un taux de cisaillement constant de 121 s^{-1} , pendant 15 s, pour s'assurer que chaque échantillon présente la même histoire rhéologique à chaque mesure
- Augmentation par plateaux du taux de cisaillement imposé, 0,404, 1,21, 4,04, 12,1, 40,4 et 121 s^{-1} , plateaux maintenus pendant 60 s chacun
- Diminution par plateaux du taux de cisaillement imposé, 121, 40,4, 12,1, 4,04, 1,21 et $0,404 \text{ s}^{-1}$, plateaux maintenus pendant 60 s chacun

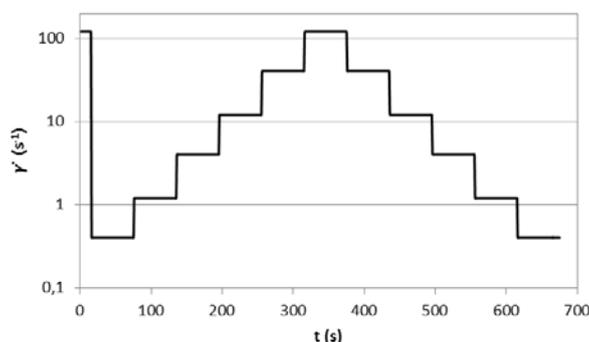


Figure 2.35 – Représentation schématique du programme rhéométrique utilisé pour caractériser les suspensions. Taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) imposé en fonction du temps (t)

6 formulations différentes ont été étudiées, et ce avec 10 essais en répétabilité chacune. De nouveaux échantillons ont été formulés pour chaque essai, y compris pour les essais en répétabilité.

L'analogie de Couette

Il existe plusieurs mobiles que l'on peut utiliser en rhéométrie, notamment le mobile de Couette et le scissomètre à 6 ailettes. L'analogie de Couette permet alors de relier vitesse de rotation du mobile et taux de cisaillement (les deux sont proportionnels), en fonction des dimensions du mobile et de la cuve de mesure.

Les coefficients de l'appareil liant vitesse du mobile et taux de cisaillement ont donc été recalculés, via l'analogie de Couette [10], [60], [61]. Cette analogie consiste à remplacer, virtuellement et mathématiquement, la géométrie d'un mobile quelconque par une géométrie Couette équivalente (**figure 2.36**).

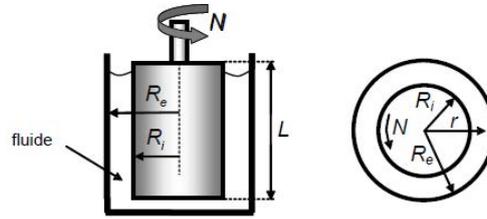


Figure 2.36 – Géométrie de Couette classique (image tirée de [61])

En géométrie Couette classique il est aisé d'accéder au taux et la contrainte de cisaillement si le régime est laminaire et permanent, et en négligeant les effets de bords. On peut alors calculer le profil de vitesse de déformation

$$\dot{\gamma}_{r\theta}(r) = \frac{\frac{4\pi N (R_i)^{2/n}}{n} \left(\frac{R_i}{r}\right)^{2/n}}{\left(1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^{2/n}\right)} \quad (20)$$

où R_i et R_e sont respectivement les rayons des cylindres intérieur et extérieur et N la vitesse angulaire de rotation du cylindre intérieur, $\dot{\gamma}_{r\theta}$ étant la composante du tenseur de vitesse de déformation (sa valeur absolue est le taux de cisaillement précédemment défini $\dot{\gamma}$) et n l'indice d'écoulement local du fluide. Le profil de contrainte est également calculable

$$\tau_{r\theta}(r) = \frac{C}{2\pi L r^2} \quad (21)$$

où C est le couple transmis et L la hauteur du cylindre intérieur. L'analogie de Couette consiste alors à considérer que la géométrie Couette est l'analogue virtuel du mobile d'agitation si la même vitesse angulaire imposée génère le même couple résistant. La **figure 2.37** résume cette analogie.

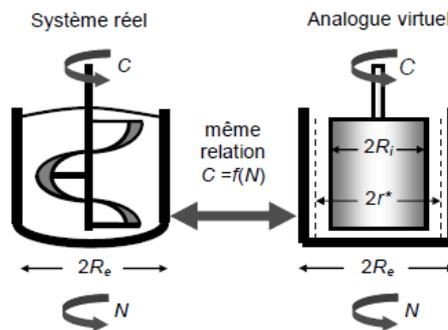


Figure 2.37 – Schéma du principe de l'analogie de Couette (image tirée de [61])

On peut alors calculer, à partir des équations (7) et (8) ainsi que la formule du couple transmis par le moteur ($C = 2\pi R_e^2 L T_{r\theta}|_{r=R_e} = 2\pi R_i^2 L T_{r\theta}|_{r=R_i}$), le rayon R_i du cylindre intérieur virtuel (les rayons R_e des cylindres extérieurs réel et virtuel étant supposés égaux).

$$R_i = \frac{R_e}{\left(1 + \frac{4\pi N}{n} \left(\frac{2\pi m L R_e^2}{C}\right)^{1/n}\right)^{n/2}} \quad (22)$$

L'équation (9) fait intervenir l'indice d'écoulement n , si le fluide est non-Newtonien suivant une loi rhéologique de puissance. R_i peut alors être calculé en réalisant un étalonnage de l'appareil en utilisant un fluide Newtonien ($n = 1$) de viscosité connue (μ).

$$R_i = \frac{R_e}{\left(1 + \frac{8\pi^2 N \mu L R_e^2}{C}\right)^{1/2}} \quad (23)$$

En remaniant l'équation (7), il est alors possible d'exprimer la vitesse de déformation dans l'entrefer en fonction de l'indice d'écoulement n (24).

$$\dot{\gamma}(r, n) = |\dot{\gamma}_{r\theta}(r)| = \frac{4\pi N \left(\frac{R_e}{r}\right)^{2/n}}{n \left(\frac{R_e}{R_i}\right)^{2/n} - 1} = K_\gamma N \quad (24)$$

Il a été démontré, à travers la littérature, qu'il existe une valeur spécifique du rayon r^* pour laquelle $\dot{\gamma}$ est indépendant de n . Pour déterminer ce r^* , il suffit alors de mettre en œuvre deux fluides présentant des indices d'écoulement différents mais correspondant à des fluides rhéofluidifiants et/ou Newtoniens (par exemple $n = 0,15$ et $n' = 1$).

$$r^* = \left[\frac{n' (R_e/R_i)^{2/n'} - 1}{n (R_e/R_i)^{2/n} - 1} \right]^{\frac{1}{(2/n) - (2/n')}} \quad (25)$$

Une fois r^* calculé, et en posant $n = 1$ dans les équations (7) et (8), on peut alors calculer la viscosité selon l'équation (26) :

$$\eta = \frac{\tau_{r\theta}|_{r^*}}{|\dot{\gamma}_{r\theta}|_{r^*}} \quad (26)$$

L'équation (20), évaluée à la distance r^* est linéaire par rapport à la vitesse de rotation N

$$\dot{\gamma}(r^*) = |\dot{\gamma}_{r\theta}(r^*)| = K_\gamma N \quad (27)$$

Dans l'optique de calibrer le rhéomètre, une autre constante K_τ doit également être calculée selon l'équation (28) :

$$K_\tau = \frac{\tau_{r\theta}(r^*)}{C} \frac{1}{2\pi L r^{*2}} \quad (28)$$

2.3.2. Résultats et discussions

Analogie de Couette et calibration du rhéomètre

D'un point de vue expérimental, taux et contrainte de cisaillement ont été mesuré sur une huile étalon (huile silicone RT 1000, fluide Newtonien). Les essais ont été réalisés à 20 et 25 °C, en augmentant linéairement le taux de cisaillement imposé et faisant des paliers de 60 s chacun. Les paliers sont les suivants : 1,5, 3, 10, 15, 30, 100, 150 et 300 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Il est important de noter que 10 tests de répétabilité ont été réalisées, et les résultats présentés sont la moyenne de chacun de ces 10 tests et également des 60 mesures faites à chaque palier (paliers de 60 s, une mesure faite toutes les secondes). Connaissant donc la viscosité de cette huile, les dimensions des divers instruments utilisés ainsi que la vitesse de rotation du mobile imposée et le couple moteur en résultant (données machine) les nouveaux coefficients relatifs au scissomètre ont pu être calculés via l'analogie de Couette (**tableau 2.7**).

Tableau 2.7. Coefficients du mobile vane déterminés par analogie Couette

Grandeurs	R_i (m)	r^* (m)	K_r (Pa/N.m)	$K_{\dot{\gamma}}$ (1/rad)
Valeurs	$1,10 \cdot 10^{-2}$ ($\pm 1 \cdot 10^{-6}$)	$1,20 \cdot 10^{-2}$ ($\pm 1 \cdot 10^{-6}$)	$68,95 \cdot 10^3$ (± 48)	$3,864$ ($\pm 1 \cdot 10^{-3}$)

On peut noter que le rayon interne équivalent $R_i = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ est égal au rayon réel du scissomètre (**figure 2.37**), ce qui montre que le scissomètre peut effectivement être assimilé à une géométrie de type Couette. Finalement, les coefficients calculés ont été validés par des mesures de viscosité sur d'autres huiles étalon (**tableau 2.8**).

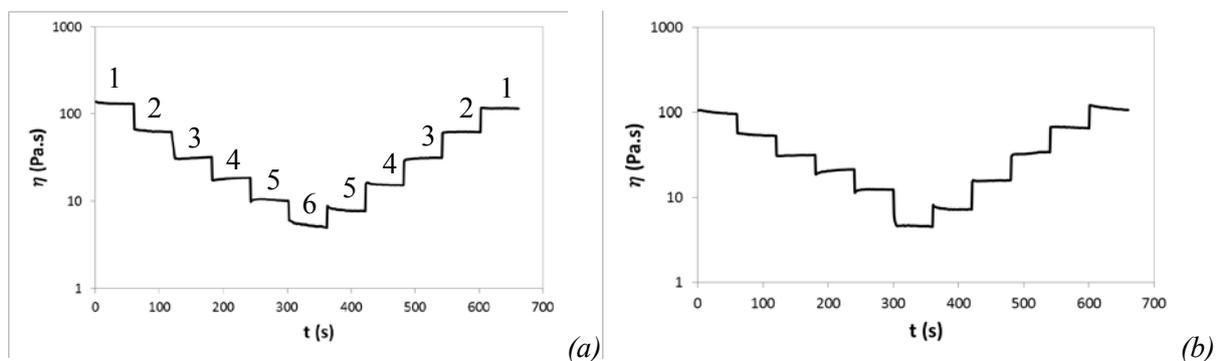
Tableau 2.8. Comparatif viscosité mesurée/viscosité fournisseur des huiles étalons

Huiles	RT 1000		RT 100		Brookfield 5	Brookfield 12
Température (°C)	20	25	20	25	25	25
Viscosité fournisseur (Pa.s)	1,099	0,9957	0,1070	0,09644	5,040	12,500
Viscosité mesurée (Pa.s)	1,095	0,9787	0,1059	0,09789	5,031	12,472
Ecart (%)	0,4	1,7	0,1	1,5	0,5	0,3

Aux vues des faibles écarts entre les viscosités mesurées par le rhéomètre, après sa calibration, et celles indiquées par les fournisseurs des huiles on peut donc considérer que les coefficients calculés sont précis. En effet, il est d'usage de considérer qu'un rhéomètre suffisamment précis lorsque la déviation entre les résultats mesurés et ceux connus est inférieure à 5 %.

Essais rhéologiques

La **figure 2.38** présente les viscosités mesurées des suspensions étudiées en fonction du temps, essais réalisés en suivant le programme rhéométrique présenté précédemment au chapitre 2.2.3.a. Comme décrit dans cette section, des essais de répétabilité ont été conduits et les résultats présentés sont la moyenne de ces 10 répétitions. Les viscosités mesurées sont représentatives d'un comportement rhéologique dépendant du temps : en effet celles-ci augmentent avec le temps, à taux de cisaillement constant, lorsque les taux croissants sont imposés. A contrario, lorsque les taux imposés diminuent, celles-ci décroissent avec le temps. De plus ces viscosités tendent vers une valeur limite à la fin de chaque plateau, elles peuvent alors être qualifiées de viscosités d'écoulement en régime permanent.



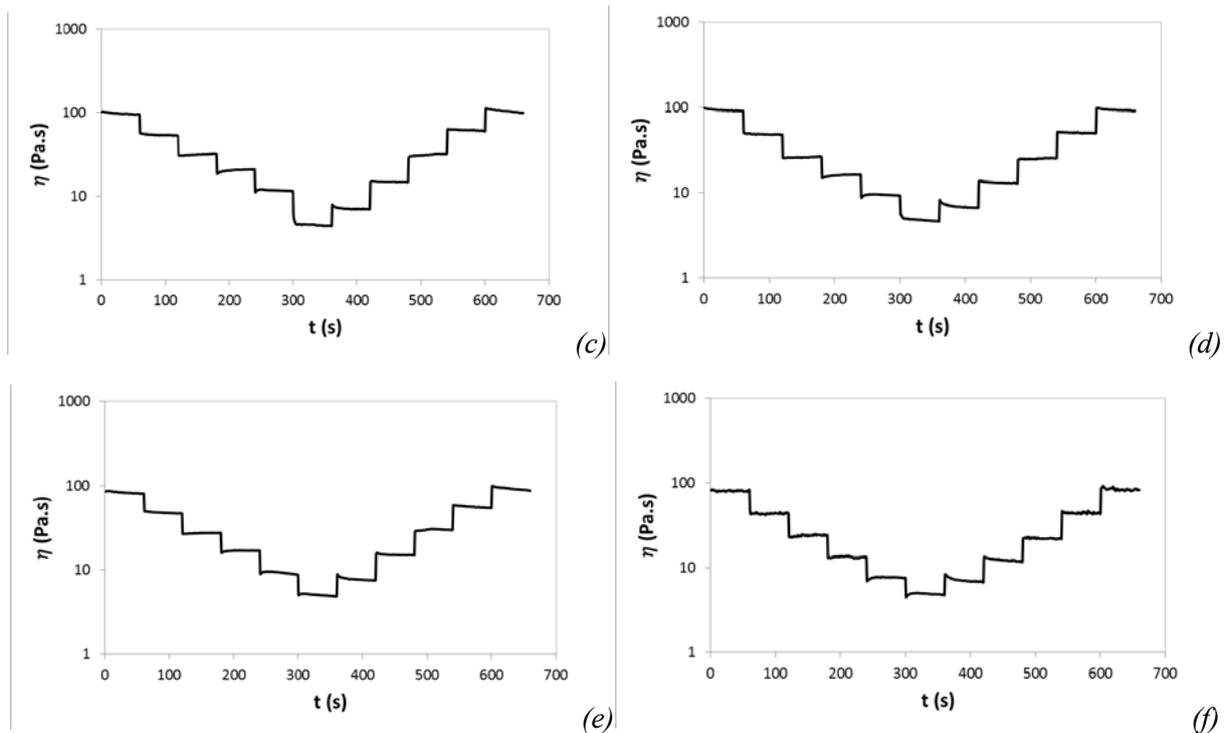


Figure 2.38 – Viscosité (η) en fonction du temps de mesure (t). Les viscosités ont été mesurées pour des valeurs de taux de cisaillement successives de 0,404 (1), 1,21 (2), 4,04 (3), 12,1 (4), 40,4 (5) et 121 s^{-1} (6). Suspensions ONTA1-TNT1-cire1-Al3 (a), ONTA2-TNT1-cire1-Al4 (b), ONTA2-TNT2-cire1-Al1 (c), ONTA3-TNT2-cire1-Al2 (d), ONTA4-TNT1-cire1-Al4 (e) et ONTA4-TNT2-cire1-Al2 (f)

La courbe présentée **figure 2.38** montre un comportement rhéologique dépendant du temps. Ce phénomène est lié à des phénomènes comme la sédimentation (observée sur le moyen de production et avec les formulations réalisées pour ce travail de thèse) ou plus simplement une structuration/déstructuration induite par l'agitation au sein du fluide par exemple. Un bon moyen d'étudier des fluides dépendants du temps, technique recommandée par [62] et suivie par [63] en particulier mais aussi dans la littérature générale [3]–[5], est de réaliser des essais avec des plateaux temporels de taux de cisaillement comme ceux utilisés pour obtenir les courbes de la **figure 2.38**. Les viscosités en régime d'écoulement permanent sont ensuite enregistrées et utilisées pour étudier la rhéologie des fluides étudiés, en faisant attention que le mélange soit dans le même état rhéologique au début de chaque test (d'où l'agitation initiale avant chaque prise de mesure). Parce qu'un fluide peut subir des transformations physiques et/ou chimiques (gélification, évaporation de solvant, etc.) pendant des essais rhéologiques, il est important de distinguer si ces changements sont réversibles ou non. Les essais d'hystérèse ont donc été réalisés afin de déterminer la réversibilité de ces changements, de confirmer ainsi la dépendance au temps et sa réversibilité. La boucle d'hystérèse peut clairement être observée sur la **figure 2.39**, ce qui permet de conclure que les suspensions étudiées possèdent un comportement rhéologique dépendant du temps réversible. A l'image des émulsions, la **figure 2.40** montre clairement un comportement rhéofluidifiant à travers les courbes obtenues. Ainsi, la rhéologie des mélanges étudiés est gouvernée par un comportement rhéologique à la fois rhéofluidifiant et dépendant du temps. Ceci signifie que quand le taux de cisaillement imposé augmente la viscosité du fluide diminue, et lorsque le taux est maintenu constant celle-ci augmente avec le temps. Ces comportements seront discutés et interprétés dans la section dédiée au modèle établi grâce à ces travaux de thèse.

Dans l'optique de confirmer cette dépendance par rapport au temps, des tests d'hystérèse ont préalablement été réalisés sur ces mélanges. La **figure 2.39**, qui représente la contrainte de

cisaillement moyenne τ en fonction du taux de cisaillement imposé $\dot{\gamma}$, a été produite en reportant la dernière valeur de la contrainte de cisaillement pour chaque plateau (la contrainte de cisaillement mesurée à la 60^{ème} seconde pour chaque plateau de la **figure 2.38**). On y voit clairement apparaître l'hystérèse, avec le fait intéressant que la boucle apparaisse significativement entre 4,04 et 121 s⁻¹. Cette observation peut également être faite sur la **figure 2.38**, où les deux premiers plateaux à taux de cisaillement constant (0,404 et 1,21 s⁻¹) présentent une viscosité qui est pratiquement constante. D'un autre côté, les plateaux entre 4,04 et 121 s⁻¹ montrent une viscosité croissante avec le temps à taux de cisaillement constant. Ces mêmes plateaux, mais pour des taux décroissants, indiquent une viscosité qui décroît avec le temps.

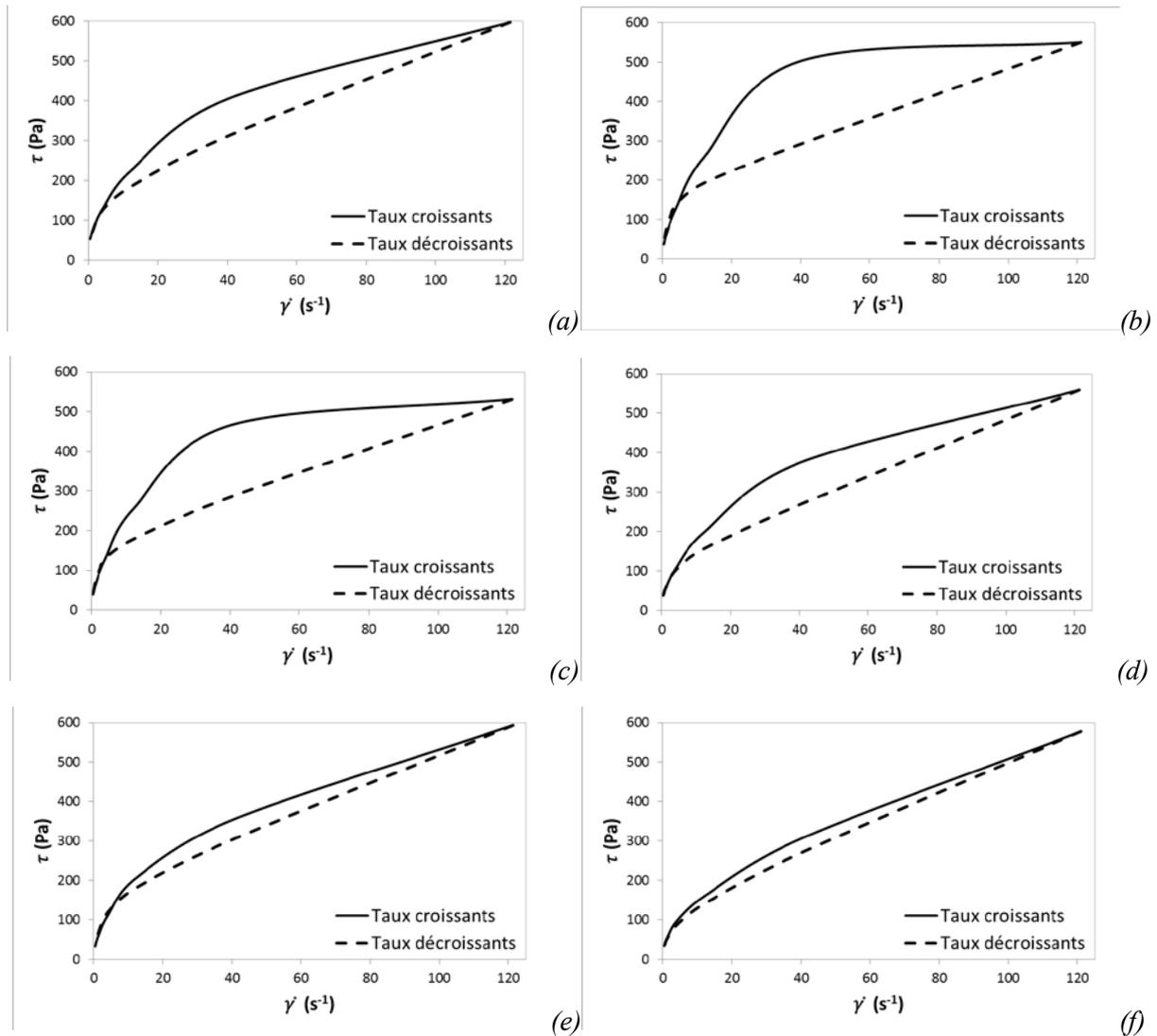


Figure 2.39 – Test d’hystérésis réalisé sur les suspensions pour des taux de cisaillement variant entre 0,404 et 121 s⁻¹. Contrainte de cisaillement (τ) tracée en fonction du taux de cisaillement imposé ($\dot{\gamma}$). Suspensions ONTA1-TNT1-cire1-Al3 (a), ONTA2-TNT1-cire1-Al4 (b), ONTA2-TNT2-cire1-Al1 (c), ONTA3-TNT2-cire1-Al2 (d), ONTA4-TNT1-cire1-Al4 (e) et ONTA4-TNT2-cire1-Al2 (f)

Finalement, la **figure 2.38** permet de voir que la viscosité en régime d’écoulement permanent décroît lorsque le taux de cisaillement imposé augmente, indiquant un comportement rhéofluidifiant. Ceci est illustré par la **figure 2.39** qui montre la viscosité moyenne η à la 60^{ème} seconde après avoir réglé le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ à une valeur constante, et ce pour différentes

valeurs de $\dot{\gamma}$. Les points expérimentaux présentés par la **figure 2.39** sont modélisables par une loi de puissance.

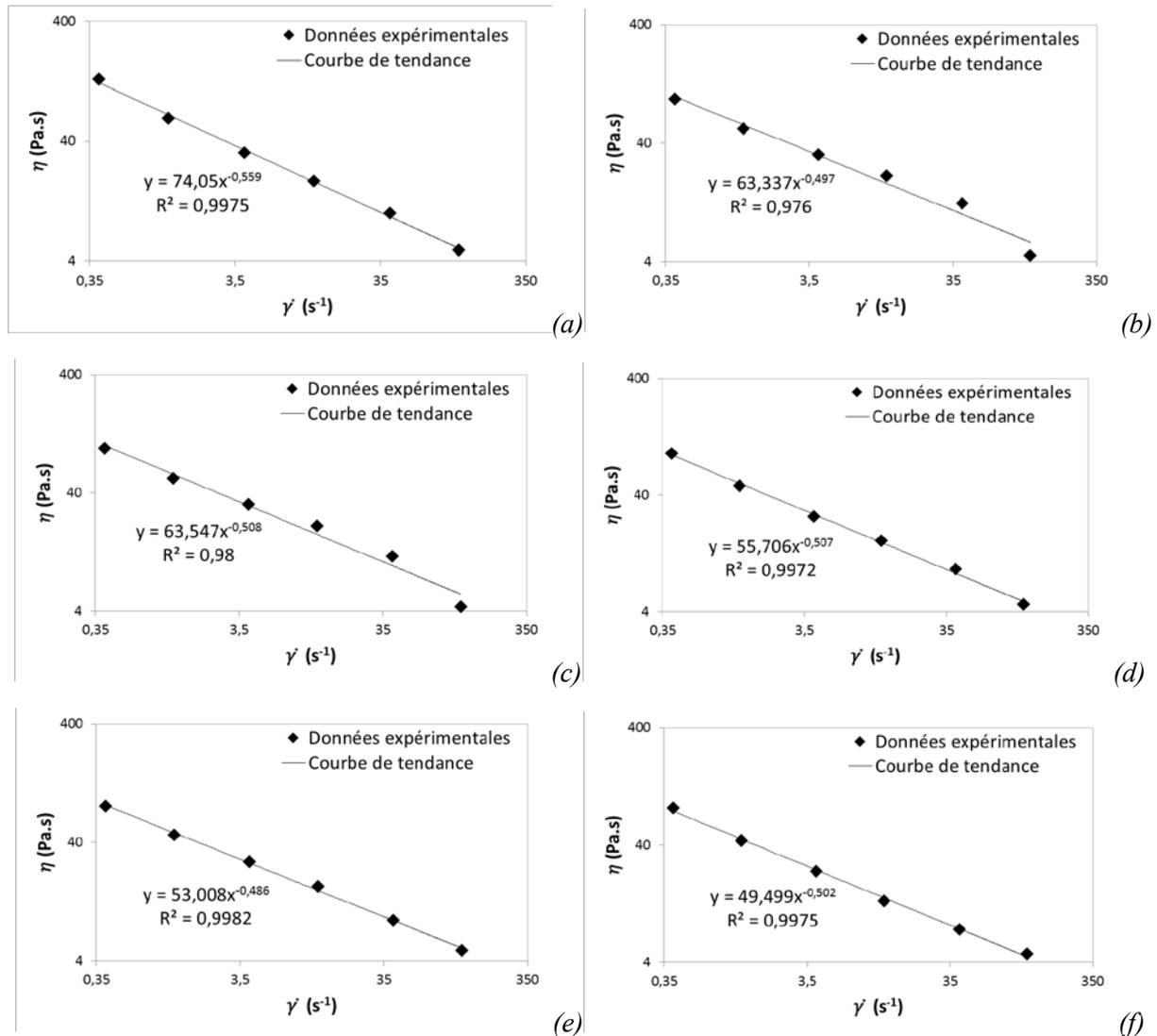


Figure 2.39 – Viscosité (η) en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$). Pour chaque point le taux de cisaillement est maintenu à une valeur constante et la viscosité est mesurée après 60 secondes. Suspensions ONTA1-TNT1-cire1-Al3 (a), ONTA2-TNT1-cire1-Al4 (b), ONTA2-TNT2-cire1-Al1 (c), ONTA3-TNT2-cire1-Al2 (d), ONTA4-TNT1-cire1-Al4 (e) et ONTA4-TNT2-cire1-Al2 (f)

2.4. Conclusion partielle

Cette partie a donc permis de caractériser complètement les suspensions et leurs constituants, de même que leur rhéologie. Concernant les constituants de la phase solide, les caractérisations réalisées ont pour vocation de balayer largement (tout en restant dans la gamme des produits utilisables en production) un ensemble de données qui permettront d'établir un plan d'expériences en plus de pouvoir anticiper un potentiel changement de formulation futur. En plus d'être en accord avec une utilisation en production, les grandeurs retenues (densité, granulométrie, facteurs de forme, etc.) ont également été choisies à l'aide de la littérature correspondante aux suspensions concentrées et à leur rhéologie.

Pour la partie fusible de ces mélanges, il s'avère qu'en plus de remplir les mêmes objectifs que ceux fixés pour les solides des informations importantes ont également pu être mises en avant. Il apparaît que le choix de la cire est extrêmement important, au risque d'obtenir une émulsion et donc une suspension qui n'est pas stable. En plus de ces résultats, ces émulsions et les suspensions ont pu être caractérisées rhéologiquement. Leurs comportements respectifs ont été déterminés, de même que l'origine structurelle et physico-chimique de ces comportements.

Le comportement des suspensions concentrées fera l'objet de discussions plus poussées dans le chapitre 3 lorsque les modèles rhéologiques auront été établis et seront discutés.

Chapitre 3

Modélisation du comportement rhéologique des suspensions en fonction de la physico-chimie de leurs constituants

Ce chapitre est la copie de l'article " Modelling of the Rheological Behaviour of Energetic Concentrated Suspensions According to their Components Physicochemical Properties ; Fabien Sta, Christophe Boulnois, Cécile Lemaitre and Philippe Marchal " soumis à la revue Propellants, Explosives, Pyrotechnics.

Les résultats développés dans le chapitre précédent ont permis de baliser de manière assez complète les propriétés rhéologiques, et physico-chimiques, des suspensions étudiées et de leurs constituants. Un modèle rhéologique relatif à ces mélanges, et tenant compte des données collectées précédemment, a alors pu être établi. Par conséquent, ce chapitre présente le modèle obtenu, de même que la méthodologie suivie et mise en place pour le développer.

La dernière étape de ce travail de recherche a donc été de développer un modèle qui relie la viscosité des suspensions au taux de cisaillement imposé, les propriétés physico-chimiques de leur phase solide et la viscosité de leur phase liquide. Afin d'accomplir cet objectif la méthodologie des plans d'expériences a été utilisée, et ce à travers un plan de criblage. Cette méthodologie est largement étudiée et décrite dans la littérature [64]–[75]. La première partie de ce chapitre se focalise sur la présentation des plans d'expériences, et notamment les plans de criblage. Y sont abordées les notions mathématiques, et statistiques, nécessaires à la compréhension des plans d'expériences (notamment les informations générales, la modélisation mathématique ainsi que l'analyse de la variance). Une seconde partie est dédiée aux résultats obtenus, à savoir qu'elle détaille le modèle établi ainsi que ses coefficients et membres déterminés et établis par le plan d'expériences. k_e y a notamment été déterminé, équation qui regroupe les coefficients correspondants aux propriétés physico-chimiques influentes quant à la rhéologie des suspensions concentrées étudiées. Des analyses de variance ont ensuite été réalisées. Suite à ceci, un modèle mathématique visant à rendre compte de la rhéologie des émulsions a pu être établi. Ce modèle, et son aspect prédictif, sont finalement discutés à la fin de cette partie.

3.1. Design of Experiments, screening design method

The main purpose of a screening design is to mathematically discriminate the most significant parameters on a given response, with a minimum number of experiments, and to model this response through an equation which is valid in the studied experimental domain. In the present study, the “response” is the suspension viscosity which value depends on several variables. Those variables, the physicochemical properties of the solid phase and the shear rate in this work, are called “factors”. The values attributed to a factor when a test is performed, is called a “level”. Here, all factors are quantitative and each can take four different levels (four grades of NTO and aluminium). For convenience, the natural variables were used instead of reduced variables to practically exploit the model.

3.1.1. Notions of study field and response surface

The previous paragraph can be mathematically summarized with the following equation (29):

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (29)$$

where y is the response, x_i are the factors and f is the mathematical function which best correlates the response to the different factors during the different experiments. For the construction and the interpretation of the results, equation (1) should be interpreted geometrically. To simplify this interpretation, the following example will focus on a two factors design. The reasoning will then be extrapolated to a n dimension space. In geometrical representation, the experimental data is represented in a plan with factor 1 as the x-axis and factor 2 as the y-axis. The study field is the surface delimited by the upper and lower levels of each factor, as shown in **figure 3.1**.

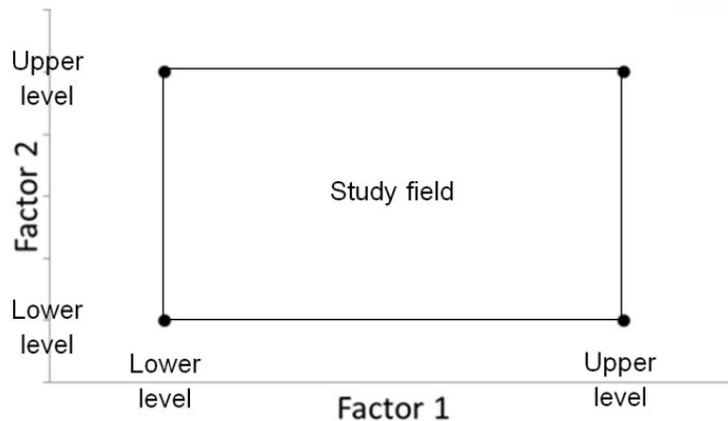


Figure 3.1 - Schematic representation of the study field, which is the surface delimited by the upper and lower levels of each factors

To each point of the study field corresponds a response, which value is reported on a third axis, orthogonal to the experimental plan. To the set of all points of the study field corresponds a set of responses, located on a surface called the response surface (in grey in **figure 3.2**). The number and location of experimental points is the main issue of the DOE, because the maximum accuracy is sought to describe the response surface while limiting the number of experiments.

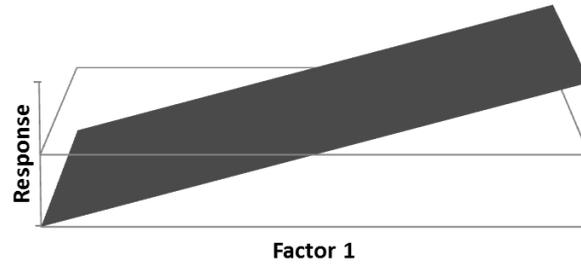


Figure 3.2 - Schematic representing the response surface, which is response as a function of factors 1 and 2

3.1.2. Mathematical modelling

Function f (eq. 1) being unknown, it is approached by a Taylor-Mac Laurin series (30):

$$y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j + \dots + \sum b x_i^2 + b_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z \quad (30)$$

where y is the response, x_i is the level attributed to factor i during an experiment and b_i are the calculated coefficients of the mathematical model. The interest of modelling the response with a polynomial as equation (2) is to be able to calculate all the responses on the study field, without doing additional experiment and to quantify the effects and interactions of all factors through the values of parameters $b_{ij\dots z}$.

The previous model is not complete, and two notions have to be discussed in order to obtain the full model. The first complement is the lack of fit, which represents the difference between the “a priori” model and the real model which governs the studied phenomenon. The second notion is to take into account the random nature of the response, more precisely the dispersion of the response around the same experimental point when it is measured multiple times for repeatability tests. Those dispersions are also called experimental errors. These two sources of discrepancy are combined in a unique term e added to equation (30).

$$y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j + \dots + \sum b_{ii} x_i^2 + b_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z + e \quad (31)$$

Each experimental point allows the determination of a value for the response, response which is modelled by a polynomial whose coefficients are the unknowns to be determined. A DOE is a system of n equations (for n experiments), with p unknowns (for p coefficients in the model, including the constant term b_0). This system can be written in a matrix form (32)

$$Y = Xb + e \quad (32)$$

where Y is the response vector, X is the calculation matrix (or model matrix) which depends on the experimental plots and postulated model, b is the coefficients vector and e is the errors vector. This system must verify one major condition, which is that the number of independent equations, n , must be superior to the number of unknowns, p . A regression by the least-squares method is performed to solve equation (4), which leads to an estimation \hat{b} of the coefficients b calculated by (33).

$$\hat{b} = (X' X)^{-1} X' Y \quad (33)$$

where X' is the transpose matrix X . Numerous software directly calculate these coefficients, including MS Excel and its LINEST function which were used for this study. Two matrices are often used in the DOE theory, the information matrix $X'X$ and the dispersion matrix $(X'X)^{-1}$.

3.1.3. Analysis of variance

The analysis of variance (ANOVA) consists in verifying the postulated model and the influence of each coefficient on the response, using statistical tools.

The verification of the model requires replicates (the repetitions made during the rheological tests in our study), that are repeated observations of y for each value of x , and concerns the two hypotheses H_0 (the null hypothesis: the postulated model contains only non-significant factors to predict the response) and H_A (at least one factor of the model significantly allows the prediction of the response). These statements concern the regression line of **table 3.1**. Regarding the lack of fit line, there are two hypotheses to verify H'_0 (the null hypothesis: there is nearly no lack of fit in the postulated model) and H'_A (the postulated model presents lack of fit). The tools and equations used to verify the DOE model are presented in **tables 3.1** and **3.2**. In these tables y_{ij} denotes the measured viscosity for the i^{th} formulation at the j^{th} repetition, \widehat{y}_{ij} is the estimated regression line and therefore denotes the estimated suspension viscosity for the i formulation for the j^{th} repetition, \bar{y} is the average of all the y_{ij} values and \bar{y}_i is the average of the y_{ij} response for a given formulation i . The total sum of squares (SST) quantifies how much the measured viscosity for the i^{th} formulation and at the j^{th} repetition vary considering all the sources of variation related to multilinear regression; the regression sum of squares (SSR) quantifies how far the estimated regression line is from the “whole no relationship” line and the error sum of squares (SSE) quantifies how much the experimental plots vary around the estimated regression line. The SSE can be divided into two sums of squares, the lack of fit sum of squares ($SSLF$) and the pure error sum of squares, the lack of fit sum of squares ($SSLF$) and the pure error sum of square ($SSPE$). k refers to the number of independent equations of the DOE, 36 in this study. The purpose of an ANOVA, when used to verify a DOE model, is to answer the question “Does the postulated model contain at least one factor useful in predicting the response? To do so, a Fisher’s test (F-test) is conducted to test the H_0 hypothesis. It consists in calculating the F-value (as presented in **table 3.1**) and determining its corresponding P-value (through the use of an abacus, the F-distribution table, or calculators). The F-value is the ratio of two different measurements of the data variance, measurements which are equal (the ratio will be close to one) if H_0 hypothesis is true. The P-value is defined as the probability of obtaining a result greater or equal to the calculated F-value when the null hypothesis is true, which means that there is less than P - value % chance that the model verifies the H_0 null hypothesis. **table 3.2** verifies the fitting of the postulated model, through R^2 (the coefficient of determination) and R^2_{adj} (its adjusted version, which takes into account the fact that R^2 automatically and spuriously increases when variables are added to the model). These coefficients measure the fit between models derived from a simple, or multiple, linear regression and the observed data. They are defined as the percentage of the total variance of the model which is explained by the regression variance. When the ratio equals one, the model fits perfectly the experiment.

Table 3.1. ANOVA table of a DOE model

Source of variation	Sums of squares	Degrees of freedom	Mean squares	F-value	P-value	Validation
Regression	$SSR = \sum \sum (\hat{y}_{ij} - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MSR = SSR/(p - 1)$	MSR/MSE	Abacus	$P < 0.1$
Error	$SSE = \sum \sum (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2$	$n - p$	$MSE = SSE/(n - p)$			
Lack of fit	$SSLF = \sum \sum (\bar{y}_i - \hat{y}_{ij})^2$	$k - p$	$MSLF = SSLF/(k - p)$	$MSLF/MSPE$	Abacus	$P < 0.1$
Pure error	$SSPE = \sum \sum (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - k$	$MSPE = SSPE/(n - k)$			
Total	$SST = \sum \sum (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$				

Table 3.2. Analysis of the linearity of a DOE model

s	R^2	R^2_{adj}
\sqrt{MSE}	SSR/SST	$1 - [(n - 1/n - p) \times (1 - R^2)]$

Once the postulated model is verified, another simpler ANOVA based on Student t-test is performed to check whether each calculated factor is significant in predicting the response. Again, this test aims at answering the question “Is the size of the studied factor significantly (linearly, because the developed polynomial has no quadratic parameter) related to the response?” and two hypothesis are made: H''_0 (the studied factor is non-significantly related to the response) and H''_A (the studied factor is significant in predicting the response). **Table 3.3** presents the tools and equations used to verify the significance of each factor. The t-test is also based on the calculation of a ratio, the t-value, which is then used to determine the corresponding P-value which allows to state if the null hypothesis is rejected or not. A t-value is a test statistics which measures the ratio between an observed sample statistics and its assumed population parameter, in standard error units. The t-test itself compares the observed t-value to a critical value on the t-law with $n - p$ degrees of freedom, in order to determine whether the difference between the observed and assumed values of the population parameter is statistically significant.

Table 3.3. Analysis of the significance of each factor of a DOE model

Factor	i
Coefficient	b_i
Standard error	$et(b_i) = \sqrt{CME * diag((X^T X)^{-1})}$
t-value	$n/et(b_i)$
P-value	Abacus
Validation	$P < 0.1$

3.1.4. Rheological modelling

Once the model linking k_e and physicochemical properties is established with the DOE methodology, the next step is to integrate it in a more complex model which covers the viscosity of the whole suspension. An ANOVA (**tables 3.1** and **3.2**) was also conducted on this model, to verify its fitting with the experimental data. According to the literature, and the corresponding equations, presented in the introduction and the experimental results presented in the previous section, the following Arrhenius type model has been selected (34):

$$\eta_{suspension} = \eta_{fluid} e^{k_e \phi_s} = k \dot{\gamma}^{n-1} e^{k_e \phi_s} \quad (34)$$

where $\eta_{suspension}$ is the suspension steady state viscosity, η_{fluid} is the viscosity of the suspending fluid (detailed in a previous section), ϕ_s is the solid fraction volume and k_e the form factor previously defined and accounting also for the influence of the physicochemical properties of the suspension components.

3.2. Determination of k_e through the DOE methodology

The contribution of the suspending fluid is taken into account via the prefactor $k \dot{\gamma}^{n-1}$. Consequently, the effects of the physicochemical characteristics of the solid phase and the effect of the shear rate on the suspension as a whole can only be assessed through the remaining parameter k_e . According to the presented model and the DOE methodology, k_e can be expressed as (35):

$$k_e = \ln(\eta_{suspension}/\eta_{fluid}) \times (1/\phi_s) = y = \sum b_i x_i \quad (35)$$

where k_e is known (through calculation) and defined as the response of the design y , the b_i are the coefficients of the DOE model and the x_i are the factors of the DOE (the physicochemical properties presented in the *materials* section plus the imposed shear rate).

This screening design was divided in two parts, one focusing on the increasing shear rates of the rheological study of the suspensions and the other one on the decreasing shear rates. For each part, the design features 18 factors (so 18 coefficients to be calculated) for a total of 354 tests (5 different formulations tested at 6 different imposed shear rates with 10 repetition tests each plus 1 formulation tested at 6 shear rates with 9 repetition tests) with 36 in dependent equations (6 suspensions tested at 6 shear rates). According to **tables 2.4** and **2.5**, 14 factors (6 properties measured on both materials plus 2 properties measured on one material each) present 4 levels, 3 factors (the D50 and span measured on the solid mixtures of the 6 suspensions plus the imposed shear rate) present 6 levels and 1 factor (the constant) present 1 level. Natural variables were used to do the calculations, with specificity for the shear rate factor. For this factor the logarithm of the shear rate is considered ($x_{shear\ rate} = \ln(\dot{\gamma})$). An example of the matrix used to resolve the calculations is presented hereafter (36).

$$\begin{pmatrix} y_{1/1} \\ \vdots \\ y_{1/10} \\ \vdots \\ y_{6/9} \\ \vdots \\ y_{12/9} \\ \vdots \\ y_{36/9} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{\frac{D50}{NTO2}} & \cdots & x_{sol}^{Al4} x_{\dot{\gamma}1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{\frac{D50}{NTO2}} & \cdots & x_{sol}^{Al4} x_{\dot{\gamma}1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{\frac{D50}{NTO4}} & \cdots & x_{sol}^{Al2} x_{\dot{\gamma}1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{\frac{D50}{NTO4}} & \ddots & x_{sol}^{Al2} x_{\dot{\gamma}2} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{\frac{D50}{NTO4}} & \cdots & x_{sol}^{Al2} x_{\dot{\gamma}6} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{1/1} \\ \vdots \\ b_{1/10} \\ \vdots \\ b_{6/9} \\ \vdots \\ b_{12/9} \\ \vdots \\ b_{36/9} \end{pmatrix} \quad (36)$$

The index *sol* stands for solidity. After calculating the coefficients, with the LINEST function of Excel, an ANOVA was performed on the model and the calculated coefficients. The aim here is to verify the validity of the postulated model, as well as the significance of each calculated coefficient. The ANOVA for both the increasing and decreasing shear rates are presented in **tables**

3.4, **3.5** and **3.6** where SSA stands for specific surface area. In each cell of the tables are given the results for both cases (increasing shear rates/decreasing shear rates). Regarding **table 3.6**, only the significant factors are displayed, the other factors exhibiting coefficients equal to zero.

Table 3.4. ANOVA table of the DOE model

Source of variation	Sums of squares	Degrees of freedom	Mean squares	F-value	P-value
Regression	988 / 1377	17	58 / 81	471 / 1290	< 0.0001
Error	41 / 21	336	0.1 / 0.1		
Lack of fit	24 / 12	18	1.3 / 0.7	24	< 0.0001
Pure error	18 / 9	318	0.1 / 0.03		
Total	1030 / 1398	353			

Table 3.5. Analysis of the linearity of the DOE model

S	R ²	R ² _{adj}
0.35 / 0.25	0.96 / 0.98	0.96 / 0.98

Table 3.6. Analysis of the significance of each factor of the DOE model

Factors	Coefficient (b _i)	Standard error	t-value	P-value
Constant (b ₀)	12.49 / 14.64	0.31 / 0.22	39.91 / 65.58	< 0.0001
D50 NTO (b ₁) (volume% ⁻¹)	0.004 / 0.003	0.001	4.41 / 4.27	< 0.0001
D50 AI (b ₂) (volume% ⁻¹)	0.06 / 0.02	0.005 / 0.003	11.38 / 5.52	< 0.0001
D50 mixtures (b ₃) (volume% ⁻¹)	-0.001 / -0.001	0.001 / 0.0005	-1.75 / -2.41	0.081 / 0.0165
% NTO d<1.90037 (b ₄) % ⁻¹	0.01 / 0.01	0.002 / 0.001	7.31 / 5.12	< 0.0001
SSA (b ₅) (g.m ⁻²)	0.04 / 0.01	0.01	3.52 / 1.55	0.0005 / 1.221
Log Shear rate (b ₆)	-0.84 / -1	0.01	-89.59 / -150.07	< 0.0001

The mathematical and statistical, results of the DOE are presented in **tables 3.4** and **3.5**. First of all the equation to model k_e , and especially the choice to mathematically represent the shear rate factor, needs to be discussed. The first version of the k_e equation (12) was a simple linear polynomial, with each x_i factor equal to one of the natural variables presented in **tables 2.4** and **2.5**. However, a deviation between the plot of the experimental and modelled k_e for high shear rates was observed and confirmed with “low” (around 0.80) coefficients of determination. To determine the reasons of this deviation, k_e was plotted as a function of each one of its factors x_i . It appeared that one factor in particular, $x_{shear\ rate}$, showed a logarithmic trend as observed on **figure 3.3**. Considering this new information, equation (35) was reworked to fit the experimental data. The resulting equation (37) is presented below.

$$k_e = \ln(\eta_{suspension}/\eta_{fluid}) \times (1/\phi_s) = y = \sum b_i x_i + b_{\gamma} \ln(x_{\gamma}) \quad (37)$$

Concerning **table 3.4**, the values which are vitals in order to state on the validity of equation (9) are the two P-values of the regression and lack-of-fit lines. The P-value of the regression line, as more accurately detailed in section 2.8.4, indicates that there is less than 0.0001 % chance that the postulated model contains only non-significant factors to predict the response. In other words, there is more than 99.9999 % chance that equation (9) contains at least one significant factor to predict k_e . The P-value of the lack-of-fit line indicates that there is less than 0.0001 % chance that there is lack-of-fit between the model and the experimentation. This means that there is more than 99.9999 % chance that the total error between experimental and model data comes from residues and lack-of-fit, with a stronger influence of the lack-of-fit on the total error. Because the model has to fit to 354 different responses with only 36 independent equations, the lack-of-fit has such an important impact on the model but without invalidating it. Nonetheless, and considering the values of both coefficients of determination presented in **table 3.5**, the model fits the experimental data at more than 96 % for the increasing shear rates and more than 98 % for the decreasing ones. **Figures 3.3** and **3.4** also present the fitting between the modelling and experimentation through the plotting of the experimental and modelled k_e as a function of the imposed shear rate for the studied formulations.

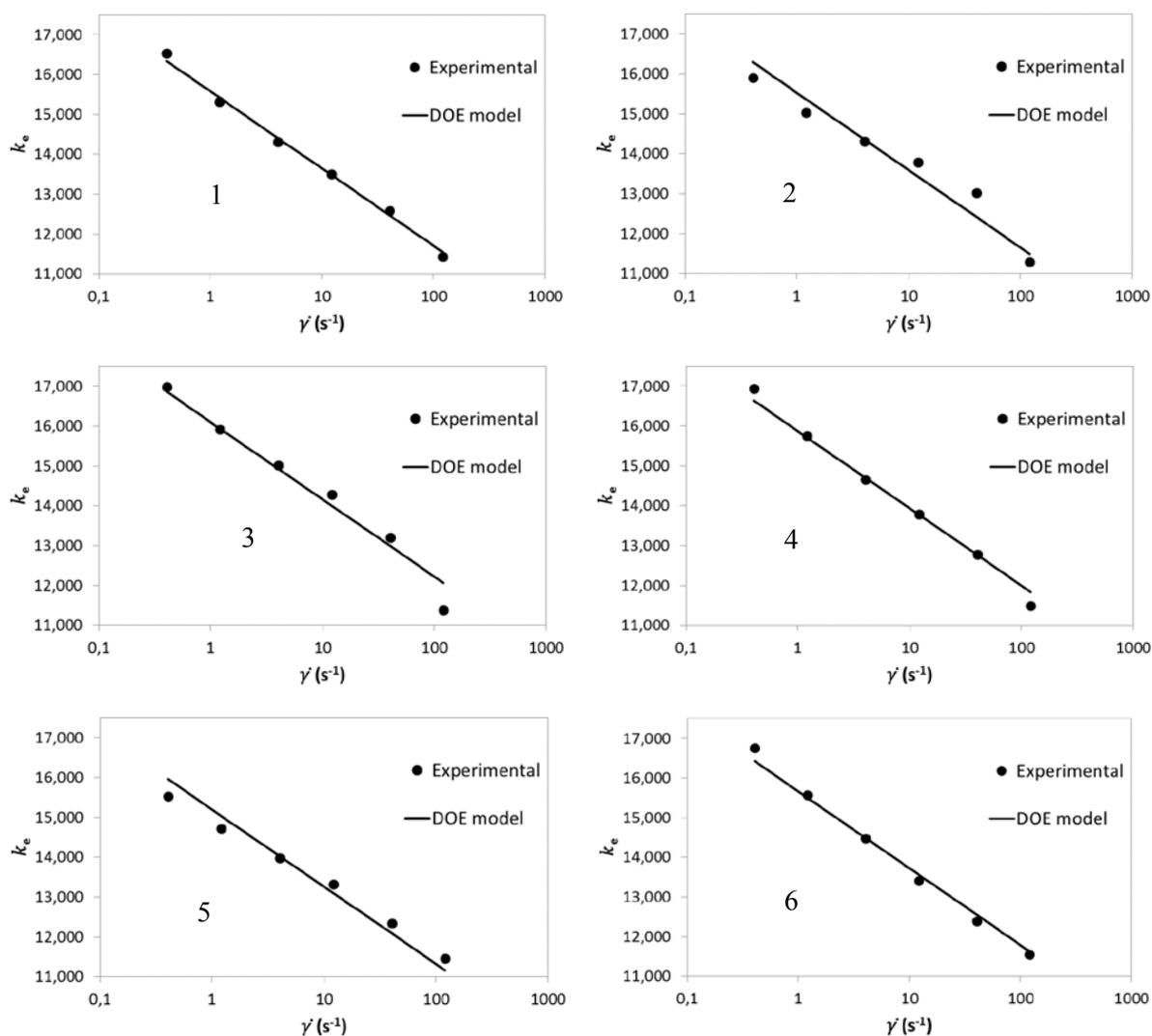


Figure 3.3 - Imposed shear rate $\dot{\gamma}$, increased between 0.404 and 121 s^{-1} , plotted as a function of the k_e of the suspensions

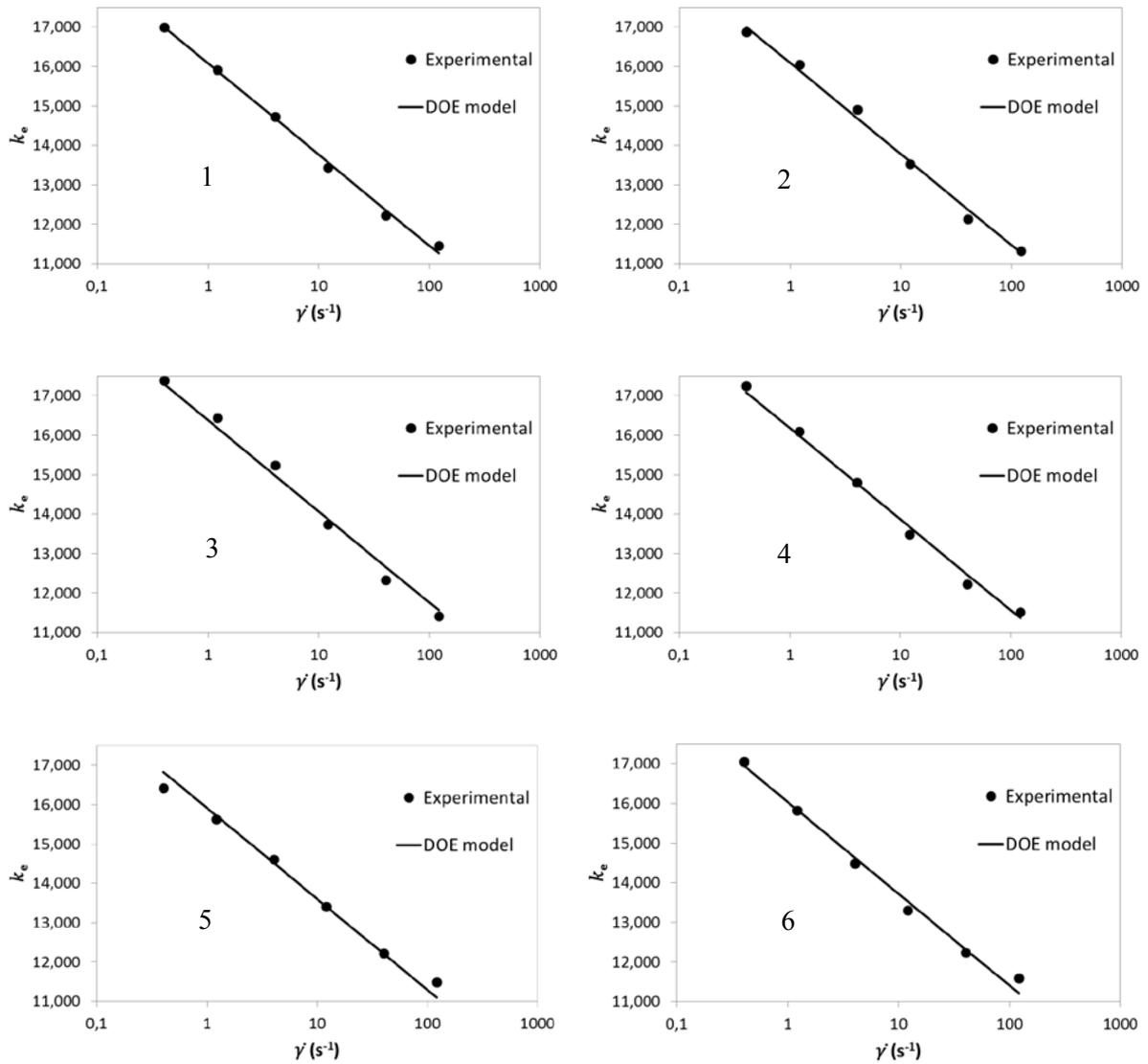


Figure 3.4 - Imposed shear rate $\dot{\gamma}$, decreased between 121 and 0.404 s^{-1} , plotted as a function of the k_e of the suspensions

In this study six formulations were studied, with **table 3.7** displaying the fitting results between experimentation and modelling for each one of them

- Formulation 1: A13, NTO1 and fluid1
- Formulation 2: A14, NTO2 and fluid1
- Formulation 3: A11, NTO2 and fluid2
- Formulation 4: A12, NTO3 and fluid2
- Formulation 5: A14, NTO4 and fluid1
- Formulation 6: A12, NTO4 and fluid2

Table 3.7. Analysis of the fit between the modelled and experimental k_e

Formulations	1	2	3	4	5	6
R^2 – increasing shear rates	0.9978	0.9788	0.9880	0.9983	0.9982	0.9986
R^2 – decreasing shear rates	0.9983	0.9969	0.9976	0.9973	0.9979	0.9952

Table 3.6 displays the factors selected for the model according to their level of significance, as well as the quantification of this significance. The **coefficients** column presents their calculated values, each coefficient (b_i) corresponding to one factor (x_i). Their sign is important, as it shows whether the corresponding factor participates in increasing (positive coefficient) or decreasing (negative one) k_e when it is increased (for example, increasing the imposed shear rate decreases k_e and thus the viscosity of the suspensions). The mathematical treatment of the model was made using the natural values of the factors, and thus the resulting coefficients are not directly comparable one with another, because their corresponding factors vary over different range of values. As a consequence, the t-value combines several primary functions. The first one is to prioritize the significance of each factor, by comparing the absolute value of their corresponding t-value. The ranking is nearly the same between increasing and decreasing studies, with the exception of the surface specific area and D50 of the mixture which are inverted but remain the two lowest significant factors. Finally, the t-value participates in the calculation of the P-value which determines whether or not the corresponding factor is sufficiently significant to be kept in the final model. The limit P-value was set to 0.05, which means that the factor has 99.95 % chance to be significant. All the factors with a P-value above this limit were excluded from the final model, as well as the ones with a null value for their calculated coefficients (which represents the totality of the excluded factors).

The calculated coefficients can be interpreted as follows: when the density of the NTO is increased, the viscosity of the suspension increases. Considering the low position of the vane in the measurement cell and the average size of NTO particles, this viscosity increase is linked to the sedimentation of the NTO when its density increases. This sedimentation is confirmed through the experimentation, where the suspensions were manually sheared for their preparation. The increase of viscosity when the specific surface area of the aluminium is increased can also be explained, having in mind that high specific areas are linked to numerous external porosities at the surface of the studied solid. Thus when the aluminium undergoes an increase of its specific surface area, it means that it presents more external porosities and is able to trap more suspending fluid within it. By also considering that aluminium particles, in the structures within the suspension, are mainly placed between the big particles of NTO with the suspending fluid which acts as a lubricant. By capturing suspending fluid, the aluminium reduces the lubrication between particles and causes the viscosity to rise. This phenomenon also globally diminishes the total volume fraction in liquid, and thus increases the viscosity of the suspension. However, because aluminium is much smaller than NTO, it also facilitates the flow of the whole suspension by being present between NTO particles and helping their movement under shear [13]. The presented D50 values follow those conclusions: in both cases, increasing the particle size of one of the solid (without adapting the size of the other one) implies an increase in the viscosity of the formulation. Introducing larger aluminium particles between NTO particles will not facilitate the flow, as well as introducing larger particles of NTO without reducing the size of the interparticular aluminium. **Table 3.8** allows to understand the impact of mixture D50 on the rheology of the studied suspensions. For varying aluminium and NTO particle size, it appears that it is the particle size of the aluminium when mixed with NTO that governs the D50 of the mixture and thus k_e and the viscosity of the formulation. In fact by paying attention to the D50 of the NTO it can also be seen that the greater the gap between the size of aluminium grains and those of NTO, the greater the D50 of the corresponding mixture and thus the lower the resulting viscosity. Because the

clusters of aluminium/NTO have their own porosities, increasing the size contrast between the species increases the porosity of the resulting aggregates and the corresponding viscosity.

D50 mixture	398	333	266	252	245	179
D50 aluminium	31	23	23	12	12	12
D50 NTO	319	231	319	231	231	321

As presented in numerous studies, [3 – 5] and [37 – 39], time-dependant rheological behaviours are linked to structuration and breakdown phenomena within the studied fluid. By taking into account all the previous discussions, the particular rheological behaviour of the studied formulations can be explained through their physical-chemistry and the interpretation of **figure 2.37**. Under low shear rates, 0.404 s^{-1} , the shear imposed to the mixture is not sufficient to cause a build-up within the suspensions and to increase their viscosity over time at constant shear rate. However, and because it lasted 15 s, a structuration took place within the fluid during the pre-shearing and persisted because of the low shear rate. This is why, on the first plateau of **figure 2.37**, the viscosity is constant over time: no breakdown nor build-up occurred during the 60 s of measurement. For these low shear rates, the suspensions are shear thinning fluids. From 1.21 to 40.4 s^{-1} , the formulations display both shear thinning and time dependant behaviours. When a higher shear rate is brutally applied, the structure within the fluid is partially broken, as well as the particles are resuspended, and thus the viscosity of the fluid decreases particularly in the lower part of the measurement. Numerous phenomena, all linked to this breakdown, are responsible for this viscosity diminution: fewer and smaller clusters, liberation of more suspending fluid (acting as lubricant) which was trapped within these clusters and deformation/orientation and dispersion of the clusters/droplets of suspending fluid/particles which facilitate the flow of the whole suspension. However, during each constant plateau, the viscosity increases over time. The intensity of this shear rate allows, and promotes, a build-up within the fluid by bringing the particles and droplets closer and via the sedimentation phenomena. Since particles get closer, aggregates and clusters appear within the formulations which leads to interparticle interactions. As stated in the previous paragraph, the fraction of NTO which does not participate in these floating clusters and structures sediments and creates heavier structures which are still “observed” because of the position of the mobile within the measurement cell. The asymptotic increase is explained by the fact that comes the moment when this structuration stops (because an equilibrium state is reached), and thus the viscosity stops to increase to become constant over time. At 121 s^{-1} the shear becomes too strong and a breakdown of the suspension structure occurs, the viscosity decreases over time at constant shear rate from this point. Concerning decreasing shear rates, and because again the variation of the imposed shear rate is brutal, the suspension viscosity firstly diminishes considerably. Once this viscosity drop due to shear thinning is over, the breakdown initiated continues as the viscosity slowly decreases over the time at constant shear rate. This phenomenon is observed and well-known for time dependant behaviours, as this decreasing of shearing acts as a rest phase for the mixture. This is why for shear rates between 121 and 12.1 s^{-1} the measured viscosity decreases, over the time, at constant shear rate. During this shear drop, the structure within the formulations undergoes a slow breakdown. This breakdown seems to be over at 4.04 s^{-1} , and for lower shear rates, as the viscosity of the mixtures is nearly constant over the time. Which means that the breakdown is over (no decrease of viscosity over the time), but because the fluid is still at rest with the decreasing shear rate neither a build-up occurs within it (no increase of viscosity at constant shear rate).

The **annex C** details more precisely, through the exposition of the corresponding matrices and screenshots of the Excel equations, the DOE itself.

3.3. Modelling of concentrated suspensions' rheology

As the accuracy of the modelling of k_e was verified and the most significant coefficients were determined, the viscosity of the suspensions can be theoretically calculated using equation (38). To test and verify this equation and model, the calculated viscosities were compared, through an ANOVA, to the experimental ones. The results of the ANOVA are presented in tables **3.9** and **3.10**.

Source of variation	Sums of squares	Degrees of freedom	Mean squares	F-value	P-value
Regression	368270 / 395811	6	61378 / 65969	730 / 1472	< 0.0001
Error	29188 / 15554	347	84 / 045		
Lack of fit	15058 / 6415	29	519 / 221	14 / 8	< 0.0001
Pure error	14130 / 9139	318	44 / 029		
Total	380662 / 403190	353			

S	R ²	R ² _{adj}
9.17 / 6.70	0.97 / 0.98	0.97 / 0.98

This paragraph mainly focuses on the results presented in **tables 3.9** and **3.10**. Because concentrated suspensions are actively studied, some equations modelling their behaviour have been proposed in the past. However, these equations do not integrate the physical-chemistry of the solid phase but only its compactness and volume fraction. In addition to produce a model which integrates this specificity, the equation was also chosen for another physicochemical reason. By plotting the measured viscosity of the suspensions at steady flow state as a function of solid volume fraction, it appeared that the curves displayed an exponential trend. The resulting model is defined by equation (34). Equation which can be developed as presented below (38).

$$\begin{aligned}
\eta_{suspension} &= \eta_{fluid} e^{k_e \phi_s} = k \dot{\gamma}^{n-1} e^{k_e \phi_s} \\
&= k \dot{\gamma}^{n-1} e^{\phi_s [\sum b_i x_i + b_{\dot{\gamma}} \ln(\dot{\gamma})]} \\
&= k \dot{\gamma}^{n-1} e^{\phi_s \sum b_i x_i + \phi_s b_{\dot{\gamma}} \ln(\dot{\gamma})} \\
&= k \dot{\gamma}^{n-1} e^{\phi_s \sum b_i x_i} e^{\phi_s b_{\dot{\gamma}} \ln(\dot{\gamma})} \\
&= k \dot{\gamma}^{n-1 + \phi_s b_{\dot{\gamma}}} e^{\phi_s \sum b_i x_i}
\end{aligned} \tag{38}$$

An interesting fact, which comforts the results presented before, is that developing this equation and factoring the logarithmic term $\ln(\dot{\gamma})$ explains why the suspensions as a whole exhibit a power law behaviour modulated by the exponential term. As for the DOE, the important values of **tables 3.9** and **3.10** are the P-values and the coefficients of determination. The same statements and conclusions as for the DOE model can be made for the mathematical and statistical study of the

rheological model. **Figures 3.4** and **3.5** present the fitting between the rheological model and the experimentation.

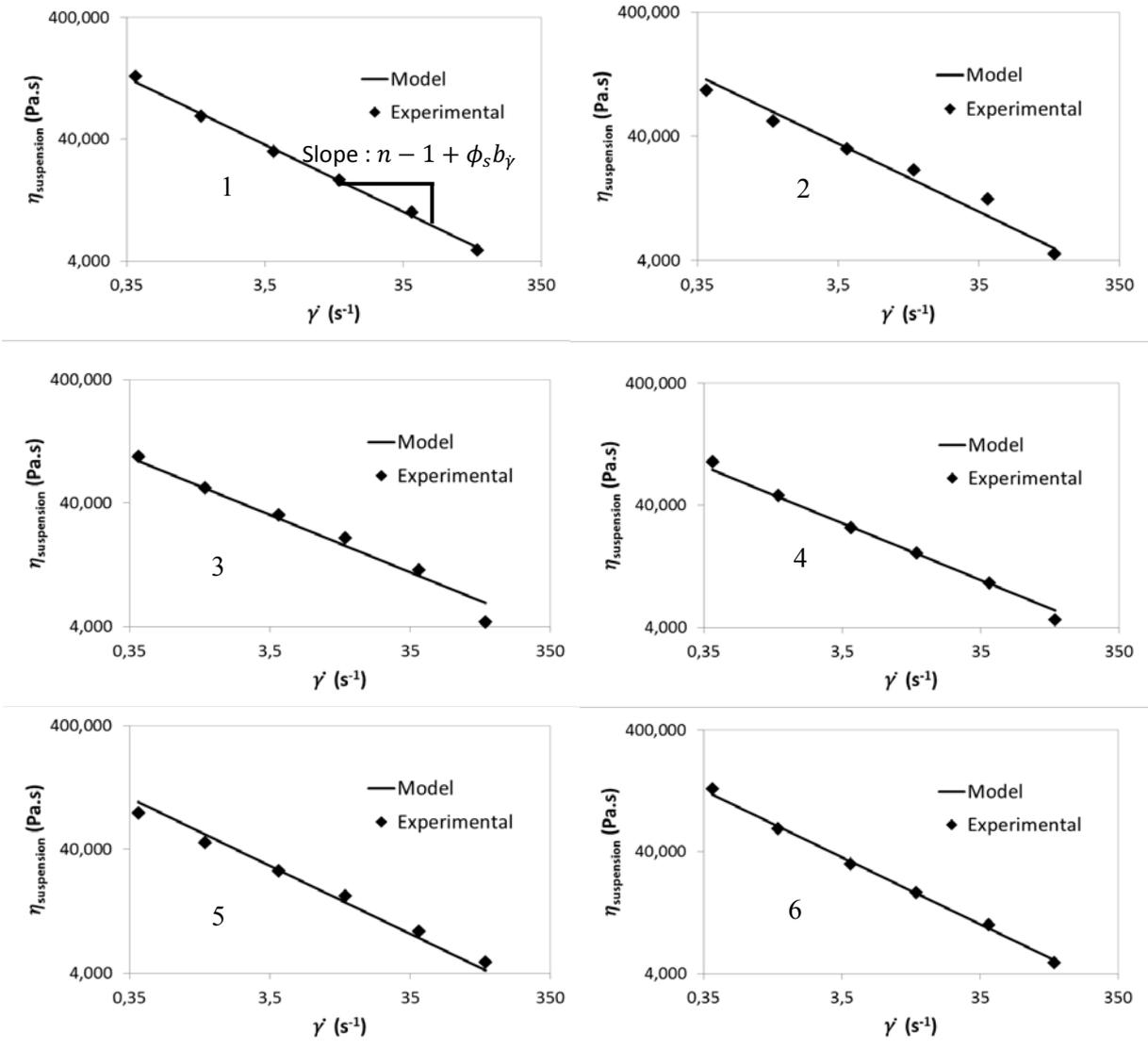
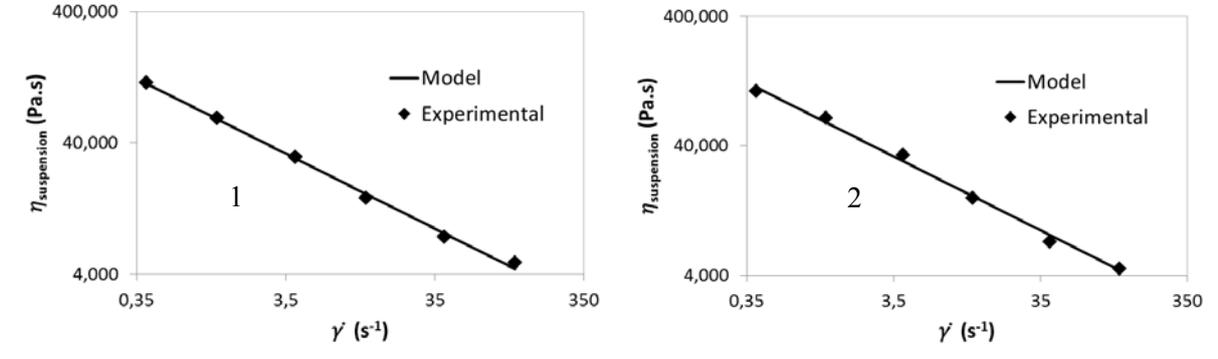


Figure 3.4 - Imposed shear rate $\dot{\gamma}$, increased between 0.404 and 121 s⁻¹, plotted as a function of the average measured viscosity at steady flow state



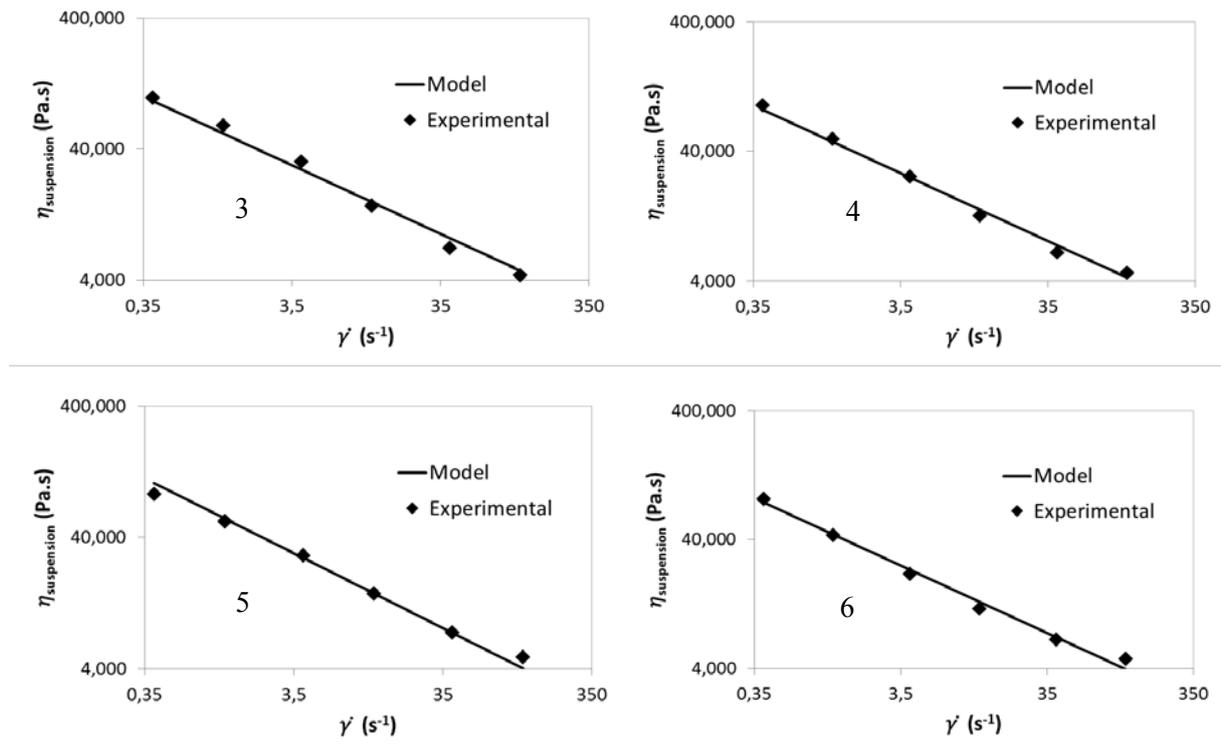


Figure 3.5 - Imposed shear rate $\dot{\gamma}$, decreased between 121 and 0.404 s^{-1} , plotted as a function of the average measured viscosity at steady flow state

Table 3.11 displays the fitting results between experimentation and modelling for each studied suspension.

Formulations	1	2	3	4	5	6
R^2 – increasing shear rates	0.9970	0.9976	0.9983	0.9971	0.9986	0.9969
R^2 – decreasing shear rates	0.9999	0.9958	0.9981	0.9996	0.9956	0.9985

Finally, the developed rheological model also presents a predictive aspect. As stated previously, deformation (variation of the total solid volume fraction but by respecting the XF's proportions for the Al/NTO mixture) tests were performed on one particular suspension (the same constituents as number 3). The same rheometer program as the one presented for the classical formulations was used, with the same treatment for the obtained results. In the previous step of this study, the model was studied through two variables to determine its equation: the shear rate and the suspension constituents. Here the constituents are fixed but once again the imposed shear rate varies, stepwise, as well as the formulation through the variation of the total volume fraction of the solid phase. **Figures 3.6** and **3.7** present the fitting between the rheological model and the experimental data when the solid volume fraction varies at a given shear rate.

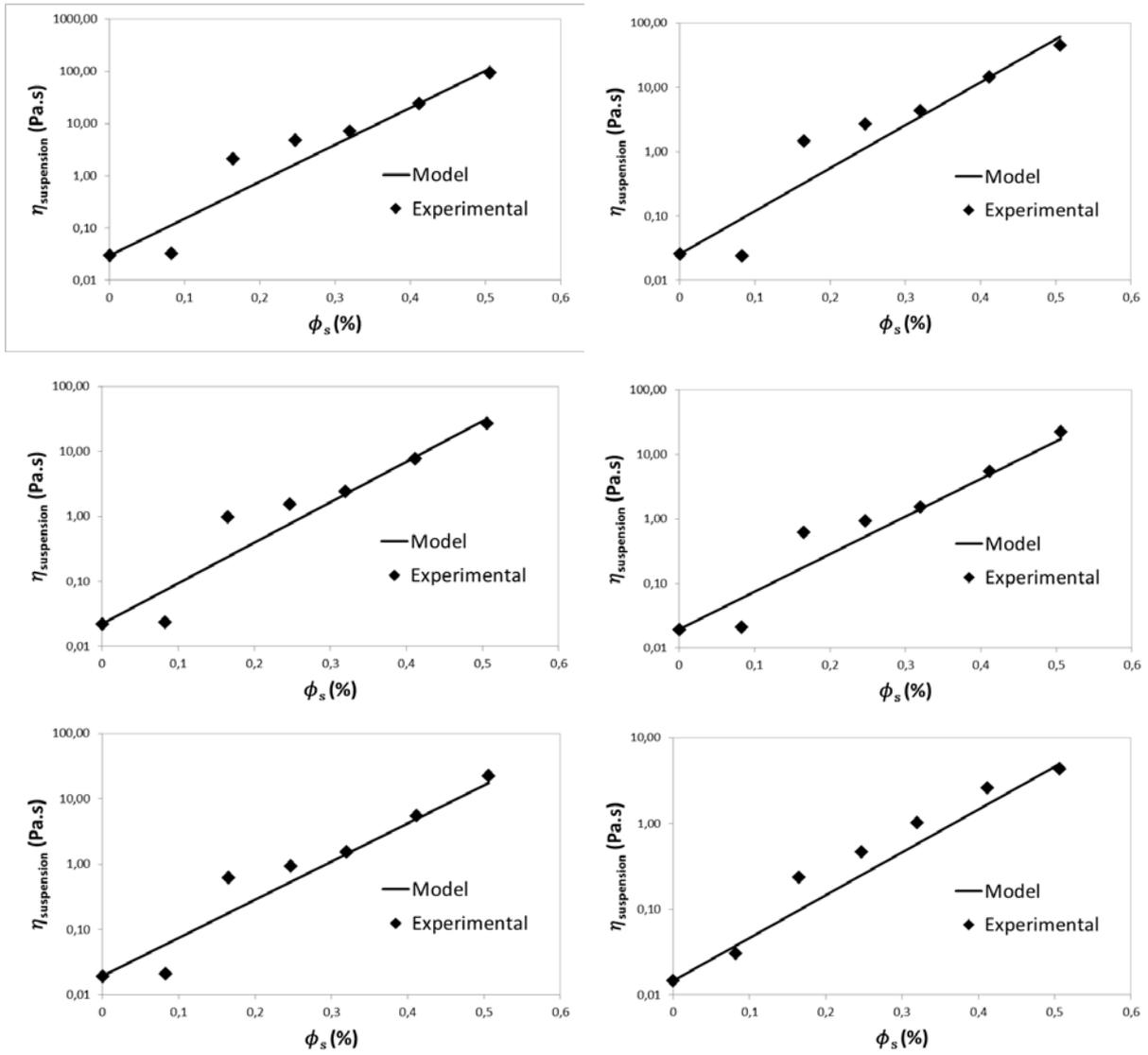
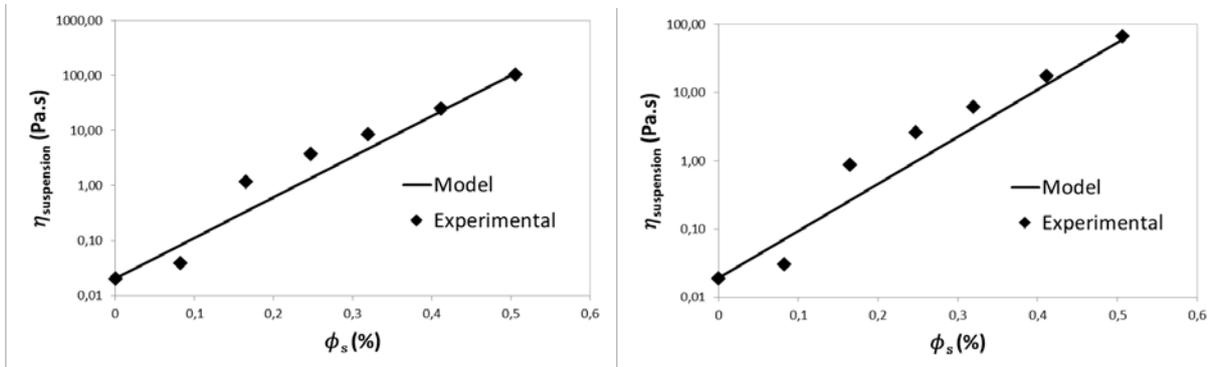


Figure 3.6 - Total solid volume fraction plotted as a function of the average measured viscosity at steady flow state, increased shear rates between 0.404 and 121 s^{-1}



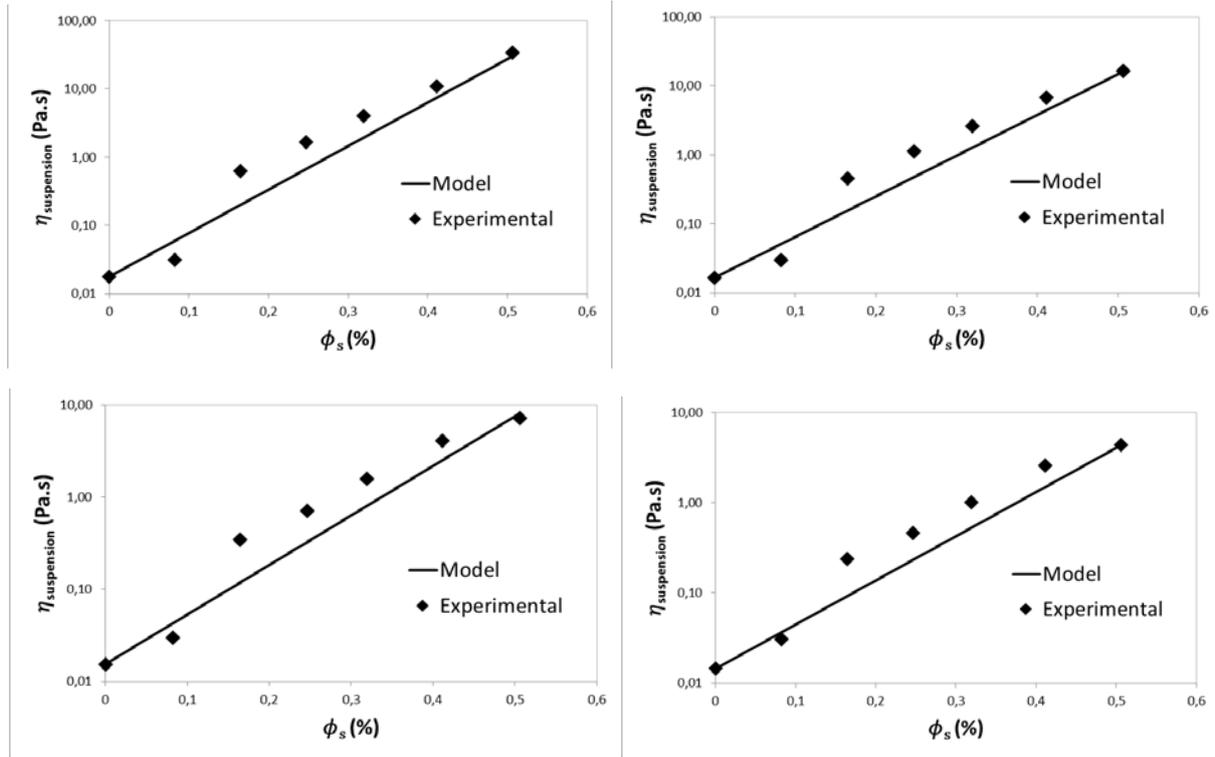


Figure 3.7 - Total solid volume fraction plotted as a function of the average measured viscosity at steady flow state, increased shear rates between 121 and 0.404 s^{-1}

Table 3.12 displays the fitting results between experimentation and modelling for each studied shear rate plateau.

Shear rates (s^{-1})	0.404	1.21	4.04	12.1	40.4	121
R^2 – increasing	0.9977	0.9931	0.9982	0.9976	0.9994	0.9374
R^2 – decreasing	0.9977	0.9974	0.9941	0.9802	0.9379	0.9409

The **annex D** details more precisely, through the exposition of the corresponding matrices and screenshots of the Excel equations, the models and their construction.

3.4. Intermediate conclusion

The aim of this work was to study and model the influence of concentrated suspension physicochemical properties on their rheological behaviour. In order to achieve this objective the first studies focused on the characterization of the physicochemical properties of the solid phase, the rheology of the suspending fluids and finally the suspensions rheology. The suspending fluids, i.e. the liquid phase of the studied suspensions, displayed a shear thinning behaviour and a corresponding rheological model could be established. The suspensions displayed time dependant and shear thinning behaviours, which leads to a particular rheological model. This model, including the suspending fluids' one, is also linked to the physicochemical properties of the solid phase.

$$\eta_{suspension} = \eta_{fluid} e^{k_e \phi_s} = k \dot{\gamma}^n e^{k_e \phi_s} \quad (39)$$

This link was established through the DOE methodology, by establishing the equation for k_e . This screening design, mathematically and statistically validated with the help of an analysis of variance, was also a mean to point out the most significant physicochemical properties influencing the suspensions' rheology. This significance was also explained, in addition to the mathematical aspect of the design, from a physical and chemical point of view. The resulting rheological model reads.

$$\eta_{suspensions} = k\dot{\gamma}^{n-1+\phi_s b_\gamma} e^{\phi_s \sum b_i x_i} \quad (40)$$

This final equation was also validated through an ANOVA, and a predictive aspect was discovered. Indeed, it appeared that this model was able to predict the viscosity of one of the studied suspensions when ϕ_s was modified. A rheological equation modelling the suspension rheological behaviour as a function of the imposed shear rate and their physicochemical properties, as well as the solid fraction volume in the mixture was thus proposed.

CONCLUSION

Le but de cette thèse était d'étudier, et modéliser, l'influence des propriétés physico-chimiques de suspensions concentrées sur leur comportement rhéologique. Comme présenté dans ce manuscrit, les travaux (après une étape préalable axée sur l'état de l'art de la rhéologie des suspensions concentrées inertes et actives) ont commencé par une campagne importante en temps et ressources dédiée à la caractérisation des suspensions étudiées. La phase solide, qui comporte des particules d'ONTA et d'aluminium, a donc d'abord été étudiée dans le but d'en mesurer les densités, distributions de tailles, les formes ainsi que les surfaces spécifiques de ces différentes espèces. Pour se faire différentes techniques d'analyse ont été mises en œuvre : mesure de la densité par flottation, la surface spécifique par méthode BET, la masse volumique par pycnométrie à gaz, la distribution granulométrique ainsi que les facteurs de forme de ces particules. Plusieurs données intéressantes ont pu être extraites de ces caractérisations, notamment le fait qu'un lot particulier d'ONTA présente une différence marquée de la masse volumique par rapport aux trois autres lots. La flottation, en plus de participer à analyser sur un spectre le plus large possible toute propriété physico-chimique en rapport avec la rhéologie, est également pertinente dans le sens où de la sédimentation est observée lorsque ces suspensions sont mis en œuvre. Les résultats des essais relatifs à la détermination des surfaces spécifiques sont également très intéressants, car en grande partie à l'opposé de ceux attendus. En effet, là où tous les aluminiums étudiés devraient présenter une surface spécifique faible, liée au matériau en lui-même et son mode de production, deux des aluminiums en ont une élevée. Cette différence est liée au fait que deux des lots étudiés, les plus anciens et donc susceptibles d'être oxydés, présentent une couche d'alumine poreuse à leur surface. Que ce soit les masses volumiques, les données granulométriques, l'agencement, la taille et la forme des particules étudiées sont des propriétés reconnues pour avoir un impact quant à la rhéologie des suspensions concentrées.

La seconde phase de cette campagne s'est consacrée à caractériser la phase liquide, les émulsions, des mélanges étudiés. Cette phase a également été l'occasion de travailler sur la rhéologie de ces émulsions. Ces émulsions étant un mélange immiscible de tolite et de cire, ces deux derniers composants ont été caractérisés par de la calorimétrie et spectroscopie infrarouge. Les essais en DSC ne révèlent pas de différences thermiques notables entre les tolites étudiées, ce qui n'est pas le cas des cires. En effet, la cire1 nécessite plus d'énergie que la cire2 pour être fondue. Cet état de fait est corrélé à la longueur de leurs chaînes carbonées, donnée déterminée par la spectroscopie infrarouge. Ainsi, ces essais ont également mis en exergue le fait que le choix de la cire est primordial. En effet, une des cires testées conduit à un déphasage de l'émulsion, du fait d'un caractère lipophile moins marqué. La cire1 a donc été retenue et la cire2 délaissée pour continuer les essais. Comme indiqué précédemment, ces matières et l'émulsion ont été rhéologiquement caractérisées. Les premiers sont des fluides newtoniens, qui une fois émulsionnés produisent un fluide rhéofluidifiant. C'est-à-dire une diminution de la viscosité lorsqu'on augmente le taux de cisaillement, comportement modélisé par une loi de puissance de type Ostwald-De Waele. Des tests d'hystérésis ont également permis de mettre en avant le fait que l'écoulement de ces fluides n'est pas dépendant du temps. La raison de la rhéofluidification de ces émulsions vient du fait que ces deux fluides étant immiscibles les fines gouttelettes dispersées tendent à s'agglomérer, flocculer et crêmer. Lorsque la solution est agitée les forces hydrodynamiques sont suffisamment importantes pour déformer, et éventuellement rompre, ces agrégats. La résultante est donc une diminution de la viscosité du mélange lorsque l'agitation à laquelle il est soumis augmente.

Les suspensions ont finalement été caractérisées par la rhéométrie. En amont de ces essais, le rhéomètre utilisé a été calibré suivant l'analogie de Couette. Dans le but de limiter le phénomène de sédimentation lors des mesures, un scissomètre (mobile tournant à 6 pales) a été employé qu'il a fallu préalablement étalonner à l'aide de l'analogie de Couette. Il apparaît que les suspensions concentrées sont rhéofluidifiantes. Leur comportement rhéologique dépend en outre du temps du fait de la sédimentation partielle ou d'une structuration de la suspension sous écoulement.

Dans le second chapitre, un plan d'expérience a été élaboré dans le but de discriminer les paramètres physico-chimique ayant une influence sur la rhéologie des suspensions. Il s'avère que les grandeurs retenues mathématiquement sont le diamètre médian des particules d'ONTA, celui des aluminiums et du mélange des deux en proportions identiques aux formulations étudiées ainsi que la densité des ONTA, la surface spécifique des aluminiums et le taux de cisaillement imposé. Un modèle rhéologique particulier a alors donc pu être établi pour ces suspensions. Ce modèle, de même que celui correspondant aux émulsions, est lui aussi lié aux propriétés physico-chimiques de la phase solide via le paramètre k_e , de même que la contribution de la phase liquide se fait via le préfacteur $k\dot{\gamma}^{n-1}$ (41) :

$$\eta_{suspension} = \eta_{fluid} e^{k_e \phi_s} = k \dot{\gamma}^{n-1} e^{k_e \phi_s} \quad (41)$$

Ce lien a été établi grâce à la méthodologie des plans d'expériences, en établissant une équation pour k_e qui peut alors être exprimé par l'équation (42).

$$k_e = \ln(\eta_{suspension}/\eta_{fluid}) \times (1/\phi_s) = y = \sum b_i x_i + b_{\dot{\gamma}} \ln(x_{\dot{\gamma}}) \quad (42)$$

La particularité de cette équation vient du fait que la variable liée au taux de cisaillement imposé correspond en fait à son logarithme népérien. Ce plan de criblage, mathématiquement et statistiquement validé par une analyse de la variance, était également un moyen de mettre en avant les propriétés physico-chimiques les plus influençantes quant à la rhéologie de ces suspensions. Ces résultats ont également été expliqués, en plus de l'aspect mathématiques du plan, d'un point de vue physique et chimique. En plus d'intégrer la physico-chimie de la phase solide, chose inédite jusqu'à présent, le choix de cette équation c'est également fait en faisant corrélérer ce modèle aux données obtenues expérimentalement. Un fait intéressant, et qui conforte les résultats obtenus jusqu'à présent, est qu'en développant l'équation (2) et en factorisant le terme logarithmique $\ln(\dot{\gamma})$ on explique alors mathématiquement pourquoi les suspensions présentent un comportement en loi de puissance modulée par un terme exponentiel. Le modèle rhéologique résultant est de la forme (43) :

$$\eta_{suspensions} = k \dot{\gamma}^{n-1 + \phi_s b_{\dot{\gamma}}} e^{\phi_s \sum b_i x_i} \quad (43)$$

Cette équation a également été validée par une analyse de la variance. Finalement, le modèle rhéologique développé présente également un aspect prédictif. Comme indiqué précédemment dans le chapitre dédié, des essais en déformulation (en faisant varier la fraction volumique totale en solide mais en conservant la proportion Al/ONTA constante) ont été réalisés sur une formulation. Le même programme au rhéomètre que celui utilisé pour les essais sur les formulations classiques a été mis en œuvre, en utilisant également le même traitement mathématique sur les résultats obtenus. Dans la première partie de ce travail, ce modèle a été étudié à travers deux variables pour déterminer son équation : le taux de cisaillement et les constituants de ces suspensions. En revanche pour la déformulation les constituants sont fixés mais encore une fois le taux de cisaillement imposé varie, par paliers, de même que la formulation en faisant varier la fraction volumique totale de la phase solide ϕ_s .

Néanmoins, ce modèle peut encore être amélioré. Même si le procédé requiert de couler les formulations lorsqu'elles sont en régime d'écoulement permanent, il pourrait être intéressant de modéliser l'aspect dépendant du temps de ces fluides.

ANNEXE A

Détail des protocoles relatifs à l'imagerie MEB

Toute la démarche décrite ci-après s'inspire d'un tutoriel, dont l'adresse internet est <http://mesa.ac.nz/2013/03/particle-sizing-using-imagej/>. La première étape a été de définir l'échelle de l'image, en utilisant la barre d'échelle apparaissant sur l'image MEB. Pour ce faire, cette barre doit être zoomée jusqu'à occuper la majeure partie de l'écran. L'outil de sélection rectangulaire, sélectionnable depuis la barre d'outils, a ensuite été utilisé afin de sélectionner l'échelle au pixel près (rectangle jaune, ajustable via les carrés d'ajustement situés sur le pourtour du rectangle, sur la **figure A.1**). Une fois cette étape terminée, les dimensions de ce rectangle ont été mesurées via l'outil *Measurement*, surligné sur la **figure A.1**, outil faisant apparaître une fenêtre avec les données concernées. La longueur trouvée, en pixels, a ensuite été renseignée dans l'outil *Set Scale*. Toujours dans ce même outil, la longueur a également été renseignée en micromètres (ici 50 μm) ce qui permet au programme de convertir toute mesure en pixels en micromètres.

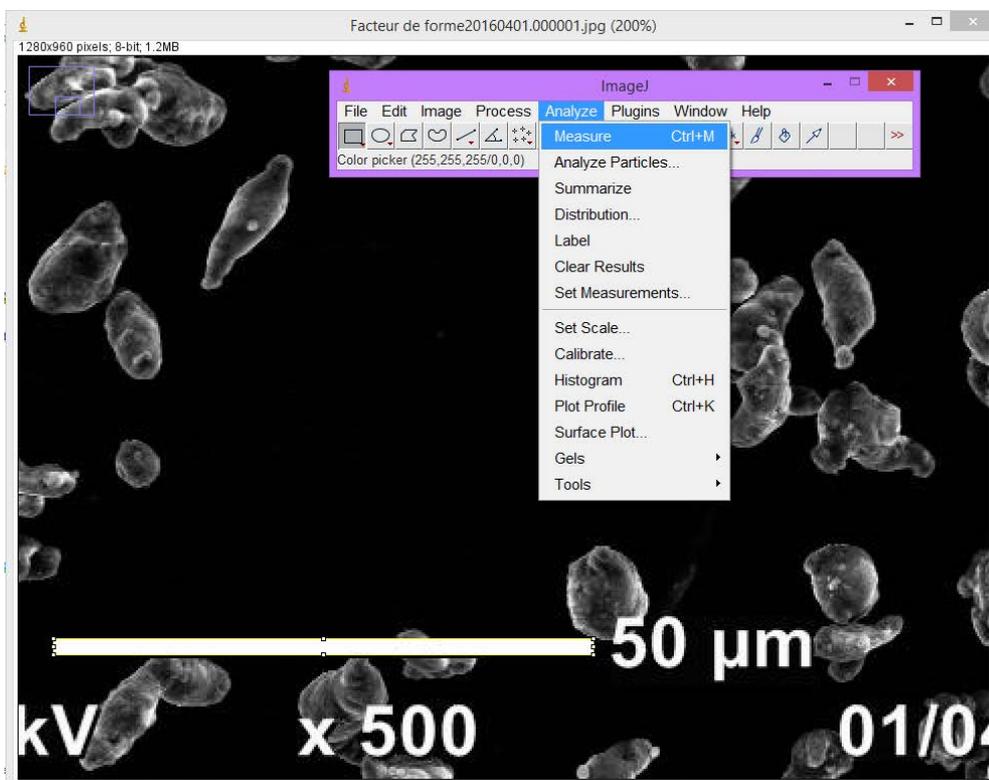


Figure A.1 – Paramétrage de l'échelle sur ImageJ

Une fois cette première étape terminée, il a fallu différencier sur l'image les particules du fond de l'image. Via l'outil *Type*, sous *Image*, le logiciel a été paramétré pour une image en couleur 8 bits (on indique au logiciel que l'image est niveaux de gris). L'étape suivante a consisté à définir ce qui comprend une particule dans cette image, via l'outil *Threshold* sous *Image > Adjust*. La fenêtre *Threshold*, **figure A.2**, permet de régler la luminosité de l'image de telle manière à ce que le fond soit d'un blanc uni et que chaque particule soit noire. Une zone de luminosité est ainsi délimitée, indiquant à ImageJ que chaque pixel compris dans cette zone appartient à une particule.

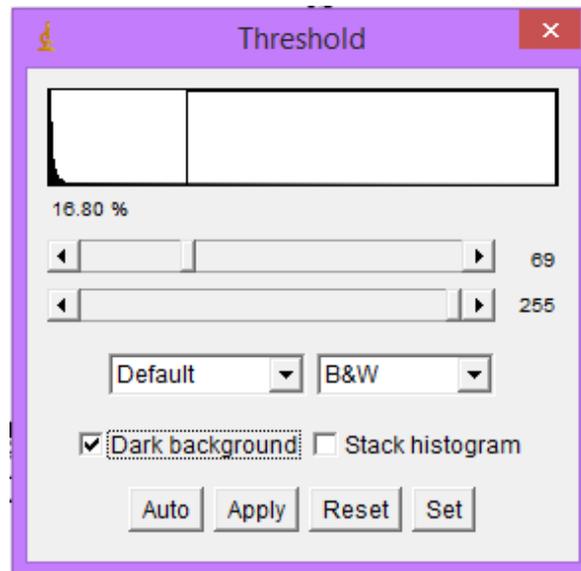


Figure A.2 – Fenêtre de l'outil Threshold

L'outil *Analyze Particles* **figure A.3**, sous *Analyze*, permet d'analyser l'image et de mesurer les dimensions des particules mises en évidence lors de l'étape précédente.

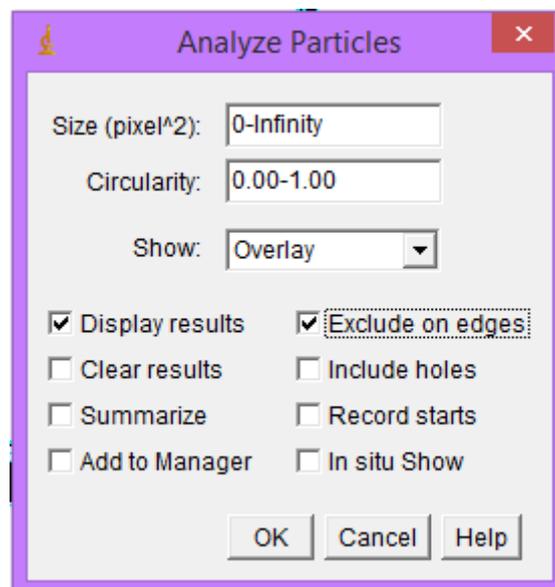


Figure A.3 – Fenêtre de l'outil Analyze Particles

Avant d'obtenir ces mesures, il est de même important de bien renseigner chaque option proposée par cet outil d'analyse. Notamment l'option *Size*, qui permet de s'affranchir du bruit de fond créé lors de l'étape précédente en définissant un seuil de taille minimum les excluant (un maximum est également intéressant pour les agrégats non désirés). Une autre option intéressante est *Show*, qui

permet de créer un *Overlay* délimitant chaque particule et lui attribuant un numéro. Finalement, les résultats désirés sont obtenus via *Display results* tout en veillant à activer l'option *Exclude on edges*.

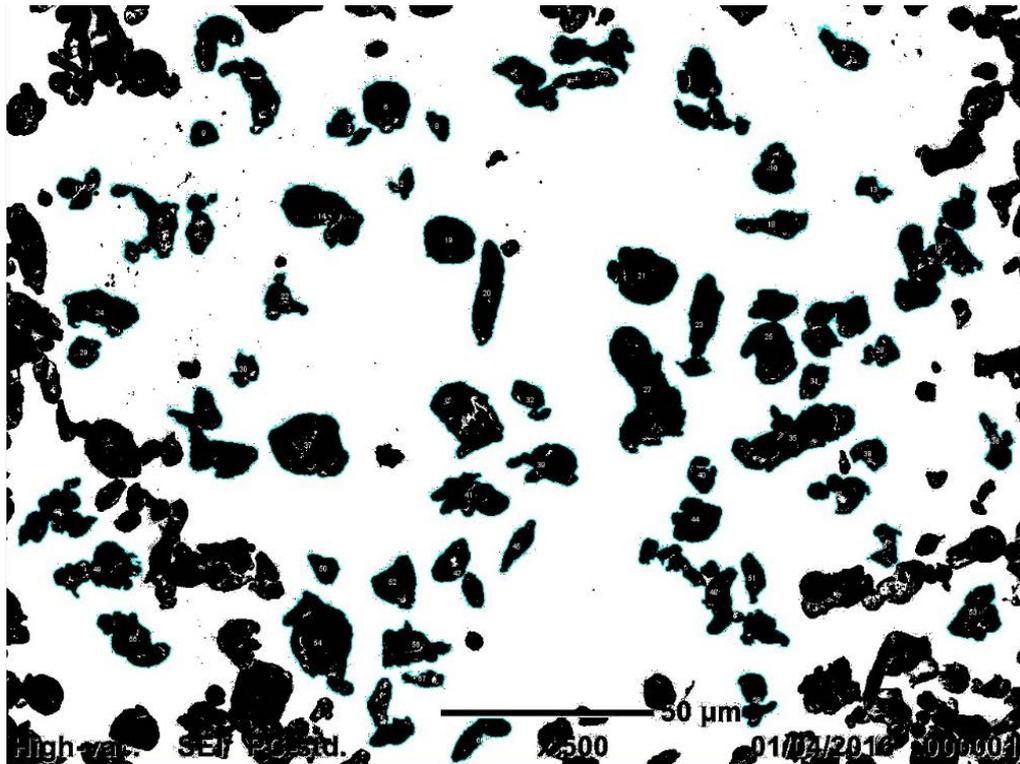
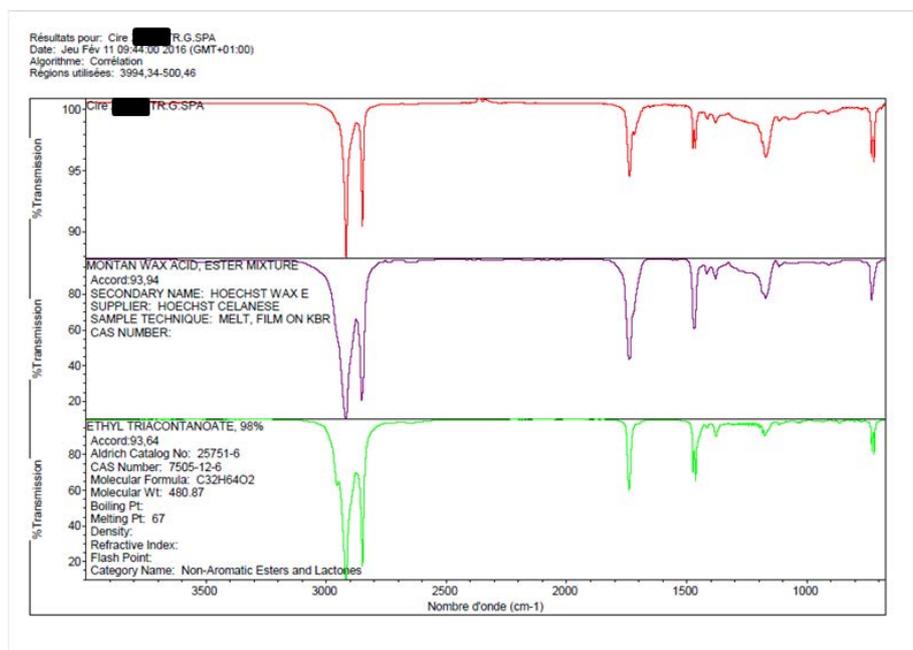


Figure A.4 – Image MEB, obtenue sur l'aluminium 1/NL/83, après ajustement de la luminosité et détermination des particules mesurables (entourées en bleu et contenant un numéro)

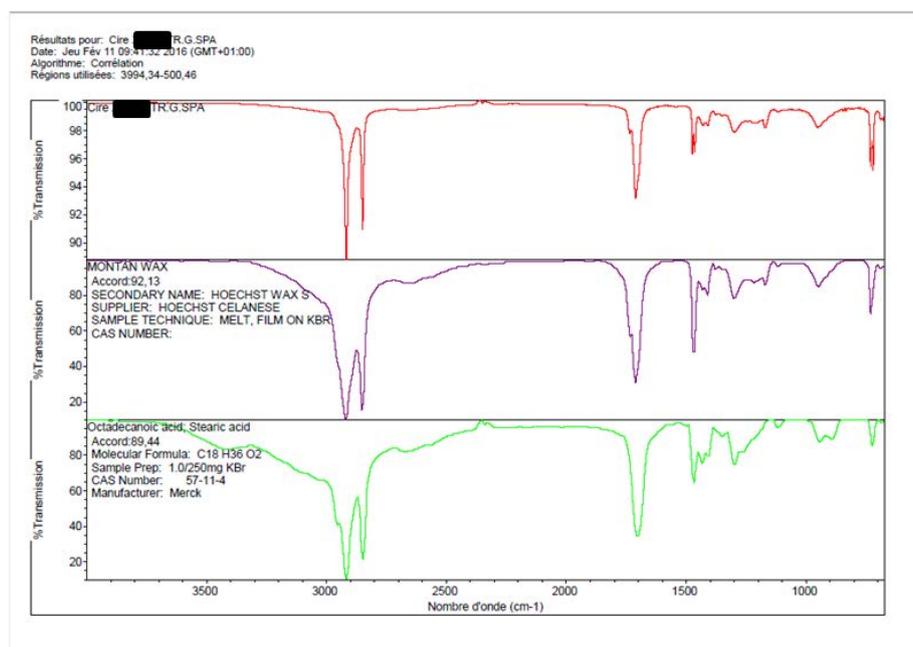
ANNEXE B

Mesures de spectroscopie infrarouge

- Cire1

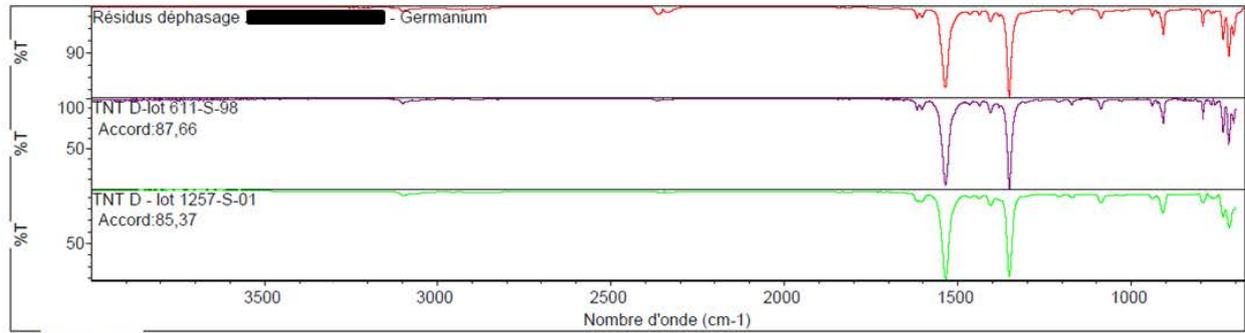


- Cire2



- Résidus de déphasage

Résultats pour: Résidus déphasage [REDACTED] - Germanium
 Date: Lun Mai 09 13:36:36 2016 (GMT+02:00)
 Algorithme: Corrélation
 Régions utilisées: 3495,26-700,04

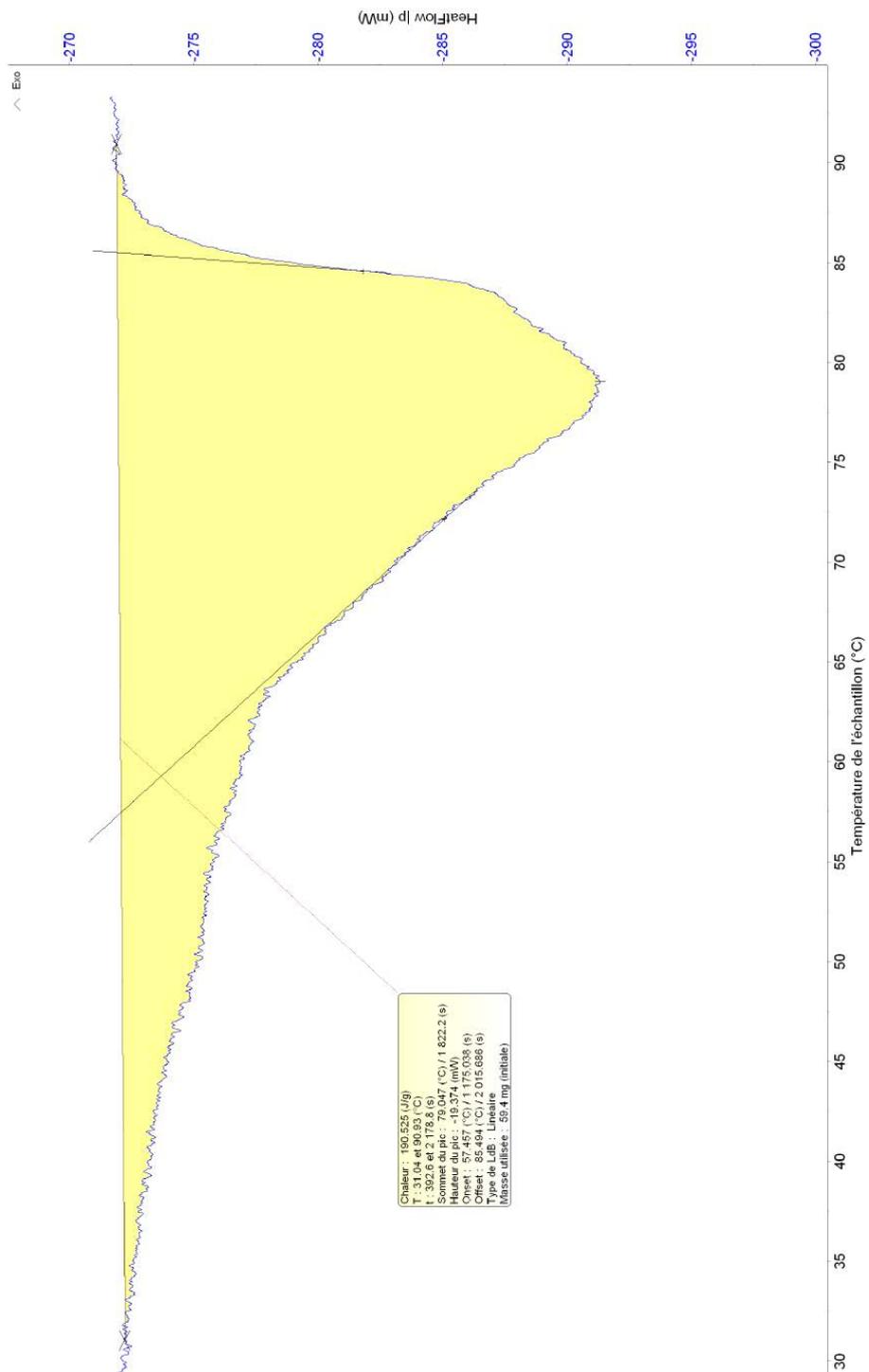


Liste d'accords

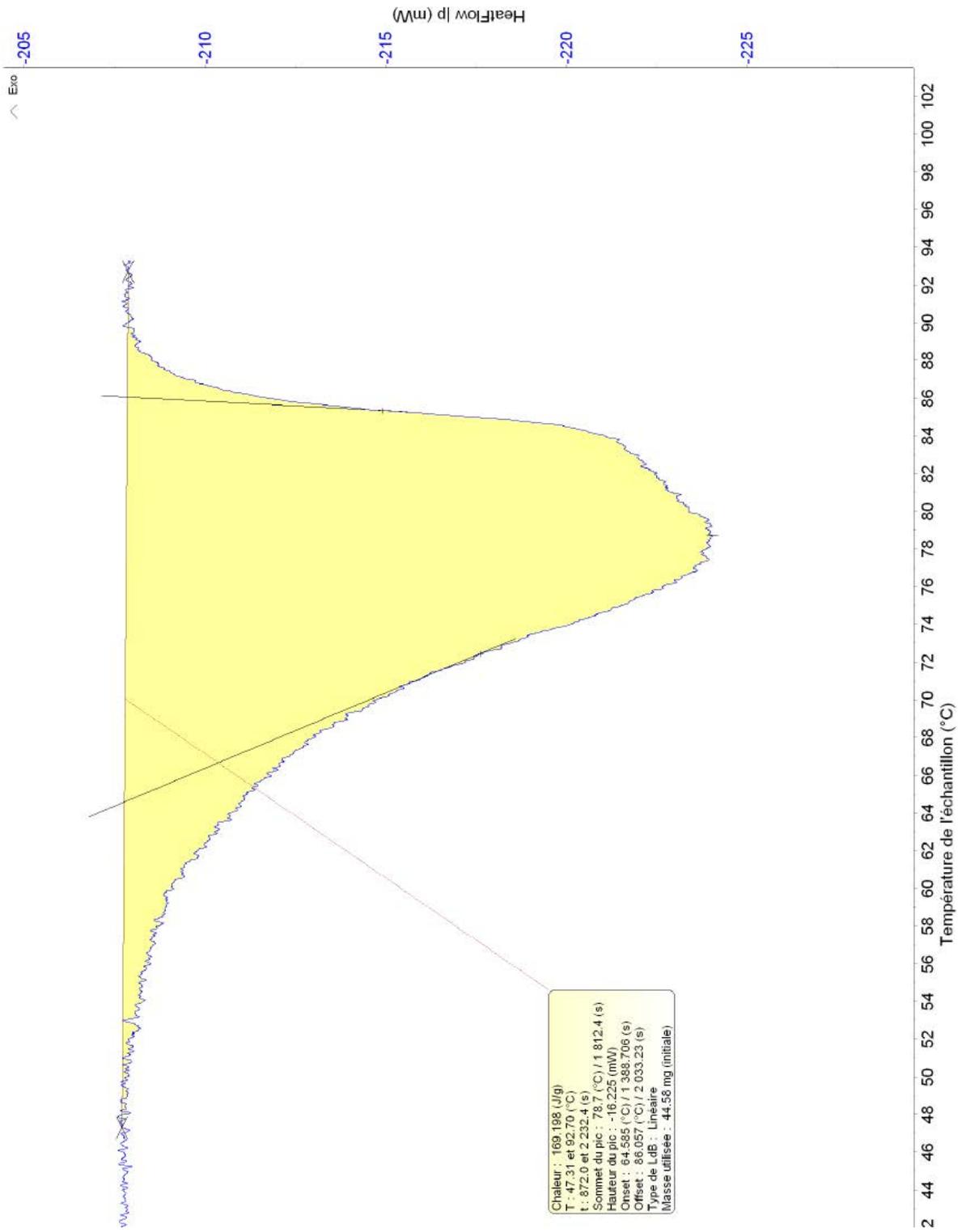
Index	Accord	Nom Composant	Nom Biblio
1	2	87,66 TNT D- [REDACTED]	Produits actifs
2	3	85,37 TNT D- [REDACTED]	Produits actifs
3	6	82,27 Trinitrotoluene; TNT (KBr)	Commercial Materials Georgia State Explosives
4	1590	82,08 4-Nitrotoluene, 99%	Nicolet/Aldrich Vapor Phase
5	4231	80,53 1-(2-Bromoethyl)-4-nitrobenzene	Nicolet/Aldrich Vapor Phase
6	2736	80,13 4-Nitrophenethyl alcohol, 99%	Nicolet/Aldrich Vapor Phase
7	1611	78,25 4-Nitro-m-xylene, 98%	Nicolet/Aldrich Vapor Phase
8	93	78,25 4-NITRO-M-XYLENE, 98%	Aldrich Vapor Phase Sample Library
9	1806	78,23 2-Bromo-4-nitrotoluene, 98%	Nicolet/Aldrich Vapor Phase
10	3306	75,96 4-Nitrobiphenyl	Nicolet/Aldrich Vapor Phase

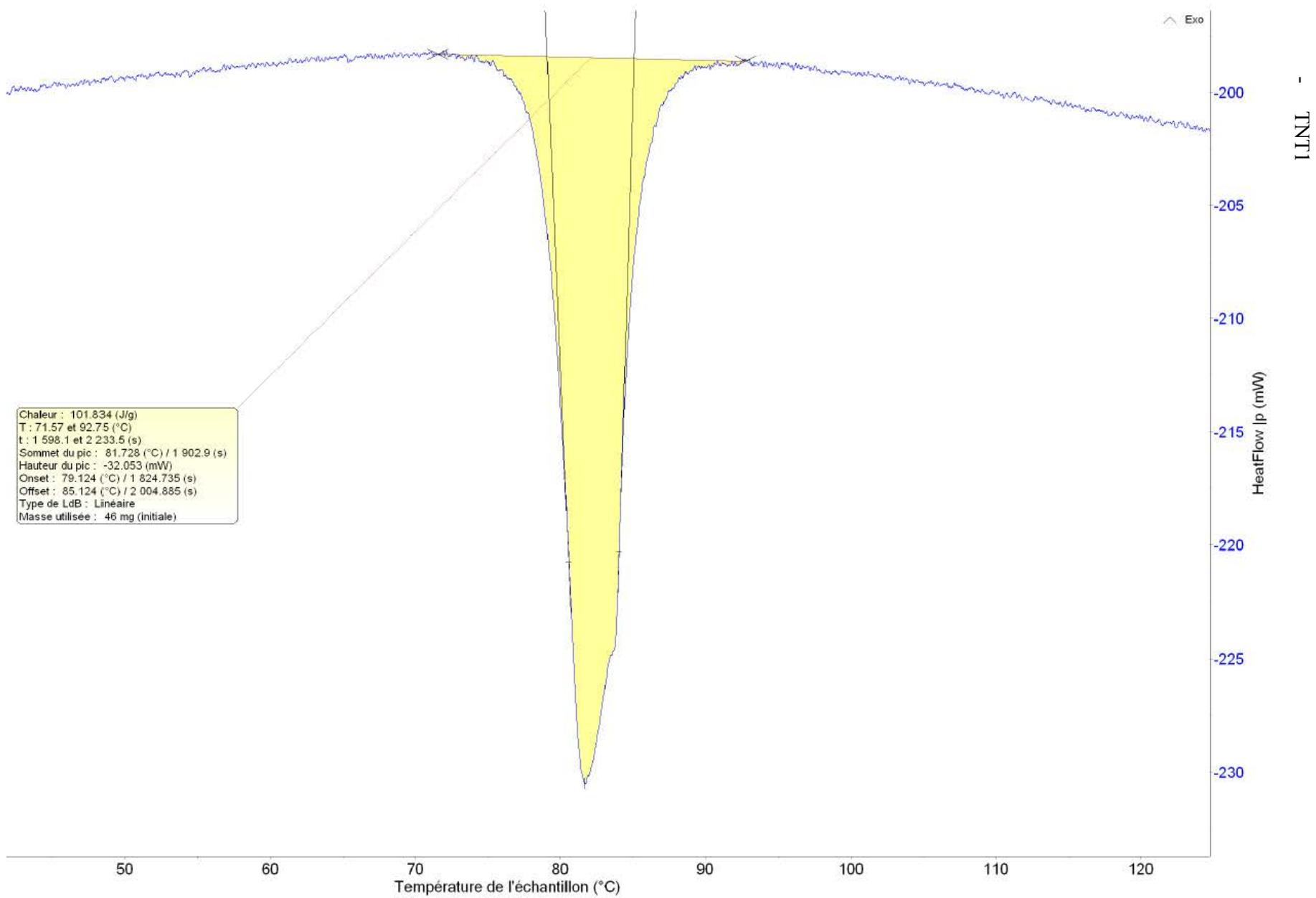
Mesures de calorimétrie différentielle à balayage

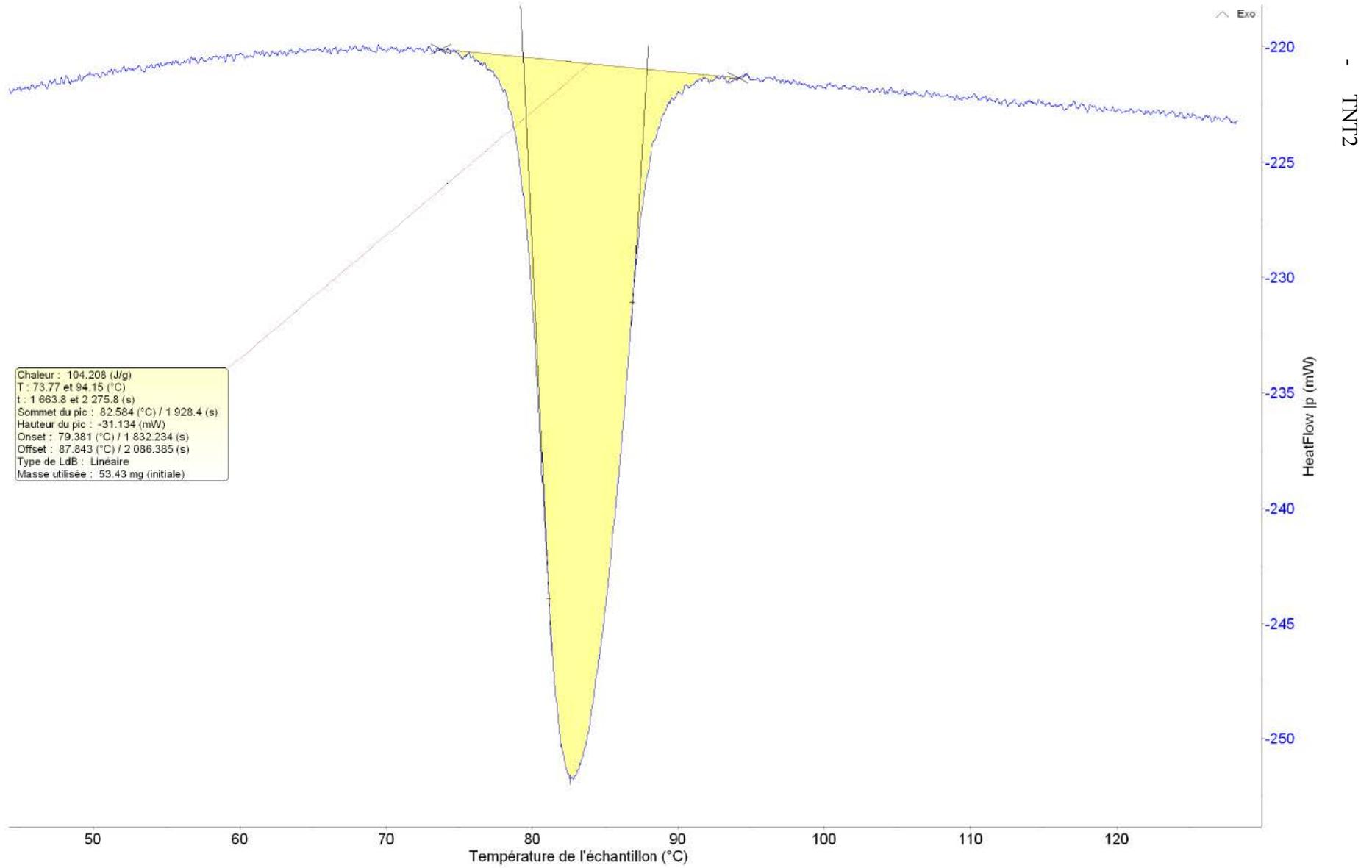
- Cire1



- Cire2







BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Chander, « Challenges in characterization of concentrated suspensions », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 133, n° 1–2, p. 143- 150, févr. 1998.
- [2] J. Mewis et N. J. Wagner, « Current trends in suspension rheology », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 157, n° 3, p. 147- 150, avr. 2009.
- [3] P. Coussot, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. EDP Sciences, 2012.
- [4] M. Merieme Benziane et D.-E. Moudjeber, « Etude des écoulements de pétrole brut dans les pipelines », 2011.
- [5] D. Quemada, *Modélisation rhéologique structurelle: dispersions concentrées et fluides complexes*. Editions TEC & DOC, 2006.
- [6] J. Mewis, « Flow behaviour of concentrated suspensions: predictions and measurements », *International Journal of Mineral Processing*, vol. 44–45, p. 17- 27, mars 1996.
- [7] T. Tadros, « Interparticle interactions in concentrated suspensions and their bulk (Rheological) properties », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 168, n° 1- 2, p. 263- 277, oct. 2011.
- [8] T. J. Fiske, S. B. Railkar, et D. M. Kalyon, « Effects of segregation on the packing of spherical and nonspherical particles », *Powder Technology*, vol. 81, n° 1, p. 57- 64, oct. 1994.
- [9] L. Choplin, P. Marchal, C. Baravian, et D. Langevin, « Rhéologie et produits formulés complexes », *Techniques de l'ingénieur Principes de formulation*, vol. base documentaire : TIB489DUO, n° ref. article : j2145, mars 2010.
- [10] L. Choplin et P. Marchal, « La rhéologie systémique ou une rhéologie au service d'un génie des procédés et des produits », *Rhéologie*, vol. 12, p. 9–18, 2007.
- [11] J. Guillemain, L. Brunet, O. Bonnefoy, et G. Thomas, « A Flow Time Model for Melt-Cast Insensitive Explosive Process », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 32, n° 3, p. 261- 266, 2007.
- [12] T. Sedran et F. de Larrard, « RENE-LCPC—Un logiciel pour optimiser la granularité des matériaux de Génie Civil », *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, vol. 194, p. 87–93, 1994.
- [13] R. Sarangapani, V. Ramavat, T. S. Reddy, R. S. Patil, G. M. Gore, et A. K. Sikder, « Effect of particle size and shape of NTO on micromeritic characteristics and its explosive formulations », *Powder Technology*, vol. 253, p. 276- 283, févr. 2014.
- [14] R. Sarangapani, V. Ramavat, S. Reddy, P. Subramanian, et A. K. Sikder, « Rheology studies of NTO–TNT based melt-cast dispersions and influence of particle–dispersant interactions », *Powder Technology*, vol. 273, p. 118- 124, mars 2015.
- [15] G. Barthelmes, S. Pratsinis, et H. Buggisch, « Particle size distributions and viscosity of suspensions undergoing shear-induced coagulation and fragmentation », *Chemical Engineering Science*, vol. 58, n° 13, p. 2893- 2902, juill. 2003.
- [16] J. Q. Hammer *et al.*, « Formulations of NTO-based Compositions », présenté à Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Miami, USA, 1997.
- [17] H. R. Bircher *et al.*, « Vulnerability and Performance of NTO-based High Explosives », présenté à Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Miami, USA, 1997.
- [18] W. Beanard, F. C. Fouche, et H. C. Bezuidenhout, « Less Sensitive TNT-based Formulations », présenté à Australian Explosive Ordnance Symposium, Canberra, Australia, 1997.

- [19] S. Nicolich *et al.*, « Recent Developments in Reduced Sensitivity Melt Pour Explosives », présenté à 34th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2003.
- [20] R. Meyer, J. Köhler, et A. Homburg, *Explosives*. Wiley, 2008.
- [21] J. P. Agrawal et R. D. Hodgson, *Organic Chemistry of Explosives*. John Wiley & Sons, 2007.
- [22] I. P. Laroche, P. Pelletier, D. Lavigne, P. Brousseau, S. Trudel, et A. Wilson, « Processing Studies of New melt-pour Explosive Formulations », présenté à 39th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2008.
- [23] C. A. Teague, A. Wilson, B. Alexander, et V. Fung, « Next Generation IM Mortar Fill-optimized PAX-33 Development and Characterization », présenté à 2007 Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Miami, USA, 2007.
- [24] P. Pelletier, I. Laroche, D. Lavigne, F. Cantin, P. Brousseau, et V. Fung, « Processing Studies of DNAN-based Melt-pour Explosives Formulations », présenté à 2009 Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Tucson, USA, 2009.
- [25] S. Nicolich *et al.*, « Development of a Novel High Fragmentations/High Blast Melt Pour Explosive », présenté à Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium, Orlando, USA, 2003.
- [26] B. T. Fedorff, *Encyclopedia of Explosives and Related Items*, vol. Vol. I. 1960.
- [27] M. J. Rossi, J. C. Bottaro, et D. F. McMillen, « The Thermal Decomposition of the New Energetic Material Ammoniumdinitramide ($\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$) in Relation to Nitramide (NH_2NO_2) and NH_4NO_3 », *Int. J. Chem. Kinet.*, n° 25, p. 549–570, 1993.
- [28] T. B. Brill, P. J. Brush, et D. G. Patil, « Thermal Decomposition of Energetic Materials 58. Chemistry of Ammonium Nitrate and Ammonium Dinitramide near the Burning Surface Temperature », *Combust. Flame*, n° 99, p. 178–186, 1993.
- [29] A. M. Medel, M. C. Lin, K. Morokuma, et C. F. Melius, « Theoretical Study of the Gas-Phase Structure, Thermochemistry and Decomposition Mechanisms of NH_4NO_2 and $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ », *J. Phys. Chem.*, n° 99, p. 6842–6848, 1995.
- [30] K. Lee et M. D. Coburn, *3-nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive explosive*. Google Patents, 1988.
- [31] A. K. Nandi, S. K. Singh, G. M. Kunjir, J. Singh, A. K. Mandal, et R. K. Pandey, « Assay of the Insensitive High Explosive 3-Nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (NTO) by Acid-Base Titration », *Central European Journal of Energetic Materials*, vol. 10, 2013.
- [32] « Pureté de l'oxynitrotriazole (ONTA) méthode par potentiométrie », *GEMO*, vol. AEX-205-00, 1998.
- [33] L. Borne et J. L. Patedoye, *Device for measuring the density of particles by flotation*. Google Patents, 2009.
- [34] R. M. DOHERTY, L. A. NOCK, et D. WATT, « Reduced Sensitivity RDX Round Robin Program », *TTCP WPN TP-4 IM Workshop*, janv. 2006.
- [35] H. M. NGUYEN, « Comportement rhéologique des suspensions concentrées », *mémoire de DEA*.
- [36] T. Dbouk, « Rheology of concentrated suspensions and shear-induced migration », Université Nice Sophia Antipolis, 2011.
- [37] A. Fall, « Rhéophysique des fluides complexes: écoulement et blocage de suspensions », Université Paris-Diderot-Paris VII, 2008.
- [38] S. JONHSON, G. FRANKS, P. SCALES, D. BOGER, et T. HEALY, « Surface chemistry – rheology relationships in concentrated mineral suspensions », *International journal of mineral processing*, 1999.

- [39] J. Flourey, A. Desrumaux, et J. Lardières, « Effect of high-pressure homogenization on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water emulsions », *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 1, n° 2, p. 127- 134, juin 2000.
- [40] Quemada, D., « Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited », *Eur. Phys. J. AP*, vol. 1, n° 1, p. 119- 127, 1998.
- [41] F. BLANC, « Rhéologie et microstructure des suspensions concentrées non-browniennes », 2011.
- [42] B. Singh et D. R. Kaushik, « Spheroidization of RDX and Its Effect on the Pourability of RDXA'NT Slurries », *Defence Science Journal*, vol. 39, n° 1, p. 95, 1989.
- [43] H.H. Billon et M.A. Parry, « The viscosity of TATB Tyoes A and B Suspensions in Molten TNT: General Characteristics », *Materials Research Laboratory*, 1991.
- [44] S. L. Collignon, R. E. Farncomb, et K. L. Wagaman, *Method for manufacturing 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one*. Google Patents, 1990.
- [45] A. Becuwe, *Utilisation du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole comme explosif secondaire et compositions pyrotechniques contenant du 5-oxo 3-nitro 1,2,4-triazole*. Google Patents, 1987.
- [46] L. Borne et A. Beaucamp, *Effects of explosive crystal internal defects on projectile impact initiation : 12th International Detonation Symposium, San Diego/CA, USA, August 11 - 16, 2002*. Saint-Louis; Weil am Rhein: ISL, 2002.
- [47] G. GOUESBET et G. GRÉHAN, « Diffusion des faisceaux laser par des particules », *Techniques de l'ingénieur Fondamentaux de l'optique*, vol. base documentaire : TIB448DUO., n° ref. article : af3460, 2017.
- [48] Z. Stojanović, S. Marković, et D. Uskoković, « Determination of particle size distributions by laser diffraction », 2012.
- [49] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, et J. Rouquerol, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, vol. 2, n° P1050, p. p1050–1, 2003.
- [50] J. RUSTE, « Microscopie électronique à balayage Principe et équipement », *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie*, vol. base documentaire : TIB387DUO., n° ref. article : p865, 2017.
- [51] M. D. Abràmoff, P. J. Magalhães, et S. J. Ram, « Image Processing with ImageJ », *Biophotonics International*, vol. 11, n° 7, p. 36- 42, juill. 2004.
- [52] C. A. Schneider, W. S. Rasband, et K. W. Eliceiri, « NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis », *Nat Meth*, vol. 9, n° 7, p. 671- 675, juill. 2012.
- [53] J. C. Russ, *The Image Processing Handbook, Sixth Edition*. CRC Press, 2016.
- [54] « L'aluminium », *Techniques de l'ingénieur Techniques du bâtiment : Connaître les matériaux de la construction*, vol. base documentaire : TIE804DUO., n° ref. article : tba1066, 2017.
- [55] LE NEINDRE Bernard et CANCOUËT Patrick, « Liste des polymères synthétiques utilisés en cosmétique », *Techniques de l'ingénieur Cosmétiques*, vol. base documentaire : TIB634DUO, n° ref. article : j2191, sept. 2011.
- [56] R. A. Russell, R. W. Switzer, et R. W. Longmore, « The stepwise nitration of toluene: A multistep microscale synthesis based on an industrial process », *J. Chem. Educ*, vol. 67, n° 1, p. 68, 1990.
- [57] J. GRENET et B. LEGENDRE, « Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) », *Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse*, vol. base documentaire : TIB384DUO., n° ref. article : p1205, 2017.
- [58] M. DALIBART et L. SERVANT, « Spectroscopie dans l'infrarouge », n° ref. article : p2845, 2017.

- [59] A. F. Spencer, *Melt-castable explosive composition*. Google Patents, 1988.
- [60] A. Aït-Kadi, P. Marchal, L. Choplin, A.-S. Chrissemant, et M. Bousmina, « Quantitative Analysis of Mixer-Type Rheometers using the Couette Analogy », *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 80, n° 6, p. 1166–1174, 2002.
- [61] L. CHOPLIN, P. MARCHAL, C. BARAVIAN, et D. LANGEVIN, « Rhéologie et produits formulés complexes », *Techniques de l'ingénieur Principes de formulation*, vol. base documentaire : TIB489DUO., n° ref. article : j2145, 2010.
- [62] H. A. Barnes, « Thixotropy—a review », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 70, n° 1–2, p. 1–33, mai 1997.
- [63] S. W. Jeong, J. Locat, J. K. Torrance, et S. Leroueil, « Thixotropic and anti-thixotropic behaviors of fine-grained soils in various flocculated systems », *Engineering Geology*, vol. 196, p. 119–125, sept. 2015.
- [64] J. POIRIER, « Analyse de la variance et de la régression. Plans d'expérience », *Techniques de l'ingénieur Capteurs et méthodes de mesure*, vol. base documentaire : TIB419DUO., n° ref. article : r260, 2017.
- [65] T. H. Starks, « A Note on Small Orthogonal Main-Effect Plans for Factorial Experiments », *Technometrics*, vol. 6, n° 2, p. 220, mai 1964.
- [66] A. C. Atkinson, « Developments in the Design of Experiments, Correspondent Paper », *International Statistical Review / Revue Internationale de Statistique*, vol. 50, n° 2, p. 161, août 1982.
- [67] J. GOUPY, « Modélisation par les plans d'expériences », *Techniques de l'ingénieur Capteurs et méthodes de mesure*, vol. base documentaire : TIB419DUO., n° ref. article : r275, 2017.
- [68] G. M. Saha et S. Mohanty, « On non-orthogonal main effect plans for asymmetrical factorials », *Annals of the Institute of Statistical Mathematics*, vol. 22, n° 1, p. 159–169, 1970.
- [69] R. C. Bose et K. A. Bush, « Orthogonal arrays of strength two and three », *The Annals of Mathematical Statistics*, p. 508–524, 1952.
- [70] D. MATHIEU et R. PHAN-TAN-LUU, « Planification d'expériences en formulation : criblage », *Techniques de l'ingénieur Mise en forme des médicaments*, vol. base documentaire : TIB611DUO., n° ref. article : j2240, 2017.
- [71] D. MATHIEU et R. PHAN-TAN-LUU, « Planification d'expériences en formulation : optimisation », *Techniques de l'ingénieur Mise en forme des médicaments*, vol. base documentaire : TIB611DUO., n° ref. article : j2241, 2017.
- [72] J. GOUPY, « Plans d'expériences », *Techniques de l'ingénieur Qualité au laboratoire*, vol. base documentaire : TIB497DUO., n° ref. article : p230, 2017.
- [73] A. KAMOUN, M. M. CHAABOUNI, et H. F. AYEDI, « Plans d'expériences et traitements de surface Étude quantitative des effets et interactions », *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux : contexte et gestion environnementale*, vol. base documentaire : TIB502DUO., n° ref. article : m1428, 2017.
- [74] S. Addelman et O. Kempthorne, « Some main-effect plans and orthogonal arrays of strength two », *The Annals of Mathematical Statistics*, p. 1167–1176, 1961.
- [75] R. L. Plackett et J. P. Burman, « The Design of Optimum Multifactorial Experiments », *Biometrika*, vol. 33, n° 4, p. 305, juin 1946.
- [76] P. Travnicek, E. Krcalova, et T. Vitez, « Rheopectic behavior of rendered fat », *Pol. J. Environ. Stud.*, vol. 22, p. 1499–1504, 2013.

Fabien STA

ÉTUDE ET MODÉLISATION DE L'INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE SUSPENSIONS CONCENTRÉES SUR LEUR COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE

Résumé - Les suspensions concentrées sont des fluides qui présentent des propriétés rhéologiques complexes. Ces propriétés sont modélisées par des équations structurelles qui considèrent à la fois les phases liquide et solide, mais avec un manque de lien avec les paramètres granulaires (en particulier la compacité des suspensions non modèles). L'objectif global de ce travail est d'étudier la dépendance de la viscosité de suspensions concentrées énergétiques aux les propriétés physicochimiques de leurs composants. Les propriétés ayant l'impact le plus significatif sur la viscosité sont choisies en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. Le modèle résultant représente le diamètre médian D50 en volume de petites et grandes particules, la densité des grosses particules d , la surface spécifique des particules, la contrainte de cisaillement $\dot{\gamma}$ appliquée à la suspension, la viscosité du fluide de suspension η_f et une constante valeur pour la fraction volumique en solide $\phi \simeq 0.51$. De plus, ce modèle permet de prédire la viscosité des suspensions étudiées pour une fraction volumique en solide allant de 0 à 0,51 %.

Mots-clefs – *Rhéologie, suspensions concentrées, plans d'expériences, propriétés physico-chimiques, modélisation*

ÉTUDE ET MODÉLISATION DE L'INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE SUSPENSIONS CONCENTRÉES SUR LEUR COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE

Abstract - Concentrated suspensions are fluids which display complex rheological properties. These properties are modelled through structural equations which consider both the liquid and solid phases, but with a lack of consistency for the granular parameters (in particular the maximum packing fraction of non-model suspensions). The overall objective of this paper is to investigate the dependence of the viscosity of energetic concentrated suspensions on the physicochemical properties of their components. The properties with the most significant impact on the viscosity are chosen using the Design of Experiments methodology. The resulting model accounts for the mass median diameter D50 in small and large particles, the large particles density d , the specific surface area of small particles, the shear stress $\dot{\gamma}$ applied to the suspension, the viscosity of the suspending fluid η_f and a constant value for the volume fraction in solid $\phi \simeq 0.51$. Moreover, this model allows predicting the viscosity of the studied suspensions for a volume fraction in solid from 0 to 0.51 %.

Keywords – *Rheology, concentrated suspensions, design of experiments, physicochemicals properties, modelling*