HAL
open science

Allumage laser de poudres propulsives à vulnérabilité réduite : influence du taux de nitrocellulose sur les conditions de pyrolyse et d'inflammation

Jordan Ehrhardt

To cite this version:

Jordan Ehrhardt. Allumage laser de poudres propulsives à vulnérabilité réduite : influence du taux de nitrocellulose sur les conditions de pyrolyse et d'inflammation. Physique [physics]. Université d'Orléans, 2020. Français. NNT : 2020ORLE3135 . tel-03664089

HAL Id: tel-03664089

https://theses.hal.science/tel-03664089

Submitted on 10 May 2022

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE PRISME

THÈSE présentée par :

Jordan EHRHARDT

Soutenue le : **2 juillet 2020**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Énergétique**

ALLUMAGE LASER DE POUDRES PROPULSIVES À VULNÉRABILITÉ RÉDUITE : INFLUENCE DU TAUX DE NITROCELLULOSE SUR LES CONDITIONS DE PYROLYSE ET D'INFLAMMATION

THÈSE dirigée par :

M. Philippe GILLARD	Professeur, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

M. Jean-François BRILHAC	Professeur, Université de Haute Alsace
M. Laurent CATOIRE	Professeur, ENSTA ParisTech

JURY :

M. Alexis COPPALLE	Professeur, INSA Rouen, *Président du jury*
Mme Barbara BASCHUNG	Expert, Institut franco-allemand de Saint-Louis
M. Yann BATONNEAU	Maître de Conférences, Université de Poitiers
M. Amar BOUCHAMA	Expert, Direction Générale de l'Armement
M. Léo COURTY	Maître de Conférences, Université d'Orléans

Remerciements

« Ne compter que sur soi, c'est risquer de se tromper. »

Pierre Gravel

Il est possible de penser que la partie des remerciements est la plus simple à écrire, mais la réalité est tout autre. Peut-être parce qu'il est compliqué de remercier chaque personne qui a joué un rôle dans ce projet de thèse ou parce que c'est le signe de l'achèvement d'un travail long de trois ans. Néanmoins, c'est un exercice auquel je vais me soumettre pour exprimer ma gratitude envers chaque personne qui m'a témoigné son soutien, humainement ou professionnellement.

Dans un premier temps, je souhaite remercier les organismes qui ont financé cette thèse, à savoir : la Direction Générale de l'Armement (DGA) et l'Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL).

Je tiens ensuite à remercier mon directeur de thèse, le Pr Philippe Gillard, pour sa confiance, son implication. Ses remarques avisées ont contribué à alimenter ma réflexion pendant ces trois années. Ma reconnaissance va également au Dr Léo Courty, qui a encadré mes travaux au laboratoire PRISME, pour les nombreux et précieux conseils qu'il a pu me donner et également pour son soutien au quotidien. Je tiens à exprimer mes remerciements et ma gratitude au Dr Barbara Baschung, qui a encadré cette thèse à l'ISL. Son exemplarité scientifique, son dynamisme, ses conseils et ses enseignements ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je souhaite, maintenant, remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger la qualité de mon travail :

- *Le Pr Laurent Catoire et le Pr Jean-François Brilhac, rapporteurs, qui ont émis un avis favorable à ma soutenance après lecture de mon manuscrit.*
- *Le Dr Yann Batonneau, examinateur, pour son souci du détail et sa participation à ma soutenance de thèse.*
- *Le Pr Alexis Coppalle, président du Jury, pour le temps consacré à mon travail et ses questions pertinentes.*
- *Le Dr Amar Bouchama, examinateur, pour ses remarques et conseils dispensés à chaque réunion d'avancement et lors de la soutenance.*

Ces trois années se sont déroulées au sein de deux entités que sont le laboratoire PRISME et l'ISL. Cela m'a amené à croiser énormément de personnes, travaillant dans des domaines aussi variés qu'intéressants. Je les remercie toutes, autant pour les conseils que pour les discussions que nous avons pu partager et pour le temps qu'elles m'ont consacré.

Chez les Berruyers, mes remerciements vont à l'équipe du laboratoire de l'IUT de Bourges et plus particulièrement aux personnes de l'axe Combustion-Explosions :

- *Gilles, Stéphane, Mame, Laure, Matthieu, Sylvain, Cyril… pour l'ambiance et la bonne humeur au laboratoire.*
- *Myriam, Jeremy Dougal, Jeremy Alloul, Aravind, Nicolas, Charles, Thomas, Sylvain (Gaspard) et Bastien, les doctorants et stagiaires qui ont toujours été là pour émettre un avis scientifique, relire un papier ou permettre de décompresser après le travail.*
- *Patrick Gallois, stagiaire, avec qui j'ai travaillé et qui a mené différentes campagnes expérimentales pour cette thèse durant son projet de fin d'études.*

Je souhaite le meilleur à chacun d'entre vous et beaucoup de courage aux doctorants pour la suite et fin de leurs travaux, tenez bon !

Coté Alsacien, je tiens à remercier sincèrement les personnes que j'ai été amené à rencontrer et plus précisément celles du groupe Poudres, Matériaux Energétiques :

- *Fabrice, Silke et Kyung-Tae pour les conseils tout le long de ces trois années.*
- *Maxime, Claude, Adrien, Ludovic et Michael, mes collègues de bureau pour les discussions, blagues et plaisanteries légères que nous avons pu partager.*
- *Julien, collègue du bureau également, qui m'a initié aux joies des simulations numériques et a donc permis d'étoffer un peu plus ces travaux.*

Chacun d'entre vous a contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce projet, merci beaucoup !

En dernier lieu, je veux remercier les personnes extérieures au cadre professionnel qui, elles aussi, ont tenu un rôle important. Camille qui a su comprendre, accepter et s'adapter aux différentes humeurs qui rythment le quotidien de trois années de thèse. Inaya, Anaïs, Blandine et Jean-Marc, mes proches qui m'ont toujours soutenu et épaulé. Je pense également à tous mes amis d'école d'ingénieur, qui ont essayé et réussi à me faire penser à autre chose qu'au travail le temps de quelques week-ends.

Avec ces derniers mots, aujourd'hui un chapitre se clôt et un autre s'ouvre devant moi. Une dernière fois, merci à tous pour le rôle que vous avez eu dans mon évolution personnelle et professionnelle, je ne vous souhaite que le meilleur.

« You have three choices in life: be good, get good or give up. »

Hugh Laurie

Sommaire

Tables des figures 15
Tables des tableaux 19
Préambule 21
Partie I : Étude bibliographique 25
Introduction 27
1. Généralités sur les matériaux énergétiques 28
1.1 Explosifs et leurs classifications 29
1.1.1 Explosifs primaires 30
1.1.2 Explosifs secondaires 31
1.2 Poudres propulsives 32
1.2.1 Poudres propulsives homogènes 33
1.2.2 Poudres propulsives hétérogènes ou composites 33
1.3 Sécurité pyrotechnique 34
1.4 Classification des matériaux énergétiques 36
1.5 Vulnérabilité des munitions 38
1.6 Caractérisation des sensibilités de matériaux énergétiques 40
1.6.1 Sensibilité à l'impact 40
1.6.2 Sensibilité à la friction 41
1.6.3 Probabilité d'allumage - procédure de Langlie 42
2. Nitrocellulose 47
2.1 Structure chimique 47
2.2 Propriétés physico-chimiques 48
2.3 Application dans les formulations de poudres propulsives 49
2.4 Produits de pyrolyse 50
2.5 Décomposition de la nitrocellulose 51
3. Hexogène 53
3.1 Structure chimique 53
3.2 Produits de décomposition 54
3.3 Produits de pyrolyse 54
3.4 Mécanisme de décomposition 55
3.5 Modélisation cinétique de la pyrolyse et de la combustion 56
4. Balistique intérieure 58

4.1 Comportement d'une poudre propulsive en arme 58
4.2 Descriptif physique de l'initiation laser 60
4.3 Allumage laser du RDX 61
4.4 Allumage par voie laser 63
4.4.1 Répartition de la puissance du laser 64
4.4.2 Influence de la puissance délivrée 66
4.4.3 Influence de la pression initiale 68
4.5 Allumage par explosif primaire et élément projeté 71
5. Procédés d'extrusion 73
5.1 Extrusion continue 74
5.2 Géométries de filières 74
5.2.1 Filières plates 75
5.2.2 Filières cylindriques 75
5.2.3 Filières profilées 76
5.3 Défauts de surface et de volume 77
6. Conclusion partielle 78
Partie II : Extrusion et caractérisation de poudres propulsives RDX-NC 79
Introduction 81
1. Etude de faisabilité sur matière inerte 82
1.1. Extrusion de matière inerte 82
1.2. Réflexion de sécurité, bilan des forces appliquées 82
2. Caractéristiques de la procédure d'extrusion 84
2.1. Malaxage 84
2.2. Extrusion 86
2.2.1. Applicateur doseur pneumatique 87
2.2.2. Filière 87
2.2.3. Diffuseur d'air 88
2.2.4. Colonne de séchage 89
2.3. Segmentation de l'extrudât 90
3. Paramètres d'optimisation 92
3.1. Nature et taux du solvant 92
3.2. Temps et température de séchage 93
4. Caractérisation des poudres propulsives extrudées 94

4.1. Détermination des seuils de sensibilités 94
4.2. Spectre infrarouge ATR 94
4.2.1. Principe de fonctionnement 94
4.2.2. Analyse de poudre propulsive 96
4.3. Analyses thermiques 98
4.3.1. Température de décomposition 98
4.3.2. Détermination des énergies d'activation 99
5. Conclusion partielle 101
Partie III : Étude de la pyrolyse de poudres propulsives RDX-NC 103
Introduction 105
1. Moyens et méthodes 106
1.1. Les poudres propulsives à étudier 106
1.2. Moyens expérimentaux 107
1.2.1. Pyrolyse induite par faisceau laser 107
1.2.1.1. Diode laser 108
1.2.1.2. Montage optique 109
1.2.1.3. Analyse in situ des gaz 110
1.2.1.4. Spectromètre de masse 111
1.2.2. Pyrolyse flash, chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse (Py-GC-MS) . 112
1.2.2.1. Appareil de pyrolyse flash 113
1.2.2.2. Chromatographie en phase gazeuse 114
1.2.2.3. Spectromètre de masse 115
1.2.2.4. Détecteur à ionisation de flamme 116
2. Pyrolyse induite par faisceau laser 117
2.1. Estimation de la rampe de montée en température 117
2.2. Protocole et paramètres d'études 120
2.3. Expériences préliminaires 121
2.4. Détermination de la quantité relative des composés 124
2.5. Influence de l'atmosphère environnante 127
2.6. Influence de la pression initiale 128
2.7. Influence du taux de nitrocellulose 129
3. Py-GC-MS 132
3.1. Protocole et paramètres d'études 132

3.2. Identification des espèces chimiques 134
3.3. Exploitation des résultats 135
3.4. Influence de la température d'exposition 137
3.5. Influence de la rampe de montée en température 138
3.6. Influence du taux de nitrocellulose 138
4. Discussions 140
4.1. Pyrolyse laser 140
4.2. Pyrolyse flash 141
5. Conclusion partielle 143
Partie IV : Étude de l'allumage laser de poudres propulsives RDX-NC 145
Introduction 147
1. Moyens et méthodes 148
1.1. Poudres propulsives à étudier 148
1.2. Banc expérimental 149
1.3. Chaine de mesure de pression 150
1.4. Traitement du signal de pression 151
1.5. Exploitation du signal de pression 152
1.6. Procédure de Langlie 154
2. Allumage de poudre propulsive par voie laser 156
2.1. Protocole expérimental et paramètres d'études 156
2.2. Influence de la pression initiale 157
2.3. Influence de la puissance du laser 161
2.4. Influence de l'atmosphère 165
2.5. Discussions 168
2.5.1. Propriétés de combustion 168
2.5.2. Propriété d'allumage 169
3. Probabilité d'allumage 171
3.1. Paramètres d'études 171
3.2. Influence de la puissance du laser 171
3.3. Influence de l'atmosphère 173
3.4. Influence du graphitage 174
3.5. Discussions 176
4. Conclusion partielle 178

Partie V : Modélisation de la décomposition du mélange RDX-NC 181
Introduction 183
1. Outils et méthodes numériques 184
1.1. Reaction Mechanism Generator 184
1.1.1. Principe 184
1.1.2. Données d'entrée 186
1.1.3. Génération du mécanisme 187
1.2. Calculs de paramètres thermodynamiques avec Gaussian 16® 187
1.3. Chemkin-Pro 189
1.3.1. Réacteur fermé homogène 189
1.3.2. Analyse de sensibilité 189
2. Génération d'un modèle pour la NC 191
2.1. Hypothèses 192
2.2. Base de données et paramètres physiques choisis 192
2.3. Amélioration des paramètres thermodynamiques 194
2.4. Réduction du mécanisme 194
2.5. Ajustement des constantes de vitesse 195
2.6. Discussions 198
3. Modèle de décomposition d'un mélange RDX – NC 203
3.1. Fusion des mécanismes 203
3.2. Comparaisons des espèces considérées 203
3.3. Comparaisons des résultats numériques 205
3.4. Discussions 207
4. Conclusion partielle 208
Conclusion générale 209
Annexes 215
Références bibliographiques 273

Tables des figures

Figure 1 : Représentation de la molécule d'azoture de plomb 30
Figure 2 : Représentation de la molécule de fulminate de mercure 30
Figure 3 : Représentation de la molécule de 2,4,6-trinitrotoluène (2,4,6-TNT) 31
Figure 4 : Représentation de la molécule de HMX (octogène) 31
Figure 5 : Représentation de la molécule de nitroglycérine 31
Figure 6 : Représentation de la molécule de TNT 32
Figure 7 : Photographie de l'accident AZF - Bordas / Sipa [19] 36
Figure 8 : Montage d'un test de sensibilité à l'impact 41
Figure 9 : Montage d'un test de sensibilité à la friction 41
Figure 10 : Schématisation de la procédure de Langlie [36], [37] 44
Figure 11 : Conversion de la cellulose en nitrocellulose 47
Figure 12 : Différentes géométries de poudres propulsives 49
Figure 13 : Spectre IR de la nitrocellulose à 151 °C en fonction du temps [46] 52
Figure 14 : Conversion de l'hexamine en héxogène 53
Figure 15 : Mécanisme supposé de début de décomposition selon Brill et al. [51] 56
Figure 16 : Evolution de la pression, vitesse et position lors d'un tir [64] 59
Figure 17 : Schéma de l'effet d'une source de chaleur sur des particules. 60
Figure 18 : Allumage laser d'un échantillon solide de RDX d'après Liau et al. [1] 62
Figure 19 : Répartition transversale de la puissance en sortie d'une fibre de rayon r_F [77] 65
Figure 20 : Délai d'allumage de l'azoture de plomb en fonction de l'énergie délivrée [73] 67
Figure 21 : Représentation du montage expérimental de Östmark et Gräns [85] 68
Figure 22 : Allumage de PETN à 2 MPa [85] 69
Figure 23 : Allumage de RDX à 3 MPa [85] 69
Figure 24 : Energie d'allumage en fonction de la pression initiale (air, azote) [85] 70
Figure 25 : Délai d'allumage en fonction de la pression initiale en air ou argon [86] 71
Figure 26 : Schématisation d'un procédé d'extrusion 74
Figure 27 : Filières plates selon Saligaly [94] 75
Figure 28 : Isolation d'un fil par extrusion [95] 76
Figure 29 : Schéma d'une filière profilée [95] 76
Figure 30 : Exemple d'instabilités type "peau de requin" 77
Figure 31 : Exemple de défaut volumique hélicoïdal 77
Figure 32 : Exemple de défaut volumique chaotique 77
Figure 33 : Extrusion par seringue de formulation inerte 82
Figure 34 : Dimension souhaitée d'un grain de poudre propulsive 84
Figure 35 : Seringue utilisée après remplissage 85
Figure 36 : Cuve après 2 h de malaxage 85
Figure 37 : Montage complet d'extrusion 86
Figure 38 : Photographie de l'applicateur doseur Nordson 87
Figure 39 : Représentation de la filière avec l'aiguille utilisée 88
Figure 40 : Plan du diffuseur d'air 88
Figure 41 : Plan de la colonne de séchage 89
Figure 42 : Découpeuse des brins d'extrudât 90

Figure 43 : Grain de poudre propulsive 91
Figure 44 : Evolution du champ de température dans la colonne de séchage 93
Figure 45 : Principe de fonctionnement de l'ATR 95
Figure 46 : Table de données spectroscopiques IR 96
Figure 47 : Spectrogramme ATR de la composition à 10 % de nitrocellulose 97
Figure 48 : Représentation des molécules de RDX, nitrocellulose et Centralite I 97
Figure 49 : Courbe thermogravimétrique pour la composition 95-5 98
Figure 50 : Molécules composants les poudres propulsives d'intérêts, de gauche à droite : RDX, NC et Centralite I 106
Figure 51 : Géométrie des grains de poudres propulsives 106
Figure 52 : Représentation du montage expérimental de pyrolyse laser 107
Figure 53 : Photographie du montage de pyrolyse laser 108
Figure 54 : Ouverture numérique d'une fibre optique 108
Figure 55 : Représentation du montage optique 109
Figure 56 : Taux de transmission en fonction de la longueur d'onde incidente pour le saphir (Thorlabs) 109
Figure 57 : Liaison entre le spectromètre de masse et la chambre d'analyse 110
Figure 58 : Schéma de l'adaptation faite de LILOVEM 110
Figure 59 : Exemple d'un spectrogramme de masse pour l'acétone pour une énergie de 70 eV, données NIST 111
Figure 60 : Représentation générale de l'expérience Py-GC-MS 112
Figure 61 : Déroulement du processus de pyrolyse flash 113
Figure 62 : Schématisation du fonctionnement d'une CPG 115
Figure 63 : Fonctionnement d'un détecteur FID 116
Figure 64 : Courbe d'étalonnage de l'énergie déposée par la diode laser à 20 °C 117
Figure 65 : Evolution de la température en x = 0 pour différents ratios RDX-NC 119
Figure 66 : Intensités en fonction de m/z [1;24] pour la poudre 85-15 121
Figure 67 : Intensités en fonction de m/z [24;50] pour la poudre 85-15 122
Figure 68 : Formules développées des espèces chimiques suivies 123
Figure 69 : Exemple de données brutes recueillies après irradiation de poudre 90-10 sous 1 bar d'azote (10,13 W) 124
Figure 70 : Comparaison du canal d'analyse 46 (NO_2) pour les 3 poudres propulsives sous 1 bar d'azote 125
Figure 71 : Comparaison des intensités maximales du canal d'analyse 46 (NO_2) pour les 3 poudres propulsives sous 1 bar d'azote 126
Figure 72 : Ir[Ar]/Ir[N_2] pour la composition 85-15 à 1 bar 127
Figure 73 : Ir[3 bar]/Ir[1 bar] pour le composition 90-10 sous azote 129
Figure 74 : Comparaison des intensités relatives entre les 3 poudres propulsives sous 3 bar d'argon (m/z 27, 28, 30, 44, 46) 130
Figure 75 : Comparaison des intensités relatives entre les 3 poudres propulsives sous 3 bar d'argon (m/z 47, 56, 58, 82) 130
Figure 76 : Schématisation simplifiée du processus de Py-GC-MS 132
Figure 77 : Fragment de poudre propulsive maintenu par deux morceaux de laine de quartz 132
Figure 78 : Exemple d'un signal FID durant une analyse Py-GC-MS 134

Figure 79 : Exemple d'identification (m/z = 44, N_2O) comme produit de pyrolyse (Référence NIST à gauche ; Expérimental à droite) 134
Figure 80 : Exemple d'intégration du signal FID 136
Figure 81 : Influence de la température de d'exposition sur la composition des gaz de pyrolyse (85-15) sous air 137
Figure 82 : Influence de la rampe de température sur la composition des gaz de pyrolyse (85-15) sous air 138
Figure 83 : Comparaison des aires de pics pour les trois poudres propulsives 139
Figure 84 : Géométrie des grains de poudres propulsives 148
Figure 85 : Représentation du montage LILOVEM 149
Figure 86 : Photographie du banc expérimental 150
Figure 87 : Chaine de mesure de la pression 151
Figure 88 : Signaux de pressions avant et après correction 152
Figure 89 : Exemples de signaux de pression et laser 153
Figure 90 : Signal de pression et sa dérivée temporelle 153
Figure 91 : Evolution du temps de pulse lors d'une procédure de Langlie 155
Figure 92 : Probabilité d'allumage en fonction de l'énergie 155
Figure 93 : Evolution de $\Delta P/m$ en fonction de la pression initiale sous azote 157
Figure 94 : Quantité de matière dégagée selon la pression initiale sous azote 158
Figure 95 : Evolution de la vitesse maximale de montée en pression pour les trois poudres propulsives sous argon 159
Figure 96 : Délai d'inflammation en fonction de la pression initiale en azote 160
Figure 97 : Surpression maximale en fonction de la puissance du laser sous 50 bar d'azote 162
Figure 98 : Evolution de la vitesse maximale de montée en pression en fonction de la puissance du laser sous 50 bar d'azote 163
Figure 99 : Evolution de ti en fonction de la puissance du laser sous 50 bar d'azote 164
Figure 100 : Evolution de la surpression de la composition 95-5 selon la pression initiale (Ar et N_2)..... 165
Figure 101 : Vitesse maximale de montée en pression en fonction de la pression initiale (Ar ou N_2) pour la composition 95-5 166
Figure 102 : Délai d'inflammation en fonction de la pression initiale (Ar et N_2) pour la composition 95-5 167
Figure 103 : Vitesse maximale de montée en pression sous azote sans régression linéaire 168
Figure 104 : Influence de la puissance sur l'énergie E_{50} sous 50 bar d'azote 172
Figure 105 : Evolution de l'énergie E_{50} en fonction de la puissance, sous argon et azote 173
Figure 106 : Énergie E_{50} en fonction de la puissance pour la composition 95-5 graphitée 174
Figure 107 : Comparaison des énergies E_{50} des poudres 90-10 et 95-5 graphitées sous argon 177
Figure 108 : Hypothèse sur la configuration de la nitrocellulose 192
Figure 109 : Evolution temporelle des produits de décomposition de la NC à 300 °C sous 1 bar [126]... 193
Figure 110 : Coefficients de sensibilité en fonction du temps pour le CO (a), CO_2 (b), NO (c), CH_2O (d), HCN (e), H_2O (f) et NO_2(g) 197
Figure 111 : Comparaison entre le modèle de NC avec corrections des données thermodynamiques et les résultats de Hiyoshi et Brill sous argon pour le CO (a), CO_2 (b), NO (c) CH_2O (d), HCN (e) et H_2O (f) 199
Figure 112 : Comparaison entre le modèle de NC avec corrections des données thermodynamiques et les résultats de Hiyoshi et Brill sous air pour le CO (a), CO_2 (b), NO (c) CH_2O (d), HCN (e), H_2O (f) et NO_2 (g)200

Figure 113 : Comparaison des profils des espèces avec les données thermodynamiques recalculées (ligne) et initiales issues de la théorie de Benson, via RMG, (point) sous argon 201
Figure 114 : Comparaison des profils des espèces avec les données thermodynamiques recalculées (ligne) et initiales issues de la théorie de Benson, via RMG, (point) sous air 202
Figure 115 : Principale voie de décomposition du RDX selon le schéma cinétique du LLNL 203
Figure 116 : Comparaison numérique / expérimental sur la poudre 90-10 sous argon selon la pression initiale 205
Figure 117 : Comparaison numérique / expérimental sur la poudre 95-5 sous azote selon la pression initiale 206
Figure 118 : Comparaison entre les poudres RDX-NC et le RDX seul (T = 900 °C) sous argon 206

Tables des tableaux

Tableau 1 : Comparaisons des enthalpies de formations de différents matériaux énergétiques 34
Tableau 2 : Compositions des poudres propulsives hétérogènes 34
Tableau 3 : Classes de compatibilité de matériaux énergétiques 37
Tableau 4 : Attribution d'un label MURAT selon le couple agression/réaction 39
Tableau 5 : Caractéristiques de sensibilités de différents matériaux énergétiques 42
Tableau 6 : Propriétés générales de la nitrocellulose 48
Tableau 7 : Propriétés de solubilité de la nitrocellulose 48
Tableau 8 : Propriétés de stabilité à diverses substances de la nitrocellulose 49
Tableau 9 : Principaux additifs dans les poudres à base de nitrocellulose 50
Tableau 10 : Espèces chimiques détectées par Py-GC-MS et FTIR [44] 51
Tableau 11 : Produits de pyrolyse du RDX et HMX 54
Tableau 12 : Résumé des mécanismes de décomposition du RDX 57
Tableau 13 : Coefficient d'absorption pour différents composés. 65
Tableau 14 : Délai d'inflammation en fonction de la puissance surfacique [73] 67
Tableau 15 : Composition massique des différentes poudres propulsives 85
Tableau 16 : Solvants testés lors des malaxages et extrusions 92
Tableau 17 : Tests de sensibilité sur matière active sèche ou humide 94
Tableau 18 : Analyse du spectrogramme de poudre propulsive 97
Tableau 19 : Températures de décomposition pour les trois poudres propulsives avec une rampe de 5 °C .min^{-1} 98
Tableau 20 : Ea calculées sous argon pour les trois poudres propulsives 99
Tableau 21 : Ea calculées sous azote pour les trois poudres propulsives 99
Tableau 22 : Ea calculées pour le RDX et la NC 100
Tableau 23 : Compositions et noms usuels des poudres propulsives 107
Tableau 24 : Caractéristiques physique des adsorbants utilisés 114
Tableau 25 : Coefficients de diffusion et conductivité thermique pour différents ratios RDX-NC [6] 119
Tableau 26 : Liste des espèces identifiées comme des produits de pyrolyse des poudres propulsives ... 123
Tableau 27 : Temps de rétention et composition des pics du signal FID 135
Tableau 28 : Compositions et noms usuels des poudres propulsives 148
Tableau 29 : Plan d'expérience de l'allumage laser 156
Tableau 30 : Pmax et coefficients de la régression linéaire entre $\Delta P/m$ et P_0 sous azote 158
Tableau 31 : Coefficients de la régression linéaire de la quantité de matière dégagée 159
Tableau 32 : Coefficients de la régression linéaire de la vitesse maximale de montée en pression 160
Tableau 33 : Loi exponentielle suivie par le délai d'inflammation sous azote en Figure 96 161
Tableau 34 : Loi exponentielle suivie par ti en fonction de la puissance du laser sous azote 164
Tableau 35 : Coefficients de la linéarisation sous azote et sous argon de la composition 95-5 165
Tableau 36 : Coefficients de la linéarisation de la vitesse maximale de montée en pression pour la composition 95-5 (Ar et N_2) 166
Tableau 37 : Coefficients de la régression de ti en fonction de la pression initiale (Ar et N_2) pour la composition 95-5 167
Tableau 38 : Coefficients a, b et R^2 de la régression entre E_{50} et P_{Laser} sous azote 172
Tableau 39 : Ecart type en fonction de la puissance sous azote 173

Tableau 40 : Coefficients de régression pour l'énergie E_{50} de la composition 85-15 sous azote et argon 174
Tableau 41: Coefficients de régression de l'énergie E_{50} en fonction de la puissance pour la composition 95-5 graphitée, sous azote 175
Tableau 42 : Comparaison des énergies E_{50} des poudres 95-5 et 95-5 graphitée 175
Tableau 43 : Constantes de vitesse pour différentes températures pour la réaction $CH_2O + NO_2$ -> HCO + HNO_2 185
Tableau 44 : Bases de données utilisées pour le modèle de la NC 193
Tableau 45 : Récapitulatif des paramètres de réduction 194
Tableau 46 : Exemple de réactions impliquant une rupture de cycle 195
Tableau 47 : Récapitulatif des changements de coefficients de constantes de vitesse 196
Tableau 48 : Comparaison des espèces identifiées en pyrolyse et du schéma cinétique 204

Préambule

L'usage de matériaux énergétiques à des fins militaires est régulièrement entaché d'accidents entrainant de graves répercussions sur les vies humaines ou les installations environnantes. Les événements survenus sur les navires de guerre américains, USS Forrestal, Enterprise ou Nimitz, peuvent en témoigner. Conjointement, des incidents liés au stockage de munitions sont également à déplorer. Ainsi, il est devenu nécessaire de protéger les munitions et les matériaux énergétiques face à des sollicitations non désirées.

Les poudres propulsives à vulnérabilité réduite ont été développées spécifiquement pour résister aux stimuli accidentels et remplacer les compositions classiques à base de nitrocellulose (NC). Néanmoins, aujourd'hui, les mécanismes mis en jeu, dictant le comportement de ces poudres propulsives sont peu connus.

Les poudres LOVA (LOw Vulnerability Ammunition) font partie de la famille des matériaux énergétiques composites ou hétérogènes. Les compositions de ces formulations voient leur taux de nitrocellulose diminuer car trop sensibles. Les poudres pour MUnitions à Risques ATténués (MURAT) sont une combinaison de matériaux thermoplastiques, incluant des polymères et une charge énergétique. Cette charge est souvent à base de nitramines comme l'hexogène (RDX) ou l'octogène (HMX). Bien que ces édifices moléculaires, seuls, aient été largement étudiés depuis maintenant plus de trente ans, les poudres composites, créées à partir de leurs mélanges, ont fait l'objet de moins de recherches.

Par leur nature, ces compositions résistent aux différentes sollicitations extérieures et aux systèmes d'allumage standards. Le phénomène d'allumage d'une poudre propulsive à vulnérabilité réduite inclut des phénomènes thermiques, physiques et chimiques très complexes. L'apport d'énergie thermique à la surface va dans un premier temps chauffer jusqu'à permettre la dégradation de la phase condensée. Cette dégradation va ensuite générer des espèces réactives dans une phase gazeuse proche de la phase condensée. Ainsi, une flamme de structure complexe est produite et va permettre l'auto-entretien des phénomènes multi physiques entre la phase condensée et la phase gazeuse.

La combustion, entretenue par réactions entre phase condensée et phase gazeuse, découle des réactions de pyrolyse préliminaire d'un composé. Ainsi, de manière à pouvoir allumer de façon certaine ces poudres, l'étude de la pyrolyse est de première nécessité. En effet, à cause du fort couplage qui existe entre combustion et pyrolyse, une analyse des espèces libérées pendant la pyrolyse est indispensable. Ces molécules peuvent ensuite être utilisées pour la mise en place d'un modèle numérique propre à une poudre propulsive à vulnérabilité réduite.

Les poudres propulsives à étudier ici sont des mélanges d'hexogène et de nitrocellulose. Un mélange binaire est préférable pour analyser les gaz de pyrolyse, pour éviter toute interaction avec d'autres composés. De manière à préciser l'effet de la nitrocellulose sur la sensibilisation d'une poudre propulsive, trois compositions différentes sont étudiées. Ces formulations possèdent 5, 10 ou 15 % de nitrocellulose en masse pour respectivement 95, 90 et 85 % d'hexogène.

Dans ce cadre, ces travaux, cofinancés par la Direction Générale de l'Armement (DGA) et par l'Institut de recherches franco-allemand de Saint-Louis (ISL), se sont déroulés à l'ISL et au laboratoire PRISME. Cette thèse a pour objectif de caractériser les phases de pyrolyse et d'inflammation et également de modéliser le comportement de mélanges d'hexogène et de nitrocellulose. Ce rapport fait état des résultats obtenus et est composé de cinq parties.

La première partie de ce manuscrit présente une étude bibliographique définissant les matériaux énergétiques de manière générale et par la suite ceux d'intérêts, à savoir la nitrocellulose et l'hexogène. Comme les poudres propulsives de cette étude sont obtenues par extrusion, une brève introduction de ces procédés est tenue. Par la suite, le comportement d'une poudre en arme est détaillé, suivi par une introduction de l'allumage laser qui est grandement utilisé dans cette étude.

La deuxième partie développe les travaux menés pour la mise en place de la fabrication des poudres propulsives à étudier. L'étude préliminaire sur matière inerte est présentée pour tester la faisabilité du procédé d'extrusion. Les caractéristiques de cette procédure ainsi que les paramètres qui ont été optimisés sont également définis. Puis, différentes méthodes de caractérisation sont utilisées sur les grains de poudres propulsives extrudés.

La Partie III détaille les analyses menées dans le but d'identifier les produits de pyrolyse des trois poudres propulsives. Deux montages expérimentaux sont utilisés, une pyrolyse induite par laser d'une part et d'autre part, un couplage pyrolyse flash avec un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre de masse.

La quatrième partie est composée des résultats d'allumage laser des poudres propulsives. Cet allumage est effectué par chauffage de la surface d'un grain par irradiation à l'aide d'une diode laser. La surpression, le délai d'allumage, la vitesse maximale de montée en pression et l'énergie relative à une probabilité de 50 % d'allumage sont autant de paramètres qui sont étudiés et discutés tout au long de cette partie.

La cinquième et dernière section de ce rapport décrit les travaux numériques qui ont été menés. La génération d'un modèle propre à la nitrocellulose a été entreprise car aucun schéma cinétique détaillé de cette molécule n'est disponible dans la littérature. Par la suite, ce modèle a été fusionné avec un modèle existant de l'hexogène pour simuler les résultats de surpression qui sont présentés dans la quatrième partie.

Finalement, une conclusion générale sur les principaux résultats de chaque partie ainsi que les perspectives qui s'en dégagent clôturent ce manuscrit.

Partie I *: Étude bibliographique*

Introduction

Ce chapitre a pour but d'établir dans un premier temps une présentation générale des matériaux énergétiques. Les caractéristiques et différences des deux catégories d'explosifs sont détaillées. Par la suite, les différentes catégories de poudres propulsives sont introduites. L'objet d'étude de ce rapport portant sur des poudres à risques atténués, ou poudres insensibles, les notions de sécurité pyrotechnique et de vulnérabilité des munitions sont précisées. Enfin, les différentes caractérisations de sensibilités des matériaux énergétiques sont expliquées, notamment la méthode statistique de Langlie. Cette approche est connue pour être l'une des plus utilisées dans le domaine de la pyrotechnie (avec celle de Bruceton). A l'origine, cette méthode dichotomique fait l'hypothèse que la répartition statistique d'allumage suit une loi normale. Dans cette étude, cette méthode est utilisée de manière à réduire significativement le nombre d'essais nécessaires visant à l'obtention d'un seuil d'énergie relatif à une probabilité d'allumage de 50 % (E_{50}).

Les deuxième et troisième points de ce chapitre portent un regard particulier sur la nitrocellulose (NC) et l'hexogène (RDX) du fait de leurs utilisations dans cette étude. L'utilisation de la nitrocellulose ainsi que ses principales caractéristiques physico-chimiques sont détaillées avant de se concentrer sur les produits issus de sa pyrolyse et décomposition. Concernant l'hexogène, ses caractéristiques en tant que matériau énergétique sont détaillées avant d'exposer les résultats publiés sur la pyrolyse et la décomposition de cette molécule. Un tableau résumant les différents mécanismes de décomposition numérique du RDX, établis depuis 1990, est présenté.

La quatrième partie est consacrée aux caractéristiques relatives à l'allumage de poudres propulsives. Tout d'abord, le comportement et les phénomènes se produisant, lors de la combustion d'une poudre propulsive dans la chambre de combustion d'une arme sont expliqués. Cette partie fait état également de quelques méthodes d'allumage couramment utilisées aujourd'hui. Etant donné que ce travail est majoritairement concentré sur l'allumage laser, l'interaction entre un matériau énergétique et un laser est détaillée, notamment le modèle de Liau *et al.* [1] concernant l'allumage laser du RDX. Les influences de la puissance et de la pression initiale y sont précisées.

Bien que ce ne soit pas le point fondamental de cette étude, la dernière partie présente différents procédés d'extrusion. Cette méthode, utilisée grandement dans l'industrie du plastique, est un outil pour la conception des grains de poudres propulsives mises en jeu dans cette étude. Il est fait part des géométries de filières existantes aujourd'hui ainsi que des défauts d'extrusion pouvant se manifester.

1. Généralités sur les matériaux énergétiques

Une substance est considérée comme un matériau énergétique si elle est capable de dégager une grande quantité d'énergie ou de gaz durant un temps très court [2]. Les gaz libérés pendant ce phénomène amènent une augmentation de la pression dans le milieu, produisant une onde de choc pour les explosifs. La décomposition de ce type de substance peut se présenter de trois manières différentes : la combustion, la déflagration ou encore la détonation [3].

- La combustion (ou déflagration lente) se présente comme un phénomène lent. La vitesse de propagation est comprise entre le millimètre et le mètre par seconde. Ce phénomène se propage uniquement par conduction de la chaleur.

- La déflagration est une combustion rapide qui se propage à une vitesse de quelques mètres par seconde, jusqu'à une centaine de mètres par seconde. Cette vitesse de propagation reste néanmoins inférieure à la vitesse du son dans le matériau. Ce phénomène peut être engendré par un choc, une étincelle ou une montée en température. La propagation s'établit grâce à la convection de la chaleur et la diffusion des gaz de réaction au sein du matériau. Ces mêmes gaz sont responsables de l'explosion qui se produit par l'augmentation de la pression sur l'environnement extérieur (déconfinement).

- La détonation est une combustion encore plus rapide que la déflagration, la vitesse dans le matériau énergétique est de l'ordre du kilomètre par seconde (1 – 10 $km.s^{-1}$). Du fait de la vitesse des réactions mises en jeu, des ondes de choc à hautes pressions sont dégagées. Ce type de régime est observable après un changement de régime de combustion, comme la transition déflagration-détonation (TDD) ou suite à un choc suffisamment important. Les gaz émis par la décomposition sont éjectés dans le sens opposé à celui du front de détonation. Un premier phénomène physique s'apparente au passage de l'onde de choc à travers le matériau. Le second phénomène résulte de la transformation chimique due à l'onde de choc. Une détonation est caractérisée par son effet brisant pour la matière environnante de l'explosif.

1.1 Explosifs et leurs classifications

Les explosifs sont des molécules chimiques (ou des mélanges) qui sont susceptibles de dégager une grande quantité de chaleur (ou pression) après une sollicitation. La grande majorité des matériaux considérés comme explosifs contiennent de l'azote, de l'oxygène, du carbone ou encore de l'hydrogène. Ainsi, les principales émissions gazeuses sont l'eau (H_2O), le dioxyde d'azote (NO_2), le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO_2) [4], [5]. Les matériaux énergétiques peuvent également contenir des atomes métalliques. Des oxydes de métaux pourront alors également être émis pendant la décomposition.

Les explosifs peuvent être classés en deux catégories, les explosifs primaires et les explosifs secondaires :

- Les explosifs primaires possèdent une transition de la combustion à la déflagration/détonation très rapide en très faible quantité (quelques milligrammes) et sans confinement. Leur vitesse de détonation est généralement comprise entre 2000 et 6000 $m.s^{-1}$ [6]. Ainsi, ils peuvent être utilisés pour engendrer une détonation dans un explosif moins sensible. Cela revient à utiliser les explosifs primaires comme dispositifs d'amorçage (détonateurs). Ce type de matériau énergétique est très sensible à la friction, à la décharge électrostatique, à un choc et à la température. La nitrocellulose, l'azoture de plomb ($Pb(N_3)_2$) ou le styphnate de plomb ($C_6HN_3O_8Pb$) sont les explosifs primaires les plus couramment utilisés [3], [7].

- Concernant les explosifs secondaires, ils ne peuvent pas détoner sans un apport d'énergie suffisant venant de l'extérieur. De ce fait, ils sont moins sensibles à une sollicitation mécanique ou thermique et ont des propriétés énergétiques bien meilleures que les explosifs primaires. L'énergie nécessaire pour les faire entrer en détonation peut être liée à un vif choc ou à un explosif primaire. Ils possèdent des seuils de sensibilités relativement élevés ce qui diminue les risques d'allumage involontaire. Généralement, les explosifs secondaires ont une densité plus faible que les explosifs primaires contenant des métaux. La réaction de décomposition des explosifs secondaires génère énormément plus de gaz que celle des primaires impliquant une vitesse de détonation plus élevée (5 – 10 $km.s^{-1}$). Deux types de gaz peuvent être émis pendant ce phénomène : des gaz de molécules non toxiques pour l'homme comme H_2O, N_2 ou CO_2 (gaz à effet de serre), ou alors des gaz toxiques comme CO, HCN, C_2N_2, CH_2O.

1.1.1 Explosifs primaires

Aujourd'hui, la majorité des explosifs primaires utilisés contiennent du plomb dans leurs compositions. L'azoture de plomb ($Pb(N_3)_2$) et le styphnate de plomb ($C_6HN_3O_8Pb$) sont les deux principaux explosifs primaires utilisés. Le plomb est un métal lourd qui est toxique pour l'homme et son environnement même à faibles doses. Certes la quantité de métal dans le détonateur reste faible (< 0,1 g) mais il faut multiplier cette valeur par le nombre de détonateurs utilisés chaque année (> 10^6) dans le génie civil (exploitation minière, destruction de bâtiment) ou l'armement. Ce plomb est relâché dans l'atmosphère sous forme de fines particules accroissant encore plus sa toxicité.

- L'azoture de plomb

Il est découvert à la fin du XIXème siècle par Theodor Curtius, un chimiste allemand qui développa un procédé de précipitation pour la synthèse du $Pb(N_3)_2$. Cette méthode est encore utilisée de nos jours. L'azoture de plomb possède une vitesse de détonation de 4500 m.s^{-1} pour une densité de 3,8 g.cm^{-3} [8]. Il est l'un des principaux explosifs primaires utilisés de nos jours pour les détonateurs.

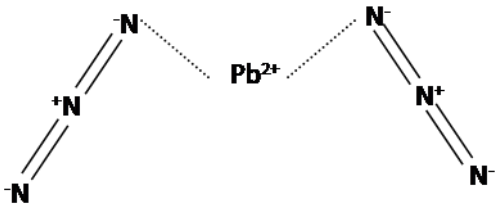


Figure 1 : Représentation de la molécule d'azoture de plomb

- Le fulminate de mercure

De formule $Hg(CNO)_2$, il est l'un des explosifs primaires les plus connus. Sa découverte au XVIIème siècle fait de cette molécule un des plus anciens explosifs primaires [9]. Il a été grandement utilisé au XIXème et XXème siècle dans les amorces à percussion des armes à feu. Le fulminate de mercure est très sensible au choc et à la friction (1-2 J et 3-5 N respectivement). La présence de mercure rend cette molécule nocive pour l'homme lors de sa décomposition en gaz, mais également pour les canons. Effectivement, l'acier des canons est corrodé après plusieurs tirs, ce qui a induit l'arrêt de son utilisation. Sa vitesse de détonation atteint 4480 m.s^{-1} pour une densité de 3,3 g.cm^{-3} [8].

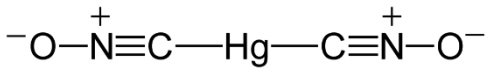


Figure 2 : Représentation de la molécule de fulminate de mercure

1.1.2 Explosifs secondaires

Les molécules de ce type sont capables de dégager une très grande quantité de chaleur en très peu de temps. Cependant, étant très stables, ces explosifs ont besoin d'une énergie d'activation pour détoner. C'est pourquoi dans la majorité des cas, les explosifs secondaires sont utilisés avec des explosifs primaires lors de leur utilisation. Ce genre de matériau trouve des applications aussi bien dans le domaine civil que militaire. Il existe trois différentes catégories selon leurs structures chimiques :

- Nitroaromatiques (Figure 3)
- Nitramines (Figure 4)
- Esters nitriques (Figure 5)

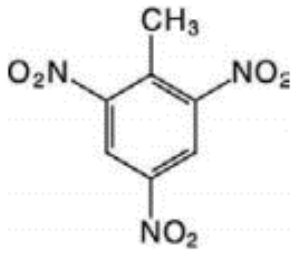


Figure 3 : Représentation de la molécule de 2,4,6-trinitrotoluène (2,4,6-TNT)

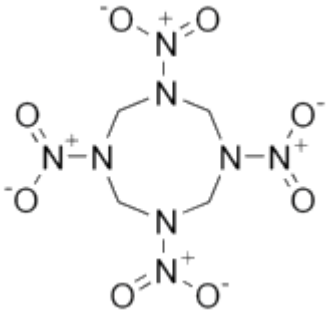


Figure 4 : Représentation de la molécule de HMX (octogène)

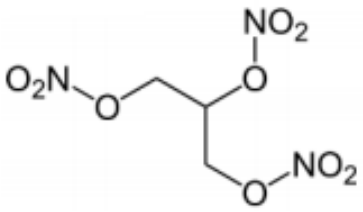


Figure 5 : Représentation de la molécule de nitroglycérine

- Le TNT

De formule $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, le trinitrotoluène (2,4,6-trinitrotoluène) est un explosif qui a été synthétisé pour la première fois en 1863 par Wilbrand par nitration de la molécule de toluène [10]. Dans un premier temps, il a été utilisé en tant que colorant. Son usage comme explosif n'a pu être noté que quelques années plus tard car il était difficile de concevoir un détonateur capable de l'initier. Effectivement, les seuils de sensibilités sont assez élevés pour ce matériau énergétique : 353 N pour la sensibilité à la friction et 15 J concernant le choc [8]. Il a été grandement utilisé durant la première guerre mondiale pour son point de fusion relativement bas (F = 81 °C) qui est très éloigné de sa température d'ébullition (240 °C) [11]. Ces caractéristiques simplifiaient grandement le remplissage des obus.

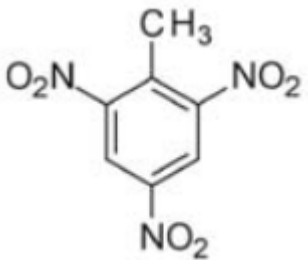


Figure 6 : Représentation de la molécule de TNT

1.2 Poudres propulsives

Ces poudres tiennent leur nom de leur capacité à produire un volume de gaz assez grand pour engendrer la propulsion d'objet à l'état initial statique. Il existe différents types de poudres propulsives que sont les poudres propulsives homogènes et hétérogènes. Il est possible de distinguer leurs utilisations pour armes et pour moteur fusée. Dans le premier cas, les gaz de combustion sont enfermés dans un volume clos (isochore) et c'est alors l'augmentation de la pression dans la chambre qui va induire la propulsion du projectile à travers le canon. Dans le second cas, les gaz de combustion sont évacués par des tuyères ce qui entraine la propulsion de la fusée. L'utilisation de ces matériaux énergétiques en armes possède toutefois quelques limitations quant à leurs compositions. En effet, les particules de métaux qui peuvent être utilisées notamment dans la propulsion spatiale sont à proscrire pour une utilisation en arme, à cause des dépôts qu'ils induisent dans le tube de l'arme au cours des tirs [12].

1.2.1 Poudres propulsives homogènes

Comme leur nom l'indique, ces poudres ne sont composées que d'une phase solide. Les poudres sans fumée font partie de cette première catégorie. La nitrocellulose est leur principal constituant. Elles possèdent également différents additifs, comme par exemple, la diphénylamine jouant le rôle de stabilisant. Lorsque la nitrocellulose est le composé énergétique principal, ces poudres sont appelées «poudres simple base ». Il est possible d'ajouter des composés comme la nitroglycérine (NG) ou la nitroguanidine (NGU) à ces poudres. Elles portent alors le nom de double ou triple base selon leur constitution [12].

1.2.2 Poudres propulsives hétérogènes ou composites

La seconde catégorie de poudres propulsives peut être nommée « composite » ou « hétérogène ». Ces poudres sont composées de différentes phases solides, comme le nom hétérogène le suggère. Généralement, les deux phases présentes sont appelées « charge » et « liant ». Un plastifiant peut éventuellement y être ajouté [11], [12].

Cette première phase se présente sous la forme de solide pulvérulent. Les performances et le mode de combustion des poudres peuvent être dépendants de facteurs comme le taux de charge ou la granulométrie. Le taux de charge peut être adapté de manière à réguler la balance en oxygène totale de la poudre propulsive, ce qui a pour conséquence de modifier le mode de combustion de ce matériau [13], [14].

La seconde phase, le liant, est ajouté pour les contraintes mécaniques durant un essai. C'est pourquoi l'utilisation de polymères est souvent recommandable. Un liant peut soutenir le caractère énergétique d'une composition au travers de son enthalpie de formation. Plus cette enthalpie est faible plus l'aspect énergétique est renforcé. Cette grandeur peut également être reliée à la balance en oxygène propre au liant. Une valeur élevée contribuera à une combustion complète mais réduira son enthalpie de formation et donc son apport énergétique. Cette explication peut être observée dans le Tableau 1 détaillant les enthalpies de formation et densités de certaines molécules énergétiques [3], [15], [16].

Dans une poudre propulsive, le plastifiant a pour rôle de maintenir une bonne élasticité de la composition. Il peut se présenter sous la forme d'huile, mais cette substance présente l'inconvénient de se déplacer vers les extrémités du grain par capillarité et donc modifier les performances de la poudre. Les plastifiants peuvent être inertes ou énergétiques et ainsi accélérer ou ralentir la combustion [17].

Tableau 1 : Comparaisons des enthalpies de formations de différents matériaux énergétiques

Composé	Densité	Enthalpie de formation ($kJ.mol^{-1}$) [3], [15], [16]
RDX	1,800	- 70,29
HMX	1,910	-74,9
Nitroguanidine	1,715	92,05
Nitroglycérine	1,593	370,70
Nitrocellulose	1,370	652,66

Les poudres composites ont évolué avec le temps pour améliorer leurs performances, voir Tableau 2. La première génération était basée sur une charge de RDX avec un polymère comme liant, PBHT (PolyButadiène HydroxyTéléchélique), et un plastifiant inerte. Il a été montré expérimentalement que cette première génération présentait des problèmes d'initiation. De ce fait, la deuxième génération comportait du CAB (Cellulose Acetate Butyrate). Cette formulation a présenté des insuffisances au niveau des tenues mécaniques. Les nouvelles compositions, notamment grâce au liant TPE (ThermoPlastic Elastomer), ont rendu possible l'augmentation des performances balistiques.

Tableau 2 : Compositions des poudres propulsives hétérogènes

	Charge	Liant	Plastifiant
1ère génération	Nitramine	Polymère (inerte)	Inerte
2ème génération	Nitramine	CAB	Energétique
3ème génération	Nitramine	TPE (inerte)	Energétique
4ème génération	Nitramine	TPE (énergétique)	Energétique

1.3 Sécurité pyrotechnique

Globalement, aujourd'hui, la sécurité est un enjeu dans tous les domaines professionnels. Cette notion est toute particulière pour la pyrotechnie au vu des effets destructeurs que peuvent avoir ces matériaux. Manipulés de la mauvaise manière, ces composés peuvent être initiés involontairement et entrainer, dans le pire des cas, une réaction en chaine avec les matériaux environnant, pouvant aller jusqu'à la destruction d'un bâtiment. Les événements pyrotechniques (déclenchement non contrôlé ou souhaité) sont susceptibles de se déclencher lors de :

- La fabrication de composés pyrotechniques
- Le transport de composés pyrotechniques

- Le stockage de composés pyrotechniques
- L'utilisation de composés pyrotechniques
- La destruction de composés pyrotechniques

Afin de contrôler et de réduire les risques encourus lors de la fabrication, manutention ou destruction de ces produits l'inspection de l'armement pour les poudres et explosifs (IPE) a été créée en 1972. L'IPE est une autorité indépendante qui a pour but de concourir à la maitrise des risques pyrotechniques. Cette entité a, entre autres, aidé à rédiger la réglementation du transport de marchandises dangereuses (TMD). L'IPE possède beaucoup de rôles, comme par exemple le contrôle des établissements pyrotechniques afin de s'assurer du respect des règles de sécurité. De manière générale, l'IPE travaille en étroite relation avec tout ce qui touche de près ou de loin à la sécurité pyrotechnique.

Dans un objectif d'amélioration continue, chaque établissement pyrotechnique se doit de signaler à l'IPE tout événement pyrotechnique. Par la suite, ces déclenchements non souhaités sont analysés pour comprendre les raisons qui ont abouti à l'incident. L'intégralité des événements pyrotechniques français est publiée bi-annuellement dans la lettre de l'IPE ainsi qu'une liste non exhaustive des événements à l'échelle mondiale. Il est donc possible de consulter la date, la description et le bilan pour chaque événement pyrotechnique français.

Au niveau national, s'il y a un exemple à citer, c'est bien évidemment celui de l'explosion dans l'usine AZF en septembre 2001. L'usine est implantée dans une zone industrielle au sud de la ville de Toulouse à 3 km du centre-ville. A 10 h 17 le 21 septembre 2001, une très violente explosion survient dans un hangar de l'entreprise. Cette explosion est ressentie à plusieurs kilomètres autour de l'entreprise et a été évaluée, sur le plan sismique, à une magnitude de 3,4 sur l'échelle de Richter. Un nuage de poussières et de fumées dites « rousses » (dues à la présence d'acide nitrique) s'est propagé en direction du nord-est. Cette explosion a tué 21 personnes sur le site même d'AZF et 10 personnes qui se situaient à proximité de la zone. 8042 individus font l'objet d'expertises médicales suite à l'incident. L'explosion a entrainé la destruction de réservoirs de nitrate d'ammonium, ce qui a engendré des conséquences environnementales. Des augmentations de concentrations dans l'eau brute ont été relevées pour le composés suivants : NH_4, NO_3 et COT (carbone organique total). Les rejets gazeux sont essentiellement composés de NH_3, NO_2, N_2O et de poussières. Une grande partie des 70 ha (70 000 m²) est dévastée et des débris de toutes sortes sont éparpillés autour du site [18].

La Figure 7 montre l'état de l'usine après l'épisode du 21 septembre 2001 [19]. Pour expliquer cet incident plusieurs causes ont été étudiées :

- Cause externe non intentionnelle

- Cause externe intentionnelle
- Incident de procédé
- Réaction chimique accidentelle

Figure 7 : Photographie de l'accident AZF - Bordas / Sipa [19]

Le 16 mai 2006, le rapport final des enquêteurs a accrédité la thèse de l'accident chimique, accusant un mélange malencontreux d'une dizaine de kilogrammes de dichloroisocyanurate de sodium DCCNa (qui est une source stable de chlore libre) et environ 500 kg de nitrate d'ammonium. L'étude de l'accidentologie a montré que le cas de la réaction chimique accidentelle a été négligé par l'exploitant en raison de l'improbabilité de l'explosion d'ammonitrate conforme à la norme.

Ainsi, cet incident a montré qu'il faut prévoir des plans de secours, même pour des scénarios à probabilité très faible. La méthode d'évaluation des risques s'est montrée insuffisante. Un des facteurs importants est également l'urbanisation autour du site qui a augmenté entre 1930 et 2001. A l'époque, le dispositif légal ne permettait pas de gérer cette urbanisation aux environs des sites industriels. Le 30 juillet 2003, un texte de loi a été publié pour règlementer les habitations se situant à proximité de sites potentiellement dangereux en cas d'accident [19].

1.4 Classification des matériaux énergétiques

Il est donc nécessaire d'avoir toutes les informations utiles lors de la manutention d'un produit pour connaitre les spécificités de manipulations requises. Dans le cas de matériaux énergétiques, des tests sont nécessaires afin de connaitre les seuils de tolérance et la réaction engendrée d'un composé, ou d'une composition, à une certaine sollicitation. Ils peuvent alors être classés dans une des divisions suivantes [20] :

- 1.1 : substance, mélange ou objet pouvant présenter un danger d'explosion en masse.

- 1.2 : substance, mélange ou objet pouvant présenter un danger de projection sans danger d'explosion en masse.
- 1.3 : substance, mélange ou objet, pouvant, présenter un danger d'incendie avec un danger mineur d'effets de souffle ou de projection ou des deux, sans danger d'explosion en masse.
- 1.4 : substance, mélange ou objet pouvant présenter un danger d'incendie ou de projection mais pas de danger notable d'explosion.
- 1.5 : substance ou mélange très peu sensible pouvant présenter un danger d'explosion en masse en cas d'incendie.
- 1.6 : objet très peu sensible ne présentant pas de danger d'explosion en masse.

Il reste alors à définir le groupe de compatibilité de la matière pour déterminer son conditionnement de stockage et son conditionnement de transport. Il existe 13 classes de comptabilité qui sont résumées dans le Tableau 3 [20] :

Tableau 3 : Classes de compatibilité de matériaux énergétiques

Classe	Description de la matière
A	Matière explosive primaire
B	Objet contenant une matière explosive primaire et ayant moins de deux dispositifs de sécurité efficaces
C	Matière explosive propulsive ou autre matière explosible déflagrante
D	Matière explosive secondaire détonante ou poudre noire ou objet contenant une matière explosive détonante
E	Objet contenant une matière explosible secondaire détonante, sans moyen d'amorçage
F	Objet contenant une matière explosible secondaire détonante, avec ses moyens propres d'amorçage
G	Matière explosible non détonante ou objet contenant une matière pyrotechnique
H	Objet contenant à la fois une matière explosible et du phosphore blanc
J	Objet contenant à la fois une matière explosible et un liquide ou un gel inflammable
K	Objet contenant à la fois une matière explosible et un agent chimique toxique
L	Matière explosible exigeant l'isolement de chaque type
N	Objet ne contenant que des matières détonantes extrêmement peu sensibles
S	Matière ou objet emballé ou conçu de façon à limiter à l'intérieur du colis tout effet

1.5 Vulnérabilité des munitions

A cause de la gravité des pertes aussi bien matérielles qu'humaines lors d'accidents mettant en œuvre des matériaux énergétiques, la nécessité de concevoir des moyens de réduire ces risques s'est accrue. L'exemple de l'incident survenu en 1969 sur l'USS Enterprise reste peut-être le plus marquant, mais des accidents ont également eu lieu dans des conditions différentes, par exemple, pendant le stockage de munitions. De manière générale, ces incidents surviennent souvent sous l'effet d'un flux thermique appliqué à un matériau énergétique (incendie), ce qui peut déclencher une réaction en chaine dans un entrepôt de stockage.

La France a commencé sa politique de munitions insensibles en 1993 et s'est joint à l'OTAN en 1999 de manière à normaliser les caractéristiques de ce nouveau type de munition [21]. Il est admis que ces nouvelles technologies portent les noms de « LOVA », pour LOw Vulnerability Ammunition, « IM », pour Insensitive Munition ou encore « MURAT », pour MUnition à Risques ATtenués. Un classement est alors établi, il regroupe les réactivités de ces munitions à des excitations thermiques ou physiques selon les critères suivants [12], [21] :

I. *Détonation totale* : lors de cette réaction, des fragments à haute vitesse sont générés, ainsi qu'une importante onde de choc.

II. *Détonation partielle* : seule une fraction du système sollicité détone.

III. *Déflagration* : de gros fragments sont projetés, une onde de souffle est générée par la combustion des matériaux de la munition.

IV. *Eclatement* : projection de fragments par un effet de surpression, avec un faible effet de souffle.

V. *Combustion* : ouverture de l'enveloppe de la munition et combustion du matériau, sans projection violente de fragments.

Les stimuli auxquels une munition peut être soumise peuvent être classés dans deux catégories : thermique ou physique. La première catégorie peut être la résultante d'un incendie ou d'un climat trop chaud qui engendrerait une détérioration du matériau énergétique. La seconde est plus reliée à la possibilité d'un stimulus extérieur, comme un choc de fragment, entrainant un déclenchement non souhaité. De ce fait, les procédures standards de l'attribution de l'appellation MURAT ont été créées et sont détaillées ci-dessous [22].

- *L'incendie* (fast cook-off) : la munition est placée au-dessus d'un bac de kérosène en feu. Les températures atteintes sont de l'ordre de 1140 K (simulation d'une grande source de chaleur comme un carburant liquide qui s'enflamme, dans un environnement proche voire très proche (contact entre la flamme et la munition)).
- *Le chauffage lent* (slow cook-off) : la munition est placée dans un four et est chauffée à 3,3 $K.h^{-1}$ jusqu'à sa réaction (simulation d'un feu dans un environnement éloigné comme un entrepôt ou véhicule, en plaçant l'objet à tester dans un four sous air pouvant maintenir une température uniforme).
- *Les 3 types d'impact* : les munitions subissent un impact de balle de fusil d'assaut (calibre 12,7 mm standard OTAN) ou un impact de fragment à haute vitesse ou encore un tir direct de charge creuse.
- *La réaction par influence* (sympathetic reaction) : la munition subit la réaction d'une munition voisine de même type, placée dans une position reproduisant le conditionnement de stockage.

Selon les résultats de tous ces tests, une munition peut se voir attribuer l'appellation de MURAT ou non. Les tests MURAT sont plus nombreux que ceux OTAN et classent les munitions selon 3 niveaux distincts (1, 2 ou 3 étoiles). Les munitions font l'objet de tests supplémentaires comme un test d'impact au fragment lourd, un test de chute et au risque électrique, comme détaillé dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Attribution d'un label MURAT selon le couple agression/réaction

Standard	Niveau de réaction	Pas de réaction	V	IV	III	II	I
OTAN/MURAT	Incendie	★★★	★★★	★			
	Échauffement lent	★★★	★★★	★	★		
	Impact de balle	★★★	★★★	★★	★★		
	Influence	★★★	★★★	★★★	★★		
	Éclat léger	★★★	★★★	★★	★★	★	★
	Charge creuse	★★★	★★★	★★★	★★★	★★	★★
MURAT	Éclat lourd	★★★	★★★	★★★	★★	★	★
	Électrique	★★★					
	Chute	★★★					

Aujourd'hui, la politique MURAT s'est greffée sur la politique OTAN. Il n'existe plus de classification en nombre d'étoiles. La signature des dangers de la munition est représentée par sa réponse à l'ensemble des stimuli détaillé dans le STANAG 4439.

La muratisation a donc pour objectif de protéger une munition de stimuli qui pourraient provoquer un déclenchement non souhaité de ladite munition. Comme décrit par Gagnaux *et al*.

dans un rapport sur la muratisation de la grenade à éclats MAPAM 60 mm, il existe plusieurs pistes pour désensibiliser une munition [23]:

- Explosif à vulnérabilité réduite
- Nature des matériaux de la structure extérieure
- Système propulsif à vulnérabilité réduite
- Architecture de la munition

Concernant les poudres propulsives pour arme à feu, les compositions simple, double ou triple base sont remplacées par des poudres à base de RDX ou HMX. Ces nitramines offrent des performances similaires tout en étant beaucoup moins sensibles que des poudres à base de nitrocellulose (NC), nitroglycérine (NG) ou encore nitroguanidine (NGU). L'insensibilité de poudres propulsives à base de HMX ou RDX se montre tellement forte que les systèmes d'allumage doivent être redimensionnés. Ces changements entrainent l'utilisation d'explosifs primaires comme système d'allumage et ainsi accroissent à nouveau la sensibilité de la munition.

Cette étude s'inscrit dans le projet de muratisation de poudres propulsives. Les poudres propulsives étudiées sont à bases de RDX et avec différents taux de nitrocellulose.

1.6 Caractérisation des sensibilités de matériaux énergétiques

La caractérisation des explosifs ou matériaux énergétiques solides s'effectue par des dispositifs visant à solliciter un composé de différentes manières et à en évaluer la réponse. Les essais de sensibilité mécanique les plus connus et utilisés aujourd'hui sont l'impact et la friction. Un matériau est considéré comme « sensible » dès lors qu'il possède une sensibilité à l'impact inférieure à 2 J ou une sensibilité à la friction inférieure à 80 N. La procédure de Langlie quant à elle permet de relier une probabilité d'allumage à une énergie. Ainsi, il est possible de déterminer les grandeurs E_{05}, E_{50} ou encore E_{95} correspondant respectivement à l'énergie donnant une probabilité d'allumage de 5, 50 ou 95 %.

1.6.1 Sensibilité à l'impact

Le matériau énergétique est soumis à une compression soudaine due à la chute d'un dispositif de percussion comme le montre la Figure 8 (NF T 70-501). Ce dispositif, ou marteau, possède une masse précise et est lâché d'une hauteur connue, ce qui permet de calculer l'énergie mise en jeu [24]–[28]. Le test est dit positif si l'expérimentateur perçoit une réaction qui peut être caractérisée par de la lumière, du son ou encore de la fumée. Après un essai positif, la hauteur de la masse est diminuée pour diminuer l'énergie de sollicitation. Le seuil de sensibilité est défini

comme la plus grande énergie qui induit 6 tests négatifs consécutifs. En relevant la hauteur associée, il est possible de calculer le seuil de sensibilité à l'impact selon l'équation :

$$Energie\ [J] = Hauteur\ [m] \times Masse\ utilisée\ [kg] \times g\ [m.s^{-2}] \qquad \text{E. I.1}$$

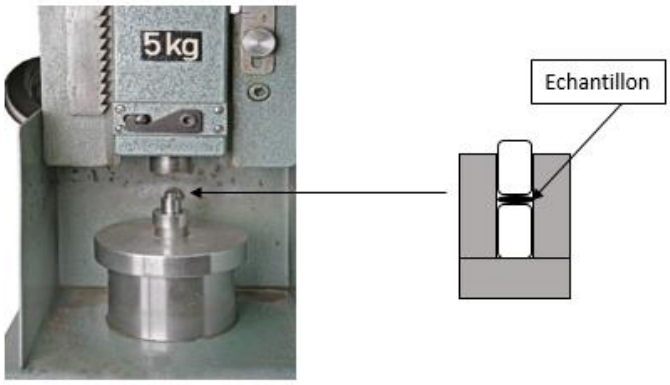


Figure 8 : Montage d'un test de sensibilité à l'impact

1.6.2 Sensibilité à la friction

L'appareillage consiste en une plaque de base en fonte sur laquelle est monté le dispositif qui va appliquer la force de friction. Ce dernier est composé d'un crayon fixe en porcelaine ainsi que d'une plaque mobile également en porcelaine (NF T 70-509). Une masse définie est accrochée sur un bras de charge relié au crayon qui est lui-même placé sur l'échantillon à tester. Un mouvement de va et vient du crayon est effectué sur le matériau [24], [26], [29], [30]. Un test est dit positif si l'expérimentateur perçoit un bruit, une fumée ou encore une émission de lumière. A la suite d'un essai positif, la force de sollicitation est diminuée en déplaçant la masse sur le bras de charge ou en diminuant cette masse. Le seuil de sensibilité est défini comme la plus grande force qui engendre 6 tests négatifs consécutifs. Le Tableau 5 donne les valeurs de sensibilité pour différents matériaux énergétiques [2].

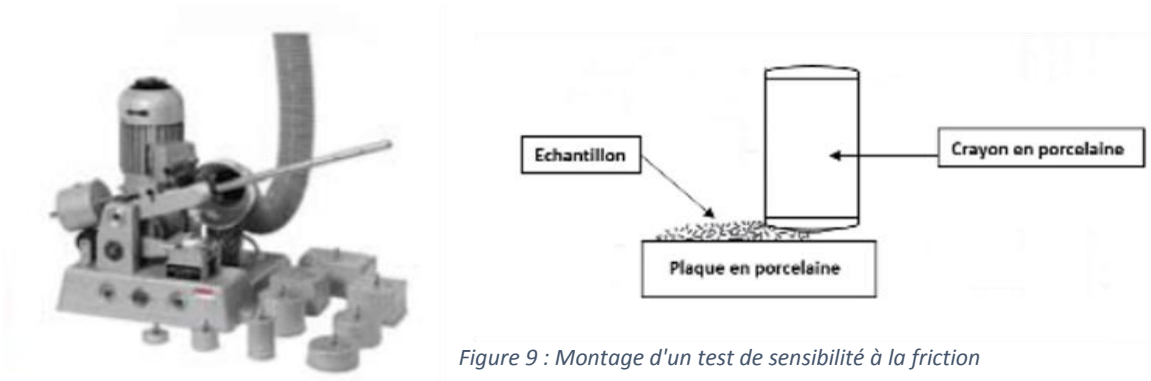


Figure 9 : Montage d'un test de sensibilité à la friction

Tableau 5 : Caractéristiques de sensibilités de différents matériaux énergétiques

	Sensibilité à l'impact (J)	Sensibilité à la friction (N)
PETN	3	190
HMX	7,4	120
RDX	7,5	120
TNT	15	353

1.6.3 Probabilité d'allumage - procédure de Langlie

Les méthodes statistiques les plus connues et utilisées dans le domaine de la pyrotechnie, sont la méthode de Bruceton (Up and down test) [31]–[33] et la méthode de Langlie (one shot) [34], [35]. Celles-ci ont pour but de réduire significativement le nombre d'essais nécessaires à l'obtention d'une valeur seuil. Cela a pour avantage de diminuer les coûts et de gagner du temps. Dans cette étude, la valeur de probabilité à 50 % d'allumage est recherchée (E_{50}). La méthode de Bruceton ne convient pas ici en raison de sa forte dépendance au pas d'énergie entre deux expériences et de son nombre d'essais encore trop important.

La méthode statistique choisie est celle de Langlie [36], [37]. Elle est régulièrement utilisée pour les tests d'allumage sur des poudres propulsives et peut être adaptée à des gaz ou encore des suspensions de particules. Le principe de la dichotomie est utilisé pour ce test. L'hypothèse est faite que la répartition statistique d'allumage des échantillons suit une loi normale. Ainsi, en seulement vingt-six tirs, il est possible d'évaluer la quantité d'énergie entrainant une probabilité d'allumage de 50 % pour un échantillon donné.

Le système d'amorçage utilisé, dans cette étude, est une exposition à un faisceau laser. L'énergie déposée par le laser est proportionnelle au temps de pulse à puissance constante. La variable pour ce test est ainsi le temps de pulse. De cette manière, le temps de pulse impliquant une probabilité de 50 % d'allumage est évalué. L'énergie est calculée en multipliant le temps de pulse par la puissance utilisée du laser. Un test positif est défini par l'inflammation d'un échantillon, qui est traduite par une montée en pression au sein de l'enceinte ainsi qu'un signal lumineux qui peut être mesuré par une photodiode.

- Déroulement d'une procédure de Langlie

En amont des essais, il est nécessaire de définir l'intervalle de travail pour les expériences à mener, noté [A,B] :

A : temps de pulse conduisant à une probabilité d'allumage de 0 % (généralement 0 ms).

B : temps de pulse conduisant à une probabilité d'allumage de 100 %.

Après avoir défini l'intervalle de travail, la première valeur de temps de pulse à tester peut être calculée suivant l'équation suivante :

$$X_1 = \frac{\mathrm{A} + \mathrm{B}}{2} \qquad \text{E. I.2}$$

La seconde valeur à tester dépend du résultat du premier test, $Y_1 = 1$ si le premier tir conduit à l'allumage sinon $Y_1 = 0$:

$$X_2 = \frac{X_1 + \mathrm{A}Y_1 + \mathrm{B}(1 - Y_1)}{2} \qquad \text{E. I.3}$$

Pour la détermination de la valeur de temps de pulse i + 1 à tester, deux cas sont possibles :

- S'il existe un rang dit « h » pour lequel il existe autant de tirs positifs que négatifs, la valeur de temps de pulse devient la nouvelle borne supérieure ou inférieure (selon si l'essai a été positif ou négatif), le temps de pulse i +1 est défini comme :

$$X_{i+1} = \frac{X_1 + X_h}{2} \qquad \text{E. I.4}$$

- Sinon :

$$X_{i+1} = \frac{X_i + \mathrm{A}Y_i + \mathrm{B}(1 - Y_i)}{2} \qquad \text{E. I.5}$$

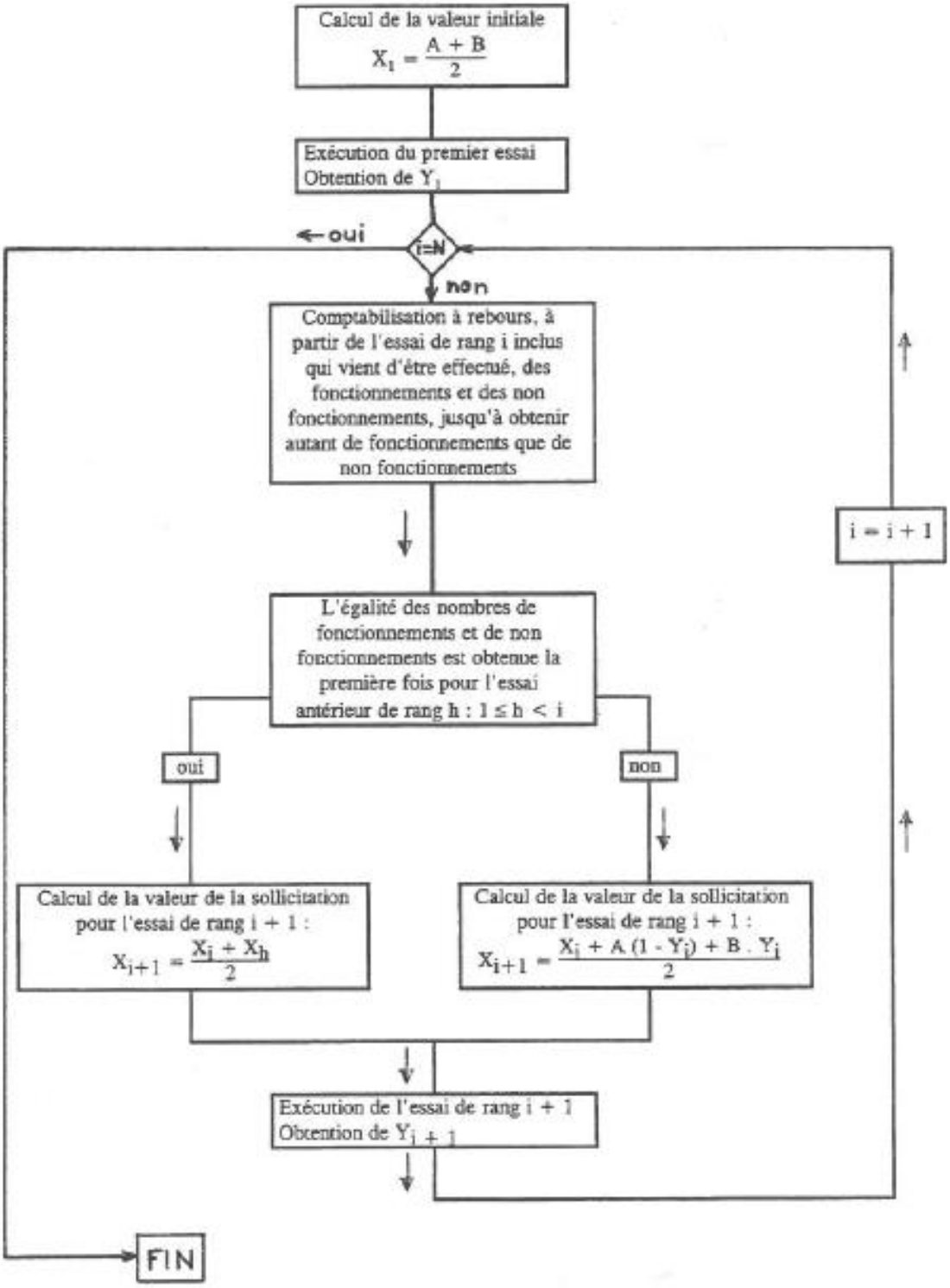


Figure 10 : Schématisation de la procédure de Langlie [36], [37]

- Exploitation des résultats

Après la série de mesures, des valeurs nommées « estimateurs initiaux » sont déterminées :

X_m : plus petite valeur amenant à l'allumage

X_M : plus grande valeur n'entrainant pas l'allumage

Avec ces deux paramètres, il est possible de calculer μ_0 et σ_0 qui représentent le seuil de probabilité d'allumage à 50 % et son écart type associé :

$$\mu_0 = \frac{X_m + X_M}{2} \qquad \text{E. I.6}$$

$$\mu_0 = \frac{N_t(X_m - X_M)}{8(n+2)} \qquad \text{E. I.7}$$

Ici « N_t » est défini comme le nombre de tirs effectués pour le test et « n » le nombre de valeurs dans l'intervalle $]X_m, X_M[$.

Ensuite les valeurs finales de μ_0 et σ_0, appelées μ_e et σ_e, sont déterminées pour optimiser la fonction de vraisemblance (la probabilité), c'est-à-dire maximiser les probabilités d'obtenir les couples (X_1,Y_1), (X_2,Y_2), (X_i,Y_i) en tenant compte d'une répartition des résultats selon une loi normale.

Dans la pratique, tous ces calculs sont effectués par un fichier Excel programmé en Visual Basic for Applications (VBA) qui a déjà été utilisé au sein du laboratoire PRSIME.

Il est intéressant de remarquer qu'il est également possible de calculer les probabilités d'allumage à 5 et 95 % grâce à μ et σ :

$$\mathrm{tp}_{95} = \mu + k\sigma \qquad \text{E. I.8}$$

$$\mathrm{tp}_{05} = \mu - k\sigma \qquad \text{E. I.9}$$

Le coefficient k dépend du niveau de confiance qui est déterminé avec la table de loi normale. Pour des probabilités de 5 % et 95 %, k prendra 1.64 comme valeur.

Cette méthode n'est pas utilisable uniquement sur les solides [38], [39]. En effet, elle peut être adaptée pour des mélanges gazeux. Les valeurs recherchées sont alors plutôt des limites inférieures ou supérieures d'inflammabilité (LII ou LSI) pour des mélanges gazeux ou des énergies minimales d'inflammation pour des poussières (EMI).

Cette méthode a récemment été utilisée par Gillard *et al.* et Courty *et al.* pour calculer la E_{50} de poudres propulsives à base, respectivement, de RDX et de nitrocellulose [40], [41]. Chacun d'eux a étudié l'influence de l'atmosphère sur leurs poudres propulsives pour une pression initiale de 50 bar (argon, azote).

Ils ont montré que la valeur de E_{50} diminue lorsque la puissance du laser augmente. Courty *et al.* ont supposé que l'évolution de E_{50} selon P suivait une loi puissance.

$$P^n E_{50} = constante \qquad \text{E. I.10}$$

2. Nitrocellulose

Les différentes généralités sur les matériaux énergétiques ayant été introduites, cette deuxième section détaille les principales données disponibles sur la nitrocellulose. La structuration de cette macromolécule ainsi que ses propriétés physico-chimiques sont tout d'abord présentées. Son utilisation dans les poudres propulsives est ensuite exposée, suivi par la présentation des produits de pyrolyse et de décomposition relatifs à cet édifice moléculaire.

La nitrocellulose est connue sous beaucoup de noms différents : nitrate de cellulose, coton-poudre ou encore pyroxyle. Ce composé se présente sous forme d'une matière blanche à la texture fibreuse, comparable au coton. Comme son nom le laisse penser, elle s'obtient par nitration de fibres de cellulose. Molécule de la famille des polysachharides, la cellulose est composée de milliers d'unités D-glucopyranose. C'est un polymère naturel, présent notamment dans la paroi des cellules végétales, qui peut réagir avec HNO_3 [11].

$$R - OH + HONO_2 \leftrightarrow R - O - NO_2 + H_2O$$

2.1 Structure chimique

Il est facilement concevable que la structure moléculaire de la nitrocellulose se rapproche de celle de la cellulose. Les deux macromolécules ont des structures linéaires dues aux liaisons glucosidiques entre les carbones C1 et C4. La spécificité de la nitrocellulose apparait sur les carbones C2, C3 et C6. Les groupements initiaux hydroxyles (-OH) sont remplacés par des groupes nitro ($-NO_2$). Les structures des deux composés sont présentées en Figure 11. La nitrocellulose peut s'écrire par la formule $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$, où x désigne le nombre de groupes hydroxyle remplacés par un $-NO_2$.

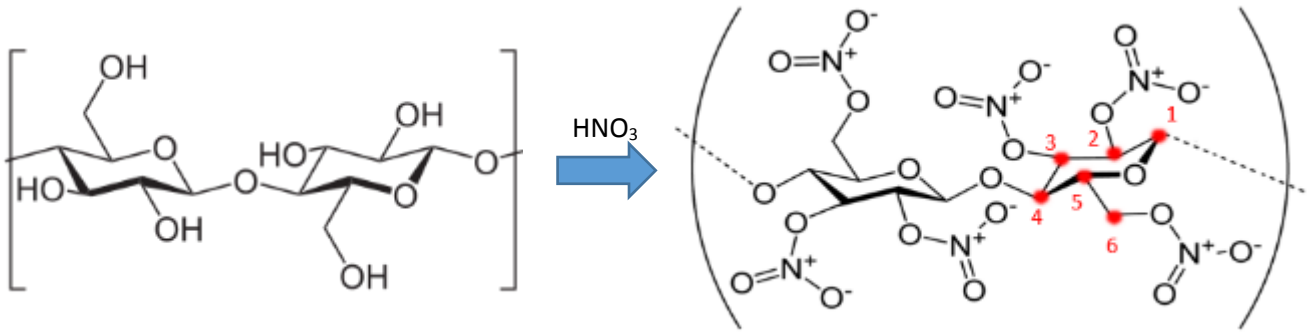


Figure 11 : Conversion de la cellulose en nitrocellulose

2.2 Propriétés physico-chimiques

Les trois carbones d'intérêts ne possèdent pas la même réactivité, il est donc possible d'obtenir différents taux de nitration. La substitution d'un groupe hydroxyle par un groupe nitro est plus favorable sur C6 comme il est le seul à posséder une fonction alcool primaire. Les carbones C2 et C3 possèdent une réactivité semblable du fait de leur position.

Le taux maximum de nitration théorique est de 14,14 %, correspondant à la substitution de tous les groupements –OH. Expérimentalement, cette valeur ne dépasse pas 13,5 % car, au-dessus de cette valeur, la synthèse produit des composés très instables et devient très coûteuse. Le degré de substitution influe sur la solubilité et la viscosité de la nitrocellulose. Par exemple la nitrocellulose faiblement nitrée est soluble dans les alcools contrairement à la nitrocellulose hautement nitrée. Les deux sont cependant solubles dans les esters de glycol, les cétones ou les esters.

Tableau 6 : Propriétés générales de la nitrocellulose

Propriétés générales	
Apparence	Fibreuse – blanche
Indice de réfraction	1,51
Effet de la lumière sur la décoloration	Modéré
Effet du vieillissement	Léger
Température critique (°C)*	12,8

**Température maximale à laquelle un composé peut apparaitre en phase liquide (peu importe la pression)*

Tableau 7 : Propriétés de solubilité de la nitrocellulose

Solubilité et compatibilité chimique	
Solvants de dissolution	Esters, cétones, mélange ester-cétone
Résines compatibles	Quasiment toutes
Dérivés de cellulose compatible	Ethylcellulose, acétate de cellulose

Tableau 8 : Propriétés de stabilité à diverses substances de la nitrocellulose

Stabilités à diverses substances	
Eau froide	Excellente
Eau chaude	Excellente
Acides faibles	Moyenne
Acides forts	Faible
Bases fortes	Faible
Huiles	Bonne

2.3 Application dans les formulations de poudres propulsives

L'utilisation de la nitrocellulose est dictée par son taux de nitration. Les produits qui ont un taux de nitration inférieur à 12,5 % sont utilisés dans le civil pour la fabrication de films photographiques, de peintures, d'encres ou de vernis. Les nitrocelluloses présentant un taux de nitration supérieur à 12,5 % sont utilisées à des fins militaires pour des compositions de poudres propulsives. A l'aide des propriétés mécaniques de la nitrocellulose, différentes géométries de grains peuvent être envisagées [42]:

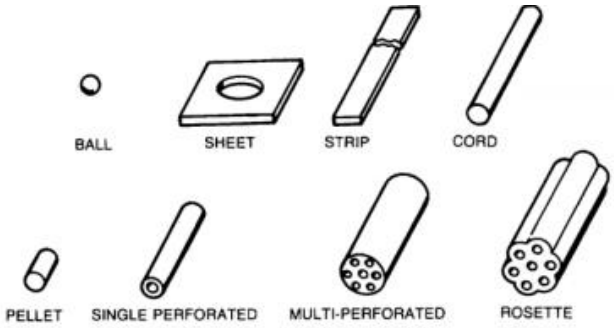


Figure 12 : Différentes géométries de poudres propulsives

La taille des grains est grandement dépendante de l'arme considérée. La forme est également importante puisqu'elle a une influence sur la surface de combustion et donc le volume de gaz libéré. Un troisième paramètre qui est la composition vient s'ajouter aux précédents. En fonction de la formulation, ces poudres peuvent être classées en trois catégories [2], [43]:

- La poudre simple base est utilisée dans les armes à feu (du pistolet jusqu'à l'artillerie). Elle est composée quasiment exclusivement de nitrocellulose (≈ 90 %) avec un taux de nitration entre 12,5 et 13,2 %.

- La poudre double base, contient de la nitrocellulose et un second matériau énergétique (la nitroglycérine). L'ajout de ce second constituant permet d'augmenter la surpression

occasionnée. Mais la température à l'intérieur du canon augmente également, ce qui peut engendrer une usure bien plus rapide de l'arme.

- La poudre triple base est constituée de nitrocellulose, nitroglycérine et de nitroguanidine. Ce type de poudre est employé pour les armes à gros calibre. Ce dernier matériau énergétique diminue la température de flamme et augmente le volume des gaz générés. Ainsi, le canon est préservé d'une exposition à de trop hautes températures.

Toutefois, les matériaux énergétiques ne sont pas les seuls constituants des poudres propulsives. De nombreux additifs peuvent être ajoutés pour en améliorer les performances.

Tableau 9 : Principaux additifs dans les poudres à base de nitrocellulose

Fonction	Additif	Rôle
Agent stabilisant	Ethylcentralite, méthylcentralite, craie, diphénylamine	Augmenter la durée de vie de la poudre
Plastifiant	Dibutylphtalate, éthylcentralite, méthylcentralite	Gélifier la nitrocellulose
Agent refroidissant	Dibutylphtalate, éthylcentralite, méthylcentralite, dinitrotoluène	Réduire la température de flamme
Lubrifiant de surface	Graphite	Améliorer les performances d'écoulement
Inhibiteur de flamme	Sulfate de potassium, nitrate de potassium, fluorure d'aluminium	Réduire la lueur de bouche
Agent anti-usure	Dioxyde de titane, talc	Réduire l'usure du canon

2.4 Produits de pyrolyse

Les produits de pyrolyse de la nitrocellulose ont été étudiés et rapportés par Huwei *et al.* en 1988 [44]. De façon à pouvoir comparer les résultats, deux méthodes ont été utilisées pour l'analyse de ces gaz. Le premier dispositif est un flash pyrolyseur couplé à une chromatographie en phase gazeuse et à un spectromètre de masse (Py-GC-MS). Dans l'étude de Huwei *et al.*, la

température d'exposition est fixée à 750 °C durant 2 s, la colonne utilisée est faite de silice fondue apolaire (SE-54) avec de l'hélium comme gaz vecteur.

Le second appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier (FTIR). L'analyse des gaz a été faite sous 1 bar d'azote avec une rampe de température de 2 °C.min^{-1} de 25 à 205 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Espèces chimiques détectées par Py-GC-MS et FTIR [44]

Composés	Py-GC-MS	FTIR
CO	Identifié	Non identifié
CO_2	Non identifié	Identifié
NO	Identifié	Identifié
N_2O	Identifié	Identifié
NO_2	Non identifié	Identifié
CH_4	Non identifié	Identifié
HCHO	Identifié	Identifié
HCN	Identifié	Identifié
H_2O	Identifié	Non identifié
$H_2C_2O_2$	Non identifié	Identifié
CH_3CHO	Identifié	Non identifié
CH_3CH_2CHO	Identifié	Non identifié
CH_3COCH_3	Identifié	Identifié
CH_2CHCHO	Identifié	Non identifié

Les espèces chimiques détectées en FTIR par Huwei *et al.* [44] sont en concordance avec celles de Ettre *et al.* [45] notamment, ce qui tend à confirmer ces résultats. La discussion s'installe entre les espèces présentes pour un procédé mais absente pour un autre, par exemple dans le cas de NO_2. Le dioxyde d'azote est noté comme un produit majeur dans le cas de l'analyse FTIR, alors qu'en Py-GC-MS, il n'apparait pas.

L'explication tient dans le fait qu'à haute température, le dioxyde d'azote est transformé en monoxyde d'azote. Ainsi, les espèces chimiques générées par la pyrolyse sont grandement dépendantes de la rampe de température.

2.5 Décomposition de la nitrocellulose

Peu de travaux ont été rapportés sur les mécanismes de décomposition de la nitrocellulose. Il est toutefois possible de noter la contribution de Makashir *et al.* et Isler *et al.* dans ce domaine [46], [47]. A elles deux, ces études recouvrent un bon nombre de techniques de caractérisation (isothermes ou non) sur la nitrocellulose comme la Calorimétrie à Balayage

Différentielle (DSC), l'Analyse Thermogravimétrique (ATG), analyse des gaz par spectrométrie infrarouge (FTIR) ou encore la microscopie.

La Calorimétrie à Balayage Différentielle a montré un pic exothermique qui correspond à la décomposition de la nitrocellulose entre 181 et 248 °C. Ce pic une fois intégré correspond à un dégagement de chaleur ΔH de 2591 $J.g^{-1}$. Lorsque la libération de chaleur est maximale, la température est de 206 °C [6].

La spectrométrie infrarouge a permis de mettre en lumière les premières étapes de décomposition de la nitrocellulose. La pastille de bromure de potassium (KBr) contenant la nitrocellulose est exposée à une température donnée (ici 151 °C) pour contrôler les cinétiques de décomposition et ainsi pouvoir les suivre. Makashir *et al.* ont ainsi mis en évidence qu'après 20 min à 151 °C, les bandes d'absorption relatives aux liaisons $O\text{-}NO_2$ (680, 750, 840, 1285 et 1655 cm^{-1}) diminuent en intensité (Figure 13). Cette observation permet ainsi de conclure que ces liaisons sont les plus faibles et que la première étape de décomposition de la nitrocellulose se traduit par une scission des liaisons $O\text{-}NO_2$ [46].

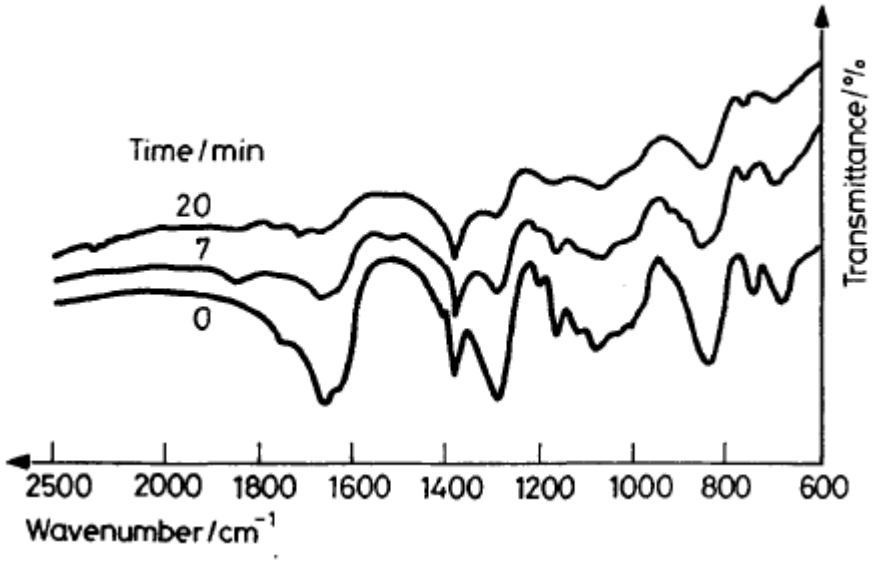


Figure 13 : Spectre IR de la nitrocellulose à 151 °C en fonction du temps [46]

3. Hexogène

De la même manière que la section précédente, ce troisième point fait état des données pour l'hexogène qui est le second matériau énergétique d'intérêt dans cette étude. La structure ainsi que les produits de pyrolyse et de décomposition de cette molécule sont présentés. Les différents modèles numériques publiés depuis les années 1990 sont détaillés.

Connu sous plusieurs noms (Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine , cyclonite , hexogène ou encore cyclotriméthylènetrinitramine), le RDX signifiant « Research Department formula X » a comme formule brute $C_3H_6N_6O_6$, et fait partie de la famille des nitramines. Il a été synthétisé pour la première fois en 1899 par Henning et a été utilisé pour ses propriétés médicinales. Ce n'est qu'en 1920 qu'il a été reconnu comme un matériau énergétique. A température et pression ambiantes, le RDX est un solide pulvérulent blanc et existe sous deux formes cristallines : α (stable) et β (instable). Il est généralement utilisé avec de la cire ou d'autres matériaux énergétiques en mélange. Sa balance en oxygène est de – 21,6 % [6], ce qui signifie que la molécule ne possède pas assez d'atomes d'oxygène pour que le carbone s'oxyde uniquement en CO_2.

3.1 Structure chimique

Le RDX est un explosif nitré qui est issu de la réaction entre l'acide nitrique et l'hexamine. Cette réaction donne quelques sous-produits comme du dinitrométhane, du nitrate d'ammonium et de l'eau. La réaction complète et équilibrée s'écrit alors :

$$10HNO_3 + (CH_2)_6N_4 \rightarrow (CH_2\text{-}N\text{-}NO_2)_3 + 3CH_2(ONO_2)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

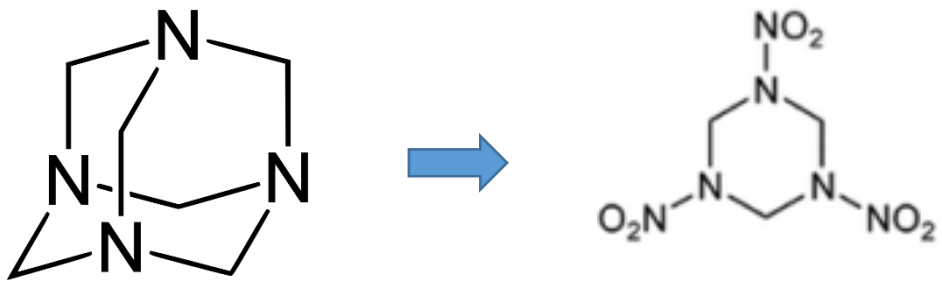


Figure 14 : Conversion de l'hexamine en héxogène.

Il est important de remarquer l'ajout des groupes nitro ($-NO_2$), qui vont augmenter la réactivité du composé. La libération de ces groupes entraine également un important dégagement de chaleur et de gaz.

3.2 Produits de décomposition

Le RDX est un explosif secondaire qui se décompose autour de 215 °C. Son point de fusion assez bas (F = 205 °C) amène souvent ce composé à passer sous forme liquide avant de se décomposer. Du fait de sa balance en oxygène négative (- 21,6 % [6]), il ne contient pas assez d'oxygène pour pouvoir s'oxyder en totalité lors de l'explosion, et a donc besoin de l'oxygène de l'atmosphère pour achever une combustion totale. Il possède une vitesse de détonation de 8750 $m.s^{-1}$ pour une masse volumique de 1,76 $g.cm^{-3}$. Pour initier une détonation, un détonateur est nécessaire car, à température ambiante, le RDX est très stable. Sa réaction de décomposition peut s'écrire sous la forme de :

$$C_3H_6N_6O_6 \rightarrow 3CO + 3H_2O + 3N_2$$

3.3 Produits de pyrolyse

Les produits de pyrolyse du RDX ont été étudiés et rapportés par Huwei *et al.* [48]. Deux nitramines ont été étudiées, le HMX et le RDX. Après une étape de purification, menée par recristallisation dans l'acétone, Huwei *et al.* ont analysé les gaz de pyrolyse des deux produits par un chauffage très rapide à 750 °C durant 20 s. Le Tableau 11 présente les espèces chimiques relevées :

Tableau 11 : Produits de pyrolyse du RDX et HMX

Composés	RDX	HMX
CO	Identifié	Identifié
CO_2	Identifié	Identifié
NO	Identifié	Identifié
N_2O	Identifié	Identifié
HCN	Identifié	Identifié
ONOH	Identifié	Identifié
$CH_2NCH_2NCH_2$	Identifié	Identifié

Il n'est pas étonnant de retrouver les mêmes espèces chimiques pour les gaz de pyrolyse du HMX et RDX comme ces composés sont relativement similaires. Ces espèces chimiques de gaz de pyrolyse sont les mêmes que celles des gaz de décomposition rapportés par Kumbhakarna [49]. Cela montre que les réactions qui régissent la décomposition et la pyrolyse de ces deux matériaux énergétiques sont identiques.

3.4 Mécanisme de décomposition

Le mécanisme de décomposition est lié à la composition chimique du matériau. Les composés énergétiques qui ont C, H, N, et O pour atomes ont en commun le groupe nitro NO_2. La décomposition de ce groupe crée alors un radical NO_2 très réactif qui joue un rôle très important dans le début de la décomposition [50]. La grande majorité des mécanismes établis aujourd'hui sont issus de l'analyse des molécules qui sont produites durant la décomposition de ces composés.

Il existe pour chaque molécule une liaison qui, une fois rompue, va engendrer par réaction en chaine la décomposition du composé. Ce paramètre est appelé énergie d'activation (Ea). Il est cependant compliqué d'identifier précisément la nature de cette liaison. Il peut également exister plusieurs facteurs qui induisent la décomposition d'une molécule, ce qui engendre une cinétique de décomposition complexe. Les réactions élémentaires relatives à la décomposition d'une molécule peuvent se décrire d'un point de vue cinétique par la loi d'Arrhenius :

$$\mathrm{k} = A\, e^{\frac{-Ea}{RT}} \qquad \text{E. I.11}$$

k : constante de vitesse

A : facteur pré-exponentiel

Ea : énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits (8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$)

T : température (K)

Si le RDX est la molécule considérée, la liaison $N\text{-}NO_2$ pourrait être la liaison qui, une fois rompue, entraine la décomposition. Une étude menée en 1993 par Brill *et al.* [51] a montré que, la première étape de dégradation du RDX est la production des gaz NO_2 et N_2O.

Ces deux molécules n'ont pas du tout la même réactivité, N_2O est une molécule plus stable que NO_2, ce qui rend cette dernière plus réactive.

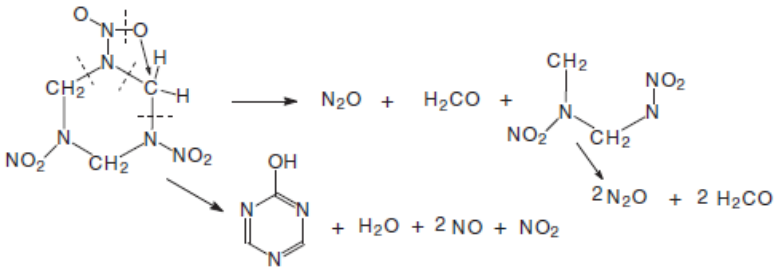


Figure 15 : Mécanisme supposé de début de décomposition selon Brill et al. [51]

3.5 Modélisation cinétique de la pyrolyse et de la combustion

Le but des modèles numériques est de pouvoir représenter un processus réel. Dans le cas des matériaux énergétiques, l'objectif est d'avoir un schéma réactionnel fiable avec lequel il est possible d'anticiper les propriétés d'une composition. Les mécanismes réactionnels sont généralement caractérisés par leurs nombres d'espèces et de réactions mises en jeu. Concernant la modélisation du RDX, les premiers travaux numériques à noter ont été publiés par Melius en 1990. Son mécanisme de décomposition comprend 38 espèces et 158 réactions (phase gaz) [52]. Yetter *et al.* ont par la suite publié leur mécanisme traitant de 45 espèces pour 231 réactions (phase gaz) [53].

Plus récemment, en 2001, Chakraborty *et al.* [54] ont proposé un mécanisme de décomposition (89 espèces pour 462 réactions en phase gazeuse) qui met en concurrence 4 premières réactions de décomposition :

- Scission de la liaison N-NO_2
- Elimination de HONO
- Migration d'un atome d'oxygène d'un groupe NO_2 vers l'atome de carbone voisin
- Scission de 3 liaisons C-N pour donner 3 CH_2NNO_2

Le dernier mécanisme en date à noter est celui publié dans la thèse de Kumbhakarna en 2014. La transition de l'état condensé à l'état gazeux y est modélisée pour un mélange binaire entre le RDX et le TAGzT (bistriaminoguanidinium azotetrazolate) [55]. Le Tableau 12 regroupe tous les mécanismes existant sur le RDX et/ou le HMX et leurs caractéristiques.

Tableau 12 : Résumé des mécanismes de décomposition du RDX

Auteur(s) [Reference]	Caractéristiques du mécanisme	Année de publication
Melius [52]	38 espèces 158 réactions en phase gazeuse	1990
R. A. Yetter, F. L. Dryer, M. T. Allen, J. L. Gatto, [53]	45 espèces 231 réactions en phase gazeuse	1995
K. Prasad, R. A. Yetter, M.D. Smooke, [56]	48 espèces 228 réactions en phase gazeuse	1997
Y. C. Liau, E. S. Kim, V. Yang, [57]	49 espèces 250 réactions en phase gazeuse	2001
N. E. Ermolin, V. E. Zarko, [58], [59]	43 espèces 263 réactions en phase gazeuse	2001
D. Chakraborty, R. P. Muller, S. Dasgupta, W. A. Goddard, [54]	89 espèces 462 réactions en phase gazeuse	2001
E. S. Kim, V. Yang, [60]	HMX : 74 espèces 532 réactions en phase gazeuse	2002
V. I. Babushok, F. C. DeLucia Jr., P. J. Dagdigian, J. L. Gottfried, C. A. Munson, M. J. Nusca, A. W. Miziolek, [61]	137 espèces 577 réactions en phase gazeuse Air/Argon	2007
Caltech, [54], [62]	92 espèces 461 réactions en phase gazeuse	2008
W. Anderson, C. B. Conner, [63]	49 espèces, 250 réactions en phase gazeuse	2009
Kumbhakarna, [49], [55]	RDX + TAGzT (phase condensée) : 76 espèces 468 réactions RDX + TAGzT : 93 espèces 504 réactions en phase gazeuse et bulles	2014

4. Balistique intérieure

Le domaine étendu de la balistique recouvre beaucoup d'interactions. Les phénomènes physiques et chimiques de l'allumage des poudres propulsives, la mécanique des fluides régissant la trajectoire d'un projectile, ou l'interaction projectile-cible sont autant de paramètres à prendre en compte dans un cycle balistique. Au vu de la complexité de chaque tâche, la balistique est divisée en 4 catégories :

- La balistique intérieure
  - Analyse des phénomènes au sein du canon
- La balistique intermédiaire
  - Analyse des interactions présentes à la bouche du canon
- La balistique extérieure
  - Analyse de la trajectoire du projectile
- La balistique terminale
  - Analyse de l'interaction projectile-matière

Ainsi, les connaissances des phénomènes dans la chambre de combustion sont cruciales pour déterminer des paramètres comme la vitesse du projectile en sortie de canon. La sous-section qui suit détaille plus grandement les interactions mises en jeu pour la propulsion d'un projectile.

4.1 Comportement d'une poudre propulsive en arme

Les phénomènes qui régissent la mise en mouvement du projectile peuvent être de nature thermique, chimique et physique. Les grains de poudre propulsive sont disposés de sorte à former un « lit de poudre » compact. C'est là où se trouve également le dispositif d'allumage. Son rôle est d'initier la combustion, et donc la production de gaz du lit de poudre à un moment voulu et contrôlé. Ces allumeurs sont de nature pyrotechnique. Ainsi, lors de leur déclenchement, une grande quantité de gaz chaud va être libérée et va réchauffer le lit de poudre environnant. Cette étape est notée « allumage » sur la Figure 16. Toutefois, il existe d'autres types d'allumeur comme ceux mécanique à percussion ou encore laser.

De cette manière, la température du lit de poudre augmente et se diffuse au sein des grains. A une température donnée, propre à chaque formulation de poudre propulsive, la combustion du lit de poudre se met en place. Cette combustion, suite de transformations physiques et chimiques, engendre l'émission de gaz chaud. Dans un premier temps, cette chaleur dégagée par le caractère exothermique des réactions augmente la température dans la chambre.

Dès lors que la totalité du lit de poudre est à assez haute température, les gaz dégagés par la combustion tendent à augmenter la densité et l'énergie dans la chambre de combustion. Cela se traduit par une augmentation des cinétiques de réactions chimiques, augmentant de la même manière la dégradation thermique du lit de poudre. Ces phénomènes entrainent également une forte augmentation de la pression au sein de la chambre de combustion. Le mouvement du projectile dans le canon est alors amorcé. Les gaz produits développent une force de poussée sur le projectile induisant son déplacement dans le canon notée « mise en mouvement du projectile » sur la Figure 16 [12], [64].

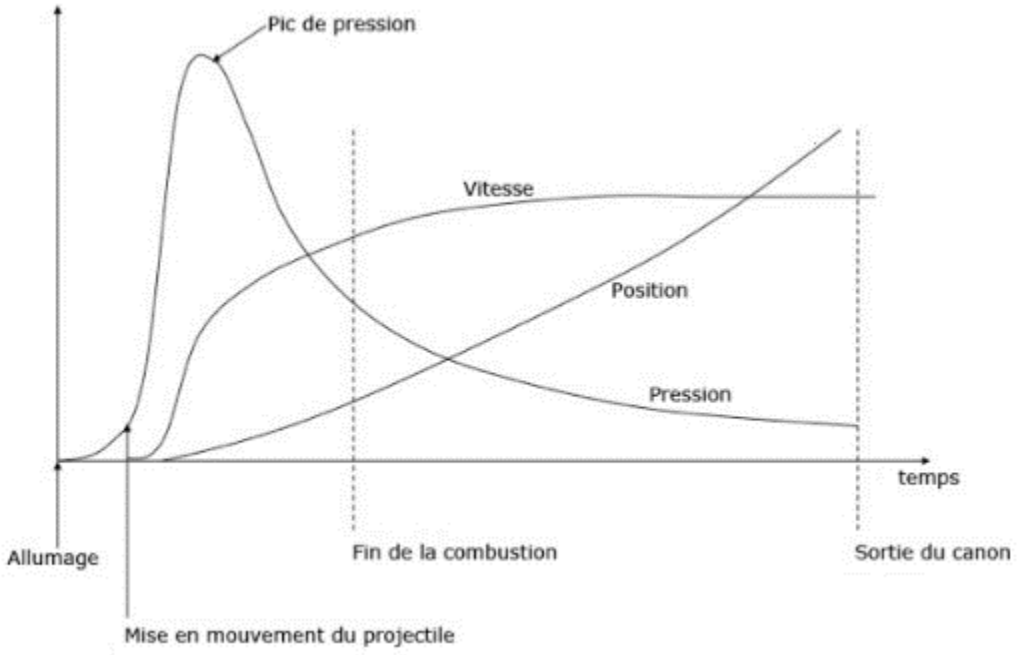


Figure 16 : Evolution de la pression, vitesse et position lors d'un tir [64]

À partir du moment où le projectile se déplace, il y a une compétition entre l'augmentation de la pression due à la combustion du lit de poudre et l'augmentation du volume induite par le mouvement du projectile.

A une certaine position, la génération de gaz ne va plus compenser l'augmentation du volume de la chambre, une pression maximale pourra alors être déduite. Cette valeur est importante en termes de dimensionnement de la chambre pour éviter sa rupture (éclatement). Il s'ensuit alors une diminution de la pression, avec une combustion plus lente du lit de poudre, alors que la vitesse du projectile s'accroit grâce à la force des gaz au culot.

Lorsque le projectile atteint la sortie du canon, la pression résiduelle est égale à environ 20 % de la pression maximale atteinte pendant le tir.

4.2 Descriptif physique de l'initiation laser

L'initiation thermique est la phase préliminaire d'une réaction chimique qui implique la décomposition d'un matériau énergétique. Cette étape induit une libération d'énergie thermique qui sert à l'auto-entretien du phénomène de combustion.

L'introduction d'une source de chaleur externe est le moyen le plus courant pour l'initiation d'un matériau énergétique (souvent à l'aide d'une flamme, d'une résistance électrique ou d'un dispositif pyrotechnique). Le système de chauffage choisi initie le phénomène de combustion du matériau énergétique. Ce phénomène est en premier lieu localisé sur les particules irradiées directement par le faisceau laser.

Puis, grâce aux transferts de chaleur (conduction), les particules environnantes imbrulées sont chauffées pour elles aussi entrer en combustion.

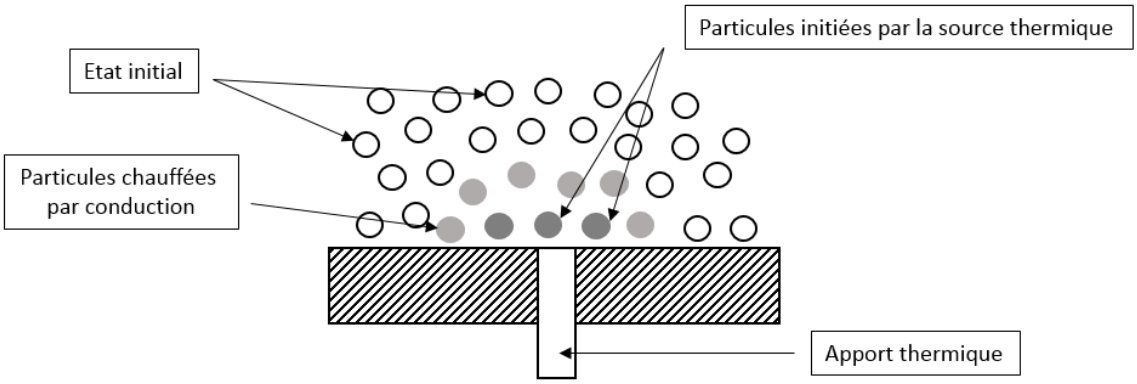


Figure 17 : Schéma de l'effet d'une source de chaleur sur des particules.

L'apport thermique peut se faire de différentes manières :

- Allumage convectif par flux
- Allumage conduction par corps chaud
- Allumage par choc [65]
- Allumage par chauffage radiatif
    - Arc électrique [66][67][68]
    - Fluorescence [69]
    - Laser

Indéniablement, les chauffages radiatifs ont des avantages que les autres méthodes ne possèdent pas. L'avantage le plus significatif est de savoir contrôler, mesurer et reproduire le flux d'énergie émis avec une grande précision. Dans cette étude, l'allumage laser utilisé est de type

thermique, sans production de plasma ou d'onde de choc. Les laser utilisés sont ceux qui émettent un faisceau dans le domaine du proche infrarouge (diode laser) ou dans l'infrarouge (laser CO_2).

Ce dispositif permet également de s'affranchir des problèmes de décharges électrostatiques ou de radiations électromagnétiques dans le cas d'une impulsion électrique. En effet, le transfert se produisant par absorption du faisceau optique, il est possible d'initier un matériau énergétique loin de la source grâce notamment à des fibres optiques. Toutes ces raisons peuvent expliquer, en partie, le choix de l'usage d'un tel procédé d'allumage dans les domaines militaire et spatial.

4.3 Allumage laser du RDX

Le faisceau du laser est focalisé au niveau de l'interface fenêtre/matériau énergétique. Le faisceau incident vient donc chauffer un grain de matériau énergétique qui va absorber la lumière et son énergie. L'étape d'initiation est atteinte lorsque, localement, les particules arrivent à leur température de décomposition et donc enclenchent la combustion.

Sur la Figure 18, Liau *et al.* [1] ont décrit les différentes étapes lors d'un allumage laser d'un échantillon de RDX solide. Ce processus est décrit en six étapes successives :

A : L'échantillon de RDX et son environnement sont à température ambiante initialement. Dès lors que le laser entre en fonctionnement, le RDX solide absorbe l'énergie transmise par le laser. Les espèces gazeuses absorbant l'énergie du laser sont négligeables pendant cette étape.

B : L'énergie déposée par le laser amène le solide jusqu'à sa température de fusion créant une zone mixte composée de liquide et de solide.

C : Une interface liquide-solide se crée et se déplace grâce aux transferts de chaleur (convectif, radiatif) dès lors qu'une couche de liquide pur est formée.

D : Des bulles de gaz sont générées dans la phase liquide dues aux réactions chimiques de la décomposition du matériau énergétique. Une zone biphasique liquide-gaz est alors créée.

E : Quand le flux de chaleur est assez intense pour initier et accélérer les réactions exothermiques de la phase gaz, l'inflammation se produit. Ce phénomène est suivi par un fort dégagement de chaleur et de lumière, laissant apparaitre une flamme lumineuse.

F : La flamme débute d'abord le long de la surface du matériau énergétique pour atteindre une position d'équilibre stationnaire.

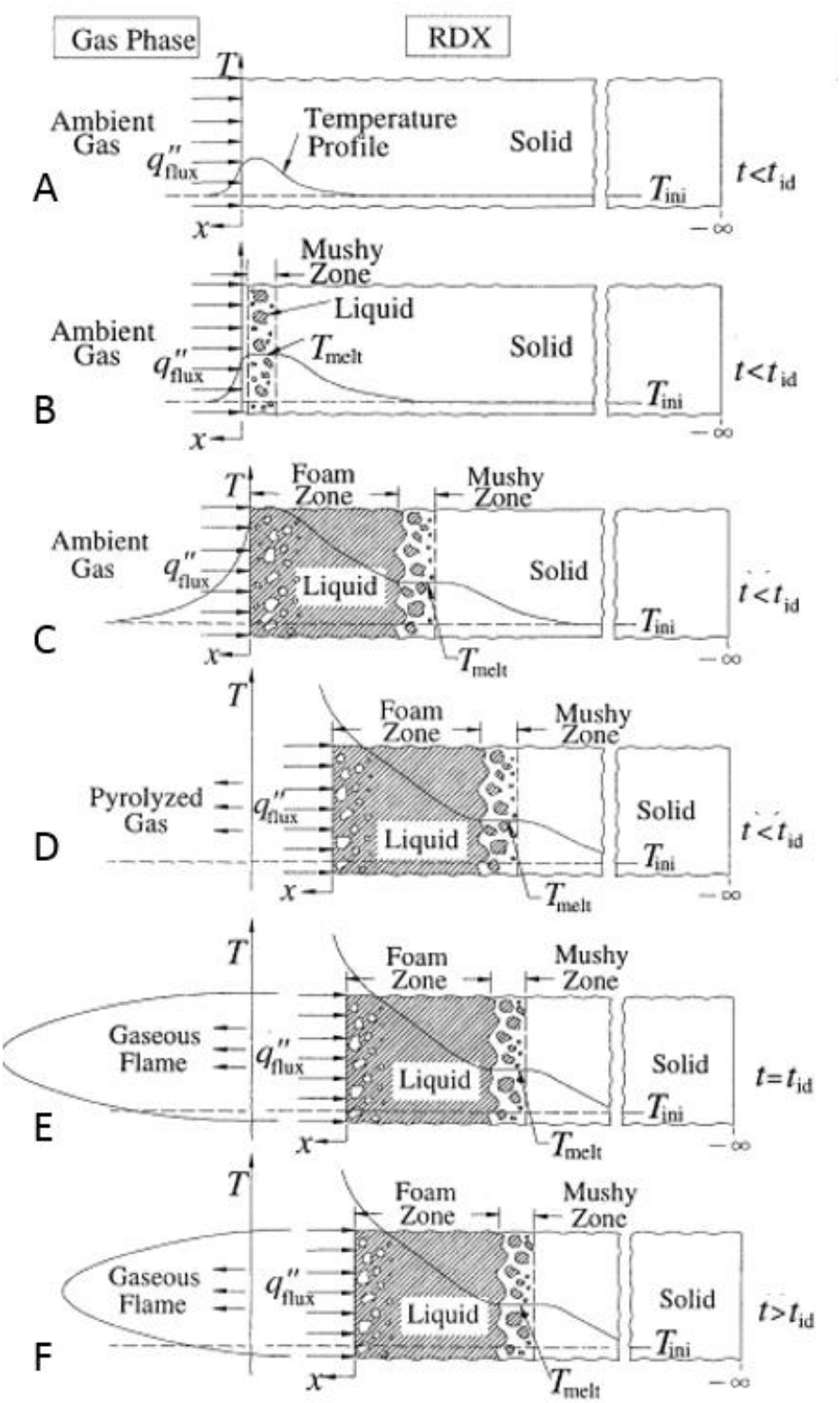


Figure 18 : Allumage laser d'un échantillon solide de RDX d'après Liau et al. [1]

4.4 Allumage par voie laser

Les premières expériences d'initiation avec un laser ont été une alternative à l'allumage électrique qui était très répandu dans les années 1960 [50]. Cette méthode a été développée suite aux avancées faites dans le découpage des aciers grâce aux lasers. La plupart des lasers qui ont été utilisés émettaient dans les proches infrarouges, ce qui permettait un allumage par chauffage direct des poudres propulsives.

Plus tard, l'utilisation des lasers s'est portée sur l'allumage d'explosifs secondaires directement, diminuant ainsi le besoin d'ajouter un explosif primaire dans les compositions. L'avantage est donc de réduire drastiquement les risques d'un allumage involontaire.

Au début des années 1990, l'armée américaine commença à tester l'allumage laser en condition réelle avec des lasers Nd/Glass (1050 nm) dû à leur petite taille et leur robustesse. L'initiation laser avait pour but de remplacer un allumage par percussion. Quelques prototypes ont été développés au début du XXIème siècle mais n'ont pas été utilisés sur terrain d'opération.

Des travaux beaucoup plus récents ont montré l'importance des sources lasers monochromatiques dans l'initiation des matériaux énergétiques. Dans leur étude, Bowden *et al.* ont suggéré que l'allumage se localisait en un point d'environ 0,1 µm appelé "hot spot" [70]. Ils précisèrent également que la durée d'exposition à la source lumineuse devait être d'au moins 10 µs et que la température de ce point devait être supérieure à 700 K. Ils établirent alors une corrélation entre la taille du « hot spot », sa température et la durée d'exposition.

Deux méthodes d'allumage ont été grandement étudiées. La première est la focalisation du faisceau directement sur le matériau énergétique [71]. La seconde méthode est la transmission de l'énergie lumineuse du laser à un métal qui va se vaporiser et entrainer un projectile à grande vitesse. Ce projectile va alors initier le matériau énergétique grâce à son énergie cinétique avec une onde de choc pour générer une détonation [72]. Chaque méthode d'initiation peut conduire à la détonation à forte densité de charge.

Grâce à la transmission de l'onde lumineuse à travers une fibre optique, le signal est insensible aux fluctuations de température et de pression. Cette méthode possède, entre autres, comme avantage d'être protégée des interférences électromagnétiques.

Il est également possible d'utiliser une source lumineuse pulsée. En effet, une source laser peut être de deux types : continue ou impulsionnelle. Le rayon laser est délivré lorsqu'une source d'énergie électrique ou optique sollicite les particules du milieu générateur (ou actif). Passée l'étape de mise en route, le faisceau sortant du laser possède une puissance constante. Un autre phénomène se produit quand la source d'énergie sollicite le milieu laser par intermittence.

Le rayon est alors émis de manière discontinue avec des impulsions intenses et brèves, c'est un laser impulsionnel. Contrairement au régime continu, le régime impulsionnel permet d'accéder à des puissances beaucoup plus hautes pour les mêmes consommations d'énergie. Il existe plusieurs types de lasers largement répandus aujourd'hui :

- Diode laser
- Laser à gaz
- Laser à vapeur métallique
- Laser solide

Les nécessités ou les spécificités d'une étude peuvent conduire à choisir un type de laser plutôt qu'un autre. Pour ces travaux de thèse, l'allumage laser à l'aide d'une diode laser est utilisé.

4.4.1 Répartition de la puissance du laser

Pour décrire la répartition de la puissance, l'hypothèse que le rayon incident du laser est perpendiculaire à la surface du matériau énergétique est posée.

La puissance du laser dans la fibre peut se décrire par deux méthodes. Une première approximation peut être faite pour la considérer comme uniforme sur l'intégralité de la section de la fibre optique. En d'autres termes, le flux déposé par le laser est uniforme sur la surface du matériau énergétique.

La puissance peut dépendre du type de source, de l'impulsion (temps, énergie) mais aussi de la fibre optique. Il s'agit ici du cas le plus simple où les effets de bords ne sont pas pris en compte [73]. La plupart du temps, la distribution de puissance du laser suit une Gaussienne [73]–[75] :

$$I(r,t) = I(r=0,t)\exp(\frac{-r^2}{r^2{}_F}) \qquad \text{E. I.12}$$

Dans l'équation précédente, r présente la distance radiale à partir de l'axe de symétrie, r_F est le rayon de la fibre optique du laser et t est le temps. $I(r=0,t)$ traduit la puissance délivrée au centre de la fibre r = 0.

L'absorption de la puissance délivrée selon la profondeur du milieu traversé par le laser suit la loi de Beer-Lambert-Bouguer [76] :

$$I(x,t) = I(x=0,t)\exp(-kx) \qquad \text{E. I.13}$$

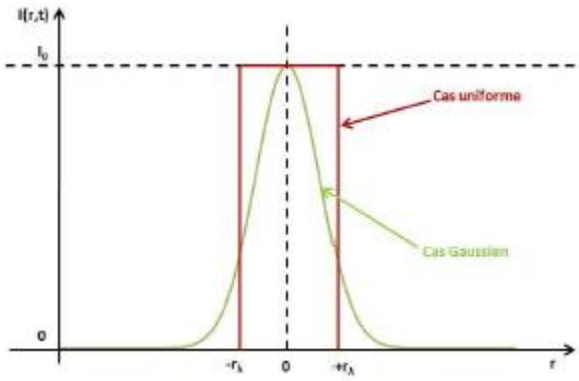


Figure 19 : Répartition transversale de la puissance en sortie d'une fibre de rayon r_F [77]

Ici x représente la distance de profondeur du matériau énergétique, $I(x = 0, t)$ est assimilable à la puissance déposée sur la surface irradiée par le laser (en x = 0) et k est le coefficient d'absorption du matériau. Ce coefficient peut varier selon la nature du composé, la masse volumique du matériau, la longueur d'onde du laser ou encore la température [73], [74], [78].

Le Tableau 13 regroupe les coefficients d'absorptions k en fonction de la nature du matériau, la densité ρ et de la longueur d'onde du laser incident λ. Le sigle « +1 % C » désigne le fait d'avoir ajouté du carbone au matériau énergétique, à hauteur de 1 % en masse. Il est à remarquer que l'ajout de carbone augmente le coefficient d'absorption pour la nitrocellulose et l'hexogène mais peu pour l'octogène. Le calcul de l'inverse du coefficient d'absorption k donne une indication sur l'ordre de grandeur de pénétration du faisceau laser en profondeur, selon la longueur d'onde et la nature du matériau.

Tableau 13 : Coefficient d'absorption pour différents composés.

Nature	ρ / $g.cm^{-3}$	λ / *µm*	k / cm^{-1}	$\frac{1}{k}$ / *cm*	Référence
NC	1,45	0,36 – 1,0	300	3.10^{-3}	[2]
NC +1 % C	1,45	0,36 – 1,0	600	2.10^{-3}	[2]
RDX	1,3 – 1,4	1,06	18 – 22	5.10^{-2}	[3]
RDX +1 % C	1,6	0,36 – 1,1	600	2.10^{-3}	[3]
HMX	/	10,6	180	6.10^{-3}	[4]
HMX + 1 %C	/	10,6	178	6.10^{-3}	[4]

4.4.2 Influence de la puissance délivrée

L'influence de la puissance déposée par le laser est primordiale. En effet, plus la puissance nécessaire est élevée, plus le coût ou encore la taille du système augmente. Pour que l'allumage laser se répande, il est indispensable de pouvoir se rapprocher des coûts d'un système d'initiation existant et opérationnel. Un certain nombre d'études ont montré que le seuil d'allumage nécessaire d'un système diminue lorsque l'énergie du laser augmente [50].

Beaucoup de chercheurs pensent que la valeur à considérer est la puissance (quantité d'énergie par unité de temps) et non l'énergie qui influe sur le processus d'initiation, ce qui va dans le sens de la théorie du « hot spot » de Bowden *et al.* [70].

Indifféremment de la nature du matériau explosif, primaire ou secondaire, un retardement de l'allumage est constaté par rapport au moment de l'irradiation. Ce délai, ou délai d'allumage, peut être réduit en augmentant la puissance du laser [79]–[81]. C'est ce que rapportent Hagan *et al.* pour le cas de l'azoture de plomb en Figure 20 [79]. Il est important de remarquer également que le délai d'allumage ne devient pas nul à très haute énergie. Comme il est possible de voir sur la Figure 20, la fonction suivrait plutôt une loi exponentielle. Ce qui implique qu'un délai d'allumage minimum peut être atteint, mais ce minimum ne sera pas nul. Cette observation est logique, compte tenu du fait que les délais d'induction des réactions chimiques mises en jeu ne sont, eux-mêmes, jamais nuls.

En effet, les caractéristiques du laser ont une grande influence sur le délai d'inflammation [82]. Ce délai est défini comme l'intervalle de temps entre l'allumage du laser et l'apparition d'une réponse du matériau énergétique (pression, lumière émise, signal thermique). Pour les explosifs condensés non gazeux, il a été démontré que les délais d'inflammation dépendent de la durée du dépôt d'énergie, de la densité de flux (puissance par unité de surface) et du diamètre de faisceau laser [5], [83], [84].

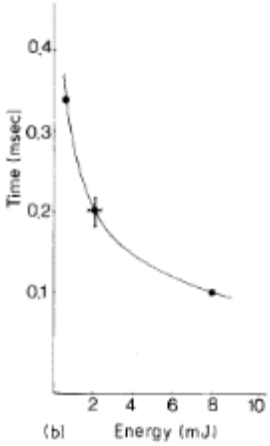


Figure 20 : Délai d'allumage de l'azoture de plomb en fonction de l'énergie délivrée [73]

A une durée de dépôt d'énergie fixe, le délai d'inflammation diminue si la densité de flux augmente aussi bien pour les explosifs primaires que secondaires [70], [76]. Cela rend le choix du laser très important. Par exemple, un laser Nd :YAG est capable de fournir une puissance surfacique de l'ordre du $MW.cm^{-2}$, alors qu'une diode laser dispose d'une puissance surfacique d'une dizaine de $kW.cm^{-2}$. Ainsi, pour une durée égale, un laser Nd :YAG dépose davantage d'énergie qu'une diode laser, facilitant l'initiation de réactions chimiques et diminuant le délai d'inflammation.

Le Tableau 14 présente des résultats publiés par Harrach [73] pour quelques explosifs secondaires. Bien que le temps de dépôt d'énergie ne soit pas précisé (ni la longueur d'onde), l'auteur précise que toutes les expériences ont été menées sous des conditions identiques. Il est observable que le délai d'inflammation diminue avec l'augmentation de la puissance surfacique (ϕ).

Tableau 14 : Délai d'inflammation en fonction de la puissance surfacique [73]

TNT		HMX	
t inflammation (s)	**Puissance surfacique** ($kW.cm^{-2}$)	**t inflammation** (s)	**Puissance surfacique** ($kW.cm^{-2}$)
$2,0.10^{-4}$	3,54	$8,1.10^{-4}$	1,10
0,036	0,176	$1,5.10^{-3}$	0,791
1,83	0,019	0,27	0,046

La longueur d'onde du faisceau laser a un impact sur la pénétration des radiations dans le matériau. Globalement, les grandes longueurs d'ondes pénètrent plus loin dans un corps que les autres longueurs d'ondes. Il faut toutefois tenir compte des états de surface ainsi que des coefficients d'absorption, de réflexion et de transmission de l'échantillon.

4.4.3 Influence de la pression initiale

Une autre caractéristique des conditions d'allumage est la pression initiale. Östmark et Gräns ont mis en place un procédé capable d'étudier l'influence de la pression initiale et de la nature du gaz par rapport au seuil d'énergie d'allumage de différents matériaux énergétiques [85]. Pour ce faire, un laser CO_2 d'environ 300 W est utilisé pour caractériser l'allumage du PETN et du RDX sous une atmosphère d'air ou d'azote de 0,1 MPa à 10 MPa.

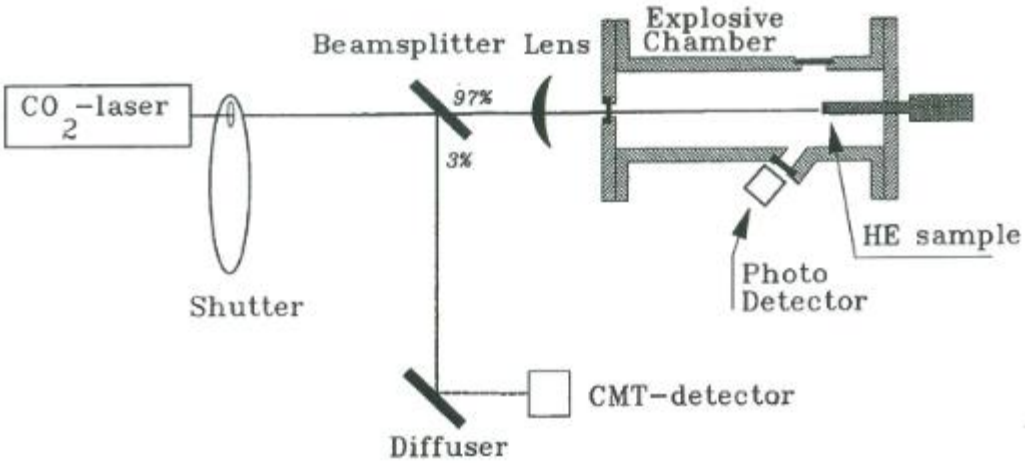


Figure 21 : Représentation du montage expérimental de Östmark et Gräns [85]

La Figure 21 représente le montage expérimental utilisé. Un shutter est placé à la sortie du laser CO_2 de manière à contrôler précisément le temps d'irradiation désiré. L'énergie incidente du laser est mesurée grâce à dispositif réfléchissant 3 % du faisceau sur un Joulemètre. Le phénomène d'allumage est caractérisé grâce à la photodiode qui va envoyer un signal lors de l'émission de lumière d'un échantillon [85].

Grâce à la photodiode, il a été possible de distinguer deux comportements différents en fonction de la pression initiale. A « basse pression », inférieure à 2 MPa, l'émission de lumière de RDX et PETN est due à deux phénomènes distincts. La première émission est relative à la création d'une phase gazeuse à la surface du matériau énergétique, voir Figure 22. La présence d'un pic lumineux directement après le pulse du laser est visible et caractérise cette phase de « pré-allumage » puis un pic plus intense caractérise le phénomène de combustion [85].

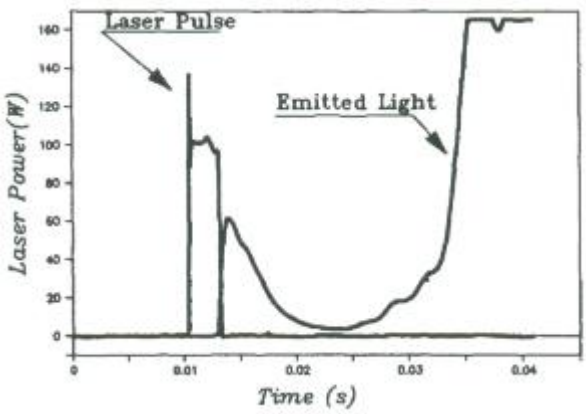


Figure 22 : Allumage de PETN à 2 MPa [85]

Le second mode d'allumage, ne met pas en jeu ce phénomène de « pré-allumage ». La Figure 23 montre l'allumage d'un échantillon de RDX à plus haute pression (3 MPa). Le pic lumineux directement après le pulse du laser n'est pas visible, seule une augmentation du pic lumineux caractéristique du phénomène de combustion est observable [85].

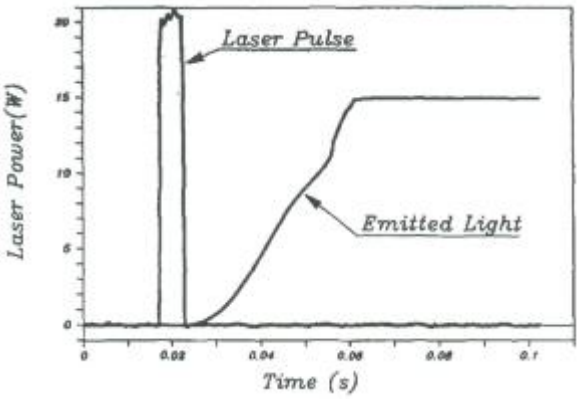


Figure 23 : Allumage de RDX à 3 MPa [85]

Ces premières observations laissent à penser que la pression initiale joue un rôle majeur dans le processus d'allumage de matériaux énergétiques. Cette hypothèse se vérifie expérimentalement en traçant l'énergie seuil d'allumage du RDX et du PETN pour différentes pressions initiales. Sur la Figure 24**,** il est clair que le seuil d'allumage diminue lorsque la pression initiale augmente [85]. Cette observation est valable pour les deux gaz testés dans cette étude, l'air et l'azote. Des études plus récentes ont permis d'étendre cette conclusion à d'autres gaz comme l'argon. En effet, Gillard *et al.* ont mis en évidence expérimentalement que le délai d'allumage n'est que très peu influencé par l'atmosphère environnante (argon ou azote) pour des poudres propulsives à base de RDX [40].

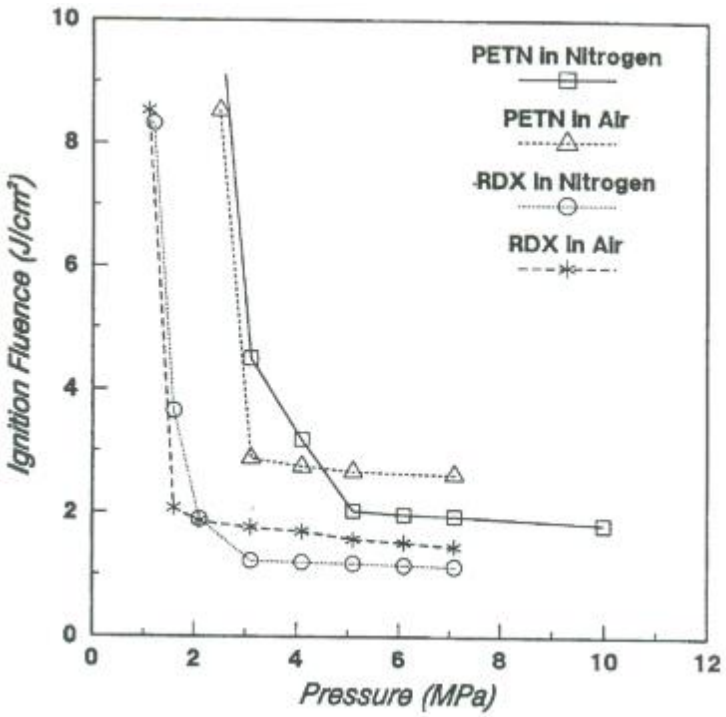


Figure 24 : Energie d'allumage en fonction de la pression initiale (air, azote) [85]

Grâce à des analyses de gaz dans la zone de « pré-allumage » Östmark et Gräns ont pu dégager un modèle d'allumage [85]. Tout d'abord, la phase condensée est vaporisée par chauffage de laser. Les produits de cette phase gazeuse (NO_2, NO, N_2O, H_2CO) diffusent à la surface du solide environnant. Cette diffusion de gaz chaud améliore la décomposition de la phase condensée environnante. Ainsi, plus la pression initiale est grande, plus l'étendue de la zone de réactions en phase gazeuse diminue et ainsi, améliore les phénomènes de conduction thermique.

En 2007, Franco a également étudié l'influence de la pression initiale sur les délais d'inflammation pour des poudres propulsives doubles bases (nitrocellulose (35 %), RDX (8 %), DEGN (21 %), nitroguanidine (33 %) et additifs (3 %)) [86].

Les expériences préliminaires ont été faites par allumage laser dans une enceinte fermée sous air ou argon à différentes pressions initiales, voir Figure 25. Ces résultats permettent de conclure que le délai d'allumage diminue lorsque la pression initiale est augmentée dans une enceinte close peu importe le gaz environnant (air ou argon).

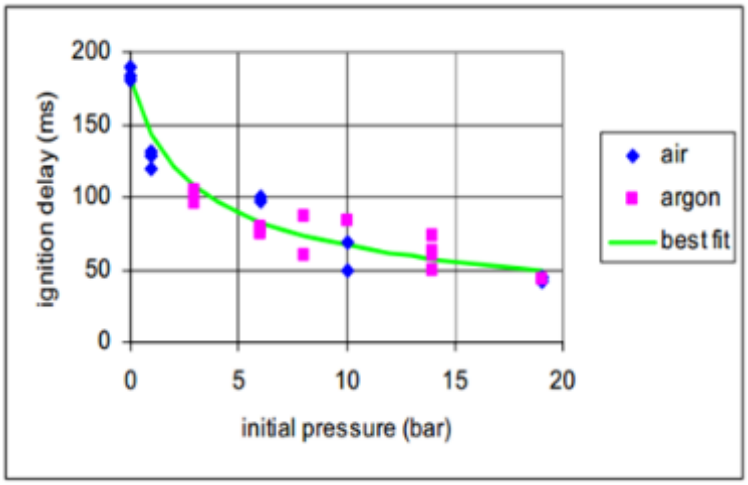


Figure 25 : Délai d'allumage en fonction de la pression initiale en air ou argon [86]

Franco a ensuite étudié l'évolution de la pression dans une chambre de combustion d'un calibre de 20 mm (38 cm^3) selon différents paramètres que sont l'énergie d'allumage (2 – 10 kJ), le type d'allumage (plasma et pyrotechnique), la pression initiale (0 – 50 bar) et la nature du gaz (air, azote, hélium) [86]. Il a été observé que plus l'énergie d'allumage est grande, plus la surpression est haute. Les pressions de combustion sont plus élevées lorsque la pression initiale est de 50 bar (comparé à 0 bar). Les expériences menées sur un calibre 60 mm ont, quant à elles, permis de déterminer que l'ajout de 50 bar de gaz permet de diminuer le délai d'allumage de moitié et que l'air possède les meilleurs caractéristiques des trois gaz testés, dû aux 20 % d'oxygène.

Ces résultats obtenus avec, d'une part, un allumage laser et, d'autre part, un allumage pyrotechnique et plasma montrent la même évolution du délai d'allumage pour les différents types d'allumage. En effet, le délai d'allumage diminue lorsque la pression initiale augmente.

4.5 Allumage par explosif primaire et élément projeté

- Initiation par un explosif primaire

Les explosifs primaires sont grandement utilisés aujourd'hui dans les détonateurs pour initier des charges d'explosifs secondaires. Ils sont caractérisés par leur aptitude à initier une détonation suite à l'onde de choc engendrée lors de leur combustion. Les explosifs primaires sont également connus pour leur capacité à entrer en réaction sous l'action d'une faible sollicitation (friction, impact, décharge électrostatique). L'explosif primaire le plus utilisé dans le monde est l'azoture de plomb. L'onde de choc produite lors de la détonation de ce matériau va venir impacter la charge secondaire et la faire entrer en détonation à son tour.

- Initiation par élément projeté

Cette méthode consiste à fournir à un projectile suffisamment d'énergie pour faire entrer une charge secondaire en détonation. Les initiateurs par éclatement de feuille utilisent cette technique. Un feuillet de métal est transformé en plasma par le passage d'un courant à forte intensité et voltage (9 MW). La vaporisation du métal crée alors une onde de choc qui est utilisée pour projeter une rondelle (disque diélectrique) sur une charge d'explosif secondaire. Cette méthode est très utile d'un point de vue de la sécurité car elle est insensible aux perturbations électriques parasites. L'inconvénient de ce type de système est le matériel nécessaire pour vaporiser la partie métallique. Pour produire un courant de 3 kV et 3 kA, une grande quantité de condensateurs sont indispensables.

5. Procédés d'extrusion

Le principe d'extrusion a été utilisé pour imposer une certaine géométrie aux grains de poudres propulsives étudiés. Cette quatrième section introduit cette méthode, grandement utilisée dans l'industrie, et détaille également les différents types de filières et de défauts qui peuvent être constatés.

Un procédé d'extrusion peut être défini comme une opération de mise en forme. Dans ce procédé, une masse mouillée (eau ou solvant organique) est compactée en y exerçant une certaine force. Cette contrainte peut être assimilable à une pression (force par unité de surface), résultant d'une application pneumatique, d'un piston ou encore d'une vis sans fin [87]. Cette masse est alors forcée à passer au travers d'une filière. C'est cette pièce qui va donner une forme définie à l'extrudât. Cette technique, très répandue, est utilisée aussi bien dans l'industrie pharmaceutique pour la sphéronisation, que pour former des gaines isolantes pour câbles électriques et également pour les matériaux énergétiques. Ce processus présente de nombreux avantages pour la production de poudres propulsives comme par exemple [88]–[92] :

- Augmentation de la sécurité
- Large gamme de matériaux énergétiques possible
- Réduction des coûts totaux
- Augmentation de la qualité de la poudre
- Passage de fabrication en batch à fabrication en continue
- Forte diminution du temps de passage (moins de perte)
- Amélioration des transferts thermiques (meilleurs rapports surface/volume qu'avec les batchs)
- Réduction des émissions de COV (Composés Organiques Volatiles)

Un autre avantage de ce procédé est de pouvoir donner à l'extrudât une forme bien définie. Comme présenté Figure 12, les poudres propulsives peuvent avoir des géométries complexes et différentes les unes par rapport aux autres. Grâce à différentes filières, il est donc possible de changer la géométrie des poudres fabriquées sans changer, complètement, la chaîne de production en amont. Aujourd'hui, ce procédé est utilisé pour la fabrication de poudres propulsives homogènes (simple, double et triple base), composites ou encore les élastomères thermoplastiques énergétiques [90], [93].

5.1 Extrusion continue

L'extrusion en continu est un procédé très utilisé pour la fabrication de pièces profilées, voir Figure 26. Ce procédé consiste à faire traverser, de manière continue, un polymère thermodurcissable à travers une filière pour obtenir une forme définie au produit qui aura une section constante. C'est de cette manière qu'un grand nombre de produits sont formés (plaques, films, tubes, câbles…) [87].

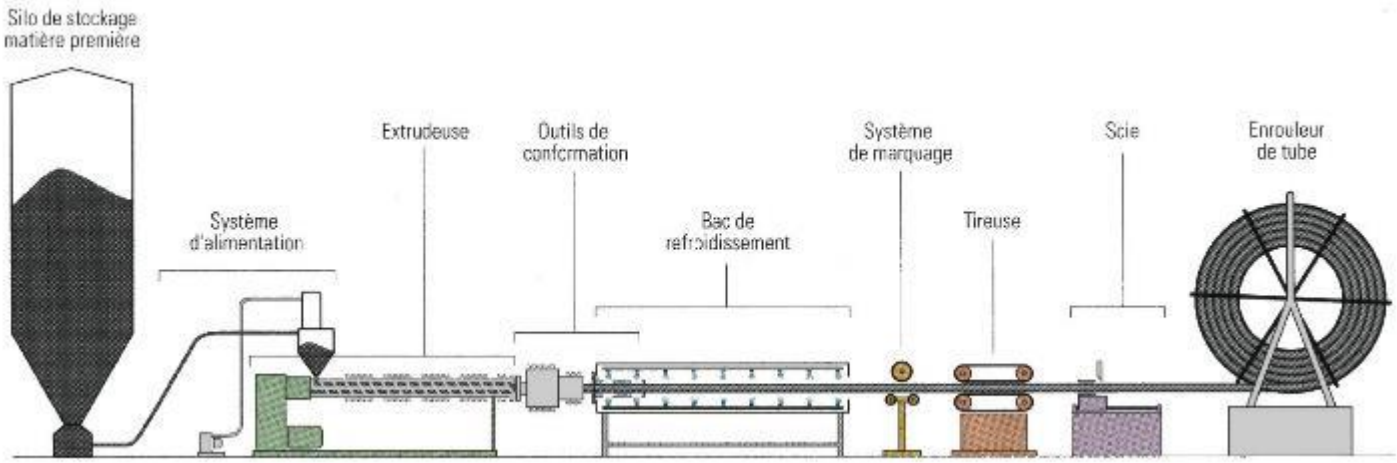


Figure 26 : Schématisation d'un procédé d'extrusion

Le silo de stockage a pour but de stocker la matière première. Le système d'alimentation est généralement composé d'une tuyauterie et d'un système de dépression pour transporter la matière. L'extrudeuse a comme rôle de déplacer la matière tout en la faisant fondre pour la façonner. A l'intérieur de l'extrudeuse se trouve couramment une vis servant à mélanger la matière pour avoir une bonne homogénéité. L'outil de conformation, la filière, est utilisé pour donner une forme définie à la matière.

Une fois cette forme obtenue, il faut la refroidir pour maintenir ladite forme, c'est pour cela qu'un bac de refroidissement est situé en aval. Industriellement, un système de marquage peut être utilisé. Cela peut servir pour noter des indications sur la matière finie comme le diamètre ou bien le numéro de lot. La scie est un équipement qui permet de couper la pièce à la dimension souhaitée. Dans le cas d'un tube ou d'un câble, un enrouleur peut être positionné en fin de chaine.

5.2 Géométries de filières

Le rôle de la filière est de façonner le produit en sortie de chaine de la manière désirée sans défaut de surface, de volume et de taille. Ainsi, il est nécessaire de dimensionner cette pièce pour avoir une distribution uniforme des vitesses. Il est facilement concevable que chaque profil

de filière soit associé à la géométrie de la pièce en sortie. De manière à obtenir une large gamme de géométrie de pièces, il existe plusieurs types de filières.

5.2.1 Filières plates

Les filières plates sont utilisées pour fabriquer des feuilles ou des plaques. Ces plaques ont généralement une épaisseur comprise entre 0,20 et 0,25 mm pour des largeurs de quelques centimètres jusqu'au mètre. Le polymère fondu est poussé par l'extrudeuse à travers la filière qui, par sa conception, va répartir la matière de façon régulière et symétrique dans le canal de distribution [94]. Afin d'obtenir un écoulement régulier, les propriétés rhéologiques et thermiques du matériau doivent être prises en compte.

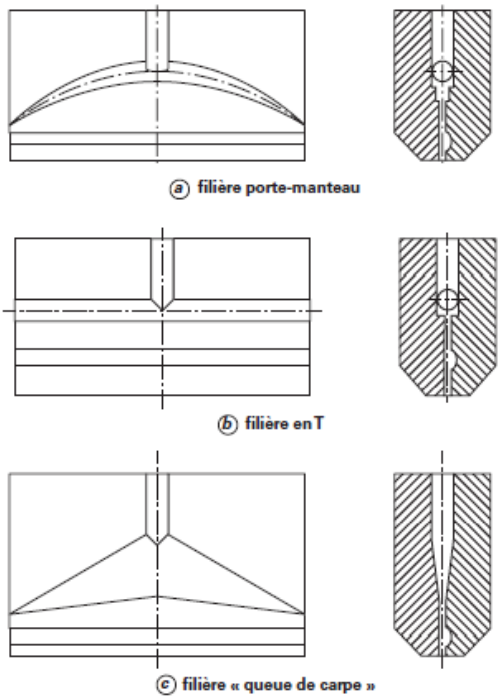


Figure 27 : Filières plates selon Saligaly [94]

5.2.2 Filières cylindriques

Les filières cylindriques sont employées pour la fabrication d'un très grand nombre de produits parmi lesquels figurent les films de faibles épaisseurs. Les tubes médicaux, de transport de gaz ou d'eau, sont également façonnés à l'aide de ces dispositifs. La filière type porte-manteau est une filière cylindrique qui est utilisée pour la fabrication de tubes à épaisseur variable. Cette méthode est employée pour la réalisation de gaines électriques servant à isoler un fil comme

montré sur la Figure 28 [95]. Le polymère est réparti tout autour du fil à l'aide du canal de répartition. Le point de fort de cette technique, est qu'elle permet une très bonne distribution de la matière et diminue le risque de stagnation dans la filière.

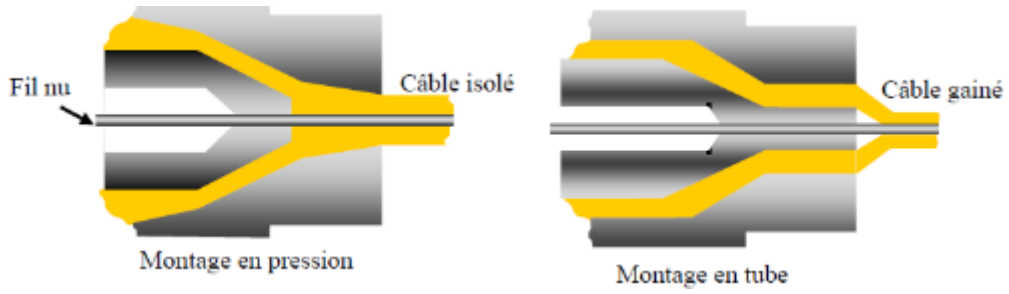


Figure 28 : Isolation d'un fil par extrusion [95]

5.2.3 Filières profilées

Ce genre de filière est destiné à la fabrication de pièces plus complexes. Selon la pièce souhaitée, il n'existe aucune géométrie « type » de filière pour y parvenir. Généralement, une plaque de quelques centimètres d'épaisseur se trouve à l'intérieur de la filière pour façonner la matière de la manière souhaitée. Cette pièce doit également viser à harmoniser les vitesses d'écoulement dans la filière. La Figure 29 donne un exemple de ce type de filière [95].

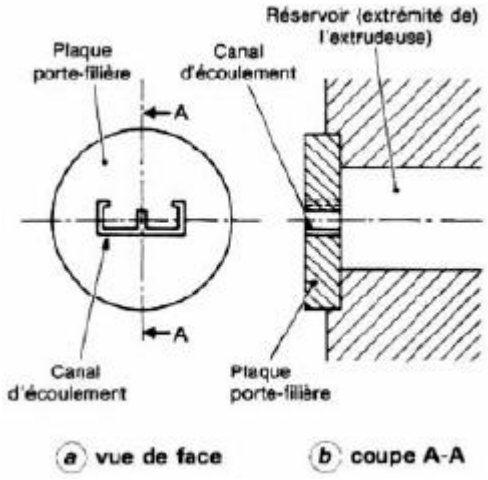


Figure 29 : Schéma d'une filière profilée [95]

5.3 Défauts de surface et de volume

Ce sont les deux principaux types de défauts observables pendant une extrusion. De manière générale, les défauts de surface sont appelés « peau de requin » et ceux de volume sous le nom de « bouchon ». Du point de vue de l'industrie, les défauts de surface sont les plus récurrents car ce sont les premiers détectables.

Les défauts de surface « peau de requin » peuvent être liés à l'écoulement de la matière au sein de la filière. Cela influe également sur le débit d'extrusion et la perte de charge. Il a été montré que la rugosité de surface est fonction de la nature du polymère, du débit d'extrusion et du type de refroidissement (par exemple à l'air ou à l'eau) [96], [97].

Dans la pratique, la contre mesure consiste à augmenter la température d'extrusion de la matière ou à ajouter un additif pour faciliter l'écoulement. La Figure 30 montre un exemple de ce type de défaut dans le cas d'une extrusion de polyéthylène linéaire.

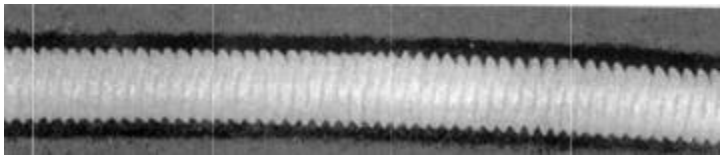


Figure 30 : Exemple d'instabilités type "peau de requin"

Au contraire des défauts de surface, ceux de volume surviennent dans la totalité de l'extrudât. Ces déformations se présentent sous forme de spirale régulière de manière périodique. La matière extrudée peut aussi être déformée ou tordue. Les figures ci-dessous montrent respectivement un défaut volumique avec une forme hélicoïdale régulière et un défaut de volume chaotique [96], [97]. Le défaut chaotique est caractéristique des extrusions à débits très élevés. Les hauts débits impliquent des conditions d'écoulement trop sévères.

Figure 31 : Exemple de défaut volumique hélicoïdal

Figure 32 : Exemple de défaut volumique chaotique

6. Conclusion partielle

Dans cette première partie, les matériaux énergétiques ont été introduits et définis. Une attention particulière a été donnée aux deux matériaux d'intérêts dans cette étude, à savoir le RDX et la nitrocellulose. Les structures de ces édifices moléculaires ont été détaillées ainsi que les produits de pyrolyse et de décomposition. Les modèles numériques existants propres au RDX ont été référencés. Il est à déplorer le manque crucial de données numériques sur la nitrocellulose. Par la suite, une introduction sur les procédés d'extrusion a été faite, de manière à exposer ce principe qui va être utilisé pour la fabrication des poudres propulsives. Finalement, l'allumage par voie laser a été présenté en détaillant plusieurs facteurs importants qui peuvent influer sur les résultats expérimentaux comme la pression initiale ou la puissance délivrée par le laser.

<u>Partie II</u> : Extrusion et caractérisation de poudres propulsives RDX-NC

Introduction

Cette deuxième partie a pour but de rapporter le travail effectué durant la première année de ce projet. Comme développé dans l'étude bibliographique, les poudres propulsives insensibles ont pour but de remplacer les poudres simple/double/triple base. C'est pourquoi un mélange binaire de RDX et nitrocellulose, avec un faible taux de nitrocellulose, est étudié. Au total, trois différentes formulations de poudres sont extrudées :

- 94,7 % RDX – 5 % nitrocellulose – 0,3 % Centralite I
- 89,7 % RDX – 10 % nitrocellulose – 0,3 % Centralite I
- 84,7 % RDX – 15 % nitrocellulose – 0,3 % Centralite I

Le premier point abordé dans cette partie fait état des études en amont du projet quant à la faisabilité de l'extrusion pneumatique de ces poudres. En effet, une étude sur matière inerte est indispensable avant de passer aux matériaux énergétiques. Une réflexion sur les risques pyrotechniques est développée en comparant le procédé d'extrusion présenté dans cette partie avec un procédé classique sous presse.

Dans un deuxième temps, le montage utilisé pour l'extrusion de poudre propulsive est présenté en détail. Puis la procédure complète de fabrication de poudre propulsive est développée (malaxage, extrusion, découpage). Ce point aborde également les différentes améliorations et tests qui ont été menés, de manière à obtenir les meilleurs grains de poudre propulsive possible. En effet, des défauts de surface et de volume ont été notés et par la suite corrigés.

La troisième section détaille les différentes caractérisations des poudres propulsives extrudées. Les seuils de sensibilités à l'impact et à la friction sont mesurés, non seulement sur les poudres propulsives, mais également sur la pâte manipulée après malaxage. Le principe de fonctionnement et les analyses par spectrométrie infrarouge ATR sont détaillés et commentés selon la composition des poudres propulsives. Finalement, la température de décomposition est déterminée selon une méthode d'analyse thermique et les énergies d'activation de chaque poudre sont déterminées selon 3 méthodes différentes.

1. Etude de faisabilité sur matière inerte

Par soucis de sécurité, les premiers tests d'extrusion ont été menés sur des compositions inertes représentant les propriétés de viscosité d'un mélange énergétique après malaxage.

1.1. Extrusion de matière inerte

Les formulations inertes qui ont été choisies sont à base d'amidon, bicarbonate de sodium et d'eau. Ces mélanges sont malaxés manuellement dans un cristallisoir et sont ensuite insérés dans les seringues servant à l'extrusion comme le montre la Figure 33.

Figure 33 : Extrusion par seringue de formulation inerte

Les deux formulations ont été extrudées avec succès avec et sans filières. Les essais d'extrusion avec filières ont permis de montrer que les filières coniques sont à privilégier plutôt que celles cylindriques afin d'obtenir un écoulement régulier en son sein.

1.2. Réflexion de sécurité, bilan des forces appliquées

Les tests sur matière inerte ayant montré la faisabilité du procédé, une réflexion sur le risque pyrotechnique, avant utilisation de matière active, est requise. Afin de caractériser les risques durant l'extrusion et de savoir si elle doit s'opérer à distance ou non, une estimation des forces mises en œuvre est effectuée. Pour cela, le procédé d'extrusion utilisé dans cette étude est comparé à une extrusion traditionnelle sous presse.

- Calcul de la force exercée en extrusion sous presse :

Diamètre du piston du moule d'extrusion : $d = 45\ mm$ E. II.1

Surface représentée : $S = Pi\ \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 = Pi\ \times \left(\frac{45.10^{-3}}{2}\right)^2 = 1{,}59.10^{-3}\ m^2$ E. II.2

Pression d'utilisation : $P = 100\ bar = 10^7\ Pa$ E. II.3

Force exercée : $F = P\ \times S = 10^7 \times 1{,}59.10^{-3}\ = 1{,}59.10^4\ N\ \approx 16\ kN$ E. II.4

- Calcul de la force exercée sur une seringue par le système pneumatique :

Diamètre du piston de la seringue : $d = 23\ mm$ E. II.5

Surface représentée : $S = Pi\ \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 = Pi\ \times \left(\frac{23.10^{-3}}{2}\right)^2 = 4{,}16.10^{-4}\ m^2$ E. II.6

Pression maximale : $P = 7\ bar = 7.10^5\ Pa$ E. II.7

Force exercée : $F = P\ \times S = 7.\,10^5 \times 4{,}16.10^{-4}\ = 2{,}91.10^2\ N\ \approx 0{,}3\ kN$ E. II.8

En comparant les forces calculées entre un procédé classique d'extrusion sous presse et le procédé utilisé dans cette étude, il est possible de voir qu'un facteur 50 sépare les forces appliquées. Il est possible alors de conclure que le système d'extrusion pneumatique n'entraine pas de problèmes de sécurité vis-à-vis des matériaux énergétiques.

2. Caractéristiques de la procédure d'extrusion

Le système d'extrusion utilisé dans cette étude n'est pas un système continu comme celui présenté dans l'étude bibliographique. C'est pourquoi la préparation de grains de poudre propulsive a été segmentée en trois étapes différentes que sont le malaxage, l'extrusion et finalement la découpe.

La première partie de cette procédure est le malaxage qui consiste en un mélange mécanique de plusieurs composés miscibles dans un même solvant (organique ou aqueux). Vient alors la partie extrusion, qui doit garantir la forme voulue de grains de poudre propulsive. Suite à l'extrusion, des brins d'environ 7 à 8 cm de poudre propulsive sont recueillis. La dernière étape est alors la découpe de ces brins, en grains de 5 mm de longueur comme le montre la Figure 34.

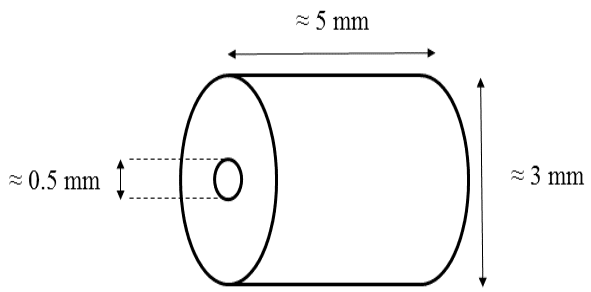


Figure 34 : Dimension souhaitée d'un grain de poudre propulsive

2.1. Malaxage

Le processus de malaxage n'est pas propre aux matériaux énergétiques. En effet, cette étape est présente dans bon nombre de systèmes nécessitant une cohésion entre différents composés. Cette étape de mélange, à l'aide de pâles mécaniques, est primordiale pour l'obtention d'un produit final homogène. Comme expliqué dans l'introduction de cette partie, les formulations sont composées de trois matières solides qui sont :

- Nitrocellulose
- RDX
- Centralite I

Pour assurer une bonne homogénéité de la poudre propulsive préparée, un solvant organique est utilisé de manière à solubiliser les trois solides et créer une pâte de poudre propulsive. Les paragraphes qui suivent détaillent le protocole expérimental suivi.

Après avoir pesé les quantités de matières nécessaires, les produits sont placés au sein de la cuve de malaxage. La masse totale de solide est plafonnée à 50 g pour la cuve utilisée suivant l'étude de sécurité propre à la salle où s'effectue l'opération. Puis une quantité définie de solvant organique est ajoutée, voir Tableau 15. Le solvant organique utilisé est un mélange à 95 % (en masse) composé d'acétone et 5 % d'acétate d'éthyle. La proportion de solvant est un facteur important car s'il est inséré en trop grande quantité, la pâte recueillie n'aura pas une viscosité optimale pour être extrudée et à l'inverse s'il n'y a pas assez de solvant, l'homogénéisation n'est pas garantie et posera des problèmes lors de l'extrusion.

Tableau 15 : Composition massique des différentes poudres propulsives

Masse de RDX (g)	Masse de NC (g)	Masse de Centralite I (g)	Masse de solvant (g)	Nom usuel
42,35	7,5	0,15	16	85-15
44,85	5	0,15	17	90-10
47,35	2,5	0,15	18	95-5

Dès lors que l'intégralité des matériaux est insérée dans la cuve, cette dernière est fermée hermétiquement. Pour des raisons de sécurité, le poste qui contrôle l'appareil de malaxage est situé en dehors de la pièce où le malaxage est opéré.

Durant les cinq premières minutes, la rotation des pâles est fixée à 20 tours par minute. Au bout de ce temps, une première observation visuelle est effectuée pour s'assurer qu'il n'y a aucun problème. Le malaxage est alors lancé à quarante-six tours par minute pendant deux heures avec des vérifications visuelles toutes les demi-heures. Pendant l'opération, le logiciel de supervision du procédé recueille des informations sur le couple fourni pour faire tourner les pâles à la vitesse souhaitée. Ces mesures informent sur la viscosité de la pâte, qui peut alerter l'opérateur d'un problème potentiel si cette valeur croît grandement. Dans la pratique, cette valeur est de l'ordre de 0,5 N.m.

Figure 35 : Seringue utilisée après remplissage

Figure 36 : Cuve après 2 h de malaxage

Dès que les deux heures sont écoulées, les différents solides se sont solubilisés dans une phase visqueuse ressemblant à une pâte, voir Figure 36. Cette mixture est alors insérée manuellement dans deux seringues de marque Nordson de 50 cm^3 présentées en Figure 35. Cette étape de remplissage est délicate pour les deux raisons suivantes :

- Possibilité d'introduction de bulles d'air dans la seringue
  - Problème lors de l'extrusion

- Vitesse de remplissage de la seringue
  - Diminution du taux de solvant due à l'évaporation des solvants organiques impliquant un changement de propriété mécanique lors de l'extrusion

2.2. Extrusion

Le montage utilisé pour l'extrusion de poudres propulsives est composé de plusieurs pièces qui ont chacune un rôle bien défini dans l'obtention d'un procédé fiable et reproductible (Figure 37). La caractérisation d'une extrusion réussie est définie par les différents paramètres d'extrusion qui sont présentés par la suite, mais également par la conformité du brin extrudé selon différents critères (taille, état de surface …).

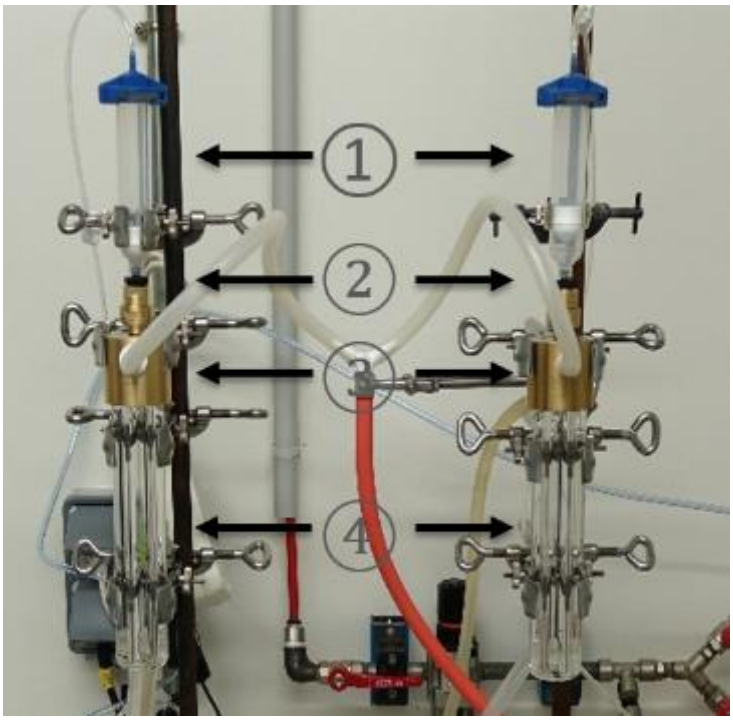


Figure 37 : Montage complet d'extrusion

① : Applicateur doseur (p87)

② : Filière (p87)

③ : Diffuseur d'air (p88)

④ : Colonne de séchage (p89)

2.2.1. Applicateur doseur pneumatique

L'opération de mise en forme peut être accomplie par application d'une force sur une masse mouillée à travers une filière, comme détaillé dans la première partie. Dans cette étude, un applicateur doseur pneumatique est utilisé pour exercer une contrainte sur la pâte de poudre propulsive récupérée après malaxage. Cette méthode permet de s'affranchir de certains problèmes liés à l'utilisation de matériaux énergétiques et ainsi de manipuler dans des conditions optimales de sécurité.

Figure 38 : Photographie de l'applicateur doseur Nordson

Cet outil permet de délivrer une pression comprise entre 1 et 7 bar (± 0,01 bar), en étant relié à une conduite d'air comprimé. Il est possible de voir sur la Figure 38 que ce dispositif est directement relié à la seringue dans laquelle est stockée la poudre propulsive humide après malaxage. De cette manière, une pression donnée vient exercer une contrainte qui induit un mouvement de la phase solide vers l'autre extrémité de la seringue.

2.2.2. Filière

La filière est la pièce qui va permettre de dimensionner la morphologie de l'extrudât. Dans cette étude, des poudres propulsives de 3 mm de diamètre, 5 mm de longueur et avec une perforation centrale sont requises. La filière se présente sous la forme d'une pièce en laiton qui se visse sur un raccord possédant les filetages adéquats.

Le diamètre intérieur de la filière détermine le diamètre du brin extrudé. De manière à obtenir des grains tubulaires, une aiguille est ajoutée à l'intérieur de la filière pour créer une cavité dans le brin (tubulure). Cette aiguille, représentée par la pièce noire, placée au centre de la filière, possède un diamètre de 0,7 mm. La Figure 39 donne une représentation de la filière qui a été utilisée pour cette étude.

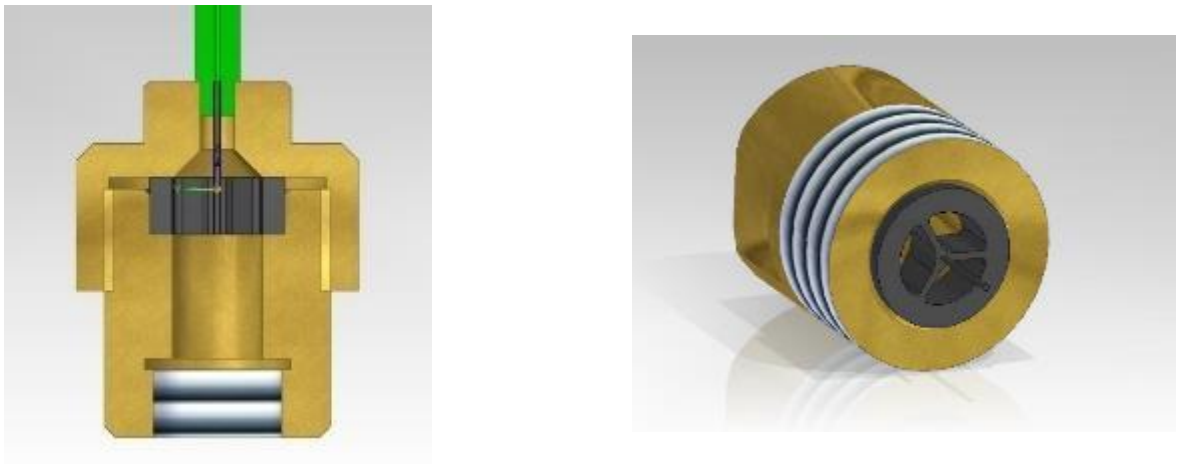


Figure 39 : Représentation de la filière avec l'aiguille utilisée

2.2.3. Diffuseur d'air

La pièce appelée diffuseur d'air a été conçue spécialement pour se poser au-dessus de la colonne de séchage présentée en page 89. Son rôle est de maintenir un mouvement d'air à l'intérieur de la colonne de séchage. De cette manière, le solvant s'évaporant du brin tout juste extrudé est balayé, ce qui induit un déplacement d'équilibre pour sécher le brin plus rapidement. Cela permet conjointement de renouveler constamment l'atmosphère au sein de la colonne, qui sinon serait chargée de vapeurs de solvants organiques et d'apporter une quantité de chaleur supplémentaire. Le plan de cette pièce est présenté en Figure 40.

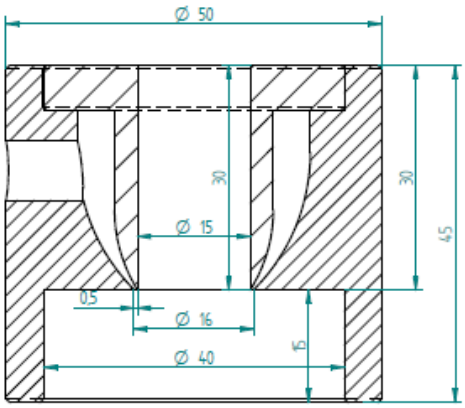


Figure 40 : Plan du diffuseur d'air

Le flux d'air est créé par une arrivée d'air comprimé. Ce flux est tout d'abord réchauffé dans un échangeur tubulaire. Cet échangeur est chauffé grâce à un thermostat maintenant la température de l'eau contenue à 80 °C avec un débit de 1 $m^3.h^{-1}$. Ce système permet de chauffer l'air jusqu'à une valeur de 56 °C qui est soufflé à l'intérieur de la colonne de séchage.

2.2.4. Colonne de séchage

Ce dispositif est le second outil nécessaire au séchage de l'extrudât. Expérimentalement, cette colonne ressemble à un Liebig qui peut être utilisé pour la condensation de vapeur durant une synthèse en laboratoire.

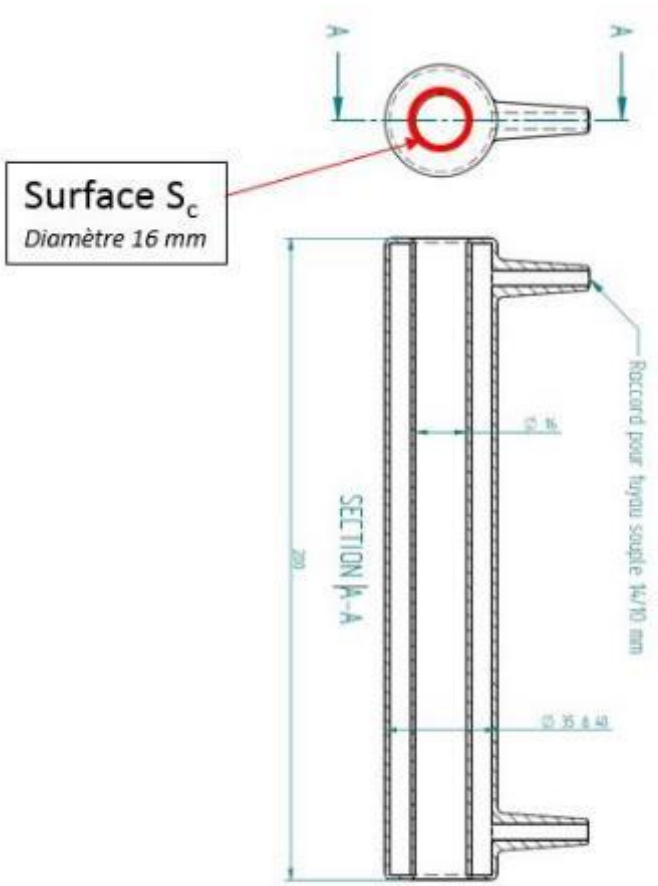


Figure 41 : Plan de la colonne de séchage

$$Q_{air} = v_{air} \times S_c = 1 \times 1{,}886 \,.\, 10^{-4} = 1{,}886 \,.\, 10^{-4}\, m^3.s^{-1} \qquad \text{E. II.9}$$

Le débit du flux d'air est calculé à partir de la surface, S_c (Figure 41), à travers laquelle l'écoulement se crée et de la vitesse d'écoulement, v_{air}, mesurée par un anémomètre à fil chaud. Le dispositif de mesure est maintenu au bas de la colonne pour mesurer une vitesse moyenne sur une dizaine de seconde.

La colonne utilisée ici est quant à elle utilisée pour aider l'évaporation de solvants organiques. Le principal changement entre un réfrigérant « classique » et cette colonne est l'absence de rodage aux extrémités hautes et basses afin d'éviter les fuites thermiques lors du montage avec le diffuseur d'air. L'eau circulant à l'intérieur est maintenue à une température de 50 °C par un thermostat avec un débit de 1 $m^3.h^{-1}$. Cette température est suffisante pour le séchage car elle est supérieure au point d'ébullition des solvants utilisés. La Figure 41 montre un plan de cette colonne.

2.3. Segmentation de l'extrudât

Une fois l'étape de malaxage et d'extrusion complétée, la dernière tâche consiste à découper les brins d'extrudât à la longueur souhaitée. Pour cette étude, des grains de poudre propulsive de 5 mm sont requis. De manière à avoir une découpe nette et précise, l'appareil présenté en Figure 42 a été conçu.

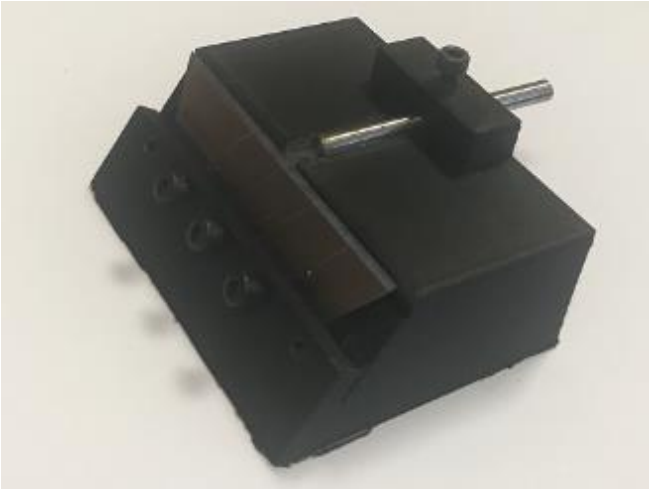


Figure 42 : Découpeuse des brins d'extrudât

Il est possible d'observer une gouttière dans laquelle le brin est placé jusqu'à arriver en butée. La lame est fixée et positionnée à précisément 5 mm de la butée de manière à avoir des grains de la même taille et avec une surface de découpe nette, voir Figure 43.

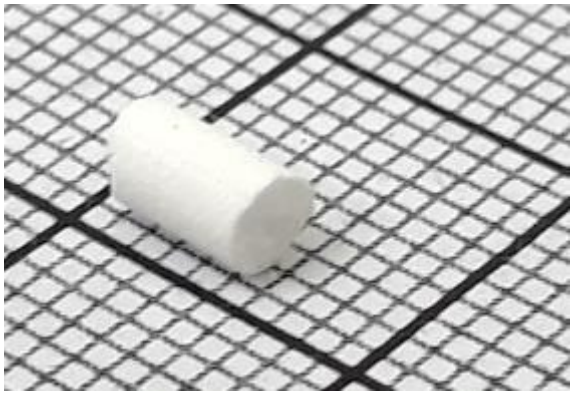


Figure 43 : Grain de poudre propulsive

3. Paramètres d'optimisation

A cause du grand nombre de processus intervenant dans la préparation de ces poudres propulsives, beaucoup de facteurs ont pu être modifiés, testés et adaptés. Les résultats des extrusions ont été notés et ainsi un procédé fiable et reproductible a pu être défini.

3.1. Nature et taux du solvant

Le taux de solvant influe grandement la solubilisation et l'homogénéisation des matériaux énergétiques initiaux mais également la viscosité de la pâte recueillie après malaxage. De par les différentes compositions de poudres propulsives, la proportion de solvant a dû être adaptée à chaque formulation préparée (voir Tableau 15, p85). La nature du solvant est quant à elle déterminante sur l'évaporation du solvant (selon sa température d'ébullition) et sur les résultats d'extrusion. Le Tableau 16 résume les solvants testés.

Tableau 16 : Solvants testés lors des malaxages et extrusions

	S1* (%)	S2 (%)	S3 (%)	S4 (%)	S5 (%)	S6 (%)	S7 (%)	S8 (%)	S9 (%)	S10 (%)
Acétone	100	0	0	0	0	0	0	90	95	0
AcE**	0	100	0	70	50	30	20	10	5	0
EtOH***	0	0	100	30	50	70	80	0	0	30
Ether	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70

** : Solvant i ; i = [1 ,10]*
*** : Acétate d'éthyle*
**** : Ethanol*

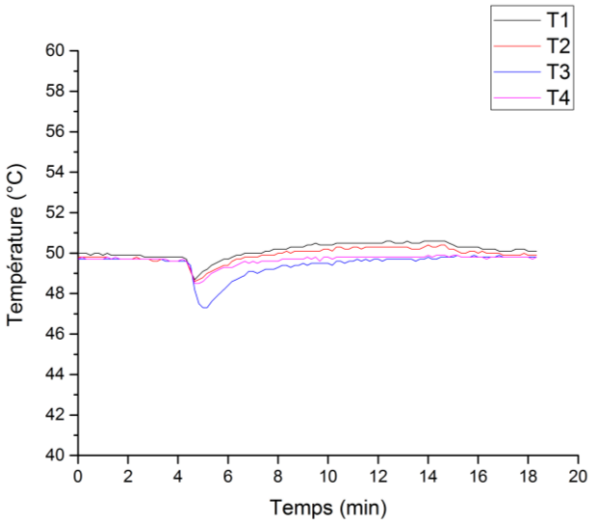
Aucune différence lors de l'étape de malaxage n'a été notée lors de l'utilisation des solvants cités en Tableau 16. Les résultats diffèrent après le processus d'extrusion. Les solvants à base d'éthanol et d'acétate d'éthyle (S4, S5, S6 et S7) couramment utilisés, et brevetés en 1996 [98], lors d'extrusions de poudres propulsives n'ont pas donné satisfaction ici en raison de l'état de surface de l'extrudât et de cavités non désirées se formant à l'intérieur du brin. Le même problème a été observé pour les solvants S3 et S10. Aucune cavité interne n'a été observée avec le solvant composé uniquement d'acétone (S1) mais l'état de surface n'est pas satisfaisant. Deux mélanges d'acétone et d'acétate d'éthyle ont donc été essayés (S8 et S9). Les meilleurs résultats d'extrusion sont obtenus avec le solvant S9, autant par rapport à la qualité de surface de l'extrudât (aucun défaut de surface) que de l'absence de cavités internes (aucun défaut de volume).

3.2. Temps et température de séchage

L'étape de séchage à laquelle le brin est exposé est de première nécessité. En effet, si le brin est directement extrudé à l'air libre, un affaissement de volume est constaté. C'est pourquoi la colonne de séchage (page 89) et le diffuseur d'air (page 88) ont été ajoutés à la procédure d'extrusion. De cette manière, le volume défini par la géométrie de la filière est conservé.

Le temps de séchage est ainsi dépendant de la température de la colonne et de la température du flux d'air. Malgré tout, une température trop élevée (T > 60 °C) au sein de la colonne entraine des défauts de volume (déformation de l'extrudât). La température de la colonne de séchage est ainsi fixée à 50 °C pour éviter ce phénomène. La température du flux d'air distribué pour le diffuseur est ajustée en fonction de la colonne de séchage. Avec ces paramètres, le temps de séchage est défini à 10 min.

La mesure de la variation de la température est donc nécessaire de manière à connaitre en combien de temps l'équilibre thermique est à nouveau établi. La Figure 44 montre l'évolution des températures sur quatre points au sein de la colonne de séchage.



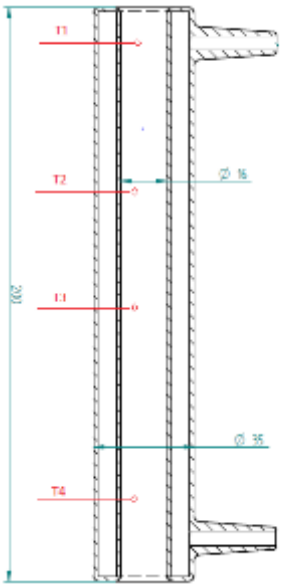


Figure 44 : Evolution du champ de température dans la colonne de séchage

De 0 à 4 min, la Figure 44 montre que la température dans la colonne est stable. L'extrusion du brin est reconnaissable à la chute de la température de chacun des capteurs. La valeur la plus basse relevée est de 47,5 °C. La remontée en température se fait relativement vite car en moins de 2 min l'atmosphère est à nouveau à une température de 50 °C. Ainsi après une extrusion et un séchage de 10 min, une autre opération d'extrusion et de séchage est possible comme l'équilibre thermique est à nouveau atteint.

4. Caractérisation des poudres propulsives extrudées

4.1. Détermination des seuils de sensibilités

Les poudres propulsives sont amenées à être manipulées sous deux formes distinctes : pâte (après le malaxage voir page 85) ou sous forme solide (après extrusion voir page 91).

Tableau 17 : Tests de sensibilité sur matière active sèche ou humide

Masse de RDX (%)	Masse de NC (%)	Masse de Centralite I (%)	Etat de la matière	Sensibilité à l'impact (J)	Sensibilité à la friction (N)
84,7	15	0,3	Pâte*	5,0	Non mesurable
84,7	15	0,3	Brin sec**	7,4	216
89,7	10	0,3	Pâte*	7,4	Non mesurable
89,7	10	0,3	Brin sec**	5,0	216
94,7	5	0,3	Pâte*	7,4	Non mesurable
94,7	5	0,3	Brin sec**	5,0	180

** : Poudre propulsive humide, après malaxage*

*** : Poudre propulsive sèche, après extrusion*

Le Tableau 17 résume les résultats de ces tests pour chaque composition. Les valeurs seuils de limite à la manipulation et au transport pour les matériaux énergétiques sont fixées à 2,0 J et 80 N respectivement pour l'impact et la friction. Les résultats obtenus sont satisfaisants et permettent donc la présence des opérateurs durant l'extrusion, et non pas à distance.

4.2. Spectre infrarouge ATR

4.2.1. Principe de fonctionnement

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique employée afin d'identifier la composition d'un mélange. En synthèse organique, cette technique peut être utilisée de manière à savoir si la synthèse a permis d'aboutir au produit attendu mais également de détecter les traces résiduelles de réactifs qui n'auraient pas réagi. Le nombre d'onde est balayé entre 4000 et 500 cm^{-1}.

Le principe de cette technique est d'exploiter les propriétés vibratoires des liaisons chimiques au sein d'une molécule. Par l'apport d'énergie propre à chaque longueur d'onde, une liaison donnée va ainsi passer d'un état fondamental à un état excité. Ainsi le spectre infrarouge d'un composé s'établit en faisant traverser un faisceau IR à un échantillon. Par mesure de la quantité d'énergie absorbée propre à chaque longueur d'onde, il est possible de tracer un spectre

de transmittance ou d'absorbance d'un composé [99], [100]. La transmittance est définie comme $T = \frac{I}{I0}$ (intensité transmise sur intensité initiale) et dépend de l'absorbance par la relation :

$$A = -log(T) \qquad \text{E. II.10}$$

La technique utilisée ici est appelée ATR pour « Attenuated Total Reflection ». Le principe est de faire subir au faisceau optique (dans le domaine IR) plusieurs réflexions, à l'interface entre l'échantillon ayant un indice de réfraction n_1 et un milieu transparent d'indice de réfraction n_2 élevé ($n_2 > n_1$) comme ZnSe, TlBr, AgCl ou encore le diamant.

En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité I_{source} traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal- échantillon puis est dirigé vers le détecteur, Figure 45. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée aussi onde évanescente. Ce phénomène existe si l'angle d'incidence θ a une plus grande valeur que l'angle critique (angle maximum auquel le signal n'est plus réfléchi) défini par :

$$\theta = sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \qquad \text{E. II.11}$$

Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. Cette profondeur de pénétration dp peut s'exprimer en fonction de l'angle d'incidence, des indices de réfractions et de la longueur d'onde λ.

$$\mathrm{dp} = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{\left(sin^2(\theta) - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right)}} \qquad \text{E. II.12}$$

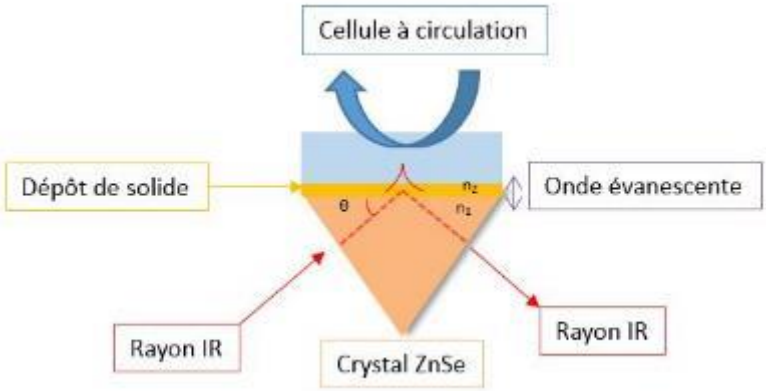


Figure 45 : Principe de fonctionnement de l'ATR

De cette manière, dp augmente lorsque le nombre d'onde diminue, se traduisant par une augmentation de l'intensité du signal. La technique de l'ATR possède également d'autres avantages comme une préparation d'échantillons minimale, un nettoyage de l'accessoire simple et rapide ou encore la possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel.

Il est à noter également que l'indice de réfraction du cristal est important, en effet plus n_2 est grand et meilleur sera la réflexion du signal. La Figure 45 expose le principe de réflexion de l'onde et la pénétration de l'onde évanescente [99].

Une fois le spectre obtenu et tracé, les différentes liaisons composant l'échantillon peuvent être déterminées grâce aux différentes tables regroupant les bandes de vibrations propres à chaque groupe fonctionnel comme le montre la Figure 46 [101]–[103].

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité et commentaire
Liaison OH libre	Entre 3500 et 3700 cm^{-1}	Bande fine et moyenne.
Liaison OH liée (liaison hydrogène)	Entre 3100 et 3500 cm^{-1}	Bande forte et large.
Liaison N-H	Entre 3050 et 3500 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison C=O	Entre 1700 et 1800 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison C–H	Entre 2900 et 3100 cm^{-1}	Bande moyenne à forte
Liaison C=O des esters	Entre 1700 et 1750 cm^{-1} Entre 1660 et 1740 cm^{-1}	Bande forte. Bande forte.
Liaison C=O des amides	Entre 1630 et 1710 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison C-H de CHO	Entre 2650 et 2800 cm^{-1}	Bande moyenne.
Liaison OH des acides carboxyliques	Entre 2500 et 3300 cm^{-1}	Bande forte et large.
Liaison C–O des acides carboxyliques	Entre 1200 et 1320 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison C–O des esters	Entre 1210 et 1260 cm^{-1}	Bande forte.
Liaison NH des amides	Entre 3050 et 3500 cm^{-1}	Deux bandes moyennes larges.
Liaison NH des amides substituées	Entre 3050 et 3400 cm^{-1}	Bande moyenne large.

Figure 46 : Table de données spectroscopiques IR

4.2.2. Analyse de poudre propulsive

Comme détaillé précédemment dans le Tableau 15, en page 85, les poudres propulsives sont composées de trois molécules différentes que sont : la nitrocellulose, le RDX et la Centralite I. La Figure 47 présente un spectrogramme de la composition à 10 % de nitrocellulose. Les résultats et corrélations propres à chaque pic sont détaillés dans le Tableau 18.

Les liaisons C - H (3060 cm^{-1}) mises en évidence pour le spectre IR sont présentes dans les trois molécules composant la poudre propulsive. En revanche, les liaisons du groupement NO_2 (1390, 1260 et 840 cm^{-1}) ne proviennent que des molécules de RDX et de nitrocellulose. Finalement, la bande à 1040 cm^{-1} caractéristique des liaisons C – O – C représente exclusivement la nitrocellulose et peut donc caractériser le taux de nitrocellulose dans les poudres propulsives. En effet, il est possible d'observer que l'absorbance à 1040 cm^{-1} diminue lorsque le taux de nitrocellulose diminue dans la formulation ; l'absorbance prend une valeur de 0,24 pour la composition à 10 % de nitrocellulose contre 0,18 pour celle à 5 %.

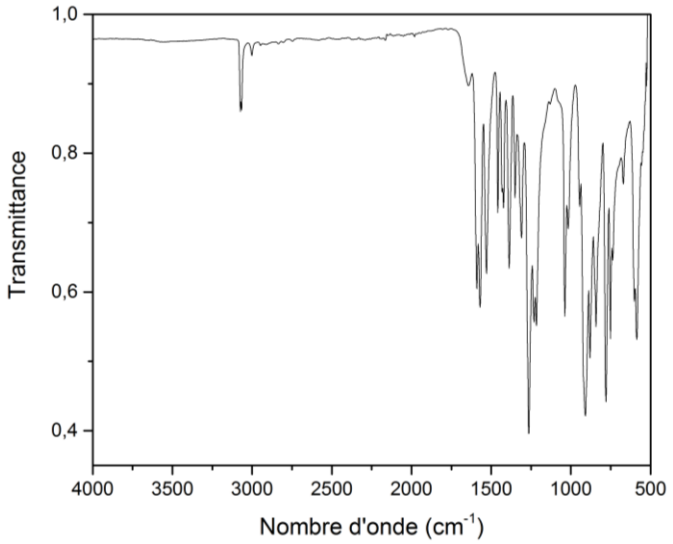


Figure 47 : Spectrogramme ATR de la composition à 10 % de nitrocellulose

Tableau 18 : Analyse du spectrogramme de poudre propulsive

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Transmittance
C – H	3060	0,86
O – NO_2	1450	0,73
O – N – O	1390	0,64
O – N – O	1260	0,4
C – O – C	1040	0,57
O – N – O	840	0,55

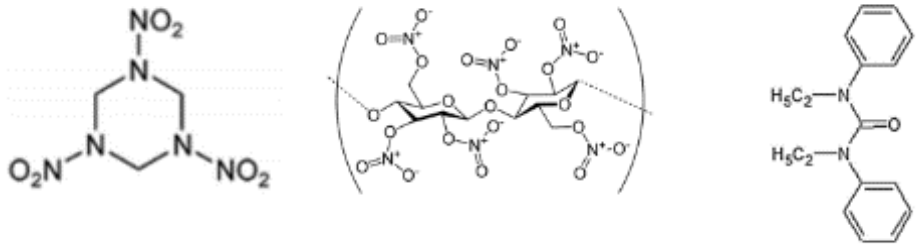


Figure 48 : Représentation des molécules de RDX, nitrocellulose et Centralite I

4.3. Analyses thermiques

4.3.1. Température de décomposition

La température de décomposition thermique d'un composé est définie comme la température à laquelle les liaisons des molécules constitutives dudit composé se brisent pour former des intermédiaires de poids moléculaire plus faible. Ces composés intermédiaires sont à leur tour décomposés si la température augmente. Cette réaction peut être suivie expérimentalement grâce à une analyse thermogravimétrique (ATG). Le principe d'un tel appareil est d'enregistrer la masse d'un échantillon donné tout en lui imposant une rampe de température (entre 0,1 et 20 °C .min^{-1}). Pour les matériaux énergétiques, la température de décomposition est, dans cette étude, donnée pour une rampe de température de 5 °C .min^{-1} et est définie comme la température ou la dérivée de la masse prend son minimum. Le Tableau 19 résume les résultats obtenus pour les trois poudres propulsives extrudées. La Figure 49 présente un exemple de résultats d'ATG pour la composition 95-5. Les courbes pour les deux autres compositions sont disponibles en Annexe II.A (85-15) et Annexe II.B (90-10).

Tableau 19 : Températures de décomposition pour les trois poudres propulsives avec une rampe de 5 °C .min^{-1}

RDX (%)	NC (%)	Centralite I (%)	Température de décomposition (°C)
84,7	15	0,3	229
89,7	10	0,3	222
94,7	5	0,3	208

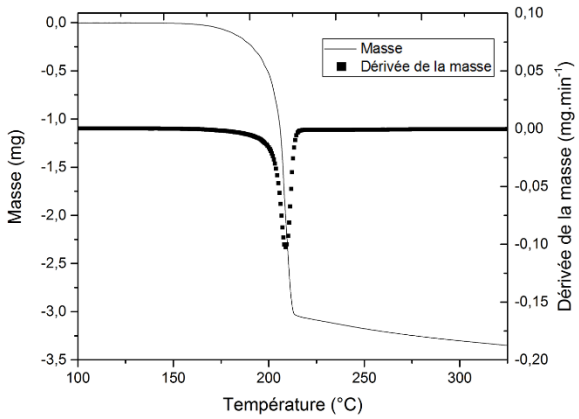


Figure 49 : Courbe thermogravimétrique pour la composition 95-5

Dans la littérature, le point de décomposition de la nitrocellulose et celui du RDX (à rampe de température égale) ne présentent pas de grande différence. En effet, ces valeurs sont toutes les deux proches de 210 °C selon Abd-Elghany *et al.* (RDX) et Wang *et al.* (NC) [104], [105]. Dans cette étude, il est possible de noter que la température de décomposition augmente avec le taux de nitrocellulose.

4.3.2. Détermination des énergies d'activation

L'énergie d'activation traduit la notion d'énergie à apporter à un système pour engendrer un changement dans ce système. Ici l'énergie d'activation est calculée à partir d'analyses thermiques de type Calorimétrie à Balayage Différentielle selon cinq rampes de température différentes. Le développement mathématique permettant le calcul de cette grandeur thermodynamique est détaillé en Annexe II.C. Cette démarche a été récemment utilisée et publiée par Ehrhardt *et al.* [106].

Tableau 20 : Ea calculées sous argon pour les trois poudres propulsives

	Ea Ozawa / *kJ.mol^{-1}*	**Ea ASTM E698 / *kJ.mol^{-1}***	**Ea Isoconversionnelle / *kJ.mol^{-1}***
85-15	203,74	201,47	193,49
90-10	205,92	203,32	195,29
95-5	209,91	210,66	202,59

Tableau 21 : Ea calculées sous azote pour les trois poudres propulsives

	Ea Ozawa / *kJ.mol^{-1}*	**Ea ASTM E698 / *kJ.mol^{-1}***	**Ea Isoconversionnelle / *kJ.mol^{-1}***
85-15	180,93	210,78	217,30
90-10	175,35	174,04	165,94
95-5	180,25	155,29	147,20

Un total de cinq rampes de température basses est utilisé, entre 0,3 et 1,2 °C.min^{-1}, pour éviter l'emballement thermique d'une réaction et avoir une meilleure mesure du flux de chaleur délivré. Il est ainsi possible de calculer l'énergie d'activation selon trois méthodes différentes qui sont, Ozawa, ASTM E698 et isoconversionnelle [107]–[109]. Le Tableau 20 et Tableau 21 résument les résultats pour les trois poudres propulsives respectivement sous argon et sous azote.

Il est possible de noter la faible différence entre les trois méthodes pour les analyses menées sous argon. En effet, l'écart relatif entre les différentes approches ne dépasse pas 10 %. La composition des poudres propulsives n'a pas, ou peu, d'influence sur ces valeurs lorsque le gaz environnant est l'argon. Cependant, lorsque l'azote remplace l'argon, une influence claire de la nitrocellulose peut être observée. En effet, pour les méthodes ASTM E698 et isoconversionnelle, il est possible de noter une forte diminution de l'énergie d'activation lorsque le taux de nitrocellulose diminue. Ainsi la composition 95-5 possède la plus basse énergie d'activation tandis que la poudre 85-15 possède la plus haute. Les énergies d'activation pour un mélange composé de 98 % de nitrocellulose et 2 % de diphenylamine (DP), et le RDX pur sont présentées dans le Tableau 22 :

Tableau 22 : Ea calculées pour le RDX et la NC

Composé	Energie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)	Référence
RDX	157,8	[104]
NC/DP (98/2)	221,8	[106]

L'influence de la nitrocellulose sur ce paramètre cinétique est clairement observable. La poudre 85-15 possède l'énergie d'activation la plus haute, comparée aux 2 autres compositions. Cette valeur d'énergie d'activation, 210,78 $kJ.mol^{-1}$, est relativement proche de celle d'une composition à 98 % de nitrocellulose. En effet, la différence des énergies d'activation est seulement d'une dizaine de $kJ.mol^{-1}$. Ces résultats indiquent que plus le taux de nitrocellulose augmente dans les compositions, plus l'énergie d'activation du mélange est proche de la valeur de la nitrocellulose pure. Cette influence est déjà observable pour de faibles taux de nitrocellulose (15 %).

En suivant le même raisonnement, l'énergie d'activation de la poudre 95-5 est proche de celle du RDX pur calculée par Abd-Elghany *et al.*, respectivement 155,29 et 157,8 $kJ.mol^{-1}$. Cette observation est logique à cause du taux élevé de RDX dans les poudres propulsives étudiées.

5. Conclusion partielle

Dans cette partie, un nouveau montage d'extrusion discontinue est présenté. La procédure a été détaillée depuis le début du projet (matière inerte) jusqu'à l'optimisation des paramètres d'étude propres à chaque poudre propulsive. Ces poudres se distinguent entre elles par leurs compositions et donc leurs taux de nitrocellulose. La Centralite I a été choisie comme stabilisant afin d'éviter toute dégradation accélérée de la nitrocellulose.

Les résultats des tests de sensibilités sont déjà témoins de l'effet de la nitrocellulose sur des propriétés comme la sensibilité à la friction. En effet, plus le taux de nitrocellulose diminue plus cette sensibilité diminue, voir Tableau 17 en page 94. La valeur la plus faible de sensibilité à la friction, 180 N, reste néanmoins supérieure à la valeur critique de manipulation d'un matériau énergétique (80 N). Concernant la sensibilité à l'impact, le taux de nitrocellulose n'a pas montré de forte influence. La présence en majorité du RDX contribue à la valeur haute de sensibilité (7,4 J).

Les résultats de spectrométrie IR ATR sont impactés par le taux de nitrocellulose (voir page 94). Bien que les molécules présentent dans ces poudres propulsives aient des liaisons similaires, la nitrocellulose se distingue avec une liaison oxygène – carbone – oxygène. Un pic à un nombre d'onde de 1040 cm^{-1} caractérise l'élongation de cette liaison et donc la présence de la nitrocellulose. Il a été remarqué que plus le taux de nitrocellulose est élevé plus l'absorbance relative à cette liaison est élevée. Des mesures d'absorption d'un faisceau laser visible (650 nm) ont été menées mais n'ont pas donné de résultats concluants (Annexe II.D). Malgré tout, il a été possible d'estimer un ordre de grandeur de pénétration de 0,4 mm du faisceau laser à travers une lame de 0,78 mm d'épaisseur de poudre propulsive. Les énergies d'activation ont été déterminées pour les trois poudres propulsives. Il a été vu, sous azote, que plus le taux de nitrocellulose augmente, plus l'énergie d'activation augmente, se rapprochant de la valeur de la nitrocellulose seule.

Au terme de cette première étude, trois formulations de poudre propulsive ont été extrudées et caractérisées par différents moyens.

<u>Partie III</u> : Étude de la pyrolyse de poudres propulsives RDX-NC

Introduction

La pyrolyse est une étape de dégradation, endothermique lorsqu'elle est effectuée sous atmosphère pauvre en air. Ici la pyrolyse est dite oxydante grâce à l'apport en oxygène des matériaux énergétiques. Ce phénomène alors exothermique, précède la combustion. La chimie analytique permet de caractériser la dégradation de ces composés organiques complexes ou de ces mélanges. La chaleur fournie à ces composés permet la rupture de liaisons ou de chaines de molécules pour le cas de polymères. Cela engendre par la même occasion des espèces, plus ou moins réactives, à plus faible masse molaire que le composé initial. Ces espèces peuvent être des molécules comme le dioxyde de carbone ou l'eau mais peuvent également avoir des masses moléculaires plus élevées. La connaissance des cinétiques de pyrolyse est ainsi importante pour la compréhension du comportement d'un matériau énergétique lors de sa combustion.

Dans un premier temps, les compositions des matériaux énergétiques utilisés dans cette étude sont rappelées. Puis les deux expériences utilisées pour l'étude des produits de pyrolyse sont introduites de manière à pouvoir comparer les tendances et résultats selon deux procédés différents. Le montage et le fonctionnement de la pyrolyse induite par faisceau laser sont détaillés notamment le type de laser et de spectromètre de masse. La seconde expérimentation est une pyrolyse flash couplée à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse. Le mode de fonctionnement de chaque appareil est étudié ainsi que les moyens de séparation et d'analyse des gaz de pyrolyse émis.

La deuxième partie fait état des résultats obtenus avec le montage appelé « Pyrolyse induite par faisceau laser ». Tout d'abord, l'estimation de la rampe de température à la surface d'un grain de poudre propulsive est calculée. Le protocole expérimental et les paramètres d'étude sont par la suite détaillés. Les paragraphes suivants font état des espèces chimiques détectées et tracées, de manière à étudier l'influence du gaz environnant, de la pression initiale et du taux de nitrocellulose contenu dans les poudres propulsives.

Les données extraites du couplage pyrolyse flash, chromatographie en phase gazeuse et spectromètre de masse sont présentées dans la troisième section. Le mode opératoire et les grandeurs à faire varier sont détaillés. S'ensuit, la présentation des résultats selon la température d'exposition, la rampe de température et, encore une fois, le taux de nitrocellulose des poudres propulsives.

Le quatrième point fait état des discussions pouvant avoir lieu après l'obtention et l'exploitation des résultats propres à chaque manipulation. Finalement, la cinquième et dernière section est une conclusion partielle sur les moyens, méthodes et principaux résultats obtenus dans cette troisième partie.

1. Moyens et méthodes

1.1. Les poudres propulsives à étudier

Les poudres propulsives à étudier sont au nombre de trois. Leurs méthodes d'obtention ont été détaillées dans la Partie II de ce rapport. Les trois formulations de poudres propulsives contiennent les mêmes matériaux énergétiques à des taux massiques différents. Elles sont toutes les trois à base d'une nitramine, le RDX, avec un faible taux de nitrocellulose et de la Centralite I comme stabilisant. Les formules chimiques de ces trois composés sont rappelées en Figure 50.

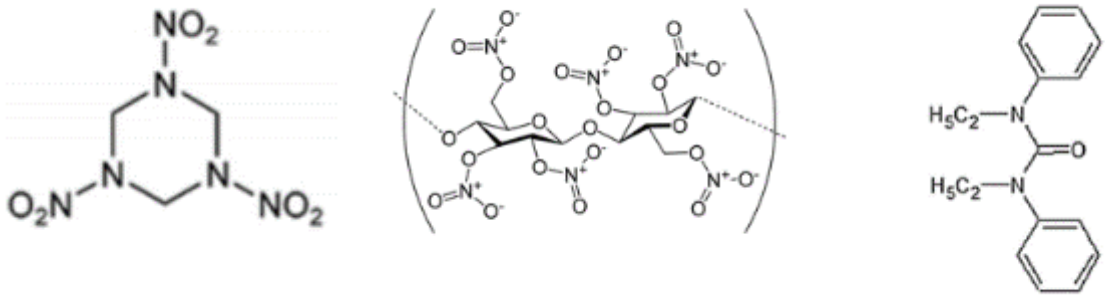


Figure 50 : Molécules composants les poudres propulsives d'intérêts, de gauche à droite : RDX, NC et Centralite I

Les grains de ces poudres se présentent sous forme cylindrique avec une perforation centrale (tubulaire), comme le montre la Figure 51. Cette géométrie a été choisie de manière à laisser s'écouler les gaz émis durant la pyrolyse laser qui sera présentée plus tard dans cette partie. Les compositions des poudres propulsives diffèrent par leur taux de nitrocellulose, gardant toutefois une grande proportion massique de nitramine comme le montre le Tableau 23.

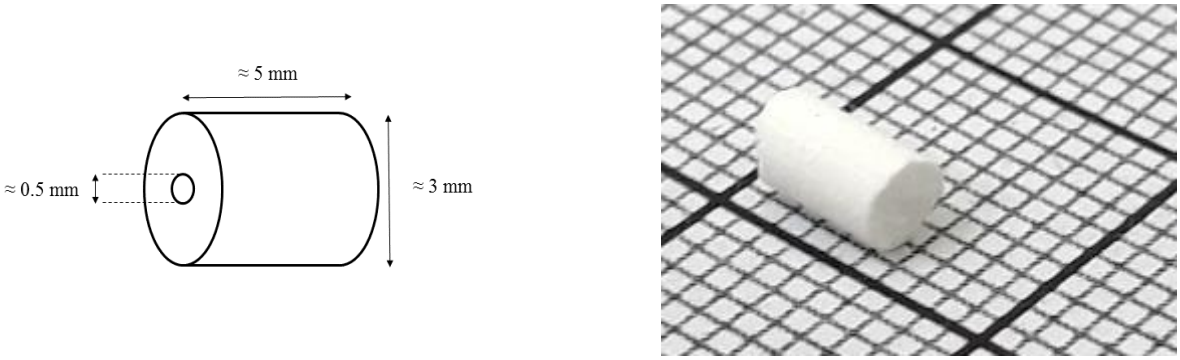


Figure 51 : Géométrie des grains de poudres propulsives

Tableau 23 : Compositions et noms usuels des poudres propulsives

%massique RDX	%massique NC	%massique CI	Nom usuel
94,7	5	0,3	95-5
89,7	10	0,3	90-10
84,7	15	0,3	85-15

Pour les besoins propres à chaque expérimentation, ces grains de poudre peuvent être utilisés sous forme de fragments d'environ 1 mg, obtenus par segmentation, notamment pour la pyrolyse flash présentée en page 112. Concernant la pyrolyse induite par laser, un grain complet de poudre propulsive est utilisé.

1.2. Moyens expérimentaux

1.2.1. Pyrolyse induite par faisceau laser

Cette méthode est basée sur l'étude des gaz de pyrolyse émis lors de l'irradiation laser d'un grain de poudre propulsive. De manière à ne générer uniquement la pyrolyse et ne pas engendrer la combustion de ces poudres, ce travail est effectué à des pressions initiales faibles (1 et 3 bar). Des pressions initiales plus élevées, de l'ordre de 20 bar, engendreraient la combustion de ces grains. L'échauffement thermique dû au faisceau laser va ainsi pyrolyser le grain de poudre propulsive sous différentes atmosphères (azote ou argon).

Cette expérience est réalisée sur un montage existant au Laboratoire PRSIME. La manipulation a pour nom LILOVEM (Laser Ignition of LOw Vulnerability Energetic Materials) et est utilisée pour étudier l'allumage de poudres propulsives. Cette manipulation a dû être adaptée à cause de la nécessité d'ajouter un prélèvement de gaz in situ et est présentée Figure 52 et Figure 53.

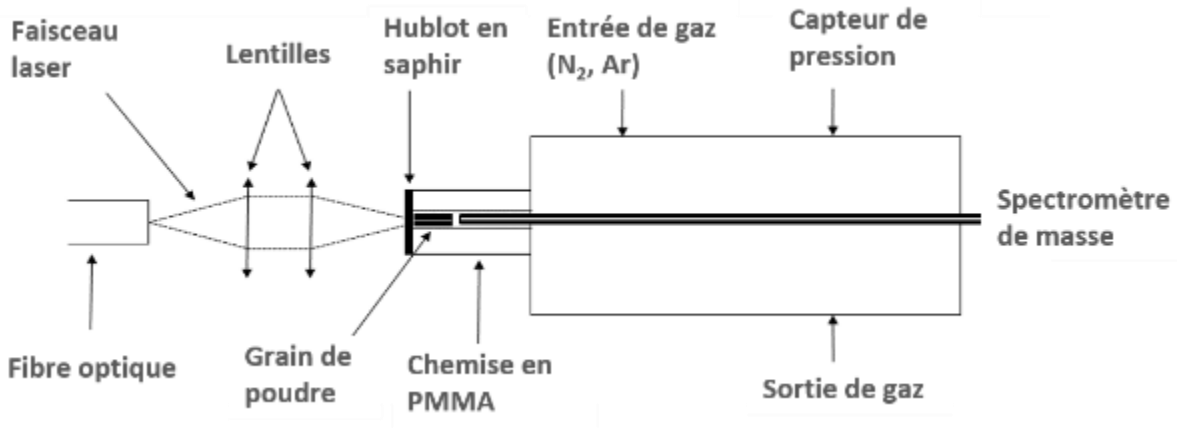


Figure 52 : Représentation du montage expérimental de pyrolyse laser

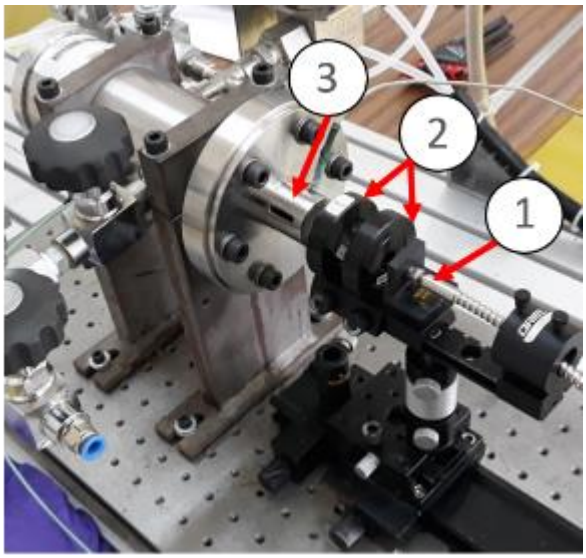


Figure 53 : Photographie du montage de pyrolyse laser

① : Fibre optique

② : Lentilles

③ : Poudre propulsive

1.2.1.1. Diode laser

Le laser utilisé pour cette expérience est une diode laser de marque Coherent (FAP-I-P1396). La fibre optique qui transporte le faisceau laser est une fibre monomode, possédant une ouverture numérique (ON) de 0,2 et un diamètre de 0,8 mm. En posant n_1, n_2, θ, représentant respectivement l'indice de réfraction de la gaine, celui du cœur et l'angle d'incidence, alors l'ON peut se calculer comme suit :

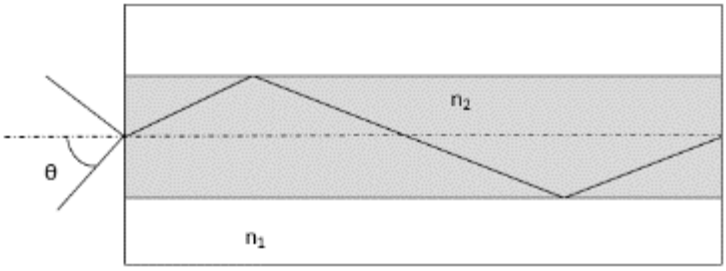


Figure 54 : Ouverture numérique d'une fibre optique

$$O.N. = \sin(\theta) = \sqrt{{n_2}^2 - {n_1}^2} \qquad \text{E. III.1}$$

Le faisceau est délivré à une longueur de 808 nm avec une puissance maximale de 10 W. La commande du laser donne accès aux réglages en intensité (indirectement la puissance), au nombre de pulses et à la durée de pulse souhaitée.

1.2.1.2. Montage optique

Le faisceau en sortie de fibre optique étant divergent, comme montré en Figure 54, il est nécessaire d'ajouter sur le chemin optique des lentilles pour focaliser le faisceau en un point. Pour ce faire, deux lentilles sont placées entre la fibre optique et la chemise en PMMA, où est placé le grain de poudre propulsive.

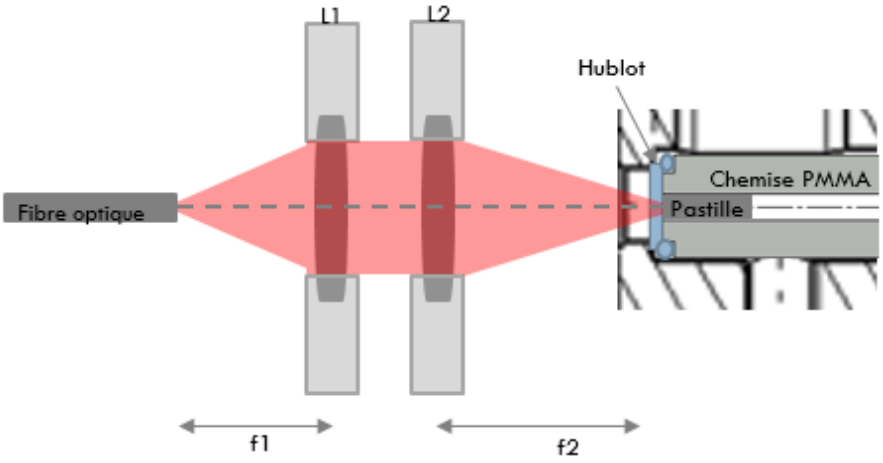


Figure 55 : Représentation du montage optique

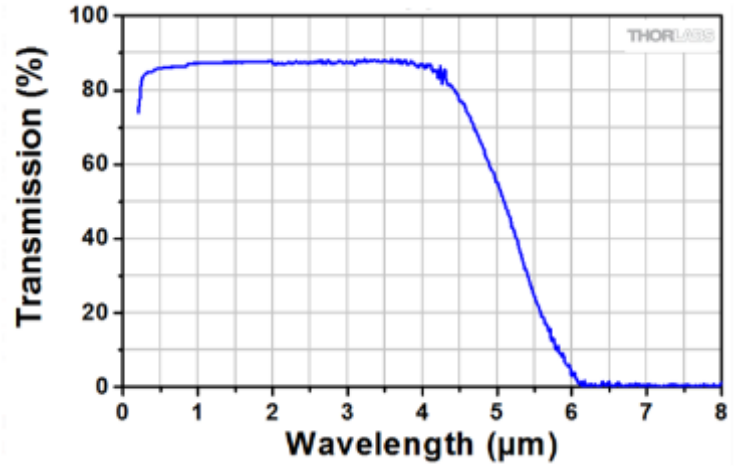


Figure 56 : Taux de transmission en fonction de la longueur d'onde incidente pour le saphir (Thorlabs)

La lentille L1 possède une focale f1 de 16 mm pour un diamètre d1 de 8 mm. C'est elle qui va collimater le faisceau émis en sortie de fibre optique. La lentille L2, de focale f2 = 25 mm et de diamètre d2 = 10 mm, placée après L1, va focaliser les rayons sortant de L1.

Le faisceau laser passe alors à travers un hublot en saphir, d'épaisseur 1 mm et de diamètre 10 mm, placé à l'avant de la chemise en PMMA. Le saphir possède l'avantage d'avoir

une dureté remarquable et ne peut être rayé que par quelques matériaux autres que lui-même. Le saphir est chimiquement inerte et possède un haut taux de transmission pour des longueurs d'ondes UV jusqu'à l'IR, voir Figure 56. Ces caractéristiques en font un matériau de premier choix pour cette étude.

1.2.1.3. Analyse in situ des gaz

Comme expliqué en page 107, le réacteur LILOVEM n'est pas prévu pour permettre une analyse des gaz de pyrolyse. C'est pourquoi, il a fallu adapter le montage de manière à placer un capillaire relié à un spectromètre de masse (SM) pour pourvoir capter les gaz émis durant ce phénomène.

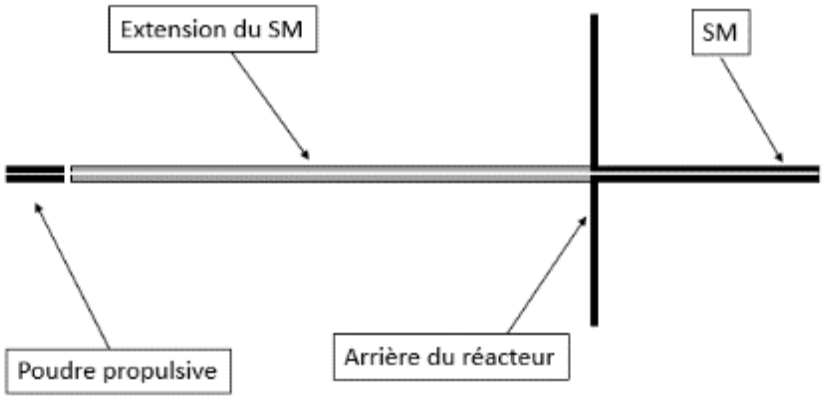


Figure 57 : Liaison entre le spectromètre de masse et la chambre d'analyse

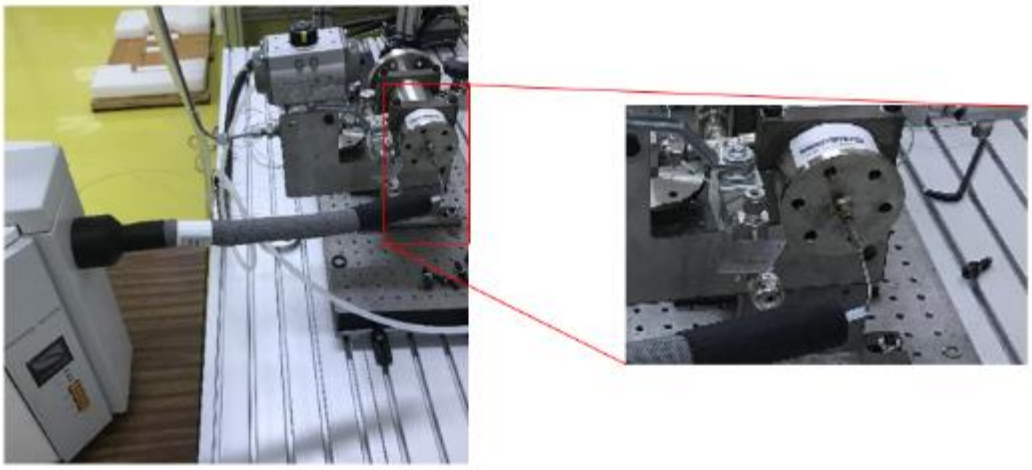


Figure 58 : Schéma de l'adaptation faite de LILOVEM

La pièce à l'arrière du réacteur a été modifiée de manière à pouvoir connecter l'entrée du spectromètre de masse à un tube creux. Ce tube creux fait office de rallonge de capillaire et est

placé à 1 mm du grain de poudre propulsive de manière à capter les gaz de pyrolyse comme montré en Figure 57.

1.2.1.4. Spectromètre de masse

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse d'espèces en phase gazeuse. La molécule cible est transformée en ion par une source d'ionisation. Ces ions peuvent être la résultante d'un H^+ ajouté à la molécule ou de l'arrachement d'un électron mais également de fragments pseudo-moléculaires au sein d'une chambre de collision. Ces espèces ioniques sont alors séparées, analysées et quantifiées en reliant le rapport m/z (masse sur charge) à l'intensité enregistrée par un détecteur traduisant un spectrogramme de masse unique d'une molécule, Figure 59.

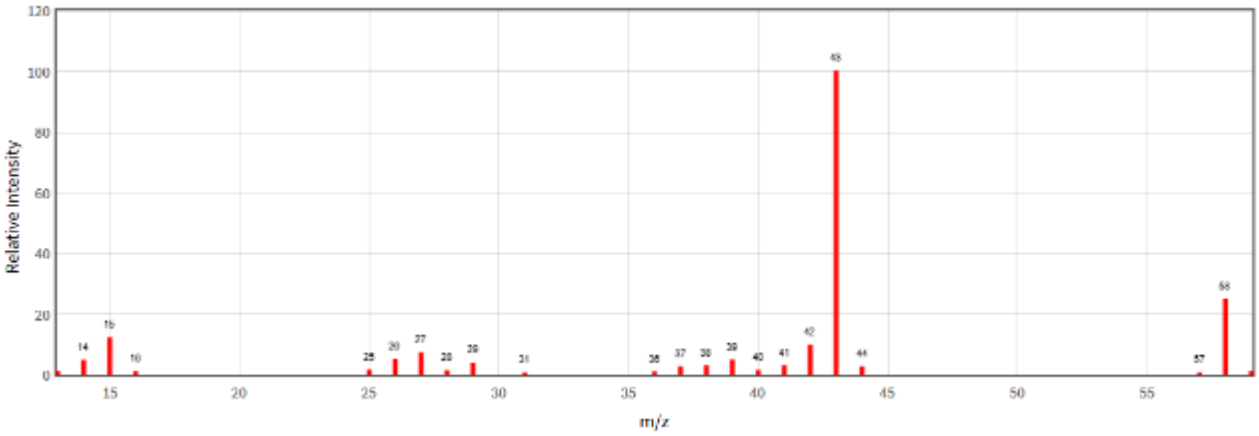


Figure 59 : Exemple d'un spectrogramme de masse pour l'acétone pour une énergie de 70 eV, données NIST (National Institute of Standards and Technology)

Le spectromètre de masse utilisé pour cette expérience est de la marque Pfeiffer Vaccum et de type GSD 301C. Comme expliqué précédemment, ce SM est directement relié à l'atmosphère intérieure du réacteur par son capillaire. L'acheminement des gaz est assuré par une dépression induite dans la chambre d'analyse du SM.

Ce dispositif est composé d'un canon à électrons (source ionique), d'un analyseur quadripolaire, limitant la séparation jusqu'à m/z = 200, et finalement d'un détecteur. Lors de l'analyse, les molécules émises sont fragmentées en ions avec différents rapport m/z grâce au canon à électrons. Ces espèces ioniques sont par la suite séparées grâce aux champs magnétiques et électriques induits par l'analyseur quadripolaire. La caractéristique m/z de chaque espèce traduit leur déviation relative à ces champs. Lorsque ces ions viennent impacter le détecteur, celui-ci traduit cette collision par un signal électrique, reliant le rapport m/z à une certaine intensité. Cette intensité (10^{-12} à 10^{-5} A) est proportionnelle à la quantité d'espèces ioniques.

L'intensité peut varier selon le mode de détecteur utilisé. Lorsque le mode multiplicateur d'électron est activé (SEM), la sensibilité du détecteur est augmentée. Cela peut être utilisé lorsque des espèces en très faibles quantités sont analysées. Au contraire, le mode cage de Faraday est le mode standard qui convient très bien lorsque les quantités à déceler ne sont pas trop faibles.

Le logiciel fourni avec cet appareil permet deux méthodes d'identification différentes mais complémentaires. Le mode « SCAN » permet d'opérer un ou plusieurs balayages dans un intervalle de m/z donné. Ce mode est utile comme expérience préliminaire, lorsque les différentes molécules à analyser ne sont pas connues. Chaque intervalle de m/z est caractérisé par un temps de cycle. Afin d'avoir le plus de données expérimentales possibles, ce temps de cycle doit être diminué. Par exemple, pour un intervalle de m/z entre 1 et 85, un temps de cycle est d'environ 10 s. Le second mode d'analyse est appelé « MID » pour Multiple Ion Detection. Cette méthode permet de cibler des m/z définis permettant d'avoir des temps de cycle beaucoup plus courts que pour le mode « SCAN ».

1.2.2. Pyrolyse flash, chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse (Py-GC-MS)

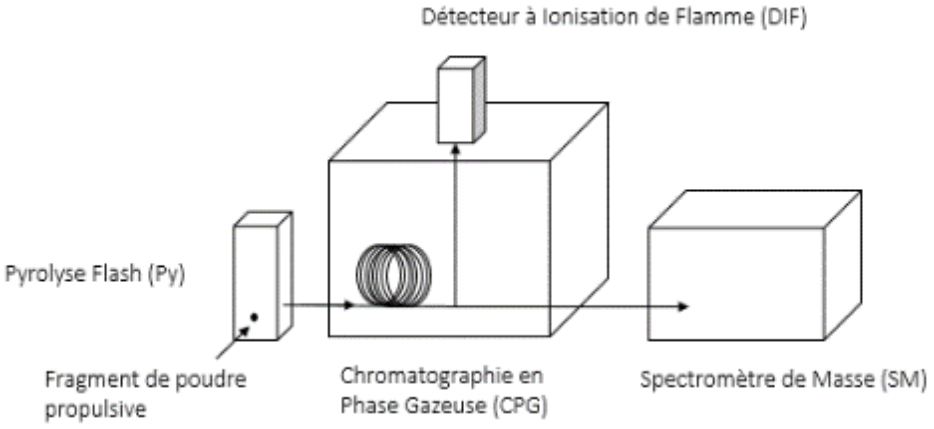


Figure 60 : Représentation générale de l'expérience Py-GC-MS

Plus communément appelée Py-GC-MS (Pyrolysis - Gas Chromatography - Mass Spectrometer), cette méthode d'analyse permet l'étude des produits de décomposition de phases solides, ce qui ne pourraient pas être analysés par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) seule [110]–[112]. La première étape met en œuvre la pyrolyse d'un solide par chauffage. Ce solide est alors transformé en produits gazeux issus des phénomènes de pyrolyse. Ces mêmes

gaz sont alors transférés au sein de la CPG qui permet la séparation des composés selon leurs affinités avec la colonne. En sortie de la CPG, deux détecteurs sont utilisés : Flame Ionization Detector (FID) et Mass Spectrometer (MS). Le principe général de la Py-GC-MS est représenté en Figure 60. L'utilisation conjointe des deux détecteurs permet une analyse à la fois quantitative et qualitative.

1.2.2.1. Appareil de pyrolyse flash

Cet appareil utilise le principe de la pyrolyse d'un échantillon solide exposé à une haute température en très peu de temps (montée en température très rapide). Le solide est placé à l'intérieur d'une résistance en platine pouvant être chauffée jusqu'à 20 000 °C.s^{-1}. Ce dispositif permet d'assurer la reproductibilité des résultats et de travailler sur des plages de température très hautes (maximum 1400 °C). La précision de la température de la résistance en Pt est assurée au degré près. Le procédé de pyrolyse flash est détaillé en Figure 61.

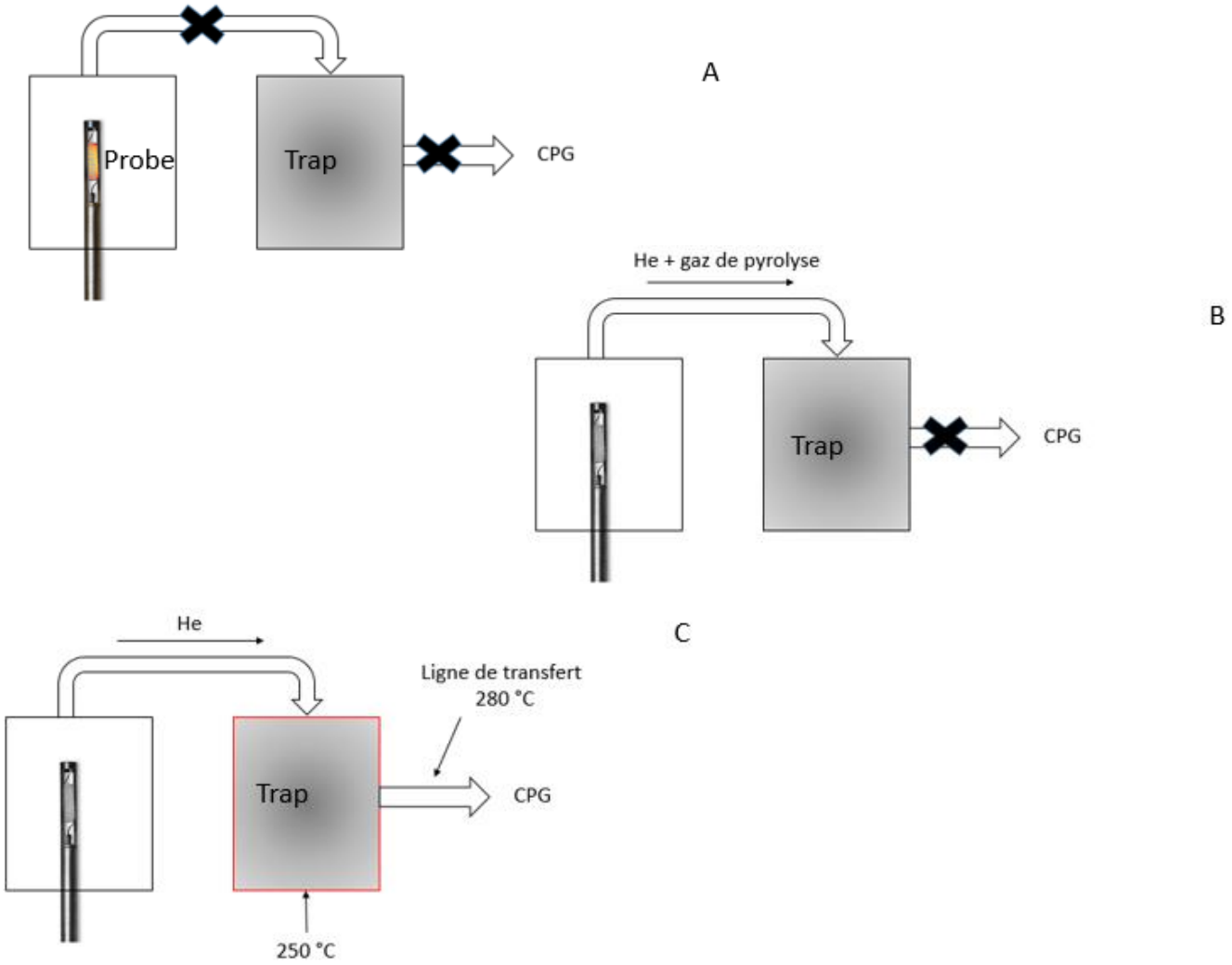


Figure 61 : Déroulement du processus de pyrolyse flash

Un échantillon solide d'environ 1 mg est placé dans un tube en quartz, maintenu entre deux morceaux découpés de laine de quartz. Ce tube est inséré à l'intérieur de la résistance de platine puis placé à l'intérieur du dispositif. Grâce au logiciel, il est possible de modifier la température de la résistance (> 1400 °C), le temps d'exposition à cette température, les températures d'interfaces ou encore la rampe de montée en température (10 – 20 000 °C.s^{-1}). Lorsque la résistance de platine est chauffée, elle se trouve dans un environnement clos (Figure 61, A).

Elle n'est pas reliée à la « trap » ou trappe. Une fois la pyrolyse terminée, les gaz de pyrolyse créés sont acheminés vers la trappe grâce à l'ouverture de la vanne séparant la trappe au premier volume et à un débit d'hélium. Les gaz vont alors s'adsorber aux parois recouvertes de matières adsorbantes comme le Carboxen 1000 ou encore le Carbosieve™ SIII. Ces deux composés ont une grande surface spécifique et sont complémentaires au niveau de la taille de leurs micropores comme le montre le Tableau 24. C'est l'étape décrite dans la Figure 61, B.

Tableau 24 : Caractéristiques physique des adsorbants utilisés

	Surface spécifique BET ($m^2.g^{-1}$)*	Diamètre de pore (Å)*
Carboxen 1000	1200	10 – 12
Carbosieve™ SIII	975	4 – 11

** Sigma Aldrich*

Après un temps de balayage des gaz de 30 s, la vanne reliant la trappe à la ligne de transfert est ouverte. La trappe est alors chauffée à 250 °C pour désorber les gaz qui s'y sont préalablement adsorbés. La ligne de transfert est chauffée en continu à 280 °C pour éviter la condensation ou l'adsorption des gaz. C'est l'étape décrite dans la Figure 61, C. Les espèces gazeuses sont ensuite transférées par l'hélium vers la CPG. Il est cependant possible que des réactions de recombinaison s'effectuent au sein de cette ligne.

1.2.2.2. Chromatographie en phase gazeuse

Comme toutes les techniques de chromatographie, celle dite en phase gazeuse vise à séparer les molécules d'un mélange complexe. Cette méthode peut être appliquée à des liquides (vaporisés à l'injection) ou, comme pour cette étude, à des gaz.

Ce mélange de molécules passe alors dans une colonne qui a pour but de séparer les différents composés entre eux selon leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne. À la sortie de la colonne, il est possible de placer différents détecteurs de manière à évaluer la nature ou la quantité de chaque composé. La CPG utilisée dans cette étude est une Varian 3800.

Les gaz de pyrolyse sont transférés depuis la pyrolyse flash par la ligne de transfert, grâce au gaz vecteur (He). Ils sont introduits à travers un injecteur de type 1177 chauffé à 194 °C dans la CPG. Une fois les gaz dans le four de la CPG, seulement 1/10ème de la quantité est analysée pour ne pas saturer les colonnes. Cet appareil est doté de deux colonnes, un split en Y est donc ajouté avant les colonnes pour que chacune d'elle soit alimentée en gaz. La colonne reliée au spectromètre de masse (SM) est une VF-5ht (5%-phényl)-méthylpolysiloxane (Varian, 30 m x 0,3 mm x 0,45 mm). La colonne reliée au détecteur à ionisation de flamme (FID) est une VF-5ms (Varian, 30 m x 0,25 mm x 0,39 mm). Les phases stationnaires (apolaires) des colonnes sont composées respectivement de 5 % de phényl pour 95 % de méthylpolysiloxane et de 5 % de phényle pour 95 % de diméthylarylènesiloxane. Elles vont séparer les différents composés dans la phase gaz impliquant un phénomène de rétention chromatographique. Le temps s'écoulant entre l'injection et l'apparition du signal du soluté au détecteur est appelé temps de rétention.

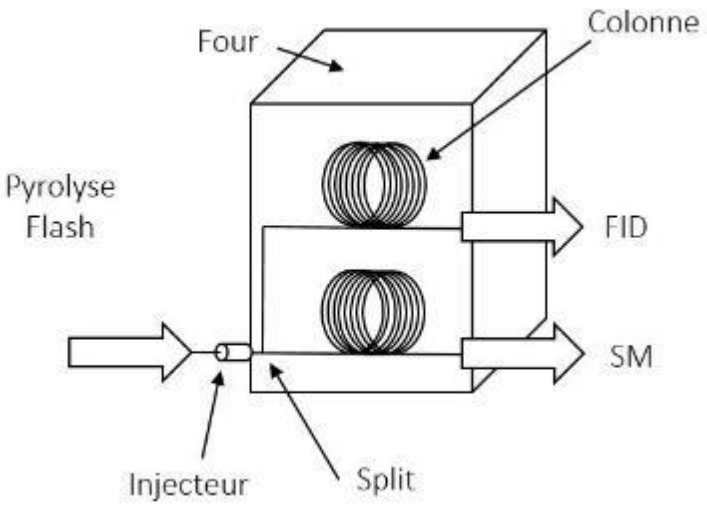


Figure 62 : Schématisation du fonctionnement d'une CPG

De manière à favoriser le transport des solutés, la température du four est un paramètre important. Généralement, cette température doit être supérieure à la température d'ébullition des composés présents dans la phase gaz. Il est possible de faire des analyses isothermes ou de faire varier la température du four pendant l'analyse.

1.2.2.3. Spectromètre de masse

Comme expliqué précédemment, le spectromètre de masse offre la possibilité de quantifier le nombre et le type de composés qui sont analysés. Ici, les composés sont séparés en amont par la colonne de la CPG, ce qui rend le couplage de ces technologies très intéressant. La technique communément appelée GC-MS est utilisée pour de nombreuses applications comme le dosage de médicaments, l'analyse environnementale ou l'identification de substances inconnues selon son spectrogramme de masse. L'appareil utilisé est un Varian 4000.

Ce dernier permet un cycle de mesure beaucoup plus rapide que le spectromètre GSD 301C décrit en page 111. L'identification des espèces analysées est effectuée par le logiciel pilotant le GC-MS grâce à plusieurs librairies (NIST, Pyro, Mainlib).

Ce spectromètre de masse possède une trappe d'ions (ion trap) pour la séparation des espèces fragmentées. Certains ions, à m/z donné, sont piégés et vont par la suite être fragmentés par collision à l'aide d'une tension RF (radiofréquence) correspondant à leur fréquence de résonance et ces ions sont à leur tour piégés. Le gaz de collision est ici de l'hélium. De cette manière, l'apport jusqu'à l'analyseur peut être bien mieux défini. Ce système permet de monter jusqu'à plusieurs centaines, voire milliers, de m/z.

1.2.2.4. Détecteur à ionisation de flamme

Ce détecteur est l'un des plus couramment utilisés pour les analyses CPG. Une flamme est alimentée par un mélange Air/H_2 pendant toute l'analyse. Le gaz vecteur amène les espèces jusqu'à cette flamme après séparation par la colonne. Un composé est alors oxydé en passant à travers la flamme, générant par la même occasion des ions chargés.

Ces ions vont ainsi induire un courant électrique qui est mesuré par des électrodes. Cette grandeur est par la suite amplifiée et retranscrite en un signal proportionnel à la quantité de soluté détectée. Le FID possède comme avantage la grande variété de molécules qu'il peut analyser. N'importe quelle molécule organique passant à travers une flamme va être oxydée et ainsi quantifiée par FID [113]–[115].

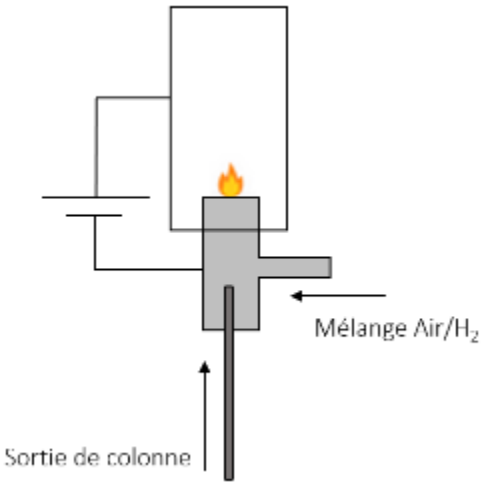


Figure 63 : Fonctionnement d'un détecteur FID

2. Pyrolyse induite par faisceau laser

2.1. Estimation de la rampe de montée en température

La puissance de la diode laser, de marque Coherent (FAP-I-P1396), utilisée pour cette expérience est réglable par le panneau frontal en déterminant l'intensité délivrée au semi-conducteur responsable de l'émission du faisceau. Ainsi, de manière à connaitre la relation entre intensité et puissance délivrée, une courbe d'étalonnage est tracée grâce à des mesures sur Joule-mètre tout en respectant le chemin optique décrit en Figure 52. Pour cette étude, l'intensité de la diode laser est réglée sur 22 A correspondant à une puissance de 10,13 W. La courbe caractéristique, Figure 64, est influencée par la température, ainsi elle n'est valable que pour 20 °C. Les puissances sont calculées à l'aide d'une mesure d'énergie délivrée (Joulemètre) pour un temps de pulse de 500 ms.

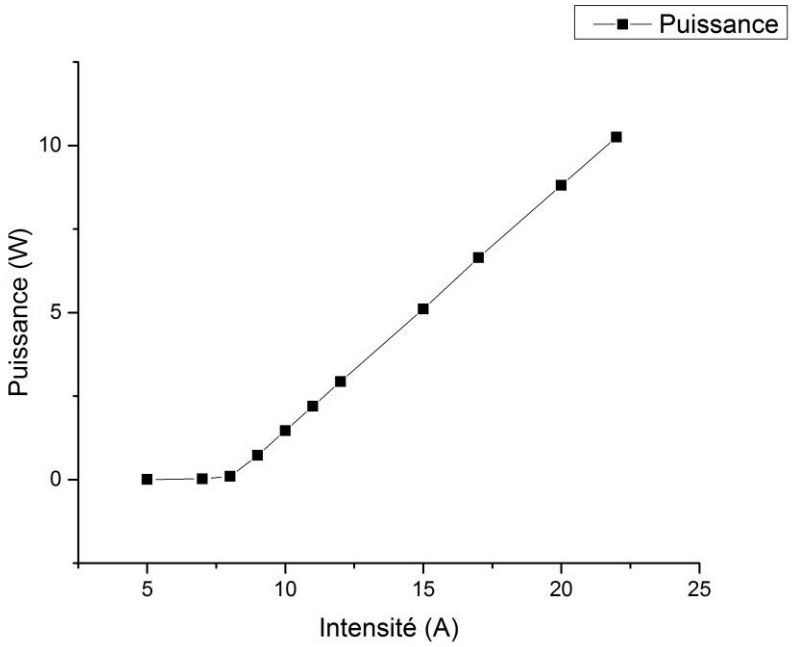


Figure 64 : Courbe d'étalonnage de l'énergie déposée par la diode laser à 20 °C

Grâce à la détermination de la puissance émise, il est possible d'estimer l'échauffement thermique d'un grain de poudre propulsive à sa surface durant l'irradiation pour une puissance donnée, ici 10,13 W. Pour une conduction thermique non stationnaire en géométrie plane sans écoulement et sans terme de source volumique, il est possible d'écrire l'équation E. III.2.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho Cp_m} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \qquad \text{E. III.2}$$

La condition limite sur la surface irradiée, x = 0, est :

$$P_0 = -\lambda \times \frac{\partial T(x=0,t)}{\partial x} \qquad \text{E. III.3}$$

Avec P_0 qui représente la densité de puissance ($P_0 = \frac{P}{S}$) supposée constante, la solution du problème est :

$$T\ (x,t) = \frac{2P_0}{\lambda}\left[\sqrt{\frac{at}{\pi}}\ .\exp - \frac{x^2}{4.a.t} - \frac{x}{2}.erfc\left(\frac{x}{\sqrt{4.a.t}}\right)\right] \qquad \text{E. III.4}$$

Où erfc est le complément de la fonction d'erreur. Ainsi la température en surface en x = 0 est calculée selon :

$$T\ (x=0,t) = \frac{2P_0}{\lambda} \times \sqrt{\frac{at}{\pi}} \qquad \text{E. III.5}$$

Les hypothèses sont de considérer ce problème en une dimension, des propriétés de conductivité thermique constantes, un flux thermique constant et une absorption bloquée à la surface. Ici T (x = 0) représente l'évolution du champ de température à la surface d'un solide en kelvin, P_0 représente la densité de puissance en $W.m^{-2}$, t le temps en s, λ représente la conductivité thermique du matériau en $W.m^{-1}.K^{-1}$ et a le coefficient de diffusion thermique du solide. Dans cette équation, deux paramètres dépendent de la nature du solide : λ et a.

Il est possible d'exprimer le coefficient de diffusion thermique par l'équation :

$$a = \frac{\lambda}{\rho Cp_m} \qquad \text{E. III.6}$$

Dans cette équation, le coefficient de diffusion thermique est fonction de la conductivité thermique en $W.m^{-1}.K^{-1}$, de la masse volumique ρ du matériau en $kg.m^{-3}$ et de la chaleur spécifique massique Cp_m en $J.kg^{-1}.K.^{-1}$.

Dans cette étude, le matériau est constitué principalement de RDX et de NC si la Centralite I à 0,3 % en masse est négligée. Il est donc nécessaire de calculer λ et *a* selon les compositions.

$$a_{RDX-NC} = \left[\frac{\lambda}{\rho Cp_m}\right]_{RDX} \times \%massique_{RDX} + \left[\frac{\lambda}{\rho Cp_m}\right]_{NC} \times \%massique_{NC} \qquad \text{E. III.7}$$

$$= a_{RDX} \times \%massique_{RDX} + a_{NC} \times \%massique_{NC}$$

$$\lambda_{RDX-NC} = [\lambda]_{RDX} \times \%massique_{RDX} + [\lambda]_{NC} \times \%massique_{NC} \qquad \text{E. III.8}$$

Tableau 25 : Coefficients de diffusion et conductivité thermique pour différents ratios RDX-NC [6]

(% RDX-% NC)	100-0	95-5	90-10	85-15	0-100
λ_{RDX-NC}	$1{,}93.10^{-1}$	$1{,}95.10^{-1}$	$1{,}97.10^{-1}$	$1{,}99.10^{-1}$	$2{,}30.10^{-1}$
a_{RDX-NC}	$9{,}46.10^{-2}$	$9{,}75.10^{-2}$	$1{,}00.10^{-1}$	$1{,}03.10^{-1}$	$1{,}54.10^{-1}$

λ en $W.m^{-1}.K^{-1}$ et a en $m^2.s^{-1}$

Une fois ces valeurs calculées, il est possible de calculer l'évolution de la température en x = 0 d'un échantillon de poudre propulsive selon l'équation :

$$T_{RDX-NC}\,(x=0) = \frac{2P_0}{\lambda_{RDX-NC}} \times \sqrt{\frac{a_{RDX-NC}\,t}{\pi}} \qquad \text{E. III.9}$$

De manière à comparer les trois compositions, la Figure 65 montre la différence de température en x = 0 (surface irradiée) pour un solide composé de 100-0, 95-5, 90-10, 85-15 et 0-100 représentant respectivement le taux massique en RDX-NC.

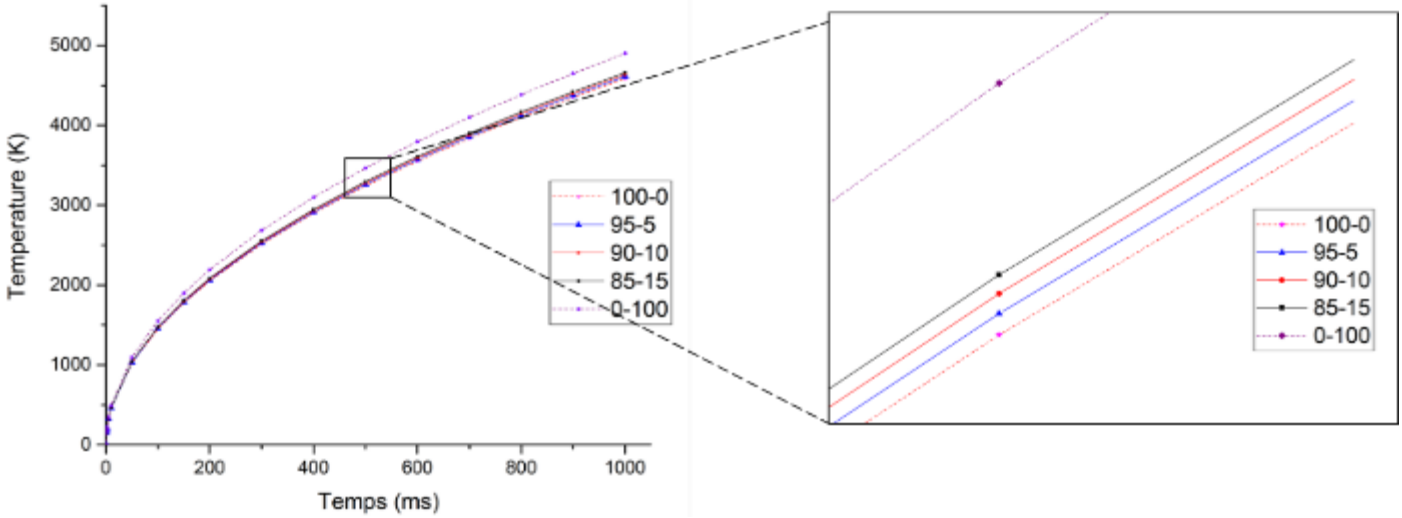


Figure 65 : Evolution de la température en x = 0 pour différents ratios RDX-NC

Les compositions binaires ont quasiment le même comportement qu'un solide uniquement constitué de RDX. Cette observation s'explique par le fait que les poudres propulsives sont grandement composées de RDX.

La Figure 65 montre également qu'il n'existe pas de grandes différences entre les températures à la surface de chaque composition de poudres propulsives. La rampe de montée en température à la surface est donc quasi identique pour les trois poudres propulsives. Cette valeur est calculée aux premiers instants de l'irradiation laser, soit entre 0,001 et 150 ms donnant ainsi un ordre de grandeur de 8 000 °C.s^{-1} à la surface d'un grain de poudre propulsive.

L'intégralité de ces calculs a été menée en supposant une absorption parfaite en surface. Dans la réalité, une partie du rayonnement est absorbée en profondeur et ainsi faire diminuer la pente de montée en température.

2.2. Protocole et paramètres d'études

Comme détaillé précédemment, cette expérience vise à irradier un grain de poudre propulsive par une diode laser et d'analyser les gaz de pyrolyse produits. Les poudres propulsives étudiées ont été présentées dans la Partie II, ainsi que dans le paragraphe 1.1. Ces matériaux énergétiques sont à base de RDX et de NC avec de la Centralite I comme stabilisant.

Expérimentalement, la première étape est de placer un grain de poudre propulsive dans une chemise en poly(methyl methacrylate) (PMMA). Cette chemise, servant de support au grain, est introduite à l'avant du réacteur qui est fermé hermétiquement par un hublot en saphir. Une fois l'enceinte close et étanche, il est possible d'insérer un gaz à l'intérieur.

Par la suite, un balayage de la chambre avec le gaz choisi est effectué de manière à évacuer les résidus de produits de pyrolyse ou d'air qui peuvent y rester. La vérification est opérée à l'aide du spectre fourni en temps réel par le spectromètre de masse. Si le spectre ne correspond pas à celui du gaz défini ou que d'autres molécules résiduelles sont détectées le balayage est maintenu jusqu'à obtention du bon spectre. Dès lors que le volume clos est uniquement constitué du gaz désiré et du grain à étudier, un manomètre de précision permet de régler la pression initiale à l'intérieur de la chambre. Les pressions initiales choisies sont faibles de manière à privilégier les phénomènes de pyrolyse et non de combustion mais également pour protéger la chambre d'analyse du spectromètre de masse. Cette chambre d'analyse contient un filament qui ne doit surtout pas être exposé à des pressions supérieures à 5.10^{-6} mbar sans quoi ledit filament risque de s'oxyder.

Finalement, le grain de poudre propulsive est irradié par la diode laser pendant 10 s. L'analyse de gaz est synchronisée avec le déclenchement de la source laser pour détecter toutes les espèces chimiques émises durant les phénomènes mis en jeu.

Comme détaillé ci-dessus, il est possible de choisir le gaz environnant autour du grain de poudre propulsive ainsi que la pression initiale du volume clos. Dans cette étude, les interactions avec deux gaz et sous deux pressions initiales sont étudiées :

- Argon (Ar) ou Azote (N_2)
- Pression initiale : 1 ou 3 bar

2.3. Expériences préliminaires

Ces manipulations ont pour but la détermination des espèces chimiques qui sont émises lors de la pyrolyse des poudres propulsives. Pour identifier le maximum de composés lors de l'interaction laser-poudre, la composition 85-15 a été choisie de par son haut taux de NC. Pour cette recherche exploratoire, l'utilisation du spectromètre est choisie en mode « SCAN » (p.110). La gamme de m/z est définie entre 1 et 85 de manière à pouvoir observer le plus de composés possibles tout en gardant un cycle d'analyse convenable. L'utilisation d'un canal (m/z = 1 ; 2 ; 3 ; 4 …) étant d'environ 100 ms, le temps d'un cycle de mesure est proche de 10 s. Cette donnée est importante, car pour une recherche exploratoire un temps de cycle de 10 s reste exploitable, mais peut être diminué pour obtenir une meilleure résolution dans le temps des données. Les résultats présentés en Figure 66 ne présentent aucune augmentation d'intensité notable pour les canaux d'analyse compris entre 1 et 24.

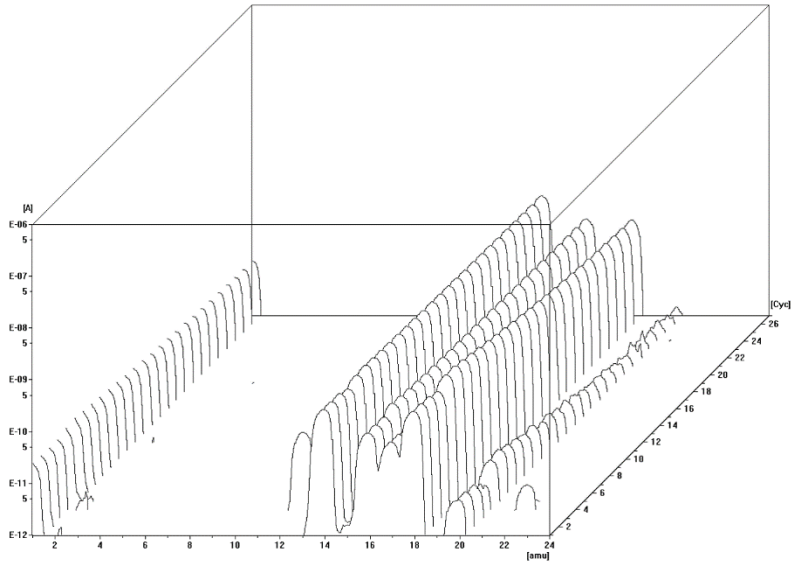


Figure 66 : Intensités en fonction de m/z [1;24] pour la poudre 85-15

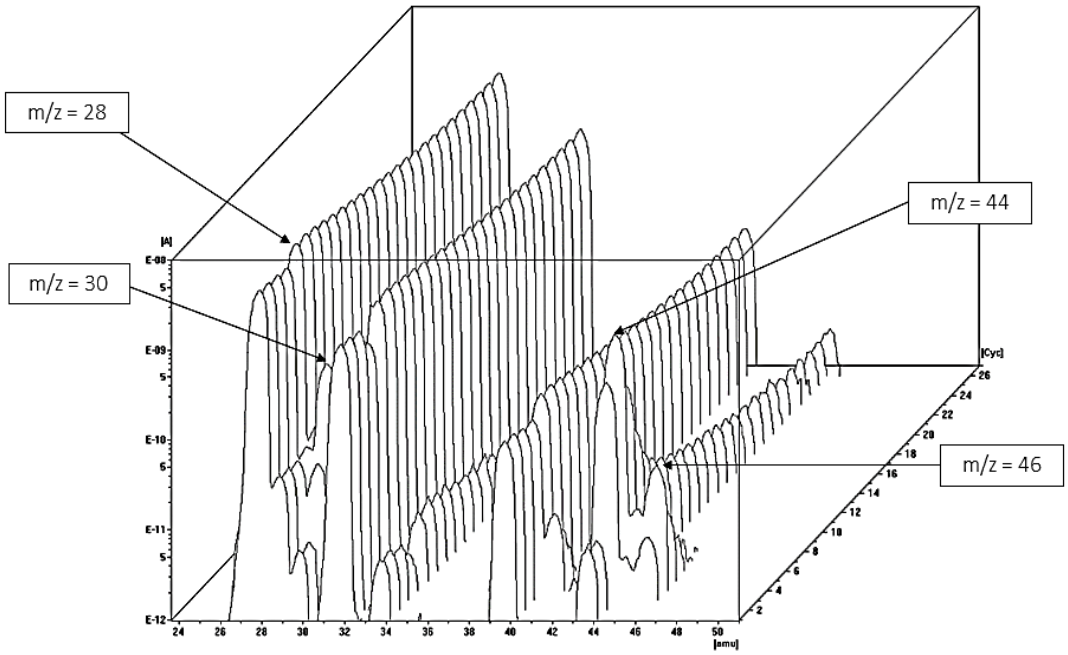


Figure 67 : Intensités en fonction de m/z [24;50] pour la poudre 85-15

Contrairement à la Figure 66, les données de la Figure 67 permettent de noter que des canaux d'analyse relèvent des intensités plus fortes après exposition au faisceau laser. Les canaux concernés sont les : 27 ; 28 ; 30 ; 44 ; 46. L'intensité maximale apparait au 7ème cycle d'analyse, représentant environ 70 s après le début de l'irradiation laser. La partie concernant les canaux m/z entre 50 et 85 n'est pas présentée ici car elle n'apporte aucune information quant aux espèces chimiques dégagées durant la pyrolyse.

Grâce aux études de Huwei *et al.* présentées dans l'étude bibliographique, d'autres espèces peuvent être identifiées [44], [48]. Ces papiers indiquent la présence de molécules comme CH_3COCH_3, CH_3CH_2CHO ou encore $CH_2NCH_2NCH_2$ pour des m/z de 58 pour les deux premières espèces et 82.

Les canaux entre 47 et 85 n'ont noté aucune augmentation d'intensité car les courants relatifs à ces m/z sont trop faibles pour être mesurés. Le détecteur conventionnel atteint ici ses limites. C'est grâce à un second détecteur appelé « Secondary Electron Multiplier » (SEM) du spectromètre de masse que la détection de ces molécules s'opère. Ce détecteur est particulièrement efficace dans la mise en lumière d'espèces à faible concentration, engendrant ainsi une faible intensité résiduelle. Malgré tout, cette méthode ne doit être appliquée qu'aux canaux d'analyses détectant des intensités faibles (> 10^{-10} A) au risque de venir saturer le détecteur de SM et de le détériorer. De cette manière, il est possible de remarquer que les canaux 47, 56, 58 et 82 présentent également une augmentation d'intensité après irradiation laser.

Le Tableau 26 et la Figure 68 résument les m/z qui présentent une augmentation de courant et les relient à leurs espèces chimiques.

Tableau 26 : Liste des espèces identifiées comme des produits de pyrolyse des poudres propulsives

m/z	Espèces
27	**HCN**
28	**CO**
30	**NO**
30	**HCHO**
44	**CO_2, N_2O**
44	**CH_3CHO**
46	**NO_2**
47	**ONOH**
56	**CH_2CHCHO**
58	**CH_3CH_2CHO, CH_3COCH_3**
82	**$CH_2NCH_2NCH_2$**

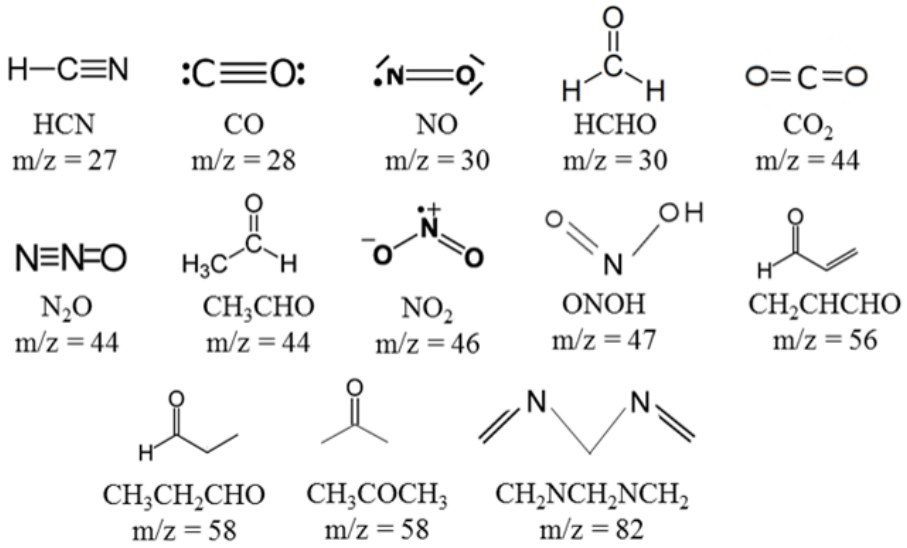


Figure 68 : Formules développées des espèces chimiques suivies

Maintenant que les majeurs canaux d'analyse sont identifiés, il est possible d'optimiser l'acquisition de données en passant le SM du mode « SCAN » au mode « MID ». Comme spécifié précédemment, il est possible de cibler uniquement les canaux d'analyse désirés. Cela permet de réduire le temps d'un cycle de mesure et ainsi d'augmenter la résolution temporelle des jeux de données. Effectivement, uniquement 9 canaux sont utilisés (Figure 68) en mode « MID », réduisant le temps d'un cycle de mesure de 10 à 2,5 s. De manière à avoir un signal exploitable, le Secondary Electron Multiplier est utilisé pour les espèces avec un m/z au-dessus de 46 : NO_2, ONOH, CH_2CHCHO, CH_3CH_2CHO, CH_3COCH_3, $CH_2NCH_2NCH_2$. Pour les autres espèces, le détecteur classique « Faraday » est utilisé : HCN, CO, NO, HCHO, CO_2, N_2O. Les données sont recueillies durant la même analyse pour les deux détecteurs.

2.4. Détermination de la quantité relative des composés

Les résultats des expériences présentées par la suite ont été obtenus grâce au mode MID en suivant uniquement les canaux d'analyse 27, 28, 30, 44, 46, 47, 56, 58 et 82. Le début de l'analyse du spectromètre de masse est toujours synchronisé avec le début de l'irradiation laser de la poudre propulsive. La Figure 69 montre le résultat d'un spectrogramme obtenu après irradiation d'un grain de poudre propulsive 90-10 sous 1 bar d'azote.

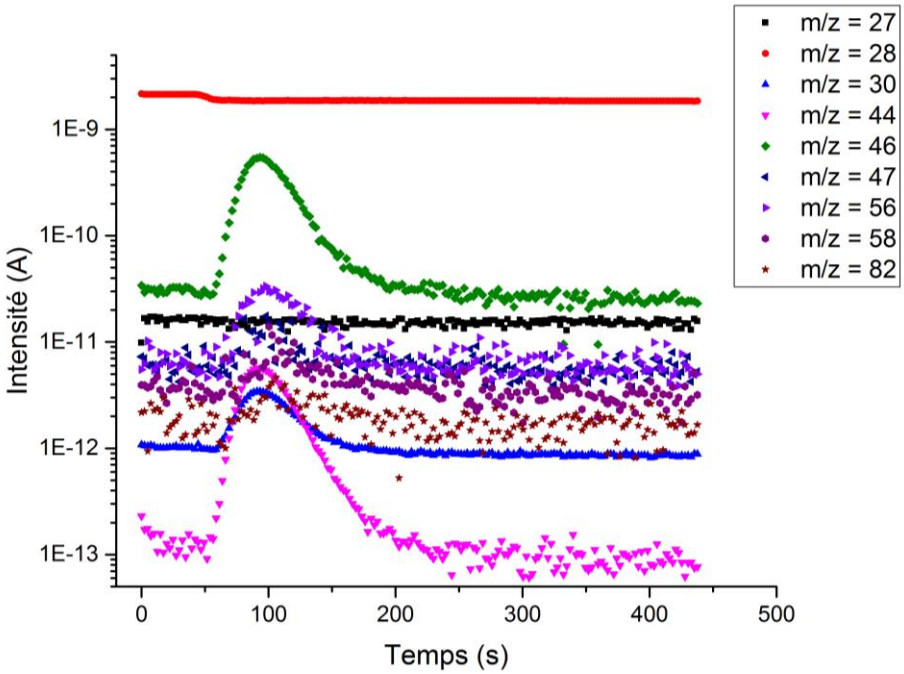


Figure 69 : Exemple de données brutes recueillies après irradiation de poudre 90-10 sous 1 bar d'azote (10,13 W)

Les mêmes types de graphiques sont obtenus pour les 2 autres poudres propulsives. Ces données présentées de la sorte ne donnent que peu d'informations sur les différences existantes entre les poudres propulsives. Comme l'intensité décrite par le détecteur donne une indication

sur la quantité relative de matière que ce dernier a perçue pendant l'analyse, il est possible de comparer les intensités de chaque canal pour les 3 poudres (sous les mêmes conditions expérimentales). La Figure 70 présente la comparaison des résultats de la pyrolyse des poudres propulsives pour le canal d'analyse 46, attribué à NO_2, toujours sous 1 bar d'azote.

L'écoulement au sein du capillaire est dicté par la loi de Poiseuille qui définit la vitesse maximale selon l'axe z comme :

$$v_{max} = \frac{R^2}{4\,\eta}\frac{dp}{dz} \qquad \text{E. III.10}$$

Où dp représente le gradient de pression, η la viscosité dynamique et R le rayon.

Comme la pression est variée dans cette étude, l'interprétation brute des signaux n'est pas possible due aux différences de pression (et donc de vitesse). En effet, à plus haute pression, la vitesse est plus élevée et l'analyseur va ainsi détecter plus de produit.

Ainsi, l'interprétation est faite en divisant la hauteur d'un pic par la hauteur du pic de plus forte intensité. Le pic ayant la plus forte intensité est évidemment celui qui correspond au canal d'analyse relatif au gaz environnant (m/z = 28 pour N_2, m/z = 40 pour Ar).

$$Ir_{m/z} = \frac{I_{max}(m/z)}{I_{max}(gaz)} \qquad \text{E. III.11}$$

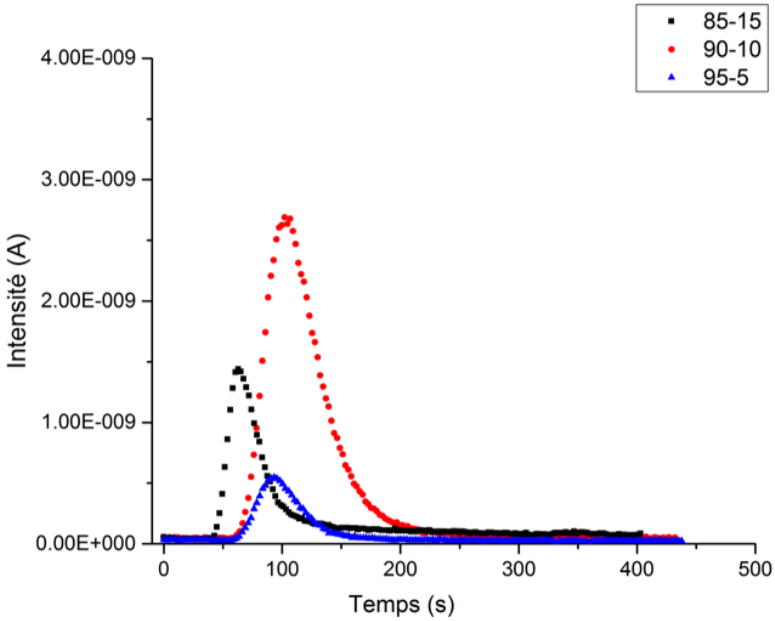


Figure 70 : Comparaison du canal d'analyse 46 (NO_2) pour les 3 poudres propulsives sous 1 bar d'azote

La détermination des valeurs maximales des signaux est faite sous OriginPro. Les limites de chaque signal sont symbolisées par les cadres de couleurs rose, jaune et noir pour respectivement la 85-15, 90-10 et 95-5 sur la Figure 71.

Il est ainsi possible de comparer de manière relative, la quantité de matière que le détecteur a perçu pour tous les canaux d'analyse choisis. Les intensités relatives à chaque canal de mesures divisées par l'intensité maximale relevée pour chaque canal, poudre propulsive, atmosphère et pression initiale sont présentées en Annexe III.A.

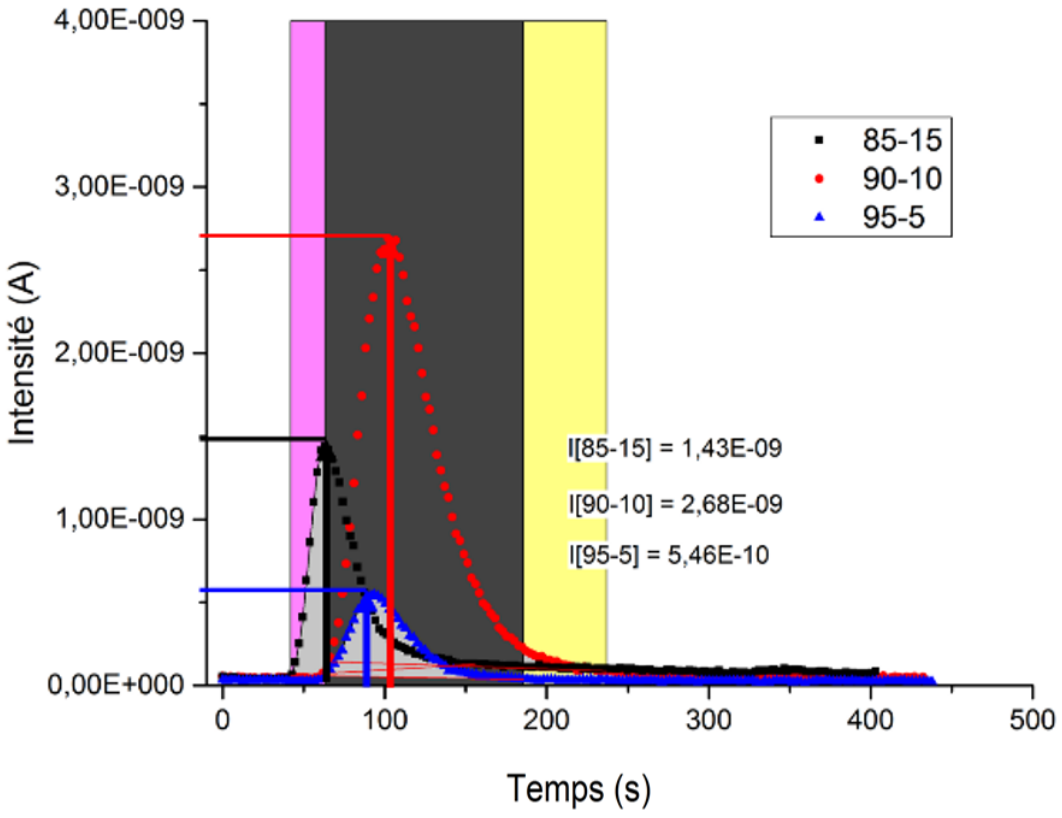


Figure 71 : Comparaison des intensités maximales du canal d'analyse 46 (NO_2) pour les 3 poudres propulsives sous 1 bar d'azote

2.5. Influence de l'atmosphère environnante

Au cours de l'irradiation laser des 3 poudres propulsives étudiées, les intensités relatives aux canaux de mesure 27, 28, 30, 44, 46, 47, 56, 58 et 82 ont été enregistrées. Grâce à la méthode d'interprétation décrite en 2.4, il est possible de comparer le comportement des poudres propulsives selon les canaux sélectionnés à la lumière de deux atmosphères différentes : argon et azote. Les valeurs des intensités relatives à chaque m/z sont détaillées pour des pressions initiales de 1 et 3 bar en Annexe III.A.

De manière à comparer les intensités relatives propres à chaque canal d'analyse, il est intéressant de calculer le rapport Ir[Ar] sur Ir[N_2]. Il est ainsi plus aisé d'interpréter les différences de tendance qui peuvent se manifester lorsque l'atmosphère diffère (à même pression initiale). La Figure 72 présente les valeurs numériques dudit rapport en fonction de m/z pour la composition 85-15 à 1 bar.

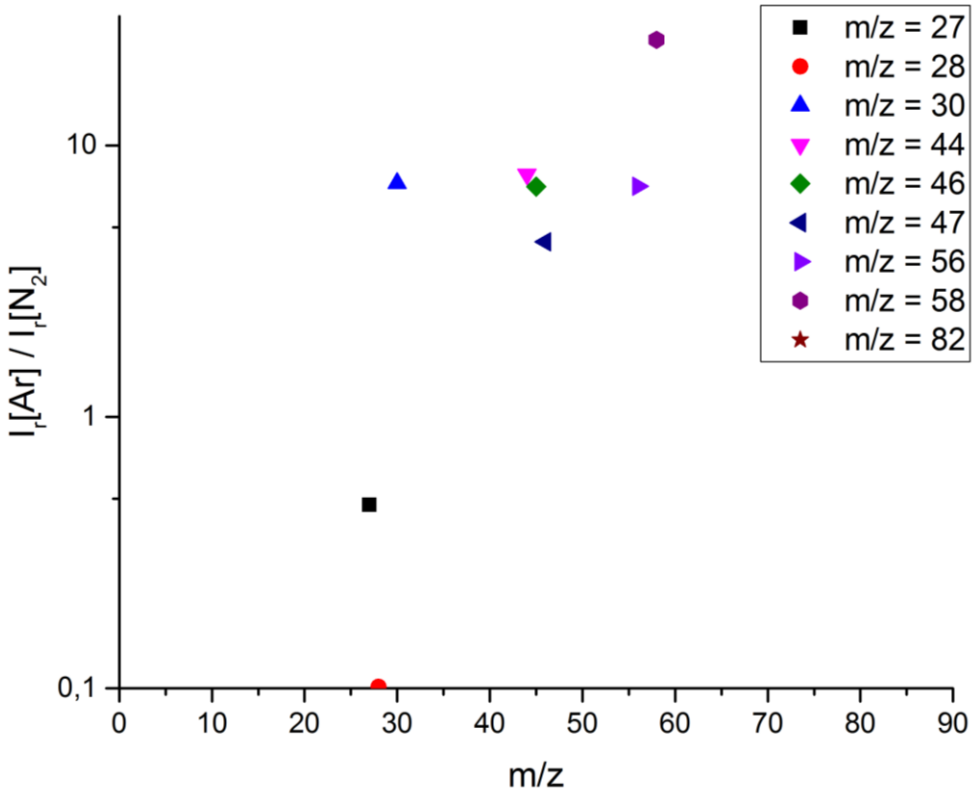


Figure 72 : Ir[Ar]/Ir[N_2] pour la composition 85-15 à 1 bar

Les données collectées indiquent que les concentrations relatives aux espèces suivantes sont plus hautes sous argon que sous azote ($Ir[Ar]/Ir[N_2] > 1$) :

- 30 : NO, CH_2O
- 44 : CO_2, N_2O, CH_3CHO
- 46 : NO_2
- 47 : ONOH
- 56 : CH_2CHCHO
- 58 : CH_3CH_3CHO, CH_3OCH_3
- 82 : $CH_2NCH_2NCH_2$

De manière opposée, le rapport $Ir[Ar]/Ir[N_2]$ est inférieur à 1 pour deux canaux, montrant que la concentration relative est plus importante sous azote que sous argon :

- 27 : HCN
- 28 : CO

Il faut toutefois garder à l'esprit que les résultats concernant le canal de mesure 28 sont peu exploitables à cause de l'un des gaz utilisés. Effectivement, l'azote possède une masse molaire de 28 $g.mol^{-1}$ retranscrite par un intense pic à m/z = 28. Ainsi, la variation d'intensité pour le canal de mesure 28 est moindre sous azote, car les molécules pouvant être identifiées sont masquées par l'analyse du gaz environnant.

2.6. Influence de la pression initiale

Dans ce paragraphe, la comparaison des différentes concentrations relatives des espèces suivies sont présentées. Il a été spécifié plus haut que les pressions initiales étudiées sont 1 et 3 bar. Les mêmes canaux de mesure, et donc les mêmes espèces, sont utilisés pour ces mesures. Les données brutes sont exploitées grâce à la même méthode d'intégration que les résultats ci-dessus. De la même manière que pour la Figure 72, il est possible de calculer le rapport Ir[3 bar]/Ir[1 bar] pour pouvoir observer les différences existantes entre les jeux de mesures.

Les valeurs de ce quotient sont présentées en Figure 73 pour la composition 90-10 sous azote. Les données numériques du quotient sont toutes supérieures à 1, ce qui indique que les concentrations relatives à chaque espèce sont supérieures sous 3 bar que sous 1 bar. Il est à noter que le canal de mesure 28 présente une augmentation d'intensité entre 1 et 3 bar d'azote. Ces résultats indiquent que la pression initiale joue un rôle important dans le processus de pyrolyse.

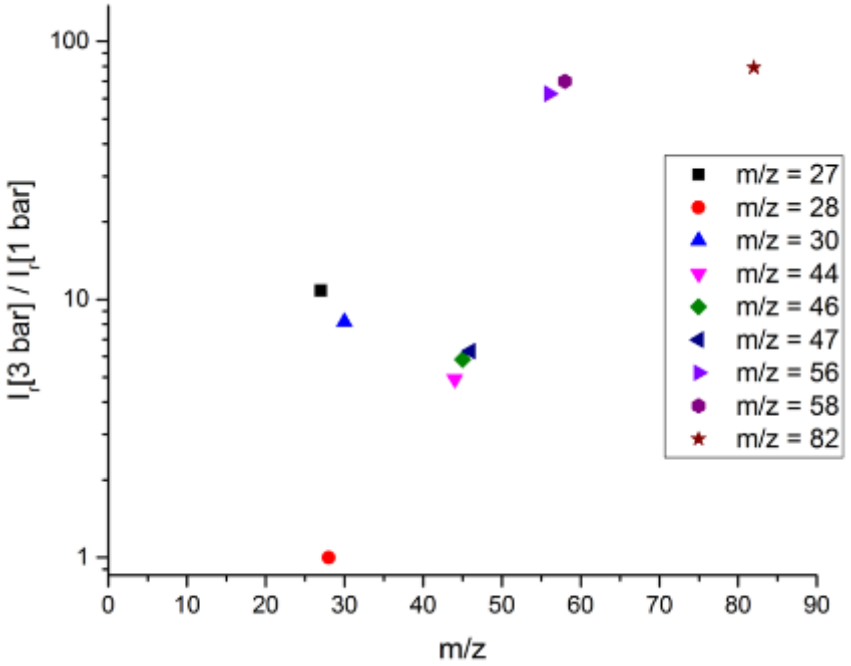


Figure 73 : Ir[3 bar]/Ir[1 bar] pour le composition 90-10 sous azote

2.7. Influence du taux de nitrocellulose

Ici, l'atmosphère ou la pression initiale sont fixées de manière à comparer les résultats entre les trois différentes poudres propulsives : 85-15 ; 90-10 ; 95-5. Les résultats bruts pour les trois formulations se présentent sous la même forme que dans la Figure 69. S'ensuit une étape de post traitement pour arriver aux intensités relatives propres à chaque canal de mesure comme disponible en Annexe III.A.

Dans ce paragraphe, les valeurs numériques des intensités relatives calculées sont comparées pour chaque composition sous une atmosphère et une pression initiale. Pour une meilleure compréhension des résultats, les figures ci-dessous présentent tout d'abord les m/z : 27, 28, 30, 44 et 46 puis les canaux de mesure 47, 56, 58 et 82.

- Figure 74 (3 bar, Ar)
  - HCN, CO, NO, CH_2O , CO_2, N_2O, CH_3CHO et NO_2

- Figure 75 (3 bar, Ar)
  - HONO, CH_2CHCHO, CH_3CH_3CHO, CH_3OCH_3 et $CH_2NCH_2NCH_2$

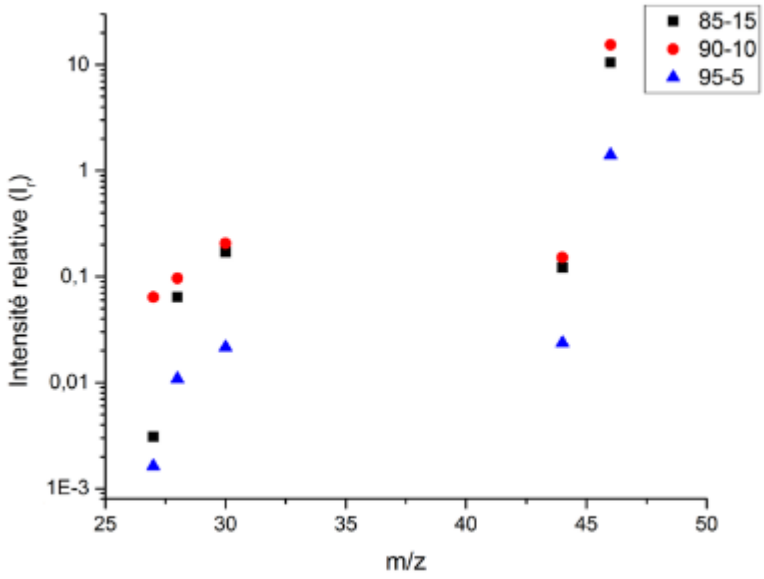


Figure 74 : Comparaison des intensités relatives entre les 3 poudres propulsives sous 3 bar d'argon (m/z 27, 28, 30, 44, 46)

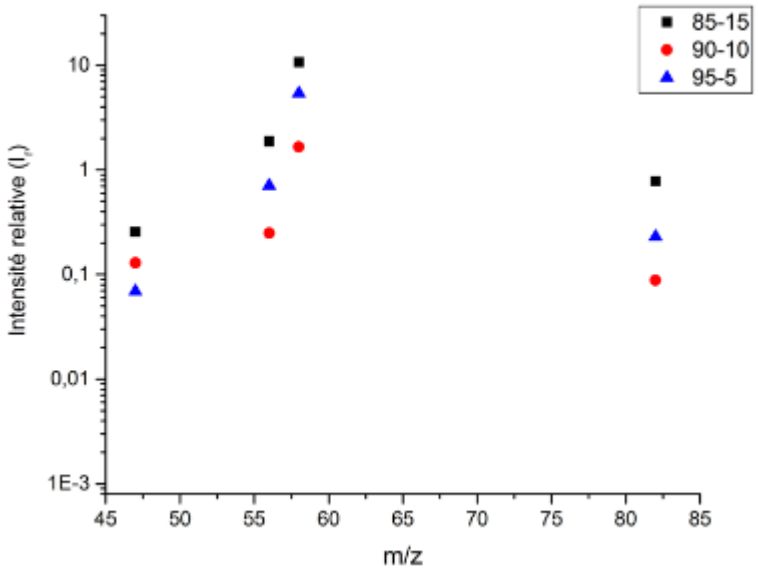


Figure 75 : Comparaison des intensités relatives entre les 3 poudres propulsives sous 3 bar d'argon (m/z 47, 56, 58, 82)

Grâce à la segmentation des résultats pour les résultats des canaux de mesures au-dessous (Figure 74) et au-dessus de 46 (Figure 75), il est possible d'observer deux tendances.

- m/z $\leqslant$ 46 → HCN, CO, NO, CH_2O , CO_2, N_2O, CH_3CHO et NO_2
    - La poudre propulsive 90-10 montre les plus hautes intensités
- m/z > 47 → HONO, CH_2CHCHO, CH_3CH_3CHO, CH_3OCH_3 et $CH_2NCH_2NCH_2$
    - La poudre propulsive 85-15 montre les plus hautes intensités

3. Py-GC-MS

3.1. Protocole et paramètres d'études

Cette technique, combinant une technique de pyrolyse très rapide, une chromatographie en phase gazeuse et un spectromètre de masse, offre une excellente séparation des gaz de pyrolyse. Comme détaillé précédemment, la première étape est la production de gaz grâce à une pyrolyse flash, puis une séparation à travers la colonne de la CPG et finalement deux détecteurs que sont le SM et le FID. La Figure 76 représente le fonctionnement du couplage Py-GC-MS.

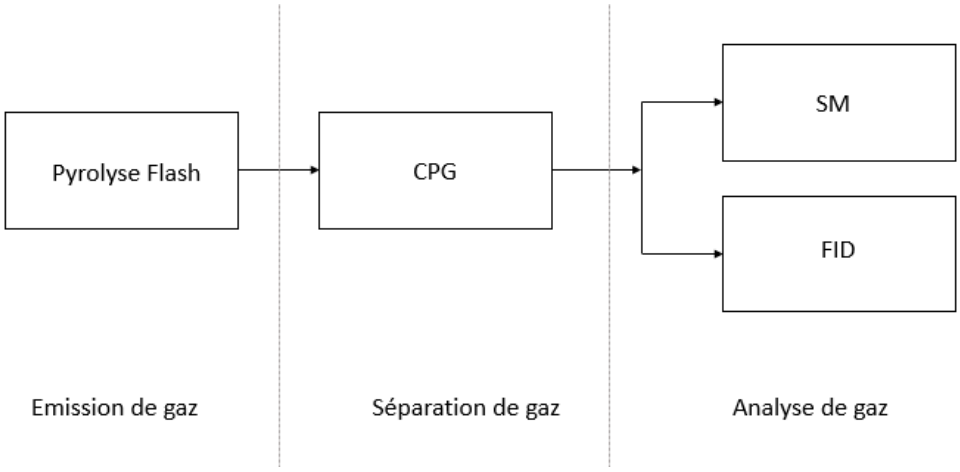


Figure 76 : Schématisation simplifiée du processus de Py-GC-MS

Expérimentalement, la première étape est de fragmenter un grain de poudre propulsive. Cette étape est nécessaire, car l'appareil de pyrolyse flash ne peut pas accueillir un échantillon complet de poudre propulsive. Deuxièmement, ce matériau énergétique est conçu pour dégager une grande quantité de gaz, ce qui risquerait de détériorer la résistance en platine servant à la

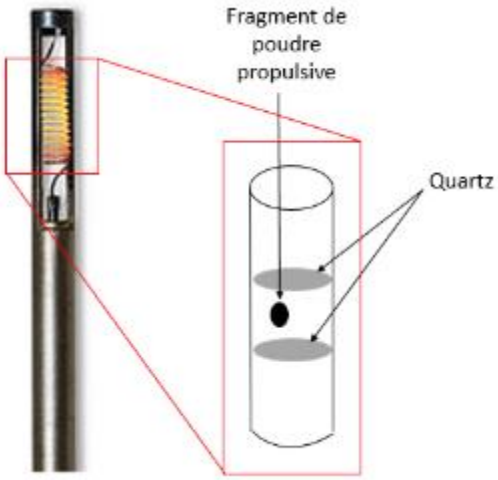


Figure 77 : Fragment de poudre propulsive maintenu par deux morceaux de laine de quartz

pyrolyse. Ainsi, les expériences sont menées avec des fragments de poudres propulsives de 1 mg maximum.

Comme indiqué sur la Figure 77, le fragment à tester est placé entre deux morceaux de laine de quartz qui ont uniquement un rôle de support matériel. Le quartz laissera passer les gaz produits durant le chauffage de la résistance sans se décomposer et ainsi perturber l'analyse. Le tout est glissé à l'intérieur de la résistance en platine grâce aux outils appropriés.

Dès lors que la résistance en platine, ou probe, est placée dans l'appareil de pyrolyse flash, la température, la rampe de montée en température et le temps d'exposition à la température maximum peuvent être définis. Comme le précise la Figure 76, les gaz sont créés au sein de la pyrolyse flash ce qui implique que les compositions (qualitative et quantitative) ne sont fonction que des paramètres expérimentaux de cet appareil. Aucun gaz inerte n'est introduit dans l'appareil de flash pyrolyse, les pyrolyses sont faites sous air.

Dans cette étude, la durée d'exposition à la température maximum de la poudre propulsive est maintenue constante. Grâce aux calculs menés en 2.1 (page 117), il est possible de reproduire la rampe de montée en température de l'expérience de pyrolyse induite par laser (8 000 °C.s^{-1}). La gamme de température d'exposition maximum est conditionnée par la température maximum possible de la résistance en platine (1400 °C en théorie, 1100 – 1000 °C dans la pratique). Les paramètres de l'opération de pyrolyse flash sont donc :

- Temps d'exposition : 5 s
- Température d'exposition : 300, 500, 700, 900 °C
- Rampe de montée en température : 2000, 8000, 16000 °C.s^{-1}

Une fois le fragment de poudre propulsive exposé à la température maximum choisie, le milligramme de solide est transformé en gaz de pyrolyse. Ces gaz sont dans un premier temps adsorbés dans la trappe puis envoyés vers la colonne de la CPG.

Le four de la CPG est maintenu à 25 °C pendant les trente premières secondes après injection des gaz, puis la température monte jusqu'à 35 °C en respectant une rampe de température de 0,5 °C.min^{-1}. Cette rampe de température est appliquée pour une meilleure séparation de la phase gazeuse dans la colonne. Les premiers gaz de pyrolyse qui arrivent aux détecteurs sont observés à partir de 7 min et 19 s après injection dans la CPG.

Après l'étape de séparation, les signaux des deux détecteurs sont recueillis grâce au logiciel pilotant le couplage CPG-SM. Il est possible ainsi de corréler l'analyse qualitative du SM avec l'analyse quantitative du détecteur FID.

3.2. Identification des espèces chimiques

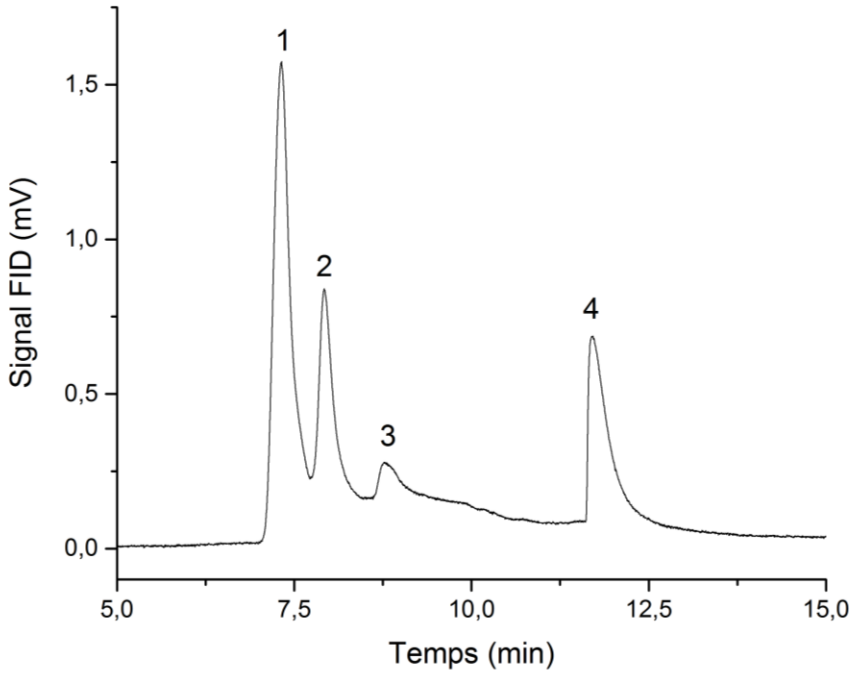


Figure 78 : Exemple d'un signal FID durant une analyse Py-GC-MS

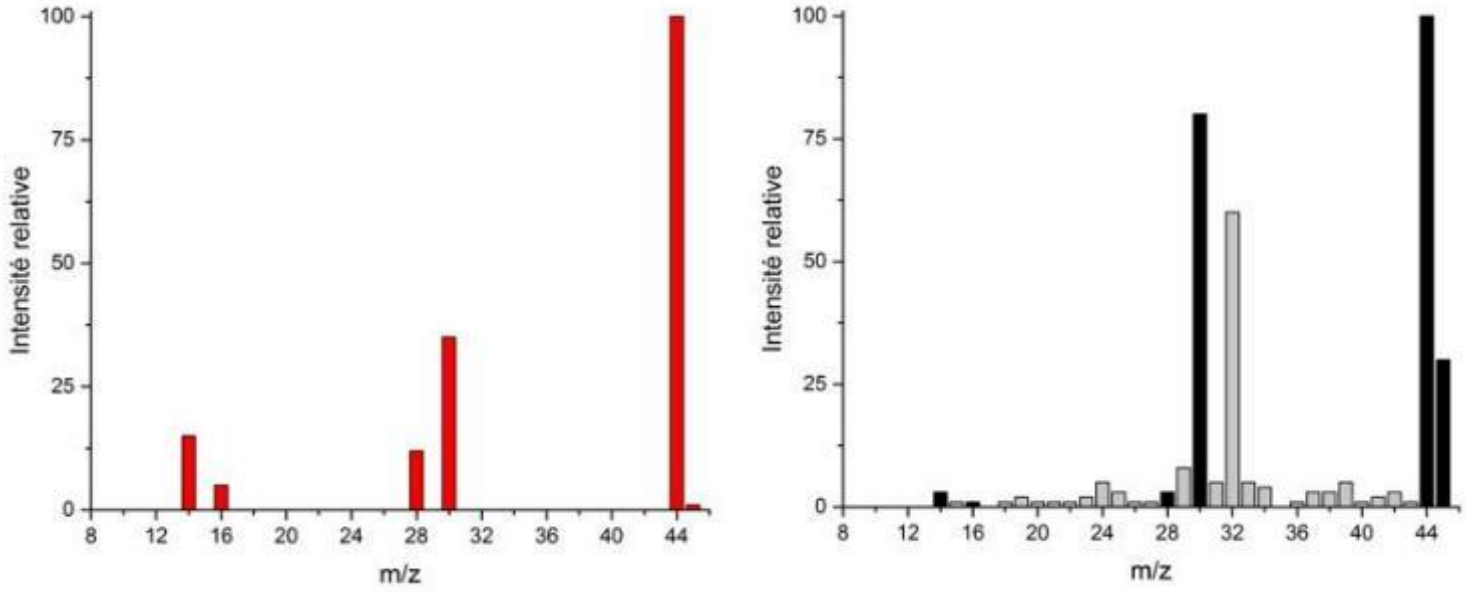


Figure 79 : Exemple d'identification (m/z = 44, N_2O) comme produit de pyrolyse (Référence NIST à gauche ; Expérimental à droite)

Avec les paramètres fixés et énumérés ci-dessus, il est possible d'observer 4 pics à des temps de rétention entre 7 et 12 min. La composition des gaz de pyrolyse est déterminée par le spectromètre de masse et la quantité de ces espèces sont relatives à l'intensité mesurée par le détecteur FID. La détermination des espèces chimiques nécessite l'utilisation de librairie comme point de comparaison. Celles implémentées dans le software utilisé sont : MainLib, NIST et Pyro.

Dans la pratique, la taille et la variété de la libraire NIST sont amplement suffisantes pour cette étude. Les pics de la Figure 78 peuvent ainsi être corrélés avec leurs espèces chimiques.

La Figure 79 présente un exemple de comparaison entre un spectrogramme de référence (gauche) pour N_2O, et celui recueilli expérimentalement (droite). Les colonnes grisées représentent les canaux de mesures ayant perçu une intensité mais qui n'apparaissent pas sur le spectrogramme de référence du composé.

Ces comparaisons sont effectuées par le logiciel « MS data review » à l'aide des librairies de données citées précédemment. Ainsi, il est possible d'identifier chaque espèce relative à la pyrolyse des poudres propulsives (Tableau 27).

Tableau 27 : Temps de rétention et composition des pics du signal FID

Pic	Temps de retention (min)	Composition
1	7,32	CO, NO, NO_2, N_2O
2	7,92	HCN, CH_2O
3	8,77	$C_2H_2O_4$
4	11,71	$C_3H_3N_3$

3.3. Exploitation des résultats

De la même manière que présentée précédemment en page 124, les signaux obtenus sont intégrés pour remonter à une quantité relative d'espèce. L'intégration des signaux est faite sous OriginPro en délimitant les bornes et en imposant une ligne de base droite entre ces bornes. Ces limites sont symbolisées par le code couleur suivant :

- Noir → Pic 1
  - CO, NO, NO_2, N_2O
- Rouge → Pic 2
  - HCN, CH_2O
- Bleu → Pic 3
  - $C_2H_2O_4$
- Magenta → Pic 4
  - $C_3H_3N_3$

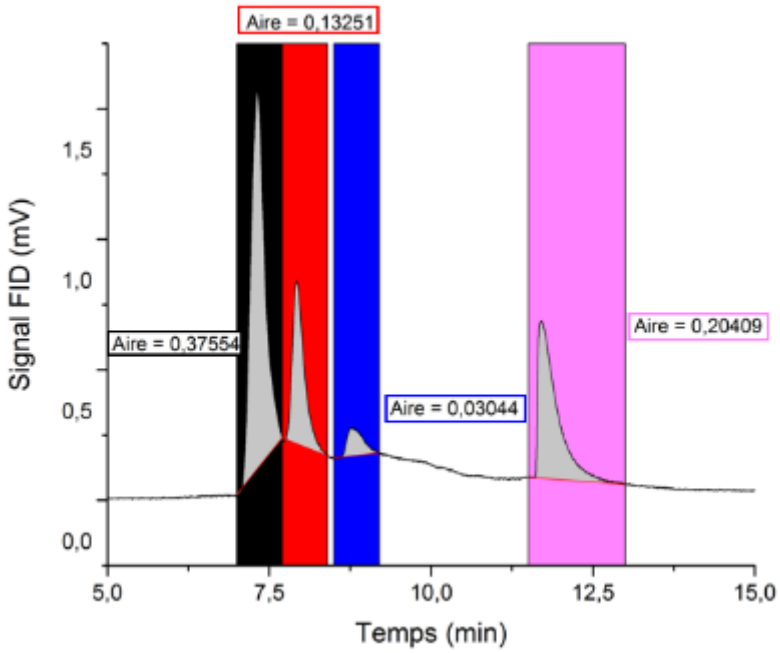


Figure 80 : Exemple d'intégration du signal FID

Une fois les aires calculées, le pourcentage propre à chaque pic en est déduit par la formule ci-dessous :

$$\%Aire_{Pic\ i} = \frac{Aire_{Pic\ i}}{\sum_{i=1}^{4} Aire_{Pic\ i}} \qquad \text{E. III.12}$$

Cette méthode permet de comparer aisément les variations de composition des produits de pyrolyse pour différentes températures d'exposition, rampes de température ou taux de nitrocellulose dans les formulations.

3.4. Influence de la température d'exposition

Dans le but de comparer les résultats avec l'expérience de pyrolyse laser développée en page 117, la rampe de montée en température est fixée à 8 000 °C.s^{-1}. Le temps d'exposition à la température maximum est maintenu constant (5 s). Seule la température de probe, ou température d'exposition de la poudre propulsive, est variée pour des valeurs de 300, 500, 700 et 900 °C.

La Figure 81 montre l'évolution du pourcentage relatif aux aires des 4 pics, selon la température d'exposition pour la composition 85-15. Il est possible de constater que plus la température augmente, plus l'aire relative au pic 4 diminue. Conjointement l'aire du pic 1 augmente avec la température. Le pic 2 montre une augmentation jusqu'à 700 °C puis une diminution brutale au-delà. Le pic 3 ne montre pas une grande influence quant à la température d'exposition, les valeurs variant entre 5 et 8 % sur toute la gamme de températures testée.

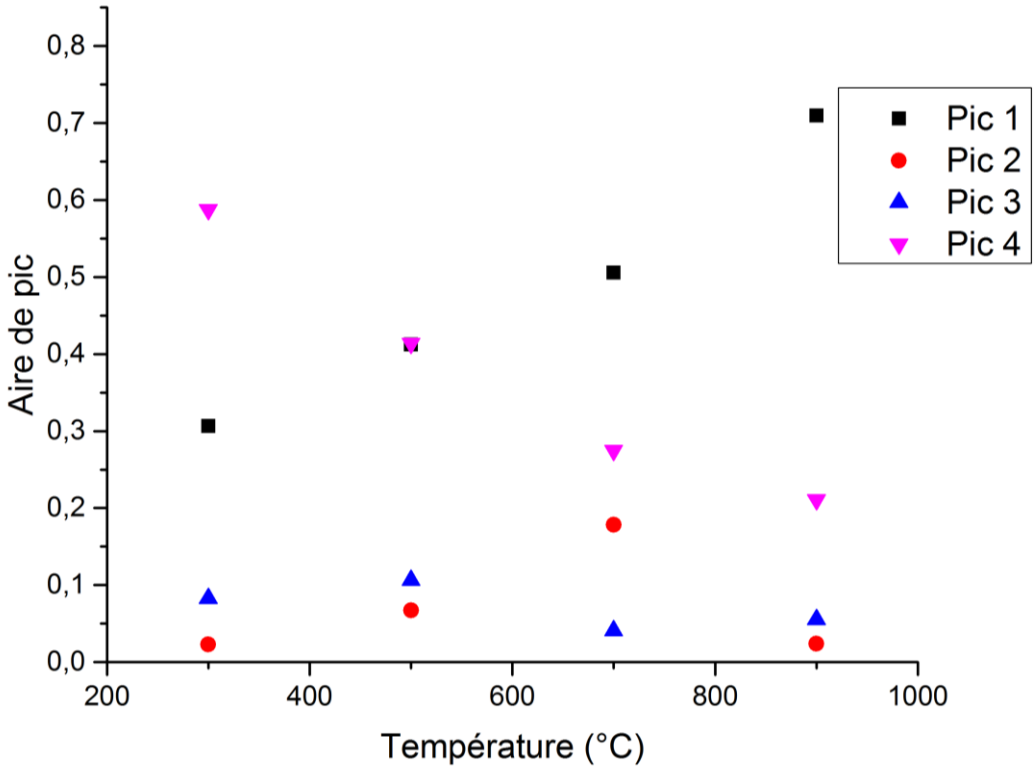


Figure 81 : Influence de la température de d'exposition sur la composition des gaz de pyrolyse (85-15) sous air

3.5. Influence de la rampe de montée en température

Après avoir fait varier la température d'exposition, cette dernière est fixée à 500 °C de manière à comparer les résultats avec différentes rampes de montée en température. Ce paramètre est varié pour des valeurs de 2 000, 8 000 et 16 000 °C.s^{-1}.

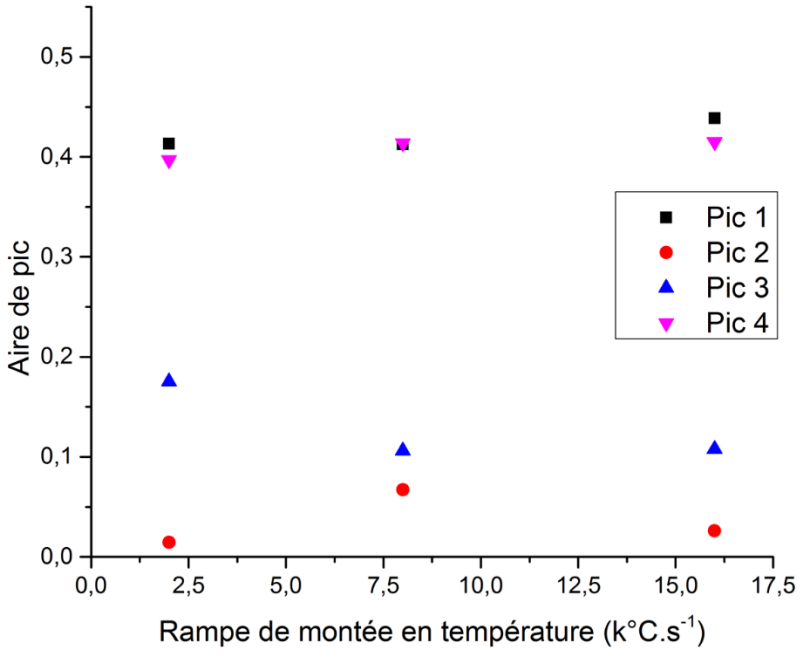


Figure 82 : Influence de la rampe de température sur la composition des gaz de pyrolyse (85-15) sous air

Le temps d'exposition à la température maximum est toujours maintenu constant (5 s). Le temps de montée à la température maximum va être ici de 0,25 – 0,0625 – 0,0313 secondes pour respectivement 2 000 – 8 000 – 16 000 °C.s^{-1}.

Les données de la Figure 82 évoquent une faible influence de ce paramètre sur la composition des gaz de pyrolyse. Les pics 1 et 4 n'observent que de très légères variations, respectivement 41 à 43 % et 39 à 41 %. Les pics 2 et 3 sont les plus impactés avec des fluctuations comprises entre 1 à 6 % et 11 à 17 %.

3.6. Influence du taux de nitrocellulose

Pour pouvoir comparer les résultats entre chaque poudre propulsive étudiée, la température d'exposition est fixée à 500 °C et la rampe à 8 000 °C.s^{-1}. Le temps d'exposition à la température maximum est maintenu constant (5 s). Le paramètre varié ici est le taux de nitrocellulose contenu dans la poudre propulsive.

De la même manière, les pourcentages relatifs à chaque aire de pic sont calculés et présentés dans la Figure 83. Il est observable que la poudre 90-10 présente des aires de pic plus

élevées pour le pic 1, 2 et 3. La composition 85-15 est celle qui émet le plus d'espèces chimiques relatives au pic 4. Ces résultats suggèrent une influence importante du taux de nitrocellulose sur la composition des gaz de pyrolyse.

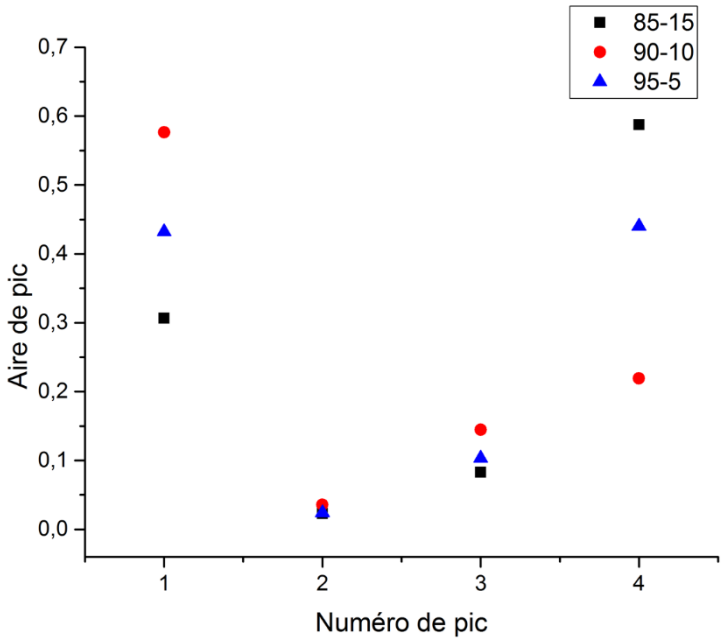


Figure 83 : Comparaison des aires de pics pour les trois poudres propulsives

4. Discussions

4.1. Pyrolyse laser

Dans un premier temps, les espèces relatives à la pyrolyse des poudres propulsives RDX-NC ont été définies grâce à la combinaison des résultats expérimentaux, de la bibliographie et de la base de données NIST. Ces produits peuvent être de masses moléculaires élevées ($CH_2NCH_2NCH_2$), induisant des intermédiaires de décomposition, ou des produits plus proches de la combustion comme CO, NO ou NO_2.

Le premier paramètre d'étude a été le gaz environnant, ainsi les expériences de pyrolyse ont été menées sous argon et sous azote. Les quotients des intensités relatives des signaux sous argon par celles sous azote, pour un canal de mesure et une pression initiale donnée, sont présentés en Figure 72. Il est possible de constater que les valeurs numériques de ces quotients sont toujours supérieures à 1, à une exception près. La première est pour le canal de mesure 28 qui présente un quotient Ir[Ar]/Ir[N_2] inférieur à 1. Ce résultat est tout à fait logique du fait que l'azote possède une masse molaire de 28 g.mol^{-1} et va donc être détecté par le canal de mesure 28. Lorsque les valeurs des intensités relatives sont comparées, ces dernières sont en moyenne 8,6 fois plus importantes sous argon que sous azote (moyenne calculées pour les trois poudres propulsives). Respectivement, les moyennes des rapports sont de 15,4 pour 1 bar de pression initiale et 1,86 sous 3 bar. Il est possible de voir que l'augmentation de la pression initiale arrive à compenser les différences de valeurs des champs de températures. En effet, l'argon et l'azote ne possèdent pas la même capacité calorifique. Cette capacité à volume constant peut être approximée par les équations suivantes :

$$Cp = \frac{3}{2}\gamma\frac{R}{M}\ ,pour\ un\ gaz\ parfait\ monoatomique\ (Ar) \qquad \text{E. III.13}$$

$$Cp = \frac{5}{2}\gamma\frac{R}{M}\ ,pour\ un\ gaz\ parfait\ diatomique\ (N_2) \qquad \text{E. III.14}$$

Où R représente la constante des gaz parfait (J.mol^{-1}.K^{-1}) et M la masse molaire (kg.mol^{-1}). La capacité thermique masse de l'argon est calculée ainsi à 520 J.kg^{-1}.K^{-1} et celle de l'azote à 1025 J.kg^{-1}.K^{-1} et γ le quotient Cp/Cv. Les courbes de Cp(T) sont disponibles en Annexe III.B, calculés grâce aux polynômes de type NASA [116] .

Concernant l'influence de la pression initiale, deux valeurs ont été expérimentées (1 et 3 bar). Les résultats de la Figure 73 présentent une augmentation des intensités relatives de pic pour chaque canal de mesures utilisé. Le rapport des intensités relatives sous 3 bar et 1 bar, Figure 73, montre que pour chaque m/z suivi les concentrations relatives sont plus importantes sous 3

bar que sous 1 bar. Par rapport aux intensités relatives aux canaux de mesures, elles sont en moyenne 39,1 fois plus importantes sous 3 bar. Respectivement, ces moyennes sont de 75,8 sous azote et 2,40 sous argon. L'effet de la pression initiale est moindre sous argon que sous azote encore une fois à cause de l'effet thermique induit par la capacité calorifique du gaz.

Des différences de réactivité dans le processus de pyrolyse ont été notées pour les trois poudres propulsives. En effet, les Figure 75 et Figure 74 permettent d'analyser la composition relative des gaz de pyrolyse pour les trois poudres propulsives. Il est ainsi possible de noter que la composition 90-10 présente des intensités relatives plus grandes pour les canaux suivants : 27, 28, 30, 44 et 46. Ces canaux sont relatifs aux espèces HCN, CO, NO, CH_2O, CO_2, N_2O, CH_3CHO et NO_2. Concernant les espèces à plus haute masse moléculaire, c'est la composition 85-15 qui présente les plus grandes concentrations relatives (47, 56, 58 et 82) pour les espèces : HONO, CH_2CHCHO, CH_3CH_3CHO, CH_3OCH_3 et $CH_2NCH_2NCH_2$. De manière générale, pour toutes les atmosphères et pressions initiales étudiées, la composition avec 10 % de nitrocellulose est celle émettant le plus de produits de faibles masses moléculaires. Il est également intéressant de relever que les résultats de pyrolyse sous azote ont présenté une plus haute intensité relative pour HCN que celles effectuées sous argon. Cette constatation laisse penser qu'un aspect chimique n'est pas à exclure pour la décomposition de ces poudres propulsives.

4.2. Pyrolyse flash

Dans un second temps, les produits de pyrolyse ont été analysés sur un autre appareillage permettant de régler une température d'exposition haute (300 – 900 °C) et une rampe de température élevée (2 000 – 16 000 °C.s^{-1}). Différents intermédiaires ont pu être détectés comme l'acide oxalique, la 1,3,5-triazine, le monoxyde d'azote ou encore le formaldéhyde.

Le premier paramètre varié est la température d'exposition, ou la température d'exposition du fragment de poudre propulsive. La Figure 81 présente les aires relatives à chaque pic du signal FID en fonction de la température d'exposition. Il est possible de noter que la concentration relative en $C_3H_3N_3$ diminue fortement lorsque la température d'exposition augmente. D'une manière opposée, la concentration en espèces à faible masses moléculaires augmente avec la température d'exposition. Tandis qu'un équilibre semble s'installer pour les espèces intermédiaires comme HCN, CH_2O ou $C_2H_2O_4$ du fait de la faible variation de concentration. Il est ainsi possible de voir que les réactions cinétiquement limitantes sont celles impliquant les décompositions de molécules à haute masse moléculaire comme le $C_3H_3N_3$. Une fois ces molécules décomposées, la transformation en espèces plus légères (relative au pic 1) est quasi instantanée expliquant la diminution du pic 4 et l'augmentation conjointe du pic 1.

La variation de la rampe de montée en température de la résistance en platine a été étudiée entre 2 000 et 16 000 °C.s^{-1}. Les variations en concentrations relatives ne sont pas notables sur les signaux FID. Effectivement, les pics 1 et 4 respectivement relatifs à CO, NO, NO_2, N_2O et $C_3H_3N_3$ présentent des variations minimes d'environ de 2 %. Conjointement, les aires des pics 2 et 3 (HCN, CH_2O et $C_2H_2O_4$) ne fluctuent que de 5 %. Ces résultats montrent que la rampe de température n'a pas d'influence sur la composition des gaz de pyrolyse dans cette étude.

L'impact du taux de nitrocellulose contenu dans les poudres propulsives a été mis en évidence également. La Figure 83 présente les aires de pics en fonction de la composition de chaque poudre. La différence de réactivité est notable : la composition 90-10 est celle présentant les plus grandes aires pour les espèces CO, NO, NO_2, N_2O, HCN, CH_2O et $C_2H_2O_4$ tandis que la poudre 85-15 est majoritaire pour la 1,3,5-triazine. De manière générale pour toutes les températures d'exposition et rampes de température choisies, la composition avec 10 % de nitrocellulose est celle émettant le plus de produits de faible masse moléculaire.

5. Conclusion partielle

Dans cette troisième partie, les produits de pyrolyse de trois poudres propulsives sont présentés. Ces matériaux énergétiques se distinguent de par leur taux de nitrocellulose : 5, 10 ou 15 %. Le phénomène de pyrolyse a été induit par deux expériences foncièrement différentes.

La première manipulation consistait en une irradiation laser provoquant l'émission de gaz de pyrolyse avec comme détecteur un spectromètre de masse relié à la chambre d'analyse. L'échauffement à la surface d'un grain de poudre propulsive a pu être estimé, grâce à la loi de Fourrier, à une valeur de 8 000 °C.s^{-1}. Les expériences ont été menées sous atmosphère inerte d'argon ou d'azote (influence du gaz environnant) mais également sous 1 et 3 bar de pression initiale (influence de la pression initiale) avec les trois poudres propulsives.

Expérimentalement, des différences entre les résultats sous argon et sous azote ont été notées. Incontestablement, les intensités relatives des signaux propres aux canaux de mesures suivis présentent des valeurs plus hautes sous argon que sous azote. Cette différence a été mise en évidence par le calcul du quotient $Ir[Ar]/Ir[N_2]$ présenté en Figure 72. De cette manière il est montré que ce quotient est supérieur à 1 pour tous les canaux étudiés (à l'exception du canal m/z = 28 à cause de l'azote). En calculant une moyenne globale, l'intensité relative est 8,6 fois plus importante sous argon que sous azote. Sous 1 bar de pression initiale, la valeur moyenne du quotient est de 15,4 tandis qu'elle est de 1,86 sous 3 bar. La différence de ces deux valeurs dénote de l'importance de la nature du gaz à faible pression initiale. A 1 bar, l'effet thermique est prépondérant ($Cv[Ar] < Cv[N_2]$) alors qu'à 3 bar la différence de capacité calorifique n'a plus un impact aussi grand (voir Annexe III.B).

Il a pu être remarqué également que la pression initiale est un facteur influent sur la quantité des gaz de pyrolyse émis. En effet, les intensités relatives à chaque canal de mesure présentent des valeurs plus hautes sous 3 bar que sous 1 bar comme le montre la Figure 73. Pour chaque canal de mesure ces intensités sont en moyennes 39,1 fois plus importante sous 3 bar que 1 bar. Respectivement ces moyennes sont de 75,8 sous azote et 2,40 sous argon. L'effet de la pression initiale est moindre sous argon que sous azote encore une fois à cause de l'effet thermique induit par la capacité calorifique du gaz. Ainsi, il a été montré que la pression initiale joue un grand rôle dans les phénomènes de pyrolyse.

Les trois poudres propulsives testées ont montré des réactivités différentes selon le taux de nitrocellulose. La composition 90-10 est la poudre qui émet la plus grande quantité d'espèces chimiques à faible masse moléculaire comme CO, NO, HCHO, CO_2, N_2O, CH_3CHO, NO_2 pour tous les gaz et pressions initiales étudiés. A contrario, la composition 85-15 émet la plus grande quantité d'espèces à hautes masse molaire comme HONO, CH_2CHCHO, CH_3CH_3CHO, CH_3OCH_3 et $CH_2NCH_2NCH_2$ peu importe les paramètres expérimentaux.

La seconde expérience consistait en une pyrolyse flash, induite par une résistance en platine (probe), sous air. Les gaz produits étaient séparés par une CPG et analysés par un détecteur FID et SM. Ici les paramètres d'étude étaient la température d'exposition (de 300 à 900 °C) et la rampe de montée en température. Cette dernière a été fixée, dans un premier temps à 8 000 °C.s^{-1} de manière à reproduire la rampe induite par le faisceau laser dans la première expérience.

Les premières expériences ont permis de déterminer les espèces chimiques émises par la pyrolyse des poudres propulsives. Ainsi, les quatre pics détectés en FID ont pu être corrélés avec leurs compositions (Tableau 27). Il a été montré que la température d'exposition avait une grande influence sur la composition des gaz de pyrolyse. En effet, comme le montre la Figure 81, plus la température d'exposition augmente plus la concentration relative en 1,3,5-trizaine diminue. De la même manière la quantité relative en CO, NO, NO_2 et N_2O augmente lorsque la poudre est exposée à de plus hautes températures. Les pics 2 et 3 relatifs aux composés HCN, CH_2O et $C_2H_2O_4$ ne sont que peu influés par la température indiquant qu'un équilibre s'établit. De ce fait, les réactions cinétiquement déterminantes sont celles qui ont pour réactif la décomposition de molécules à haute masse moléculaire (comme $C_3H_3N_3$). Dès lors ces réactions complétées, les espèces intermédiaires sont immédiatement transformées en produit beaucoup plus légers comme CO ou NO_2.

La rampe de montée en température a été à son tour modifiée pour des valeurs entre 2 000 et 16 000 °C.s^{-1}. Les résultats ont montré que ce paramètre n'avait que peu d'influence sur la composition de gaz comme les quantités relatives ne fluctuent pas de plus de 5 %.

Concernant l'influence du taux de nitrocellulose, il a été montré que la composition 90-10 est celle qui émet le plus d'espèces légères comme CO, NO, NO_2, N_2O, HCN, CH_2O et $C_2H_2O_4$. Tandis que la poudre avec 15 % de nitrocellulose (85-15) dégage la plus grande quantité de 1,3,5-triazine pour toutes les températures et rampes étudiées.

Ces deux manipulations ont permis de mettre en évidence des intermédiaires de décomposition de la nitrocellulose et du RDX grâce aux analyses qualitatives fournies par les spectromètres de masse. L'importance du gaz environnant et de la pression initiale a été également détaillée. Les résultats obtenus par les deux expériences sont concordants, car ils mettent en évidence pour les deux dispositifs que la poudre 90-10 émet le plus de gaz à faibles masses moléculaires (CO, NO, NO_2, N_2O…). Il est donc à noter un comportement tout à fait particulier de la composition 90-10 qui apparait comme la poudre propulsive ayant la pyrolyse la plus rapide. Ce qui indique qu'un comportement différent peut être attendu dans des phénomènes de combustion.

<u>Partie IV</u> : Étude de l'allumage laser de poudres propulsives RDX-NC

Introduction

Le phénomène de combustion de poudres propulsives est dans cette partie initié par irradiation laser. Par effet radiatif, le faisceau émis va chauffer une certaine surface d'un grain de poudre propulsive. Si ce chauffage est suffisant, les phénomènes physico chimiques liés à l'élévation de la température vont auto entretenir l'apport de chaleur et mener à la combustion dudit grain. Si l'apport d'énergie est trop faible, la poudre propulsive reste à son état initial. La combustion peut être caractérisée par la surpression occasionnée de par la quantité importante de gaz chaud émis durant ce phénomène ou encore par la vitesse de propagation de la flamme émise.

Premièrement, les compositions et la géométrie des matériaux énergétiques sont rappelés. Par la suite, le dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation des poudres propulsives est détaillé. L'effet piézoélectrique est brièvement expliqué de manière à comprendre comment la chaine d'acquisition de pression fonctionne. La procédure de post traitement du signal de pression est définie jusqu'au développement de l'obtention des paramètres de combustion et d'allumage désirés. Le principe de la procédure de Langlie finalement est rappelé pour l'obtention des énergies d'allumage.

Dans un deuxième temps, l'étude de l'allumage de poudres propulsives par voie laser est détaillée. Le protocole expérimental ainsi que les différents paramètres d'études sont définis. Les trois sections qui suivent font état des résultats des études menées afin de mettre en lumière l'influence des paramètres d'études sur la surpression, la vitesse maximale de montée en pression et le délai d'inflammation. Les résultats sont présentés sous argon ou sous azote. Les données complémentaires sont disponibles dans l'annexe correspondante.

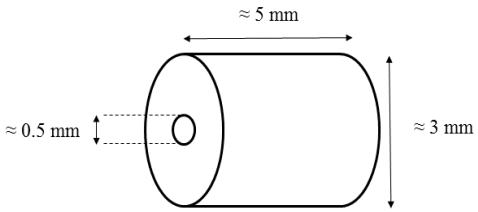
La troisième partie est consacrée à l'étude des résultats obtenus par la procédure de Langlie donnant accès au seuil de fonctionnement d'un matériau énergétique. L'énergie E_{50}, définie comme l'énergie relative à une probabilité d'allumage de 50 % est la valeur cible, qui est comparée selon la composition des poudres propulsives, l'atmosphère environnante, la puissance du laser et le graphitage.

Quatrièmement, une conclusion partielle est proposée, sur les tenants et les aboutissants de cette partie consacrée à l'allumage laser de poudres propulsives.

1. Moyens et méthodes

1.1. Poudres propulsives à étudier

Les poudres propulsives ainsi que leur méthode de fabrication ont été détaillées dans la Partie II de ce rapport. Ces poudres insensibles sont à base d'une nitramine, le RDX, de nitrocellulose et de Centralite I comme stabilisant.



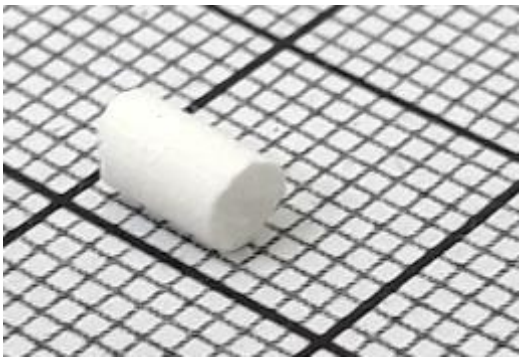


Figure 84 : Géométrie des grains de poudres propulsives

Les grains de ces poudres se présentent sous la forme tubulaire, cylindrique avec une perforation centrale, voir Figure 84. Les trois compositions de poudres sont présentées en Tableau 28.

Tableau 28 : Compositions et noms usuels des poudres propulsives

%massique RDX	%massique NC	%massique CI	Nom usuel
94,7	5	0,3	95-5
89,7	10	0,3	90-10
84,7	15	0,3	85-15

Dans le cadre de cette campagne d'essai, les grains de poudres propulsives sont utilisés dans leur forme tubulaire et non sous forme de fragment comme cela a pu être le cas pour certaines expériences dans la Partie III.

1.2. Banc expérimental

Le banc expérimental utilisé pour cette étude est appelé LILOVEM pour Laser Ignition of LOw Vulnerability Energetic Materials. Ce montage a notamment permis l'étude de propriétés de combustion et d'allumage de poudres propulsives par le passé. En effet, Gillard *et al.* ainsi que Courty *et al.* ont publié ces dernières années des études menées sur ce banc [40], [41].

Cette méthode est basée sur l'analyse du signal de pression transmis par un capteur lors de la combustion de poudre propulsive après irradiation laser. Les pressions initiales étudiées sont comprises entre 30 et 70 bar, de manière à générer non plus un phénomène de pyrolyse (comme étudié dans la Partie III) mais la combustion de poudres propulsives. Un schéma représentant la manipulation est présenté en Figure 85.

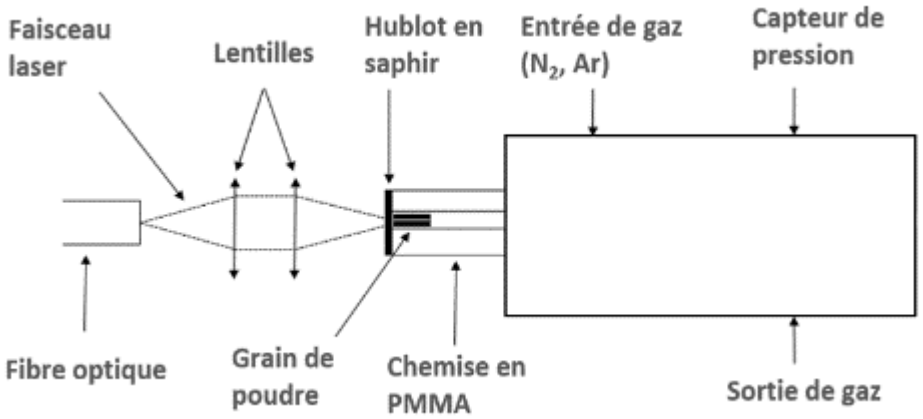


Figure 85 : Représentation du montage LILOVEM

La majeure différence entre ce montage et celui présenté en Partie III pour la pyrolyse est l'absence d'analyse in situ des gaz émis. En effet, dans cette partie l'analyse des gaz n'est pas possible avec le montage présenté en Figure 85 due aux hautes pressions étudiées.

La diode laser utilisée pour cette étude est la même que dans la Partie III, soit une diode laser Coherent délivrant un faisceau à 808 nm. Les détails de la fibre optique utilisée et l'étalonnage en puissance du laser sont disponibles dans la Partie III de ce rapport.

Le montage optique servant à focaliser le faisceau en sortie de fibre optique est, lui aussi, le même que celui présenté dans la Partie III. Les spécifications du chemin optique sont détaillées en Partie III.

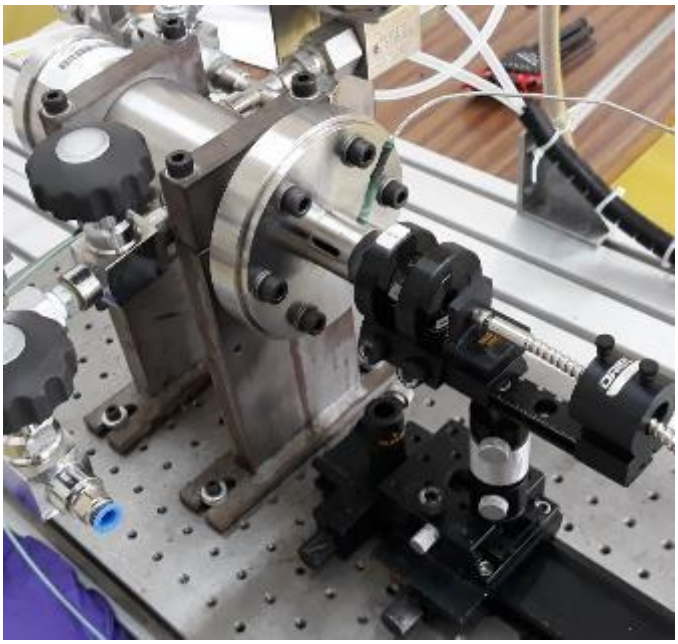


Figure 86 : Photographie du banc expérimental

Une vanne de déconfinement est présente dans la partie « Sortie gaz » de la Figure 85. Elle est contrôlée à distance de manière à évacuer la pression dans l'enceinte avant que l'opérateur n'entre dans la salle de manipulation après un essai. La commande d'émission du faisceau laser est elle aussi située à l'extérieur de la salle de manipulation. Le réacteur LILOVEM possède un volume interne de 225 cm^3. Ce volume est réduit à 55 cm^3 grâce à une pièce métallique insérée dans l'enceinte. De ce fait, les surpressions mesurées sont plus hautes et le volume de gaz nécessaire à la pressurisation est plus faible.

1.3. Chaine de mesure de pression

Le capteur de pression utilisé dans cette étude est de marque Kistler et du type 603 B. Son principe de fonctionnement repose sur l'effet piézoélectrique. Cette propriété décrit la capacité de certains matériaux à se polariser électriquement lors de l'application d'une contrainte mécanique et réciproquement (effet direct ou indirect).

Le matériau utilisé dans ce capteur est le quartz de formule SiO_2. La pression fait office de contrainte mécanique et agit directement sur le cristal de quartz, traduisant l'évolution du champ de pression en charge électrique.

Le champ électrique émis par le cristal est alors transmis à un amplificateur de charge Kistler (type 5011) de manière à convertir cette grandeur en un signal de tension. Les paramètres pouvant être modifiés sur cet outil sont :

- La sensibilité : propre au capteur de pression
- L'échelle : permet de définir la variation de bar par unité de volt, ici elle est réglée sur 4 (1 V équivaut à 4 bar)

Le signal sortant de l'amplificateur de charge est alors envoyé vers un oscilloscope de marque Agilent Technologies et de type DPO2014B. Cet appareil est utile expérimentalement dans un premier temps pour avoir une observation visuelle du champ de pression, puis dans un second temps pour exporter les données d'évolution du champ de pression dans un fichier en format texte d'extension csv de manière à post traiter ce signal.

L'intégralité de la chaine de mesure de la pression est schématisée en Figure 87.

Figure 87 : Chaine de mesure de la pression

L'incertitude de pression présentée dans la partie résultat par la suite a été déterminée selon la caractéristique du manomètre servant de mesure directe pour la pressurisation de l'enceinte. Cette valeur est égale à 2,5 bar.

1.4. Traitement du signal de pression

Le signal de pression brut recueilli par le capteur est bruité à cause de l'amplificateur de charge. Les données collectées dans le fichier .csv de l'ordinateur doivent ainsi être traitées pour avoir des valeurs cohérentes et exploitables. En effet, par la suite, la dérivée du signal de pression est amenée à être calculée et le bruit résiduel du signal rendrait ce calcul peu interprétable. La méthode de traitement de Savitzky-Golay a été choisie pour lisser le signal transmis par l'amplificateur de charge à l'oscilloscope [117]. Cette méthode, bien qu'ancienne (1964), permet de lisser un jeu de données grâce à l'équation suivante :

$$\Delta P_{iSG} = \frac{1}{35}(-3 * \Delta P_{i-2} + 12 * \Delta P_{i-1} + 17 * \Delta P_i + 12 * \Delta P_{i+1} - 3 * \Delta P_{i+2}) \qquad \text{E. IV.1}$$

Sur la Figure 88, les signaux bruts et corrigés sont présentés et comparés. Il est possible de noter que la courbe rouge (signal corrigé) suit de très près l'évolution de la pression décrite par les points noirs (signal brut). Grâce à l'algorithme de Savitzky-Golay les points aberrants résultants sont effacés du signal.

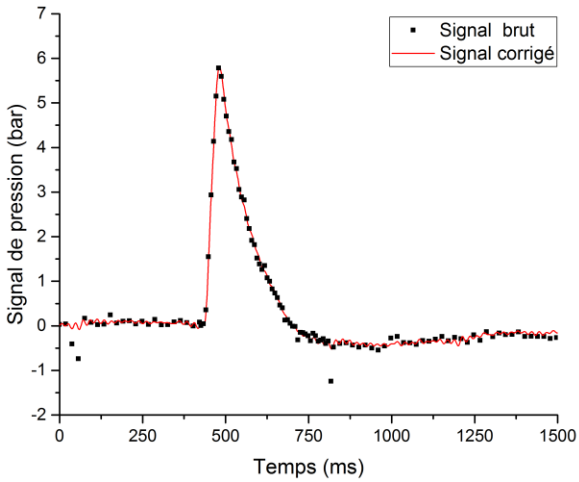


Figure 88 : Signaux de pressions avant et après correction

1.5. Exploitation du signal de pression

Grâce au signal de pression enregistré durant l'allumage d'un grain de poudre propulsive, différents paramètres en sont extraits. Ils sont au nombre de trois à savoir : la surpression maximale, la vitesse maximale de montée en pression et le délai d'inflammation.

La pression maximale est définie comme la valeur numérique la plus élevée relevée sur le signal de pression après allumage. Sur la Figure 89 cette valeur est pointée par une flèche au bout de laquelle est écrit « P_{max} ». La surpression enregistrée ($P_{max} - P_0$), étant dépendante de la masse de poudre propulsive utilisée, est divisée par cette masse de manière à homogénéiser les résultats.

Le délai d'inflammation est calculé selon l'intersection de la tangente à la courbe de montée en pression et l'axe des temps. La montée en pression est modélisée par une fonction affine ($y = a.x + b$) et l'intersection de cette droite avec l'axe des x donne accès à ce qui est défini comme le temps nécessaire d'apport en énergie avant que le grain de poudre propulsive ne s'allume. La Figure 89 montre schématiquement cette procédure d'obtention de « t_i ».

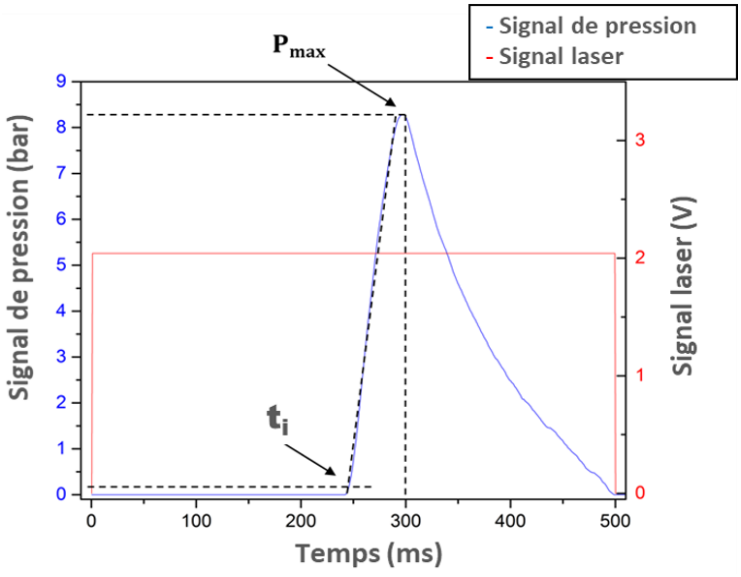


Figure 89 : Exemples de signaux de pression et laser

La vitesse maximale de montée en pression est définie comme la valeur maximale de la dérivée temporelle du signal de pression. A la suite du traitement du signal par l'algorithme de Savitzky-Golay un taux d'accroissement est calculé pour chaque point, de manière à obtenir les valeurs numériques de la dérivée du signal de pression. La Figure 90 représente les valeurs d'un signal de pression et de sa dérivée. La plus haute valeur numérique de la courbe en noir est ainsi définie comme le rapport $\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max}$. Comme cette grandeur est fonction du signal de pression, elle est également divisée par la masse du grain de poudre propulsive utilisé dans le but de pouvoir comparer les résultats obtenus.

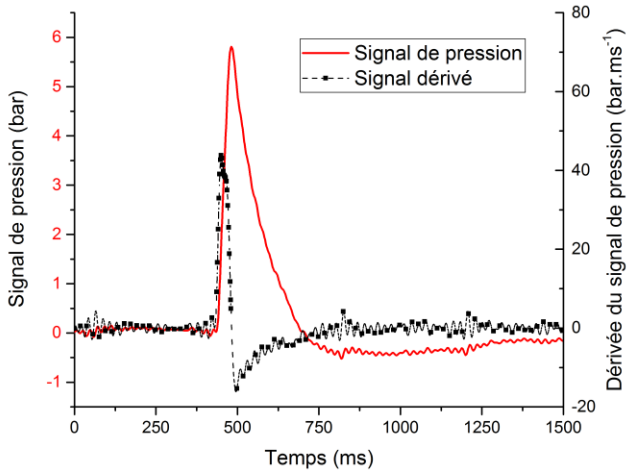


Figure 90 : Signal de pression et sa dérivée temporelle

Ces trois paramètres sont systématiquement calculés et comparés selon les différents paramètres d'étude qui sont détaillés dans la suite de cette partie. Les valeurs qui sont présentées dans la suite de ce rapport sont des valeurs moyennes calculées à partir d'au minimum 3 essais donnant des résultats similaires. Les valeurs d'écart-type sont calculées à partir de ces données également.

1.6. Procédure de Langlie

Le test de Langlie, dont la procédure a été détaillée dans la Partie I, est une méthode statistique basée sur la dichotomie pour des dispositifs « one shot ». Cette méthode est préférée à celle de Bruceton car elle possède l'avantage de réduire drastiquement le nombre d'expériences nécessaires à l'obtention d'un seuil de fonctionnement [36], [37].

A l'inverse des paramètres décrits précédemment, les probabilités d'allumage ne résultent pas d'un post traitement du signal enregistré par l'oscilloscope. Cette valeur est calculée en fonction des résultats d'allumage ou non de la poudre propulsive et d'une loi statistique normale.

Pour cette étude, le temps de pulse est le paramètre qui va permettre de modifier la valeur du dépôt d'énergie. Ce temps est défini sur une gamme de valeurs [A ; B]. Un temps de pusle A ou B résulte respectivement de la probabilité à 0 % ou 100 % d'allumage. Le premier tir est effectué pour la valeur de temps prise par B.

À la suite de chaque tir, le temps de pulse est modulé de manière à diminuer ou augmenter l'énergie déposée en fonction du résultat du tir précédent. Ainsi, pour un tir négatif, correspondant à un échec d'allumage, t_{pulse} est augmenté (plus grande énergie) et à l'inverse, si le tir est positif, en cas d'allumage, alors t_{pulse} est diminué afin de fournir moins d'énergie lors du prochain tir.

La Figure 91 détaille l'évolution du temps de pulse selon le résultat du tir précédent. Les tirs suivants un résultat positif (allumage, croix rouge) ont un temps de pulse plus bas que le tir précédent et inversement. Plus la procédure avance dans le nombre de tirs, plus la variation du temps de pulse est faible de manière à converger vers une valeur donnant une probabilité d'allumage de 50 %.

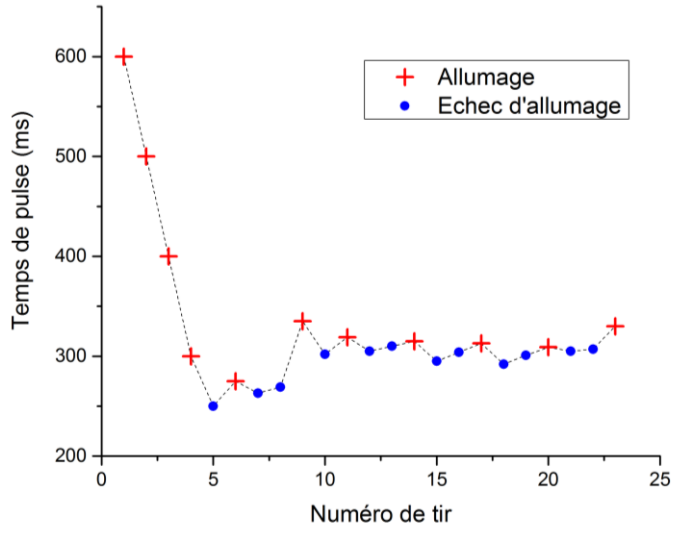


Figure 91 : Evolution du temps de pulse lors d'une procédure de Langlie

Après 20 à 30 tirs et lorsqu'il existe un chevauchement de valeur (tir négatif à plus haute énergie qu'un tir positif), il est possible de calculer la probabilité d'allumage en fonction de l'énergie déposée comme le montre la Figure 92. Cette énergie est calculée comme la multiplication du temps de pulse par la puissance du laser fixée durant la procédure.

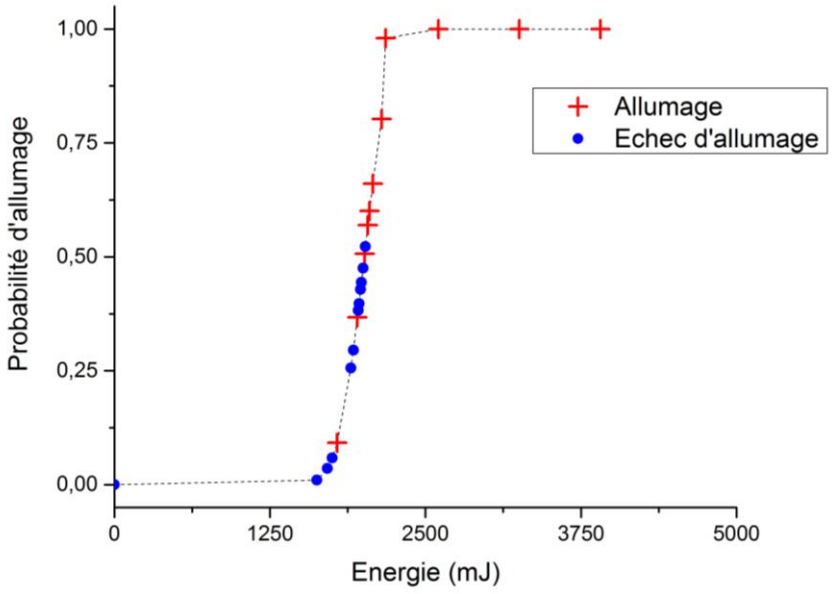


Figure 92 : Probabilité d'allumage en fonction de l'énergie

2. Allumage de poudre propulsive par voie laser

2.1. Protocole expérimental et paramètres d'études

Cette expérience vise à irradier un grain de poudre propulsive par une diode laser de manière à obtenir des informations sur la surpression, la vitesse de montée en pression et le délai d'inflammation. Les poudres propulsives étudiées ont été présentées dans la Partie II, ainsi qu'au début de cette quatrième partie.

Expérimentalement, la première étape est de placer un grain de poudre propulsive dans la chemise en PMMA servant de support. L'enceinte est ensuite fermée hermétiquement par le hublot en saphir. Le réacteur peut ensuite être mis sous pression. Il est possible de choisir le gaz environnant autour du grain de poudre propulsive ainsi que la pression initiale du volume clos. Dans cette étude, les interactions avec deux gaz et sous plusieurs pressions initiales sont étudiées.

Après avoir vérifié que l'amplificateur de charge et l'oscilloscope soient en marche et prêts à enregistrer le signal de pression, l'émission du faisceau laser est déclenchée. L'intensité (et donc la puissance) ainsi que le temps de pulse sont préalablement paramétrés sur la commande frontale du laser. Les puissances étudiées sont 5,09 – 6,54 – 8,74 – 10,13 W, ce qui correspond respectivement à des intensités de 15 – 17 – 20 et 22 A. Le plan d'expériences complet est détaillé en Tableau 29.

Tableau 29 : Plan d'expérience de l'allumage laser

<table>
<tr><th>Paramètre étudié</th><th>Valeurs étudiées</th><th>Paramètres fixés</th><th>Grandeurs mesurées</th></tr>
<tr><td rowspan="2">Pression initiale
(p 157)</td><td>30 à 70 bar sous azote</td><td rowspan="2">Puissance du laser : 10,13 W
Temps de pulse : 500 ms</td><td rowspan="2">Délai d'allumage
Surpression
Vitesse maximale de montée en pression</td></tr>
<tr><td>30 à 70 bar sous argon</td></tr>
<tr><td>Puissance du laser
(p 161)</td><td>5,09 – 6,54 – 8,74 – 10,13 W</td><td>P_0 (Ar ou N_2) : 50 bar
Temps de pulse : 500 ms</td><td>Délai d'allumage
Surpression
Vitesse maximale de montée en pression</td></tr>
<tr><td>Probabilité d'allumage</td><td colspan="3">Voir 2.5 page 168</td></tr>
</table>

L'oscilloscope, étant réglé pour se déclencher lors de l'émission laser, enregistre et transmet sur son écran le signal de l'émission laser et le signal envoyé par le capteur de pression. Ces

données sont ensuite enregistrées sur un ordinateur pour être post-traitées, comme il est détaillé dans la partie 1.5 de cette quatrième partie.

2.2. Influence de la pression initiale

Cette sous-section décrit les résultats expérimentaux obtenus dans le but de mettre en lumière l'impact de la pression initiale sur les propriétés de combustion et d'allumage décrites précédemment. Pour ces expériences, la puissance du laser est fixée à 10,13 W, soit une intensité de 22 A, avec un temps de pulse de 500 ms. L'énergie délivrée par le laser est alors supérieure à l'énergie E_{50} pour être sûr d'initier les grains de poudre propulsive lors de l'irradiation. Les pressions initiales sont balayées de 30 à 70 bar par pas de 10 bar.

L'évolution de la surpression maximale divisée par la masse en fonction de la pression initiale (azote) est présentée en Figure 93 pour les trois poudres propulsives.

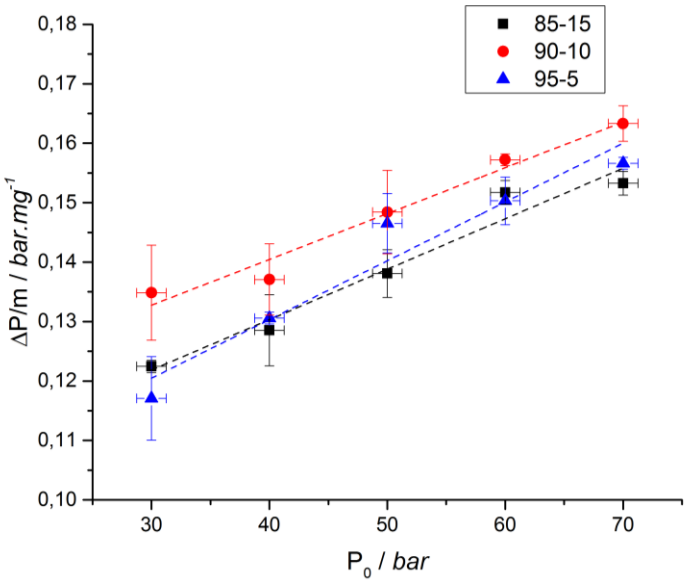


Figure 93 : Evolution de ΔP/m en fonction de la pression initiale sous azote

Les formulations de poudres propulsives 85-15, 90-10 et 95-5 sont représentées par respectivement des carrés noirs, ronds rouges et triangles bleus. Les lignes en pointillés symbolisent la linéarisation de ces points par rapport à la pression initiale. En effet, il est possible de noter que la fonction $\Delta P/m = f(P_0)$ suit une fonction affine. Le Tableau 30 récapitule les coefficients de cette loi pour chaque poudre propulsive.

Tableau 30 : Pmax et coefficients de la régression linéaire entre ΔP/m et P_0 sous azote

		85-15	90-10	95-5
P_{max} en fonction de P_0 (bar)	30	34,9	35,7	35,0
	40	45,4	45,7	45,3
	50	55,7	56,2	56,1
	60	66,1	66,3	66,2
	70	76,2	76,7	76,3
$\Delta P/m = a \cdot P_0 + b$	a / mg^{-1}	$8{,}48.10^{-4}$	$7{,}70.10^{-4}$	$9{,}88.10^{-4}$
	b / $bar.\ mg^{-1}$	$9{,}47.10^{-2}$	$1{,}09.10^{-1}$	$9{,}08.10^{-2}$
	R^2	0,946	0,961	0,920

Les surpressions restent relativement proches peu importe la pression initiale étudiée. Malgré tout il est possible d'observer que la composition 90-10 est celle qui génère les plus hautes surpressions pour chacune des pressions initiales étudiées.

Les résultats de cette étude sous argon sont présentés en Annexe IV.A. Cette annexe comprend la figure et le tableau récapitulatif des coefficients de la régression linéaire entre $\Delta P/m$ et P_0. Les mêmes tendances se dégagent de ces données, à savoir que la composition 90-10 possède les plus hautes valeurs de $\Delta P/m$.

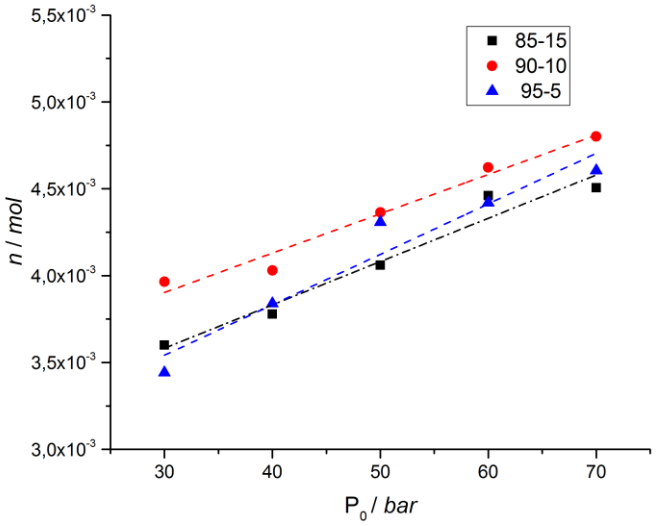


Figure 94 : Quantité de matière dégagée selon la pression initiale sous azote

La surpression peut également être traduite en quantité de matière dégagée par la poudre propulsive. L'évolution de la quantité de matière dégagée, sous azote, selon la pression initiale est présentée en Figure 94. Le Tableau 31 présente la régression linéaire de ces données. Les résultats sous argon sont disponibles en Annexe IV.B. Il est possible d'observer que l'ordre de grandeur de la quantité de matière dégagée est d'environ 3.10^{-3} mol.

Tableau 31 : Coefficients de la régression linéaire de la quantité de matière dégagée

		85-15	90-10	95-5
$n = a \,.\, P_0 + b$	a / $mol.bar^{-1}$	$2{,}49.10^{-5}$	$2{,}27.10^{-5}$	$2{,}90.10^{-5}$
	b / mol	$2{,}49.10^{-3}$	$3{,}22.10^{-3}$	$2{,}67.10^{-3}$
	R^2	0,946	0,961	0,920

L'évolution de la vitesse maximale de montée en pression $\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max}$ rapportée à la masse est présentée en Figure 95 pour les trois poudres propulsives sous argon.

De même que pour la surpression maximale, la valeur maximum de la dérivée temporelle du signal de pression montre un comportement linéaire avec la pression initiale. Les lignes en pointillés symbolisent la fonction affine de tendance tracée à partir des points expérimentaux. Les coefficients de cette droite sont résumés dans le Tableau 32.

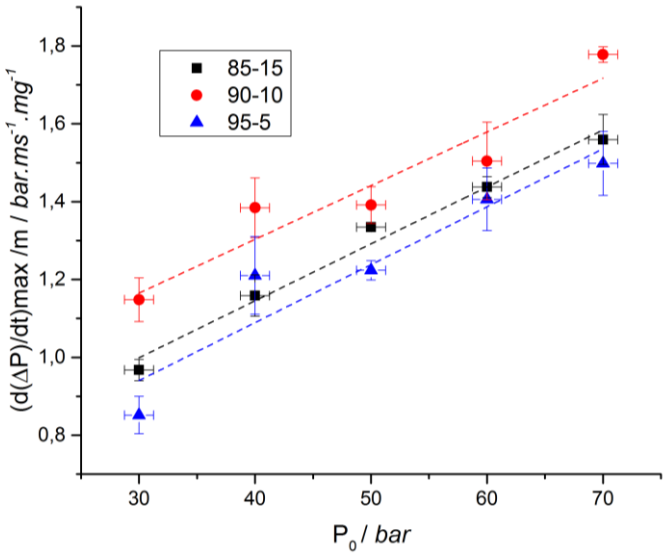


Figure 95 : Evolution de la vitesse maximale de montée en pression pour les trois poudres propulsives sous argon

Tableau 32 : Coefficients de la régression linéaire de la vitesse maximale de montée en pression

		85-15	90-10	95-5
$\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max} = a \,.\, P_0 + b$	a / $ms^{-1}.mg^{-1}$	$1{,}46.10^{-2}$	$1{,}38.10^{-2}$	$1{,}49.10^{-2}$
	b / $bar.ms^{-1}.mg^{-1}$	$5{,}60.10^{-1}$	$7{,}51.10^{-1}$	$4{,}94.10^{-1}$
	R^2	0,978	0,911	0,867

Les données calculées sous azote sont disponibles en Annexe IV.C. Cette annexe comprend la figure et le tableau récapitulatif des coefficients de la régression linéaire entre $\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max}$ et P_0. Peu importe l'atmosphère, la poudre propulsive 90-10 est la composition qui possède les valeurs numériques les plus élevées concernant ce paramètre.

Les valeurs de délai d'inflammation t_i sont présentées en Figure 96 pour les trois poudres propulsives sous une atmosphère d'azote pour toutes les pressions initiales précédemment citées.

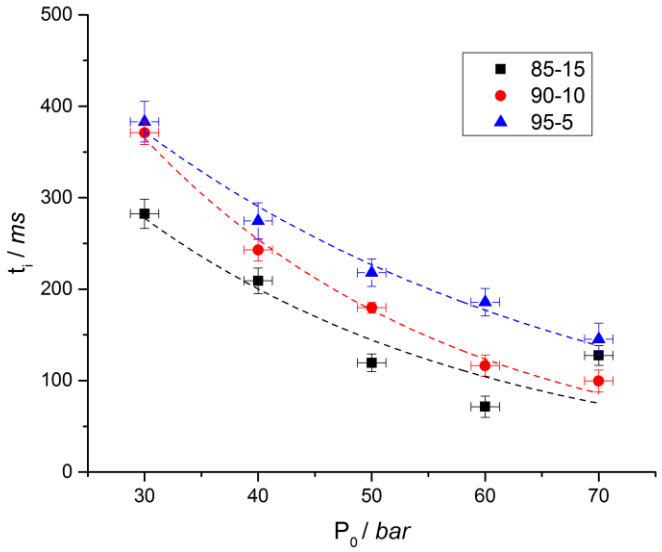


Figure 96 : Délai d'inflammation en fonction de la pression initiale en azote

Peu importe la composition des poudres propulsives, le délai d'inflammation diminue lorsque la pression initiale augmente. Les données de $t_i = f(P_0)$ suivent une loi exponentielle, l'expression choisie pour décrire cette tendance est $t_i = a \,.\, \exp(b \,.\, P_0)$. Le Tableau 33 donne le détail des coefficients a et b de cette équation.

Tableau 33 : Loi exponentielle suivie par le délai d'inflammation sous azote en Figure 96

		85-15	90-10	95-5
$t_i = a \cdot \exp(b \cdot P_0)$	a / ms	$7{,}40.10^{2}$	$1{,}08.10^{3}$	$7{,}82.10^{2}$
	b / bar^{-1}	$-3{,}27.10^{-2}$	$-3{,}61.10^{-2}$	$-2{,}48.10^{-2}$
	R^2	0,837	0,989	0,977

Les données calculées sous argon sont disponibles en Annexe IV.D. Cette annexe comprend la figure et le tableau récapitulatif des coefficients de la loi exponentielle. Ces jeux de données indiquent que les compositions possèdent des t_i qui suivent la sensibilité de la poudre propulsive i.e. plus le taux de NC augmente plus le délai d'inflammation diminue.

2.3. Influence de la puissance du laser

Cette sous-section décrit les résultats expérimentaux obtenus pour étudier l'influence de la puissance du laser sur les propriétés de combustion et d'allumage décrites en 1.5 de cette quatrième partie. Il a été vu précédemment que la pression initiale possède une grande influence sur la surpression, la vitesse de montée en pression et le délai d'allumage. Ainsi, la pression initiale est fixée à 50 bar pour les séries de mesures présentées ci-dessous. Le temps de pulse du laser est fixé à 500 ms. Les puissances étudiées sont 5,09 – 6,54 – 8,74 et 10,13 W correspondant respectivement à 15 –17 – 20 et 22 A sur le panneau d'affichage frontal du laser. Les mesures effectuées sous azote n'ont pas permis d'allumer la composition 95-5 pour une puissance de 5,09 W. Ainsi, les figures présentées pour cette atmosphère sont composées de 4 puissances pour la composition 85-15 et 90-10 et de 3 puissances pour la 95-5.

L'évolution de la surpression maximale rapportée à la masse, sous 50 bar d'argon, en fonction de la puissance du laser est présentée en Figure 97 pour les trois poudres propulsives. Les données concernant l'atmosphère d'argon sont disponibles en Annexe IV.E.

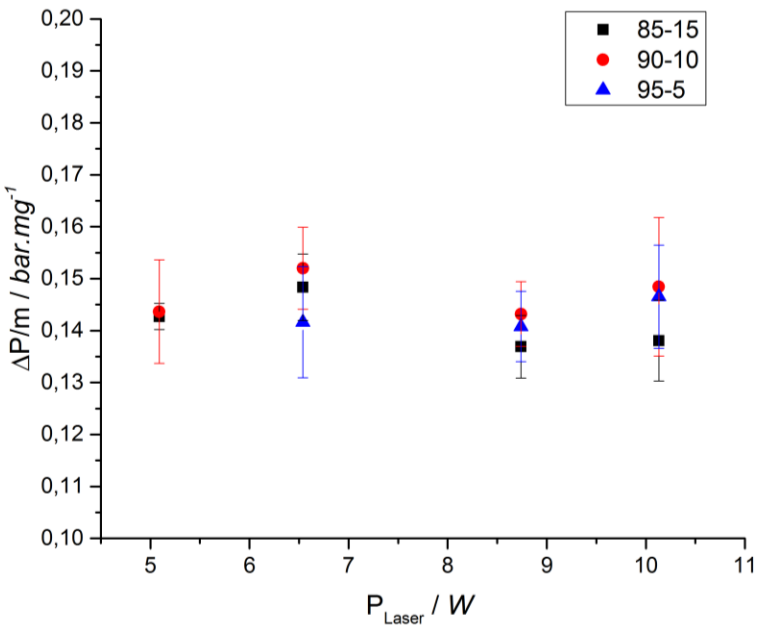


Figure 97 : Surpression maximale en fonction de la puissance du laser sous 50 bar d'azote

La puissance utilisée pour l'allumage des poudres propulsives n'a pas d'influence sur la surpression maximale. Les valeurs numériques calculées pour ce paramètre ne diffèrent que très peu pour les puissances étudiées.

Effectivement, la déviation n'est que de 0,8 – 2,6 – 0,12 % (sous argon) et 1,7 – 2,3 – 1,5 % (sous azote) pour respectivement les compositions 85-15 – 90-10 – 95-5.

L'évolution de la vitesse maximale de montée en pression $\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max}$ rapportée à la masse, en fonction de la puissance délivrée par le laser, est présentée en Figure 98 pour les trois poudres propulsives sous azote.

De même que pour ΔP/m, la vitesse maximale de montée en pression n'est pas altérée par la puissance du laser utilisée. Respectivement, les valeurs diffèrent de 4,2 – 5,9 – 5,7 % (sous azote) et 4,2 – 5,3 – 4,3 % (sous argon) pour les poudres propulsives 85-15 – 90-10 – 95-5. Les résultats sous 50 bar d'argon montrent les mêmes tendances et sont disponibles en Annexe IV.F.

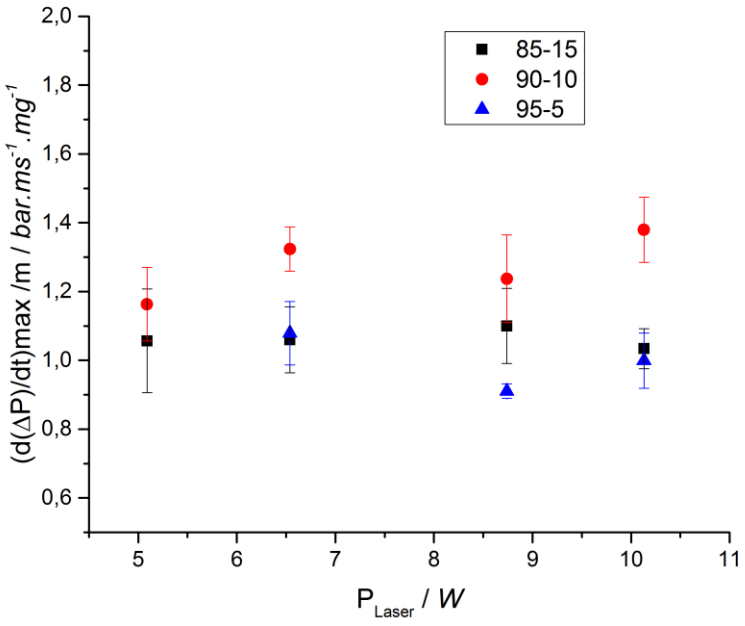


Figure 98 : Evolution de la vitesse maximale de montée en pression en fonction de la puissance du laser sous 50 bar d'azote

Les données collectées pour le délai d'inflammation t_i sont présentées en Figure 99 pour les trois poudres propulsives en fonction de la puissance du laser, sous 50 bar d'azote.

Le délai d'allumage est impacté par le changement de puissance du laser. En effet, t_i diminue lorsque la puissance du laser augmente, pour les trois compositions de poudres propulsives. L'évolution suit une loi exponentielle, la même équation que précédemment est utilisée pour décrire la variation de t_i en fonction de la puissance ($t_i = a \cdot \exp(b \cdot P_{Laser})$).

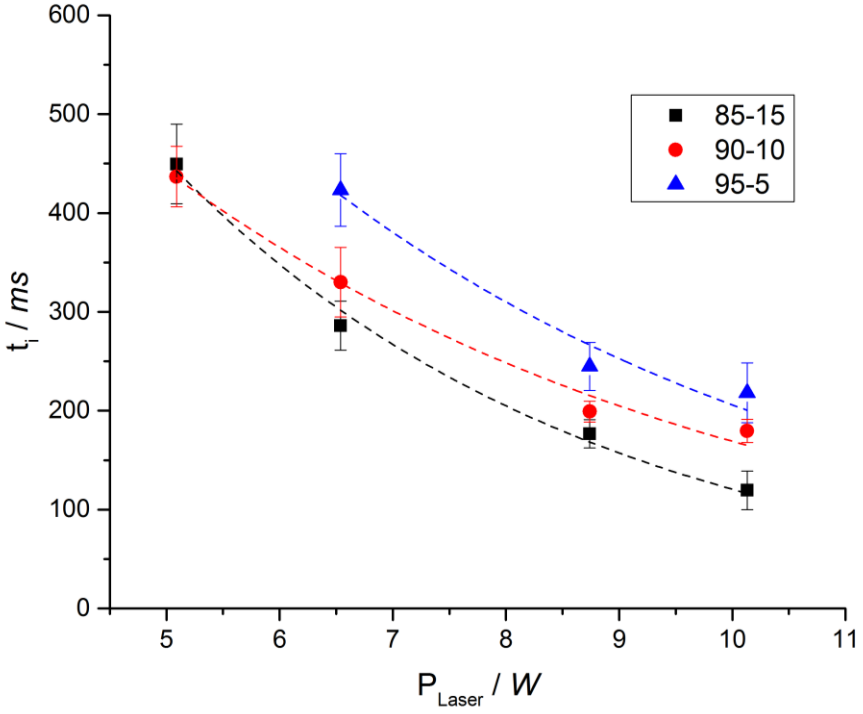


Figure 99 : Evolution de ti en fonction de la puissance du laser sous 50 bar d'azote

Les résultats de $t_i = f(P_{Laser})$ sous 50 bar d'argon sont disponibles en Annexe IV.G. Cette annexe comprend la figure et le tableau récapitulatif des coefficients de la loi exponentielle. Les coefficients a et b de la loi exponentielle pour les essais sous 50 bar d'azote sont présentés dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Loi exponentielle suivie par ti en fonction de la puissance du laser sous azote

		85-15	90-10	95-5
$t_i = a \cdot \exp(b \cdot P_{Laser})$	a / ms	$1{,}70.10^3$	$1{,}16.10^3$	$1{,}59.10^3$
	b / W^{-1}	$-2{,}65.10^{-1}$	$-1{,}93.10^{-1}$	$-2{,}05.10^{-1}$
	R^2	0,991	0,983	0,935

Les mêmes tendances que celles observées dans le 2.2 de la Partie IV sont à noter. En effet, le délai d'inflammation diminue fortement lorsque la puissance du laser augmente. Les t_i respectent également le même classement qu'obtenu précédemment à savoir :

$$t_i[85\text{-}15] < t_i[90\text{-}10] < t_i[95\text{-}5]$$

2.4. Influence de l'atmosphère

Cette sous-section se concentre sur l'impact d'une atmosphère d'azote ou d'argon lors de l'allumage de poudres propulsives. Les différences induites par la présence de ces deux gaz, sont uniquement présentées pour une composition de poudre de manière à ne pas surcharger les figures.

Les données post traitées restent les mêmes mais seront, ainsi, comparées pour une seule poudre propulsive sous argon et sous azote. La pression initiale est variée de 30 à 70 bar, comme dans la section 2.2 de la Partie IV. Le temps de pulse reste fixé à 500 ms et la puissance utilisée est 10,13 W.

L'évolution de la surpression maximale rapportée à la masse, sous argon ou azote, en fonction de la pression initiale est présentée en Figure 100 pour la composition 95-5.

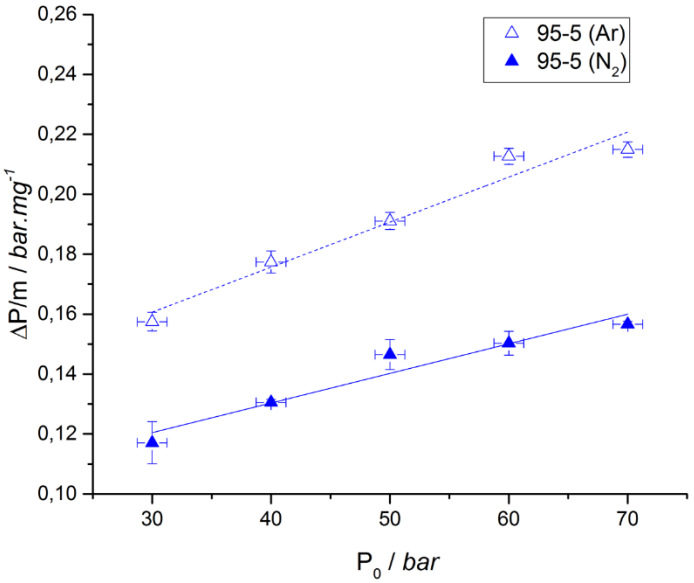


Figure 100 : Evolution de la surpression de la composition 95-5 selon la pression initiale (Ar et N_2)

Tableau 35 : Coefficients de la linéarisation sous azote et sous argon de la composition 95-5

		95-5 Ar	95-5 N_2
$\Delta P/m = a \cdot P_0 + b$	a / mg^{-1}	$1{,}50.10^{-3}$	$9{,}88.10^{-4}$
	b / $bar.\ mg^{-1}$	$1{,}16.10^{-1}$	$9{,}08.10^{-2}$
	R^2	0,946	0,920

Les résultats sous argon et azote sont respectivement présentés par des triangles bleus vides et pleins. Les lignes symbolisent la linéarisation de ces points par rapport à la pression initiale. Il est à nouveau possible de remarquer que la fonction $\Delta P/m = f(P_0)$ suit une fonction affine. Le Tableau 35 récapitule les coefficients de cette loi pour chaque poudre propulsive. Les surpressions relevées sont plus importantes sous argon que sous azote. En moyenne, les surpressions sont plus élevées de 35,9 – 35,4 – 37,1 % pour les compositions 85-15 – 90-10 – 95-5.

L'évolution de la vitesse maximale de montée en pression $\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max}$ rapportée à la masse est présentée en Figure 101 pour la composition 95-5 sous azote et sous argon.

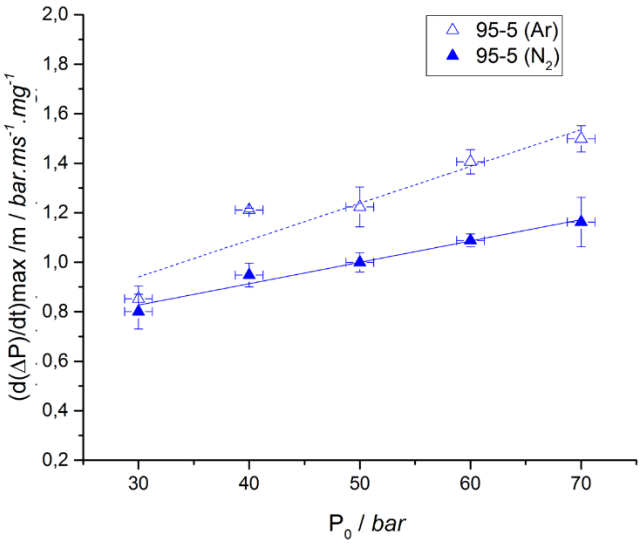


Figure 101 : Vitesse maximale de montée en pression en fonction de la pression initiale (Ar ou N_2) pour la composition 95-5

Les résultats sous argon et azote sont respectivement présentés par des carrés noirs vides et pleins. Les lignes symbolisent la linéarisation de ces points par rapport à la pression initiale. Il est à nouveau possible de remarquer que la fonction $\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max} = f(P_0)$ suit une fonction affine. Le Tableau 36 récapitule les coefficients de cette loi pour chaque poudre propulsive.

Tableau 36 : Coefficients de la linéarisation de la vitesse maximale de montée en pression pour la composition 95-5 (Ar et N_2)

		95-5 Ar	95-5 N_2
$\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max} = a \cdot P_0 + b$	a / $ms^{-1}.mg^{-1}$	$1{,}49.10^{-2}$	$8{,}63.10^{-3}$
	b / $bar.ms^{-1}.mg^{-1}$	$4{,}94.10^{-1}$	$5{,}68.10^{-1}$
	R^2	0,867	0,965

La même observation que pour les surpressions peut être faite. Les valeurs sont plus hautes sous une atmosphère d'argon que sous azote. En moyenne les valeurs sous argon sont plus hautes de 25,8 – 20,2 – 25,8 % pour les compositions 85-15 – 90-10 – 95-5.

Les valeurs de délai d'inflammation t_i sont présentées en Figure 102 pour la poudre propulsive 95-5 sous atmosphère d'azote et d'argon pour différentes pressions initiales.

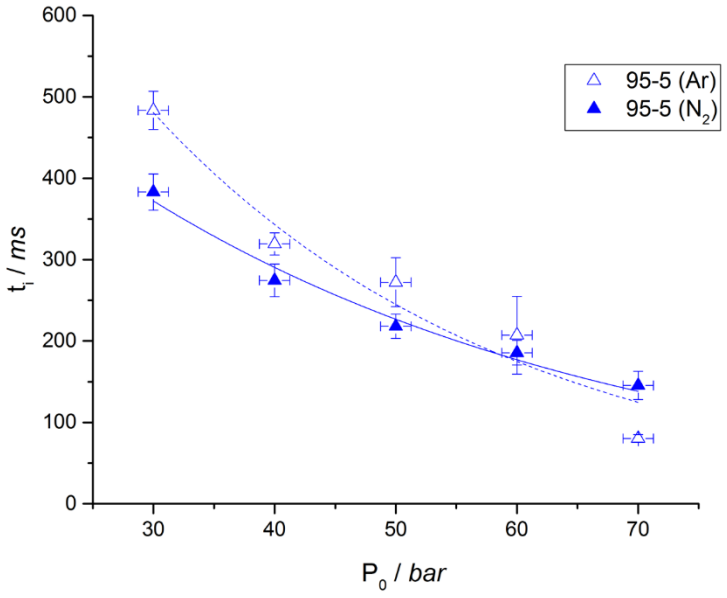


Figure 102 : Délai d'inflammation en fonction de la pression initiale (Ar et N_2) pour la composition 95-5

Les résultats sous argon et azote sont respectivement présentés par des triangles bleus vides et pleins. Les lignes symbolisent la régression de ces points par rapport à la pression initiale. Il est à nouveau possible de remarquer que la fonction $t_i = f(P_0)$ suit une loi exponentielle décroissante. Le Tableau 37 récapitule les coefficients de cette loi pour chaque poudre propulsive.

Peu importe l'atmosphère à laquelle la poudre propulsive est exposée, le délai d'allumage diminue lorsque la pression initiale augmente. La variation de t_i selon l'atmosphère est en moyenne de 17,6 – 17,8 – 14,1 % pour les compositions 85-15 – 90-10 – 95-5.

Tableau 37 : Coefficients de la régression de ti en fonction de la pression initiale (Ar et N_2) pour la composition 95-5

		95-5 Ar	95-5 N_2
$t_i = a \cdot \exp(b \cdot P_0)$	a / ms	$1{,}32.10^{3}$	$7{,}82.10^{-2}$
	b / bar^{-1}	$-3{,}37.10^{-2}$	$-2{,}48.10^{-2}$
	R^2	0,934	0,977

2.5. Discussions

2.5.1. Propriétés de combustion

Les propriétés de combustion qui ont été étudiées sont la surpression maximale après allumage et la vitesse maximale de montée en pression qui sont toutes deux extraites du signal de pression. L'influence de la pression initiale est similaire sur ces deux paramètres. En effet, les résultats dans le 2.2 de cette Partie IV montrent que le $\Delta P/m$ et $\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max}$, augmentent linéairement avec la pression initiale. Il est toutefois possible de supposer un changement de comportement pour les pressions initiales inférieures à 50 bar pour la dérivée première du signal de pression.

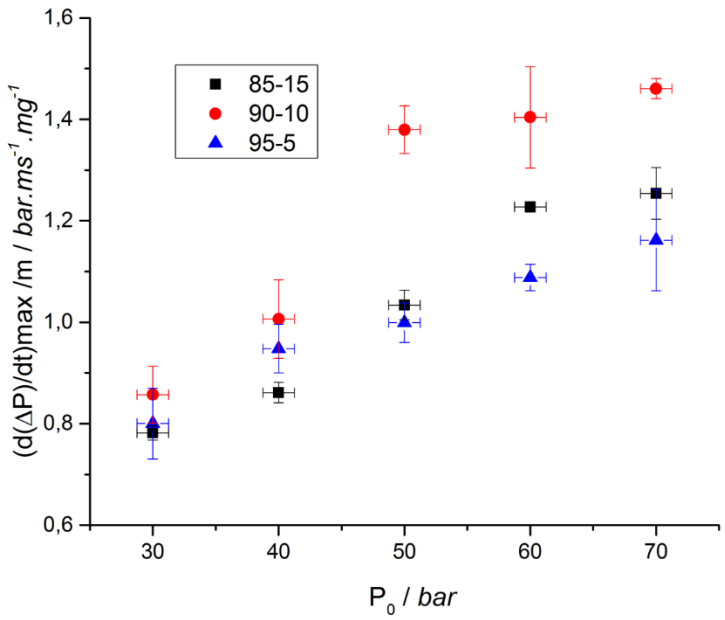


Figure 103 : Vitesse maximale de montée en pression sous azote sans régression linéaire

Sur la Figure 103, il est possible d'observer que les points à 30 et 40 bar ne sont pas parfaitement alignés avec ceux à 50, 60 et 70 bar. Tandis que ces trois derniers semblent sur la même droite, ce changement de pente de régression peut indiquer un changement de comportement de la poudre propulsive avant et après 50 bar. De manière à recueillir plus d'informations sur ce phénomène, il est primordial d'effectuer des mesures plus proches en termes de pressions initiales (45, 46, 47 … 55 bar). Malheureusement, le manomètre utilisé sur la manipulation ne permet pas une telle précision.

La puissance du laser n'a pas montré d'influence notable à la vue des faibles différences existant entre les valeurs calculées de $\Delta P/m$ et $\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max}$ avec 4 puissances différentes. Ce résultat est montré pour les trois poudres propulsives mais également sous les deux gaz utilisés.

L'atmosphère environnante est également un paramètre important à prendre en compte. Pour toutes les poudres propulsives étudiées, les surpressions et vitesse maximale de montée en pression sont plus élevées sous argon que sous azote. Cet effet a déjà été relevé dans la Partie III mais également dans certaines études publiées récemment [40], [41]. Cette tendance est expliquée par la différence de capacité calorifique de ces gaz, voir Annexe III.B. Sous azote, une partie de l'énergie délivrée est utilisée par les liaisons entre les deux atomes d'azote alors que l'argon est un gaz mono atomique. En résulte de ce phénomène une plus faible capacité thermique pour l'argon. De cette manière, la température de combustion sous argon est plus haute, entrainant une surpression plus élevée.

Il est important de noter que la poudre propulsive présentant les meilleures performances en termes de paramètres de combustion est la composition qui contient un taux de nitrocellulose intermédiaire (90-10). Cette tendance est présentée dans les différentes figures de la section 2.2 2.3 de cette quatrième partie. Ce résultat est confirmé par les campagnes de tirs sous azote et sous argon, menées pour différentes pressions initiales et différentes puissances. Les résultats de la Partie III peuvent aider à interpréter ce résultat. Il a été montré que la composition 90-10 est la poudre propulsive qui produit le plus de petites espèces relatives à la combustion (CO, NO, NO_2 …) que les deux autres. Ce résultat indique que la cinétique de réaction de décomposition est plus rapide ($\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max}$) et produit plus d'espèces à faible masse molaire.

2.5.2. Propriété d'allumage

La propriété d'allumage présentée ici est le délai d'inflammation, calculée à partir de l'intersection entre la pente de montée en pression et l'axe des temps. La pression initiale joue un rôle important sur le délai d'inflammation. Plus la pression initiale est augmentée, plus le temps nécessaire à l'allumage de la poudre est court. Cette décroissance de t_i selon P_0 suit une loi exponentielle $t_i = a \cdot \exp(b \cdot P_0)$. Cette tendance est notée pour les trois poudres propulsives aussi bien sous argon que sous azote.

La puissance du laser est également un facteur important à prendre en compte. Plus un grain est exposé à une forte puissance, plus le délai d'allumage va diminuer. Cela a été montré expérimentalement sur les trois poudres propulsives et sous les deux atmosphères étudiées. De la même manière que pour l'influence de la pression initiale, la décroissance de t_i en fonction de la puissance semble suivre une loi exponentielle au vu des très bon coefficients de régression

(0,991 – 0,983 et 0,935 respectivement pour la composition 85-15 – 90-10 – 95-5 sous azote). Plus la puissance est élevée, plus le temps nécessaire pour atteindre une température locale capable d'auto entretenir les phénomènes physico chimiques de décomposition est faible.

La variation de t_i selon l'atmosphère (pour une même pression initiale) est en moyenne de 17,6 – 17,8 – 14,1 % pour les compositions 85-15 – 90-10 – 95-5. Cette différence, bien qu'existante, ne peut pas permettre de conclure sur une influence ou non du gaz environnant sur le délai d'inflammation.

La poudre propulsive présentant les plus faibles délais d'allumage est la 85-15. Cette composition est celle qui contient le plus de nitrocellulose. Ce résultat s'explique par le fait que la nitrocellulose est une substance ayant une sensibilité accrue à la variation de température tandis que cet effet n'est pas notable pour les nitramines. Cette variation de température est ici induite par l'échauffement dû à l'irradiation laser. Ainsi, les résultats sont en concordance avec la sensibilité des matériaux énergétiques utilisés, plus le taux de nitrocellulose est élevé plus le délai d'allumage est court.

3. Probabilité d'allumage

3.1. Paramètres d'études

Grâce à la procédure de Langlie décrite dans la Partie I et en 1.6 de la Partie IV, il est possible de remonter à la probabilité d'allumage de matériaux énergétiques. Le signal de pression résultant de l'allumage de poudre propulsive n'est ici plus post traité. Seul le fait qu'un essai soit positif (allumage) ou négatif (non allumage) est utilisé.

Un tir positif engendre une énergie plus faible pour le prochain essai, ou à l'inverse si le tir est négatif l'énergie est augmentée. L'ajustement de l'énergie déposée se fait par le réglage du temps de pulse (puissance constante pour une même série d'essai). Après une vingtaine d'expérimentations, le calcul de la courbe Probabilité d'allumage = f(Energie) est tracée. L'E_{xx} est définie comme l'énergie relative à une probabilité d'allumage de XX %. L'E_{05} peut être recherchée pour des raisons de sécurité tandis que l'E_{95} sera plus intéressante pour des applications sur terrain. Dans cette étude les valeurs de l'énergie E_{50} sont recherchées et comparées.

La section 2 de la Partie IV a montré que la pression initiale tient un grand rôle dans le processus d'allumage et de combustion. Ainsi, l'intégralité des résultats présentés ci-dessous a été effectuée sous 50 bar de pression initiale. Les valeurs de l'énergie E_{50} sont calculées selon plusieurs puissances de laser et sous deux atmosphères.

En dernier lieu, certains grains de poudres 90-10 et 95-5 ont été graphités en surface de manière à pouvoir étudier l'influence du graphitage sur la probabilité d'allumage.

- Puissances : 5,09 – 6,54 – 8,74 – 10,13 W
- Argon (Ar) ou Azote (N_2)
- Graphitage

3.2. Influence de la puissance du laser

Cette sous-section décrit les résultats expérimentaux obtenus dans le but de mettre en lumière l'impact de la puissance de laser utilisé sur les énergies relatives à une probabilité d'allumage de 50 %. Pour ces expériences la pression initiale est fixée à 50 bar. Les puissances étudiées sont 5,09 – 6,54 – 8,74 – 10,13 W correspondant respectivement à 15 –17 – 20 et 22 A sur le panneau d'affichage frontal du laser. Les mesures effectuées n'ont pas permis d'allumer la composition 95-5 pour une puissance de 5,09 W. Ainsi, les figures présentées sont composées de 4 puissances pour la composition 85-15 et 90-10 et de 3 puissances pour la 95-5.

L'évolution de l'énergie relative à une probabilité d'allumage de 50 %, sous 50 bar d'azote, en fonction de la puissance du laser est présentée en Figure 104 pour les trois poudres propulsives. Les données concernant l'atmosphère d'argon sont disponibles en Annexe IV.H.

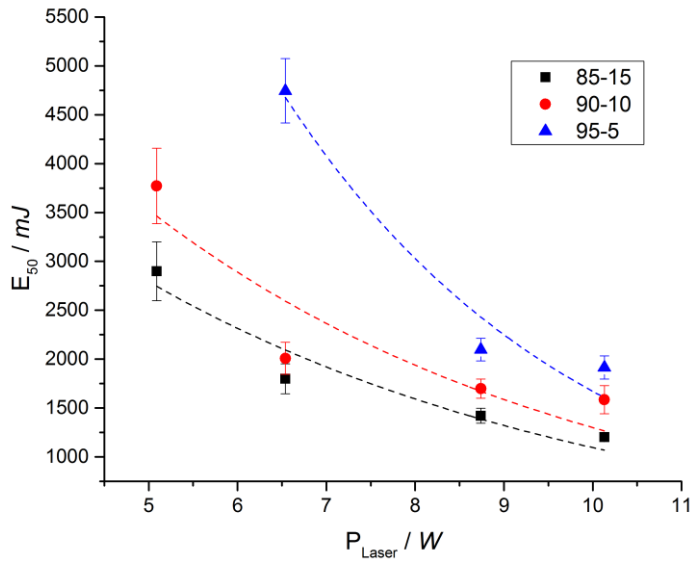


Figure 104 : Influence de la puissance sur l'énergie E_{50} sous 50 bar d'azote

Pour toutes les compositions de poudres propulsives, la valeur de l'énergie E_{50} diminue lorsque la puissance du laser augmente. Les données de $E_{50} = f(P_{Laser})$ suivent assez bien une loi exponentielle, l'expression choisie pour décrire cette tendance est $E_{50} = a \cdot \exp(b \cdot P_{Laser})$. Le Tableau 38 donne le détail des coefficients a et b de cette équation.

Tableau 38 : Coefficients a, b et R^2 de la régression entre E_{50} et P_{Laser} sous azote

		85-15	90-10	95-5
$E_{50} = a \cdot \exp(b \cdot P_{Laser})$	*a / mJ*	$7{,}11.10^{3}$	$9{,}56.10^{3}$	$3{,}28.10^{4}$
	b / W⁻¹	$-1{,}87.10^{-1}$	$-1{,}99.10^{-1}$	$-2{,}9810^{-1}$
	R^2	0,887	0,741	0,916

Il est également possible de noter en Tableau 39 que l'écart-type diminue lorsque la puissance augmente. La valeur de l'énergie E_{50} est fortement impactée par la puissance du laser comme il est possible de l'observer en Figure 104. La même tendance que pour les délais d'inflammation est à noter à savoir :

$$E_{50}[85\text{-}15] < E_{50}[90\text{-}10] < E_{50}[95\text{-}5]$$

Tableau 39 : Ecart type en fonction de la puissance sous azote

		Puissance (W)			
		10,13	8,74	6,54	5,09
Ecart type E_{50} (mJ)	85-15	41	76	153	302
	90-10	42	98	163	386
	95-5	115	117	330	/

3.3. Influence de l'atmosphère

Cette sous-section se concentre sur l'impact d'une atmosphère d'azote ou d'argon lors de l'allumage de poudres propulsives. Les différences induites par la présence de ces deux gaz, sur les valeurs de l'énergie E_{50}, sont uniquement présentées pour une composition de poudre de manière à ne pas surcharger les figures. Pour ces expériences la pression initiale est fixée à 50 bar. Les puissances étudiées sont 5,09 – 6,54 – 8,74 – 10,13 W correspondant respectivement à 15 –17 – 20 et 22 A.

L'évolution de l'énergie relative à une probabilité d'allumage de 50 %, sous 50 bar d'azote et d'argon, en fonction de la puissance du laser est présentée en Figure 105. Les données concernant les deux autres compositions sont disponibles en Annexe IV.I et IV.J.

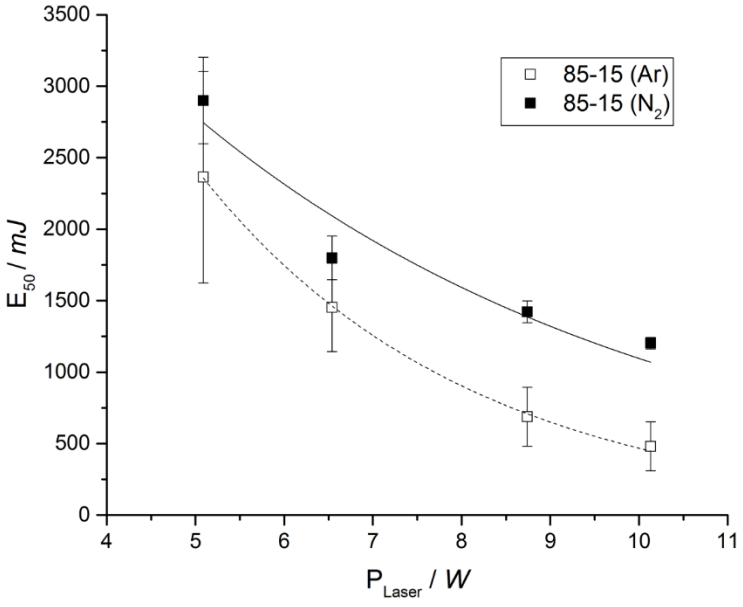


Figure 105 : Evolution de l'énergie E_{50} en fonction de la puissance, sous argon et azote

Les résultats sous argon et azote sont respectivement présentés par des carrés noirs vides et pleins. Les lignes symbolisent la régression de ces points par rapport à la puissance. Il est à nouveau possible de remarquer que la fonction E_{50} = f(Puissance) suit une loi exponentielle décroissante. Le Tableau 40 récapitule les coefficients de cette loi pour chaque poudre propulsive.

Les valeurs de l'énergie E_{50}, dans ce cas, sous argon sont inférieures à celle sous azote, respectivement de 37,3 – 63,7 et 38,7% pour les compositions 85-15 – 90-10 et 95-5.

Tableau 40 : Coefficients de régression pour l'énergie E_{50} de la composition 85-15 sous azote et argon

		85-15 Ar	85-15 N_2
$E_{50} = a \cdot \exp(b \cdot P_{Laser})$	a / mJ	$1{,}16.10^{4}$	$7{,}11.10^{3}$
	b / W^{-1}	$-3{,}29.10^{-1}$	$-1{,}87.10^{-1}$
	R^2	0,999	0,887

3.4. Influence du graphitage

Cette sous partie traite de l'importance du graphitage en surface d'un grain de poudre propulsive. Deux compositions ont été graphitées en surface grâce à une agitation mécanique rotative (0,3 % de masse de graphite).

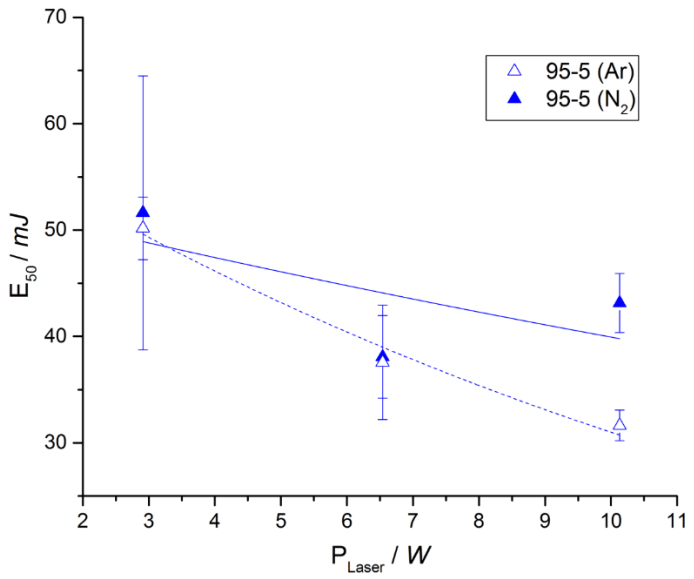


Figure 106 : Énergie E_{50} en fonction de la puissance pour la composition 95-5 graphitée

Tableau 41: Coefficients de régression de l'énergie E_{50} en fonction de la puissance pour la composition 95-5 graphitée, sous azote

		95-5 G Ar	95-5 G N_2
$E_{50} = a \cdot \exp(b \cdot P_{Laser})$	a / mJ	$6{,}01.10^{1}$	$5{,}32.10^{1}$
	b / W^{-1}	$-6{,}63.10^{-2}$	$-1{,}87.10^{-1}$
	R^2	0,964	0,503

La Figure 106 présente les résultats des énergies E_{50} des poudres 95-5 graphitées sous deux atmosphères. L'énergie E_{50} diminue exponentiellement avec la puissance même pour des poudres graphitées. Le Tableau 41 présente les coefficients a, b et R^2 de la régression. Les résultats sous argon et azote sont respectivement présentés par des triangles bleus vides et pleins. Les lignes symbolisent la régression de ces points par rapport à la puissance. Le coefficient de corrélation sous azote est peu élevé à cause de la valeur de l'énergie E_{50} pour une puissance de 6,54 W. La grande différence entre les valeurs numériques de l'énergie E_{50}, selon si la poudre est graphitée ou non, est à noter. Le faible nombre de points expérimentaux ne permet pas de conclure à une tendance suivant une loi exponentielle. En effet, une droite de tendance pourrait aussi être utilisée dans ce cas. Le Tableau 42 montre les valeurs de l'énergie E_{50} pour les poudres 95-5 et 95-5 graphitée sous azote et sous argon pour une puissance de 10,13 W.

Tableau 42 : Comparaison des énergies E_{50} des poudres 95-5 et 95-5 graphitée

	95-5		95-5 graphitée	
	Argon	Azote	Argon	Azote
E_{50} / *mJ*	837,3	1834,1	31,64	43,14

Les valeurs de l'énergie E_{50} des poudres graphitées représentent respectivement 3,78 % et 2,35 % sous argon et azote des énergies E_{50} non graphitées. La réduction considérable de cette valeur est discutée plus en détail dans la section suivante.

3.5. Discussions

La puissance délivrée par l'intermédiaire de la fibre optique joue un grand rôle dans la phase d'allumage comme il a été montré dans le paragraphe ci-dessus. Il a été déterminé expérimentalement que la valeur de l'énergie E_{50} diminue exponentiellement avec l'augmentation de la puissance. Cette tendance est relevée pour les trois poudres propulsives sous argon et sous azote. Il est intéressant de noter que l'écart type tend à diminuer lorsque la puissance est plus élevée. En augmentant la puissance, le volume chauffé par irradiation est augmenté également. L'accroissement de ce volume chauffé par le laser augmente la fiabilité et la reproductibilité des résultats. Cet effet a déjà été rapporté dans d'autres études relatives au domaine de la pyrotechnie [118], [119].

Les valeurs des énergies E_{50} sont influencées par la nature du gaz environnant. En effet, les résultats expérimentaux ont montré que globalement les énergies E_{50} sous argon sont plus basses que celles sous azote (pour une même puissance). Les valeurs des énergies E_{50} sous argon sont inférieures à celle sous azote, respectivement de 37,3 – 63,7 et 38,7 % pour les compositions 85-15 – 90-10 et 95-5. Cet effet peut être dû à l'effet thermique du gaz environnant, comme expliqué auparavant.

La composition présentant la valeur de l'énergie E_{50} la plus faible est la composition 85-15. De la même manière que pour le délai d'inflammation, plus le taux de nitrocellulose est grand plus la valeur de l'énergie E_{50} est faible. Cela traduit encore une fois la sensibilité de la poudre propulsive qui est accrue par la présence d'un fort taux de nitrocellulose.

$$E_{50}[85\text{-}15] < E_{50}\,[90\text{-}10] < E_{50}\,[95\text{-}5]$$

L'impact d'une couche de graphite à la surface des poudres propulsives est très important. Effectivement, les valeurs de l'énergie E_{50} diminuent de 96,3 % et 97,7 % pour la composition 95-5 respectivement sous argon et azote. En premier lieu, le fait d'ajouter du graphite à la surface ou au cœur de poudres propulsives est utile afin d'améliorer le chargement dans les munitions. Ici, c'est la notion d'absorption du faisceau laser qui diminue considérablement la valeur de l'énergie E_{50}. Le graphite à cœur augmente également la diffusion de chaleur au sein d'un grain comme détaillé en Partie I [1]–[4]. Cette diminution de l'énergie E_{50} a été quantifiée pour un allumage laser, rien n'indique cependant qu'avec un autre type d'allumage l'effet serait similaire.

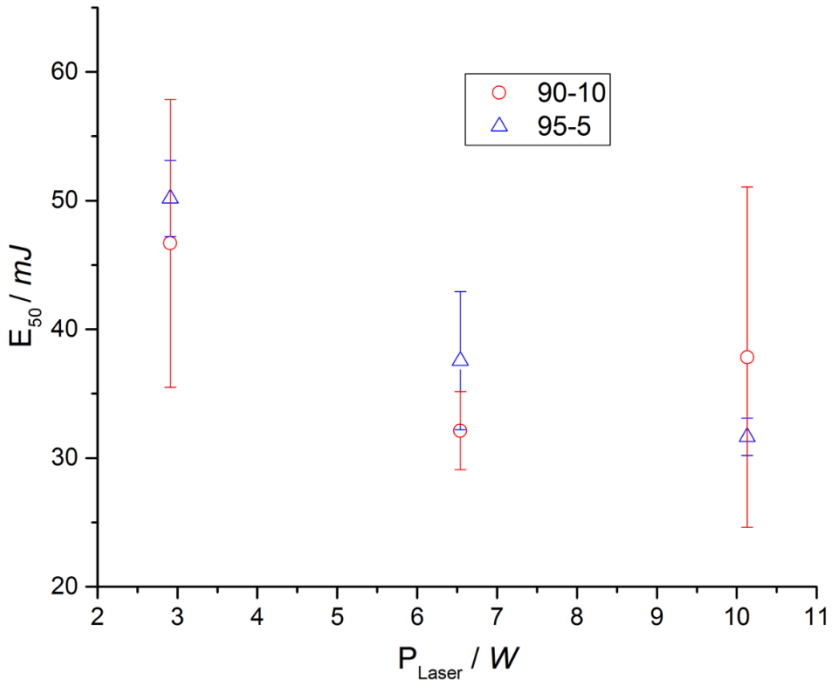


Figure 107 : Comparaison des énergies E_{50} des poudres 90-10 et 95-5 graphitées sous argon

Par ailleurs, l'ajout de graphite rend l'influence de la nitrocellulose complètement annexe voire imperceptible ici, Figure 107. En effet, il est possible de constater des recouvrements entre les points expérimentaux et leurs écart-types associés. Il est donc très compliqué voire impossible d'émettre une hypothèse sur une tendance avec de tels résultats étant donné qu'ils peuvent être considérés comme quasiment identiques.

4. Conclusion partielle

Différentes propriétés de combustion et d'allumage ont pu être comparées dans cette quatrième partie. Ces paramètres ont été calculés suite à une irradiation laser des poudres propulsives à l'aide des courbes de pressions relevées lors de l'allumage et de la méthode statistique de Langlie. L'intégralité des résultats expérimentaux a été obtenue sur le banc Laser Ignition of LOw Vulnerability Energetic Materials (LILOVEM).

La première étude consistait à comparer les surpressions maximales (ΔP/m), les vitesses maximales de montée en pression ($\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max}$) ainsi que les délais d'inflammation (t_i) selon la pression initiale, la puissance du laser et l'atmosphère.

La pression initiale présente une influence sur les trois paramètres d'étude. En effet, concernant la surpression et la vitesse maximale de montée en pression, ces valeurs augmentent avec la pression initiale. Cette tendance suit une loi linéaire avec une fonction affine (y = a.x + b). Il est intéressant de remarquer que l'évolution de la vitesse maximale de montée en pression pourrait suivre deux tendances différentes selon la gamme de pression étudiée. Effectivement, une fenêtre de visualisation pourrait permettre une telle étude. Il serait alors intéressant de confronter ces résultats à ceux obtenus et présentés dans cette quatrième partie. La puissance utilisée par le laser lors de l'irradiation n'a pas d'influence sur les valeurs de ces paramètres liés à la combustion. Pour des raisons de capacité thermique, les surpressions et vitesses maximales de montée en pression sont plus élevées sous argon que sous azote. Cette hypothèse est cohérente mais un effet chimique n'est pas non plus à exclure. Le comportement de ces poudres entre 45 et 55 bar reste également à être précisé. Pour cela, un manomètre de plus grande précision est nécessaire. L'utilisation d'une caméra rapide, pour estimer la vitesse de propagation du front de flamme, pourrait apporter des éléments de réponse à ce comportement singulier aux alentours de 50 bar.

La composition présentant les plus hautes valeurs de ΔP/m et $\left(\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max}\right)$ est la composition 90-10. Il a déjà été remarqué dans la Partie III que cette poudre propulsive est celle qui émet le plus de molécules à faibles masses molaires (CO, NO, NO_2...). Cette observation implique une cinétique de décomposition plus rapide $\left(\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max}\right)$ et produit plus d'espèces relatives à la combustion (ΔP/m).

Le délai d'inflammation diminue lorsque la pression initiale augmente en suivant une loi exponentielle de type y = a.exp(b*x). Les variations moyennes des délais d'inflammation, 17,6 – 17,8 – 14,1 % respectivement pour les compositions 85-15 – 90-10 – 95-5, ne permettent pas de conclure sur une influence de la nature du gaz sur le délai d'inflammation. Une décroissance exponentielle de t_i est notée en augmentant la puissance du laser. Dans ce cas, la poudre

propulsive présentant les délais d'inflammation les plus courts est la 85-15 indiquant la sensibilisation de la poudre grâce à l'ajout de nitrocellulose :

$$t_i[85\text{-}15] < t_i[90\text{-}10] < t_i[95\text{-}5]$$

Dans un second temps, les probabilités d'allumage et les seuils de fonctionnement des poudres propulsives ont été étudiés. La valeur de l'énergie E_{50} est comparée selon la puissance du laser, l'atmosphère mais également la présence de graphite en surface du grain.

La décroissance de l'énergie E_{50} en fonction de la puissance suit une loi exponentielle de type y = a.exp(b*x). La composition qui présente les plus faibles valeurs est la 85-15. Ce qui peut être expliqué par la sensibilité accrue de la nitrocellulose aux changements thermiques. De la même manière que pour les délais d'inflammation, l'énergie E_{50} augmente lorsque le taux de nitrocellulose diminue dans les compositions.

Le graphitage en surface des poudres propulsives a diminué considérablement les valeurs de l'énergie $E_{50.}$ L'ajout d'un tel matériau à la surface a permis d'augmenter le coefficient d'absorption k. Mais il a été montré que les résultats des énergies E_{50} de poudres graphitées sont difficilement interprétables, pour conclure sur l'influence de la nitrocellulose, du au recouvrement des écarts types des données expérimentales. Cette diminution de l'énergie E_{50} a été quantifiée pour un allumage laser. Rien n'indique cependant que l'effet serait similaire avec un autre type d'allumage.

<u>Partie V</u> : Modélisation de la décomposition du mélange RDX-NC

Introduction

Les outils et méthodes numériques sont aujourd'hui grandement utilisés dans beaucoup de domaines de manière à pouvoir déterminer les propriétés de matériaux ou la réactivité d'un système. Il est ainsi possible de diminuer les coûts de production en limitant les phases de construction de prototypes ou d'essais relativement coûteuses. Ainsi la modélisation de la combustion, dans ses aspects cinétiques et thermodynamiques, est de grand intérêt concernant l'émission de polluants, la propulsion ou encore la gestion des risques [120]–[125].

Tout d'abord, les différents outils numériques utilisés sont introduits et présentés. Le premier est un logiciel appelé RMG-Py (Reaction Mechanism Generator), développé par le MIT (Massachusetts Institute of Technology) et à l'université de Northeastern située à Boston, qui permet de générer un modèle cinétique selon différentes bases de données. Gaussian 16®, un logiciel de calcul de chimie quantique, a été utilisé pour la détermination des données thermodynamiques de certaines espèces. En dernier lieu, le logiciel de simulation cinétique Chemkin-Pro est utilisé dans cette étude pour calculer l'évolution temporelle des fractions molaires d'espèces réactives.

Deuxièmement, les différentes étapes pour la génération d'un mécanisme propre à la décomposition de la nitrocellulose sont détaillées. Les hypothèses de travail y sont précisées ainsi que les différentes bases de données relatives à l'utilisation de RMG-Py. Les données thermodynamiques de certaines espèces estimées initialement par additivité de groupement (via RMG-Py) sont estimées par calcul ab initio. Le mécanisme obtenu est réduit en utilisant la méthode Directed Relation Graph with Error Propagation (DRGEP), implémentée dans Chemkin-Pro, de manière à diminuer la taille du mécanisme et donc le temps des calculs. Les profils d'espèces sont ajustés grâce aux données expérimentales publiées par Hiyoshi et Brill [126].

Dans un troisième temps, un modèle existant du RDX est fusionné avec celui de la NC généré par RMG-Py. Les différents paramètres pour cette étape sont détaillés et expliqués. Les espèces identifiées expérimentalement dans la Partie III sont comparées à celles présentes dans le modèle de décomposition RDX-NC obtenu. Les comparaisons entre les valeurs de surpression numériques et expérimentales (Partie IV) sont présentées pour les trois poudres propulsives étudiées. Les influences de la pression initiale, de la température d'allumage et du taux de nitrocellulose y sont discutées.

1. Outils et méthodes numériques

1.1. Reaction Mechanism Generator

RMG ou Reaction Mechanism Generator est un outil développé au MIT et à l'Université de Northeastern (Boston) ayant pour objectif d'aider à la modélisation de phénomènes de combustion à travers la génération automatique de mécanismes cinétiques détaillés. Le code est écrit en Python et est disponible en libre accès [127]. La première version de RMG a été le fruit du travail de Jing Song, s'inspirant des approches développées dans les années 1990 par NetGen et XMG (ExxonMobil Mechanism Generator) [128]–[130]. En 2008, Joshua Allen et Richard West ont réécrit le code en langage Python (RMG-Py) de manière à améliorer la lisibilité et l'accessibilité du code. Par la suite, plusieurs études ont été publiées sur des modèles de décomposition des carburants liquides comme le butanol, le JP-10 ou des biocarburants [131]–[133]. Au départ, RMG-Py n'incluait que les réactions de molécules contenant les atomes de carbone, oxygène et hydrogène. Depuis 2016, les librairies et données thermodynamiques des espèces azotées sont devenues assez conséquentes, rendant envisageable l'utilisation de cet outil pour les matériaux énergétiques. La version utilisée dans ces travaux est la 2.1.9.

1.1.1. Principe

RMG-Py génère un modèle cinétique à partir de réactions élémentaires contenues dans sa base de données. Les constantes de vitesse de réaction et les propriétés thermodynamiques sont estimées selon deux différentes bases de données. Elles sont composées des données renseignant les constantes de vitesse de réaction (facteur pré-exponentiel, dépendance à la température et énergie d'activation) et également des données thermodynamiques (H(T), C_p(T) et S(T)).

- *Dénomination des espèces réactives*

Il va sans dire que l'importance de la spécification des molécules à étudier est cruciale. Pour éviter de confondre les molécules entre elles, il est important de choisir une méthode d'identification unique et sans ambiguïté décrivant fidèlement chaque espèce. Effectivement, la seule formule brute n'est pas suffisante pour décrire précisément la conformation d'une espèce. Les molécules sont décrites grâce à une liste résumant les atomes et différentes liaisons que possède chaque espèce (*adjacency lists)*, voir Annexe V.A.

- *Détermination des paramètres thermodynamiques*

Deux possibilités peuvent se présenter lors de la recherche des paramètres thermodynamiques d'un composé. Pour une espèce référencée dans la base de données de RMG-Py, les paramètres thermodynamiques sont définis selon des mesures expérimentales ou calculs ab initio. Dans le cas d'espèces non référencées dans la base de données de RMG, la théorie de

Benson ou méthode par additivité de groupements est utilisée pour estimer les propriétés thermodynamiques [15] [16]. Ainsi, il est possible d'avoir des valeurs d'enthalpie H°, d'entropie S°, et de capacité calorifique C_p pour n'importe quelle espèce. Cette méthode trouve ses limites pour les molécules cycliques car elle ne peut pas tenir compte de la tension induite par la cyclisation.

- *Estimation des constantes de vitesse*

RMG-Py est composé d'une large base de données de constantes de vitesse, appelée également *kinetics Database*. Cette base de données s'appuie sur un ensemble de 92 familles de réactions. Ces familles décrivent chacune un type de réaction élémentaire donné en fonction des sites réactifs des espèces mises en jeu.

Malgré tout, certaines constantes de vitesse mesurées expérimentalement, peuvent être différentes. Par exemple, pour la réaction $CH_2O + NO_2 \rightarrow HCO + HNO_2$, il est possible de trouver deux constantes de vitesse différentes. En effet, Lin *et al.* [136] ainsi que Fifer [137] ont évalué les coefficients A, n et Ea pour cette réaction. A représente le facteur pré-exponentiel ($cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$), n la dépendance en température, Ea l'énergie d'activation ($kJ.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température (K). Les constantes de vitesse calculées grâce à une loi d'Arrhenius modifiée (E. V.1) sont présentées dans le Tableau 43.

$$k(T) = AT^n exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \qquad \text{E. V.1}$$

Tableau 43 : Constantes de vitesse pour différentes températures pour la réaction $CH_2O + NO_2$ -> $HCO + HNO_2$

Température (K)	k(T) *Fifer* ($cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$)			k(T) *Lin et al.* ($cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$)		
	A	n	Ea	A	n	Ea
	$1,26.10^{13}$	0	$1,11.10^{2}$	$2,95.10^{11}$	0	$5,38.10^{1}$
1100	$6,75.10^{7}$			$8,26.10^{8}$		
1150	$1,14.10^{8}$			$1,07.10^{9}$		
1200	$1,86.10^{8}$			$1,35.10^{9}$		
1250	$2,90.10^{8}$			$1,67.10^{9}$		
1300	$4,37.10^{8}$			$2,04.10^{9}$		
1350	$6,39.10^{8}$			$2,45.10^{9}$		
1400	$9,09.10^{8}$			$2,91.10^{9}$		

A en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et Ea en $kJ.mol^{-1}$

Le rapport des deux k(T) calculé présente un facteur d'écart entre 3 et 12 selon la température choisie. Il est possible de noter, ainsi, que même les valeurs expérimentales peuvent présenter des déviations. Dans la suite des travaux, de légères modifications sur les constantes de vitesse peuvent donc être opérées de manière à ramener le modèle le plus proche possible

des résultats expérimentaux. Néanmoins, ces modifications n'excèderont pas 1 seul ordre de grandeur par rapport aux constantes estimées par RMG-Py.

1.1.2. Données d'entrée

Le fichier d'entrée est écrit en langage python. Il contient les données nécessaires à RMG-Py pour élaborer un modèle cinétique selon les paramètres décrits dans les points ci-dessous.

- *Bases de données d'intérêts*

La base de données thermodynamiques, *thermoLibraries,* définit les listes d'espèces à prendre en considération pour la génération du mécanisme. Les listes des réactions pertinentes à prendre en considération pour la génération du mécanisme sont indiquées dans la base de données de réactions, *reactionLibraries*. À la différence de la *reactionLibraries*, les réactions définies dans le mécanisme imposé, *seedMecanisms,* sont directement incluses dans le mécanisme final considéré par RMG-Py.

West *et al.* ont montré l'importance de ces données d'entrée avec l'impact de différents mécanismes imposés*, seedMechansims,* sur la génération d'un modèle de formiate de méthyle ($HCOOCH_3$) [138]. Selon les données d'entrée (chimie propre aux chaines carbonées C_0 ou C_1), la comparaison aux données expérimentales (délai d'allumage) montre un impact fort sur le modèle.

- *Liste des espèces*

La liste des espèces, *list of species,* définit les espèces qui sont imposées à RMG-Py pour la génération du mécanisme. Chaque espèce comporte une dénomination, *label*, qui lui est propre. La structure de l'espèce est explicitée par une liste résumant les atomes avec leurs charges et les différentes liaisons constitutives du composé, *adjacencyList*, rendant possible une définition fidèle de la conformation.

Un grand nombre d'espèces présentes dans les données d'entrée peut aider à la convergence de la génération du mécanisme. En ajoutant des intermédiaires de décomposition connus, il est possible d'aider la génération du modèle. Cette observation a été visible lors des premiers essais de génération de modèles qui ont été fait avec, au départ, 31 espèces et qui comportaient des étapes limitantes. En effet, les modèles générées ne décomposaient que partiellement la molécule cible. Le modèle final a été généré avec 78 espèces de décomposition.

- *Paramètres du système*

Ces paramètres définissent les conditions initiales sous lesquelles le modèle numérique est construit. L'échelle temporelle du phénomène, *terminationTime,* est propre à chaque modèle.

Le taux de conversion, *terminationConversion,* est généralement fixé à 0,9 pour des carburants liquides. Toutefois, Glorian *et al.* ont utilisé RMG-Py pour générer un modèle de décomposition de la nitroglycérine. Ils ont remarqué que, lorsque ce paramètre dépasse 0,3, le modèle généré présente des problèmes de décomposition [139]. Pour éviter les recombinaisons, le nombre maximum de carbone, oxygène et azote des espèces est limité aux nombres d'atomes présents dans la molécule à décomposer. Il est également possible de spécifier le nombre maximum de radicaux à prendre en considération.

Matrat spécifie tout de même que les nombreuses options capables d'orienter le modèle sont à la fois un avantage et un inconvénient, selon que l'utilisateur est averti ou non [140].

1.1.3. Génération du mécanisme

Une fois le fichier d'entrée rempli, la création du modèle se fait automatiquement par RMG-Py. Des résultats très encourageants ont été publiés sur des espèces liquides comme le n-hexane, le JP-10 ou le n-butanol [132], [133], [141]. Ces recherches soulignent le grand intérêt d'un tel outil (génération de modèle) pour générer un mécanisme détaillé de plusieurs centaines d'espèces et milliers de réactions. Il est également montré que les modèles bruts générés en sortie de RMG-Py peuvent être affinés. En effet, il est possible de calculer des données thermodynamiques plus proches des données expérimentales que celles estimées par la théorie de Benson. Les constantes de vitesse peuvent également être ajustées si besoin est, pour une meilleure concordance entre le modèle et les résultats expérimentaux.

1.2. Calculs de paramètres thermodynamiques avec Gaussian 16®

Dans cette étude, le logiciel de chimie quantique Gaussian 16® a été utilisé pour optimiser les structures d'espèces et en extraire par la suite ses données thermodynamiques d'enthalpies, entropies et capacités calorifiques (H(T), S(T) et C_p(T)) [142], [143]. Ces calculs ont été réalisés par des membres du groupe PEM en utilisant l'approche décrite ci-dessous.

La détermination de l'enthalpie de formation d'une molécule énergétique est basée sur les recherches d'Osmont *et al.* publiées en 2007 [144]. L'auteur détaille un protocole permettant de calculer le $\Delta_f H°(298\ K)_{(g)}$ à partir de l'énergie fondamentale d'un édifice moléculaire calculée par Gaussian 16®.

$$\Delta_f H^0_{298\,K\,(g)} = 2625{,}5\ \times (E + \Delta H_{corr} + \sum_i \alpha_i c_i) \qquad \text{E. V.2}$$

Ici, $\Delta_f H^0_{298\,K\,(g)}$ représente l'enthalpie de formation standard en phase gaz (kJ.mol^{-1}), E l'énergie électronique calculée par Gaussian 16® (Ha.molécule^{-1}), ΔH_{corr} la correction thermique calculée par Gaussian 16® (Ha.molécule^{-1}), α_i le nombre d'atome i et c_i le coefficient de correction atomique pour l'atome i (Ha.atome^{-1}). Les valeurs de E et ΔH_{corr} sont celles calculées par Gaussian 16®, avec la méthode DFT B3LYP6-31G(d,p) et en appliquant les réactions d'atomisation de molécules en phase gaz. Les coefficients α_i tiennent compte de la nature des liaisons qui composent l'édifice moléculaire et ont été validés sur 42 matériaux énergétiques par Osmont *et al.* [144].

Grâce à l'enthalpie standard de formation $\left(\Delta_f H^0_{298\,K\,(g)}\right)$, il est possible de calculer l'évolution du C_p de H° et S° en fonction de la température entre 297 K et 5000 K. Le programme FITDAT qui est un utilitaire de Chemkin-Pro, retranscrit ces données sous forme de polynômes « NASA » se présentant sous cette forme :

```
C2H6O                    C     2H     6O     1     G   100.000  5000.000  984.00          1
 5.68494081E+00  1.61313303E-02  -5.96365813E-06   1.08897225E-09-7.69621044E-14   2
-3.12258208E+04  -4.44488784E+00  3.24025972E+00   1.04859555E-02 2.63967779E-05   3
-3.69293677E-08   1.36710645E-11  -2.99902844E+04   1.11433012E+01                  4
```

La première ligne détermine le nom de l'espèce et sa composition atomique (ici l'éthanol, C_2H_6O) et son état physique (G pour gaz). Les données qui suivent définissent la gamme de température dans laquelle ces coefficients sont applicables ici entre 100 et 5000 K avec une température intermédiaire de 984 K.

Les autres lignes définissent les coefficients de a_1 jusqu'à a_{14}. Les sept premiers : a_1, a_2, …, a_7 sont utilisés pour le calcul de C_p, H et S pour les températures comprises entre 984 et 5000 K. Les valeurs de a_8 à a_{14} servent à déterminer le C_p, H et S pour les températures entre 100 et 984 K.

$$\frac{Cp}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \qquad \text{E. V.3}$$

$$\frac{H}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \qquad \text{E. V.4}$$

$$\frac{S}{R} = a_1\ln(T) + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \qquad \text{E. V.5}$$

Dans les équations ci-dessus, T représente la température en Kelvin, R la constante des gaz parfaits (J.mol^{-1}.K^{-1}), C_p la capacité calorifique (J.mol^{-1}.K^{-1}), H l'enthalpie (J.mol^{-1}) et S l'entropie (J.mol^{-1}.K^{-1}).

L'Annexe V.B compare les résultats entre la théorie de Benson, la DFT et les tables JANAF (données expérimentales) pour NO_2. Le calcul des données thermodynamiques avec la méthode DFT B3LYP6-31G(d,p) est plus proche des données expérimentales que celui par la théorie de Benson et traduit ainsi mieux les comportements thermodynamiques d'une espèce.

1.3. Chemkin-Pro

1.3.1. Réacteur fermé homogène

Chemkin-Pro est un logiciel utilisé pour la modélisation de la chimie de la combustion. Cet outil, développé à l'origine en Fortran 77, fait désormais partie de ANSYS.

Dans cette étude, un réacteur fermé homogène, *Closed Homogeneous Batch Reactor*, est utilisé de manière à calculer des profils de fractions molaires. Ce module permet de calculer l'évolution en fonction du temps d'un mélange gazeux et homogène dans un système fermé. Ce module tient compte des constantes de vitesse et est capable de résoudre les équations différentielles non linéaires qui décrivent l'évolution des fractions massiques des espèces chimiques et de la température. Il est possible de traiter plusieurs types de problèmes selon les conditions thermodynamiques imposées :

- A : Système adiabatique à pression constante
- B : Système adiabatique à volume constant
- C : Système adiabatique dont le volume est fonction du temps
- D : Système où la pression et la température sont constantes
- E : Système où le volume et la température sont constants
- F : Système où la pression et la température sont des fonctions du temps

Les cas A, B et C sont généralement utilisés pour modéliser les phénomènes de combustion en enceinte fermée. Dans cette étude, un réacteur fermé adiabatique et à volume constant est considéré. Ainsi, pour un système clos isochore, l'énergie interne du mélange est constante. Plusieurs études ont été publiées avec des résultats extraits de ce module comme la combustion de diesel ou encore la pyrolyse du méthane [145]–[148].

1.3.2. Analyse de sensibilité

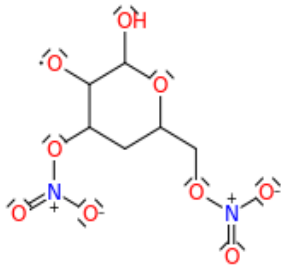
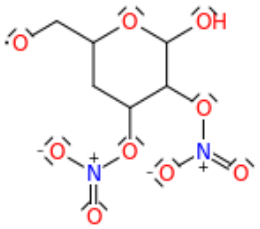
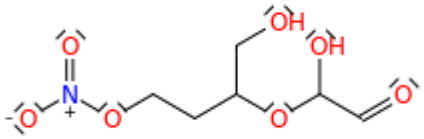
L'analyse de la sensibilité permet de déterminer les différents paramètres qui déterminent, ou limitent, les résultats du modèle [149]. Pour ce faire, les données de sortie de calculs sont comparées selon la variation d'un ou plusieurs paramètres.

$$\check{S} = \left(\frac{\partial Ci}{\partial kj}\frac{kj}{Ci}\right) = \left(\frac{\partial \ln(Ci)}{\partial \ln(kj)}\right) \qquad \text{E. V.6}$$

L'équation ci-dessus représente le calcul de la sensibilité normalisée qui est définie par le quotient entre un changement de concentration C_i causé par un changement du paramètre k_j. L'intégralité du développement mathématique a été publié par Turányi en 1997 [150]. Dans cette étude, l'analyse de sensibilité de premier ordre est menée pour différentes espèces chimiques selon un changement de constante de vitesse k(T), de manière à identifier les réactions les plus importantes.

2. Génération d'un modèle pour la NC

La création d'un schéma cinétique détaillé pour la nitrocellulose a été faite à l'aide du logiciel RMG-Py. La première étape a été de rassembler une base de données sur les intermédiaires de décomposition de cette molécule. Grâce à différentes études publiées et aux résultats expérimentaux présentés dans la Partie III de ce rapport, une liste de 78 espèces a pu être éditée [44], [46], [151]–[157]. Ces différentes espèces ont été intégrées dans le fichier d'entrée pour RMG-Py. La liste ci-dessous représente quelques-unes des espèces qui ont été identifiées. L'exemple du fichier d'entrée soumis à RMG-Py est disponible en Annexe V.C. L'Annexe V.D présente les 78 espèces considérées.

Espèce considérée	Référence
	[151]
	[152]
	[153]
	[155]

2.1. Hypothèses

Pour la construction de ce modèle, plusieurs hypothèses fortes mais nécessaires ont dues être posées. La structure moléculaire appelée nitrocellulose dans ce modèle est un monomère. En effet, cette macromolécule, étant un polymère, peut posséder plusieurs unités de répétition ce qui ne facilite pas la mise en place d'un modèle. En effet les polymères ne sont pas pris en compte par le formalisme de Chemkin-Pro. La Figure 108 représente la structure de cette espèce chimique. Le monomère considéré est complètement nitré, ce qui équivaut à un taux de nitration de 14,14 %. Le modèle ne considère que des réactions en phase gazeuse. Ces trois hypothèses sont imposées pour la création d'un schéma cinétique détaillé.

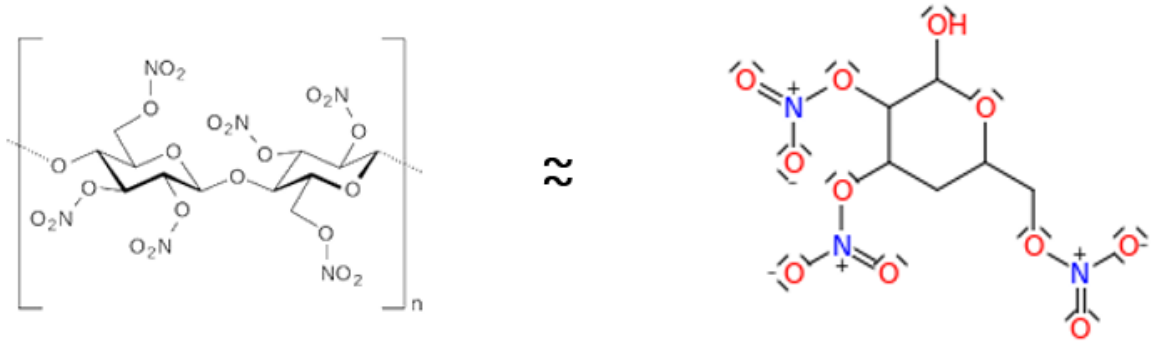


Figure 108 : Hypothèse sur la configuration de la nitrocellulose

D'autres hypothèses sont imposées par l'utilisation de RMG-Py et par les paramètres qui lui sont dictés. Ainsi, le modèle généré ne considère pas les espèces réactives à plus de 1 radical, de sorte à aider RMG-Py à converger mais aussi car une espèce à deux radicaux libres possède un temps de vie tellement court qu'elle peut être négligée. Afin d'éviter les recombinaisons excessives entre édifices moléculaires à fortes masses molaires, les espèces considérées sont limitées à posséder moins de 6 atomes de carbone ou 11 atomes d'oxygène ou 3 atomes d'azote. Ces nombres d'atomes représentent ceux présents dans le monomère initial de nitrocellulose.

2.2. Base de données et paramètres physiques choisis

L'importance du choix des différentes bases de données cinétiques et thermodynamiques a été expliquée dans cette partie. Le Tableau 44 récapitule les sources qui ont été utilisées pour la génération d'un mécanisme détaillé de la nitrocellulose.

L'ensemble de ces données est axé essentiellement sur la chimie de l'azote comme leur utilisation est faite sur un matériau énergétique azoté. De ce fait, le mécanisme NOx2018 a été

utilisé comme mécanisme imposé, *seedMechanisms,* de manière à considérer toutes ses réactions directement dans le mécanisme généré [158].

Tableau 44 : Bases de données utilisées pour le modèle de la NC

Nom	*thermoLibraries*	*reactionLibraries*	*seedMechanisms*
primaryThermoLibrary	✓	X	X
NitrogenCurran	✓	X	X
Klippenstein_Glarborg2016	✓	✓	X
NOx2018	✓	X	✓
CurranPentane	✓	✓	X
GRI-Mech3.0-N	✓	X	X
Nitrogen_Glarborg_Zhang_et_al	✓	X	X

Concernant les paramètres liés au temps, à la température et à la pression, il a été choisi de les prendre identiques à ceux utilisés expérimentalement par Hiyoshi et Brill [126]. Ce dispositif expérimental est semblable à celui utilisé pour la pyrolyse flash présentée dans la Partie III. Ces derniers ont effectué des analyses spectrométriques FTIR/T-Jump sur une dizaine de composés énergétiques dont la nitrocellulose. Ils ont ainsi pu extraire des fractions molaires d'espèces normalisées en fonction du temps d'analyse pour une température de 300 °C et sous 1 bar d'air ou d'argon comme le montre la Figure 109. La fraction molaire est définie à 0,003 en nitrocellulose et le volume à 25 cm^3 selon des travaux avec le même montage que celui de Palopoli *et al.* [159].

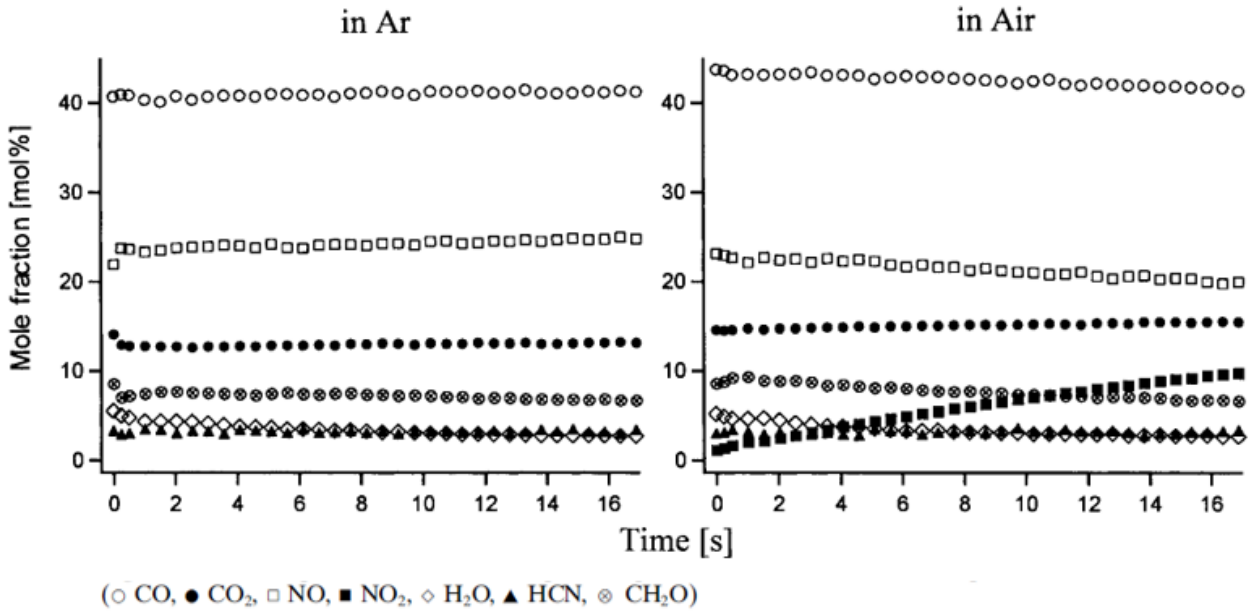


Figure 109 : Evolution temporelle des produits de décomposition de la NC à 300 °C sous 1 bar [126]

2.3. Amélioration des paramètres thermodynamiques

Le mécanisme généré possède 238 espèces pour 13963 réactions en phase gazeuse. Les données thermodynamiques pour des espèces non référencées dans les bases de données RMG-Py sont estimées par la théorie de Benson [134], [135]. Bien que cette théorie soit d'une grande aide pour estimer les évolutions de C_p, H et S selon la température, il a été montré en Annexe V.B qu'il existe aujourd'hui des outils capables d'estimer ces propriétés avec une meilleure précision.

La méthode décrite par Osmont *et al.* a été utilisée pour calculer les enthalpies de formation à 298 K et par la suite l'évolution de Cp, H et S pour des températures de 300 à 5000 K [144]. Ensuite l'outil FITDAT, utilitaire de Chemkin-Pro, permet de convertir ces données au format utilisable sous Chemkin-Pro. Finalement, les polynômes résultant sont insérés dans le mécanisme de manière à remplacer les données calculées par la théorie de Benson. Cette démarche est entreprise pour chaque espèce qui possède des données thermodynamiques estimées par additivité de groupement. Ces espèces sont présentées en Annexe V.E.

2.4. Réduction du mécanisme

Comme cité précédemment, le mécanisme généré par RMG-Py contient 238 espèces pour 13963 réactions en phase gaz. Maintenant que le mécanisme a été ajusté, il est possible de le réduire pour en diminuer le nombre d'espèces et de réactions. De cette manière, il est possible d'obtenir un mécanisme nécessitant moins de ressource computationnelle.

Chemkin-Pro possède un module pour la réduction de mécanismes cinétiques appelé Directed Relation Graph with Error Propagation (DRGEP) [160]. Les grandeurs à conserver ont été définies comme les profils d'espèces relatives à la décomposition de la nitrocellulose présentées plus haut soit : CO, NO, CO_2, NO, CH_2O, HCN, H_2O et NO_2. Le Tableau 45 résume les paramètres de réduction du mécanisme.

Tableau 45 : Récapitulatif des paramètres de réduction

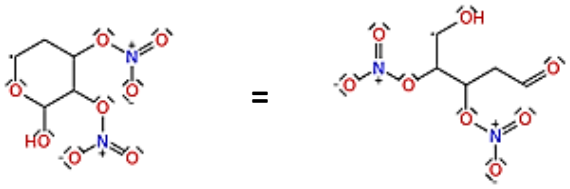
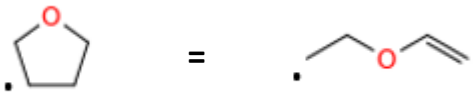
Paramètre cible (fraction molaire)	Tolérance absolue	Tolérance relative	Valeur de comparaison
CO	10^{-5}	0,1	Profil
NO	10^{-5}	0,1	Profil
CO_2	10^{-5}	0,1	Profil
NO	10^{-5}	0,1	Profil
CH_2O	10^{-5}	0,1	Profil
HCN	10^{-5}	0,1	Profil
H_2O	10^{-5}	0,1	Profil
NO_2	10^{-5}	0,1	Profil

Les tolérances absolues et relatives sont définies comme les déviations absolues et relatives permissibles sur le paramètre cible entre la valeur de comparaison avant et après réduction. Le mécanisme réduit, ou squelette, est ainsi composé de 62 espèces et 803 réactions en phase gaz. Cette réduction diminue ainsi le temps de calcul d'une simulation tout en conservant les profils d'espèces. Le mécanisme réduit est disponible en Annexe V.F.

2.5. Ajustement des constantes de vitesse

Malgré une vitesse globale de réaction qui semble plus lente que celle décrite expérimentalement, ce mécanisme présente des tendances similaires. Il a été montré précédemment que l'estimation des constantes cinétiques expérimentalement peut présenter certaines déviations (page 185). Pour améliorer la concordance entre le modèle et l'expérimental, les constantes de réaction de rupture du cycle ont été modifiées comme le montre l'exemple présenté ci-dessous.

Tableau 46 : Exemple de réactions impliquant une rupture de cycle

	A	n	Ea
	$4{,}87.10^{5}$	1,17	6,30
	$6{,}8.10^{11}$	0,66	$7{,}89.10^{-1}$

A en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et Ea en $kJ.mol^{-1}$

La première ligne du Tableau 46 représente une réaction présente dans le modèle étudié ici, la seconde quant à elle est extraite des travaux de Fenard *et al.* [161]. Ils ont publié, en 2018, un modèle traitant de la décomposition du tetrahydrofurane (THF) à basse température. Le cycle du THF, bien que n'ayant que 4 carbones, possède tout comme la NC un oxygène en son sein, ce qui justifie l'utilisation de ces données cinétiques pour cette étude.

Aucun changement majeur n'a été noté en substituant les constantes de Fenard *et al.* à la place de celles générées par RMG-Py. L'ouverture du cycle n'est pas l'étape limitante de ce cas ou RMG-Py a bien estimé la cinétique de cette étape.

La Figure 110 présente les différentes réactions sensibles pour chaque espèce en fonction du temps. Il est possible de remarquer que les réactions sensibles présentées en Figure 110 sont toutes fonctions d'espèces possédant de faibles masses molaires. La réaction n° 248 (C_2H_3O + NO = HCN + HOCHO) est sensible pour CO, CO_2, NO CH_2O, HCN et H_2O. La réaction n° 83 apparait comme sensible pour les espèces comme CO, CO_2 et H_2O. Elle possède, en effet, HOCHO comme réactif pour donner CO et H_2O. En Figure 110, certaines réactions sont communes à plusieurs espèces et d'autres ne sont sensibles que pour une espèce donnée. C'est le cas par exemple de la réaction n° 509 (losange vert) : HCO + NO_2 = CO + HNO_2.

Ainsi, après avoir mené des analyses de sensibilité sur ce modèle, un total de cinq constantes de vitesse a été ajusté de manière à pouvoir se rapprocher des valeurs expérimentales. Comme précisé auparavant, la modification de ces constantes de vitesse n'a pas excédé un ordre de grandeur. Le Tableau 47 définit les réactions qui ont été modifiées et leurs constantes de vitesse associées.

Tableau 47 : Récapitulatif des changements de coefficients de constantes de vitesse

N°	Réaction	Coefficients initiaux			Coefficients ajustés		
		A	n	Ea	A	n	Ea
224	HCO + NO_2 = CO + HONO	$5{,}0.10^{12}$	0,0	0,0	$5{,}0.10^{13}$	0,0	0,0
248	C_2H_3O + NO = HCN + HOCHO	$2{,}0.10^{23}$	3,3	1,0	$3{,}4.10^{23}$	3,3	1,0
414	HOCO + NO = HNO + CO_2	$1{,}4.10^{4}$	2,7	-1,6	$5{,}4.10^{4}$	2,7	-1,6
429	CH_3 + HOCHO = HOCO + CH_4	$2{,}0.10^{-5}$	5,6	2,4	$5{,}0.10^{-5}$	5,6	2,4
509	HCO + NO_2 = CO + HNO_2	$2{,}9.10^{15}$	-0,5	$3{,}9.10^{-1}$	$2{,}9.10^{16}$	-0,5	$3{,}9.10^{-1}$

A en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et Ea en $kcal.mol^{-1}$

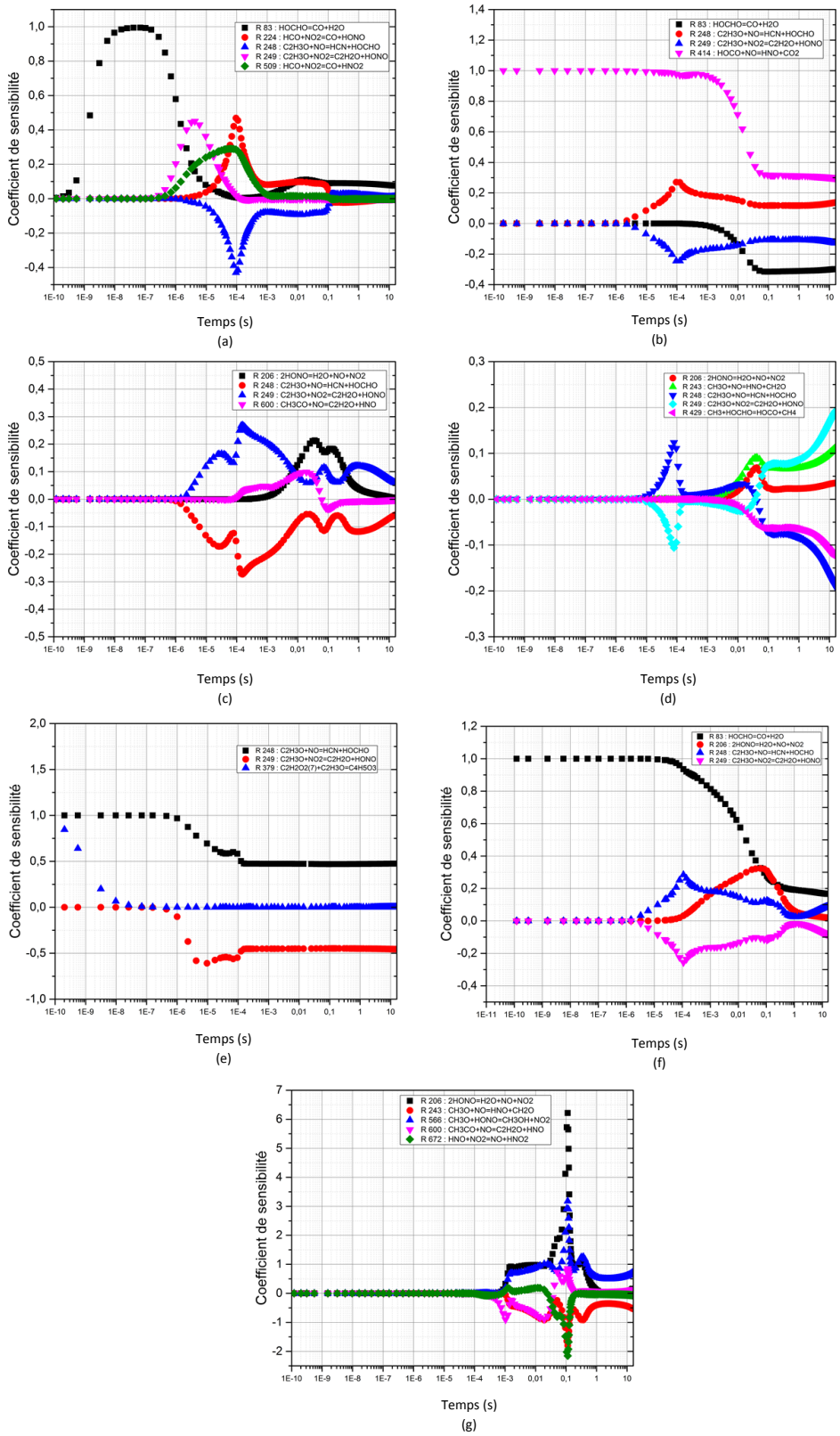


Figure 110 : Coefficients de sensibilité en fonction du temps pour le CO (a), CO_2 (b), NO (c), CH_2O (d), HCN (e), H_2O (f) et NO_2(g)

2.6. Discussions

Les Figure 111 et Figure 112 présentent respectivement les comparaisons des profils d'espèces normalisés en fonction du temps sous argon et sous air, avec les nouvelles données thermodynamiques. Ces profils normalisés sont obtenus avec le mécanisme squelette de 62 espèces et 803 réactions en phase gaz. Sous argon, le modèle estime assez fidèlement les profils d'espèces pour HCN et NO comme il est possible de voir sur la Figure 111. Les fractions molaires sous-estimées par le modèle sont celles de CO, CO_2 tandis que celle de H_2O est surestimée.

Les mêmes observations peuvent être décrites sous air, Figure 112. En effet, les profils diffèrent assez peu, le changement majeur tient au fait de l'apparition de NO_2. Sous argon, seul NO est présent dû à l'absence de O_2. La conversion de NO en NO_2 est imputée à la présence d'air suivant la réaction :

$$2\ NO + O_2 = 2\ NO_2$$

Le modèle présenté possède comme désavantage de surestimer grandement la fraction molaire d'eau. Toutefois, la méthode expérimentale utilisée par Hiyoshi et Brill ne permet pas de mesurer la concentration en H_2, ce qui pourrait avoir une influence sur la fraction molaire de l'eau. Des phénomènes de condensation aux parois du réacteur peuvent également diminuer la concentration en eau relevée.

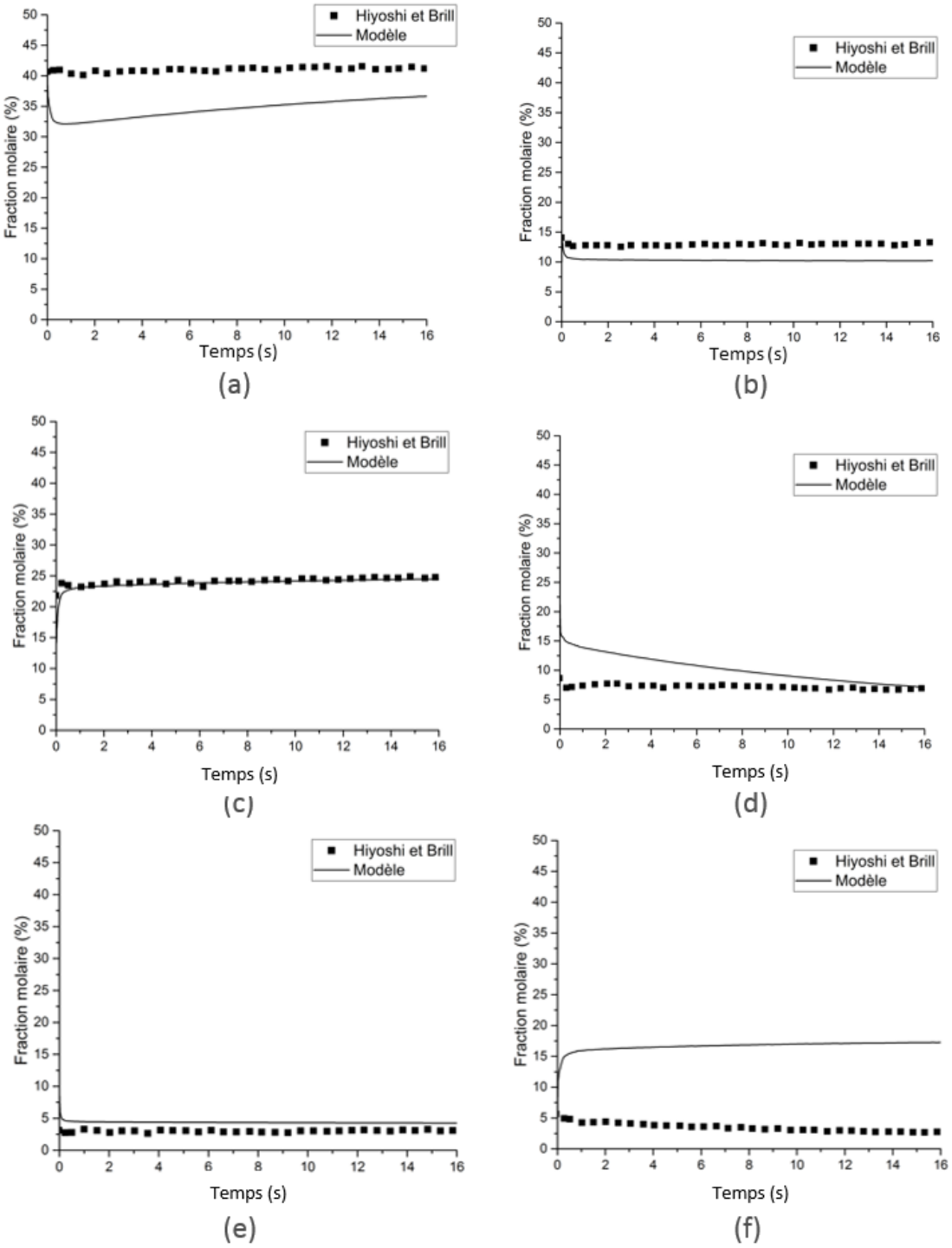


Figure 111 : Comparaison entre le modèle de NC avec corrections des données thermodynamiques et les résultats de Hiyoshi et Brill sous argon pour le CO (a), CO_2 (b), NO (c) CH_2O (d), HCN (e) et H_2O (f)

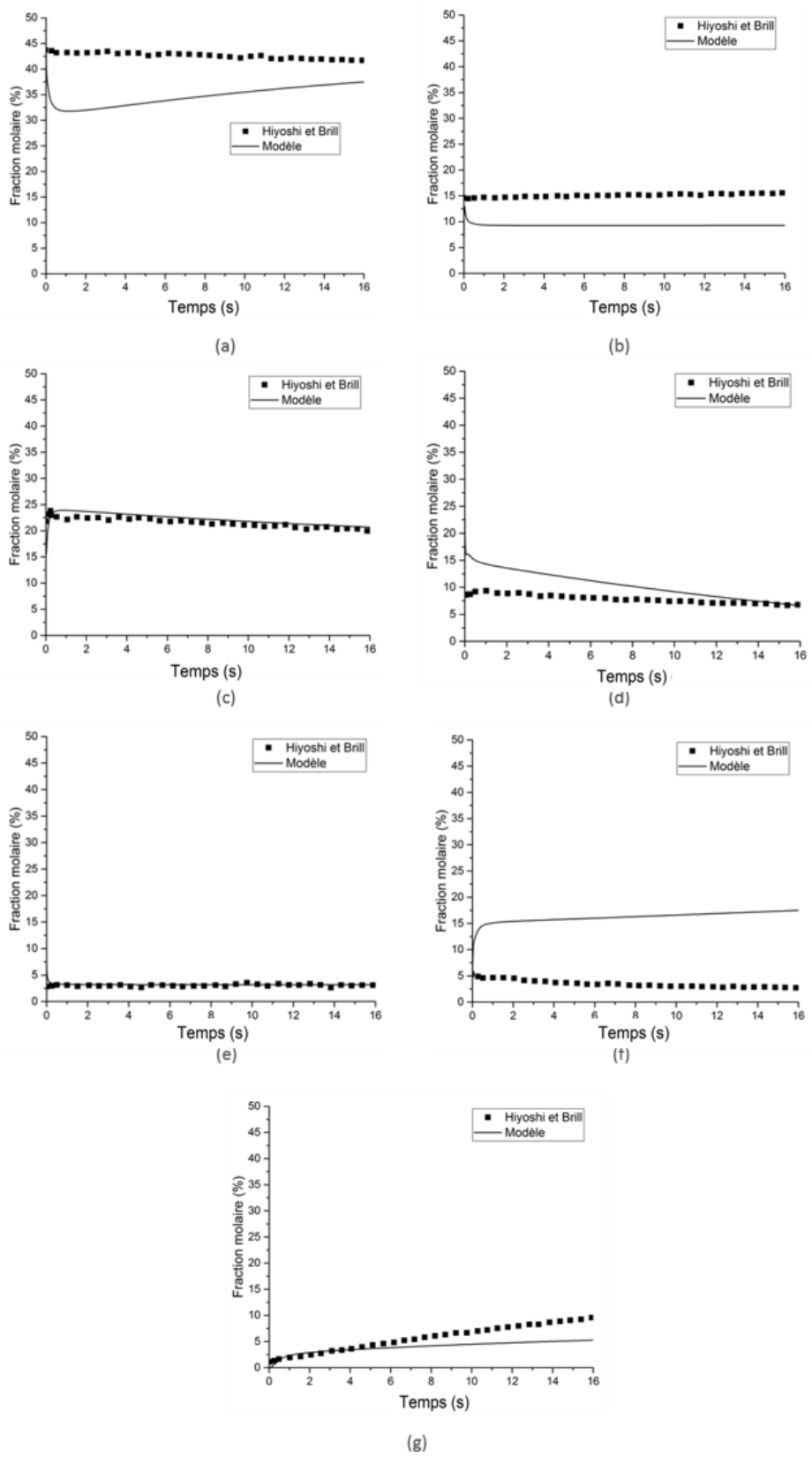


Figure 112 : Comparaison entre le modèle de NC avec corrections des données thermodynamiques et les résultats de Hiyoshi et Brill sous air pour le CO (a), CO_2 (b), NO (c) CH_2O (d), HCN (e), H_2O (f) et NO_2 (g)

La Figure 113 et la Figure 114 présentent une comparaison entre les profils d'espèces normalisés sous argon et sous air. Les lignes correspondent aux résultats avec les données thermodynamiques calculées par chimie quantique, et les points avec la théorie d'additivité de groupement. Les profils qui sont impactés par le changement des données thermodynamiques sont le CO, le NO et H_2O. Les autres fractions molaires ne sont que peu modifiées par ces changements. Concernant le CO, les profils calculés sont légèrement plus élevés, avec les nouvelles données thermodynamiques, ce qui tend à se rapprocher un peu plus des valeurs expérimentales. Les fractions molaires de NO sont également légèrement plus élevées que précédemment. Le profil de H_2O diminue légèrement que ce soit sous air ou argon. Tous les autres profils, à savoir CO_2, CH_2O, HCN et NO_2 sont très peu modifiés par le changement des données thermodynamiques.

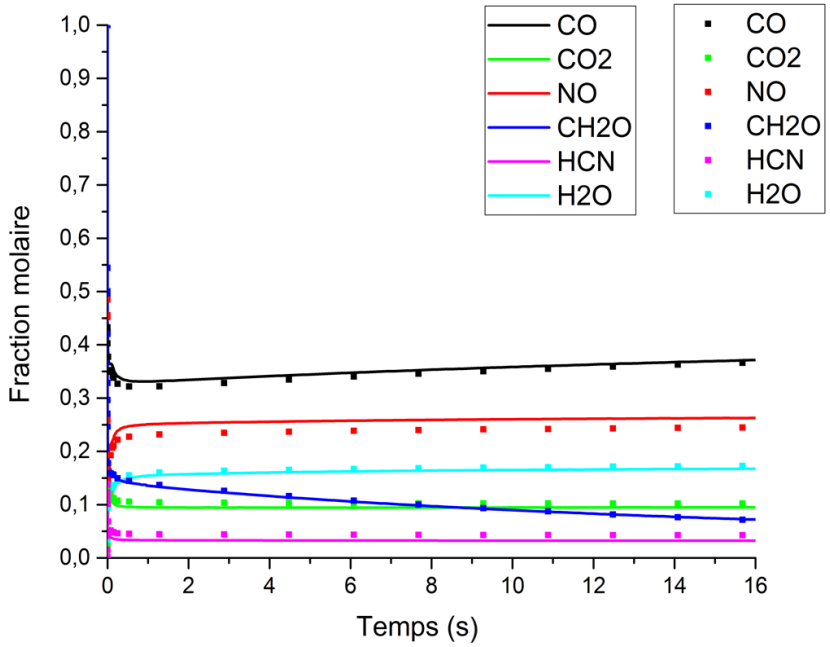


Figure 113 : Comparaison des profils des espèces avec les données thermodynamiques recalculées (ligne) et initiales issues de la théorie de Benson, via RMG, (point) sous argon

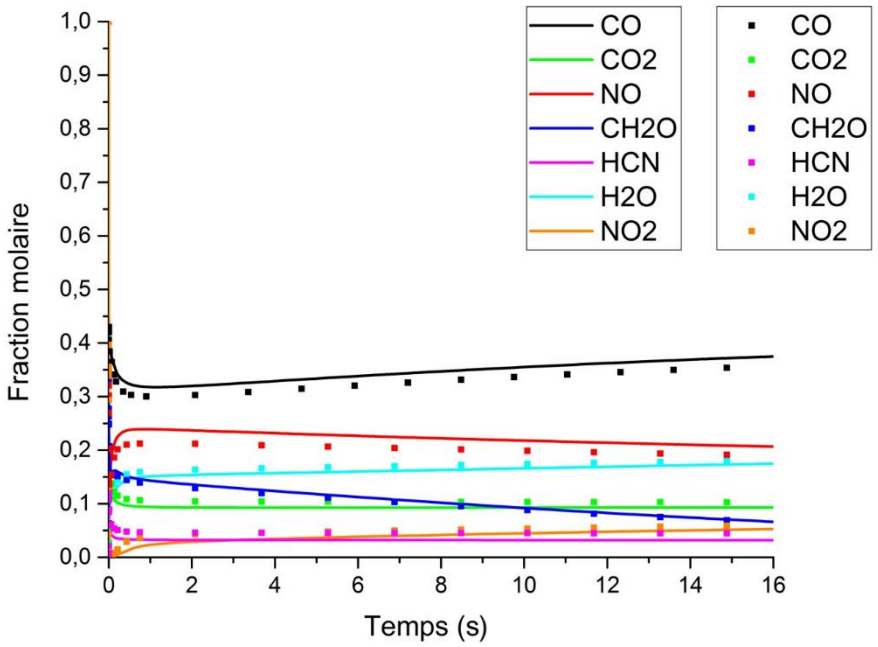


Figure 114 : Comparaison des profils des espèces avec les données thermodynamiques recalculées (ligne) et initiales issues de la théorie de Benson, via RMG, (point) sous air

3. Modèle de décomposition d'un mélange RDX – NC

Les différents modèles existant dans la littérature pour le RDX ont été présentés dans la première partie de ce rapport. Ici, le choix a été de considérer le mécanisme du Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) [116]. Ce mécanisme est composé de 331 espèces et de 1679 réactions en phase gaz. La voie de décomposition principale du RDX décrite par ce schéma cinétique est présentée en Figure 115. Les paramètres relatifs aux simulations sont disponibles en Annexe V.G.

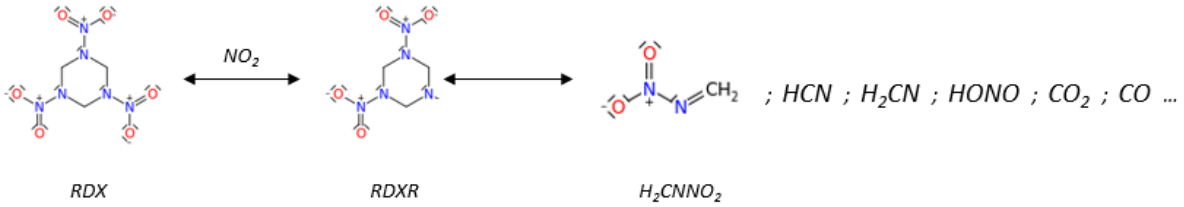


Figure 115 : Principale voie de décomposition du RDX selon le schéma cinétique du LLNL

3.1. Fusion des mécanismes

La fusion des mécanismes du RDX et de la NC a été faite grâce à l'outil fusion de mécanisme, *Merge mechanisms,* disponible sur Chemkin-Pro. Cet utilitaire permet de réunir deux mécanismes différents en un seul.

Le mécanisme *maître* a été défini comme celui de LLNL et le *donneur* comme celui de la NC. L'utilisateur a le choix de conserver les données thermodynamiques du mécanisme *maître* ou *donneur* lorsque les espèces considérées sont identiques. Il en va de même pour les constantes cinétiques. Il a été choisi de conserver les données thermodynamiques de la NC et les données cinétiques du mécanisme du RDX. En effet, le schéma cinétique est utilisé pour calculer des valeurs de surpression, comme présenté en Partie IV, relevant plus d'une cinétique de combustion (mécanisme du LLNL) plutôt que de pyrolyse (mécanisme de la NC).

Le mécanisme fusionné entre la NC et le RDX possède 365 espèces pour 2383 réactions en phase gaz. Les deux mécanismes de départ possèdent donc 28 espèces et 99 réactions en commun.

3.2. Comparaisons des espèces considérées

Le Tableau 48 compare les espèces qui ont été relevées pour la pyrolyse des grains de poudre propulsive, dans la Partie III, avec celles considérées dans le schéma cinétique.

Tableau 48 : Comparaison des espèces identifiées en pyrolyse et du schéma cinétique

Espèces	Py-GC-MS	Pyrolyse laser	Numérique
HCN	✓	✓	✓
CO	✓	✓	✓
NO	✓	✓	✓
CH_2O	✓	✓	✓
CO_2, N_2O	✓	✓	✓
CH_3CHO	X	✓	✓
NO_2	✓	✓	✓
ONOH	✓	✓	✓
CH_2CHCHO	X	✓	✓
CH_3CH_2CHO, CH_3COCH_3	X	✓	✓
$C_3H_3N_3$	✓	X	X
$CH_2NCH_2NCH_2$	X	✓	X

Il est possible de remarquer que quasiment toutes les espèces relevées en pyrolyse sont incluses dans le schéma cinétique fusionné entre le mécanisme du RDX et de la NC. Les deux espèces manquantes sont $C_3H_3N_3$ et $CH_2NCH_2NCH_2$ qui résultent de la décomposition du RDX. Ces espèces ne sont pas présentes dans le mécanisme du LLNL.

3.3. Comparaisons des résultats numériques

Pour modéliser les résultats d'allumage présentés dans la Partie IV, le schéma cinétique fusionné est utilisé dans les conditions similaires à l'expérimental à savoir :

- Pression initiale : 30 à 70 bar
- Volume : 55 cm^3

Les calculs des quantités de matières utilisées sont disponibles en Annexe V.G. Pour une comparaison plus aisée, les résultats sont présentés comme ceux en quatrième partie, $\Delta P/m$ en fonction de la pression initiale. Différentes températures d'allumage sont testées de manière à voir l'influence de ce paramètre sur les résultats des simulations.

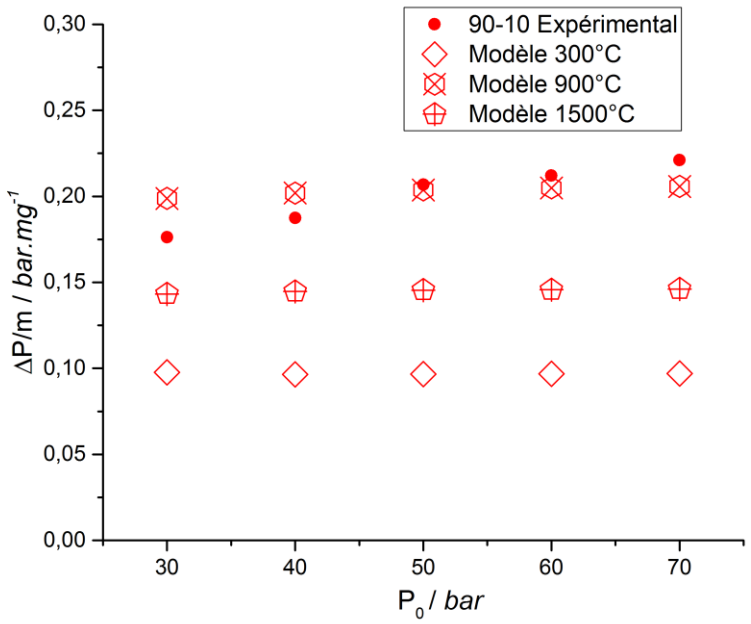


Figure 116 : Comparaison numérique / expérimental sur la poudre 90-10 sous argon selon la pression initiale

Les résultats sous argon, pour la poudre 90-10, et azote, pour la poudre 95-5, sont présentés respectivement en Figure 116 et Figure 117. L'intégralité des comparaisons est disponible en Annexe V.H, Annexe V.I et Annexe V.J respectivement pour les poudres 85-15, 90-10, 95-5.

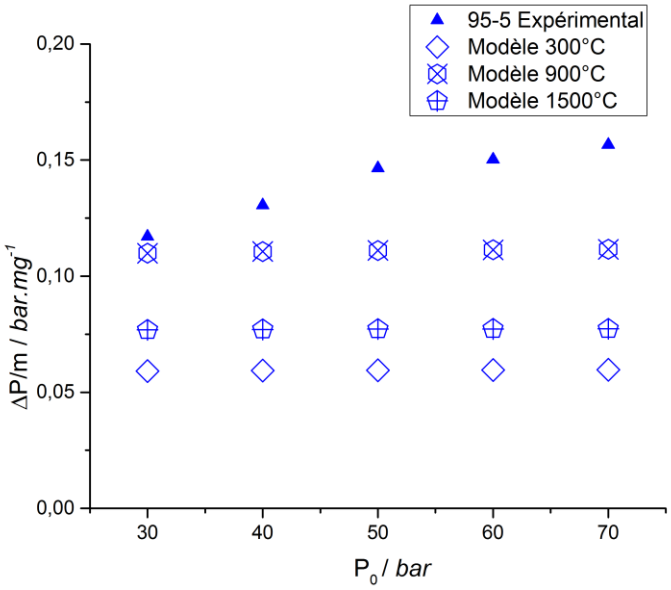


Figure 117 : Comparaison numérique / expérimental sur la poudre 95-5 sous azote selon la pression initiale

Il est possible de voir que la température d'allumage tient un rôle important dans la surpression occasionnée. La comparaison sous azote est disponible en Annexe V.K. Les résultats se rapprochant le plus des données expérimentales sont les données calculées pour des températures d'allumages de 900 °C. Gillard *et al.* ont reporté une température d'allumage de l'ordre de 730 °C pour des simulations de surpression concernant une poudre composée de RDX et PBHT (polybutadiène hydroxytéléchélique) [40].

Les surpressions calculées suivent une tendance similaire à celles obtenues expérimentalement. En effet, plus la pression initiale augmente plus la surpression est grande. De la même manière, les surpressions sous argon sont plus élevées que celles sous azote.

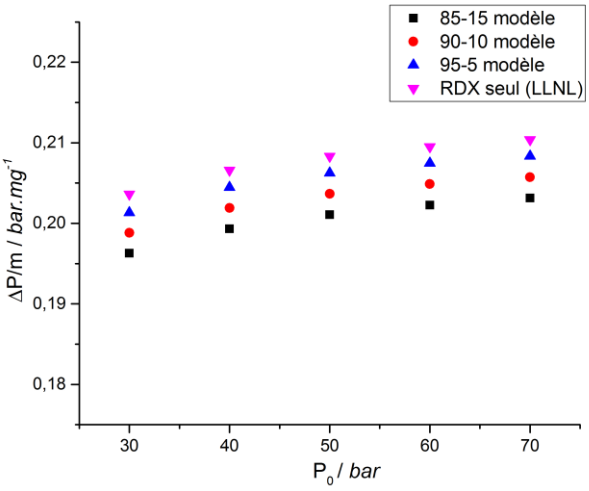


Figure 118 : Comparaison entre les poudres RDX-NC et le RDX seul (T = 900 °C) sous argon

3.4. Discussions

Le mécanisme fusionné prend en compte la grande majorité des espèces qui ont été relevées lors de la pyrolyse des mélanges RDX-NC. Les deux espèces qui ne sont pas considérées sont $C_3H_3N_3$ et $CH_2NCH_2NCH_2$. Ces espèces résultent de la décomposition du cycle du RDX mais ne sont pas prises en compte dans le mécanisme du LLNL. Il serait intéressant d'essayer de les inclure dans le modèle pour voir l'influence qu'elles pourraient avoir sur les résultats. De la même manière que pour le modèle de la nitrocellulose, un modèle de décomposition du RDX peut être généré par RMG-Py. Il serait possible ainsi de considérer toutes les espèces de décomposition, notamment $C_3H_3N_3$ et $CH_2NCH_2NCH_2$. Cela pourrait faire l'objet de futurs travaux.

Sur la Figure 116 et la Figure 117 ainsi qu'en Annexe V.H, V.I et V.J, il est possible d'observer les comparaisons des surpressions calculées et relevées expérimentalement. Il est intéressant de noter dans un premier temps que certaines tendances expérimentales ont pu être reproduites. Effectivement la surpression augmente lorsque la pression initiale augmente et les surpressions présentent de plus hautes valeurs sous argon que sous azote. L'influence de la température d'allumage a été mise en lumière avec la dispersion des résultats lorsque cette valeur est fixée à 300 – 900 – 1500 °C. Les surpressions calculées qui sont les plus proches des données expérimentales sont celles obtenues pour une température d'allumage de 900 °C. Cet ordre de grandeur a déjà été reporté dans la littérature par Gillard *et al.* qui ont estimé une température d'allumage de 730 °C pour un mélange RDX-PBHT.

Pour rappel, dans la Partie IV, il a été montré expérimentalement que la poudre 90-10 est celle qui présente les plus fortes surpressions. La Figure 118 permet de comparer l'influence de la nitrocellulose, à température d'allumage constante (900 °C), sur les surpressions occasionnées. Numériquement, il est montré que la surpression augmente lorsque le taux de RDX augmente. Le modèle utilisé n'est pas capable de calculer le comportement singulier de la composition 90-10.

4. Conclusion partielle

L'utilisation d'un outil récent comme RMG-Py a pu être évaluée pour établir un modèle de décomposition de la nitrocellulose. Il a été possible d'obtenir un mécanisme détaillé pour une température et une pression définie. Avec suffisamment de données d'entrée, ce logiciel peut être considéré comme pertinent pour la création de modèles cinétiques pour les matériaux énergétiques.

Les données thermodynamiques qui sont, en premier lieu, estimées par la théorie de Benson ont été recalculées grâce au logiciel Gaussian 16®. Le modèle a été ajusté selon les résultats expérimentaux publiés par Hiyoshi et Brill [126]. Un total de cinq constantes de vitesse sur des réactions sensibles a été ajusté de manière à améliorer la corrélation entre le modèle et les données expérimentales. Les estimations des profils d'espèces sont encourageantes en ce qui concerne le CO, NO, CO_2, NO, CH_2O, HCN, et NO_2. La quantité d'eau calculée reste néanmoins surestimée par rapport aux données expérimentales. Toutefois, l'utilisation combinée de RMG-Py, Chemkin-Pro et Gaussian 16® a permis de mettre au point le premier modèle de cinétique détaillé relatif à la nitrocellulose.

Le mécanisme de la NC a été fusionné avec le mécanisme du RDX relatif au LLNL pour simuler les surpressions qui ont été mesurées dans la Partie IV. Pour les espèces ou réactions communes aux deux modèles, il a été décidé de conserver les données thermodynamiques de la NC, et les données cinétiques du mécanisme du RDX. Ce second choix se justifie par le fait que le schéma cinétique est utilisé pour simuler les résultats de la Partie IV, relevant plus d'une cinétique de combustion (mécanisme du LLNL) plutôt que de pyrolyse (mécanisme de la NC). Le mécanisme résultant considère un grand nombre d'espèces qui a été déterminé dans la Partie III. Néanmoins, certains intermédiaires de décomposition du RDX ne sont pas pris en compte. L'utilisation de RMG-Py pourrait être une solution envisageable pour générer un modèle et prendre en compte toutes les espèces de décomposition du RDX. Les calculs de surpression sont comparés aux valeurs expérimentales pour différentes températures d'allumage et pressions initiales. Il a été montré que la température d'allumage tient un rôle majeur dans la surpression créée. Numériquement, l'évolution de la surpression selon le taux de nitrocellulose reste linéaire. En effet, les résultats indiquent que l'ajout de nitrocellulose diminue la surpression occasionnée. Néanmoins, certaines tendances expérimentales ont pu être modélisées comme l'augmentation de la surpression avec la pression initiale ou encore une plus haute surpression sous argon que sous azote.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse ont permis de mener différentes études sur les poudres propulsives à vulnérabilité réduite. Ces poudres insensibles ont été développées spécifiquement pour résister aux sollicitations extérieures et pour remplacer les compositions à base de nitrocellulose. Elles possèdent des mécanismes d'allumage complexes et peu connus aujourd'hui. Ainsi, les recherches ont pour objectifs de définir les espèces libérées pendant le phénomène de pyrolyse de ces poudres et de déterminer l'influence de la nitrocellulose sur des paramètres comme la surpression lors d'un allumage laser.

Premièrement, une étude expérimentale a été menée pour la fabrication des poudres propulsives à étudier. Les grains utilisés possèdent une tubulure de 0,5 mm de diamètre, une longueur de 5 mm et un diamètre total de 3 mm. De manière à n'étudier que les interactions entre nitrocellulose et hexogène, les formulations utilisées sont les suivantes :

- 94,7 % RDX – 5 % NC – 0,3 % Centralite I (95-5)
- 89,7 % RDX – 10 % NC – 0,3 % Centralite I (90-10)
- 84,7 % RDX – 15 % NC – 0,3 % Centralite I (85-15)

L'ajout de la Centralite I comme stabilisant pour la nitrocellulose est nécessaire pour la sécurité et la stabilité dans le temps des grains (surtout pour la nitrocellulose). Le faible pourcentage massique de Centralite I (0,3 %) permet de la négliger dans les interactions qu'elle peut occasionner avec les deux autres édifices moléculaires.

Un procédé d'extrusion discontinue par un applicateur doseur pneumatique a été mis en place. Ce procédé inclut plusieurs étapes distinctes comme le malaxage, l'extrusion et le séchage. Différentes caractérisations usuelles ont été menées sur les trois formulations de poudres propulsives. Les tests de sensibilité à la friction ont révélé l'effet du taux de nitrocellulose, plus le taux diminue, plus la sensibilité diminue. Concernant la sensibilité à l'impact, le taux de nitrocellulose n'a pas montré de forte influence. La présence en majorité du RDX contribue à une valeur haute de sensibilité (7,4 J). La liaison oxygène – carbone – oxygène est utilisée comme témoin du taux de nitrocellulose lors des analyses de spectrométrie IR ATR. Il est montré que plus le taux de nitrocellulose augmente, plus l'absorbance liée à cette liaison est forte. Les analyses thermiques ont révélé que l'énergie d'activation des poudres propulsives est impactée par la nitrocellulose car cette grandeur augmente avec le taux de NC.

Dans un deuxième temps, la caractérisation de la phase gazeuse relative à la pyrolyse des grains de poudre propulsive a été menée. Les analyses ont été menées avec deux expériences différentes.

La première manipulation consistait en une irradiation laser provoquant l'émission de gaz de pyrolyse utilisant comme détecteur un spectromètre de masse relié à la chambre d'analyse. Les influences de la pression initiale dans l'environnement du grain de poudre propulsive et du gaz environnant ont été mises en lumière. La pression initiale est un facteur qui modifie la

quantité de gaz de pyrolyse émis. Les résultats sous 3 bar présentent de plus hautes intensités relatives que sous 1 bar de pression initiale. Il a été vu que les pyrolyses sous argon émettaient plus de gaz que celles sous azote, à pression initiale constante. Les trois poudres propulsives testées ont présenté des réactivités différentes selon le taux de nitrocellulose. La composition 90-10 est la poudre qui émet la plus grande quantité d'espèces chimiques à faible masse moléculaire comme CO, NO, HCHO, CO_2, N_2O, CH_3CHO, NO_2 sous toutes les conditions expérimentales. A contrario, la composition 85-15 émet la plus grande quantité d'espèces à hautes masses molaires comme HONO, CH_2CHCHO, CH_3CH_3CHO, CH_3OCH_3 et $CH_2NCH_2NCH_2$ pour tous les paramètres expérimentaux étudiés.

La seconde expérience était une pyrolyse flash induite par une résistance en platine (probe), sous air. Les gaz créés étaient séparés par une CPG et analysés par un détecteur FID et par SM. Ici, les paramètres d'étude étaient la température d'exposition (de 300 à 900 °C) et la rampe de montée en température. La phase gazeuse de pyrolyse des poudres propulsives comportait les espèces suivantes : CO, NO, NO_2, N_2O, HCN, CH_2O, $C_2H_2O_4$ et $C_3H_3N_3$. Il a été montré que la composition 90-10 est celle qui émet le plus d'espèces légères : CO, NO, NO_2, N_2O, HCN, CH_2O et $C_2H_2O_4$. Tandis que la poudre avec 15 % de nitrocellulose (85-15) dégage la plus grande quantité de 1,3,5-triazine ($C_3H_3N_3$) pour toutes les températures et rampes étudiées. La température d'exposition présente une grande influence sur la composition des gaz de pyrolyse. En effet, plus cette température est haute plus la quantité de $C_3H_3N_3$ diminue en se décomposant en espèces de plus faibles masses molaires. La rampe de température n'a pas montré d'influence majeure, en tout cas pour des valeurs de 2 000 – 8 000 et 16 000 °C.s^{-1}, sur la quantité et la composition des gaz de pyrolyse.

Les résultats de ces deux manipulations présentent des tendances similaires. Elles montrent toutes les deux le comportement différent de la poudre 90-10.

Troisièmement, la caractérisation de l'allumage de ces poudres par irradiation laser a été menée sur le banc LILOVEM (Laser Ignition of LOw Vulnerability Energetic Materials). L'influence du taux de nitrocellulose a été étudiée selon différents paramètres comme la surpression ($\Delta P/m$), la vitesse maximale de montée en pression ($\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max}$), le délai d'inflammation (t_i) et l'énergie relative à une probabilité d'allumage de 50 % (E_{50}).

Les paramètres de combustion, $\Delta P/m$ et $\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max}$, sont impactés par plusieurs facteurs que sont : la pression initiale, l'atmosphère environnante et le taux de nitrocellulose. La puissance utilisée par le laser lors de l'irradiation n'a pas d'influence sur ces grandeurs. Plus la pression initiale est grande, plus ces paramètres vont prendre une valeur élevée en suivant une loi linéaire. A pressions initiales identiques, les valeurs de surpression et vitesses maximales de montée en pression sont plus hautes sous argon que sous azote. Cette observation est expliquée

par la différence en capacité thermique des deux gaz. La poudre propulsive présentant les valeurs les plus hautes pour ces deux paramètres est la 90-10.

Le délai d'inflammation est défini comme l'intersection entre la pente de montée en pression et l'axe des abscisses, relatif au temps. Ce paramètre diminue lorsque la pression initiale augmente en suivant une loi exponentielle. Cette grandeur est modifiée par le changement du gaz environnant, au maximum de 17,8 %. Une décroissance exponentielle de t_i est notée lorsque la puissance du laser est augmentée. De manière générale, il est possible d'écrire :

$$t_i[85\text{-}15] < t_i[90\text{-}10] < t_i[95\text{-}5]$$

Les probabilités d'allumage ont été calculées suivant la méthode de Langlie en utilisant différentes puissances de laser. La grandeur recherchée est l'énergie relative à un seuil de fonctionnement de 50 % (E_{50}). Cette valeur est influencée par le gaz environnant, car les énergies E_{50} sont plus basses sous argon que sous azote. De la même manière que pour le délai d'inflammation, l'énergie E_{50} diminue lorsque le taux de nitrocellulose augmente. Ainsi, la nitrocellulose rend la poudre plus sensible. Le graphitage en surface des poudres a une influence considérable. En effet, l'énergie E_{50} diminue de 95 % entre un grain non graphité et graphité. Cet effet est expliqué par les propriétés d'absorption optique qui sont meilleures lorsqu'une couche de graphite entoure le grain.

Finalement, l'étude numérique d'une poudre constituée de nitrocellulose et de RDX nécessitait d'avoir un modèle de décomposition de la NC. Aucun mécanisme cinétique détaillé pour cette molécule n'est disponible dans la littérature. Ainsi, un outil appelé Reaction Mechanism Generator a été utilisé pour générer un modèle de décomposition propre à la nitrocellulose. Plusieurs hypothèses, fortes mais nécessaires, ont dues être posées : nitrocellulose complètement nitrée, monomère de nitrocellulose, réactions en phase gaz uniquement. Ce modèle a été ensuite fusionné avec un modèle existant du RDX pour simuler les surpressions mesurées expérimentalement. Il est à noter que le comportement particulier de la composition 90-10 n'est pas représenté numériquement. Les surpressions calculées sous une température d'allumage de 900 °C sont les plus proches des résultats expérimentaux. Cette valeur est cohérente car dans le même ordre de grandeur que celles qui sont disponibles dans la littérature. Numériquement, les surpressions sont plus faibles lorsque le taux de nitrocellulose augmente. Néanmoins, expérimentalement, l'augmentation du taux de NC améliore les paramètres d'allumage, en diminuant le délai d'inflammation ainsi que l'énergie du seuil de fonctionnement.

De manière à étudier les limites d'inflammabilité des gaz de pyrolyse, un nouveau banc d'expérimentation a été mis en place. Cette manipulation vise à allumer les gaz de pyrolyse par claquage laser. En limitant l'énergie délivrée par la diode laser, uniquement la pyrolyse partielle

d'un grain est induite. Un second laser, de type YAG, est mis à contribution. Les claquages de ce laser YAG dans la zone des produits de pyrolyse sont susceptibles, selon l'énergie déposée, d'enflammer ces gaz chauds. Plusieurs représentations du montage sont disponibles en Annexe VI.A VI.B et VI.C. En combinant ces résultats avec un modèle de décomposition propre à la poudre propulsive étudiée, cela peut apporter des réponses quant aux inflammabilités d'un mélange gazeux en fonction de sa composition. Des essais préliminaires non concluants ont été effectués sur des grains de poudre propulsive 90-10 non graphités mais le manque de temps n'a pas laissé possible d'opérer à plus de tests.

Il serait également très intéressant de continuer à mener des tests de caractérisation pour amener quelques éléments de réponse quant au comportement de la composition 90-10. Des analyses cristallographiques peuvent peut-être apporter des renseignements sur la matrice constitutive de ces poudres et des inclusions qui peuvent s'y trouver. Le comportement de la poudre propulsive sous des pressions initiales entre 45 et 55 bar pourrait être détaillé, grâce à la mise en place d'un manomètre plus précis. L'ajout d'une caméra rapide, pour des mesures de vitesse de propagation du front de flamme, apporterait d'autres résultats qui pourraient être comparés en fonction de la composition des poudres.

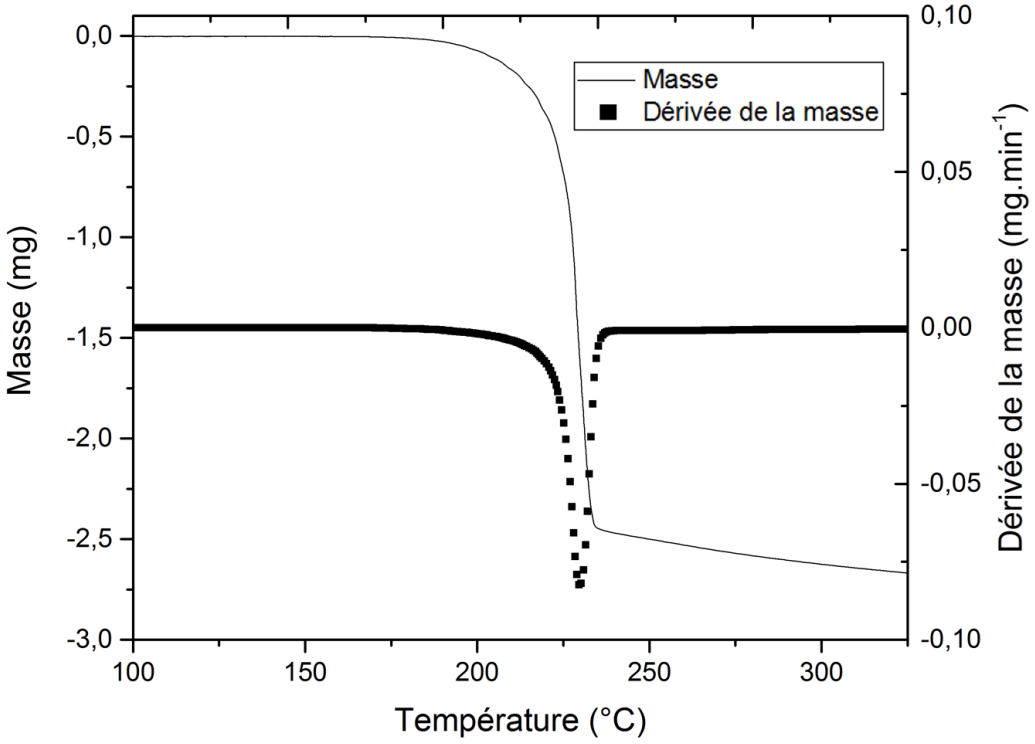
Numériquement, le modèle développé pour la nitrocellulose peut très certainement être amélioré, mais cela nécessite des données expérimentales qui ne sont généralement pas disponibles dans la littérature. Il serait intéressant de travailler dans un premier temps sur le même monomère avec moins de groupements NO_2, puis, dans un second temps, essayer de passer à une voire deux unités de répétitions pour fidèlement modéliser sa décomposition. Néanmoins, en considérant plusieurs monomères, l'ajustement du modèle peut nécessiter une quantité de travail colossale. La même démarche de génération de modèle pourrait être appliquée au RDX. De cette manière, il serait possible de considérer l'intégralité des intermédiaires de décomposition de cette espèce.

Annexes

Annexes de la Partie II

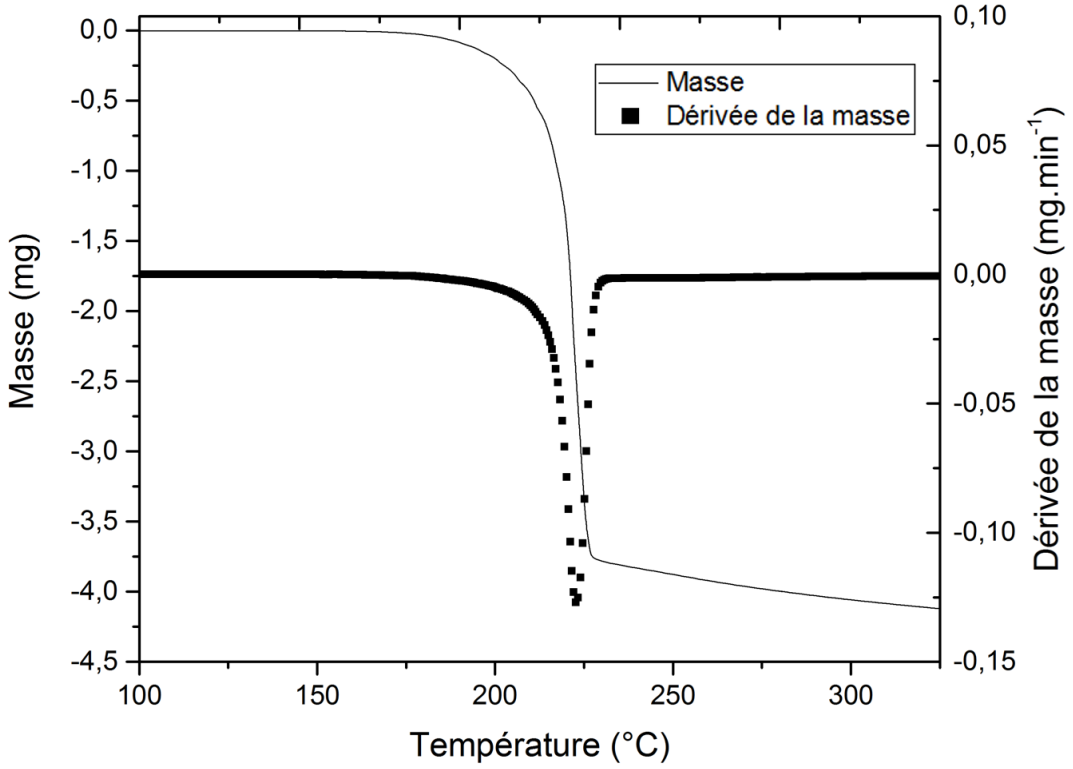
Annexe II.A

Courbe thermogravimétrique pour la composition 85-15 pour une rampe de température de 5 °C.min^{-1}. La température de décomposition est calculée à 229 °C.



Annexe II.B

Courbe thermogravimétrique pour la composition 90-10 pour une rampe de température de 5 °C.min^{-1}. La température de décomposition est calculée à 222 °C.



Annexe II.C

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T).f(\alpha) \qquad \text{E. II.A.1}$$

L'équation E. II.A.1 fait état des réactions en phase solide selon 5 paramètres : l'avancement de la réaction α, le temps t (s), k(T) la constante de vitesse dépendant de la température T (K) et f(α), la fonction d'avancement de la réaction. Il est possible d'exprimer k(T) grâce à la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = A.\exp(\frac{-Ea}{RT}) \qquad \text{E. II.A.2}$$

Dans cette équation, A est le facteur pré-exponentiel, Ea l'énergie d'activation (kJ.mol^{-1}), T la température (K) et R la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}). Il est alors possible de réécrire l'équation E II.A.1 :

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T).dt \qquad \text{E. II.A.3}$$

Cette équation sous forme différentielle peut être intégrée pour donner E. II.A.4 :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} [f(\alpha)]^{-1} d\alpha \ = k(T)\ t \qquad \text{E. II.A.4}$$

- *Méthode Ozawa*

La première méthode considérée est celle d'Ozawa. Elle peut être appelée OFW pour Ozawa, Flynn et Wall qui ont développé chacun la même méthodologie de calcul pour calculer des énergies d'activation. En condition non isotherme, il est possible d'écrire [162] :

$$\log(g(\alpha)) = \log(\frac{AEa}{\beta R}) + \int_{\frac{Ea}{RT}}^{\infty} \frac{e^{\frac{-Ea}{RT}}}{(\frac{Ea}{RT})^2}\ d(\frac{Ea}{RT}) \qquad \text{E. II.A.5}$$

Grâce à l'approximation de Doyle, l'équation E. II.A.5 s'écrit alors [162], [163]:

$$\int_{\frac{Ea}{RT}}^{\infty} \frac{e^{\frac{-Ea}{RT}}}{\left(\frac{Ea}{RT}\right)^2} d\left(\frac{Ea}{RT}\right) \approx -2.315 - 0.4567 \frac{Ea}{RT} \qquad \text{E. II.A.6}$$

Ce qui donne au final l'équation d'Ozawa :

$$log\beta = \log\left(\frac{A\,Ea}{g(\alpha)R}\right) - 2.315 - 0.457 \frac{Ea}{RT} \qquad \text{E. II.A.7}$$

- *Méthode ASTM E698*

Cette méthode s'appuie largement sur l'équation E. II.A.1, en posant la rampe de température β et en y substituant $\beta = \frac{dT}{dt}$ il est possible d'obtenir :

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) f(\alpha) \qquad \text{E. II.A.8}$$

En utilisant une nouvelle fois l'approximation de Doyle ([162], [163]), Prime *et al.* [164] a montré que l'énergie d'activation peut se déterminer en traçant le logarithme népérien de la rampe de température en fonction de la température du pic de réaction :

$$\ln(\beta) = \frac{-Ea}{R} \frac{1}{T} + B \qquad \text{E. II.A.9}$$

Cette méthode nécessite au minimum 2 points pour tracer une droite, mais, dans la pratique, 3 à 5 points sont utilisés pour de meilleurs résultats.

- *Méthode isoconversionnelle*

Cette méthode fait l'hypothèse que l'avancement de la réaction à un temps donné est uniquement fonction de la température. Ce qui peut se démontrer en prenant la dérivée logarithmique de l'équation E. II.A.1 pour α constant. Il est possible d'écrire :

$$\left[\frac{\partial \ln(\frac{d\alpha}{dt})}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha = \left[\frac{\partial \ln(k(T)}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha + \left[\frac{\partial \ln(f(\alpha))}{\partial T^{-1}}\right]_\alpha \qquad \text{E. II.A.10}$$

Dans l'équation ci-dessus, α est défini comme l'avancement de la réaction. Or, en considérant un temps donné, l'avancement de la réaction devient constant et implique f(α) constant. Ainsi l'équation, se simplifie en E. II.A.11, qui est le fondement de toute méthode isoconversionnelle [165] :

$$\left[\frac{\partial \ln(\frac{d\alpha}{dt})}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = -\frac{Ea_{\alpha}}{R} \qquad \text{E. II.A.11}$$

La méthode de Friedman est certainement la plus connue des méthodes isoconversionnelles aujourd'hui [166]. Mathématiquement, cette méthode utilise l'équation E. II.A.11 à laquelle est appliqué un logarithme népérien :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A\alpha] - \frac{Ea_{\alpha}}{RT\alpha} \qquad \text{E. II.A.12}$$

Pour chaque avancement de réaction α, une valeur de Ea est calculée. Cette valeur est déterminée à partir de la pente de $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$ en fonction de $1/T_{\alpha,I}$. L'indice i désigne une rampe de température donnée. Dans le cas où les données ont été obtenues en condition linéaire non isotherme, l'équation précédente peut s'écrire [165] :

$$\ln\left[\beta_i(\frac{d\alpha}{dT})_{\alpha,i}\right] = ln[f(\alpha)A\alpha] - \frac{Ea_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \qquad \text{E. II.A.13}$$

- *Méthode de Kissinger*

Cette méthode permet de manière très rapide d'estimer la valeur de l'énergie d'activation grâce aux températures de pic relevées en fonction de la rampe de température appliquée. Bien que ce moyen de calcul soit rapide, il est très sensible à la variation de la température du pic de décomposition. Ainsi, des valeurs approximatives de ces températures de décomposition auront une grande influence sur la valeur d'énergie d'activation [165], [167].

$$-\frac{Ea}{R} = \frac{d\ ln\left[(\frac{\beta}{T^2p})\right]}{d(\frac{1}{Tp})} \qquad \text{E. II.A.14}$$

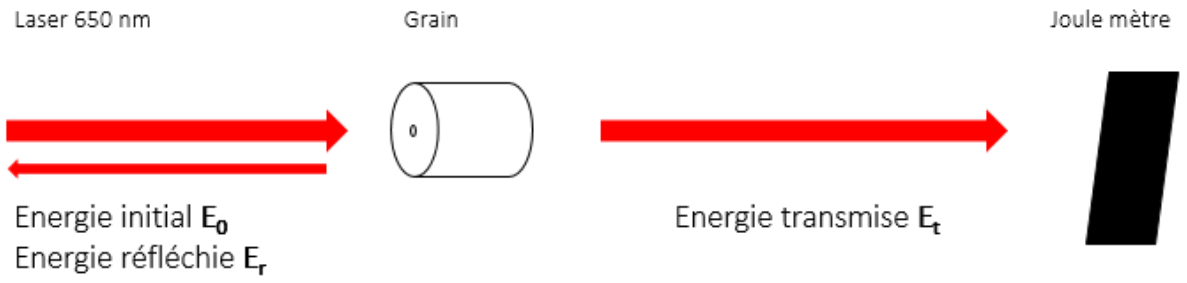
Ici β représente la rampe de température en $K.s^{-1}$ et *Tp* la température du pic de décomposition en K. Au vu de l'équation E. II.A.14, la valeur de l'énergie d'activation est calculée

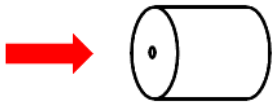
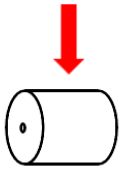
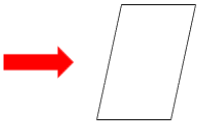
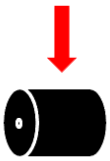
par la pente de la droite obtenue en traçant le ln(β/T^2p) en fonction de l'inverse de la température du pic *Tp*.

Selon Starink [168], l'équation E. II.A.15 dite de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) rend la valeur de l'énergie d'activation moins sensible à la température de pic en la calculant comme suit:

$$\ln \frac{\beta i}{T_{\alpha,i}^{1.92}} = Constante - 1.0008 \frac{E\alpha}{T_{\alpha,i}} \qquad \text{E. II.A.15}$$

Annexe II.D



Poudre	Disposition	Epaisseur (mm)	%abs
90-10 non graphitée		5,0	72 %
		3,0	75 %
		0,78	84 %
90-10 graphitée		5,0	79 %
		3,0	80 %

De manière à simuler l'interaction « diode laser – grain de poudre propulsive » des essais avec un laser visible rouge (650 nm) et un joulemètre ont été menés. Ces tests ont pour but de quantifier la quantité d'énergie qui peut être absorbée par le matériau énergétique bien que sa couleur soit blanche et limite ainsi le processus absorption.

La grandeur déterminée est le pourcentage d'absorption défini par l'équation E. II.A.17. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessus.

$$E_{abs} = E_0 - E_t - E_r \qquad \text{E. II.A.16}$$

$$\%_{abs} = \frac{E_{abs}}{E_0} = \frac{E_0 - E_t}{E_0} \qquad \text{E. II.A.17}$$

L'équation E. II.A.17 est applicable parce qu'expérimentalement il a été vérifié que E_r est nul. Les expériences sont menées sur la face d'un grain, sur la tranche et sur une plaque de poudre propulsive de 0,78 mm d'épaisseur.

Bien que les essais sur une plaque graphitée n'aient pas pu être menés, il est possible de voir l'influence du graphitage qui augmente l'absorption du faisceau laser (augmentation de 5 – 8 % du %abs). Selon la loi de Beer-Lambert (E. II.A.18), il est possible d'estimer la pénétration du faisceau.

$$A = \log\left(\frac{E_0}{E_t}\right) \qquad \text{E. II.A.18}$$

$$E = E_0 . \exp(-\kappa\, x) \qquad \text{E. II.A.19}$$

$$\kappa = \ln\left(\frac{E_0}{E}\right) . \frac{1}{x} \qquad \text{E. II.A.20}$$

Lorsque le quotient E_0/E est égal à e, le logarithme népérien est alors égal à 1. Cela revient à estimer une absorption du 68 % du faisceau (1/e). Ainsi l'équation E. II.A.20 peut s'écrire :

$$\kappa \approx \frac{1}{x} \qquad \text{E. II.A.21}$$

Il suffit alors de prendre l'inverse du coefficient d'absorption pour estimer la pénétration du faisceau laser. Pour la lame de poudre propulsive, cette épaisseur est calculée à 0,43 mm. Pour de meilleurs résultats, ces tests auraient dû être faits sur des lames de différentes épaisseurs. Les mesures sur la face et le coté d'un grain de poudre propulsive ne permettent pas d'avoir des mesures fiables.

Annexes de la Partie III

Annexe III.A

Intensités relatives pour chaque canal d'analyse sous 1 bar.

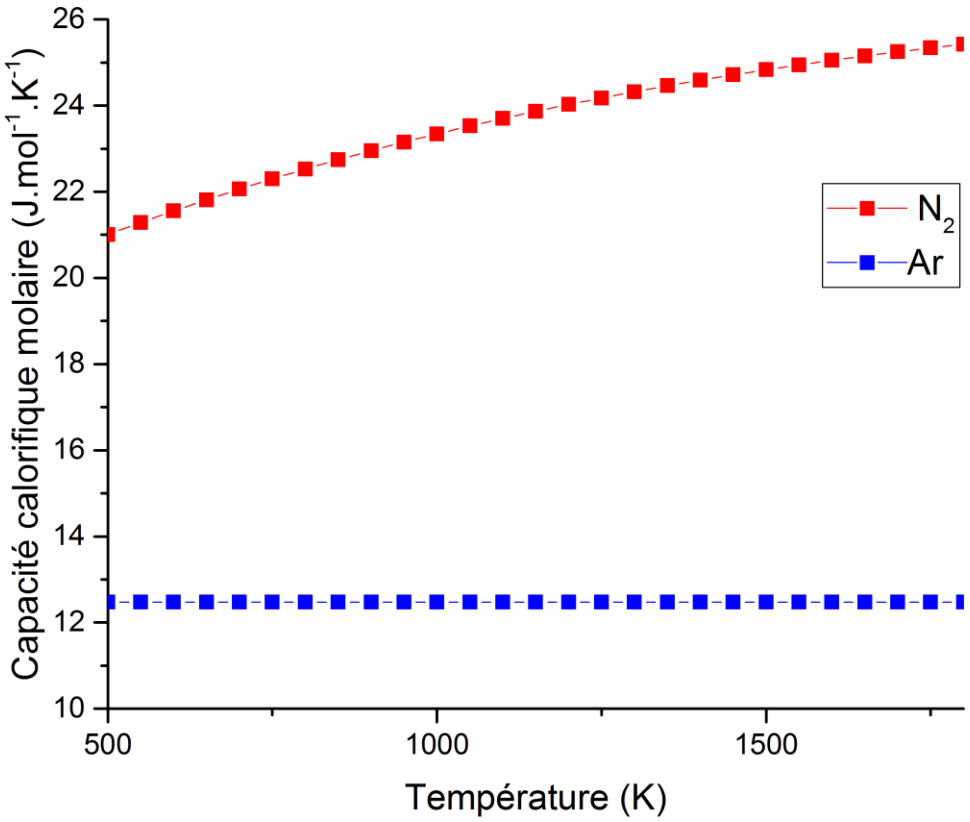
		Argon (1 bar)			Azote (1 bar)		
Détecteur	m/z	**85-15**	**90-10**	**95-5**	**85-15**	**90-10**	**95-5**
Faraday	27	$5,23.10^{-3}$	$5,23.10^{-3}$	$4,36.10^{-3}$	$1,10.10^{-2}$	$7,72.10^{-3}$	$7,92.10^{-3}$
	28	$1,01.10^{-1}$	$1,46.10^{-1}$	$3,06.10^{-2}$	1,00	1,00	1,00
	30	$8,30.10^{-1}$	$1,21.10^{-1}$	$1,71.10^{-2}$	$1,14.10^{-2}$	$1,68.10^{-2}$	$1,58.10^{-3}$
	44	$7,18.10^{-2}$	$1,05.10^{-1}$	$1,63.10^{-2}$	$9,17.10^{-3}$	$1,38.10^{-2}$	$2,63.10^{-3}$
SEM	46	4,65	6,80	$9,21.10^{-1}$	$6,59.10^{-1}$	1,11	$2,53.10^{-1}$
	47	$1,01.10^{-1}$	$7,51.10^{-2}$	$3,61.10^{-2}$	$2,29.10^{-2}$	$1,59.10^{-2}$	$8,10.10^{-3}$
	56	1,56	$2,13.10^{-1}$	$2,47.10^{-1}$	$2,21.10^{-1}$	$8,05.10^{-2}$	$1,55.10^{-2}$
	58	2,49	$3,46.10^{-1}$	1,60	$1,01.10^{-1}$	$3,89.10^{-2}$	$6,48.10^{-3}$
	82	$5,27.10^{-1}$	$2,00.10^{-2}$	$5,10.10^{-2}$	$9,82.10^{-2}$	$2,28.10^{-2}$	$2,16.10^{-3}$

Intensités relatives pour chaque canal d'analyse sous 3 bar.

		Argon (3 bar)			Azote (3 bar)		
Détecteur	m/z	**85-15**	**90-10**	**95-5**	**85-15**	**90-10**	**95-5**
Faraday	27	$3,08.10^{-3}$	$6,41.10^{-2}$	$1,63.10^{-3}$	$5,34.10^{-2}$	$8,36.10^{-2}$	$2,94.10^{-2}$
	28	$6,41.10^{-2}$	$9,63.10^{-2}$	$1,08.10^{-2}$	1,00	1,00	1,00
	30	$1,71.10^{-1}$	$2,06.10^{-1}$	$2,15.10^{-2}$	$9,44.10^{-2}$	$1,38.10^{-1}$	$5,67.10^{-2}$
	44	$1,22.10^{-1}$	$1,52.10^{-1}$	$2,36.10^{-2}$	$5,12.10^{-2}$	$6,75.10^{-2}$	$3,97.10^{-2}$
SEM	46	$1,05.10^{1}$	$1,54.10^{1}$	1,41	4,92	6,51	4,36
	47	$2,56.10^{-1}$	$1,29.10^{-1}$	$6,91.10^{-2}$	$6,75.10^{-2}$	$9,98.10^{-2}$	$6,23.10^{-2}$
	56	1,87	$2,49.10^{-1}$	$7,07.10^{-1}$	9,09	5,04	4,91
	58	$1,07.10^{-1}$	1,66	5,37	4,66	2,72	2,46
	82	$1,06.10^{-6}$	$5,50.10^{-7}$	$5,66.10^{-6}$	$2,62.10^{-7}$	$2,93.10^{-8}$	$2,42.10^{-7}$

Annexe III.B

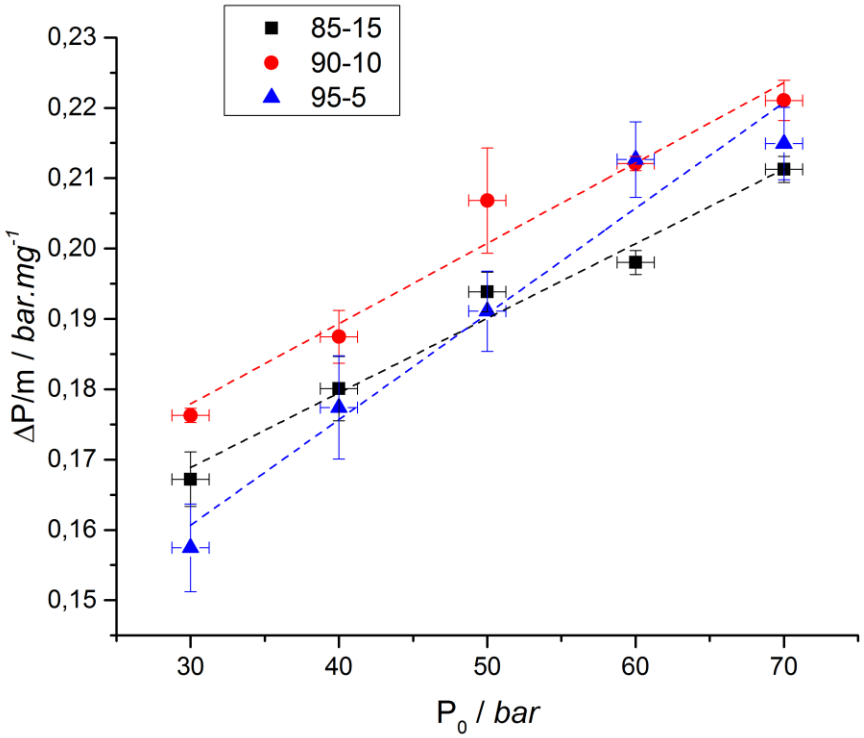
Evolution de la capacité calorifique molaire de l'argon et l'azote en fonction de la température, calculée avec Gaussian 16®.



Annexes de la Partie IV

Annexe IV.A

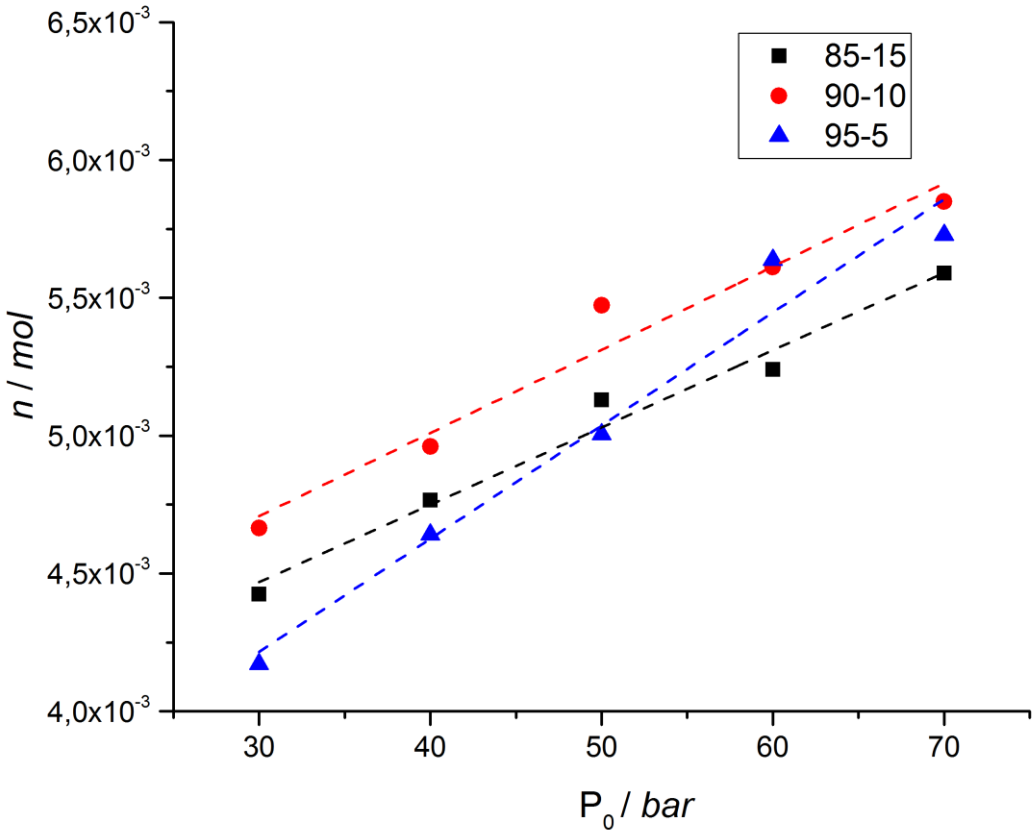
Résultats expérimentaux et coefficients de régression linéaire de la surpression maximale en fonction de la pression initiale sous argon.



		85-15	90-10	95-5
P_{max} en fonction de P_0 (bar)	30	36,8	37,1	36,5
	40	47,4	47,6	47,4
	50	57,9	58,6	57,9
	60	68,0	68,5	68,7
	70	78,5	79,0	78,8
$\Delta P/m = a \cdot P_0 + b$	*a / mg*$^{-1}$	$1{,}06.10^{-3}$	$1{,}14.10^{-3}$	$1{,}50.10^{-3}$
	b / bar .mg^{-1}	$1{,}37.10^{-1}$	$1{,}44.10^{-1}$	$1{,}16.10^{-1}$
	R^2	0,972	0,951	0,946

Annexe IV.B

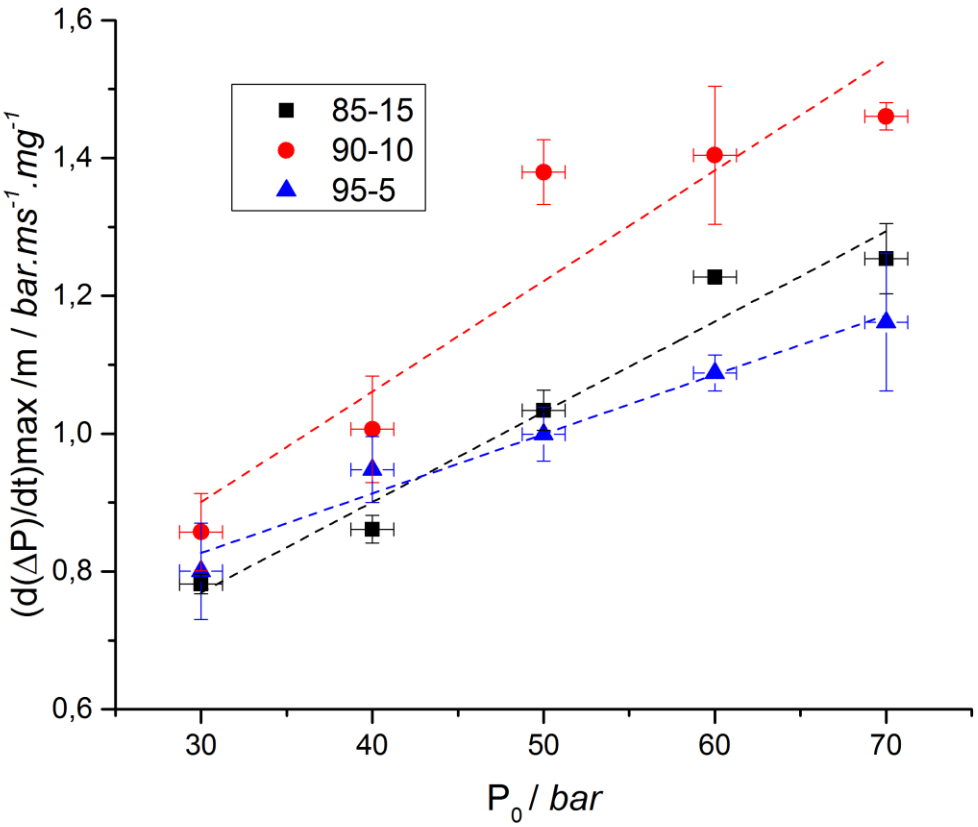
Résultats expérimentaux et coefficients de régression linéaire de la quantité de matière dégagée selon la pression initiale sous argon.



		85-15	90-10	95-5
$n = a \cdot P_0 + b$	a / $mol.bar^{-1}$	$2{,}80.10^{-5}$	$3{,}02.10^{-5}$	$4{,}10.10^{-5}$
	b / mol	$3{,}63.10^{-3}$	$3{,}80.10^{-3}$	$2{,}98.10^{-3}$
	R^2	0,972	0,951	0,946

Annexe IV.C

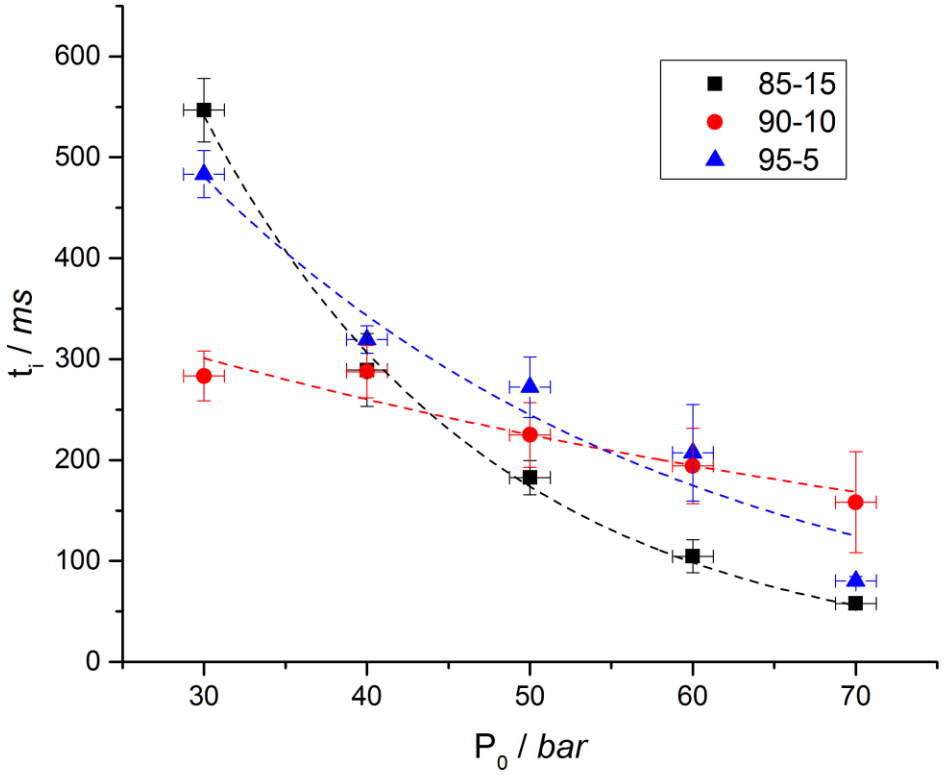
Résultats expérimentaux et coefficients de régression linéaire de la vitesse maximale de montée en pression en fonction de la pression initiale sous azote.



		85-15	90-10	95-5
$\frac{1}{m}\left(\frac{d(\Delta P)}{dt}\right)_{max} = a \,.\, P_0 + b$	a / $ms^{-1}.mg^{-1}$	$1{,}31.10^{-2}$	$1{,}60.10^{-2}$	$8{,}63.10^{-3}$
	b / $bar.ms^{-1}.mg^{-1}$	$3{,}77.10^{-1}$	$4{,}19.10^{-1}$	$5{,}68.10^{-1}$
	R^2	0,945	0,832	0,965

Annexe IV.D

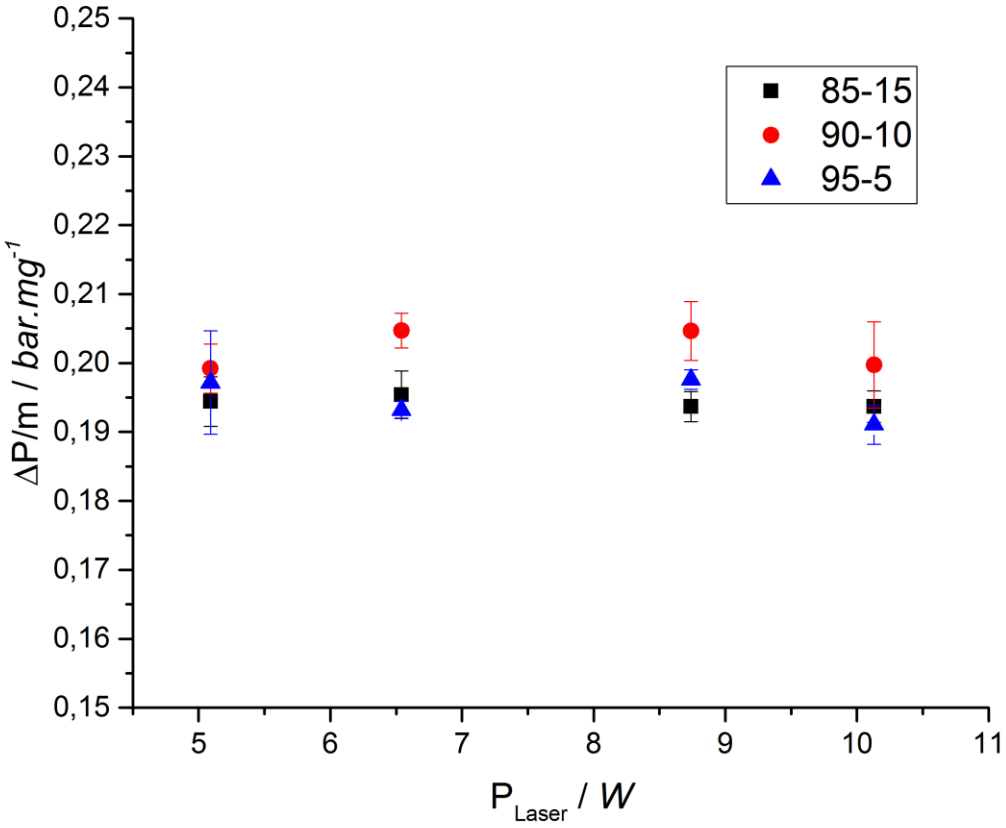
Résultats expérimentaux et coefficients de régression exponentielle du délai d'inflammation en fonction de la pression initiale sous argon.



		85-15	90-10	95-5
$t_i = a \cdot \exp(b \cdot P_0)$	*a / ms*	$2{,}97.10^{4}$	$4{,}64.10^{2}$	$1{,}32.10^{3}$
	b / bar^{-1}	$-5{,}68.10^{-2}$	$-1{,}45.10^{-2}$	$-3{,}37.10^{-2}$
	R^2	0,996	0,878	0,934

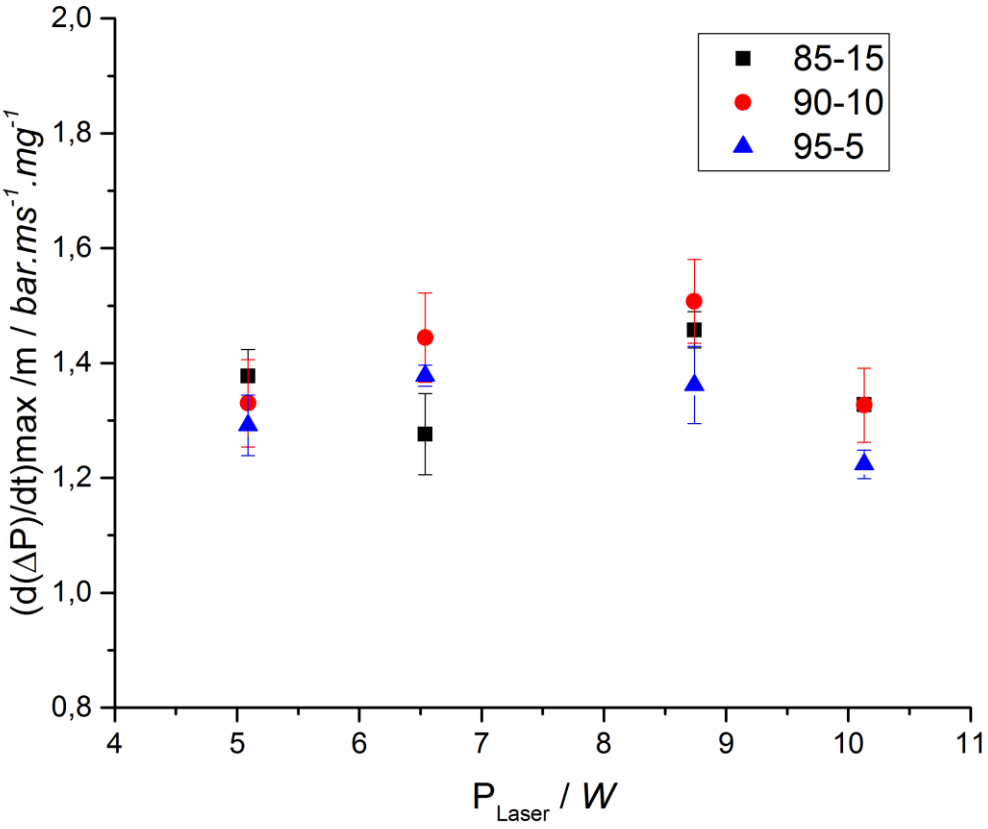
Annexe IV.E

Résultats expérimentaux de la surpression maximale en fonction de la puissance du laser sous argon.



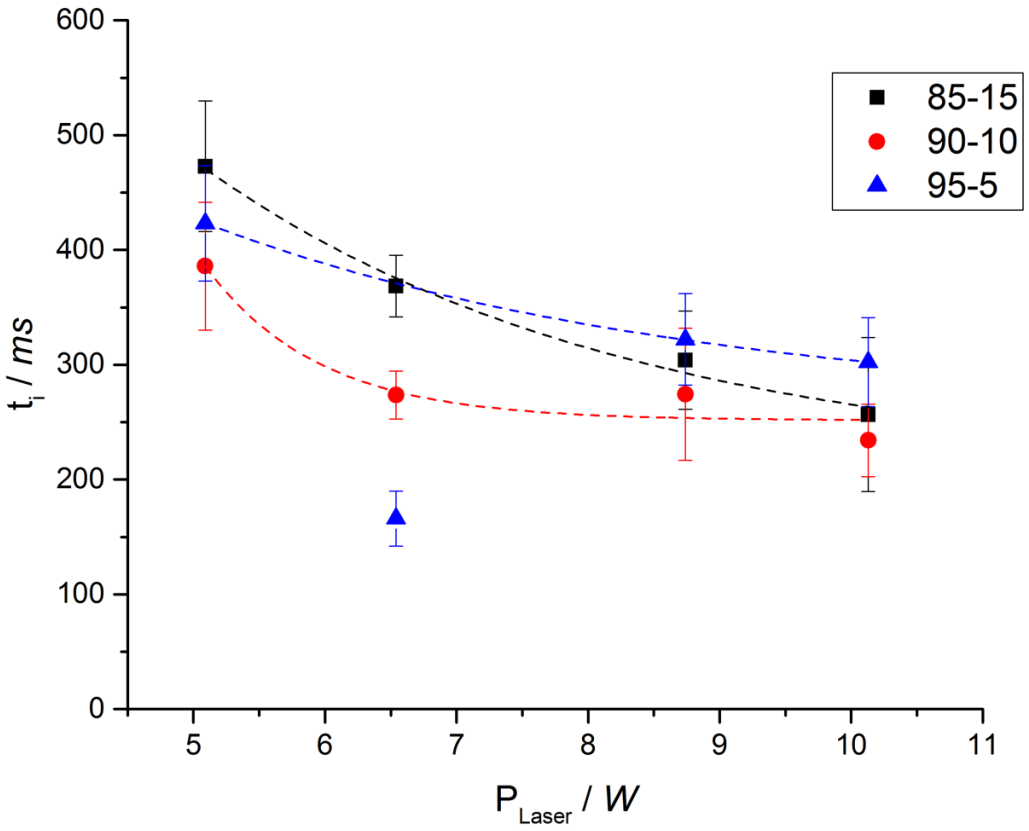
Annexe IV.F

Résultats expérimentaux de la vitesse maximale de montée en pression en fonction de la puissance du laser sous argon.



Annexe IV.G

Résultats expérimentaux et coefficients de régression exponentielle du délai d'inflammation en fonction de puissance du laser sous argon.

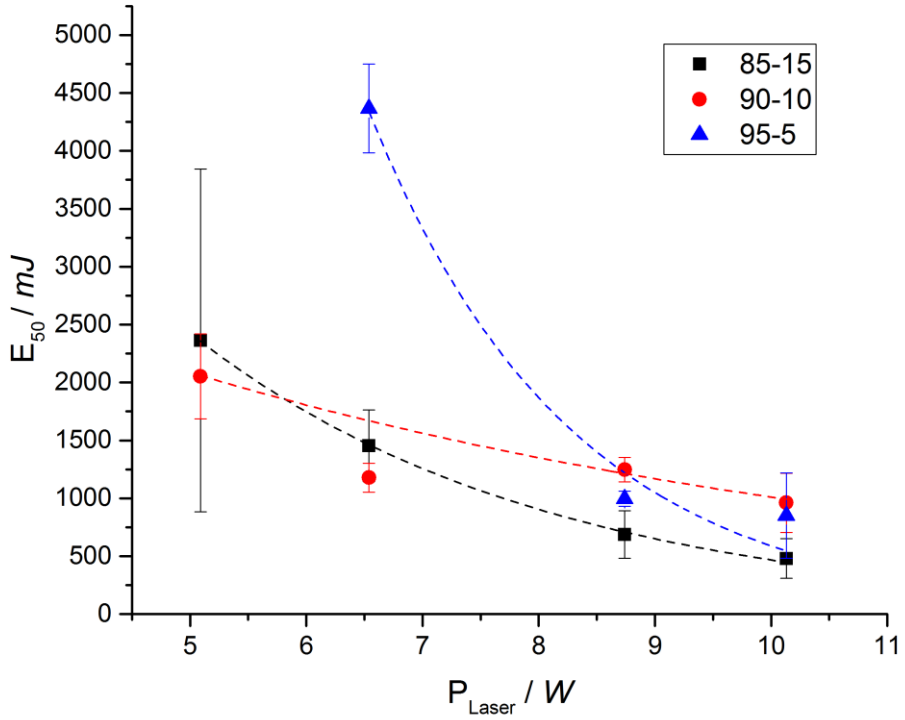


		85-15	90-10	95-5*
$t_i = a \cdot \exp(b \cdot P_{Laser})$	a / ms	$8{,}49.10^{2}$	$5{,}74.10^{2}$	$5{,}96.10^{2}$
	b / W^{-1}	$-1{,}20.10^{-1}$	$-9{,}08.10^{-2}$	$-6{,}84.10^{-2}$
	R^2	0,968	0,683	0,991

*Le point à une puissance de 6,54 W pour la composition 95-5 n'a pas été pris en compte lors de la régression car considéré comme aberrant.

Annexe IV.H

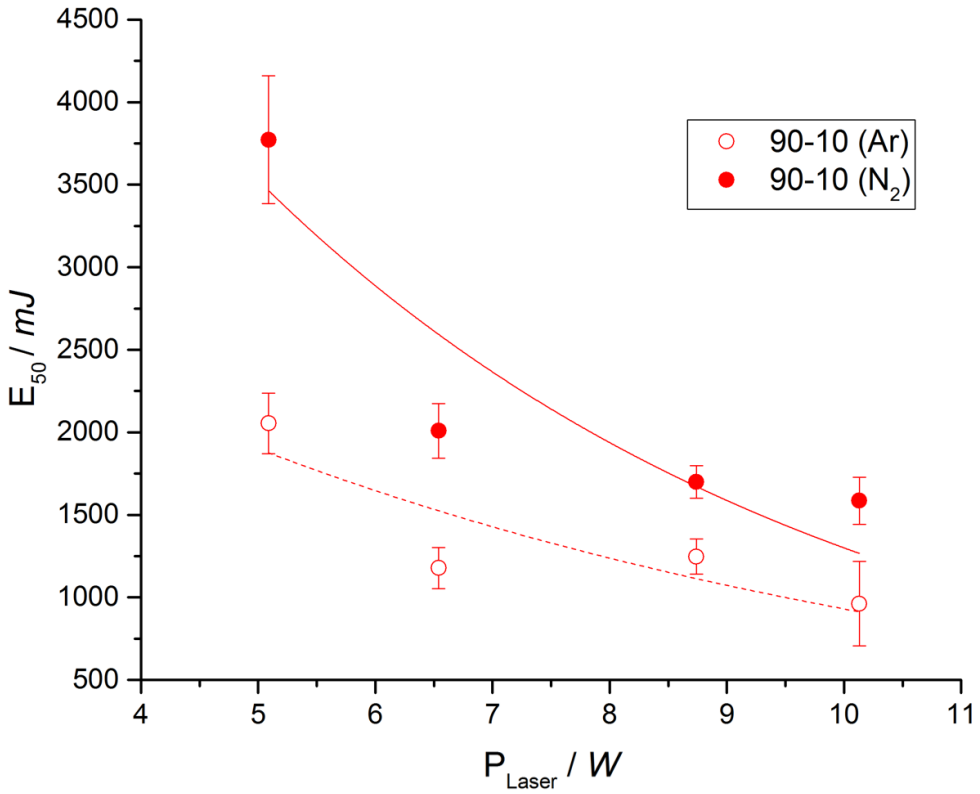
Résultats expérimentaux et coefficients de régression exponentielle de la E_{50} en fonction de la puissance du laser sous 50 bar d'argon.



		85-15	90-10	95-5
$E_{50} = a \cdot \exp(b \cdot P_{Laser})$	a / mJ	$1{,}16.10^{4}$	$1{,}89.10^{5}$	$4{,}31.10^{3}$
	b / W^{-1}	$-3{,}29.10^{-1}$	$-5{,}77.10^{-1}$	$-1{,}45.10^{-1}$
	R^2	0,999	0,964	0,993

Annexe IV.I

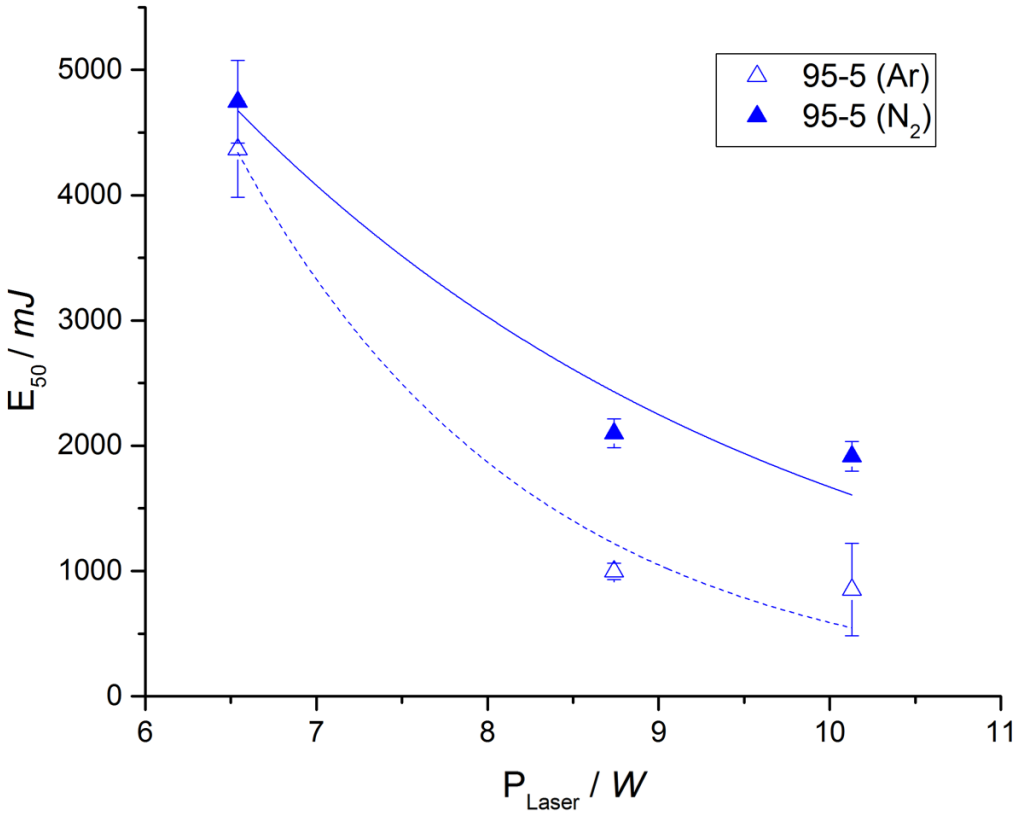
Evolution de l'énergie E_{50} en fonction de la puissance, sous 50 bar d'argon ou d'azote et ses coefficients de régression pour la composition 90-10.



		90-10 Ar	90-10 N_2
$E_{50} = a \cdot \exp(b \cdot P_{Laser})$	a / mJ	$1{,}89.10^{5}$	$9{,}56.10^{3}$
	b / W^{-1}	$-5{,}77.10^{-1}$	$-1{,}99.10^{-1}$
	R^2	0,964	0,741

Annexe IV.J

Evolution de l'énergie E_{50} en fonction de la puissance, sous 50 bar d'argon ou d'azote et ses coefficients de régression pour la composition 95-5.



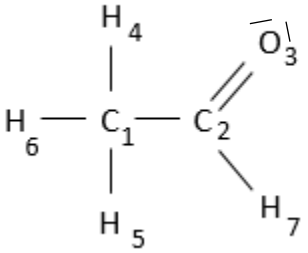
		95-5 Ar	95-5 N_2
$E_{50} = a \cdot \exp(b \cdot P_{Laser})$	a / mJ	4,31.103	$3,28.10^4$
	b / W^{-1}	$-1,45.10^{-1}$	$-2,9810^{-1}$
	R^2	0,993	0,916

Annexes de la Partie V

Annexe V.A

Les molécules sont décrites grâce à ce qui est appelé *adjacency lists*. Cette méthode permet de connaitre les atomes ainsi que les liaisons de chaque atome constituant l'espèce. L'*adjacency list* pour l'éthanal est présentée ci-après.

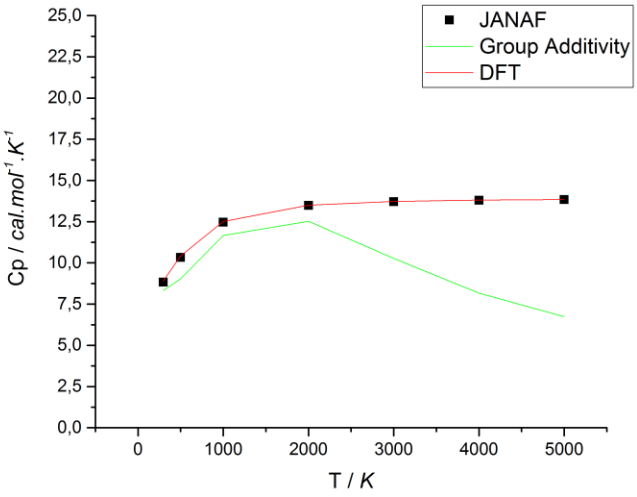
1 C u0 p0 c0 {2,S} {4,S}{5,S} {6,S}
2 C u0 p0 c0 {1,S} {3,D} {7,S}
3 O u0 p2 c0 {2,D}
4 H u0 p0 c0 {1,S}
5 H u0 p0 c0 {1,S}
6 H u0 p0 c0 {1,S}
7 H u0 p0 c0 {2,S}

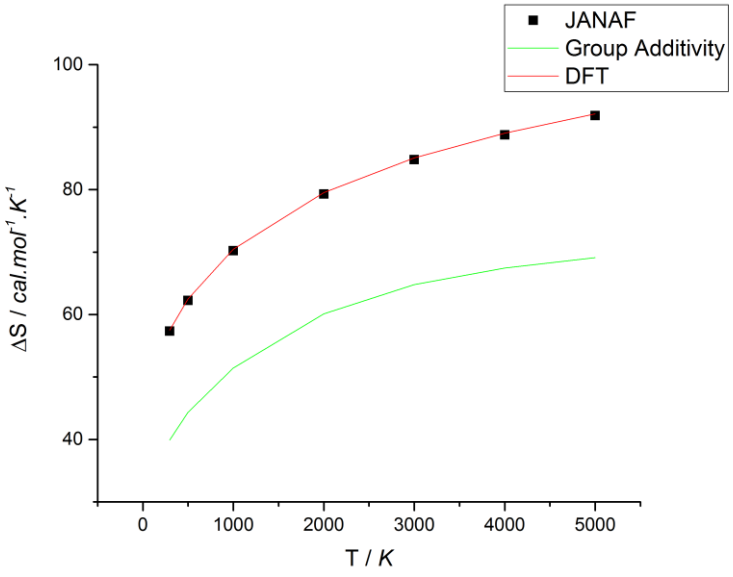


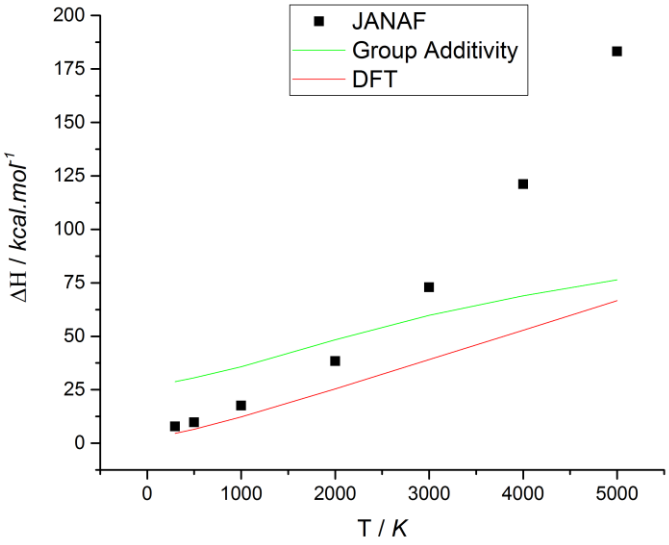
La première colonne décrit le numéro de l'atome (1 à 7), la seconde l'élément atomique (C, O ou H), la troisième le nombre d'électrons non appariés précédé de la lettre u (*unpaired*). La quatrième colonne indique les doublets non liants précédés de la lettre p (*pair*) et la cinquième colonne le nombre de charge sur ledit atome précédé de la lettre c (*charge*). À la suite sont placés plusieurs couples {X,Y} où X représente le numéro de l'atome lié et Y le type de liaison existant entre les deux atomes. Y peut donc prendre les valeurs de S, D, T respectivement pour une simple, double ou triple liaison. L'ensemble de ces données définissent par la suite le nombre de spins de la molécule, par exemple un carbone avec trois liaisons simples et un électron célibataire engendrera une multiplicité de spin de 2.

Annexe V.B

Les figures décrivent l'évolution de Cp, S et H pour NO_2 en fonction de la température. Les mesures expérimentales (tables JANAF) sont présentées par des carrés noirs, la méthode par additivité de groupement par la ligne verte et la méthode de calcul DFT B3LYP6-31G(d,p) par la ligne rouge. Les données thermodynamiques avec méthode DFT sont plus proches des données expérimentales que celles estimées par la théorie de Benson. Elles traduisent ainsi mieux les comportements thermodynamiques d'une espèce.







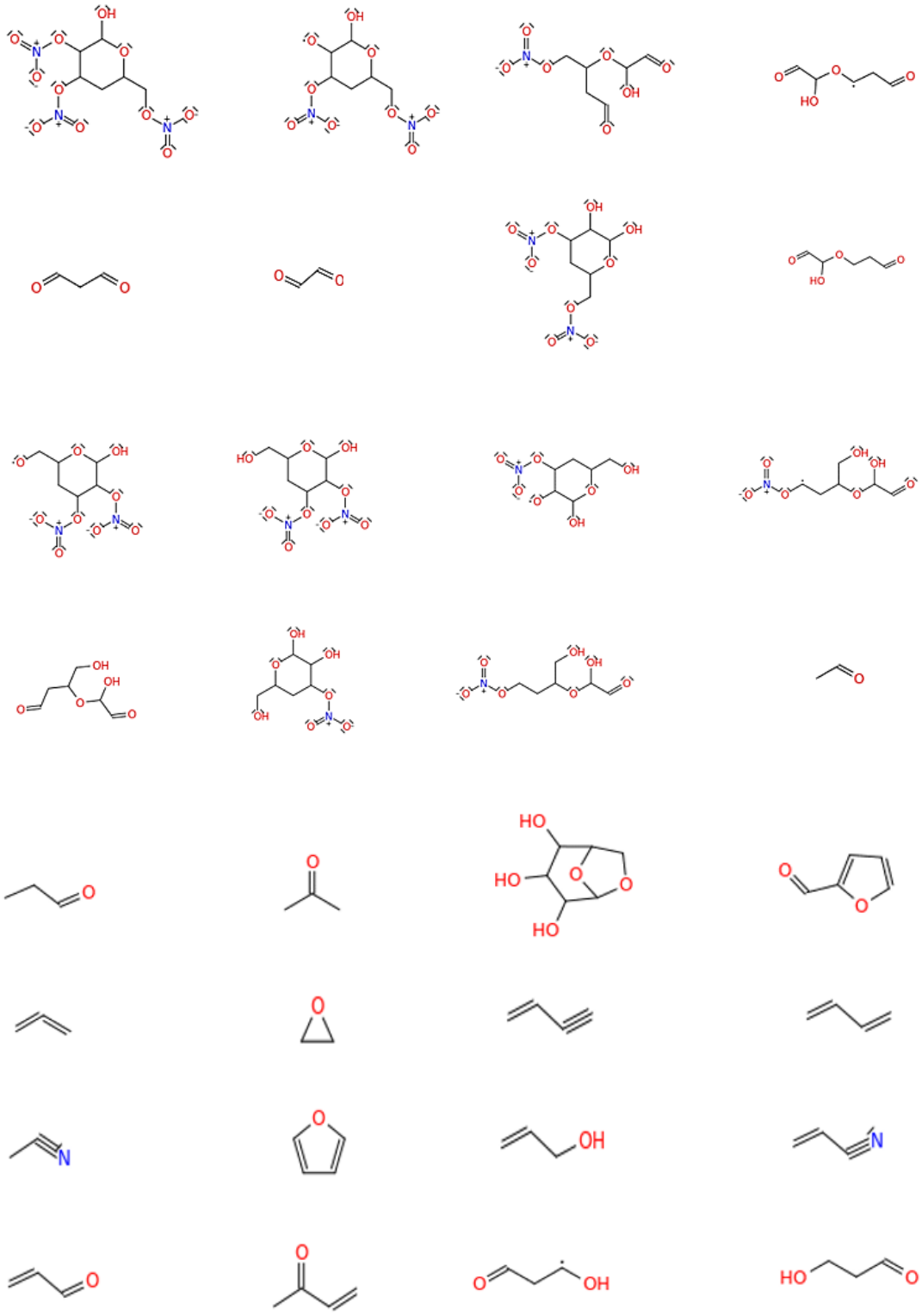
Annexe V.C

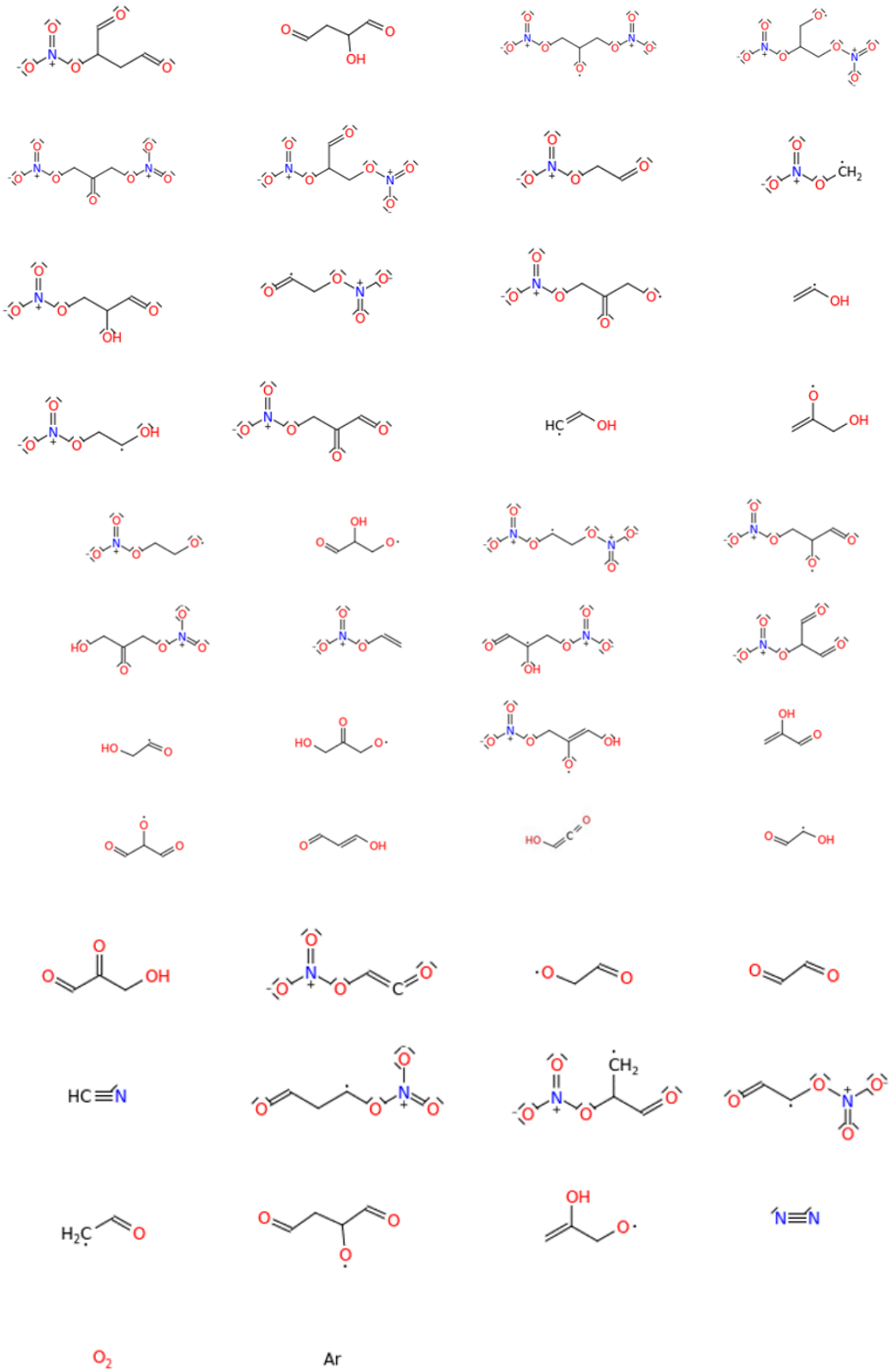
Fichier d'entrée de RMG-Py.

```
# Data sources
database(
    thermoLibraries = ['***'],
    reactionLibraries = ['***'],
    seedMechanisms = ['***'],
)

# List of species

species(
 label='O2',
 reactive=True,
  structure=adjacencyList(
                                """
  multiplicity 3
  1 O u1 p2 c0 {2,S}
 2 O u1 p2 c0 {1,S}
                                """),
)
# Reaction systems

simpleReactor(
    temperature=(***,'unité'),
    pressure=(***,'unité"),
    initialMoleFractions={
        "espèce": ***,
},
    terminationConversion={
        'espèce': ***,
    },
    terminationTime=(**,'unité'),

generatedSpeciesConstraints(
    allowed=['input species','seed mechanisms','reaction libraries'],
    maximumCarbonAtoms=***,
    maximumOxygenAtoms=***,
    maximumNitrogenAtoms=***,
            maximumRadicalElectrons=***,
)
```

Annexe V.D

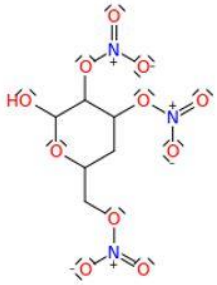
Liste des 78 espèces considérées pour la génération du modèle.

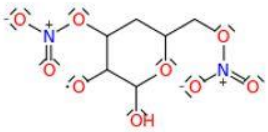


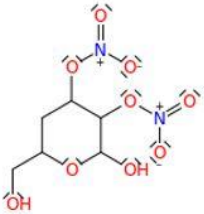


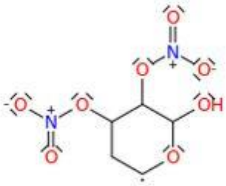
Annexe V.E

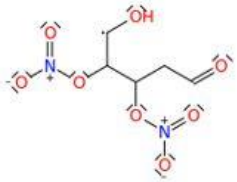
Liste des espèces dont les données thermodynamiques ont été recalculées.

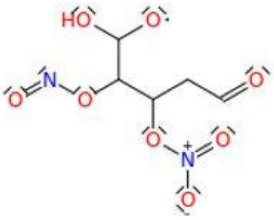


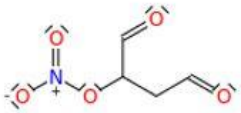


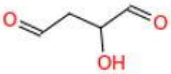


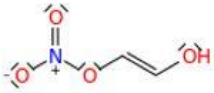


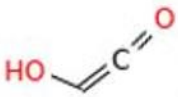


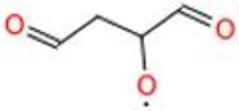












Annexe V.F

Modèle ajusté et réduit de la nitrocellulose.

```
ELEMENTS
H D /2.014/ T /3.016/ C CI /13.003/
O OI /18.0/ N Ne Ar
He Si S Cl
END

SPECIES
N2 Ar He O2
H O OH H2 H2O
CO CO2 HOCO OCHCO NH2
HNO H2NO NO HONO NO2
NH2OH CH2O HCO HNOH HNO2
HCNO CH3NO CH2NO CH3 CH4
CH2 CH2(S) HCN C2H2O CH3OH
CH2OH CH3O HOCHO C2H2O2(7) C2H2O2(65)
C2H3O2(59) CH3CO C2H4O C2H3O C2H3O2(66)
C2H2O4 C3H4O2 C4H5O3 C4H6O3 S(3)
S(8) S(10) S(11) S(32) S(50)
S(176) S(177) S(182) S(923) S(14851)
S(33944) S(35956) NC
END

THERMO ALL
  300.000  1000.000  5000.000
N2                N   2            G     200.0    6000.0  1000.0      1
     2.95258E0     1.3969E-3    -4.92632E-7     7.8601E-11   -4.60755E-15    2
    -9.23949E2     5.87189E0     3.53101E0    -1.23661E-4    -5.02999E-7    3
     2.43531E-9   -1.40881E-12    -1.04698E3     2.96747E0                   4
Ar                Ar  1            G     200.0    6000.0  1000.0      1
        2.5E0         0.0E0         0.0E0         0.0E0         0.0E0    2
    -7.45375E2     4.37967E0         2.5E0         0.0E0         0.0E0    3
        0.0E0         0.0E0    -7.45375E2     4.37967E0                   4
He                He  1            G     200.0    6000.0  1000.0      1
        2.5E0         0.0E0         0.0E0         0.0E0         0.0E0    2
    -7.45375E2     9.28724E-1         2.5E0         0.0E0         0.0E0    3
        0.0E0         0.0E0    -7.45375E2     9.28724E-1                   4
NC                H   9C   6N   3O  11G   298.150  5000.000 1500.00      1
 4.32957200E+01 3.92035383E-02-1.52122648E-05 2.70682119E-09-1.81552933E-13    2
-8.99629394E+04-1.93309894E+02-1.98073522E+00 1.60281397E-01-1.36630768E-04    3
 5.68219980E-08-9.22598200E-12-7.64183253E+04 4.33531114E+01                   4
O2                O   2            G     100.0    5000.0 1074.56      1
   3.15382782E0  1.6780321E-3  -7.6996768E-7 1.51273937E-10-1.08781163E-14    2
  -1.04082034E3  6.16751859E0  3.53732116E0 -1.21570185E-3  5.31615302E-6    3
 -4.89440294E-9 1.45843779E-12  -1.03858843E3  4.68368638E0                   4
S(3)              H   9C   6N   2O   9G   298.150  5000.000 1500.00      1
 3.73234195E+01 3.62207417E-02-1.40205583E-05 2.49070678E-09-1.66869100E-13    2
-7.30437194E+04-1.64288875E+02-2.38428358E+00 1.42592776E-01-1.20877418E-04    3
 5.01981228E-08-8.15401814E-12-6.11859514E+04 4.31961170E+01                   4
C3H4O2            H   4C   3O   2     G   298.150  5000.000 1500.00      1
 1.07624743E+01 1.29722644E-02-4.90155484E-06 8.53299850E-10-5.62222279E-14    2
-3.40361651E+04-2.89563319E+01 1.81923914E+00 3.23666615E-02-1.98417222E-05    3
 5.51371651E-09-5.03015387E-13-3.08520937E+04 1.94861140E+01                   4
```

```
C2H2O2(7)            H   2O   2C   2     G     200.0    6000.0  1000.0      1
     8.72507E0    6.33097E-3   -2.35575E-6    3.89783E-10  -2.37487E-14    2
    -2.91024E4    -2.03904E1     4.68412E0    4.78013E-4    4.26391E-5    3
   -5.79018E-8    2.31669E-11    -2.71985E4     4.51187E0                  4
C2H2O4               H   2C   2O   4     G   100.000  5000.000  990.48      1
 1.10554852E+01 9.96235030E-03-3.72169248E-06 6.91965747E-10-4.99641213E-14    2
-9.13898042E+04-2.61882825E+01 2.27341353E+00 3.17570004E-02-1.60240581E-05    3
-4.96272092E-09 4.89452175E-12-8.89794945E+04 1.94814262E+01                  4
S(8)                 H  10C   6N   2O   9G   298.150  5000.000 1500.00      1
 3.73374347E+01 3.86268081E-02-1.48537716E-05 2.62694655E-09-1.75442391E-13    2
-9.73517254E+04-1.66330555E+02-3.12447184E+00 1.47071487E-01-1.23844712E-04    3
 5.13101477E-08-8.32977307E-12-8.52746079E+04 4.50757985E+01                  4
S(10)                H   9C   6N   2O   9G   298.150  5000.000 1500.00      1
 3.76810936E+01 3.58863720E-02-1.38873461E-05 2.46615681E-09-1.65165084E-13    2
-7.23979396E+04-1.66073398E+02-1.76775260E+00 1.40884690E-01-1.18687059E-04    3
 4.89555383E-08-7.89868386E-12-6.05409427E+04 4.03140894E+01                  4
S(11)                H  10C   6N   2O   9G   298.150  5000.000 1500.00      1
 3.75780836E+01 3.83287241E-02-1.47133643E-05 2.59826257E-09-1.73313628E-13    2
-9.63924135E+04-1.67092241E+02-2.34089776E+00 1.44225649E-01-1.20056597E-04    3
 4.91713918E-08-7.89448762E-12-8.43544287E+04 4.18871572E+01                  4
S(32)                H   5C   4N   1O   5G   298.150  5000.000 1500.00      1
 2.15592434E+01 2.00354189E-02-7.72177854E-06 1.36529216E-09-9.10667644E-14    2
-4.92409781E+04-8.13383928E+01 2.08164154E+00 6.83797121E-02-5.24700932E-05    3
 1.96552193E-08-2.87301918E-12-4.29931500E+04 2.18757572E+01                  4
C4H6O3               H   6C   4O   3     G   298.150  5000.000 1500.00      1
 1.57176362E+01 1.93449865E-02-7.31536938E-06 1.27614037E-09-8.42869682E-14    2
-5.70504346E+04-5.54560858E+01 9.70067656E-01 5.48012270E-02-3.89010008E-05    3
 1.35939281E-08-1.85053981E-12-5.21907206E+04 2.31235105E+01                  4
S(50)                H   3C   2N   1O   4G   298.150  5000.000 1500.00      1
 1.45608884E+01 1.24322289E-02-4.78425727E-06 8.47659706E-10-5.67312906E-14    2
-2.67462592E+04-4.67879620E+01 1.59278998E+00 4.86284290E-02-4.25950617E-05    3
 1.83700636E-08-3.09673226E-12-2.30374726E+04 2.04282515E+01                  4
C2H3O2(59)           H   3C   2O   2     G   298.150  5000.000 1500.00      1
 8.65978620E+00 9.18950124E-03-3.42394628E-06 5.91325525E-10-3.87816609E-14    2
-1.89049380E+04-1.79543495E+01 2.80123950E+00 2.34212550E-02-1.62646627E-05    3
 5.68007174E-09-7.83866222E-13-1.69908822E+04 1.32068271E+01                  4
C2H2O2(65)           H   2C   2O   2     G   298.150  5000.000 1500.00      1
 7.97892794E+00 7.18506645E-03-2.70278444E-06 4.71148499E-10-3.11610785E-14    2
-1.79958633E+04-1.48687065E+01 3.03085537E+00 2.08574203E-02-1.68526320E-05    3
 6.97218905E-09-1.15003774E-12-1.65651596E+04 1.08300940E+01                  4
C2H3O2(66)           H   3C   2O   2     G   298.150  5000.000 1500.00      1
 8.23929586E+00 9.74611699E-03-3.68421523E-06 6.43374428E-10-4.25611989E-14    2
-2.71606978E+04-1.78736102E+01 4.48404500E-01 3.00387131E-02-2.34936971E-05    3
 9.23287116E-09-1.43835775E-12-2.47690800E+04 2.30530395E+01                  4
C2H2O                H   2O   1C   2     G     200.0    6000.0  1000.0      1
     5.75871E0    6.35124E-3   -2.25955E-6    3.62322E-10  -2.15856E-14    2
    -8.08533E3     -4.9649E0     2.13241E0    1.81319E-2   -1.74093E-5    3
    9.35336E-9   -2.01725E-12    -7.14809E3     1.33808E1                  4
HCN                  H   1C   1N   1     G     298.0    3000.0  1000.0      1
     2.92308E0    4.44714E-3   -2.18021E-6    5.19245E-10  -4.87687E-14    2
     1.47107E4     6.27783E0     2.22381E0    8.91349E-3   -1.13836E-5    3
    8.32413E-9   -2.41731E-12     1.47671E4     9.23408E0                  4
```

```
C2H3O                H   3O   1C   2     G     200.0    6000.0  1000.0      1
     5.91637E0     8.8465E-3    -3.14955E-6    5.05413E-10   -3.01305E-14    2
     -1.0478E3     -6.1065E0      2.66874E0      9.6233E-3     1.60617E-5    3
   -2.87682E-8    1.2503E-11      2.19438E2      1.25694E1                 4
C4H5O3               H   5C   4O   3     G   298.150  5000.000 1500.00      1
 1.57009525E+01 1.69711281E-02-6.50689745E-06 1.14627301E-09-7.62538853E-14    2
-3.30494774E+04-5.35066148E+01 1.40959289E+00 5.19314489E-02-3.83172469E-05    3
 1.38842189E-08-1.96591365E-12-2.84076978E+04 2.24168208E+01                 4
H                    H   1            G     100.0    5000.0 4472.11      1
   2.49938416E0  5.36741085E-7 -1.7530496E-10 2.54291754E-14-1.38223204E-18    2
   2.54747827E4 -4.41063605E-1         2.5E0 1.89166151E-12-2.45097299E-15    3
 1.03392374E-18-1.34149975E-22   2.54742178E4 -4.44972895E-1                 4
O                    O   1            G     100.0    5000.0 4472.11      1
   2.49938416E0  5.36741085E-7 -1.7530496E-10 2.54291754E-14-1.38223204E-18    2
    2.9230809E4   4.09495215E0         2.5E0 1.89166151E-12-2.45097299E-15    3
 1.03392374E-18-1.34149975E-22   2.92302441E4   4.09104286E0                 4
OH                   H   1O   1         G     100.0    5000.0 1145.76      1
   3.07193721E0  6.04019898E-4 -1.39806259E-8-2.13440738E-11 2.48061305E-15    2
   3.57938794E3   4.5780149E0   3.5145684E0  2.92733731E-5 -5.32150415E-7    3
  1.01947499E-9-3.85939323E-13   3.41425418E3   2.10434754E0                 4
H2                   H   2            G     100.0    5000.0 1959.08      1
   2.78814837E0  5.87663629E-4  1.58999796E-7 -5.5271771E-11 4.34295447E-15    2
  -5.96133967E2  1.12836167E-1   3.43536428E0  2.12708903E-4 -2.78621753E-7    3
 3.40264586E-10-7.76025608E-14  -1.03135985E3  -3.90841796E0                 4
H2O                  H   2O   1         G     100.0    5000.0 1130.24      1
   2.84325247E0  2.75108219E-3 -7.81029672E-7 1.07243222E-10-5.79388847E-15    2
  -2.99586137E4   5.91040846E0   4.05763555E0 -7.87932628E-4  2.90876436E-6    3
   -1.475176E-9 2.12838062E-13  -3.02815866E4 -3.11363025E-1                 4
CO                   O   1C   1         G     200.0    6000.0  1000.0      1
     3.04849E0    1.35173E-3    -4.85794E-7    7.88536E-11   -4.69807E-15    2
    -1.42661E4      6.0171E0      3.57953E0    -6.10354E-4    1.01681E-6    3
   9.07006E-10   -9.04424E-13    -1.43441E4      3.50841E0                 4
CO2                  O   2C   1         G     200.0    6000.0  1000.0      1
     4.63651E0    2.74146E-3    -9.95898E-7    1.60387E-10   -9.16199E-15    2
    -4.90249E4     -1.9349E0      2.35681E0    8.98413E-3    -7.12206E-6    3
     2.4573E-9   -1.42885E-13     -4.8372E4      9.9009E0                 4
HOCO                 H   1O   2C   1     G     200.0    3000.0   998.4      1
     4.63989E0    5.66363E-3    -2.67855E-6    6.17049E-10   -5.60954E-14    2
    -2.40527E4     1.90175E0      2.82191E0    9.66218E-3     -2.7856E-6    3
   -4.12692E-9    2.61472E-12    -2.35465E4      1.14285E1                 4
CH2O                 H   2O   1C   1     G     200.0    6000.0  1000.0      1
     3.16953E0    6.19321E-3    -2.25056E-6    3.65976E-10   -2.20149E-14    2
    -1.45487E4     6.04208E0      4.79372E0   -9.90833E-3      3.7322E-5    3
   -3.79285E-8    1.31773E-11    -1.43792E4     6.02798E-1                 4
HCO                  H   1O   1C   1     G     200.0    6000.0  1000.0      1
     3.92002E0    2.52279E-3    -6.71004E-7    1.05616E-10   -7.43798E-15    2
     3.65343E3     3.58077E0      4.23755E0   -3.32075E-3      1.4003E-5    3
    -1.3424E-8    4.37416E-12     3.87241E3      3.30835E0                 4
CH3                  H   3C   1         G     200.0    6000.0  1000.0      1
     2.97812E0    5.79785E-3    -1.97558E-6    3.07298E-10   -1.79174E-14    2
     1.65095E4     4.72248E0      3.65718E0     2.1266E-3    5.45839E-6    3
    -6.6181E-9    2.46571E-12     1.64227E4      1.67354E0                 4
```

```
CH4                 H   4C   1        G     100.0    5000.0 1084.12      1
 9.08251328E-1 1.14541095E-2 -4.57175165E-6 8.29194777E-10-5.66317439E-14    2
 -9.71996813E3    1.3993176E1  4.20541774E0 -5.35560239E-3  2.51124233E-5    3
 -2.13764035E-8 5.97528718E-12  -1.01619434E4 -9.21288285E-1                4
CH2                 H   2C   1        G     100.0    5000.0 1104.58      1
  3.14983417E0 2.96674203E-3 -9.76055498E-7 1.54115194E-10-9.50337385E-15    2
  4.60581389E4  4.77807499E0  4.01192394E0 -1.54979337E-4  3.26297997E-6    3
 -2.40421999E-9 5.69497347E-13  4.58676802E4  5.33200273E-1                4
CH2(S)              H   2C   1        G     100.0    5000.0 1442.37      1
  2.62649917E0 3.94759208E-3 -1.49922206E-6 2.54534945E-10-1.62952552E-14    2
  5.06917405E4  6.78364521E0  4.10264247E0 -1.44067137E-3  5.45065448E-6    3
 -3.57998601E-9 7.56181878E-13  5.04005786E4 -4.11761098E-1                4
CH3OH               H   4O   1C   1     G     200.0    6000.0  1000.0      1
    3.52727E0    1.03179E-2   -3.62893E-6   5.77448E-10  -3.42183E-14    2
   -2.60029E4     5.16759E0     5.65851E0   -1.62983E-2    6.91938E-5    3
   -7.58373E-8   2.80428E-11     -2.5612E4   -8.97331E-1                4
CH2OH               H   3O   1C   1     G     200.0    6000.0  1000.0      1
    5.09314E0    5.94761E-3   -2.06497E-6   3.23008E-10  -1.88126E-14    2
    -4.0341E3    -1.84691E0     4.47834E0   -1.3507E-3    2.78485E-5    3
   -3.64869E-8   1.47907E-11    -3.50073E3     3.30913E0                4
CH3O                H   3O   1C   1     G     200.0    6000.0  1000.0      1
    4.75779E0    7.44142E-3   -2.69705E-6   4.38091E-10  -2.63537E-14    2
    3.78112E2     -1.9668E0     3.71181E0   -2.80463E-3    3.76551E-5    3
   -4.73072E-8   1.86588E-11      1.2957E3     6.57241E0                4
HOCHO               H   2O   2C   1     G     200.0    6000.0  1000.0      1
    4.61383E0    6.44964E-3   -2.29083E-6    3.6716E-10  -2.18737E-14    2
   -4.53303E4    8.47884E-1     3.89836E0   -3.55878E-3    3.55205E-5    3
    -4.385E-8   1.71078E-11    -4.67786E4     7.34954E0                4
CH3CO               H   3O   1C   2     G     200.0    6000.0  1000.0      1
    5.31372E0    9.17378E-3   -3.32204E-6   5.39475E-10  -3.24524E-14    2
   -3.64504E3    -1.67576E0     4.03587E0    8.77295E-4      3.071E-5    3
   -3.92476E-8   1.52969E-11    -2.68207E3     7.86177E0                4
C2H4O               H   4O   1C   2     G     200.0    6000.0  1000.0      1
    7.49818E0    1.03957E-2   -3.66891E-6   5.85206E-10  -3.47374E-14    2
   -1.81643E4    -1.38388E1     2.28758E0    1.97013E-2    1.96383E-6    3
   -1.9439E-8   1.02617E-11    -1.65373E4     1.41333E1                4
OCHCO               H   1O   2C   2     G     298.0    2900.0  1000.0      1
    4.94994E0     1.0163E-2    -5.5772E-6     1.4572E-9  -1.47435E-13    2
   -9.09651E3     2.57988E0     3.39406E0    1.43629E-2   -8.84138E-6    3
    1.60961E-9   3.20389E-13    -8.68414E3      1.0592E1                4
NH2                 H   2N   1        G     100.0    5000.0 1522.04      1
  2.68015525E0  3.3684136E-3 -1.12727846E-6 1.76555129E-10-1.06785572E-14    2
  2.15115658E4  7.37040745E0  4.08973528E0 -1.15510919E-3  4.13795028E-6    3
 -2.48322351E-9 4.84272299E-13  2.11773523E4  2.89568689E-1                4
HNO                 H   1O   1N   1     G     298.0    3000.0  1000.0      1
     2.5882E0    4.87709E-3   -2.29243E-6   5.82214E-10  -5.94812E-14    2
    1.20214E4     1.04316E1     4.51988E0   -5.42508E-3     1.7024E-5    3
   -1.48708E-8   4.44763E-12     1.17638E4     1.75619E0                4
H2NO                H   2O   1N   1     G     298.0    3000.0  1000.0      1
    3.36486E0    6.13307E-3   -2.48864E-6   4.83818E-10  -3.63996E-14    2
    6.62655E3     6.75313E0     3.93371E0    2.21176E-3     5.8622E-6    3
   -6.72932E-9   2.17836E-12     6.59507E3     4.42022E0                4
```

```
NO                O   1N   1        G     298.0    3000.0  1000.0     1
    2.79463E0    2.12261E-3   -1.11937E-6   2.79521E-10  -2.68625E-14    2
    1.00019E4     8.88323E0     4.15037E0    -4.0889E-3    9.38072E-6    3
   -7.50909E-9   2.11743E-12     9.77019E3     2.53971E0                 4
HONO              H   1O   2N   1     G     298.0    3000.0  1000.0     1
    4.19967E0    5.94217E-3   -2.95405E-6   7.19846E-10  -6.74909E-14    2
   -1.08123E4     5.0881E0     3.49107E0    6.81117E-3   -1.30943E-6    3
   -2.34197E-9   1.18932E-12    -1.05723E4     8.99804E0                 4
NO2               O   2N   1        G     298.0    3000.0  1000.0     1
    3.65239E0    4.71632E-3   -2.74592E-6   7.45383E-10  -7.63891E-14    2
    2.57216E3     6.52683E0     3.39101E0    2.62448E-3     5.0979E-6    3
   -7.6212E-9    2.7996E-12     2.78131E3      8.5722E0                 4
NH2OH             H   3O   1N   1     G     298.0    3000.0  1000.0     1
    4.54617E0    8.46243E-3   -4.09392E-6   9.98179E-10  -9.66389E-14    2
   -6.90258E3   -6.61755E-1     2.43399E0    8.76264E-3    7.67849E-6    3
   -1.49986E-8   5.93967E-12    -6.07272E3     1.15654E1                 4
HNOH              H   2O   1N   1     G     298.0    3000.0  1000.0     1
    1.99861E0    1.09126E-2     -6.184E-6    1.61915E-9  -1.61359E-13    2
    1.03211E4     1.29267E1     2.95652E0    4.25182E-3    8.05096E-6    3
     -1.07E-8   3.62572E-12      1.0271E4      9.0126E0                 4
HNO2              H   1O   2N   1     G     298.0    3000.0  1000.0     1
    2.71887E0    9.23249E-3   -5.00922E-6    1.30155E-9  -1.30504E-13    2
   -6.61949E3     1.03431E1     2.86816E0    4.08036E-3    9.55139E-6    3
   -1.29605E-8   4.57374E-12     -6.4216E3     1.07615E1                 4
HCNO              H   1O   1C   1N   1G     298.0    3000.0  1000.0     1
    4.55025E0    7.57618E-3   -4.21171E-6    1.11675E-9  -1.14509E-13    2
     1.8627E4    4.52783E-1     3.86648E0    1.08162E-2   -9.82914E-6    3
    5.36663E-9  -1.30321E-12     1.87386E4     3.62536E0                 4
CH3NO             H   3O   1C   1N   1G     298.0    3000.0  1000.0     1
    2.79545E0    1.47873E-2   -7.49889E-6    1.86098E-9  -1.80544E-13    2
    7.21799E3     1.11557E1     3.05468E0    1.02237E-2    4.63674E-6    3
   -9.75622E-9   3.60544E-12     7.34248E3     1.07868E1                 4
CH2NO             H   2O   1C   1N   1G     298.0    3000.0  1000.0     1
    3.46969E0    1.12766E-2   -5.83684E-6    1.47537E-9  -1.45446E-13    2
    1.68394E4     7.33722E0     1.83948E0    1.56746E-2   -9.24972E-6    3
    1.62784E-9   3.47131E-13     1.72715E4     1.57327E1                 4
S(176)            H   3O   2C   1N   1G     298.0    3000.0  1000.0     1
    3.29539E0    1.82397E-2   -9.53896E-6     2.4117E-9  -2.37862E-13    2
   -1.12916E4     9.04149E0     1.36489E0    2.04311E-2   -4.53033E-6    3
   -6.45794E-9   3.36219E-12    -1.06289E4     1.97377E1                 4
S(177)            H   2O   2C   1N   1G     298.0    3000.0  1000.0     1
    5.93787E0    1.23889E-2   -6.93995E-6    1.85019E-9  -1.90338E-13    2
    1.28356E4    -5.05476E0    8.88443E-1    2.89125E-2   -2.62143E-5    3
    1.10257E-8   -1.5657E-12     1.40292E4     2.02243E1                 4
S(182)            H   3O   2C   1N   1G     298.0    3000.0  1000.0     1
    5.57446E0    1.64276E-2   -8.85442E-6    2.35371E-9  -2.48209E-13    2
   -1.06926E4    -3.43872E0    8.70648E-2    3.97148E-2   -4.57917E-5    3
    2.83162E-8  -7.07324E-12    -9.66198E3     2.27004E1                 4
S(923)            H   7C   5N   2O   8G   298.150  5000.000 1500.00     1
 3.24795165E+01 2.96185779E-02-1.15006659E-05 2.04846502E-09-1.37540835E-13    2
-5.29674287E+04-1.39032484E+02-1.38384190E+00 1.21885022E-01-1.05731266E-04    3
 4.48016894E-08-7.40857121E-12-4.30293886E+04 3.73324976E+01                 4
```

```
S(14851)              H   5O   6C   4N   2G     100.0    5000.0  829.29      1
   9.37315543E0  4.80524693E-2  -2.4506129E-5  4.75375565E-9-3.29202321E-13    2
  -1.88467494E4  -4.78297094E0  -9.9069734E-1  1.23459571E-1 -2.06876327E-4    3
   1.88321121E-7 -6.6809947E-11  -1.80018485E4   3.80069327E1                   4
S(33944)              H   7C   5N   2O   8G   298.150  5000.000 1500.00      1
 3.33837630E+01 2.85336147E-02-1.10070826E-05 1.95047990E-09-1.30430859E-13    2
-5.09895140E+04-1.37164358E+02 3.37020610E+00 1.08120620E-01-9.01449412E-05    3
 3.69232408E-08-5.92595423E-12-4.19349179E+04 1.99715848E+01                   4
S(35956)              H   7C   5N   2O   8G   298.150  5000.000 1500.00      1
 3.38345185E+01 2.82554328E-02-1.09376940E-05 1.94298917E-09-1.30167152E-13    2
-6.12211605E+04-1.40206224E+02 3.67686189E+00 1.08466480E-01-9.09393700E-05    3
 3.74062359E-08-6.02519933E-12-5.21503093E+04 1.75934282E+01                   4
END


REACTIONS KCAL/MOLE MOLES

O2+H=O+OH     1.0E14 0.0 1.5286E1
O+H2=H+OH     3.8E12 0.0 7.948E0
   DUP
O+H2=H+OH     8.8E14 0.0 1.9175E1
   DUP
OH+H2=H+H2O     2.2E8 1.51 3.43E0
2OH=O+H2O     2.0E7 1.651 6.31E-1
   DUP
2OH=O+H2O     2.6E11 -0.057 -8.27E-1
   DUP
H2+M=2H+M     4.6E19 -1.4 1.0438E2
   CO/1.9/
   H2/2.5/
   H2O/12.0/
   CO2/3.8/
   Ar/0.0/
Ar+H2=Ar+2H     5.8E18 -1.1 1.0438E2
H+O+M=OH+M     4.7E18 -1.0 0.0E0
   H2O/12.0/
   Ar/0.75/
   H2/2.5/
   CO2/3.8/
   CO/1.9/
2O+M=O2+M     1.9E13 0.0 -1.788E0
   CO/1.9/
   H2/2.5/
   CO2/3.8/
   H2O/12.0/
   Ar/0.0/
H2O+M=H+OH+M     6.1E27 -3.322 1.2079E2
   CO2/3.8/
   H2O/0.0/
   H2/3.0/
   O2/1.5/
   N2/2.0/
   CO/1.9/
2H2O=H+OH+H2O     1.0E26 -2.44 1.2018E2
O+CO(+M)=CO2(+M)     1.8E10 0.0 2.384E0
   H2/2.5/
   CO2/3.8/
   H2O/12.0/
   CO/1.9/
   LOW/1.4E24 -2.79E0 4.191E0/
   TROE/1.0E0 1.0E-30 1.0E30 1.0E30/
OH+CO=H+CO2     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.3E-2 2.1E5 1.9E0 -1.064E0/
   PLOG/1.32E-1 2.5E5 1.88E0 -1.043E0/
   PLOG/1.315E0 8.7E5 1.73E0 -6.85E-1/
   PLOG/1.3158E1 6.8E6 1.48E0 4.8E-2/
   PLOG/1.3158E2 2.3E7 1.35E0 9.74E-1/
OH+CO=HOCO     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.3E-2 1.7E15 -2.68E0 8.59E-1/
   PLOG/1.32E-1 5.9E18 -3.35E0 8.87E-1/
   PLOG/1.316E0 2.6E20 -3.5E0 1.309E0/
   PLOG/1.3158E1 7.1E20 -3.32E0 1.763E0/
   PLOG/1.3158E2 1.1E20 -2.78E0 2.056E0/
O2+CO=O+CO2     4.7E12 0.0 6.05E1
HOCO(+M)=H+CO2(+M)     8.2E11 0.413 3.5335E1
   LOW/6.0E26 -3.148E0 3.7116E1/
   TROE/3.9E-1 1.0E-30 1.0E30/
H+HOCO=H2+CO2     3.1E17 -1.347 5.55E-1
H+HOCO=H2O+CO     6.0E15 -0.525 2.125E0
O+HOCO=OH+CO2     9.0E12 0.0 0.0E0
OH+HOCO=H2O+CO2     4.6E12 0.0 -8.9E-2
   DUP
OH+HOCO=H2O+CO2     9.5E6 2.0 -8.9E-2
   DUP
CH2O(+M)=H+HCO(+M)     8.0E15 0.0 8.7726E1
   LOW/1.3E36 -5.5E0 9.3932E1/
CH2O(+M)=H2+CO(+M)     3.7E13 0.0 7.1969E1
   LOW/4.4E38 -6.1E0 9.3932E1/
H+CH2O=H2+HCO     1.0E0 0.0 0.0E0
   DUP
```

```
PLOG/4.0E-2 7.4E23 -2.732E0 1.6379E1/
   PLOG/1.0E0 1.4E23 -2.355E0 1.7519E1/
   PLOG/1.0E1 7.3E23 -2.665E0 1.7634E1/
H+CH2O=H2+HCO     1.0E0 0.0 0.0E0
   DUP
   PLOG/4.0E-2 2.1E10 1.057E0 3.72E0/
   PLOG/1.0E0 1.6E15 -4.44E-1 5.682E0/
   PLOG/1.0E1 4.2E9 1.294E0 3.591E0/
H+CH2O=H+H2+CO     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/4.0E-2 7.2E8 1.903E0 1.1733E1/
   PLOG/1.0E0 5.1E7 2.182E0 1.1524E1/
                    PLOG/1.0E0 5.1E12 2.182E0 1.1524E1/
   PLOG/1.0E1 1.1E9 1.812E0 1.3163E1/
O+CH2O=OH+HCO     5.6E31 -5.189 1.9968E1
   DUP
O+CH2O=OH+HCO     1.4E15 -0.53 4.011E0
   DUP
O+CH2O=H+OH+CO     2.5E21 -1.903 2.2674E1
H2O/CH2O PLOG/ 1.000     1.900e+09 1.256     -0.302   /
OH+CH2O=H2O+HCO     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/4.0E-2 3.6E9 1.167E0 -2.06E-1/
   PLOG/1.0E0 1.9E9 1.256E0 -3.02E-1/
   PLOG/1.0E1 1.1E9 1.33E0 -3.92E-1/
OH+CH2O=H+H2O+CO     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/4.0E-2 7.0E10 9.11E-1 8.646E0/
   PLOG/1.0E0 7.2E10 8.92E-1 9.31E0/
   PLOG/1.0E1 8.4E10 8.79E-1 9.843E0/
HCO(+M)=H+CO(+M)     4.9E16 -0.93 1.9724E1
   O2/1.5/
   CH4/5.0/
   CO2/3.0/
   He/1.3/
   N2/1.5/
   CO/1.5/
   H2/2.0/
   H2O/15.0/
   LOW/7.4E21 -2.36E0 1.9383E1/
   TROE/1.03E-1 1.39E2 1.09E4 4.55E3/
H+HCO=H2+CO     1.1E14 0.0 0.0E0
O+HCO=OH+CO     3.0E13 0.0 0.0E0
O+HCO=H+CO2     3.0E13 0.0 0.0E0
OH+HCO=H2O+CO     1.1E14 0.0 0.0E0
2HCO=CO+CH2O     2.7E13 0.0 0.0E0
H+CH3(+M)=CH4(+M)     2.3E14 0.032 1.44E-1
   CH4/3.85/
   N2/1.4/
   He/2.0/
   CO2/4.0/
   CO/1.4/
   H2/4.0/
   H2O/10.0/
   Ar/0.61/
   LOW/2.7E35 -5.345E0 3.38E0/
   TROE/3.95E-1 1.64E2 4.25E3 1.25E6/
H+CH4=H2+CH3     4.1E3 3.156 8.755E0
O+CH4=OH+CH3     4.4E5 2.5 6.577E0
OH+CH4=H2O+CH3     1.0E6 2.182 2.506E0
CH4+CH2=2CH3     4.3E12 0.0 1.003E1
   DUP
CH4+CH2=2CH3     4.3E13 0.0 0.0E0
   DUP
CH3+M=H+CH2+M     2.2E15 0.0 8.2659E1
H+CH3=H2+CH2     1.2E6 2.43 1.1941E1
H2+CH2(S)=H+CH3     7.2E13 0.0 0.0E0
O+CH3=H+CH2O     6.9E13 0.0 0.0E0
O+CH3=H+H2+CO     1.5E13 0.0 0.0E0
OH+CH3=H2O+CH2     4.3E4 2.568 3.997E0
OH+CH3=CH3OH     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-3 6.9E30 -6.638E0 2.829E0/
   PLOG/1.3E-2 1.1E32 -6.637E0 3.364E0/
   PLOG/1.32E-1 1.5E32 -6.361E0 3.954E0/
   PLOG/1.316E0 5.6E30 -5.648E0 4.214E0/
   PLOG/1.3158E1 1.4E27 -4.333E0 3.685E0/
   PLOG/1.31579E2 1.3E22 -2.664E0 2.451E0/
OH+CH3=H2O+CH2(S)     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-3 1.1E14 -4.58E-1 -4.96E-1/
   PLOG/1.3E-2 2.2E14 -5.38E-1 -2.2E-1/
   PLOG/1.32E-1 1.2E15 -7.27E-1 6.0E-1/
   PLOG/1.316E0 4.3E15 -8.6E-1 1.888E0/
   PLOG/1.3158E1 4.4E14 -5.39E-1 2.932E0/
   PLOG/1.31579E2 6.1E10 5.96E-1 2.923E0/
OH+CH3=H2+CH2O     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-3 3.9E9 2.54E-1 -1.221E0/
   PLOG/1.3E-2 2.0E10 6.0E-2 -6.24E-1/
   PLOG/1.32E-1 2.8E11 -2.5E-1 4.98E-1/
   PLOG/1.316E0 3.6E12 -5.32E-1 2.042E0/
   PLOG/1.3158E1 2.2E12 -4.32E-1 3.415E0/
   PLOG/1.31579E2 2.4E9 4.53E-1 3.791E0/
OH+CH3=H+CH2OH     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-3 8.4E9 9.63E-1 3.23E0/
   PLOG/1.3E-2 8.4E9 9.63E-1 3.23E0/
   PLOG/1.32E-1 1.0E10 9.42E-1 3.295E0/
   PLOG/1.316E0 5.6E10 7.4E-1 3.971E0/
   PLOG/1.3158E1 5.5E11 4.86E-1 5.443E0/
   PLOG/1.31579E2 2.5E10 9.09E-1 6.402E0/
OH+CH3=H+CH3O     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-3 7.9E8 1.065E0 1.1859E1/
   PLOG/1.3E-2 7.9E8 1.065E0 1.1859E1/
   PLOG/1.32E-1 7.9E8 1.065E0 1.1859E1/
   PLOG/1.316E0 7.9E8 1.065E0 1.1859E1/
   PLOG/1.3158E1 1.0E9 1.034E0 1.197E1/
   PLOG/1.31579E2 3.1E9 9.22E-1 1.2981E1/
O2+CH3=O+CH3O     7.5E12 0.0 2.8297E1
```

```
O2+CH3=OH+CH2O    1.9E11 0.0 9.842E0
CH2O+CH3=HCO+CH4    3.5E5 2.157 6.234E0
CH2O+CH3=H+CO+CH4    1.9E11 0.887 2.4224E1
HCO+CH3=CO+CH4    1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/5.0E-2 2.9E18 -1.84E0 2.134E0/
   PLOG/1.0E-1 8.7E18 -1.97E0 2.684E0/
   PLOG/1.0E0 1.8E20 -2.3E0 4.781E0/
   PLOG/1.0E1 1.1E21 -2.45E0 7.417E0/
HCO+CH3=C2H2O+H2    1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/5.0E-2 6.1E6 1.24E0 -1.733E0/
   PLOG/1.0E-1 1.1E7 1.18E0 -1.303E0/
   PLOG/1.0E0 4.9E8 7.5E-1 8.42E-1/
   PLOG/1.0E1 1.6E11 1.09E-1 4.387E0/
O+CH2=2H+CO    1.2E14 0.0 5.36E-1
   DUP
O+CH2=2H+CO    3.0E13 0.0 0.0E0
   DUP
O+CH2=H2+CO    8.0E13 0.0 5.36E-1
OH+CH2=H+CH2O    2.8E13 0.123 -1.61E-1
   DUP
OH+CH2=H+CH2O    3.0E13 0.0 0.0E0
   DUP
O2+CH2=2H+CO2    2.1E9 0.993 -2.69E-1
O2+CH2=O+CH2O    2.2E9 1.08 1.196E0
CO2+CH2=CO+CH2O    1.0E11 0.0 1.0E0
   DUP
CO2+CH2=CO+CH2O    1.1E13 0.0 0.0E0
   DUP
N2+CH2(S)=N2+CH2    1.3E13 0.0 4.3E-1
Ar+CH2(S)=Ar+CH2    1.5E13 0.0 8.84E-1
H+CH2(S)=H+CH2    2.0E14 0.0 0.0E0
O2+CH2(S)=O2+CH2    3.1E13 0.0 0.0E0
H2O+CH2(S)=H2O+CH2    3.0E13 0.0 0.0E0
CH3OH(+M)=H2O+CH2(S)(+M)    3.1E18 -1.017
9.1712E1
   LOW/5.4E23 -8.345E0 9.9596E1/
   TROE/9.922E-1 9.43E2 4.73E4 4.71E4/
H+CH2OH(+M)=CH3OH(+M)    4.3E15 -0.79 0.0E0
   LOW/3.844E37 -6.21E0 1.333E0/
   TROE/2.5E-1 2.1E2 1.43E3 1.0E30/
H+CH3O(+M)=CH3OH(+M)    2.4E12 0.515 5.0E-2
   H2O/6.0/
   N2/1.0/
   CH4/2.0/
   H2/2.0/
   CO2/2.0/
   CO/1.5/
   LOW/4.66E41 -7.44E0 1.408E1/
   TROE/7.0E-1 1.0E2 9.0E4 1.0E4/
H+CH3OH=H2+CH2OH    6.6E4 2.728 4.449E0
H+CH3OH=H2+CH3O    4.1E4 2.658 9.221E0
O+CH3OH=OH+CH2OH    2.1E13 0.0 5.305E0
O+CH3OH=OH+CH3O    3.7E12 0.0 5.305E0
HOCHO=CO+H2O    3.45E3 0.0 6.053E0
HOCHO=CO2+H2    2.95E3 0.0 4.856E0
CH2O=CO+H2    3.26e24 -8.10  9.6e0
OH+CH3OH=H2O+CH2OH    1.5E8 1.443 1.13E-1
OH+CH3OH=H2O+CH3O    2.7E7 1.443 1.13E-1
CH3+CH3OH=CH4+CH3O    1.3E-2 4.161 6.002E0
CH3+CH3OH=CH4+CH2OH    7.4E-1 3.781 7.183E0
CH2OH(+M)=H+CH2O(+M)    7.4E10 0.811 3.9559E1
   CH4/2.0/
   He/0.67/
   O2/1.0/
   CO2/2.0/
   CO/1.5/
   H2/2.0/
   H2O/6.0/
   Ar/0.85/
   LOW/3.5E21 -1.99E0 2.3983E1/
   TROE/8.44E-1 9.0E2 1.0E0 3.32E3/
H+CH2OH=H2+CH2O    4.0E6 1.86 1.47E-1
O+CH2OH=OH+CH2O    6.6E13 0.0 -6.93E-1
OH+CH2OH=H2O+CH2O    2.4E13 0.0 0.0E0
HCO+CH2OH=CO+CH3OH    1.0E13 0.0 0.0E0
HCO+CH2OH=2CH2O    1.5E13 0.0 0.0E0
CH2O+CH2OH=HCO+CH3OH    5.5E3 2.81 5.862E0
CH2O+CH2OH=H+CO+CH3OH    3.3E13 0.337 2.5789E1
2CH2OH=CH2O+CH3OH    4.8E12 0.0 0.0E0
CH2OH+CH3O=CH2O+CH3OH    2.4E12 0.0 0.0E0
CH3O(+M)=H+CH2O(+M)    1.1E10 1.21 2.4069E1
   Ar/0.85/
   CH4/2.0/
   He/0.67/
   O2/1.0/
   CO2/2.0/
   CO/1.5/
   H2/2.0/
   H2O/6.0/
   LOW/6.0E16 -5.47E-1 1.8012E1/
   TROE/3.41E-1 2.8E1 1.0E3 2.34E3/
H+CH3O=H2+CH2O    7.6E8 1.5 -5.19E-1
O+CH3O=OH+CH2O    3.8E12 0.0 0.0E0
```

```
OH+CH3O=H2O+CH2O     1.8E13 0.0 0.0E0
CO+CH3O=CO2+CH3     9.5E25 -4.93 9.08E0
CH3+CH3O=CH2O+CH4     2.4E13 0.0 0.0E0
CH2O+CH3O=HCO+CH3OH     6.6E11 0.0 2.285E0
2CH3O=CH2O+CH3OH     6.0E13 0.0 0.0E0
H+C2H4O=C2H3O+H2     1.5E3 3.077 7.23E0
O+C2H4O=HCO+CH2OH     3.9E12 0.0 1.494E0
   DUP
O+C2H4O=HCO+CH2OH     6.2E13 0.0 6.855E0
   DUP
O+C2H4O=H+CO+CH2OH     3.7E23 -2.473 2.6782E1
   DUP
O+C2H4O=H+CO+CH2OH     2.3E22 -2.473 2.1421E1
   DUP
O+C2H4O=C2H3O+OH     1.6E7 2.0 4.4E0
OH+C2H4O=C2H3O+H2O     2.4E3 2.82 -6.91E-1
   DUP
OH+C2H4O=C2H3O+H2O     7.9E7 1.18 -3.03E-1
   DUP
O2+C2H4O=>OH+CH2O+HCO     3.5E7 1.8 3.9E1
   DUP
O2+C2H4O=>OH+CH2O+HCO     -2.1E17 -0.673 5.8927E1
   DUP
CH3CO=CO+CH3     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-2 6.9E14 -1.97E0 1.4585E1/
   PLOG/2.5E-2 2.4E15 -2.0E0 1.4805E1/
   PLOG/1.0E-1 2.0E16 -2.09E0 1.5197E1/
   PLOG/1.0E0 6.5E18 -2.52E0 1.6436E1/
                PLOG/1.0E0 6.5E18 +1.50E0 1.6436E1/
   PLOG/1.0E1 8.2E19 -2.55E0 1.7263E1/
   PLOG/1.0E2 1.3E20 -2.32E0 1.8012E1/
C2H2O+H=CH3CO     2.3E8 1.61 2.627E0
H+CH3CO=HCO+CH3     2.1E13 0.0 0.0E0
   DUP
H+CH3CO=HCO+CH3     -1.2E23 -2.473 1.9927E1
   DUP
H+CH3CO=H+CO+CH3     1.2E23 -2.473 1.9927E1
H+CH3CO=C2H2O+H2     1.2E13 0.0 0.0E0
O+CH3CO=CO2+CH3     1.6E14 0.0 0.0E0
O+CH3CO=C2H2O+OH     5.3E13 0.0 0.0E0
OH+CH3CO=C2H2O+H2O     1.2E13 0.0 0.0E0
O2+CH3CO=OH+CO+CH2O     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-1 5.1E22 -3.524E0 3.255E0/
   PLOG/1.0E0 4.9E23 -3.712E0 5.895E0/
   PLOG/1.0E1 4.8E22 -3.303E0 8.598E0/
CH3CO+CH3=C2H2O+CH4     5.3E13 0.0 0.0E0
C2H3O=C2H2O+H     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-2 2.4E25 -4.8E0 4.3424E1/
   PLOG/1.0E-1 2.4E30 -5.86E0 4.6114E1/
   PLOG/1.0E0 1.3E34 -6.57E0 4.9454E1/
   PLOG/1.0E1 3.5E36 -6.92E0 5.2979E1/
   PLOG/1.0E2 1.2E36 -6.48E0 5.5191E1/
C2H3O=CO+CH3     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-2 1.2E30 -6.07E0 4.1332E1/
   PLOG/2.5E-2 1.5E31 -6.27E0 4.2478E1/
   PLOG/1.0E-1 6.4E32 -6.57E0 4.4282E1/
   PLOG/1.0E0 6.5E34 -6.87E0 4.7191E1/
   PLOG/1.0E1 2.2E35 -6.76E0 4.9548E1/
   PLOG/1.0E2 2.2E33 -5.97E0 5.0448E1/
C2H3O+H=HCO+CH3     1.0E0 0.0 0.0E0
   DUP
   PLOG/1.0E-2 5.0E20 -2.063E0 3.994E0/
   PLOG/1.0E-1 6.5E21 -2.371E0 4.936E0/
   PLOG/1.0E0 1.0E33 -5.363E0 1.7064E1/
   PLOG/1.0E1 1.8E40 -7.368E0 2.4518E1/
   PLOG/1.0E2 1.2E32 -4.93E0 2.2682E1/
C2H3O+H=HCO+CH3     1.0E0 0.0 0.0E0
   DUP
   PLOG/1.0E-2 3.0E28 -4.169E0 1.2362E1/
   PLOG/1.0E-1 4.0E29 -4.477E0 1.3304E1/
   PLOG/1.0E0 1.2E27 -3.851E0 9.085E0/
   PLOG/1.0E1 2.7E28 -4.075E0 1.3264E1/
   PLOG/1.0E2 1.97E24 -2.822E0 1.4305E1/
C2H3O+H=H+CO+CH3     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-2 1.1E27 -3.408E0 2.3047E1/
   PLOG/1.0E-1 1.5E28 -3.716E0 2.3989E1/
   PLOG/1.0E0 1.1E32 -4.773E0 2.762E1/
   PLOG/1.0E1 1.7E35 -5.573E0 3.2381E1/
   PLOG/1.0E2 4.5E30 -4.166E0 3.3356E1/
C2H3O+H=H+CH3CO     1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-3 3.6E13 5.1E-2 4.301E0/
   PLOG/1.0E-2 4.6E13 2.1E-2 4.392E0/
   PLOG/1.0E-1 3.4E14 -2.17E-1 5.113E0/
   PLOG/1.0E0 9.2E17 -1.158E0 8.193E0/
   PLOG/1.0E1 1.6E22 -2.273E0 1.3261E1/
   PLOG/1.0E2 8.1E19 -1.51E0 1.5534E1/
C2H3O+O=CH2O+HCO     5.0E13 0.0 0.0E0
C2H3O+O=H+CO+CH2O     3.0E23 -2.473 1.9927E1
C2H3O+OH=C2H2O+H2O     2.0E13 0.0 0.0E0
C2H3O+OH=HCO+CH2OH     1.0E13 0.0 0.0E0
C2H3O+OH=H+CO+CH2OH     6.0E22 -2.473 1.9927E1
O2+C2H3O=OH+CO+CH2O     7.0E10 0.0 0.0E0
CO+CH2(+M)=C2H2O(+M)     8.1E11 0.5 4.51E0
   H2O/6.0/
   Ar/0.7/
```

```
 N2/1.0/
   LOW/2.69E33 -5.11E0 7.095E0/
   TROE/5.907E-1 2.75E2 1.23E3 5.18E3/
C2H2O+H=CO+CH3    7.8E8 1.45 2.78E0
C2H2O+O=CO2+CH2    1.8E12 0.0 1.35E0
C2H2O+OH=CO+CH2OH    1.0E12 0.0 -1.013E0
C2H2O+OH=CO2+CH3    6.7E11 0.0 -1.013E0
C2H2O2(7)=CO+CH2O    1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-2 4.2E53 -1.25E1 7.0845E1/
   PLOG/4.9E-2 5.1E54 -1.26E1 7.3012E1/
   PLOG/9.9E-2 1.0E55 -1.26E1 7.3877E1/
   PLOG/4.93E-1 4.5E55 -1.26E1 7.5869E1/
   PLOG/9.87E-1 8.0E55 -1.26E1 7.6713E1/
   PLOG/4.935E0 1.1E56 -1.22E1 7.7643E1/
   PLOG/9.869E0 5.5E56 -1.26E1 7.9964E1/
C2H2O2(7)=H2+2CO    1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-2 6.0E51 -1.21E1 7.1854E1/
   PLOG/4.9E-2 1.4E54 -1.25E1 7.4751E1/
   PLOG/9.9E-2 1.8E55 -1.27E1 7.6137E1/
   PLOG/4.93E-1 1.3E57 -1.3E1 7.8972E1/
   PLOG/9.87E-1 6.1E57 -1.31E1 8.0147E1/
   PLOG/4.935E0 5.8E57 -1.29E1 8.1871E1/
   PLOG/9.869E0 3.4E59 -1.33E1 8.4294E1/
C2H2O2(7)=2HCO    1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-2 1.0E42 -9.7E0 7.3534E1/
   PLOG/4.9E-2 6.0E48 -1.11E1 7.7462E1/
   PLOG/9.9E-2 1.7E51 -1.16E1 7.9111E1/
   PLOG/4.93E-1 5.3E55 -1.25E1 8.2774E1/
   PLOG/9.87E-1 1.9E57 -1.28E1 8.4321E1/
   PLOG/4.935E0 2.2E59 -1.31E1 8.7258E1/
   PLOG/9.869E0 3.0E60 -1.33E1 8.8993E1/
C2H2O2(7)+H=CH2O+HCO    5.4E13 0.0 4.3E0
C2H2O2(7)+H=H+CO+CH2O    3.2E23 -2.473 2.4227E1
C2H2O2(7)+O=OH+OCHCO    4.2E11 0.57 2.76E0
C2H2O2(7)+OH=H2O+OCHCO    4.0E6 2.0 -1.63E0
C2H2O2(7)+O2=C2H2O4    2.2e7 0.0   4.53e0
HOCO+HOCO=C2H2O4    6.05e6 0.0 0.0e0
OCHCO=CO+HCO    1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-2 3.8E12 0.0E0 8.61E0/
   PLOG/1.0E-2 -8.0E21 -2.359E0 2.742E1/
   PLOG/1.0E-1 3.8E13 0.0E0 8.665E0/
   PLOG/1.0E0 4.1E14 0.0E0 8.765E0/
   PLOG/1.0E2 1.1E14 1.33E-1 1.014E1/
OCHCO=H+2CO    1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-2 8.0E21 -2.359E0 2.742E1/
   PLOG/1.0E-1 2.3E23 -2.473E0 2.8592E1/
   PLOG/1.0E0 2.5E24 -2.473E0 2.8692E1/
   PLOG/1.0E2 1.4E24 -2.419E0 3.0991E1/
O2+OCHCO=OH+CO+CO2    1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-2 1.6E14 0.0E0 1.54E0/
   PLOG/1.0E-1 1.1E14 0.0E0 1.3E0/
   PLOG/1.0E0 3.3E14 0.0E0 2.075E0/
HOCHO(+M)=H2O+CO(+M)    7.5E14 0.0 6.871E1
   LOW/4.1E15 0.0E0 5.298E1/
HOCHO(+M)=H2+CO2(+M)    4.5E13 0.0 6.824E1
   LOW/1.7E15 0.0E0 5.111E1/
H+HOCHO=H2+HOCO    2.3E2 3.272 4.858E0
O+HOCHO=OH+HOCO    5.1E1 3.422 4.216E0
OH+HOCHO=H2O+HOCO    7.8E-6 5.57 -2.365E0
O+NH2=H+HNO    6.6E14 -0.5 0.0E0
O2+NH2=O+H2NO    2.6E11 0.487 2.905E1
O2+NH2=OH+HNO    2.9E-2 3.764 1.8185E1
NH2+NO=N2+H2O    2.6E19 -2.369 8.7E-1
NH2+NO2=H2NO+NO    8.6E11 0.11 -1.186E0
NH2OH(+M)=OH+NH2(+M)    1.4E20 -1.31 6.408E1
   LOW/5.4E37 -5.96E0 6.6783E1/
   TROE/3.1E-1 1.0E-30 1.0E30 1.0E30/
H+NH2OH=H2+HNOH    4.8E8 1.5 6.249E0
H+NH2OH=H2+H2NO    2.4E8 1.5 5.067E0
O+NH2OH=OH+HNOH    3.3E8 1.5 3.865E0
O+NH2OH=OH+H2NO    1.7E8 1.5 3.01E0
OH+NH2OH=H2O+HNOH    1.5E4 2.61 -3.537E0
OH+NH2OH=H2O+H2NO    1.5E5 2.28 -1.296E0
H2NO+M=H+HNO+M    2.8E24 -2.83 6.4915E1
   H2O/10.0/
H2NO+M=HNOH+M    1.1E29 -4.0 4.4E1
   H2O/10.0/
H+H2NO=H2+HNO    3.0E7 2.0 2.0E0
H+H2NO=OH+NH2    5.0E13 0.0 0.0E0
O+H2NO=OH+HNO    3.0E7 2.0 2.0E0
OH+H2NO=H2O+HNO    1.0E14 0.0 0.0E0
H2NO+NO=2HNO    2.0E4 2.0 1.3E1
H2NO+NO2=HNO+HONO    4.4E4 2.64 4.04E0
HNOH+M=H+HNO+M    2.0E24 -2.84 5.8934E1
   H2O/10.0/
H+HNOH=OH+NH2    4.0E13 0.0 0.0E0
H+HNOH=H2+HNO    4.8E8 1.5 3.78E-1
O+HNOH=OH+HNO    7.0E13 0.0 0.0E0
   DUP
O+HNOH=OH+HNO    3.3E8 1.5 -3.58E-1
   DUP
OH+HNOH=H2O+HNO    2.4E6 2.0 -1.192E0
NO2+HNOH=HNO+HONO    6.0E11 0.0 2.0E0
H+NO(+M)=HNO(+M)    1.5E15 -0.41 0.0E0
   N2/1.6/
```

```
 LOW/2.4E14 2.06E-1 -1.55E0/
   TROE/8.2E-1 1.0E-30 1.0E30 1.0E30/
H+HNO=H2+NO    6.6E10 0.94 4.95E-1
O+HNO=OH+NO    2.3E13 0.0 0.0E0
OH+HNO=H2O+NO    1.2E9 1.189 3.34E-1
HNO+NO2=NO+HONO    4.4E4 2.64 4.04E0
O+NO(+M)=NO2(+M)    1.3E15 -0.75 0.0E0
   LOW/4.72E24 -2.87E0 1.55E0/
   TROE/7.5E-1 1.0E3 1.0E5 1.0E30/
H+NO2=OH+NO    1.3E14 0.0 3.62E-1
O+NO2=O2+NO    1.1E14 -0.52 0.0E0
2NO2=O2+2NO    4.5E12 0.2 2.7599E1
OH+NO(+M)=HONO(+M)    1.1E14 -0.3 0.0E0
   LOW/3.392E23 -2.5E0 0.0E0/
   TROE/7.5E-1 1.0E-30 1.0E30 1.0E30/
H2+NO2=H+HONO    1.8E1 3.51 2.63E1
   DUP
H2+NO2=H+HONO    2.4E1 3.62 3.58E1
   DUP
H+HONO=OH+HNO    5.6E10 0.86 5.0E0
H+HONO=H2O+NO    8.1E6 1.89 3.85E0
O+HONO=OH+NO2    1.2E13 0.0 5.96E0
OH+HONO=H2O+NO2    1.7E12 0.0 -5.2E-1
2HONO=H2O+NO+NO2    1E-2 3.64 1.214E0
HNO2(+M)=HONO(+M)    2.5E14 0.0 3.23E1
   LOW/3.1E18 0.0E0 3.15E1/
   TROE/1.149E0 1.0E-30 3.12E3 1.0E30/
H2+NO2=H+HNO2    2.4E2 3.15 3.11E1
O+HNO2=OH+NO2    1.7E8 1.5 2.0E0
OH+HNO2=H2O+NO2    4.0E13 0.0 0.0E0
HCN+OH=CO+NH2    7.8E-4 4.0 4.0E0
HCNO=HCN+O    1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/1.0E-1 2.0E30 -6.03E0 6.0733E1/
   PLOG/1.0E0 4.2E31 -6.12E0 6.121E1/
   PLOG/1.0E1 5.9E31 -5.85E0 6.1935E1/
H+HCNO=HCN+OH    7.2E10 0.841 8.612E0
HCNO+O=HCO+NO    6.3E13 0.0 0.0E0
HCNO+OH=CO+H2NO    1.0E13 0.0 -1.49E0
HCNO+OH=HNO+HCO    6.0E12 0.0 -1.49E0
CO+NO2=CO2+NO    9.0E13 0.0 3.38E1
HOCO+NO=CO+HONO    1.5E12 0.0 0.0E0
CH2O+NO2=HCO+HONO    1.4E-7 5.64 9.22E0
CH2O+NO2=HCO+HNO2    1.1E-1 4.22 1.985E1
HCO+NO=CO+HNO    6.9E16 0.0 0.0E0
HNO+HCO=CH2O+NO    5.8E-1 3.84 1.15E-1
HCO+NO2=H+CO2+NO    2.3E13 0.0 0.0E0
HCO+NO2=CO+HONO    5.0E13 0.0 0.0E0
HCO+NO2=OH+CO+NO    5.0E12 0.0 0.0E0
CH4+NO2=CH3+HONO    1.1E-1 4.28 2.63E1
   DUP
CH4+NO2=CH3+HONO    7.4E1 3.42 3.31E1
   DUP
CH4+NO2=CH3+HNO2    4.0E-1 4.18 3.12E1
CH3+H2NO=NH2+CH3O    2.0E13 0.0 0.0E0
CH3+H2NO=HNO+CH4    1.6E6 1.87 2.961E0
HNO+CH3=CH4+NO    1.5E11 0.76 3.48E-1
HNO+CH3=H+CH3NO    8.1E3 2.4 6.16E0
CH3+NO=HCN+H2O    1.5E-1 3.52 3.95E0
CH3+NO2=CH3O+NO    1.1E13 0.0 0.0E0
CH2+NO=H+HCNO    3.1E12 0.0 -3.78E-1
CH2+NO=HCN+OH    3.9E11 0.0 -3.78E-1
   DUP
CH2+NO=HCN+OH    2.0E13 0.0 0.0E0
   DUP
CH2+NO2=CH2O+NO    5.9E13 0.0 0.0E0
CH2(S)+NO=CH2+NO    1.0E14 0.0 0.0E0
CH3OH+NO2=CH2OH+HONO    1.5E2 3.32 2.0035E1
CH3OH+NO2=CH2OH+HNO2    2.4E3 2.9 2.747E1
HNO+CH3O=CH3OH+NO    3.2E13 0.0 0.0E0
CH3O+NO=HNO+CH2O    7.5E12 0.0 2.017E0
   DUP
CH3O+NO=HNO+CH2O    2.5E18 -2.56 0.0E0
   DUP
CH3O+NO2=CH2O+HONO    6.0E12 0.0 2.285E0
HNO+CH2OH=CH3OH+NO    3.0E13 0.0 0.0E0
CH2OH+NO2=CH2O+HONO    5.0E12 0.0 0.0E0
C2H3O+NO=HCN+HOCHO    2.0E23 -3.00 1.025E0
C2H3O+NO2=C2H2O+HONO    1.0E17 -0.68 1.43E0
CH3CO+NO2=>CO2+CH3+NO    1.5E13 0.0 0.0E0
CH3+NO(+M)=CH3NO(+M)    9.0E12 0.0 1.92E-1
   LOW/2.5E16 0.0E0 -2.841E0/
   TROE/5.0E0 1.0E-30 1.2E2 1.0E30/
H+CH3NO=CH2NO+H2    4.4E8 1.5 3.78E-1
CH3NO+O=CH2NO+OH    3.3E8 1.5 3.616E0
CH3NO+OH=CH2NO+H2O    3.6E6 2.0 -1.192E0
CH3NO+CH3=CH2NO+CH4    7.9E5 1.87 5.415E0
CH3NO+O=CH3+NO2    1.7E6 2.08 0.0E0
CH3NO+OH=CH3+HONO    2.5E12 0.0 9.94E-1
H+CH2NO=CH3+NO    4.0E13 0.0 0.0E0
H+CH2NO=HCNO+H2    4.8E8 1.5 -8.94E-1
CH2NO+O=CH2O+NO    7.0E13 0.0 0.0E0
CH2NO+O=HCNO+OH    3.3E8 1.5 -8.94E-1
CH2NO+OH=CH2OH+NO    4.0E13 0.0 0.0E0
CH2NO+OH=HCNO+H2O    2.4E6 2.0 -1.192E0
O2+CH2NO=CH2O+NO2    1.1E23 -3.29 3.895E0
```

```
CH2NO+CH3=HCNO+CH4    1.6E6 1.87 -1.113E0
S(176)(+M)=CH3+NO2(+M)                1.800e+16 0.000
58.500

   LOW/ 1.259e+17 0.000     42.000   /
   TROE/ 1.830e-01 1e-30     1e+30    /
H+S(176)=CH3+HNO2    3.3E12 0.0 3.73E0
H+S(176)=CH3NO+OH    1.4E12 0.0 3.73E0
H+S(176)=S(177)+H2    4.9E13 0.0 9.22E0
S(176)+O=S(177)+OH    1.5E13 0.0 5.35E0
S(176)+OH=S(177)+H2O    5.0E5 2.0 1.0E0
S(176)+CH3=S(177)+CH4    5.5E-1 4.0 8.3E0
S(176)+CH3O=S(177)+CH3OH    3.0E11 0.0 7.0E0
S(176)+NO2=S(177)+HONO    3.0E11 0.0 3.2E1
S(177)=CH2O+NO    1.0E0 0.0 0.0E0
   PLOG/5.0E-2 5.0E11 0.0E0 3.6E1/
   PLOG/1.0E0 1.0E13 0.0E0 3.6E1/
H+S(177)=CH3+NO2    5.0E13 0.0 0.0E0
S(177)+O=CH2O+NO2    5.0E13 0.0 0.0E0
S(177)+OH=CH2OH+NO2    1.0E13 0.0 0.0E0
S(177)+OH=CH2O+HONO    1.0E13 0.0 0.0E0
CH3O+NO(+M)=S(182)(+M)    6.0E14 -0.6 0.0E0
   LOW/8.14E25 -2.8E0 0.0E0/
   TROE/1.0E0 1.0E-30 9.0E2 1.0E30/
H+S(182)=CH3OH+NO    1.2E11 0.0 1.9E0
H+S(182)=H2+CH2O+NO    1.4E11 0.0 1.9E0
S(182)+O=CH3O+NO2    1.4E13 0.0 5.21E0
S(182)+OH=CH3OH+NO2    6.0E13 0.0 3.505E0
CH2(S)+CH3OH=CH3+CH2OH    3.54E-4 4.19 3.6E0
CH2(S)+CH3OH=CH3+CH3O    1.36E-4 4.26 5.626E0
H+CO+CH3OH=CH2O+CH3O    2.049E6 2.065 2.7599E1
2HCO=>H2+2CO    3.0E12 0.0 0.0E0
OH+HOCHO=>H+H2O+CO2    2.62E6 2.06 9.16E-1
OH+HOCHO=>OH+H2O+CO    1.85E7 1.51 -9.62E-1
H+HOCHO=>H+H2+CO2    6.24E6 2.1 4.868E0
H+HOCHO=>OH+H2+CO    6.03E13 -0.35 2.988E0
CH3+HOCHO=>OH+CO+CH4    3.9E-7 5.8 2.2E0
O+HOCHO=>2OH+CO    1.77E18 -1.9 2.975E0
CH3OH+CH3O=CH3OH+CH2OH    3.0E11 0.0 4.074E0
O+CH2(S)=H2+CO    1.5E13 0.0 0.0E0
O+CH2(S)=H+HCO    1.5E13 0.0 0.0E0
OH+CH2(S)=H+CH2O    3.0E13 0.0 0.0E0
CO+CH2(S)=CO+CH2    9.0E12 0.0 0.0E0
CO2+CH2(S)=CO2+CH2    7.0E12 0.0 0.0E0
CO2+CH2(S)=CO+CH2O    1.4E13 0.0 0.0E0
O+CH2=H+HCO    8.0E13 0.0 0.0E0
2H+H2=2H2    9.0E16 -0.6 0.0E0
2H+H2O=H2+H2O    6.0E19 -1.25 0.0E0
2H+CO2=H2+CO2    5.5E20 -2.0 0.0E0
H+CH2OH=H2O+CH2(S)    3.28E13 -0.09 6.1E-1
H+CH3O=H+CH2OH    4.15E7 1.63 1.924E0
H+CH3O=H2O+CH2(S)    2.62E14 -0.23 1.07E0
CH4+CH2(S)=2CH3    1.6E13 0.0 -5.7E-1
H2O+HCO=H+H2O+CO    1.5E18 -1.0 1.7E1
CH2(S)+NO=H+HCNO    3.8E13 -0.36 5.8E-1
H+HCNO=CO+NH2    1.7E14 -0.75 2.89E0
H2O+CH2(S)=>H2+CH2O    6.82E10 0.25 -9.35E-1
S(176)=CH3O+NO    1.2E15 0.0 5.92E1
H+S(176)=CH3+HONO    3.3E12 0.0 3.73E0
S(176)+OH=CH3OH+NO2    2.0E10 0.0 -1.0E0
N2+2H=N2+H2    5.4E18 -1.3 0.0E0
O+CH2(S)=2H+CO    3.0E13 0.0 0.0E0
HCNO+OH=CH2O+NO    1.0E12 0.0 0.0E0
HCNO+OH=H2+CO+NO    6.5E12 0.0 0.0E0
CH2OH+NO=HNO+CH2O    1.3E12 0.0 0.0E0
CH2(S)+M=CH2+M    1.0E13 0.0 0.0E0
   O2/0.0/
   N2/0.0/
   H/0.0/
   H2O/0.0/
   Ar/0.0/
O2+CH2(S)=>H+OH+CO    2.8E13 0.0 0.0E0
O2+CH2(S)=H2O+CO    1.2E13 0.0 0.0E0
O2+CH2=OH+HCO    1.06E13 0.0 1.5E0
O2+CH2=>H+OH+CO    5.0E12 0.0 1.5E0
O2+CH2=H2O+CO    1.8E11 0.0 0.0E0
O2+CH2=H2+CO2    3.4E11 0.0 0.0E0
C2H2O2(7)+OH=>H2O+CO+HCO    6.13299E4 2.65 -
4.586E0
CH2(S)+NO=HCN+OH    2.9E14 -0.69 7.6E-1
C2H4O+CH3=C2H3O+CH4    2.03E-8 5.9 1.052E0
C2H3O+O=>H+CO2+CH2    1.5E14 0.0 0.0E0
O2+C2H3O=>OH+2HCO    2.35E10 0.0 0.0E0
C2H3O+H=C2H2O+H2    1.1E13 0.0 0.0E0
C2H3O+O=C2H2O+OH    5.0E13 0.0 0.0E0
H2+CH2(S)=CH4    7.18819E10 0.444 -1.216E0
CH2OH=CH3O    2.56E4 2.36 3.31E1
OH+CH2=CH2OH    3.052235E9 1.443 -2.871E0
O+CH3=CH3O    2.118501E9 1.144 -2.307E0
OH+HCO=HOCHO    1.364688E13 0.0 -4.34E-1
H+HOCO=HOCHO    1.531072E13 -0.133 0.0E0
C2H3O=CH3CO    1.074374E6 2.019 3.7346E1
```

C2H3O+H=C2H4O 7.0E11 0.493 -2.94E-1
O+NH2=H2NO 2.118501E9 1.144 -2.307E0
H+NO2=HONO 1.4E12 0.493 -2.94E-1
H+HNOH=NH2OH 2.606938E6 0.305 -1.59E0
H+H2NO=NH2OH 1.898717E12 0.246 -3.12E-1
H+NO2=HNO2 3.199326E15 -0.499 1.65E-1
H+CH2NO=CH3NO 1.134447E13 0.277 -8.2E-2
HNO+CH2(S)=CH3NO 7.18819E10 0.444 -1.216E0
CH2+NO=CH2NO 3.027942E11 0.707 -1.294E0
H+HCNO=CH2NO 7.24E29 -6.87 7.46E0
H+S(177)=S(176) 1.134447E13 0.277 -8.2E-2
CH2(S)+HNO2=S(176) 7.18819E10 0.444 -1.216E0
S(176)=S(182) 2.76E14 0.0 6.7E1
CH2+NO2=S(177) 6.055884E11 0.707 -1.294E0
CH2NO+O=S(177) 2.118501E9 1.144 -2.307E0
CH3+NO2=S(182) 2.42E15 0.0 0.0E0
CH2(S)+HONO=S(182) 7.18819E10 0.444 -1.216E0
S(10)+NO2=NC 7.0E12 0.24 0.0E0
S(3)+NO2=NC 7.0E12 0.24 0.0E0
S(923)+CH2O=S(10) 1.61064E2 2.885 2.795E0
S(923)+CH2OH=S(11) 1.15E14 -0.35 -6.5E-2
S(33944)=S(923) 4.87E5 1.17 6.3E0
S(35956)=S(33944) 1.123862E12 -0.441 2.6423E1
S(32)+NO=S(14851) 4.0E9 1.39 3.9025E1
HOCHO+S(14851)=S(35956) 1.0E11 0.0 1.19E1
C2H3O+HCO=C3H4O2 1.81E13 0.0 0.0E0
H+OCHCO=C2H2O2(7) 1.531072E13 -0.133 0.0E0
C2H2O2(65)=C2H2O2(7) 6.050455E2 2.96 3.4385E1
S(3)+H=S(8) 1.898717E12 0.246 -3.12E-1
S(10)+H=S(11) 1.898717E12 0.246 -3.12E-1
C4H5O3+NO2=S(32) 7.0E13 0.24 0.0E0
C2H3O+C2H3O2(66)=C4H6O3 4.79E14 -0.75 0.0E0
C4H5O3+H=C4H6O3 1.898717E12 0.246 -3.12E-1
C2H3O2(66)+NO2=S(50) 2.44E11 0.2 0.0E0
C2H2O2(65)+H=C2H3O2(59) 1.496544E8 1.61 3.168E0
C2H2O+OH=C2H3O2(59) 1.738749E6 1.908 4.246E0
C2H3O2(59)=C2H3O2(66) 1.413506E-3 4.515 3.1925E1
H+OCHCO=C2H2O2(65) 7.0E11 0.493 -2.94E-1
C2H2O2(65)+H=C2H3O2(66) 8.41E9 1.23 7.69E0
DUP
C2H2O2(65)+H=C2H3O2(66) 7.082313E8 1.589 3.497E0
DUP
C2H2O2(7)+H=C2H3O2(66) 1.263503E6 2.48 5.2E0
HCO+CH2=C2H3O 3.027942E11 0.707 -1.294E0
C2H2O2(7)+C2H3O=C4H5O3 6.385801E4 2.508 1.0921E1
C2H2O2(7)+H=H2+OCHCO 8.0E13 0.0 4.21E0
S(3)+H2=S(8)+H 1.264E-1 4.0 4.91E0
S(10)+H2=S(11)+H 1.264E-1 4.0 4.91E0
C4H5O3+H2=C4H6O3+H 1.264E-1 4.0 4.91E0
C2H3O2(59)+H=C2H2O2(65)+H2 3.62E12 0.0 0.0E0
C2H2O2(65)+H=H2+OCHCO 2.4E8 1.5 6.62E0
C2H3O2(66)+H=C2H2O2(65)+H2 3.620081E12 0.0 6.0E0
DUP
C2H3O2(66)+H=C2H2O2(65)+H2 1.157174E11 0.55 2.3E-2
DUP
C2H3O2(66)+H=C2H2O2(7)+H2 2.0E13 0.0 0.0E0
OH+CH2=O+CH3 4.806246E10 0.75 -4.45E-1
S(8)+O=S(3)+OH 1.0E13 0.0 4.69E0
S(11)+O=S(10)+OH 1.0E13 0.0 4.69E0
C4H6O3+O=C4H5O3+OH 1.0E13 0.0 7.375E0
C2H3O2(59)+O=C2H2O2(65)+OH 3.62E12 0.0 0.0E0
C2H2O2(65)+O=OH+OCHCO 1.7E8 1.5 4.13E0
C2H3O2(66)+O=C2H2O2(65)+OH 2.837491E9 1.25 -4.73E-1
DUP
C2H3O2(66)+O=C2H2O2(65)+OH 2.837491E9 1.25 -4.73E-1
DUP
C2H3O2(66)+O=C2H2O2(7)+OH 9.04E13 0.0 0.0E0
S(8)+OH=S(3)+H2O 1.73E1 3.4 -1.14E0
S(11)+OH=S(10)+H2O 1.73E1 3.4 -1.14E0

C4H6O3+OH=C4H5O3+H2O 1.73E1 3.4 -1.14E0
C2H3O2(59)+OH=C2H2O2(65)+H2O 4.82E13 0.0 0.0E0
C2H2O2(65)+OH=H2O+OCHCO 1.2E6 2.0 -2.5E-1
C2H3O2(66)+OH=C2H2O2(65)+H2O 6.03E12 0.0 6.0E0
DUP
C2H3O2(66)+OH=C2H2O2(65)+H2O 7.868228E10 0.667 6.03E-1
DUP
C2H3O2(66)+OH=C2H2O2(7)+H2O 2.41E13 0.0 0.0E0
CO+CH2OH=C2H3O2(59) 1.51E11 0.0 4.81E0
HOCO+HCO=CO2+CH2O 1.81E14 0.0 0.0E0
HOCO+CH2=CO2+CH3 1.21E12 0.0 0.0E0
HOCO+CH3=CO2+CH4 1.165504E10 0.935 1.05E0
HOCO+CH2OH=CO2+CH3OH 4.82E12 0.0 0.0E0
HOCO+CH3O=CO2+CH3OH 2.41E13 0.0 0.0E0
2HOCO=CO2+HOCHO 1.81E14 0.0 0.0E0
C2H3O+HOCO=C2H4O+CO2 1.350583E8 1.569 -9.33E-1
HOCO+NO=HNO+CO2 5.4E4 2.69 -1.61E0
HOCO+NO2=CO2+HONO 2.701166E8 1.569 -9.33E-1
HOCO+HNOH=CO2+NH2OH 2.9E4 2.69 -1.6E0
HOCO+H2NO=CO2+NH2OH 2.9E4 2.69 -1.6E0
HOCO+NO2=CO2+HNO2 2.925305E10 0.929 -2.62E-1
CH2NO+HOCO=CH3NO+CO2 5.94631E12 0.0 0.0E0
S(177)+HOCO=S(176)+CO2 5.94631E12 0.0 0.0E0
OCHCO+HOCO=C2H2O2(7)+CO2 1.81E14 0.0 0.0E0
S(3)+HOCO=S(8)+CO2 2.41E13 0.0 0.0E0
S(10)+HOCO=S(11)+CO2 2.41E13 0.0 0.0E0
C4H5O3+HOCO=C4H6O3+CO2 2.41E13 0.0 0.0E0
OCHCO+HOCO=C2H2O2(65)+CO2 1.350583E8 1.569 -9.33E-1
HOCO+CH2O=HCO+HOCHO 1.81E11 0.0 1.292E1
HOCO+HCO=CO+HOCHO 1.8E13 0.0 0.0E0
CH2+HOCHO=HOCO+CH3 5.0E12 0.0 1.79E0
CH3+HOCHO=HOCO+CH4 5.0E-5 5.64 2.46E0
HOCO+CH3OH=CH2OH+HOCHO 9.06E3 2.75 1.753E1
CH3O+HOCHO=HOCO+CH3OH 2.397728E4 2.125 6.365E0
HOCO+CH2OH=CH2O+HOCHO 1.81E14 0.0 0.0E0
HOCO+CH3O=CH2O+HOCHO 5.43E14 0.0 0.0E0
CH3CO+HOCO=C2H2O+HOCHO 5.43E14 0.0 0.0E0
C2H4O+HOCO=C2H3O+HOCHO 1.669485E-5 4.93 1.035E0
HNO+HOCO=HOCHO+NO 5.83E-1 3.84 1.15E-1
HOCO+H2NO=HNO+HOCHO 8.740063E6 1.914 4.94E-1
HOCO+HONO=HOCHO+NO2 1.669485E-5 4.93 1.035E0
HOCO+NH2OH=HOCHO+HNOH 8.740063E6 1.914 5.111E0
HOCO+NH2OH=HOCHO+H2NO 1.669485E-5 4.93 1.035E0
HOCO+HNOH=HNO+HOCHO 1.81E14 0.0 0.0E0
HOCO+HNO2=HOCHO+NO2 1.682578E2 2.891 1.0006E1
CH3NO+HOCO=CH2NO+HOCHO 9.06E3 2.75 1.753E1
CH2NO+HOCO=HCNO+HOCHO 1.517893E7 1.828 -1.085E0
S(177)+HOCHO=S(176)+HOCO 3.8E11 0.0 7.21E0
C2H2O2(7)+HOCO=OCHCO+HOCHO 1.81E11 0.0 1.292E1
S(3)+HOCHO=S(8)+HOCO 2.397728E4 2.125 6.365E0
S(10)+HOCHO=S(11)+HOCO 2.397728E4 2.125 6.365E0
C4H5O3+HOCHO=C4H6O3+HOCO 2.397728E4 2.125 6.365E0
C2H3O2(59)+HOCO=C2H2O2(65)+HOCHO 5.442027E11 0.279 -9.4E-2
C2H2O2(65)+HOCO=OCHCO+HOCHO 1.669485E-5 4.93 1.035E0
C2H3O2(66)+HOCO=C2H2O2(65)+HOCHO 1.81E14 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O2(66)+HOCO=C2H2O2(65)+HOCHO 1.81E14 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O2(66)+HOCO=C2H2O2(7)+HOCHO 1.81E14 0.0 0.0E0

C2H3O+HOCO=C2H2O+HOCHO 1.81E14 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O+HOCO=C2H2O+HOCHO 1.81E14 0.0 0.0E0
DUP
HCO+CH3O=2CH2O 1.717117E14 0.0 0.0E0
CH2+CH3O=CH2O+CH3 9.03E13 0.0 0.0E0
CH2+CH2OH=CH2O+CH3 1.21E12 0.0 0.0E0
CH3+CH2OH=CH2O+CH4 8.49E13 0.0 0.0E0
CH2O+CH2=HCO+CH3 6.04E9 0.0 0.0E0
C2H3O+CH3O=C2H4O+CH2O 1.470052E9 1.397 -8.31E-1
C2H3O+CH2OH=C2H4O+CH2O 1.707659E13 0.0 0.0E0
C2H2O2(65)+HCO=OCHCO+CH2O 3.839269E6 1.828 4.16E0
OCHCO+CH2O=C2H2O2(7)+HCO 1.81E11 0.0 1.292E1
HCO+H2NO=HNO+CH2O 8.740063E6 1.914 4.94E-1
HCO+HNOH=HNO+CH2O 1.81E14 0.0 0.0E0
HCO+NH2OH=CH2O+H2NO 8.290295E-5 4.74 8.39E-1
CH3O+HNOH=CH2O+NH2OH 8.7E4 2.69 -1.6E0
CH3O+H2NO=CH2O+NH2OH 8.7E4 2.69 -1.6E0
CH2OH+HNOH=CH2O+NH2OH 2.9E4 2.69 -1.6E0
CH2OH+H2NO=CH2O+NH2OH 7.037195E8 1.345 -8.0E-1
HCO+NH2OH=CH2O+HNOH 8.740063E6 1.914 5.111E0
CH3O+NO2=CH2O+HNO2 1.086E14 0.0 0.0E0
CH2OH+NO2=CH2O+HNO2 5.921722E13 -0.031 0.0E0
CH2NO+HCO=HCNO+CH2O 1.517893E7 1.828 -1.085E0
CH2NO+CH3O=CH3NO+CH2O 3.450974E13 -0.233 -4.3E-2
CH2NO+CH2OH=CH3NO+CH2O 5.94631E12 0.0 0.0E0
CH3NO+HCO=CH2NO+CH2O 2.346E4 2.72 1.824E1
S(177)+CH3O=S(176)+CH2O 3.450974E13 -0.233 -4.3E-2
S(177)+CH2OH=S(176)+CH2O 5.94631E12 0.0 0.0E0
S(177)+CH2O=S(176)+HCO 1.836164E1 3.38 9.04E0
S(3)+CH2O=S(8)+HCO 1.02E11 0.0 2.98E0
C2H3O2(66)+HCO=C2H2O2(7)+CH2O 1.81E14 0.0 0.0E0
OCHCO+CH3O=C2H2O2(7)+CH2O 5.43E14 0.0 0.0E0
OCHCO+CH2OH=C2H2O2(7)+CH2O 1.81E14 0.0 0.0E0
S(3)+CH3O=S(8)+CH2O 7.23E13 0.0 0.0E0
S(3)+CH2OH=S(8)+CH2O 2.41E13 0.0 0.0E0
S(10)+CH2O=S(11)+HCO 1.02E11 0.0 2.98E0
S(10)+CH3O=S(11)+CH2O 7.23E13 0.0 0.0E0
S(10)+CH2OH=S(11)+CH2O 2.41E13 0.0 0.0E0
C4H5O3+CH3O=C4H6O3+CH2O 7.23E13 0.0 0.0E0
C4H5O3+CH2OH=C4H6O3+CH2O 2.41E13 0.0 0.0E0
C2H3O2(59)+HCO=C2H2O2(65)+CH2O 5.442027E11 0.279 -9.4E-2
C2H3O2(66)+HCO=C2H2O2(65)+CH2O 1.81E14 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O2(66)+HCO=C2H2O2(65)+CH2O 1.81E14 0.0 0.0E0
DUP
OCHCO+CH3O=C2H2O2(65)+CH2O 1.470052E9 1.397 -8.31E-1
OCHCO+CH2OH=C2H2O2(65)+CH2O 1.707659E13 0.0 0.0E0
CH3CO+HCO=C2H2O+CH2O 5.43E17 0.0 0.0E0
C2H3O+HCO=C2H2O+CH2O 1.81E14 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O+HCO=C2H2O+CH2O 1.81E14 0.0 0.0E0
DUP
C2H4O+HCO=C2H3O+CH2O 3.839269E6 1.828 4.16E0
C4H5O3+CH2O=C4H6O3+HCO 1.02E11 0.0 2.98E0
HCO+CH2=CO+CH3 3.01E13 0.0 0.0E0
HCO+CH3O=CO+CH3OH 9.03E13 0.0 0.0E0
OCHCO+HCO=C2H2O2(65)+CO 1.24E23 -3.29 2.355E0
OCHCO+HCO=C2H2O2(7)+CO 1.8E13 0.0 0.0E0
HCO+H2NO=CO+NH2OH 1.24E23 -3.29 2.355E0
HCO+NO2=CO+HNO2 2.859181E16 -0.548 3.93E-1
HCO+HNOH=CO+NH2OH 7.1E12 0.0 0.0E0

CH2NO+HCO=CH3NO+CO 6.0E13 0.0 0.0E0
S(177)+HCO=S(176)+CO 6.0E13 0.0 0.0E0
S(3)+HCO=S(8)+CO 9.03E13 0.0 0.0E0
S(10)+HCO=S(11)+CO 9.03E13 0.0 0.0E0
C2H3O+HCO=CO+C2H4O 1.24E23 -3.29 2.355E0
C4H5O3+HCO=C4H6O3+CO 9.03E13 0.0 0.0E0
CH2+CH3OH=CH3+CH2OH 4.133453E10 0.963 9.478E0
CH2+CH3OH=CH3+CH3O 1.44E1 3.1 6.94E0
C2H2O2(65)+CH2=OCHCO+CH3 1.7E8 1.5 4.13E0
C2H2O2(7)+CH2=OCHCO+CH3 1.0E13 0.0 1.79E0
CH2+H2NO=HNO+CH3 6.6E8 1.5 4.9E-1
CH2+HNOH=HNO+CH3 1.998249E10 0.75 -1.8E-1
CH2+NH2OH=CH3+H2NO 4.947727E4 2.3 4.975E0
HNO+CH2=CH3+NO 4.5E11 0.72 6.6E-1
CH2+HONO=CH3+NO2 1.7E8 1.5 3.03E0
CH2+HNO2=CH3+NO2 1.7E8 1.5 2.36E0
CH3+NH2OH=CH4+HNOH 3.2E6 1.87 6.35E0
CH3+NH2OH=CH4+H2NO 8.2E5 1.87 5.49E0
CH3+HNOH=HNO+CH4 1.6E6 1.87 2.1E0
CH2+NH2OH=CH3+HNOH 6.6E8 1.5 3.86E0
CH2NO+CH2=HCNO+CH3 1.517893E7 1.828 -1.085E0
CH3NO+CH2=CH2NO+CH3 9.9E8 1.5 3.62E0
S(176)+CH2=S(177)+CH3 9.9E8 1.5 3.62E0
S(8)+CH2=S(3)+CH3 1.44E1 3.1 6.94E0
C2H3O2(66)+CH2=C2H2O2(7)+CH3 1.21E12 0.0 0.0E0
C2H2O2(7)+CH3=OCHCO+CH4 3.98E-6 5.64 2.46E0
S(3)+CH4=S(8)+CH3 6.2E-4 5.0 5.58E0
S(11)+CH2=S(10)+CH3 1.44E1 3.1 6.94E0
S(10)+CH4=S(11)+CH3 6.2E-4 5.0 5.58E0
C4H5O3+CH4=C4H6O3+CH3 6.2E-4 5.0 5.58E0
C2H3O2(59)+CH3=C2H2O2(65)+CH4 2.3E13 -0.32 0.0E0
C2H3O2(59)+CH2=C2H2O2(65)+CH3 3.62E12 0.0 0.0E0
C2H3O2(66)+CH2=C2H2O2(65)+CH3 4.039648E12 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O2(66)+CH2=C2H2O2(65)+CH3 4.039648E12 0.0 0.0E0
DUP
C2H2O2(65)+CH3=OCHCO+CH4 8.2E5 1.87 6.62E0
C2H3O2(66)+CH3=C2H2O2(65)+CH4 3.01E12 0.0 6.0E0
DUP
C2H3O2(66)+CH3=C2H2O2(65)+CH4 6.439354E10 0.46 1.313E0
DUP
C2H3O2(66)+CH3=C2H2O2(7)+CH4 8.49E13 0.0 0.0E0
CH3CO+CH2=C2H2O+CH3 9.03E13 0.0 0.0E0
C2H3O+CH2=C2H2O+CH3 4.039648E12 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O+CH2=C2H2O+CH3 4.039648E12 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O+CH3=C2H2O+CH4 6.439354E10 0.46 1.313E0
DUP
C2H3O+CH3=C2H2O+CH4 3.01E12 0.0 6.0E0
DUP
C2H4O+CH2=C2H3O+CH3 1.7E8 1.5 4.13E0
C4H6O3+CH2=C4H5O3+CH3 1.44E1 3.1 6.94E0
C2H2O2(65)+CH2OH=OCHCO+CH3OH 6.5E-3 4.245 7.2E0
C2H2O2(65)+CH3O=OCHCO+CH3OH 1.2E6 2.0 -2.5E-1
C2H2O2(7)+CH2OH=OCHCO+CH3OH 7.6E11 0.0 7.21E0
C2H2O2(7)+CH3O=OCHCO+CH3OH 5.372955E8 1.062 9.143E0
CH2OH+H2NO=HNO+CH3OH 3.2E6 1.87 2.96E0
CH2OH+HNOH=HNO+CH3OH 4.82E12 0.0 0.0E0
CH3O+H2NO=HNO+CH3OH 5.8E4 2.69 -1.6E0
CH3O+HNOH=HNO+CH3OH 8.417482E8 1.345 -8.0E-1
CH2OH+NH2OH=CH3OH+H2NO 1.028307E-3 4.399 4.739E0
CH3O+NH2OH=CH3OH+H2NO 1.4E4 2.69 6.42E0
CH3O+HONO=CH3OH+NO2 1.2E6 2.0 -6.0E-1
CH3O+HNO2=CH3OH+NO2 2.503275E4 2.383 1.725E0
CH2OH+NH2OH=CH3OH+HNOH 3.2E6 1.87 6.35E0
CH3O+NH2OH=CH3OH+HNOH 5.8E4 2.69 9.56E0

CH2NO+CH2OH=HCNO+CH3OH 3.2E6 1.87 -1.11E0
CH2NO+CH3O=HCNO+CH3OH 4.8E6 2.0 -1.19E0
CH3NO+CH2OH=CH2NO+CH3OH 4.089202E-3 4.38 1.3198E1
CH3NO+CH3O=CH2NO+CH3OH 2.392563E3 2.663 3.538E0
S(177)+CH3OH=S(176)+CH2OH 4.089202E-3 4.38 1.3198E1
S(3)+CH3OH=S(8)+CH2OH 2.392563E3 2.663 3.538E0
S(3)+CH3OH=S(8)+CH3O 3.4167E0 3.458 8.157E0
C2H3O2(66)+CH2OH=C2H2O2(7)+CH3OH 4.82E12 0.0 0.0E0
C2H3O2(66)+CH3O=C2H2O2(7)+CH3OH 2.41E13 0.0 0.0E0
S(10)+CH3OH=S(11)+CH2OH 2.392563E3 2.663 3.538E0
S(11)+CH3O=S(10)+CH3OH 3.4167E0 3.458 8.157E0
C2H3O2(59)+CH2OH=C2H2O2(65)+CH3OH 9.64E11 0.0 0.0E0
C2H3O2(66)+CH2OH=C2H2O2(65)+CH3OH 1.127852E12 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O2(66)+CH2OH=C2H2O2(65)+CH3OH 2.850705E11 0.0 6.0E0
DUP
C2H3O2(59)+CH3O=C2H2O2(65)+CH3OH 4.82E13 0.0 0.0E0
C2H3O2(66)+CH3O=C2H2O2(65)+CH3OH 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O2(66)+CH3O=C2H2O2(65)+CH3OH 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
CH3CO+CH2OH=C2H2O+CH3OH 8.67E12 0.0 0.0E0
C2H3O+CH2OH=C2H2O+CH3OH 1.127852E12 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O+CH2OH=C2H2O+CH3OH 2.850705E11 0.0 6.0E0
DUP
CH3CO+CH3O=C2H2O+CH3OH 7.23E13 0.0 0.0E0
C2H3O+CH3O=C2H2O+CH3OH 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O+CH3O=C2H2O+CH3OH 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
C2H4O+CH2OH=C2H3O+CH3OH 6.5E-3 4.245 7.2E0
C2H4O+CH3O=C2H3O+CH3OH 1.2E6 2.0 -2.5E-1
C4H5O3+CH3OH=C4H6O3+CH2OH 2.392563E3 2.663 3.538E0
C4H5O3+CH3OH=C4H6O3+CH3O 3.4167E0 3.458 8.157E0
CH3CO+OCHCO=C2H2O2(65)+C2H2O 1.470052E9 1.397 -8.31E-1
CH3CO+OCHCO=C2H2O2(7)+C2H2O 5.43E14 0.0 0.0E0
CH3CO+H2NO=C2H2O+NH2OH 8.7E4 2.69 -1.6E0
CH3CO+NO=C2H2O+HNO 4.2E4 2.69 -1.61E0
CH3CO+NO2=C2H2O+HONO 9.588703E12 1.0 -5.95E-1
CH3CO+NO2=C2H2O+HNO2 3.216094E12 0.246 -2.24E-1
CH3CO+HNOH=C2H2O+NH2OH 8.7E4 2.69 -1.6E0
CH2NO+CH3CO=C2H2O+CH3NO 3.450974E13 -0.233 -4.3E-2
S(177)+CH3CO=C2H2O+S(176) 3.450974E13 -0.233 -4.3E-2
S(3)+CH3CO=S(8)+C2H2O 7.23E13 0.0 0.0E0
S(10)+CH3CO=S(11)+C2H2O 7.23E13 0.0 0.0E0
C2H3O+CH3CO=C2H2O+C2H4O 1.470052E9 1.397 -8.31E-1
C4H5O3+CH3CO=C4H6O3+C2H2O 7.23E13 0.0 0.0E0
C2H2O2(65)+C2H3O=C2H4O+OCHCO 3.495E-2 3.75 1.089E1
C2H4O+OCHCO=C2H2O2(7)+C2H3O 4.593604E-5 4.81 9.11E-1
C2H3O+H2NO=C2H4O+HNO 5.8E4 2.69 -1.6E0
C2H3O+HNOH=C2H4O+HNO 2.94E4 2.69 -1.6E0
C2H3O+NH2OH=C2H4O+H2NO 3.495E-2 3.75 1.089E1
C2H3O+HNO=C2H4O+NO 2.1E-3 4.36 1.42E1
C2H3O+HONO=C2H4O+NO2 3.495E-2 3.75 1.089E1
C2H3O+HNO2=C2H4O+NO2 2.1E-3 4.36 1.42E1
C2H3O+NH2OH=C2H4O+HNOH 5.8E4 2.69 9.56E0

C2H3O+CH2NO=HCNO+C2H4O 4.8E6 2.0 -1.19E0
C2H3O+CH3NO=CH2NO+C2H4O 2.256E-7 5.77 1.204E1
S(177)+C2H4O=C2H3O+S(176) 6.5E-3 4.245 7.2E0
S(3)+C2H4O=S(8)+C2H3O 1.2E6 2.0 -2.5E-1
C2H3O+C2H3O2(66)=C2H2O2(7)+C2H4O 1.707659E13 0.0 0.0E0
S(10)+C2H4O=S(11)+C2H3O 1.2E6 2.0 -2.5E-1
C2H3O2(59)+C2H3O=C2H2O2(65)+C2H4O 4.82E13 0.0 0.0E0
C2H3O+C2H3O2(66)=C2H2O2(65)+C2H4O 2.577884E7 1.793 -1.067E0
DUP
C2H3O+C2H3O2(66)=C2H2O2(65)+C2H4O 1.246781E10 0.897 2.467E0
DUP
2C2H3O=C2H2O+C2H4O 2.577884E7 1.793 -1.067E0
DUP
2C2H3O=C2H2O+C2H4O 1.246781E10 0.897 2.467E0
DUP
C4H5O3+C2H4O=C4H6O3+C2H3O 1.2E6 2.0 -2.5E-1
OCHCO+HNO=C2H2O2(65)+NO 5.42457E1 3.24 5.804E0
OCHCO+HNO=C2H2O2(7)+NO 5.83E-1 3.84 1.15E-1
OCHCO+H2NO=C2H2O2(65)+HNO 5.8E4 2.69 -1.6E0
OCHCO+H2NO=C2H2O2(7)+HNO 8.740063E6 1.914 4.94E-1
OCHCO+HONO=C2H2O2(65)+NO2 3.495E-2 3.75 1.089E1
OCHCO+HONO=C2H2O2(7)+NO2 1.0E-0 4.81 9.11E-1
C2H2O2(65)+HNOH=OCHCO+NH2OH 9.2E5 1.94 3.65E0
OCHCO+NH2OH=C2H2O2(65)+H2NO 3.495E-2 3.75 1.089E1
OCHCO+NH2OH=C2H2O2(7)+HNOH 8.740063E6 1.914 5.111E0
OCHCO+NH2OH=C2H2O2(7)+H2NO 4.593604E-5 4.81 9.11E-1
OCHCO+HNOH=C2H2O2(65)+HNO 2.94E4 2.69 -1.6E0
OCHCO+HNOH=C2H2O2(7)+HNO 1.81E14 0.0 0.0E0
OCHCO+HNO2=C2H2O2(65)+NO2 2.263535E-4 4.6 1.2559E1
OCHCO+HNO2=C2H2O2(7)+NO2 6.563484E3 2.431 1.1747E1
CH3NO+OCHCO=C2H2O2(65)+CH2NO 2.256E-7 5.77 1.204E1
CH3NO+OCHCO=C2H2O2(7)+CH2NO 9.06E3 2.75 1.753E1
CH2NO+OCHCO=C2H2O2(65)+HCNO 4.8E6 2.0 -1.19E0
CH2NO+OCHCO=C2H2O2(7)+HCNO 1.517893E7 1.828 -1.085E0
C2H2O2(65)+S(177)=S(176)+OCHCO 6.5E-3 4.245 7.2E0
C2H2O2(7)+S(177)=S(176)+OCHCO 7.6E11 0.0 7.21E0
C2H2O2(65)+OCHCO=C2H2O2(7)+OCHCO 4.593604E-5 4.81 9.11E-1
C2H2O2(65)+S(3)=S(8)+OCHCO 1.2E6 2.0 -2.5E-1
C2H2O2(7)+S(3)=S(8)+OCHCO 5.372955E8 1.062 9.143E0
C2H2O2(65)+S(10)=S(11)+OCHCO 1.2E6 2.0 -2.5E-1
S(10)+C2H2O2(7)=S(11)+OCHCO 5.372955E8 1.062 9.143E0
C2H2O2(65)+C4H5O3=C4H6O3+OCHCO 1.2E6 2.0 -2.5E-1
C2H2O2(7)+C4H5O3=C4H6O3+OCHCO 5.372955E8 1.062 9.143E0
C2H3O2(59)+OCHCO=2C2H2O2(65) 4.82E13 0.0 0.0E0
C2H3O2(59)+OCHCO=C2H2O2(65)+C2H2O2(7) 5.442027E11 0.279 -9.4E-2
C2H3O2(66)+OCHCO=2C2H2O2(65) 1.246781E10 0.897 2.467E0
DUP
C2H3O2(66)+OCHCO=2C2H2O2(65) 2.577884E7 1.793 -1.067E0
DUP
C2H3O2(66)+OCHCO=C2H2O2(65)+C2H2O2(7) 1.707659E13 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O2(66)+OCHCO=C2H2O2(65)+C2H2O2(7) 1.81E14 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O2(66)+OCHCO=C2H2O2(65)+C2H2O2(7) 1.81E14 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O2(66)+OCHCO=2C2H2O2(7) 1.81E14 0.0 0.0E0

C2H3O+OCHCO=C2H2O2(65)+C2H2O 2.577884E7 1.793 -1.067E0
DUP
C2H3O+OCHCO=C2H2O2(65)+C2H2O 1.246781E10 0.897 2.467E0
DUP
C2H3O+OCHCO=C2H2O2(7)+C2H2O 1.81E14 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O+OCHCO=C2H2O2(7)+C2H2O 1.81E14 0.0 0.0E0
DUP
NO+HNOH=2HNO 1.4E4 2.69 7.214E0
HNO+H2NO=NO+NH2OH 1.3E7 1.88 -9.5E-1
HNO+NO2=NO+HNO2 3.857205E7 1.708 2.588E0
H2NO+HNOH=HNO+NH2OH 3.6E6 1.94 -1.15E0
DUP
2H2NO=HNO+NH2OH 5.8E4 2.69 -1.6E0
2HNOH=HNO+NH2OH 2.9E4 2.69 -1.6E0
H2NO+HNOH=HNO+NH2OH 2.919932E4 2.69 -1.6E0
DUP
HNO+HNOH=NO+NH2OH 9.2E5 1.94 -1.15E0
H2NO+NO2=HNO+HNO2 1.748013E7 1.914 4.94E-1
NO2+HNOH=HNO+HNO2 8.755042E6 1.914 -1.6E-2
CH2NO+NO=HCNO+HNO 3.6E6 1.94 7.319E0
CH2NO+H2NO=CH3NO+HNO 3.2E6 1.87 2.96E0
CH2NO+HNOH=CH3NO+HNO 5.94631E12 0.0 0.0E0
CH2NO+HNO=CH3NO+NO 8.2E5 1.87 9.5E-1
S(177)+H2NO=S(176)+HNO 3.2E6 1.87 2.96E0
S(177)+HNOH=S(176)+HNO 5.94631E12 0.0 0.0E0
S(177)+HNO=S(176)+NO 8.2E5 1.87 9.5E-1
S(3)+HNO=S(8)+NO 1.3E7 1.88 -9.5E-1
C2H3O2(66)+NO=C2H2O2(7)+HNO 1.4E4 2.69 5.981E0
S(3)+H2NO=S(8)+HNO 5.8E4 2.69 -1.6E0
S(3)+HNOH=S(8)+HNO 8.417482E8 1.345 -8.0E-1
S(10)+HNO=S(11)+NO 1.3E7 1.88 -9.5E-1
S(10)+H2NO=S(11)+HNO 5.8E4 2.69 -1.6E0
S(10)+HNOH=S(11)+HNO 8.417482E8 1.345 -8.0E-1
C4H5O3+H2NO=C4H6O3+HNO 5.8E4 2.69 -1.6E0
C4H5O3+HNOH=C4H6O3+HNO 8.417482E8 1.345 -8.0E-1
C2H3O2(59)+NO=C2H2O2(65)+HNO 1.23441E8 1.484 -8.52E-1
C2H3O2(66)+NO=C2H2O2(65)+HNO 1.4E4 2.69 1.3472E1
DUP
C2H3O2(66)+NO=C2H2O2(65)+HNO 1.4E4 2.69 1.3472E1
DUP
C2H3O+NO=C2H2O+HNO 1.4E4 2.69 -1.61E0
DUP
C2H3O+NO=C2H2O+HNO 1.4E4 2.69 -1.61E0
DUP
C4H5O3+HNO=C4H6O3+NO 1.3E7 1.88 -9.5E-1
NO2+NH2OH=H2NO+HONO 6.99E-2 3.75 1.089E1
NH2OH+HNOH=H2NO+NH2OH 9.2E5 1.94 1.89E0
H2NO+HNO2=NO2+NH2OH 1.2E6 2.0 -7.9E-1
CH3NO+H2NO=CH2NO+NH2OH 3.322705E4 2.378 9.761E0
CH2NO+H2NO=HCNO+NH2OH 4.8E6 2.0 -1.19E0
S(177)+NH2OH=S(176)+H2NO 1.028307E-3 4.399 4.739E0
S(3)+NH2OH=S(8)+H2NO 1.4E4 2.69 6.42E0
S(10)+NH2OH=S(11)+H2NO 1.4E4 2.69 6.42E0
C4H5O3+NH2OH=C4H6O3+H2NO 1.4E4 2.69 6.42E0
C2H3O2(59)+H2NO=C2H2O2(65)+NH2OH 4.82E13 0.0 0.0E0
C2H3O2(66)+H2NO=C2H2O2(65)+NH2OH 2.9E4 2.69 -1.6E0
DUP
C2H3O2(66)+H2NO=C2H2O2(65)+NH2OH 2.9E4 2.69 -1.6E0
DUP
C2H3O2(66)+H2NO=C2H2O2(7)+NH2OH 7.037195E8 1.345 -8.0E-1
C2H3O+H2NO=C2H2O+NH2OH 2.9E4 2.69 -1.6E0
DUP
C2H3O+H2NO=C2H2O+NH2OH 2.9E4 2.69 -1.6E0
DUP
NO2+HNO2=HONO+NO2 5.711666E1 3.127 8.575E0
HONO+HNOH=NO2+NH2OH 9.2E5 1.94 1.92E0

CH2NO+NO2=HCNO+HONO 9.6E6 2.0 -1.19E0
CH3NO+NO2=CH2NO+HONO 4.86E6 1.87 8.383E0
S(3)+HONO=S(8)+NO2 1.2E6 2.0 -6.0E-1
C2H3O2(66)+NO2=C2H2O2(7)+HONO 3.415318E13 0.0 0.0E0
S(10)+HONO=S(11)+NO2 1.2E6 2.0 -6.0E-1
C2H3O2(59)+NO2=C2H2O2(65)+HONO 9.64E13 0.0 0.0E0
C2H3O2(66)+NO2=C2H2O2(65)+HONO 5.155767E7 1.793 -1.067E0
DUP
C2H3O2(66)+NO2=C2H2O2(65)+HONO 1.206E13 0.0 6.0E0
DUP
C4H5O3+HONO=C4H6O3+NO2 1.2E6 2.0 -6.0E-1
HNOH+HNO2=NO2+NH2OH 9.2E5 1.94 8.7E-1
CH2NO+HNO2=CH3NO+NO2 8.1E5 1.87 4.84E0
CH2NO+NO2=HCNO+HNO2 3.035787E7 1.828 -1.085E0
S(177)+HNO2=S(176)+NO2 8.1E5 1.87 4.84E0
S(3)+HNO2=S(8)+NO2 2.503275E4 2.383 1.725E0
S(10)+HNO2=S(11)+NO2 2.503275E4 2.383 1.725E0
C4H5O3+HNO2=C4H6O3+NO2 2.503275E4 2.383 1.725E0
C2H3O2(59)+NO2=C2H2O2(65)+HNO2 1.088405E12 0.279 -9.4E-2
C2H3O2(66)+NO2=C2H2O2(65)+HNO2 7.240162E12 0.0 6.0E0
DUP
C2H3O2(66)+NO2=C2H2O2(65)+HNO2 1.046901E11 0.608 4.56E-1
DUP
C2H3O2(66)+NO2=C2H2O2(7)+HNO2 5.921722E13 -0.031 0.0E0
C2H3O+NO2=C2H2O+HNO2 1.046901E11 0.608 4.56E-1
DUP
C2H3O+NO2=C2H2O+HNO2 7.240162E12 0.0 6.0E0
DUP
CH2NO+HNOH=HCNO+NH2OH 3.6E6 1.94 -1.15E0
CH3NO+HNOH=CH2NO+NH2OH 8.4E6 1.94 1.07E0
S(177)+NH2OH=S(176)+HNOH 3.2E6 1.87 6.35E0
S(3)+NH2OH=S(8)+HNOH 5.8E4 2.69 9.56E0
C2H3O2(66)+HNOH=C2H2O2(7)+NH2OH 2.9E4 2.69 -1.6E0
S(10)+NH2OH=S(11)+HNOH 5.8E4 2.69 9.56E0
C2H3O2(59)+HNOH=C2H2O2(65)+NH2OH 5.8E4 2.69 -1.6E0
C2H3O2(66)+HNOH=C2H2O2(65)+NH2OH 2.9E4 2.69 -1.6E0
DUP
C2H3O2(66)+HNOH=C2H2O2(65)+NH2OH 2.9E4 2.69 -1.6E0
DUP
C2H3O+HNOH=C2H2O+NH2OH 2.9E4 2.69 -1.6E0
DUP
C2H3O+HNOH=C2H2O+NH2OH 2.9E4 2.69 -1.6E0
DUP
C4H5O3+NH2OH=C4H6O3+HNOH 5.8E4 2.69 9.56E0
2CH2NO=HCNO+CH3NO 3.2E6 1.87 -1.11E0
CH2NO+S(177)=HCNO+S(176) 3.2E6 1.87 -1.11E0
S(3)+CH2NO=S(8)+HCNO 4.8E6 2.0 -1.19E0
S(10)+CH2NO=S(11)+HCNO 4.8E6 2.0 -1.19E0
C4H5O3+CH2NO=C4H6O3+HCNO 4.8E6 2.0 -1.19E0
CH3NO+S(177)=CH2NO+S(176) 4.089202E-3 4.38 1.3198E1
S(3)+CH3NO=S(8)+CH2NO 2.392563E3 2.663 3.538E0
C2H3O2(66)+CH2NO=C2H2O2(7)+CH3NO 5.94631E12 0.0 0.0E0
S(10)+CH3NO=S(11)+CH2NO 2.392563E3 2.663 3.538E0
C2H3O2(59)+CH2NO=C2H2O2(65)+CH3NO 2.008897E12 0.0 -4.3E-2
C2H3O2(66)+CH2NO=C2H2O2(65)+CH3NO 1.659953E12 -0.047 1.024E0
DUP
C2H3O2(66)+CH2NO=C2H2O2(65)+CH3NO 2.850705E11 0.0 6.0E0
DUP
C2H3O+CH2NO=C2H2O+CH3NO 1.659953E12 -0.047 1.024E0
DUP
C2H3O+CH2NO=C2H2O+CH3NO 2.850705E11 0.0 6.0E0

DUP
C4H5O3+CH3NO=C4H6O3+CH2NO 2.392563E3 2.663 3.538E0
S(3)+S(176)=S(8)+S(177) 2.392563E3 2.663 3.538E0
C2H3O2(66)+S(177)=C2H2O2(7)+S(176) 5.94631E12 0.0 0.0E0
S(10)+S(176)=S(11)+S(177) 2.392563E3 2.663 3.538E0
C2H3O2(59)+S(177)=C2H2O2(65)+S(176) 2.008897E12 0.0 -4.3E-2
C2H3O2(66)+S(177)=C2H2O2(65)+S(176) 1.659953E12 -0.047 1.024E0
DUP
C2H3O2(66)+S(177)=C2H2O2(65)+S(176) 2.850705E11 0.0 6.0E0
DUP
C2H3O+S(177)=C2H2O+S(176) 1.659953E12 -0.047 1.024E0
DUP
C2H3O+S(177)=C2H2O+S(176) 2.850705E11 0.0 6.0E0
DUP
C4H5O3+S(176)=C4H6O3+S(177) 2.392563E3 2.663 3.538E0
S(11)+S(3)=S(10)+S(8) 3.4167E0 3.458 8.157E0
S(8)+C4H5O3=C4H6O3+S(3) 3.4167E0 3.458 8.157E0
C2H3O2(59)+S(3)=C2H2O2(65)+S(8) 4.82E13 0.0 0.0E0
S(3)+C2H3O2(66)=C2H2O2(65)+S(8) 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
S(3)+C2H3O2(66)=C2H2O2(65)+S(8) 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
S(3)+C2H3O2(66)=S(8)+C2H2O2(7) 2.41E13 0.0 0.0E0
S(3)+C2H3O=S(8)+C2H2O 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
S(3)+C2H3O=S(8)+C2H2O 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
S(10)+C2H3O2(66)=S(11)+C2H2O2(7) 2.41E13 0.0 0.0E0
C4H5O3+C2H3O2(66)=C4H6O3+C2H2O2(7) 2.41E13 0.0 0.0E0
S(11)+C4H5O3=C4H6O3+S(10) 3.4167E0 3.458 8.157E0
C2H3O2(59)+S(10)=C2H2O2(65)+S(11) 4.82E13 0.0 0.0E0
S(10)+C2H3O2(66)=C2H2O2(65)+S(11) 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
S(10)+C2H3O2(66)=C2H2O2(65)+S(11) 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
S(10)+C2H3O=S(11)+C2H2O 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
S(10)+C2H3O=S(11)+C2H2O 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O2(59)+C4H5O3=C2H2O2(65)+C4H6O3 4.82E13 0.0 0.0E0
C4H5O3+C2H3O2(66)=C2H2O2(65)+C4H6O3 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
C4H5O3+C2H3O2(66)=C2H2O2(65)+C4H6O3 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O+C4H5O3=C4H6O3+C2H2O 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
C2H3O+C4H5O3=C4H6O3+C2H2O 2.41E13 0.0 0.0E0
DUP
END

Annexe V.G

- Quantité de matière de gaz

$$PV = nRT \qquad \text{E. V.A.1}$$

$$n = \frac{PV}{RT} \qquad \text{E. V.A.2}$$

P la pression variable : 30 à 70 bar (30 à 70 10^5 Pa)
V le volume : 55 cm^3
R la constante des gaz parfait : 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
T la température : 298 K

Pression (bar)	30	40	50	60	70
Quantité de matière de gaz (mol)	$6,75.10^{-2}$	$9,00.10^{-2}$	$1,13.10^{-1}$	$1,35.10^{-1}$	$1,58.10^{-1}$

- Quantité de matière de RDX et NC

Un grain de 40 mg est considéré :

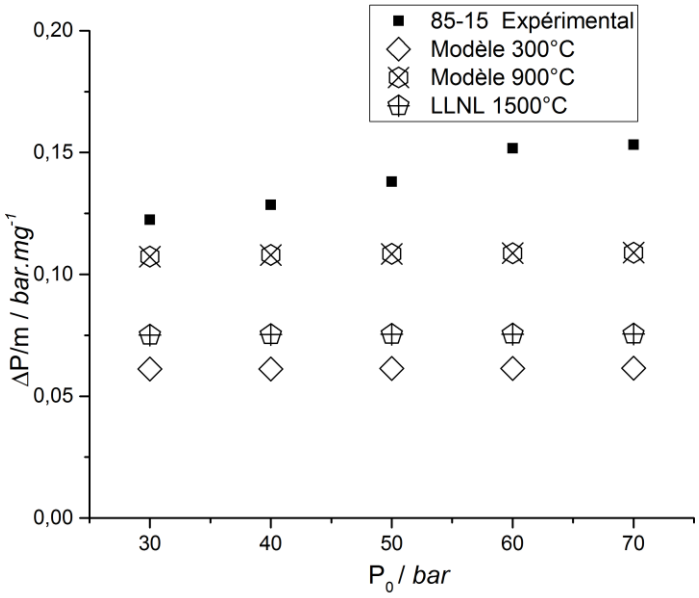
RDX-NC	**m(RDX) / *g***	**m(NC) / *g***
85-15	$3,40.10^{-2}$	$6,00.10^{-3}$
90-10	$3,60.10^{-2}$	$4,00.10^{-3}$
95-5	$3,80.10^{-2}$	$2,00.10^{-3}$

Passage en quantité de matière :

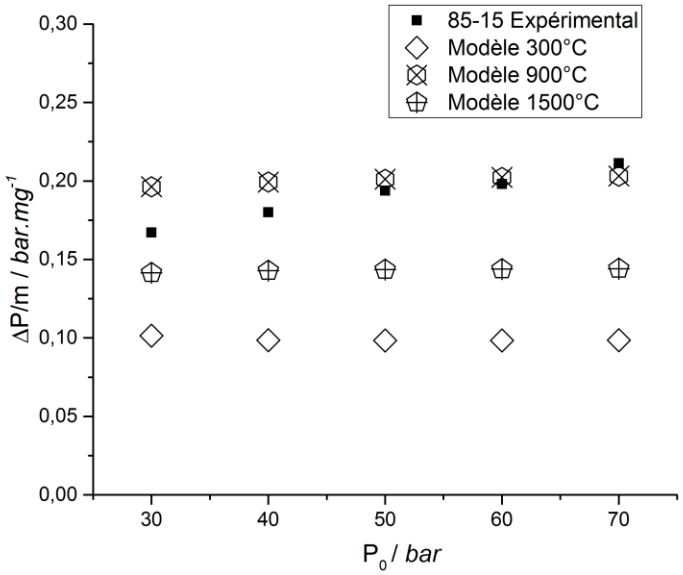
RDX-NC	**n(RDX) / *µmol***	**n(NC) / *µmol***
85-15	153	18
90-10	160	12
95-5	171	6

Annexe V.H

Comparaison numérique / expérimental sur la poudre 85-15 sous azote selon la pression initiale.

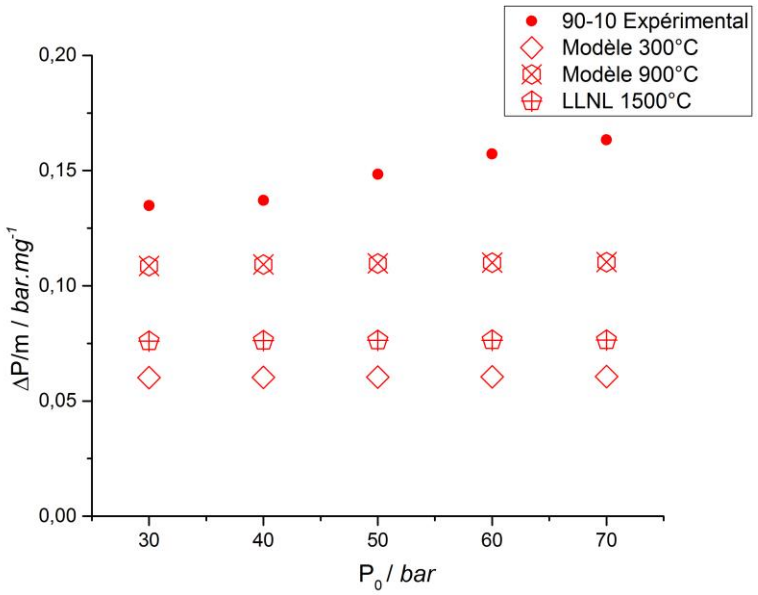


Comparaison numérique / expérimental sur la poudre 85-15 sous argon selon la pression initiale.

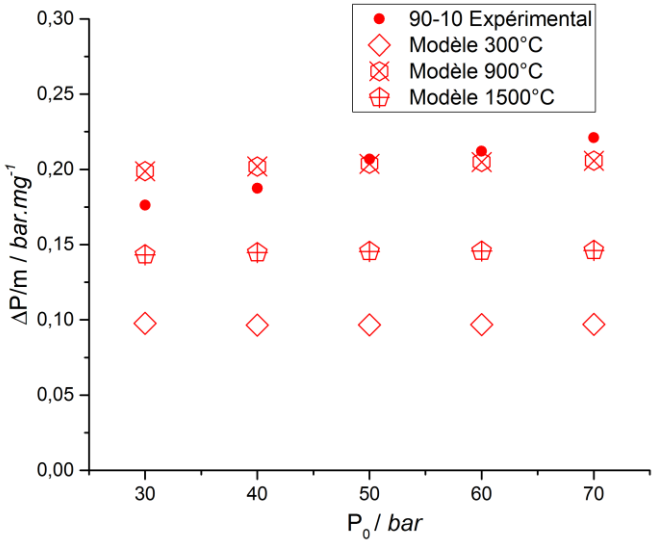


Annexe V.I

Comparaison numérique / expérimental sur la poudre 90-10 sous azote selon la pression initiale.

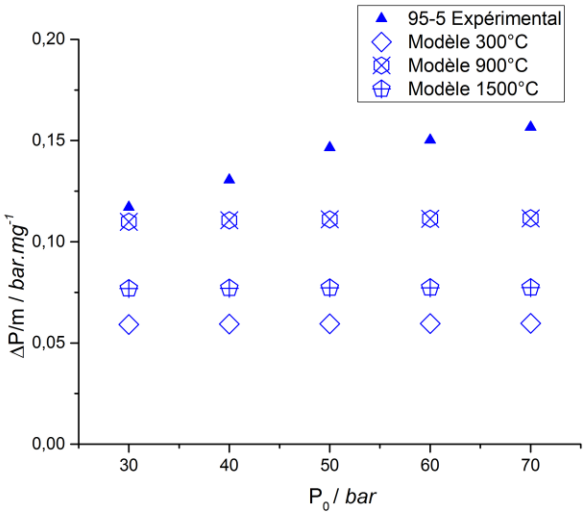


Comparaison numérique / expérimental sur la poudre 90-10 sous argon selon la pression initiale.

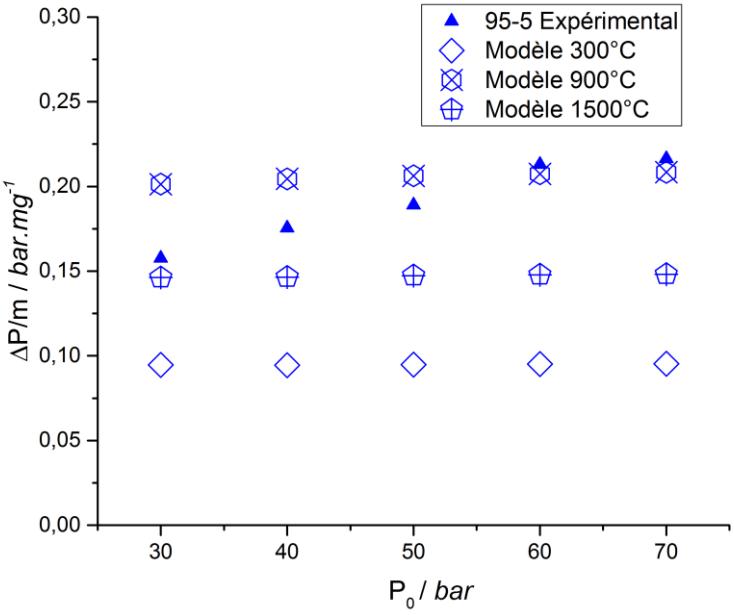


Annexe V.J

Comparaison numérique / expérimental sur la poudre 95-5 sous azote selon la pression initiale.

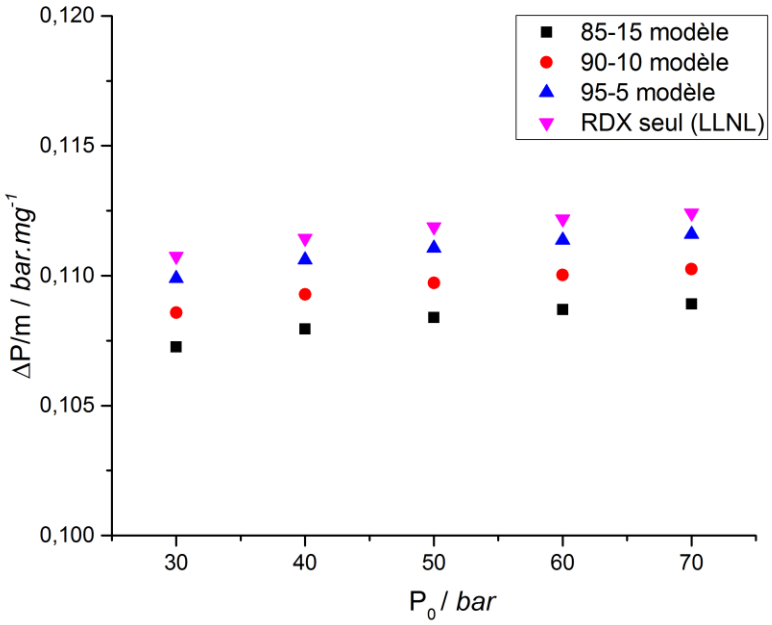


Comparaison numérique / expérimental sur la poudre 95-5 sous argon selon la pression initiale.



Annexe V.K

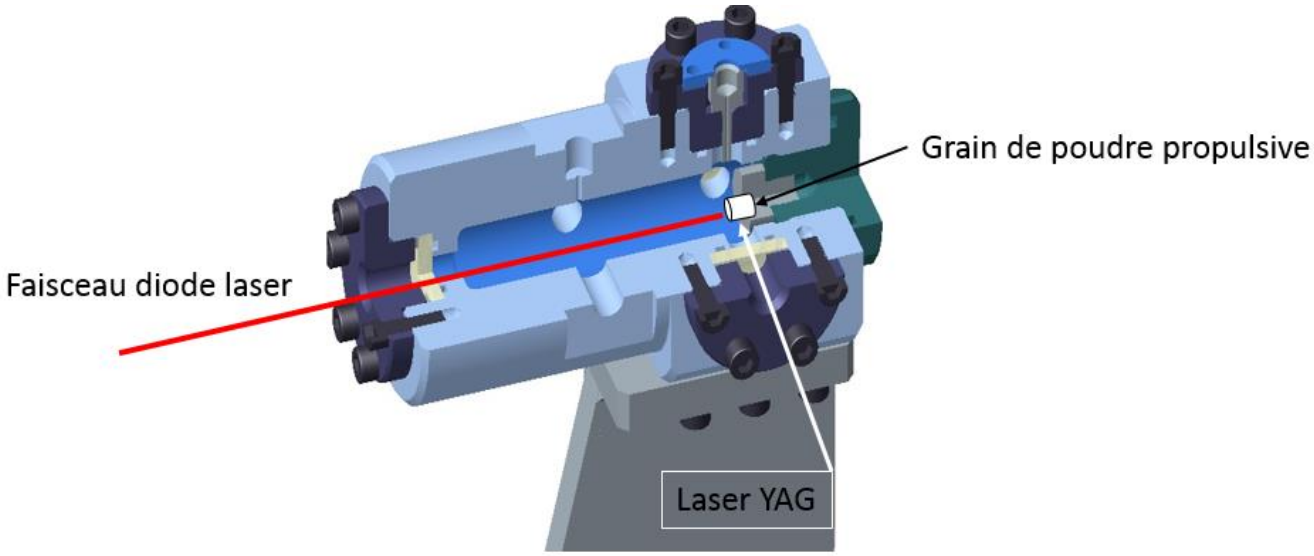
Comparaison entre les poudres RDX-NC et le RDX seul avec le mécanisme du LLNL (T = 900 °C) sous azote.



Annexes de la conclusion générale

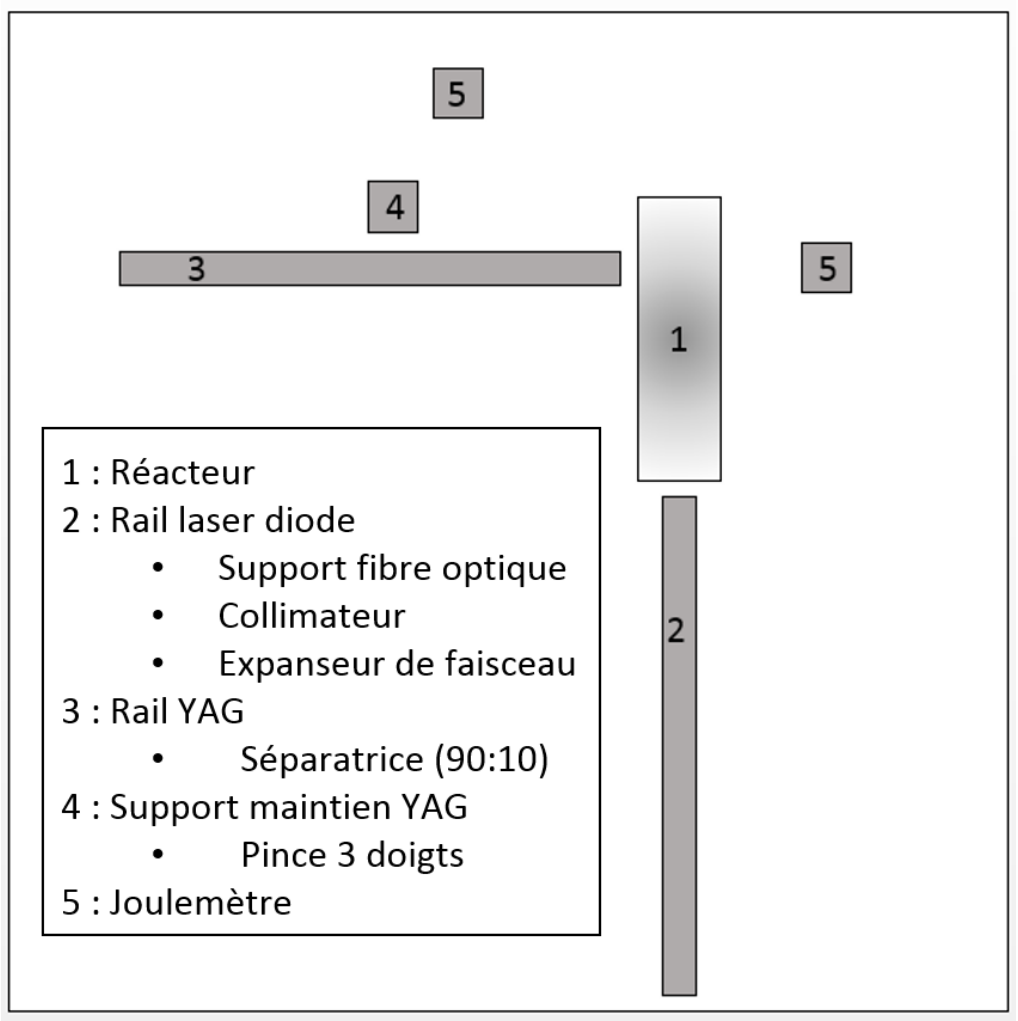
Annexe VI.A

Schéma du montage pour l'allumage des gaz de pyrolyse par claquage.



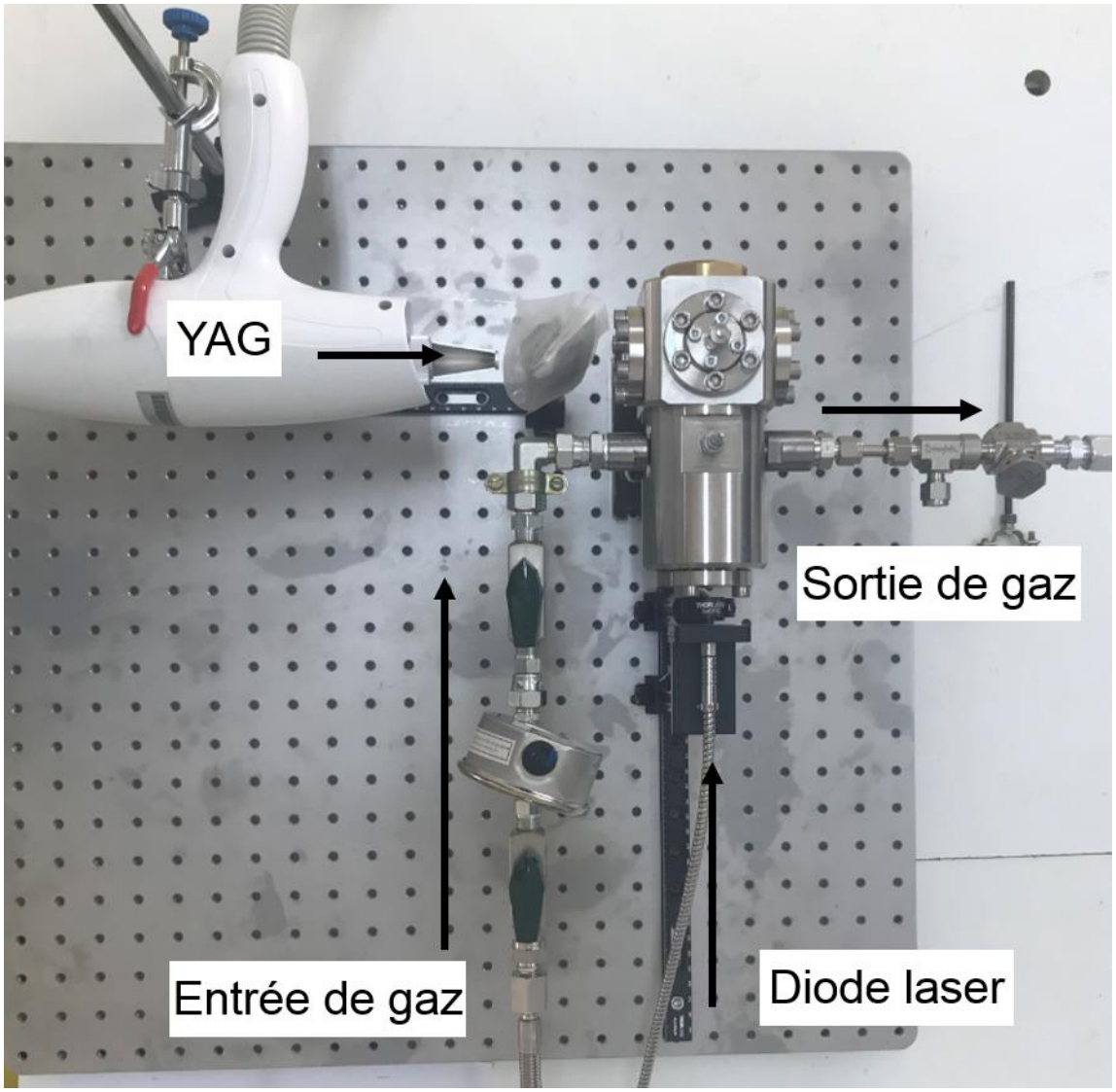
Annexe VI.B

Schéma du banc experimental avec les rails de support pour les lasers.



Annexe VI.C

Photographie du banc expérimental.



Références bibliographiques

[1] Y.-C. Liau, E. S. Kim, et V. Yang, « A comprehensive analysis of laser-induced ignition of RDX monopropellant », *Combustion and Flame*, vol. 126, n° 3, p. 1680‑1698, août 2001, doi: 10.1016/S0010-2180(01)00281-4.

[2] J. Akhavan, *The Chemistry of explosives, Classification of explosive materials*. The Royal Society of Chemistry, 1998.

[3] J. Akhavan, *The Chemistry of explosives, Ignition, initiation and thermal decomposition*. The Royal Society of Chemistry, 1998.

[4] S. Bastea, K. Glaesemann, et L. Fried, « Equation of state for high explosives detonation products with explicit polar and ionic species », *Proceedings of the 13th International Detonation Symposium, IDS 2006*, 2006.

[5] F. Volk et F. Schedlbauer, « Analysis of Post Detonation Products of Different Explosive Charges », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 24, p. 182–188, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4087(199906)24:03<182::AID-PREP182>3.0.CO;2-G.

[6] R. Meyer, J. Köhler, et A. Homburg, *Explosives*, 6th, completely rev. ed éd. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

[7] J. Calzia, « Les substances explosives et leurs nuisances », in *Les explosifs primaires*, 1969, p. 64–79.

[8] R. Weinheimer, *Properties of Selected High Explosives*. 2000.

[9] R. Matyás et J. Pachman, *Primary Explosives*. 2013.

[10] J. Wilbrand, « Notiz über Trinitrotoluol », *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 128, n° 2, p. 178‑179, 1863, doi: 10.1002/jlac.18631280206.

[11] M. Á. Fernández de la Ossa, M. López-López, M. Torre, et C. García-Ruiz, « Analytical techniques in the study of highly-nitrated nitrocellulose », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 30, n° 11, p. 1740‑1755, déc. 2011, doi: 10.1016/j.trac.2011.06.014.

[12] C. Boulnois, « Caractérisation et modélisation du comportement lors de l'allumage de poudres propulsives à vulnérabilité réduite en balistique intérieure », Université d'Orléans, 2012.

[13] K. M. Ide, « Composite Propellants with Bi-Plateau Burning Behaviour », DSTO Systems Sciences Laboratory, Austalia, DGSTO-GD-0344.

[14] X. Wang, T. L. Jackson, et J. Buckmaster, « Numerical simulation of the 3-dimensional combustion of aluminized heterogeneous propellants », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, n° 2, p. 2055‑2062, janv. 2007, doi: 10.1016/j.proci.2006.07.136.

[15] J. Akhavan, *The Chemistry of Explosives*. The Royal Society of Chemistry, 2011.

[16] M. Keshavarz, *Theoretical prediction of condensed phase heat of formation of nitramines, nitrate esters, nitroaliphatics and related energetic compounds*, vol. 136. 2006.

[17] B. Zeller, R. Couturier, et R. Tribot, « Nouvelles poudres propulsives en grains à base de nitrocellulose, d'huile nitrée et de nitrate de polyvinyle et leur procédé de frabication », FR 7836103A1.

[18] N. Dechy, D. Gaston, et O. Salvi, « AZF : les leçons d'une catastrophe industrielle », *Annales des mines - Responsabilité et environnement*, n° 45, p. 10‑17, 2007.

[19] M. Cauhopé, F. Duchêne, et M. C. Jaillet, « Impact d'une catastrophe sur l'avenir d'un site industriel urbain. Les cas de Lyon et Toulouse », *Les cahiers de la sécurité industrielle*, vol. 2010‑6, p. 181, 2010.

[20] « Décret n° 81-972 du 21 octobre 1981 relatif à l'identification et la traçabilité, à l'acquisition, à la livraison, à la détention, au transport et à l'emploi des produits explosifs », 2009.

[21] STANAG 4439 (Edition 3), « Accord de normalisation (STANAG) : Politique pour l'introduction et l'évaluation des munitions à risques atténués (MURAT) », 2010.

[22] J. Isler, *The Transition to Insensitive Munitions (IM)*, vol. 23. 1998.

[23] R. Gagnaux, N. Arnold, A. Renner, et M. Baer, « Muratisation de la grenade à éclats MAPAM 60 mm », RUAG Munition, Warhead Division, CH 3602 THUN, Suisse., Rapport technique.

[24] A. Smirnov, O. Voronko, B. Korsunsky, et T. Pivina, « Impact and Friction Sensitivity of Energetic Materials: Methodical Evaluation of Technological Safety Features », *Huozhayao Xuebao/Chinese Journal of Explosives and Propellants*, vol. 3, p. 1‑8, juin 2015, doi: 10.14077/j.issn.1007-7812.2015.03.001.

[25] P. Politzer, J. Murray, P. Sjoberg, et H. Adolph, « Shock-Sensitivity Relationships for Nitramines and Nitroaliphatics », *Chemical Physics Letters - CHEM PHYS LETT*, vol. 181, p. 78‑82, juin 1991, doi: 10.1016/0009-2614(91)90225-X.

[26] C. B. Storm, J. R. Stine, et J. F. Kramer, *Sensitivity Relationship in Energetic Material*. 1989.

[27] M. Jones et E. Lee, « Impact sensitivity of nitroglycerin », *Journal of Energetic Materials*, vol. 15, p. 193‑204, juin 1997, doi: 10.1080/07370659708216083.

[28] S. M. Walley, J. Field, et S. Palmer, « Impact Sensitivity of Propellants », *Proceedings of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 438, p. 571‑583, sept. 1992, doi: 10.1098/rspa.1992.0126.

[29] R. Matyáš, J. Šelešovský, et T. Musil, « Study of TATP: Mass Loss and Friction Sensitivity During Ageing », *Central European Journal of Energetic Materials*, vol. 9, p. 251‑260, janv. 2012.

[30] R. Matyáš, J. Šelešovský, et T. Musil, « Sensitivity to friction for primary explosives », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 213‑214, p. 236‑241, 2012, doi: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.085.

[31] R. W. Watson, R. L. Brewer, et R. L. Mcnall, « On the bullet sensitivity of commercial explosives and blasting agents », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 1, n° 2, p. 129‑136, 1975, doi: https://doi.org/10.1016/0304-3894(75)85003-5.

[32] W. J. Dixon et A. M. Mood, « A Method for Obtaining and Analyzing Sensitivity Data », *Journal of the American Statistical Association*, vol. 43, n° 241, p. 109‑126, 1948, doi: 10.2307/2280071.

[33] B. T. Neyer, « A D-Optimality-Based Sensitivity Test », *Technometrics*, vol. 36, n° 1, p. 61‑70, 1994, doi: 10.2307/1269199.

[34] S. Bernard, K. Lebecki, P. Gillard, L. Youinou, et G. Baudry, « Statistical method for the determination of the ignition energy of dust cloud-experimental validation », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 23, p. 404‑411, mai 2010, doi: 10.1016/j.jlp.2010.01.006.

[35] Kopczewski, « Langlie Test Method Program for use with the HP41CV/X calculator », oct. 2019.

[36] H. J. Langlie, « A reliability test method for “one-shot” items », *Proceedings of the Eighth Conference on the Design of Experiments in Army Research Development and Testing*, n° ADP014612, 1965.

[37] GTPS, « Methode statistique approche dichotomoque », France, Document N° 11E, 1993.

[38] M. Millogo, « Allumage, combustion et explosion des poudres d’aluminium, de titane et de leurs alliages », Orléans, 2019.

[39] M. Millogo, S. Bernard, P. Gillard, et F. Frascati, « Combustion properties of titanium alloy powder in ALM processes: Ti6Al4V », *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 56, p. 254‑261, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.jlp.2018.09.003.

[40] P. Gillard, L. Courty, S. De Persis, J. F. Lagrange, C. Boulnois, et I. Gökalp, « Combustion properties of a low-vulnerability propellant: an experimental and theoretical study using laser ignition », *Journal of Energetic Materials*, vol. 36, n° 3, p. 362‑374, juill. 2018, doi: 10.1080/07370652.2018.1439126.

[41] L. Courty, J.-F. Lagrange, P. Gillard, et C. Boulnois, « Laser Ignition of a Low Vulnerability Propellant Based on Nitrocellulose: Effects of Ar and N_2 Surrounding Atmospheres », *Prop., Explos., Pyrotech.*, vol. 43, n° 10, p. 986‑991, oct. 2018, doi: 10.1002/prep.201800087.

[42] J. Akhavan, *The Chemistry of explosives, Introduction to propellants and pyrotechnics*. The Royal Society of Chemistry, 1998.

[43] M. López-López *et al.*, « New protocol for the isolation of nitrocellulose from gunpowders: Utility in their identification », *Talanta*, vol. 81, p. 1742‑9, juin 2010, doi: 10.1016/j.talanta.2010.03.033.

[44] L. Huwei et F. Ruonong, « Studies on thermal decomposition of nitrocellulose by pyrolysis-gas chromatography », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 14, n° 2, p. 163‑169, déc. 1988, doi: 10.1016/0165-2370(88)85006-X.

[45] Kitty. Ettre et P. F. Varadi, « Pyrolysis-Gas Chromatographic Technique. Effect of Temperature on Thermal Degradation of Polymers. », *Analytical Chemistry*, vol. 35, n° 1, p. 69–73, 1963, doi: 10.1021/ac60194a023.

[46] P. S. Makashir, R. R. Mahajan, et J. P. Agrawal, « Studies on kinetics and mechanism of initial thermal decomposition of nitrocellulose: Isothermal and non-isothermal techniques »,

Journal of Thermal Analysis, vol. 45, nº 3, p. 501‑509, sept. 1995, doi: 10.1007/BF02548782.

[47] J. Isler, « Auto-inflammation de la nitrocellulose », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 9, nº 4, p. 130‑134, août 1984, doi: 10.1002/prep.19840090403.

[48] L. I. U. Huwei et F. U. Ruonong, « Investigation of thermal decompostion of HMX and RDX by pyrolysis gas chromatography », *Thermochimica Acta*, vol. 138, p. 167–171, 1989.

[49] N. Kumbhakarna, « Combustion analysis of RDX propellant and novel high-nitrogen propellant ingredients », Pennsylvania State University, 2014.

[50] S. Ahmad et M. Cartwright, « Laser Ignition of Energetic Materials », p. i‑xvii, sept. 2014, doi: 10.1002/9781118683521.fmatter.

[51] T. B. Brill, H. Arisawa, P. J. Brush, P. E. Gongwer, et G. K. Williams, « Surface Chemistry of Burning Explosives and Propellants », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, nº 5, p. 1384‑1392, 1995, doi: 10.1021/j100005a005.

[52] C. F. Melius, « Thermochemical Modeling: II. Application to Ignition and Combustion of Energetic Materials », in *Chemistry and Physics of Energetic Materials*, S. N. Bulusu, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990, p. 51‑78.

[53] R. A. Yetter, F. L. Dryer, M. T. Allen, et J. L. Gatto, « Development of gas-phase reaction mechanisms for nitramine combustion », *Journal of Propulsion and Power*, vol. 11, nº 4, p. 683‑697, juill. 1995, doi: 10.2514/3.23894.

[54] D. Chakraborty *et al.*, « A Detailed Model for the Decomposition of Nitramines: RDX ad HMX A Detailed Model for the Decomposition of Nitramines: RDX and HMX », *Journal of Computer-Aided Materials Design*, vol. 8, nº 2‑3, p. 203‑212, 2001.

[55] N. Kumbhakarna, S. T. Thynell, A. Chowdhury, et P. Lin, « Analysis of RDX-TAGzT pseudo-propellant combustion with detailed chemical kinetics », *Combustion Theory and Modelling*, vol. 15, nº 6, p. 933‑956, déc. 2011, doi: 10.1080/13647830.2011.591503.

[56] K. Prasad, R. A. Yetter, et M. D. Smooke, « An Eigenvalue Method for Computing the Burning Rates of RDX Propellants », *Combustion Science and Technology*, vol. 124, nº 1‑6, p. 35‑82.

[57] Y. C. Liau, S. Kim, et V. Yang, « A comprehensive analysis of laser-induced ignition of RDX monopropellant », *Combustion and Flame*, vol. 126, nº 3, p. 1680‑1698, 2001, doi: 10.1109/ICDE.2012.27.

[58] N. E. Ermolin et V. E. Zarko, « Investigation of the Properties of a Kinetic Mechanism Describing the Chemical Structure of RDX Flames. II. Construction of a Reduced Kinetic Scheme », p. 8.

[59] N. E. Ermolin et V. E. Zarko, « Investigation of the Properties of a Kinetic Mechanism Describing the Chemical Structure of RDX Flames. I. Role of Individual Reactions and Species », p. 25.

[60] E. S. Kim et V. Yang, « Modeling of HMX/GAP Pseudo-Propellant Combustion », p. 19.

[61] V. I. Babushok *et al.*, « Kinetic modeling study of the laser-induced plasma plume of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 62, n° 12, p. 1321‑1328, déc. 2007, doi: 10.1016/j.sab.2007.10.029.

[62] Caltech, « Nitramine Reaction Mechanism », *Caltech.edu*, 2009. http://www.wag.caltech.edu/publications/sup/490/RDX-HMX-Mechanism.txt (consulté le juill. 12, 2019).

[63] W. R. Anderson et C. B. Conner, « Comparison of gas-phase mechanisms applied to RDX combustion model », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 32, n° 2, p. 2123‑2130, 2009, doi: 10.1016/j.proci.2008.05.023.

[64] J.-J. Dorrzapf, *La balistique des projectiles*. 2010.

[65] V. N. Vilyunov and V. E. Zarko, *Ignition of solids*. 1989.

[66] S. H. Inami, L. McCulley, et H. Wise, « Ignition response of solid propellants to radiation and conduction », *Combustion and Flame*, 1969, doi: 10.1016/0010-2180(69)90093-5.

[67] V. F. Mikheev and S. S. Khlevnoi, « Pyroxylin Ignition », *Fizika Goreniya i Vzryva*, vol. 6, n° 2, p. 176‑181, 1970.

[68] V. P. Stovbun, *Ignition of Heterogeneous Systems With Condensed Products by Light Flux*. 1976.

[69] V. N. Vilyunov, V. T. Kutznestov, et A. I. Skorik, « Ignition of Nitrocellulose by High Intensity Light Flux », in *Proceedings of the 4th All-Union Symp. on Combustion and Explosion*, 1977.

[70] F. P. Bowden et A. Yoffe, « Hot spots and the initiation of explosion », in *Burning and detonation of explosives*, vol. 3 (1), p. 551‑560, doi: 10.1016/S1062-2896(49)80074-2.

[71] D. L. Paisley, « Prompt detonation of secondary explosives by laser », in *Proc. Ninth Symposium (Int.) on Detonation*, 1989, p. 1110–1117.

[72] S. J. Jacobs et T. P. Liddiard, « Theshock To Detonation Transition in Solid », n° c, p. 517–529.

[73] R. J. Harrach, « Estimates on the ignition of high-explosives by laser pulses », *Journal of Applied Physics*, vol. 47, n° 6, p. 2473‑2482, 1976, doi: 10.1063/1.322961.

[74] E. Duginov et A. Khaneft, « Effect of the temperature dependence of the absorption coefficient on the critical energy of ignition of condensed substances by a laser pulse », *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 47, juill. 2011, doi: 10.1134/S0010508211040137.

[75] M. Harkoma, *Confinement in the diode laser ignition of energetic materials*. Tampere: Tampere University of Technology, 2010.

[76] L. Strakovskiy, A. Cohen, R. Fifer, R. Beyer, et B. Forch, « Laser ignition of Propellants and Explosives », Army Research Laboratory, ARL-TR-1699, juin 1998.

[77] J. Nicoloso, « Combustion confinée d'explosif condensé pour l'accélaration de projectile. Application en pyrotechnie spatiale ».

[78] N. Bourne, « On the laser ignition and initiation of explosives », *Proceedings of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 457, p. 1401‑1426, juin 2001, doi: 10.1098/rspa.2000.0721.

[79] J. T. Hagan et M. M. Chaudhri, « Low energy laser initiation of single crystals of B-lead azide », *J Mater Sci*, vol. 16, nº 9, p. 2457‑2466, sept. 1981, doi: 10.1007/BF01113582.

[80] T. B. Tang, M. M. Chaudhri, C. S. Rees, et S. J. Mullock, « Decomposition of solid explosives by laser irradiation: A mass spectrometric study », *J Mater Sci*, vol. 22, nº 3, p. 1037‑1044, mars 1987, doi: 10.1007/BF01103548.

[81] A. Ulas et K. K. Kuo, « Effect of Aging on Ignition Delay Times of a Composite Solid Propellant Under CO_2 Laser Heating », *Combustion Science and Technology*, vol. 127, nº 1‑6, p. 319‑331, août 1997, doi: 10.1080/00102209708935699.

[82] N. De Narendra, N. R. Cummock, I. E. Gunduz, B. C. Tappan, et S. F. Son, « Photoflash and laser ignition of select high-nitrogen materials », *Combustion and Flame*, vol. 167, p. 207‑217, mai 2016, doi: 10.1016/j.combustflame.2016.02.011.

[83] A. Brish et I. Galeev, « The Mechanism of Initiation of Condensed Explosives by Laser Radiation », p. 11, sept. 1971.

[84] E. Aleksandrov et V. Tsipilev, « Effect of the pulse length on the sensitivity of lead azide to laser radiation », *Combustion, Explosion and Shock Waves*, vol. 20, nov. 1984, doi: 10.1007/BF00757322.

[85] H. Östmark et R. Gräns, « Laser ignition of explosives: Effects of gas pressure on the threshold ignition energy », *Journal of Energetic Materials*, vol. 8, nº 4, p. 308‑322, nov. 1990, doi: 10.1080/07370659008012577.

[86] P. Franco, « Influence of initial pressure on the ignition and combustion of a propelling charge », présenté à 23rd Int. Symp. On Ballistics, Tarragona, Spain.

[87] A. Désire, « Extrusion-sphéronisation de produits pharmaceutiques : comparaison et transposition à échelle industrielle de procédés d'extrusion par plans d'expériences », p. 219.

[88] C. W. Fong, *Manufacture of propellants and polymer bonded explosives by screw extruders*. Dept. of Defence, Defence Science and Technology Organisation, Weapons Systems Research Laboratory, 1986.

[89] J. E. Kowalczyk *et al.*, « Safety in Design and Manufacturing of Extruders Used for the Continuous Processing of Energetic Formulations », *Journal of Energetic Materials*, vol. 25, nº 4, p. 247‑271, sept. 2007, doi: 10.1080/07370650701567074.

[90] O. Müller, « Procedures for the production of gun propellants by use of different extruders », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 7, nº 3, p. 169‑186, févr. 1983, doi: 10.1016/0304-3894(83)80009-0.

[91] A. L. Graham et P. T. Reardon, « Pollution burdens associated with load/assemble/pack of an ap based MK-66 PIP motor by continuous and batch processing », *Waste Management*, vol. 17, nº 2, p. 113‑121, janv. 1998, doi: 10.1016/S0956-053X(97)10009-5.

[92] J. Thépénier et G. Fonblanc, « Advanced technologies available for future solid propellant grains », *Acta Astronautica*, vol. 48, nº 5, p. 245‑255, mars 2001, doi: 10.1016/S0094-5765(01)00048-0.

[93] M. J. Fair, « Twin Screw Extrusion of Aluminised Thermobaric Explosives », in *Proc. Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium*, Bristol, United Kingdom, avr. 2006.

[94] D. Silagy, « Extrusion de film à plat : cast film », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. 33, p. AM 3 707–1–18, 2005.

[95] N. Lebaal, « Optimisation de la tête d'extrusion pour la fabrication de pièces thermoplastiques », 2007.

[96] A. Sirat, « Visualisation et extrusion de pâtes au travers des orifices. Application à la céramique », 2017.

[97] B. Vergnes, « Défauts d 'extrusion et instabilités d ' écoulement des polymères fondus », *Rhéologie*, vol. 25, p. 1‑25, 2014.

[98] D. R. Dillehay, D. W. Turner, H. L. Wingfield, et J. A. Blackwell, « Composite gun propellant processing technique », 5,487,851, janv. 30, 1996.

[99] A. Davantes, « Contribution of in situ infrared spectroscopy to the study of complexation reactions at the solid/liquid interface », Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015.

[100] D. K. Shen et S. Gu, « The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products », *Bioresource Technology*, vol. 100, nº 24, p. 6496‑6504, déc. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.06.095.

[101] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Part 1*. NSRDS-NBS 6, 1967.

[102] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Part 2*. NSRDS-NBS 11, 1967.

[103] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Part 3*. NSRDS-NBS 17, 1968.

[104] M. Abd-Elghany, A. Elbeih, et S. Hassanein, « Thermal behavior and decomposition kinetics of RDX and RDX/HTPB composition using various techniques and methods », *Central European Journal of Energetic Materials*, vol. 13, nº 3, p. 714–735, 2016, doi: 10.22211/cejem/64954.

[105] H. Wang, H. Zhang, R. Hu, E. Yao, et P. Guo, « Estimation of the critical rate of temperature rise for thermal explosion of nitrocellulose using non-isothermal DSC », *J Therm Anal Calorim*, vol. 115, nº 2, p. 1099‑1110, févr. 2014, doi: 10.1007/s10973-013-3432-5.

[106] J. Ehrhardt, L. Courty, et P. Gillard, « Thermal degradation and kinetic parameter of two insensitive propellants: an experimental study », *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, vol. 18, nº 1, p. 51–65, 2019.

[107] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, et N. Sbirrazzuoli, « ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data », *Thermochimica Acta*, vol. 520, nº 1‑2, p. 1–19, 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.

[108] R. B. Prime, « Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction », *Polymer Engineering & Science*, vol. 13, nº 5, p. 365–371, 1973, doi: 10.1002/pen.760130508.

[109] H. L. Friedman, « Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic », *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 6, nº 1, p. 183–195, 2007, doi: 10.1002/polc.5070060121.

[110] J. L. Koenig, « Chapter 10 - Mass spectrometry of polymers », in *Spectroscopy of Polymers (Second Edition)*, J. L. Koenig, Éd. New York: Elsevier Science, 1999, p. 441‑480.

[111] T. P. Wampler, « Pyrolysis-Gas Chromatography », in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2014.

[112] K. D. Sam, « Gas Chromatography | Pyrolysis☆ », in *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*, Third Edition., P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, et M. Miró, Éd. Oxford: Academic Press, 2019, p. 245‑261.

[113] R. V. Salazar Gonzalez, « Impact du polylactide (PLA) sur la qualité des bioproduits au contact », Thèse, AgroParisTech, 2013.

[114] L. Courty, « Etude de l'émission et des propriétés de combustion des composés organiques volatils potentiellement impliqués dans les feux de forêts accélérés », Thèse, ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechique - Poitiers, 2012.

[115] N. Gascoin, G. Fau, P. Gillard, et A. Mangeot, « Experimental Flash Pyrolysis of High Density PolyEthylene under Hybrid Propulsion Conditions », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, p. 1‑11, mars 2013.

[116] W. J. Pitz et C. K. Westbrook, « A detailed chemical kinetic model for gas phase combustion of TNT », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, nº 2, p. 2343‑2351, janv. 2007, doi: 10.1016/j.proci.2006.08.061.

[117] Abraham. Savitzky et M. J. E. Golay, « Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. », *Anal. Chem.*, vol. 36, nº 8, p. 1627‑1639, juill. 1964, doi: 10.1021/ac60214a047.

[118] P. Gillard et F. Opdebeck, *Laser diode ignition of the B/KNO3 pyrotechnic mixture: An experimental study*, vol. 179. 2007.

[119] F. Opdebeck, P. Gillard, et E. Radenac, « Influence of interface conditions on laser diode ignition of pyrotechnic mixtures: Application to the design of an ignition device », *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 42, nº 1, p. 47–56, 2003.

[120] Y. Fenard, « Etude expérimentale et modélisation de l'oxydation de composés organiques à des fins de sécurité industrielle : cinétique d'oxydation des butènes (1-, cis-2-, trans-2- et iso-) », PhD Thesis, 2014.

[121] Y. Fenard, P. Dagaut, G. Dayma, F. Halter, et F. Foucher, « Experimental and kinetic modeling study of trans-2-butene oxidation in a jet-stirred reactor and a combustion bomb », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 35, nº 1, p. 317‑324, 2015, doi: https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.007.

[122] D. Zhou, W. Yang, J. Li, K. L. Tay, et M. Kraft, « Combustion modeling in RCCI engines with a hybrid characteristic time combustion and closed reactor model », *Applied Energy*, vol. 227, p. 665‑671, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.137.

[123] S. W. Wagnon *et al.*, « Experimental and modeling studies of a biofuel surrogate compound: laminar burning velocities and jet-stirred reactor measurements of anisole », *Combustion and Flame*, vol. 189, p. 325‑336, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.10.020.

[124] J. Glorian, « Cinétique hétérogène pour la combustion de l'aluminium », PhD Thesis, 2015.

[125] J. Glorian, S. Gallier, et L. Catoire, « On the role of heterogeneous reactions in aluminum combustion », *Combustion and Flame*, vol. 168, p. 378‑392, 2016, doi: https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.01.022.

[126] R. Hiyoshi et T. B. Brill, « Thermal Decomposition of Energetic Materials 83. Comparison of the Pyrolysis of Energetic Materials in Air versus Argon », *Propellants Explosives Pyrotechnics*, vol. 27, nº 1, p. 23‑30, mars 2002, doi: 10.1002/1521-4087(200203)27:1<23::AID-PREP23>3.0.CO;2-B.

[127] « https://github.com/ReactionMechanismGenerator/RMG-Py ». .

[128] J. Song, « Building robust chemical reaction mechanisms: Next generation of automatic model construction software », Massachusetts Institute of Technology, 2004.

[129] W. H. Green *et al.*, « Computer Construction of Detailed Chemical Kinetic Models for Gas-Phase Reactors », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, nº 23, p. 5362‑5370, nov. 2001, doi: 10.1021/ie001088s.

[130] J. M. Grenda, I. P. Androulakis, A. M. Dean, et W. H. Green, « Application of Computational Kinetic Mechanism Generation to Model the Autocatalytic Pyrolysis of Methane », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, nº 5, p. 1000‑1010, mars 2003, doi: 10.1021/ie020581w.

[131] J. W. Allen *et al.*, « A coordinated investigation of the combustion chemistry of diisopropyl ketone, a prototype for biofuels produced by endophytic fungi », *Combustion and Flame*, vol. 161, nº 3, p. 711‑724, 2014, doi: https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.10.019.

[132] G. Magoon *et al.*, « Detailed chemical kinetic modeling of JP-10 (exo-tetrahydrodicyclopentadiene) high-temperature oxidation: Exploring the role of biradical species in initial decomposition steps », *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 44, 2012, doi: 10.1002/kin.20702.

[133] M. R. Harper, K. M. V. Geem, S. P. Pyl, G. B. Marin, et W. H. Green, « Comprehensive reaction mechanism for n-butanol pyrolysis and combustion », *Combustion and Flame*, vol. 158, nº 1, p. 16‑41, 2011, doi: https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.06.002.

[134] S. W. Benson *et al.*, « Additivity rules for the estimation of thermochemical properties », *Chem. Rev.*, vol. 69, nº 3, p. 279‑324, juin 1969, doi: 10.1021/cr60259a002.

[135] S. W. Benson et J. H. Buss, « Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties », *\jcp*, vol. 29, nº 3, p. 546‑572, sept. 1958, doi: 10.1063/1.1744539.

[136] C.-Y. Lin, H.-T. Wang, M. C. Lin, et C. F. Melius, « A shock tube study of the CH2O + NO2 reaction at high temperatures », *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 22, nº 5, p. 455‑482, 1990, doi: 10.1002/kin.550220504.

[137] R. A. Fifer, « Shock tube study of the high temperature kinetics and mechanisms of nitrogen dioxide - aldehyde reactions », *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1975.

[138] R. H. West, J. W. Allen, et W. H. Green, « Automatic Reaction Mechanism Generation with Group Additive Kinetics », 2012.

[139] J. Glorian, J. Ehrhardt, et B. Baschung, « Detailed kinetic modeling of nitroglycerin low-temperature decomposition ». PU ISL, 2020.

[140] M. Matrat, « Développement de mécanismes cinétiques détaillés pour l'oxydation de biocarburants de deuxième génération : étude expérimentale et modélisation », ENSTA ParisTech, 2014.

[141] K. Van Geem, M.-F. Reyniers, B. Marin, J. Song, W. H. Green, et D. Matheu, « Automatic reaction network generation using RMG for steam cracking of n-hexane », *AIChE Journal*, vol. 52, nº 2, p. 718‑730, févr. 2006, doi: 10.1002/aic.10655.

[142] M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 16 Rev. C.01*. Wallingford, CT, 2016.

[143] A. Osmont, « Elaboration d'une méthode théorique de calcul des enthalpies de formation en phase gazeuse et condensée des molécules et radicaux de masse molaire élevée : application à l'énergétique », Thèse, Orléans, 2007.

[144] A. Osmont, L. Catoire, I. Gökalp, et V. Yang, « Ab initio quantum chemical predictions of enthalpies of formation, heat capacities, and entropies of gas-phase energetic compounds », *Combustion and Flame*, vol. 151, nº 1, p. 262‑273, 2007, doi: https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.05.001.

[145] G. Fau et N. Gascoin, « Numerical Investigations of Chemical Kinetics for Methane Catalysis and Pyrolysis », *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, vol. 15, nº 1, p. 1‑24, 2014.

[146] A. Lutz, R. J. Kee, et J. A. Miller, « Senkin: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis », Sandia National Laboratories, SAND87-8248.UC‑4, 1987.

[147] G. Godel, « Modélisation de sous-maille de la combustion turbulente : développement d'outils pour la prédiction de la pollution dans une chambre aéronautique », 2010.

[148] N. Bordet, « Modélisation 0D/1D de la combustion diesel : du mode conventionnel au mode homogène », Université d'Orléans, 2011.

[149] Y. Reuven, M. D. Smooke, et H. Rabitz, « Sensitivity analysis of boundary value problems: application to nonlinear reaction-diffusion systems », *Journal of Computational Physics*, vol. 64, n° 1, p. 27‑55, 1986, doi: https://doi.org/10.1016/0021-9991(86)90017-3.

[150] T. Turányi, « Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry », *Reliability Engineering & System Safety*, vol. 57, n° 1, p. 41‑48, 1997, doi: https://doi.org/10.1016/S0951-8320(97)00016-1.

[151] K. K. Kuo et M. Summerfield, « Chemistry of Nitrate Ester and Nitramine Propellants », p. 61.

[152] Q. Luo, T. Ren, H. Shen, J. Zhang, et D. Liang, « The Thermal Properties of Nitrocellulose: From Thermal Decomposition to Thermal Explosion », *Combustion Science and Technology*, vol. 190, n° 4, p. 579‑590, avr. 2018, doi: 10.1080/00102202.2017.1396586.

[153] J. Rychlý, A. Lattuati-Derieux, L. Matisová-Rychlá, K. Csomorová, I. Janigová, et B. Lavédrine, « Degradation of aged nitrocellulose investigated by thermal analysis and chemiluminescence », *J Therm Anal Calorim*, vol. 107, n° 3, p. 1267‑1276, mars 2012, doi: 10.1007/s10973-011-1746-8.

[154] F. C. Izzo *et al.*, « Elucidating the composition and the state of conservation of nitrocellulose-based animation cells by means of non-invasive and micro-destructive techniques », *Journal of Cultural Heritage*, vol. 35, p. 254‑262, janv. 2019, doi: 10.1016/j.culher.2018.09.010.

[155] E. Alinat, « Développement de nouvelles stratégies utilisant l'électrophorèse capillaire pour la caractérisation physico- chimique des nitrocelluloses en vue de leur identification dans des prélèvements pré-ou post-attentat », Paris, 2014.

[156] J. Ehrhardt, L. Courty, P. Gillard, et B. Baschung, « Investigation on the pyrolysis products of low vulnerability propellants based on RDX », in *50th International Annual Conference of ICT*, Karlsruhe, Germany, juin 2019, p. 84‑1, [En ligne]. Disponible sur: https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02172790.

[157] J. Ehrhardt, L. Courty, P. Gillard, et B. Baschung, « Experimental Study of Pyrolysis and Laser Ignition of Low-Vulnerability Propellants Based on RDX », *Molecules*, vol. 25, n° 10, 2020, doi: 10.3390/molecules25102276.

[158] P. Glarborg, J. A. Miller, B. Ruscic, et S. J. Klippenstein, « Modeling nitrogen chemistry in combustion », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 67, p. 31‑68, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.01.002.

[159] S. F. Palopoli et T. B. Brill, « Thermal decomposition of energetic materials 52. On the foam zone and surface chemistry of rapidly decomposing HMX », *Combustion and Flame*, vol. 87, nº 1, p. 45‑60, 1991, doi: https://doi.org/10.1016/0010-2180(91)90026-8.

[160] P. Pepiot-Desjardins et H. Pitsch, « An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms », *Combustion and Flame*, vol. 154, nº 1, p. 67‑81, 2008, doi: https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.10.020.

[161] Y. Fenard *et al.*, « A model of tetrahydrofuran low-temperature oxidation based on theoretically calculated rate constants », *Combustion and Flame*, vol. 191, p. 252‑269, 2018, doi: https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.01.006.

[162] C. D. Doyle, « Kinetic analysis of thermogravimetric data », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 5, nº 15, p. 285‑292, 1961, doi: 10.1002/app.1961.070051506.

[163] C. D. Doyle, « Estimating isothermal life from thermogravimetric data », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 6, nº 24, p. 639‑642, 1962, doi: 10.1002/app.1962.070062406.

[164] R. B. Prime, « Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction », *Polymer Engineering & Science*, vol. 13, nº 5, p. 365‑371, 1973, doi: 10.1002/pen.760130508.

[165] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, et N. Sbirrazzuoli, « ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data », *Thermochimica Acta*, vol. 520, nº 1‑2, p. 1‑19, 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.

[166] H. L. Friedman, « Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic », *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 6, nº 1, p. 183‑195, 2007, doi: 10.1002/polc.5070060121.

[167] H. E. Kissinger, « Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis », *Analytical Chemistry*, vol. 29, nº 11, p. 1702‑1706, 1957, doi: 10.1021/ac60131a045.

[168] M. J. Starink, « The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods », *Thermochimica Acta*, vol. 404, nº 1‑2, p. 163‑176, 2003, doi: 10.1016/S0040-6031(03)00144-8.

Jordan EHRHARDT

Allumage laser de poudres propulsives à vulnérabilité réduite : influence du taux de nitrocellulose sur les conditions de pyrolyse et d'inflammation

Résumé : Les poudres propulsives à vulnérabilité réduite ont été développées spécifiquement pour résister aux stimuli accidentels et remplacer les compositions classiques à base de nitrocellulose (NC). Néanmoins, aujourd'hui, les mécanismes mis en jeu, dictant le comportement de ces poudres propulsives, sont peu connus. Le phénomène d'allumage d'une poudre propulsive à vulnérabilité réduite inclut des phénomènes thermiques, physiques et chimiques très complexes. Ainsi, les poudres propulsives étudiées dans cette thèse sont des mélanges d'hexogène (RDX) et de nitrocellulose pour se concentrer sur l'interaction entre ces deux composés. De manière à préciser l'effet de la nitrocellulose sur l'allumage d'une poudre propulsive, trois compositions différentes sont étudiées.

Ces poudres ont été préparées par un procédé d'extrusion. La phase gazeuse libérée lors de la pyrolyse est analysée par spectrométrie de masse à l'aide de deux dispositifs expérimentaux. Par la suite, l'allumage laser de ces poudres est étudié. À la lumière de propriétés de combustion comme la surpression ou le délai d'inflammation, certaines influences sont dégagées quant à l'impact de l'atmosphère gazeuse, de la puissance utilisée ou encore de la pression initiale. Les probabilités d'allumage sont calculées selon la méthode de Langlie. L'influence du graphitage en surface des grains se montre considérable, amenant une diminution de 95 % de l'énergie d'allumage. Numériquement, l'outil Reaction Mechanism Generator est utilisé pour générer le premier modèle de décomposition de la nitrocellulose. Ce modèle est, finalement, fusionné avec un modèle du RDX existant pour modéliser les surpressions obtenues expérimentalement.

Mots-clés : RDX - Nitrocellulose - Pyrolyse - Allumage laser - Energie d'allumage

Laser ignition of low vulnerability propellants: influence of the nitrocellulose rate on the pyrolysis and ignition processes

Abstract: Low vulnerability gun propellants are energetic materials specifically designed to resist unintended initiation stimuli and aim at replacing the usual nitrocellulose (NC) based ones. The different phenomena involved in the propellant's ignition are numerous (thermal, chemical or physical) and not well known nowadays. Therefore, this study aims at investigating the pyrolysis and combustion phenomena of three propellants made of hexogen (RDX) and nitrocellulose.

These propellants were made through an extrusion process. The chemical species emitted during the pyrolysis process were analyzed by mass spectrometry using two experimental setups. Laser ignition is also investigated thanks to a laser diode. Depending on properties such as overpressure or ignition delay, influence of initial pressure, gas atmosphere or laser power are discussed. Ignition probabilities are calculated with the Langlie method. By adding carbon graphite on the surface of the propellant, the value of the ignition energy is decreased by 95 %. The "Reaction Mechanism Generator" tool has been exploited in order to build the first numerical model of NC decomposition. Eventually NC model has been merged with an already existing RDX model in order to simulate the overpressure experimentally obtained.

Keywords: RDX - Nitrocellulose - Pyrolysis - Laser ignition - Ignition energy

Laboratoire PRISME
Université d'Orléans
8 Rue Léonard de Vinci - 45072 Orléans