



HAL
open science

Étude expérimentale de l'influence conjointe de paramètres physicochimiques sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques

Charles Rosères

► **To cite this version:**

Charles Rosères. Étude expérimentale de l'influence conjointe de paramètres physicochimiques sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques. Génie des procédés. Université d'Orléans, 2021. Français. NNT : 2021ORLE3183 . tel-03941055

HAL Id: tel-03941055

<https://theses.hal.science/tel-03941055v1>

Submitted on 16 Jan 2023

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
ÉNERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE
L'UNIVERS

Laboratoire PRISME

THÈSE

présentée par :

Charles ROSÈRES

Soutenue le : **21 octobre 2021**

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

Discipline/ Spécialité : **Énergétique, Génie des procédés**

Étude expérimentale de l'influence conjointe de paramètres physicochimiques sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques

THÈSE dirigée par :

M. Philippe GILLARD

Professeur, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

M. Marc COMET

Maître de recherche, Institut franco-allemand de
Saint Louis

M. Jean-Pierre GARO

Professeur, Université de Poitiers

JURY :

M. Alexis COPPALLE

Professeur, INSA Rouen, *Président du jury*

M. Christophe BOULNOIS

Resp. Dpt. R&D Pyrotechnie, Nexter Munitions

M. Léo COURTY

Maître de Conférences, Université d'Orléans

REMERCIEMENTS

*Initiators fire the chain
Acceleration boards the train
Fierce and fast reaction zip
Ingredients self-sufficient wip
The pace beyond Combustion
Past the point of Deflagration
Atoms fly with mounting pressure
Explosion the becomes the measure
Ah! But for some that's not enough
For they are made of rougher stuff
And still the pace goes up and up
Until it reaches ceiling, top
The pace by now extremely hot
No more acceleration can be got
Energy loosed in shocking wave
Atoms agitated so behave
With truly violent reputation
The label then is Detonation*

One of Her Majesty's Inspector of Explosives

Cette thèse CIFRE a été réalisée au sein des locaux et avec le soutien des équipes de Nexter Munitions et du Laboratoire PRISME à Bourges.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de Thèse, le Pr. Philippe Gillard, sans qui la finalité de ces travaux n'aurait pu aboutir et pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse sur un sujet aussi intéressant. Merci pour ses conseils et remarques avisées durant ces trois années.

Mes remerciements vont également au Dr. Léo Courty qui a encadré ces travaux au sein du Laboratoire PRISME. Merci pour ses nombreux conseils, son soutien et pour la patience dont il a fait preuve pour lire et relire, plusieurs fois, ce travail ainsi que les publications associées.

Je tiens également à remercier le Dr. Christophe Boulnois, qui a encadré cette thèse CIFRE au sein du service de Recherche et Développement de Nexter Munitions. Son exemplarité et sa rigueur scientifique m'ont accompagnées durant ces trois années, ses conseils et son soutien ont grandement contribué à l'achèvement de ce travail. Il a su me redonner du courage dans les moments les plus durs.

Je remercie à présent les membres du jury qui ont accepté de faire l'honneur de juger ce travail :

- Le Maître de recherches Marc Comet et le Pr. Jean-Pierre Garo, rapporteurs de ce mémoire, qui ont émis un avis favorable à la soutenance de ce travail. Merci à leurs conseils et remarques avisés.
- Le Pr. Alexis Coppalle, pour avoir accepté de présider ce jury. Merci pour le temps et l'intérêt qui ont été consacrés à mon travail.

Cette thèse a été menée au sein de deux entités, dans les locaux du service Recherche et Développement de Nexter Munition et dans ceux du Laboratoire PRISME sur le site de l'IUT de Bourges.

Côté Nexter : je tiens à remercier tous ceux et celles avec qui j'ai pu travailler, à commencer par Corentin Le Renard pour toutes ces discussions aussi diverses que variées et toutes plus intéressantes les unes que les autres. Merci à Romain et Lucie pour leurs conseils. Mais aussi Anne, Émilie, Aurélien, David, Thierry, Yann et Jean-Michel. Merci pour tout ce qu'ils ont pu m'apprendre.

Côté PRISME : je remercie toute l'équipe de l'Axe Combustion-Explosions ainsi que tous ceux que j'ai pu croiser au cours de ces trois années au sein du laboratoire. Gilles, Stéphane, Mame, Laure, Matthieu, Sylvain, Cyril, Jasmina, Nathalie, merci pour tous ces échanges parfois drôles, parfois plus sérieux.

Merci aux doctorants et amis. Ceux qui sont déjà partis, les déjà docteurs Jérémy, Jordan, Jérémy, Aravind et Myriam. Ceux qui sont toujours là, Adeline et Thomas. Et ceux qui viennent de nous rejoindre, Alix, Samuel et Chayma.

Merci à ceux qui sont restés moins longtemps mais qu'on aime bien quand même, Patrick, Lucie, Clément, Thibaud.

Merci à vous tous d'avoir rendu ces trois années incroyables.

Enfin, je souhaite remercier tous ceux et celles qui, de l'extérieur, m'ont soutenu. Mes parents, mon frère, mes amis qui ne comprenaient pas toujours mes explications mais qui ont toujours été là pour moi. Et Gwen, pour toutes ces années et celles à venir, merci.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	I
SOMMAIRE	I
NOMENCLATURE	IV
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
PARTIE I : ÉTAT DE L'ART SUR LA RÉACTIVITÉ DES COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES	3
I.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES	4
I.1.1. CLASSIFICATION DES MATÉRIAUX ÉNERGÉTIQUES	4
I.1.2. PARAMÈTRES INFLUENTS DES COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES	7
I.2. MODÈLES DE COMBUSTION HÉTÉROGÈNE	16
I.2.1. GÉNÉRALITÉS SUR LA COMBUSTION SOLIDE	16
I.2.2. MODÈLES DE COMBUSTION HÉTÉROGÈNE	17
I.3. NATURE DES COMPOSÉS ÉTUDIÉS	26
I.3.1. PEROXYDE DE STRONTIUM	27
I.3.2. MAGNÉSIUM	31
I.3.3. DINITROANISOLE	32
PARTIE II : COMPOSITION PYROTECHNIQUE ÉTUDIÉE	38
II.1. CHOIX DE LA COMPOSITION D'ÉTUDE	39
II.2. MOYENS ET MÉTHODES DE MESURE DE LA GRANULOMÉTRIE	40
II.3. RÉSULTATS DES ANALYSES GRANULOMÉTRIQUES	41
II.3.1. PEROXYDE DE STRONTIUM	42
II.3.2. MAGNÉSIUM	45
II.3.3. CONCLUSION SUR LES ANALYSES GRANULOMÉTRIQUES	48
II.4. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	48
II.4.1. PROCÉDÉ DE FABRICATION PAR VOIE SÈCHE	48

II.4.2.	PROCÉDÉ DE FABRICATION PAR VOIE HUMIDE	48
II.4.3.	MODE OPÉRATOIRE DE FABRICATION	49
II.5.	PLAN D'EXPÉRIENCE	49
II.5.1.	PARAMÈTRES D'ÉTUDE DE L'EXISTENCE DE RÉACTIONS OXYDANT/LIANT ET RÉDUCTEUR/LIANT	50
II.5.2.	PARAMÈTRES D'ÉTUDE POUR LA VISUALISATION DE L'INFLUENCE DU LIANT	50
II.5.3.	PARAMÈTRES DE FABRICATION DES COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES TERNAIRES POUR L'ÉTUDE DE L'INFLUENCE CONJOINTE DES PARAMÈTRES RETENUS	52
II.5.4.	CONCLUSION SUR LA MÉTHODOLOGIE EMPLOYÉE	54
II.6.	CONCLUSION SUR LE CHOIX DE LA COMPOSITION PYROTECHNIQUE ÉTUDIÉE	54
PARTIE III : ANALYSES THERMIQUES ET VOLUMIQUES		57
III.1.	MOYENS ET MÉTHODES	58
III.1.1.	PYCNOMÈTRE À HÉLIUM	58
III.1.2.	ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG)	59
III.1.3.	ATG COUPLÉE SPECTROMÉTRIE DE MASSE (ATG – SM)	62
III.1.4.	CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (DSC)	63
III.1.5.	BOMBE CALORIMÉTRIQUE	67
III.1.6.	EXTRACTION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION	68
III.2.	RÉSULTATS ET DISCUSSION	69
III.2.1.	MESURES DES MASSES VOLUMIQUES DES COMPOSITIONS BINAIRES	69
III.2.2.	CONCLUSION SUR LES MESURES DE MASSES VOLUMIQUES	71
III.2.3.	RÉSULTATS DES ANALYSES THERMIQUES	72
III.2.4.	CONCLUSION SUR LES ANALYSES THERMIQUES	109
PARTIE IV : VITESSE DE COMBUSTION EN GOUTTIERE		112
IV.1.	MOYENS ET MÉTHODES	113
IV.1.1.	DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET PROTOCOLE OPÉRATOIRE	113
IV.1.2.	TRAITEMENT DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES	116
IV.2.	RÉSULTATS DES MESURES DE VITESSE DES COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES	117
IV.2.1.	ÉTUDE DES COMPOSITIONS BINAIRES	117
IV.2.2.	ÉTUDE DES COMPOSITIONS TERNAIRES	120
IV.2.3.	CONCLUSION SUR LES MESURES DE VITESSES DE COMBUSTION	129
IV.3.	ÉTUDE DE L'ÉPAISSEUR DE FLAMME	130

IV.3.1. CALCUL ET MESURE DE L'ÉPAISSEUR DE FLAMME	130
IV.3.2. CONCLUSION SUR L'ÉTUDE DE L'ÉPAISSEUR DE FLAMME	137
IV.4. CONCLUSION SUR L'ANALYSE DE LA VITESSE DE COMBUSTION	137
<u>PARTIE V : ÉTUDE ADIMENSIONNELLE DE LA VITESSE DE COMBUSTION</u>	<u>140</u>
V.1. ESTIMATION DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE	141
V.1.1. MODÈLES D'ESTIMATION DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE	142
V.1.2. ESTIMATION NUMÉRIQUE DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE	144
V.1.3. DÉTERMINATION DE LA VALIDITÉ DES MODÈLES	158
V.1.4. APPLICATION À LA VITESSE DE COMBUSTION	163
V.2. ANALYSE DIMENSIONNELLE DE LA VITESSE DE COMBUSTION	164
V.2.1. MISE EN PLACE DE NOMBRES ADIMENSIONNELS	164
V.2.2. APPLICATION DES NOMBRES ADIMENSIONNELS	165
V.2.3. CONCLUSION SUR L'ANALYSE DIMENSIONNELLE DE LA VITESSE DE COMBUSTION	175
V.3. ANALYSE MULTILINÉAIRE DE L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES D'ÉTUDE SUR LA VITESSE DE COMBUSTION	175
V.3.1. PRISE EN COMPTE DES PARAMÈTRES SEULS	176
V.3.2. LINÉAIRE AVEC TERMES CROISÉS	178
V.3.3. ANALYSE MULTILINÉAIRE À L'AIDE DES NOMBRES ADIMENSIONNELS	180
V.3.4. RÉGRESSION MULTILINÉAIRE ADIMENSIONNELLE DE PART ET D'AUTRE DU MAXIMUM DE VITESSE	184
V.3.5. CONCLUSION SUR L'ANALYSE MULTILINÉAIRE	186
V.4. CONCLUSION SUR L'ÉTUDE ADIMENSIONNELLE DE LA VITESSE DE COMBUSTION	187
<u>CONCLUSION GÉNÉRALE</u>	<u>190</u>
<u>RÉFÉRENCES</u>	<u>195</u>
<u>ANNEXE</u>	<u>200</u>
<u>TABLE DES ILLUSTRATIONS</u>	<u>203</u>

NOMENCLATURE

Symboles latins

<p>A : Le coefficient pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius [s^{-1}]</p>	<p>ef : L'épaisseur de flamme [m]</p>
<p>a : La diffusivité thermique [$m^2.s^{-1}$] ou la constante de la loi de Vieille [$m.s^{-1}.Pa^{-n}$]</p>	<p>$\Delta_r H$: L'enthalpie de réaction [$J.g^{-1}$]</p>
<p>a_i : Un coefficient de la loi de régression multilinéaire [-]</p>	<p>L : La longueur caractéristique [m]</p>
<p>b^* : La constante adimensionnée de la loi de régression multilinéaire [-]</p>	<p>m : La masse totale considérée [kg]</p>
<p>BO : La balance oxygène (Anglais : OB) [-]</p>	<p>m_F : La masse de réducteur (Fuel) [kg]</p>
<p>C_p : La capacité calorifique à pression constante [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]</p>	<p>m_O : La masse d'oxydant [kg]</p>
<p>D : Le diamètre moyen des grains sphériques [μm]</p>	<p>$m_{F, stoe}$: La masse de réducteur à la stœchiométrie [kg]</p>
<p>D_{10} : Le diamètre en fréquence cumulée à 10 % [μm]</p>	<p>$m_{O, stoe}$: La masse d'oxydant à la stœchiométrie [kg]</p>
<p>D_{50} : Le diamètre en fréquence cumulée à 50 % [μm]</p>	<p>M : Le nombre d'atomes de métal donnant des oxydes métalliques [-]</p>
<p>D_{90} : Le diamètre en fréquence cumulée à 90 % [μm]</p>	<p>M_w : La masse molaire de la molécule considérée [$g.mol^{-1}$]</p>
<p>$D_{3/2}$: Le diamètre moyen en surface et volume (Diamètre de Sauter) [μm]</p>	<p>M_i : La masse molaire de l'espèce i [$g.mol^{-1}$]</p>
<p>$D_{4/3}$: Le diamètre moyen en masse et volume [μm]</p>	<p>m_0 : La masse initiale [kg]</p>
	<p>m_t : La masse à un instant t de la réaction [kg]</p>
	<p>m_f : La masse finale [kg]</p>
	<p>\dot{m} Le flux massique [$kg.s^{-1}$]</p>

n : Selon le contexte L'exposant de pression de la loi de Vieille [-] ou Le nombre d'atome de métal par molécule d'oxyde [-]	T_0 : La température initiale [K]
n_1 : L'indice de réfraction du cœur de la fibre optique [-]	T_1 : La température d'inflammation [K]
n_2 , L'indice de réfraction de la gaine de la fibre optique [-]	T_{pic} : La température au maximum d'intensité du pic mesuré [K]
n_i : La fréquence normée de particules de diamètre d_i [-]	U : La vitesse de l'écoulement [m.s ⁻¹]
P : La pression [Pa]	V : La vitesse de combustion [m.s ⁻¹]
P^-, P^+ : La pression de part et d'autre de l'interface [Pa]	V_i : Le volume de l'espèce i [m ³]
P_a : La pression ambiante [Pa]	$V_{cellule}$: Le volume de la cellule de l'échantillon [m ³]
P_1 : La pression de mesure de la masse volumique [Pa]	$V_{éch}$: Le volume exact de l'échantillon [m ³]
$P_{2.}$: La pression résiduelle [Pa]	$V_{expansion}$: Le volume de la cellule d'expansion [m ³]
R : La constante des gaz parfaits, 8.314 [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]	v : La vitesse de l'écoulement transverse au matériau [m.s ⁻¹]
\dot{r} La vitesse de régression de la surface de combustion [m.s ⁻¹]	v_i : La vitesse de l'espèce i au sein de l'écoulement transverse [m.s ⁻¹]
S : La surface d'un grain [m ²]	X_i : Un paramètre d'étude de la loi de régression multilinéaire
Sp : La surface spécifique [m ² .kg ⁻¹]	x : Le nombre d'atomes de carbones [-]
t : Le nombre d'atomes d'oxygène dans la molécule [-]	y : Le nombre d'atomes d'hydrogène [-]
T : La température de flamme [K]	y : L'écart à la surface du solide [m]
	Y_i : La fraction massique de l'espèce i [-]

Lettres grecques

α : le taux d'avancement [-]

β : La rampe de chauffe [K.min⁻¹]

δ : L'épaisseur de flamme [m]

Δx : L'épaisseur de la zone de réaction [m]

ε : La porosité [-]

η : La dimension de Kolmogorov

θ : L'angle d'incidence [°]

λ : La conductivité thermique du milieu [W.m⁻¹.K⁻¹]

μ : La viscosité dynamique du fluide [Pa.s]

ρ : La masse volumique [kg.m⁻³]

$\tau_{diff.}$: Le temps de diffusion [s]

$\tau_{chim.}$: Le temps chimique ($A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$) [s⁻¹]

Φ : La richesse de mélange

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De la création de lumière ou de gaz à la production de chaleur, les compositions pyrotechniques ont de multiples applications et sont utilisées pour des activités tant civiles que militaires. Cette diversité d'applications induit l'utilisation d'une grande variété de composés chimiques. Il est donc possible que ceux-ci puissent présenter un danger pour les êtres vivants ou pour l'environnement. C'est ce problème que cherche à encadrer la législation Européenne REACh (Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals), par des interdictions ou des restrictions d'emploi de certaines matières.

La nécessité de développer de nouvelles formulations sans utiliser de matières toxiques impose d'avoir une grande connaissance et maîtrise des phénomènes mis en jeu lors de la production des effets désirés. De fait, les matériaux énergétiques, dont les compositions pyrotechniques font partie, sont utilisés depuis plusieurs siècles maintenant. Certains d'entre eux sont par ailleurs très bien connus, et la chimie qui les anime, ainsi que leurs procédés de mise en œuvre, sont aujourd'hui globalement acquis, ou presque. Cette assertion est notamment vraie pour des matériaux tels que les propergols ou encore les explosifs. Bien que très étudiées depuis plus d'un siècle, les compositions pyrotechniques ne possèdent en revanche pas de modèles aussi précis que ceux qui existent pour les explosifs ou les propergols.

La grande diversité de paramètres à prendre en compte pour étudier la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques rend difficile l'estimation de l'influence de chacun d'entre eux sur cette dernière. Nombre de ces paramètres ont été étudiés, tels que la granulométrie des poudres ou la nature des couples oxydants-réducteurs. Mais leur influence fine, voire conjointe à d'autres paramètres, est généralement peu connue. C'est dans ce cadre que ces travaux, financés par l'ANRT et NEXTER Munitions, en partenariat avec le Laboratoire PRISME de l'Université d'Orléans, se déroulent. Cette thèse a pour objectif d'étudier les paramètres influents des compositions pyrotechniques afin de mettre en place un outil d'aide à la formulation de futures compositions.

L'étude de l'influence conjointe de ces paramètres se fera sur la base de compositions pyrotechniques, formulées à cet effet, dans le but d'être les plus représentatives de ce qui existe aujourd'hui, sans pour autant être protégées par un éventuel brevet. Les compositions étudiées sont formulées à partir d'un oxydant, le peroxyde de strontium, et de deux réducteurs, un métal,

le magnésium et une molécule énergétique, le 2,4-Dinitroanisole (DNAN) qui aura pour rôle d'être le liant mécanique de ces compositions.

La première partie de ce manuscrit présente un état de l'art des connaissances actuelles sur les matériaux énergétiques. Cette partie traite tout d'abord de la classification des matériaux énergétiques avant de préciser plus en détail le cas des compositions pyrotechniques, puis aborde les paramètres généraux influençant la vitesse de combustion. Enfin, la modélisation du phénomène de combustion hétérogène est abordée, avec la présentation de différents modèles existant, et les connaissances actuelles des matériaux d'étude.

La deuxième partie présente les compositions d'études et les choix qui ont été faits la concernant. Elle se poursuit en présentant la méthodologie de fabrication des compositions pyrotechniques et se termine par le plan d'expériences qui sera suivi. Ce dernier intègre l'étude de certains paramètres spécifiques : la proportion relative entre oxydant et réducteurs, le taux de liant, la taille des grains du réducteur métallique, et la porosité du lit de poudre.

La troisième partie présente dans un premier temps, les différentes analyses physico-chimiques qui seront menées, tant sur les composés seuls que sur les compositions étudiées, ainsi que les moyens utilisés. Les compositions pyrotechniques ont été analysées thermiquement par ATG, DSC ainsi qu'en bombe calorimétrique. Dans un second temps, les résultats obtenus sont présentés et discutés plus en détails.

La quatrième partie de ce mémoire présente la mesure de la vitesse de combustion en gouttière, qui est la principale variable d'intérêt de cette thèse. Ainsi sont développés la méthodologie expérimentale d'acquisition de la vitesse de combustion et les résultats de ces mesures. Enfin, cette partie se termine par une étude de l'épaisseur macroscopique de la flamme.

La cinquième et dernière partie présente l'étude adimensionnelle de la vitesse de combustion à travers la mise en place de nombres sans dimension permettant de rendre compte du problème étudié. Dans un premier temps, l'estimation de la conductivité thermique du lit de poudre est traitée. Dans un second temps, l'étude des nombres adimensionnels mènera à la mise en place d'une méthode graphique d'extraction d'une formulation permettant l'atteinte théorique du maximum de vitesse de combustion. Enfin, cette partie se termine par une analyse par régression multilinéaire de la vitesse de combustion adimensionnalisée à l'aide des paramètres influents retenus ; puis à l'aide des nombres adimensionnels mis en place.

PARTIE I :
ÉTAT DE L'ART SUR LA
RÉACTIVITÉ DES COMPOSITIONS
PYROTECHNIQUES

I.1. Généralités sur les matériaux énergétiques

Une substance est qualifiée de matériau énergétique lorsqu'elle contient en son sein (atomes constitutifs d'une molécule ou composés d'un mélange) les espèces chimiques nécessaires à sa propre décomposition tout en autorisant une libération d'énergie sous certaines conditions à la suite de leur allumage. La libération de cette énergie chimiquement stockée se caractérise sous plusieurs formes : mécanique, thermique, et lumineuse.

I.1.1. Classification des matériaux énergétiques

Les matériaux énergétiques se décomposent par réaction d'oxydo-réduction exothermique, se traduisant par une flamme. C'est la vitesse de déplacement du front de réaction associé à celle-ci que l'on nomme vitesse de flamme au sein du matériau. Le front de flamme correspond donc à la zone dans laquelle a lieu la réaction d'oxydo-réduction. Pour exister, cette réaction nécessite la présence d'au moins un oxydant et un réducteur, en quantités respectives suffisantes pour que la réaction puisse avoir lieu et se transmettre au reste du matériau. On parle alors de réaction auto-entretenue. Du point de vue de la combustion, celle-ci présente deux régimes de fonctionnement, la déflagration et la détonation. La différence entre les deux réside dans le mode de transmission de l'énergie. Le premier est thermique et est donc limité par les transferts thermiques dans le milieu réactif. Le second est mécanique, il s'agit d'une modification brutale de la pression due à une onde de choc supersonique. Dans la pratique, les termes combustion, déflagration, détonation sont utilisés pour graduer (dans cet ordre) la vitesse de combustion, respectivement : combustion (lente ou rapide) est employé pour décrire des vitesses inférieures au mètre par seconde ; déflagration pour des vitesses au-delà du mètre par seconde ; et détonation pour des vitesses supersoniques avec présence d'une onde de choc [1].

La classification des matériaux énergétiques usuelle, visible en Figure 1, est celle utilisée par les industriels pour différencier les utilisations qui sont faites des matériaux énergétiques, bien que certaines soient conjointes à plusieurs classes, comme il est possible de le constater en Figure 2. Celle-ci ne fait donc que peu intervenir la nature du matériau énergétique lui-même. Il est néanmoins possible de diviser les matériaux en deux catégories principales : les explosifs et les mélanges pyrotechniques, que certains nomment par généralisation « poudres » [2].

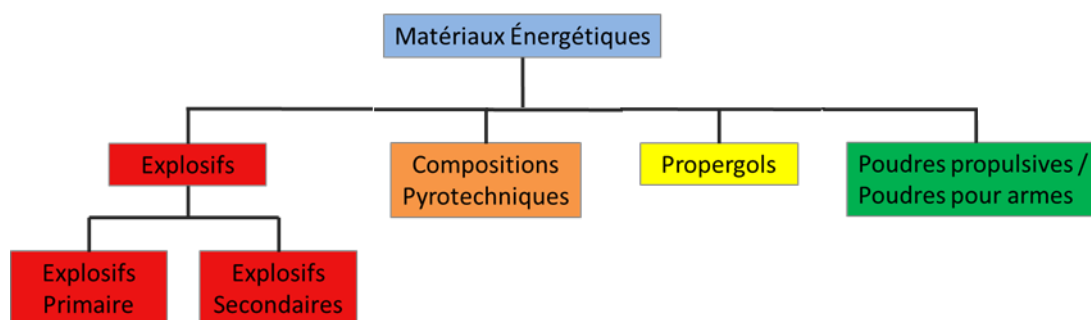


Figure 1 : Classification des matériaux énergétiques.

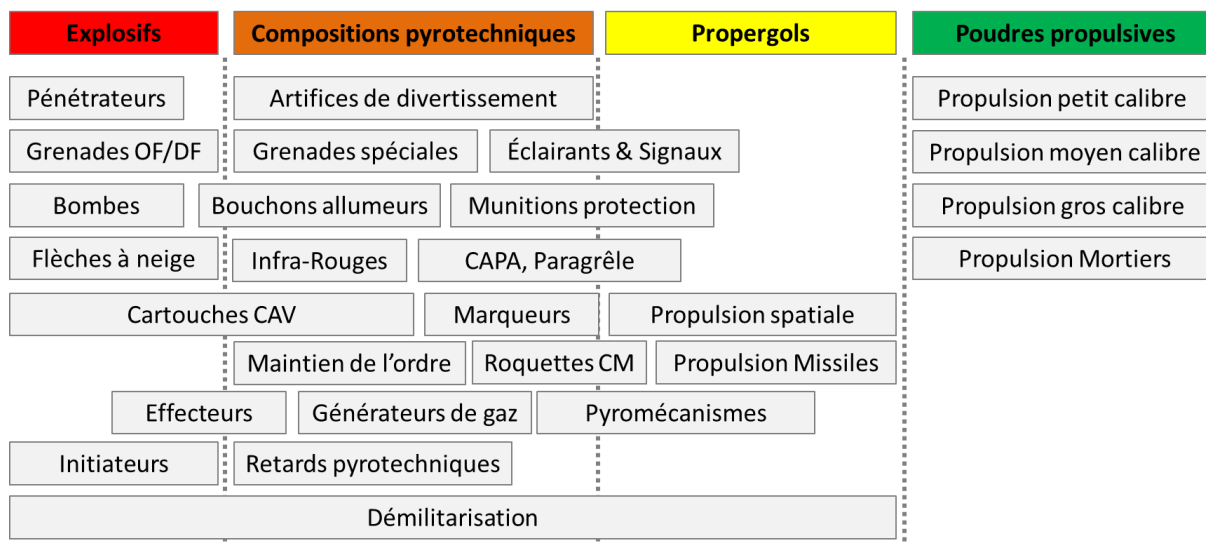


Figure 2 : Applications des matériaux énergétiques

Par définition, un explosif est une substance composée d'une molécule dont les groupements sont réactifs. La décomposition de ces groupements oxydants permet la libération de l'énergie chimique contenue. Ces groupements sont constitués d'éléments chimiques à forte capacité oxydante, généralement de l'oxygène ou du fluor. La libération de l'énergie est violente dans le cas des explosifs et le mode de combustion transite naturellement de la déflagration à la détonation. En pratique, les explosifs primaires sont différenciés des secondaires en fonction de leur capacité à transiter naturellement du régime de déflagration à celui de la détonation. De plus, les explosifs secondaires sont, en pratique, initiés par des primaires [1], bien qu'il existe d'autres méthodes, comme l'allumage laser. L'expression de « mélanges explosifs » est employée lorsque l'association d'un ou plusieurs explosifs avec d'autres produits est faite. Ceci permet d'améliorer leurs propriétés, mécaniques notamment.

L'emploi de « mélanges pyrotechniques » comprend tout matériau énergétique dont la composition contient à la fois l'oxydant et le réducteur. Il est alors fait état de « matériau énergétique à oxydant embarqué ». Il ne s'agit donc pas de molécules énergétiques comme pour les explosifs, mais bien de mélanges de différents composés qui, seuls, ne réagiraient pas. Ils se décomposent par combustion simple ou en déflamant. Une subdivision de cette classe en sous classes est alors possible. Celles-ci sont distinguables par l'utilisation industrielle qui est

faite des matériaux énergétiques : les propergols, les poudres propulsives et les compositions pyrotechniques [1].

Les propergols solides sont utilisés pour la propulsion, spatiale ou de missiles. Ils brûlent à une vitesse quasi constante en générant un grand volume de gaz. Le bloc monolithique de propergol est constitué en majorité d'un réducteur polymère au sein duquel est incorporé l'oxydant [3].

Les poudres propulsives, quant à elles, servent à la propulsion de munitions de petit, moyen et gros calibre. Avec la génération d'un volume de gaz suffisant en un temps très court, elles permettent la mise en pression d'une chambre de combustion. La surpression générée insuffle un mouvement au projectile dans le canon et au-delà. C'est leur caractère granulaire au profil particulier qui permet l'obtention de vitesses de combustion, et par conséquent de vitesses de production de gaz suffisantes, décrit par ce que l'on nomme une fonction de forme [4], [5].

Enfin, les compositions pyrotechniques englobent tous les mélanges granulaires constitués d'un ou plusieurs couples oxydant/réducteur permettant la production d'effets particuliers. Elles sont mises en forme par divers procédés de mélange. La production de l'effet désiré est liée à un couple oxydant/réducteur donné [6], [7], [8]. En effet, la décomposition de l'oxydant et l'oxydation du réducteur doivent avoir lieu à des températures proches, ou dans des conditions telles qu'elles sont concomitantes dans le temps et dans l'espace. Pour une utilisation optimale, les compositions pyrotechniques sont comprimées, à l'inverse des poudres propulsives qui sont généralement utilisées en vrac dans leur contenant [4], [9].

Les compositions pyrotechniques ont donc de multiples applications :

- Production de fumée (compositions fumigènes, écran de fumée, etc.) [10],
- Production de gaz pour les airbags,
- Production de lumière (feux d'artifices, grenades flash, compositions traçantes, etc.), [11], [12]
- Production de sons (artifices de divertissement, grenades sonores),
- Production de chaleur (thermites, compositions d'allumage),
- Transmission de « délais d'information » avec les compositions retard.

La définition générale qui a été donnée précédemment recouvre un grand nombre de couples oxydant/réducteur. C'est la nature du couple Ox/Red qui est responsable des effets produits par une composition et de sa raison d'utilisation dans une application précise. Parmi les autres additifs que l'on retrouve dans les compositions pyrotechniques, le liant est le principal constituant retenu. À l'exception des compositions intermétalliques ou des thermites, rares sont les compositions qui n'en contiennent pas. Les quantités utilisées sont généralement infimes, entre 1 et 3 % massiques [9].

Les liants sont utilisés pour assurer la cohésion des grains, mais aussi pour améliorer les propriétés mécaniques de l'ensemble de la composition [13]. Généralement inertes [14], pyrotechniquement parlant, les liants ont un comportement de réducteur vis-à-vis des autres composés. La quantité de liant mise en œuvre au sein d'une composition pyrotechnique est suffisamment faible pour négliger l'effet sur la ou les réactions. Néanmoins, il a été démontré qu'à des quantités plus importantes de liant, il existe un lien entre la quantité présente et une diminution de la vitesse de combustion [15].

Il existe des composés utilisés comme liants, qui ne sont pas spectateurs de la réaction et qui y participent sans avoir un comportement réducteur. On parle alors de liant énergétique. Il s'agit principalement de composés polymères, fonctionnalisés par des groupements très azotés tels que le GAP (Glycidyl Azide Polymer), ou le polynitrate de glycidyle [16].

I.1.2. Paramètres influents des compositions pyrotechniques

Les propriétés et caractéristiques attendues de chaque composition pyrotechnique lui sont propres, notamment influencées par le ou les couples oxydant/réducteur. Il est néanmoins possible d'énoncer une liste de paramètres communs à toutes les compositions pyrotechniques qui influent de manière similaire sur les propriétés de ces matériaux énergétiques. Berger [15] mentionne cinq paramètres comme étant ceux qui ont la plus forte influence sur les propriétés des compositions pyrotechniques : la nature des composés chimiques, la balance oxygène, la taille de particules (ou la surface spécifique), le liant, et le procédé de fabrication. Les sous-sections suivantes présentent ces paramètres.

I.1.2.1. Nature des espèces chimiques

I.1.2.1.1. Oxydants

Les agents oxydants sont des solides ioniques qui, lors de décomposition, libèrent des anions. Ces ions sont principalement constitués de liaisons instables et énergétiques en raison du fort écart d'électronégativité (capacité à attirer les électrons) entre les deux atomes qui la composent [9]. Comme le montre la Figure 3, les atomes les plus électronégatifs ont généralement une couche de valence déjà très remplie, les fortes électronégativités sont en couleurs « chaudes » et les plus faibles en couleurs « froides ».

2,2 H																	He
0,98 Li	1,57 Be											2,04 B	2,55 C	3,04 N	3,44 O	3,98 F	Ne
0,93 Na	1,31 Mg											1,61 Al	1,9 Si	2,19 P	2,58 S	3,16 Cl	Ar
0,82 K	1 Ca	1,36 Sc	1,54 Ti	1,63 V	1,66 Cr	1,55 Mn	1,83 Fe	1,88 Co	1,91 Ni	1,9 Cu	1,65 Zn	1,81 Ga	2,01 Ge	2,18 As	2,55 Se	2,96 Br	Kr
0,82 Rb	0,95 Sr	1,22 Y	1,33 Zr	1,6 Nb	2,16 Mo	2,1 Tc	2,2 Ru	2,28 Rh	2,2 Pd	1,93 Ag	1,69 Cd	1,78 In	1,96 Sn	2,05 Sb	2,1 Te	2,66 I	Xe
0,79 Cs	0,89 Ba	1,1 La	1,3 Hf	1,5 Ta	1,7 W	1,9 Re	2,2 Os	2,2 Ir	2,2 Pt	2,4 Au	1,9 Hg	1,8 Tl	1,8 Pb	1,9 Bi	2 Po	2,2 At	Rn
0,7 Fr	0,9 Ra	1,1 Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						
			1,12 Ce	1,13 Pr	1,14 Nd	1,13 Pm	1,17 Sm	1,2 Eu	1,2 Gd	1,2 Tb	1,22 Dy	1,23 Ho	1,24 Er	1,25 Tm	1,1 Yb	1,27 Lu	
			1,3 Th	1,5 Pa	1,7 U	1,3 Np	1,3 Pu	1,3 Am	1,3 Cm	1,3 Bk	1,3 Cf	1,3 Es	1,3 Fm	1,3 Md	1,3 No	1,3 Lr	

Figure 3 : Électronégativité des éléments du tableau périodique.

Ainsi, parmi les molécules oxydantes parmi les plus utilisées sont [9], [14] :

- Des nitrates (KNO_3 , BaNO_3 , SrNO_3 , etc.),
- Des chlorates et perchlorates (KClO_3 , KClO_4),
- Des oxydes métalliques (FeO , CuO , SiO_2 , Bi_2O_3 , etc.),
- Des peroxydes métalliques (BaO_2 , SrO_2),
- Des chromates (composés contenant l'anion CrO_4^{2-})
- Des oxalates (composés contenant un cation métallique et l'anion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$),
- Des carbonates (composés contenant l'anion CO_3^{2-}), sulfates, etc.

Les liaisons chimiques entre atomes très électronégatifs tels que N-O ou Cl-O sont fortement instables. Ces liaisons sont donc plus facilement rompues pour créer d'autres liaisons, plus stables, avec des atomes donateurs d'électrons (à faible électronégativité), donc réducteurs. Les produits générés sont habituellement des gaz ou des oxydes métalliques dont l'enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ$ est très négative (formation spontanée).

1.1.2.1.2. Réducteurs

Les réducteurs sont des espèces chimiques qui, pendant la réaction d'oxydo-réduction, vont céder leurs électrons aux oxydants. C'est leur oxydation, généralement très exothermique, qui permet la création de chaleur. Autant cette chaleur peut être l'effet recherché, comme c'est le cas pour les thermites, autant dans d'autres cas, une température de réaction trop élevée peut détériorer d'autres composés, de manière non souhaitée, comme cela peut être le cas pour des compositions pyrotechniques productrices de couleur (artifices de divertissement, etc.). Ces

molécules peuvent se regrouper en trois classes. Les métaux, hydrures et alliages métalliques (Zr, Al, Mg, Ti, TiH₂, alliage AlMg, etc.) constituent la première classe. La deuxième comprend les non-métaux (B, C, S, P, Si) [9]. Enfin, les composés organiques, c'est-à-dire dont le squelette est constitué d'atomes de carbones, constituent la troisième classe. De tels composés présentent l'avantage de générer une grande quantité de gaz en raison de la forte présence des atomes de carbone (création de CO₂) et d'hydrogène (création de H₂O) (Tableau 1).

Tableau 1 : Comparaison de la consommation en oxydant par les réducteurs métalliques, non-métalliques, et organiques [9].

Élément	Nature	Oxyde correspondant	Masse de réducteur (g) consommée par gramme d'oxygène (g)
Ti		TiO ₂	1,50
Mg/Al (50/50)	Métal	MgO/Al ₂ O ₃	1,32
Zn		ZnO	4,09
B		B ₂ O ₃	0,45
C	Non-métal	CO ₂	0,38
S		SO ₂	1,00
Lactose			0,94
Naphtalène	Molécule organique	CO/CO ₂ /H ₂ O	0,33
Amidon			0,84
PVC		CO/CO ₂ /H ₂ O/HCl/Cl ₂	0,78

1.1.2.2. Présence d'un liant

La fonction d'un liant est de donner une cohésion mécanique à une composition pyrotechnique, en associant l'oxydant et le réducteur pour former un grain de composition pyrotechnique. De ce fait, les deux parties nécessaires à l'existence d'une réaction pyrotechnique sont intimement liées et proches pour réagir.

Les polymères naturels ou synthétiques tels que l'huile de lin ou le PVC sont souvent utilisés à cet effet [9], [17], [18]. Ces composés ne participent pas activement à la combustion et ont donc tendance à faire diminuer l'enthalpie de réaction ainsi que le taux d'oxygène initialement disponible. Cette influence reste mesurée car ces composés ne sont généralement présents qu'à quelques pourcents dans les formulations de compositions pyrotechniques. Ils sont toutefois suffisants pour assurer une bonne tenue mécanique aux grains de poudres.

En revanche, la présence de liant va exercer une influence plus importante sur la vitesse de réaction. La consommation d'une partie de l'oxygène disponible dans le milieu va imposer au réducteur de capter l'oxygène présent autre part, comme celui présent, éventuellement, dans l'air [15]. Ainsi, une trop forte concentration en liant peut annihiler toute réaction pyrotechnique. Par ailleurs, la présence de liant de type polymère, va faire baisser la température de flamme [10] de réducteurs métalliques comme le magnésium.

Le liant assure donc une fonction mécanique avant d'agir en fonction de sa nature chimique. Comme cela a été énoncé, le réducteur, notamment polymère, fait régulièrement office de liant mécanique [19]. Cette fonction peut donc être assurée par toute molécule dont la mise en œuvre via un solvant volatil permettra le bon recouvrement des autres constituants, permettant ainsi l'obtention de grains homogènes lors de la granulation.

I.1.2.3. Balance oxydant/réducteur

Il est compliqué de parler de balance en oxygène dans le cas des compositions pyrotechniques dans la mesure où, à l'inverse des molécules énergétiques, il faut tenir compte de la quantité de matière présente dans le mélange et non plus uniquement du nombre d'atomes constitutifs de la molécule.

Cet anglicisme (Oxygen Balance) est notamment utilisé dans le cadre des compositions pyrotechniques pour désigner le rapport massique ou molaire entre l'oxydant et le réducteur, ou balance Ox/Red. Il sera alors fait état d'une composition 50/50 ou 70/30 pour signifier les fractions massiques des composés oxydants et réducteurs. Dans leur chapitre traitant de la modélisation de la combustion du livre *Combustion*, de Glassman, Yetter et Glumac [22] utilisent préférentiellement la notion de richesse de mélange (Φ [-]). Celle-ci reprend l'idée de la balance Ox/Red en normalisant les valeurs de la manière suivante :

$$\Phi = \frac{m_F/m_{Ox}}{m_{F,Stœ}/m_{Ox,Stœ}} \quad (I-1)$$

Avec :

m_F : La masse de réducteur (Fuel)

m_{Ox} : La masse d'oxydant

$m_{F,Stœ}$: La masse de réducteur à la stœchiométrie

$m_{Ox,Stœ}$: La masse d'oxydant à la stœchiométrie

Bien que celle-ci soit utilisée pour les mélanges gazeux, en considérant le mélange dans son ensemble, il est possible d'appliquer la formule ci-dessus à une composition pyrotechnique. Une composition pyrotechnique devrait atteindre son maximum d'enthalpie de réaction à la stœchiométrie du mélange, mais cette configuration de mélange ne permet pas toujours d'obtenir le maximum de vitesse de combustion [15]. En effet, au-delà ou en deçà de la stœchiométrie, le mélange se trouve en excès ou en manque de réducteur. Dans le premier cas, l'énergie dégagée lors de l'oxydation sera modérée par les diverses réactions endothermiques de fusion et gazéification du réducteur en excès ; à l'inverse, dans le second cas, cette énergie

sera modérée par les réactions de décomposition du ou des oxydants en excès. Les éventuelles recombinaisons d'espèces, dues à une combustion incomplète, sont aussi à prendre en compte. L'enthalpie de combustion étant un paramètre nécessaire mais non suffisant à l'établissement de la vitesse de combustion, les maximums d'enthalpie et de vitesse de combustion ne sont pas nécessairement atteints pour les mêmes compositions.

La Balance Oxygène (BO, OB en anglais) permet de définir la richesse d'une molécule énergétique de type $C_xH_yN_zO_tM$, et s'exprime de la manière suivante :

$$BO = \frac{M_{wO_2}}{M_w} \cdot \left(t - M - 2 \cdot x - \frac{y}{2} \right) \quad (I-2)$$

Avec :

M : Le nombre d'atomes de métal donnant des oxydes métalliques de type MO

x : Le nombre d'atomes de carbones

y : Le nombre d'atomes d'hydrogène

M_w : La masse molaire de la molécule considérée

t : Le nombre d'atomes d'oxygène dans la molécule

Il est à noter que cette formule prend uniquement en compte la production d'un oxyde métallique de type MO. Il convient donc de l'adapter à l'oxyde le plus stable produit par l'oxydation du métal utilisé.

Tableau 2 : Balance oxygène de quelques molécules.

Molécule	Formule	BO (-)	BO (%)
TNT	$C_7H_5N_3O_6$	-0,7497	-79,97
Perchlorate de Potassium	$KClO_4$	0,4619	46,19
RDX	$C_3H_6N_6O_6$	-0,2162	-21,62

Comme cela a été énoncé en début de partie, les explosifs ont généralement une BO très négative, ou dans le meilleur des cas, proche de 0, à l'inverse des agents oxydants, fortement oxygénés, comme le perchlorate de potassium $KClO_4$, qui ont une BO positive.

Les travaux de Berger en 2005 [15] montrent que pour un même couple oxydant/réducteur (Ox/Red), les maximums d'enthalpie de réaction et de vitesse de combustion sont obtenus pour des valeurs distinctes de ratios Ox/Red.

De leur côté, C-C Hwang & al [20] montrent en 2004 que la « balance oxygène » du mélange influe sur le mode de combustion de poudres métalliques à base de nickel, zinc et de fer ainsi que sur la température adiabatique de combustion (TC). Leurs travaux consistent à étudier la synthèse par combustion d'un alliage de zinc, nickel et d'oxyde de fer,

$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. Comme il est possible de le voir en Figure 4, les auteurs séparent le domaine de combustion en trois plages ; non-allumable, SCS (Smoldering Combustion Synthesis) et SHS (Self-propagated High-temperature combustion Synthesis) ; définies telles que :

1. Non-allumable pour $OB < -10\%$.
2. Smoldering Combustion Synthesis (SCS), quand $-10\% < OB < -3\%$, et $TC < 950\text{ }^\circ\text{C}$, et $OB > +4\%$, $TC < 1000\text{ }^\circ\text{C}$.
3. Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS), lorsque $3\% < BO < +4\%$, et $1100\text{ }^\circ\text{C} < TC < 1300\text{ }^\circ\text{C}$.

C.-C. Hwang et al. / Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 382–389

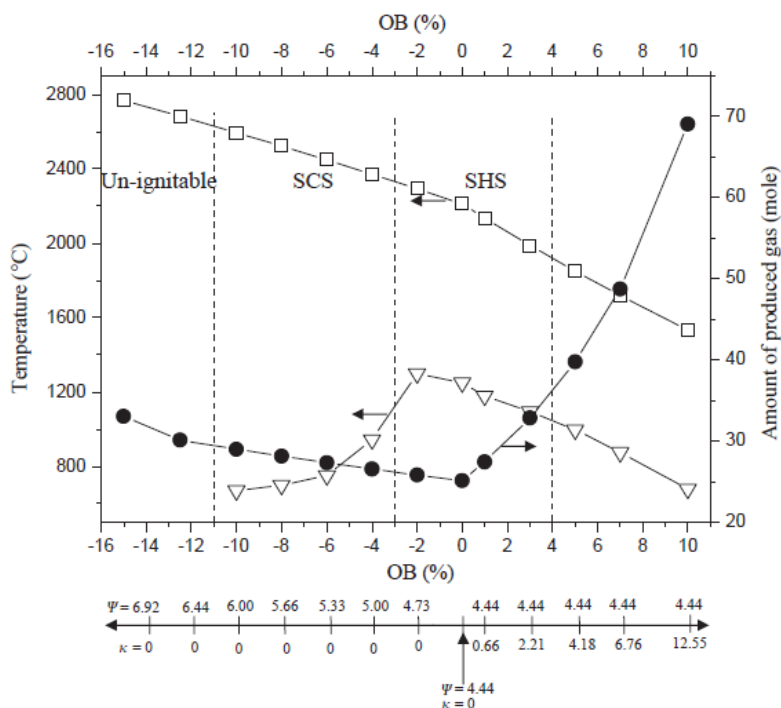


Figure 4 : □ Température adiabatique de flamme (Tad), ● Quantité de gaz produite et ▽ Température maximale de combustion (Tc) atteinte pour différentes réactions en fonction de la balance oxygène (BO).

Ces mêmes travaux montrent une augmentation des gaz produits lors de la combustion lorsque la balance oxygène augmente. Ces résultats ont été confirmés par Koch [21] sur des compositions fumigènes. Il apparaît que la balance oxygène de composés aromatiques influe aussi sur les capacités d'absorption des fumées dégagées par des compositions contenant ces espèces chimiques fonctionnalisées par des groupements $-O$, $-OH$, et/ou $-NO_2$. Plus un composé aromatique contient de groupements oxygénés, moins son efficacité spectrale sera bonne. La raison donnée est qu'une augmentation de la présence d'atomes d'oxygène proches du cycle aromatique induit une meilleure transformation du carbone en CO_2 plutôt qu'en suies. Une augmentation de la quantité de gaz produits est alors observée.

La balance oxygène augmente avec le nombre de groupements contenant de l'oxygène labiles, car l'atome d'oxygène est alors facilement disponible (instabilité de la liaison) pour

former d'autres composés, ici gazeux, tels que CO, CO₂ ou H₂O. Cet auteur [21] remarque aussi une diminution de la vitesse de combustion avec l'augmentation de la balance oxygène du réducteur (la BO vaut entre -300 % et -130 %). La Balance Oxygène de mélange est décrite de la même manière que précédemment pour une molécule. Il en est de même pour Hwang & al [20], qui détaillent leur formule pour y inclure les mélanges produisant des oxydes, ou alliages d'oxydes, métalliques.

I.1.2.4. Granulométrie

De manière générale, la vitesse de toutes les réactions chimiques dépend de la surface d'échange. Ce principe est tout aussi valable pour la combustion des matériaux énergétiques. Cette surface spécifique d'échange S_p [$m^2 \cdot kg^{-1}$] correspond à la surface des particules en combustion, et est donc directement liée à la taille des particules. En effet, en supposant les grains sphériques :

$$S_p = \frac{S}{m} = \frac{6}{\rho \cdot D} \quad (I-3)$$

Avec :

- m : La masse totale considérée en [kg]
- S : La surface d'un grain = πD^2 en [$m^2 \cdot kg$]
- D : Le diamètre moyen des grains sphériques en [m]
- ρ : La masse volumique de la matière en [$kg \cdot m^{-3}$]

De nombreuses études établissent une corrélation entre une augmentation de la vitesse de combustion et la diminution de la taille des particules [9], [15]. Weiser & al. trouvent que des poudres dont le réducteur a un plus petit diamètre réagissent plus vite que d'autres en ayant un plus grand. Néanmoins, l'oxydation ou la sublimation/évaporation de certaines poudres dites « ultra-fines » serait trop rapide et augmenterait le temps d'allumage en raison d'une moins bonne transmission de l'énergie au reste du matériau. Ils recommandent donc un mélange de particules fines et de particules plus grossières [23]. Rugunanan & Brown [24], [25] notent aussi une augmentation de la vitesse lorsqu'ils diminuent la taille des particules de silicium, pour un même taux de réducteur, dans des compositions binaires Si/KNO₃ et Si/Sb₂O₃, et ce, bien que leurs quatre classes granulométriques se recouvrent :

- - 0-53 μm
- Poussières 0 – 80 μm
- Type I 0 – 120 μm
- Type II 0 – 100 μm

Il semble donc que la présence de particules plus petites au sein d'une composition pyrotechnique, même composée de plus gros grains, améliore significativement la vitesse de combustion.

I.1.2.5. Porosité

La porosité est l'un des facteurs les plus influents de la vitesse de combustion. Au niveau du lit de poudre, ou plus généralement lors de l'empilement plus ou moins structuré de grains, la porosité va influencer sur de nombreux paramètres tels que la diffusion des gaz chauds dans le milieu réactif ou la transmission de chaleur par conduction au sein de la matière. La porosité peut se retrouver à plusieurs niveaux :

- Au niveau de la structure des grains de matériau énergétique
- Au niveau de l'agencement des grains, s'ils sont mis en forme
- Au niveau de l'empilement du lit

Pierre Lessard et France Beaupré décrivent les porosités à ces trois niveaux dans un article paru en 2003 et l'influence des deux premières sur la vitesse de combustion [26]. Les auteurs nomment « Microporosités » les interstices apparus lors de la granulation du matériau énergétique, et « Porosités » les espaces inter-grains. Les porosités dues à l'empilement du lit ne sont pas directement étudiées. Les figures ci-dessous présentent les vues schématiques proposées dans leur article.

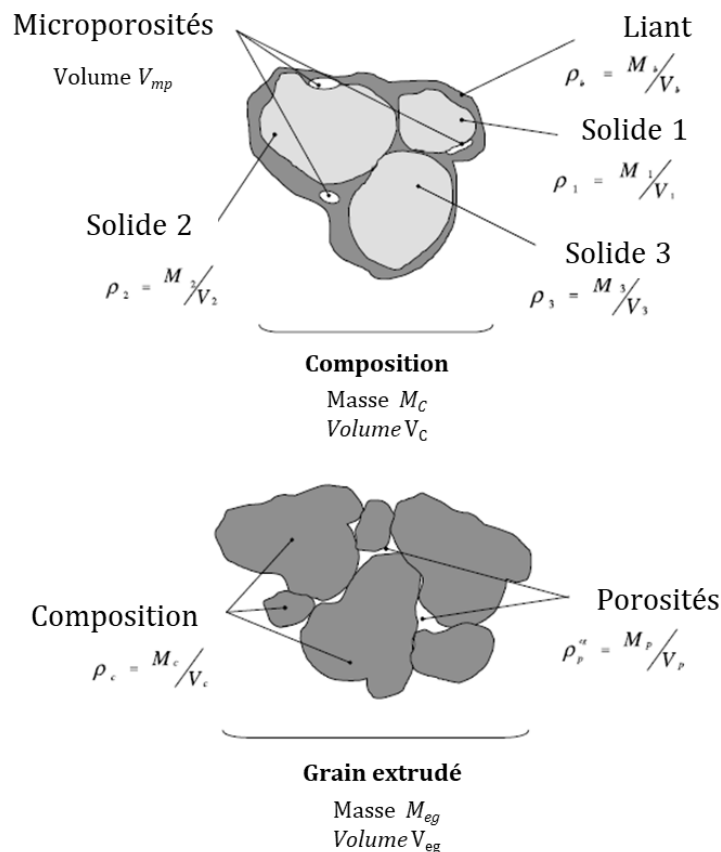


Figure 5 : Vue schématique d'une composition (en haut) et d'un grain extrudé (en bas) selon Lessard et Beaupré, 2003 [26].

Ainsi, la porosité au niveau des grains de matériau énergétique va principalement exercer une influence sur la densité du matériau final. La porosité due à l'agencement des grains, en revanche, va exercer une influence directe sur la vitesse de combustion comme cela a été indiqué précédemment. Les figures suivantes présentent les résultats de Lessard et Beaupré.

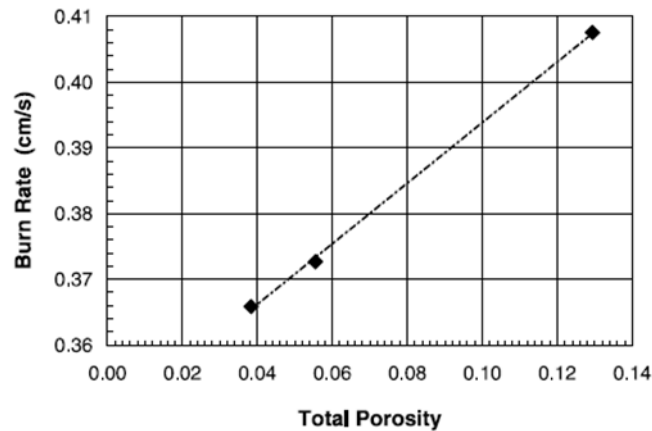


Figure 6 : Relation entre la vitesse de combustion et la porosité moyenne ϵ_p^{eg} d'un élément de composition ABE-41, selon Lessard et Beaupré, 2003 [26].

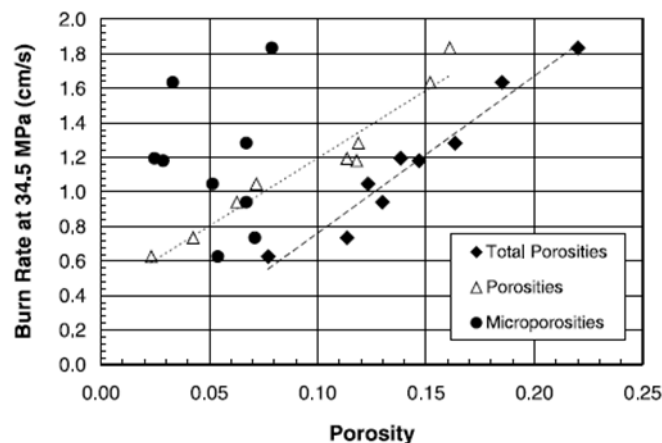


Figure 7 : Relation entre la vitesse de combustion et la porosité moyenne (ϵ_p^{eg} , ϵ_{mp}^{eg} , ϵ_{mp+p}^{eg}) de compositions génératrices de gaz extrudées, selon Lessard et Beaupré, 2003 [26].

Il apparaît que les microporosités n'influent pas directement sur la vitesse de combustion. La porosité inter-grains exerce en revanche une influence linéaire sur celle-ci.

Dans ce travail, les microporosités ont été négligées, pour prendre en compte une porosité globale de lit de poudre qui s'apparente à ce qui est nommé « total porosities » par Lessard et Beaupré. Ainsi, l'influence globale est conservée bien que la porosité « utile » soit quelque peu surestimée.

I.2. Modèles de combustion hétérogène

I.2.1. Généralités sur la combustion solide

On distingue deux types de combustion. On parle de combustion en milieu homogène lorsqu'il n'y a qu'une seule phase présente, la phase gazeuse. La combustion hétérogène se présente lorsque plusieurs phases sont en présence. Le combustible est alors présent initialement sous forme condensée, liquide ou solide. Alors que l'on distingue deux types de flammes en phase homogène, les flammes de pré-mélange et les flammes de diffusion, seules ces dernières sont, par définition, traitées en combustion hétérogène.

Les flammes de diffusion peuvent se produire dans un milieu hétérogène au sein duquel se produit la diffusion de l'un des réactifs vers l'autre pour que la réaction puisse avoir lieu. Cela correspond, par exemple, à la combustion d'une surface solide comme peut l'illustrer la Figure 8 suivante.

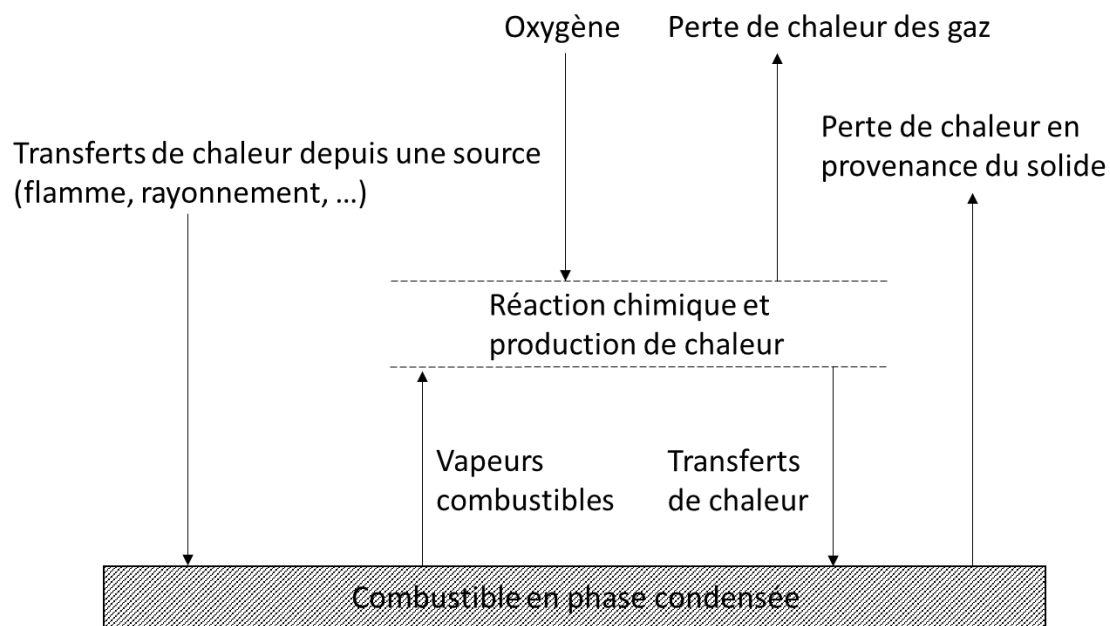


Figure 8 : Échanges ayant lieu entre une flamme et une surface en combustion.

La question de la détermination de la vitesse de combustion, c'est-à-dire la vitesse à laquelle le front de combustion se déplace au sein du matériau, est étudiée depuis de nombreuses années. Une des premières formules établies est la loi de Vieille qui relie par une relation puissance la vitesse de combustion V à la pression ambiante P :

$$V = a \cdot P^n \quad (\text{I-4})$$

Développée par le chimiste français Paul Vieille à la fin du XIXe siècle [26], elle est encore aujourd'hui utilisée pour traiter l'évolution de la pression dans les chambres de combustion des propergols. Les valeurs de b , ainsi que celles de l'exposant de pression n , sont

des constantes régies par la composition chimique du matériau et ne peuvent être prédites *ab initio*, seulement par l'expérience.

I.2.2. Modèles de combustion hétérogène

De nombreux modèles ont été développés pour l'étude de flammes en combustion hétérogène, cherchant à résoudre les différentes étapes de la stabilisation de la combustion d'un solide :

- Pyrolyse et décomposition du matériau
- Allumage du solide
- Combustion en milieu gazeux des produits de dégradation
- Transferts thermiques entre la flamme et la surface

Von Kármán et Millán traitent en 1953 [28] (Figure 9) l'aspect des transferts thermiques, notamment de conduction, entre un front de combustion laminaire et une paroi.

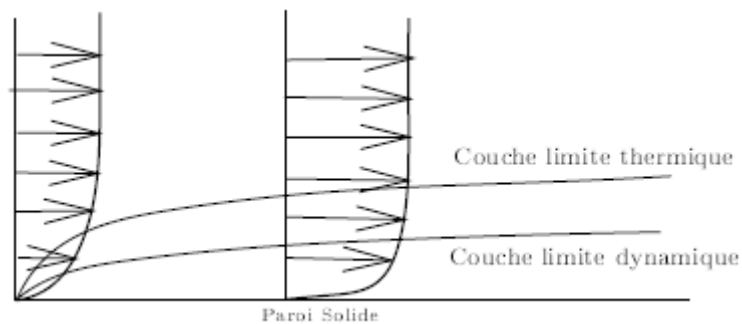


Figure 9 : Échanges thermiques entre une paroi isotherme et un front de combustion.

En 1954, Marble et Adamson traitent par la théorie de Von Kármán le problème d'inflammation et de stabilisation de la flamme dans un flux de gaz chauds [29] (Figure 10).

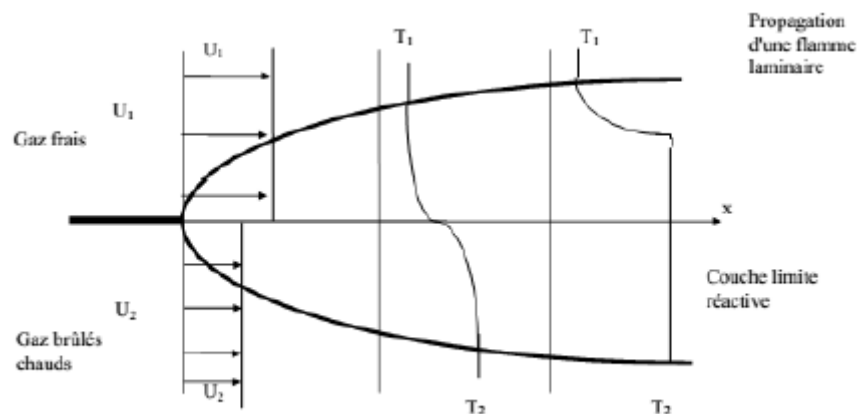


Figure 10 : Stabilisation d'une flamme par des gaz chauds.

Emmons traite en 1956 [30], [31], [32] du problème, désormais éponyme, de la combustion d'un bloc de propergol soumis à un écoulement transverse. La détermination de la

vitesse de combustion du solide se fait par la résolution des équations de conservation de la couche limite réactive, Figure 11.

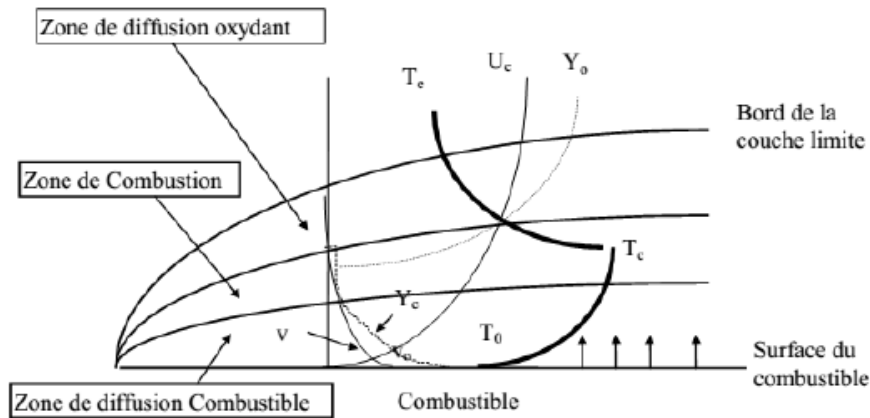


Figure 11 : Configuration du problème d'Emmons.

Le bilan s'écrit de la manière suivante, avec \dot{r} la vitesse de régression de la surface en combustion selon la direction de sa normale, ρ la masse volumique du matériau, et enfin \dot{m} le flux massique par unité de surface.

$$\dot{r} \cdot \rho = \dot{m} \quad (\text{I-5})$$

Les vitesses v et v_i étant nulles au sein du solide, la formule suivante est finalement obtenue :

$$\lambda \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{p-} = \lambda \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{p+} + \sum_{i=1}^n \left[\rho D_i \cdot \frac{\partial Y_i}{\partial y} \cdot h_{i,0} \right] + \dot{m} (h_{p-} - h_{p+}) + (q_{ray+} - q_{ray-}) \quad (\text{I-6})$$

Avec n le nombre d'espèces et les indices - et + qui indiquent si l'on se trouve en dessous ou au-dessus de la surface.

I.2.2.1. Application aux propergols

Les modèles développés cherchent à évaluer un paramètre critique qui prédominerait lors de la combustion. Ces modèles s'appliquent généralement bien à la combustion de blocs de propergols. Comme cela a été détaillé plus tôt, les propergols sont généralement constitués d'une matrice polymère fortement chargée en particules oxydantes. Nombre des modèles développés plus récemment postulent l'utilisation du perchlorate d'ammonium, à juste titre, celui-ci étant toujours utilisé de nos jours. Le modèle de la flamme de diffusion granulaire (GDF, Granular Diffusion Flame) développé par Summerfield [33], [34], [35], [36] traite le problème en postulant que l'une des étapes critiques serait la décomposition de l'oxydant et du réducteur sous forme de gaz à la surface du matériau. Ils constitueraient alors des poches de gaz diffusant conjointement. Bien que très novateur à l'époque, ce modèle, selon Yang, Brill et Ren [37], ne permet pas d'expliquer la large gamme de vitesse de combustion observées lorsque la pression ou la taille des particules oxydantes changent.

Une partie du problème a été résolue par Hermance [38] en 1966. Celui-ci propose un modèle postulant que les cristaux d'oxydant (perchlorate d'ammonium) ne seraient que partiellement décomposés. Cela permet donc de modéliser l'évolution de surface spécifique au cours de la combustion. Bien que les résultats soient probants quant à l'évolution de la vitesse de combustion en fonction de taille des particules d'oxydant, l'imagerie MEB effectuée n'a pas confirmé l'hypothèse initiale [37], [39].

Dans les années 1970, Beakstead, Derr et Price (BDP) développèrent un modèle combinant différents types de flammes cohabitant à la surface d'un bloc de propergol (à base de perchlorate d'ammonium) en combustion, Figure 12 [37], [40].

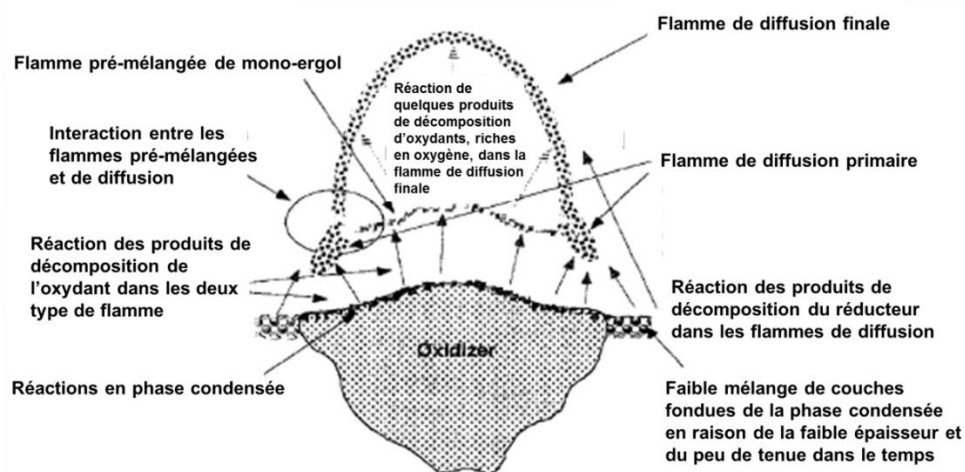


Figure 12 : Schématisation du modèle BDP pour la combustion d'un propergol composite à base de perchlorate d'ammonium [37].

Le modèle démontre une similitude dans les comportements en combustion des blocs de propergols en fonction de la pression et de la taille des particules de perchlorate d'ammonium. En effet, avec de petites tailles de particules, il semble que l'influence de la diffusion dans la flamme de diffusion primaire soit réduite, au profit d'une plus forte dépendance aux paramètres cinétiques ; l'oxydant et le liant approchant les conditions d'un prémélange [37].

Ainsi, pour de grandes tailles de particules, la flamme de prémélange du mono-ergol devenant dominante, réduisant ainsi l'influence de la taille des particules. De plus, la pression influe de manière significative sur la vitesse de combustion. Les courbes ci-dessous montrent les résultats de modélisation faites avec le modèle BDP pour différentes tailles de particules de perchlorate d'ammonium (AP) sur un propergol moderne (Années 2000).

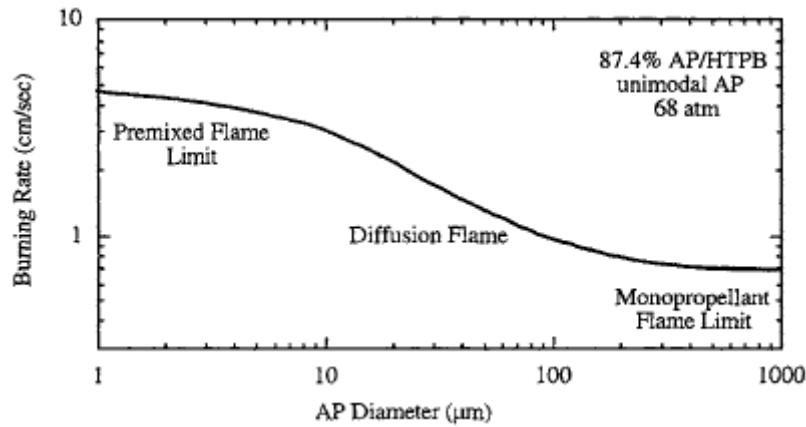


Figure 13 : Étude de la variation de la vitesse de combustion en fonction de la taille des particules, effectuée avec le modèle BDP [37].

Des pressions plus faibles vont faire baisser la vitesse de combustion mais aussi en fonction du diamètre d'AP. De plus fortes pressions auront l'effet inverse. Il apparaît donc que la flamme de diffusion primaire est un processus dominant la vitesse de combustion d'un bloc de propergol à base de perchlorate d'ammonium. Dans le cas des basses pressions ou de particules de petite taille, ce sont les aspects cinétiques de la flamme de diffusion primaire qui prévalent, alors que dans le cas de fortes pressions ou de particules de grande taille, c'est la flamme de prémélange du mono-ergol qui est dominante.

L'interaction de la turbulence sur la chimie peut être traitée à l'aide de nombres sans dimension, tels que le Reynolds turbulent Re_T , le Damköhler D_A , et le Karlovitz K_A . Ces nombres sont définis comme suit :

$$Re_T = \frac{\rho \cdot U \cdot L}{\mu} \quad (I-7); \quad D_A = \frac{\tau_{diff.}}{\tau_{chim.}} \quad (I-8); \quad K_A = \frac{\delta^2}{\eta^2} = \quad (I-9)$$

Avec :

- | | |
|--|--|
| U : La vitesse de l'écoulement turbulent | $\tau_{diff.}$: Le temps de diffusion |
| L : La dimension caractéristique | $\tau_{chim.}$: Le temps chimique ($A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$) |
| ρ : La masse volumique du fluide | δ : L'épaisseur de flamme |
| μ : La viscosité dynamique du fluide | η : La dimension de Kolmogorov |

Dans la zone de flamme, le nombre de Damköhler D_A est toujours inférieur à 1 et le K_A toujours supérieur à 1, dans le cas des propergols homogènes double base. Ces conditions impliquent que la diffusion des espèces est plus rapide que la réaction chimique dans le cas du D_A et que la flamme s'étire suffisamment pour voir l'apparition de tourbillons dans le cas du K_A . Il est donc possible de modéliser localement la structure de la flamme par un réacteur parfaitement agité. Ce type de régime induit donc une non-interaction entre la turbulence et la réaction chimique, cette dernière étant le paramètre limitant du processus [37].

I.2.2.2. Combustion des propergols métallisés et poudres propulsives

La complexification des modèles précédemment cités évolue pour intégrer le fait que les propergols actuels incluent généralement des particules métalliques. Bien que déjà fortement riches en réducteur, intégrer une nouvelle substance réductrice au matériau énergétique « actuel » pourrait être vu comme contre-productif. Il n'en est rien. L'ajout d'aluminium, comme c'est le cas usuellement, accroît l'impulsion spécifique de 10 % environ par exemple [37]. De nombreuses études démontrent par ailleurs son utilité [41], [42], [43], [44]. À ce sujet, la difficulté réside dans la combustion de l'aluminium incorporé. En effet, celui-ci ne se vaporise pas, comme c'est généralement le cas pour la combustion des métaux [45], [46] pendant la combustion, mais réagit sous forme liquide en formant des agglomérats, comme le présente le schéma explicatif en Figure 14.

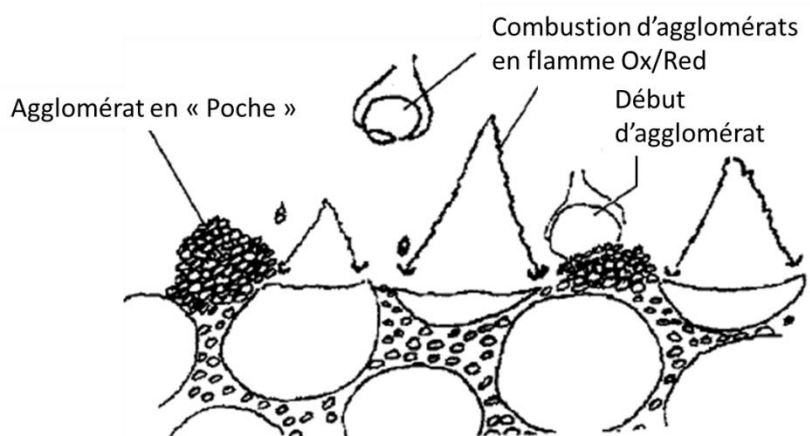


Figure 14 : Schéma de combustion d'un propergol aluminisé à base de perchlorate d'ammonium.

Les études en combustion hétérogène traitent ainsi plus facilement de la combustion des propergols, dont ils font toujours l'étude [47], ainsi que des poudres propulsives [48]. En effet, ces dernières sont très proches, du point de vue de leur constitution, de ces derniers, comme cela été énoncé plus tôt. La méthodologie appliquée est donc la même. Il s'agit aujourd'hui d'étudier le comportement lors de l'allumage de ces poudres [49], [50], comme en témoigne la Figure 15 ci-après qui décrit l'allumage d'un bloc de matériau énergétique (RDX), explosif couramment utilisé dans la formulation de poudres propulsives.

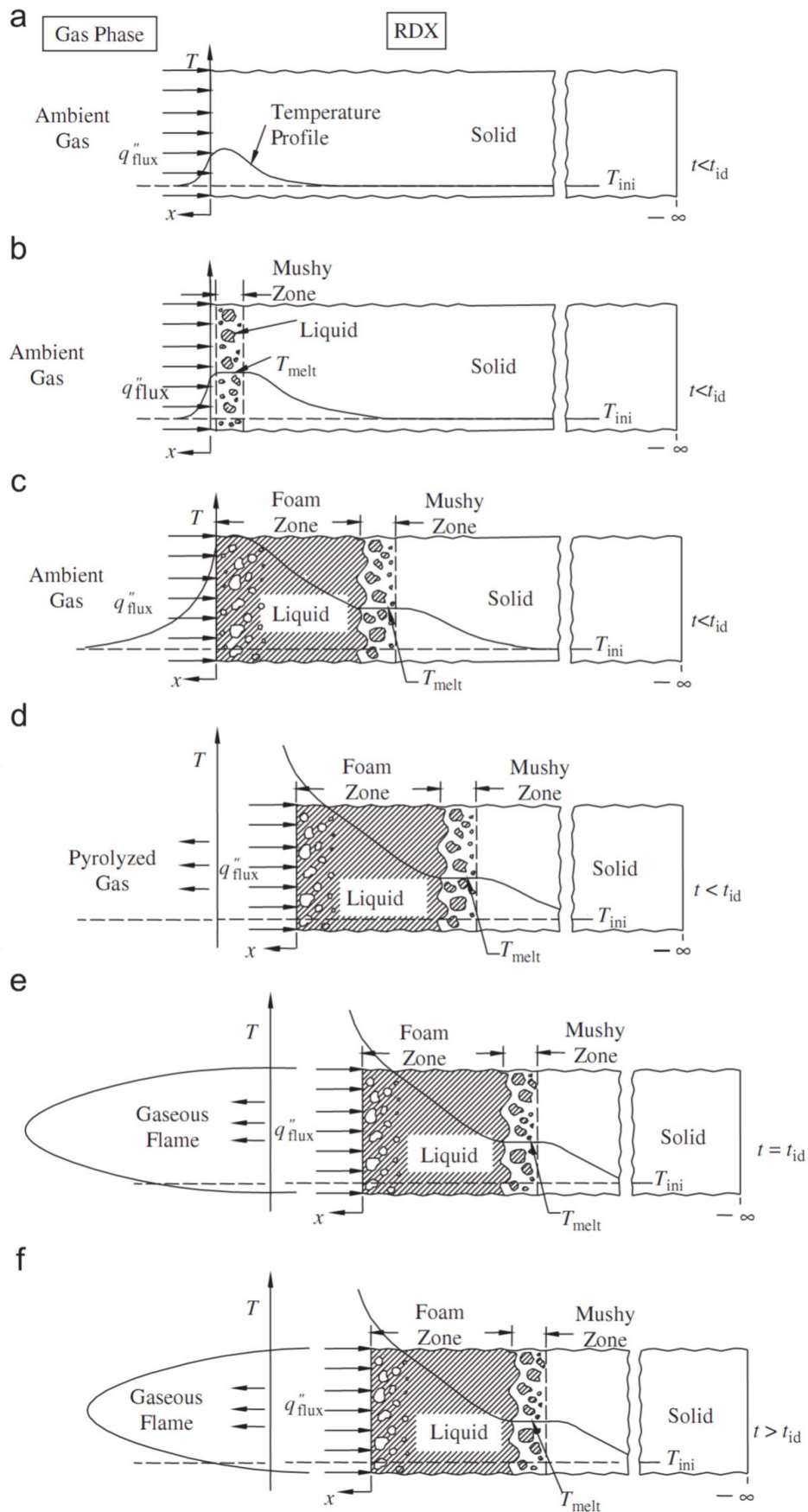


Figure 15 : Étapes d'allumage d'un bloc de RDX [50].

I.2.2.3. Cas des compositions pyrotechniques

La modélisation des compositions pyrotechniques a été peu étudiée. Un des modèles a été développé par M. L. Bernard au début des années 1980 [51]. Il y fait l'étude de la propagation d'une onde de combustion dans les solides. Ses travaux se basent sur la formule de Mallard et Le Chatelier modifiée de Hill et al. [52], [53] :

$$V = \frac{\lambda \times \Delta H}{\Delta x \times C_p^2 \times \rho \times (T_i - T_0)} \quad (\text{I-10})$$

Avec :

V : La vitesse de combustion en [$cm \cdot s^{-1}$]

λ : La conductivité thermique [$cal \cdot s^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$]

ΔH : L'enthalpie de réaction [$cal \cdot g^{-1}$]

Δx : L'épaisseur de la zone de réaction [cm]

C_p : La capacité calorifique [$cal \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$]

ρ : La masse volumique de la composition pyrotechnique [$g \cdot cm^{-3}$]

T_1 : La température d'inflammation

T_0 : La température initiale

En prenant en compte le modèle de combustion par cellule, c'est-à-dire en supposant une suite de couches intercalées de réducteur et d'oxydant, Hardt et Phung ont proposé en 1973 [54] une loi dite « loi des lenteurs » :

$$\frac{1}{V} = \frac{\Delta x \times C_p^2 \times \rho \times (T_i - T_0)}{\lambda \times \Delta H} + \frac{1}{V_2} \quad (\text{I-11})$$

L'expression (I-11) est composée d'un premier terme relatif à une lenteur de conduction thermique. Le second, $\frac{1}{V_2}$, équation (I-12) est relatif à un terme d'ordre cinétique dépendant de la nature du système et éventuellement de la taille des particules, supposé évoluer selon une loi puissance. L'expression de ce deuxième terme n'est pas donnée dans la publication initiale de M. L. Bernard, mais présentée par Benmansour [55] telle que :

$$\frac{1}{V_2} = \frac{\Delta x \times a}{A \times e^{-Ea/RT}} \quad (\text{I-12})$$

Avec :

Δx : L'épaisseur de la zone de réaction [cm]

a : La diffusivité thermique en [$cm^2 \cdot s^{-1}$]

A : Le coefficient pré-exponentiel en [s^{-1}]

Ea : L'énergie d'activation en [$J \cdot mol^{-1}$]

R : La constante des gaz parfaits, $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

L'expression complète (I-11) est testée sur la base de la dépendance vis-à-vis de l'enthalpie variable de la composition pyrotechnique avec la composition du mélange binaire red-ox, l'oxydant utilisé dans ses travaux étant souvent un chromate.

Si l'hypothèse est faite que seule l'enthalpie ΔH varie et que ni les propriétés thermiques ni la température d'inflammation ne sont influencées par les variations de la composition, la relation semble bien vérifiée. C'est le cas pour le système B/PbCrO₄. Les autres compositions à base de chromate suivent cette loi lorsqu'elles comportent un excès de l'un ou l'autre des constituants. Il en est conclu que les propriétés du mélange binaire évoluent vers celles du constituant prépondérant.

L'étude s'intéresse à deux mélanges : W-PbCrO₄ et Si-Pb₃O₄ (ce dernier est traité par Al Kazraji [56]). Le premier s'accorde parfaitement avec la loi annoncée, comme le montre le tracé de deux types de courbes, $\frac{1}{V} = f\left(\frac{1}{\Delta H}\right)$, et $\frac{C_p}{\alpha \cdot \Delta H} = f\left(\frac{1}{\Delta H}\right)$. La première courbe doit montrer, en suivant la loi établie, un décalage entre les maximums de vitesse et d'enthalpie vis-à-vis de la quantité de réducteur présente. La seconde permet d'établir que ce décalage est bien dû à la mesure du terme conductif de la lenteur : $\frac{C_p}{\alpha \cdot \Delta H}$. La validation est alors visuelle, les deux courbes ayant la même « forme », visible en Figure 16.

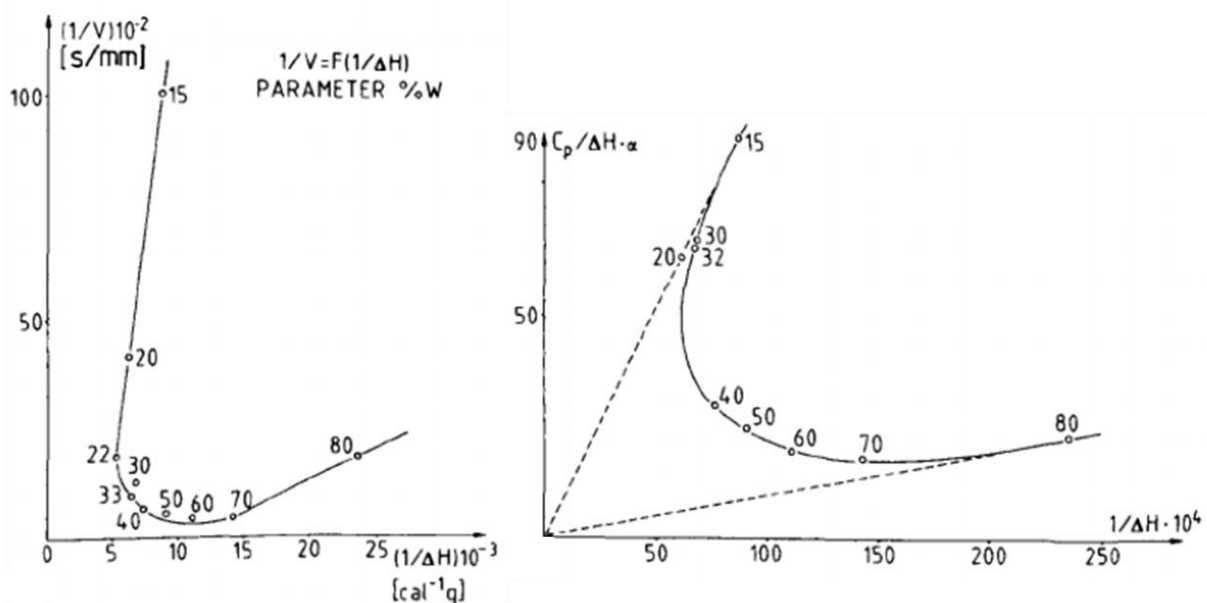


Figure 16 : Influence du terme conductif de la loi des lenteurs de M. L. Bernard (1983), pour des taux massiques de tungstène compris entre 10 et 80 %w [51].

Pour le second mélange, Si-Pb₃O₄, trois granulométries de particules de silicium ont été utilisées par Al Kazraji, correspondant à trois surfaces spécifiques déterminées :

- A 6,258 m².g⁻¹, 1,9 μm
- B 2,543 m².g⁻¹, 3,9 μm
- C 1,448 m².g⁻¹, 5,0 μm

Ainsi, les courbes en Figure 17 ne présentent pas le même aspect.

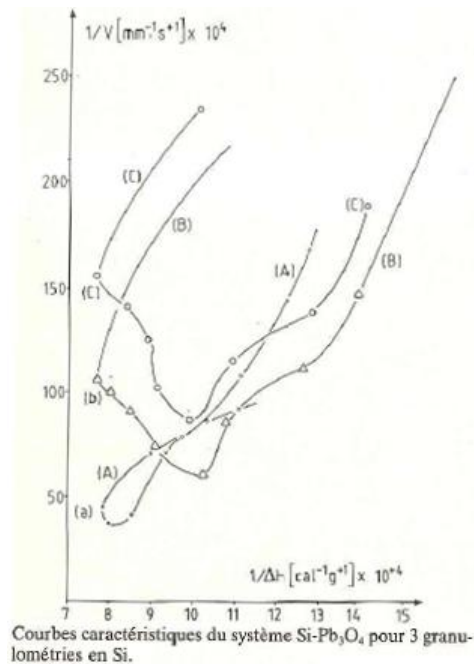


Figure 17 : Influence du terme conductif de la loi des lenteurs exprimé pour les résultats obtenus par Al Kazraji [56].

Les commentaires de Bernard sont les suivants :

« Alors que les courbes A et B sont caractéristiques d'un milieu à diffusivité variable, la courbe C est proche d'un comportement idéal pour lequel nous retrouvons la coïncidence entre l'extremum d'enthalpie et l'extremum de vitesse. Il est possible, pour expliquer ce comportement, d'admettre qu'en deçà d'une certaine granulométrie, le mécanisme de la conductibilité thermique changerait de type (passant de la conductibilité en parallèle à la conductibilité en série, selon les idées de Hill). »

Ces travaux seront alors la base de travail de Benmansour en 1985 sur le système fer soufre (Fe/S). Ce système, tout comme celui étudié par Al Kazraji, ne semble pas correspondre à l'observation de M. L. Bernard pour nombre d'autres compositions pyrotechniques [51] (Figure 18).

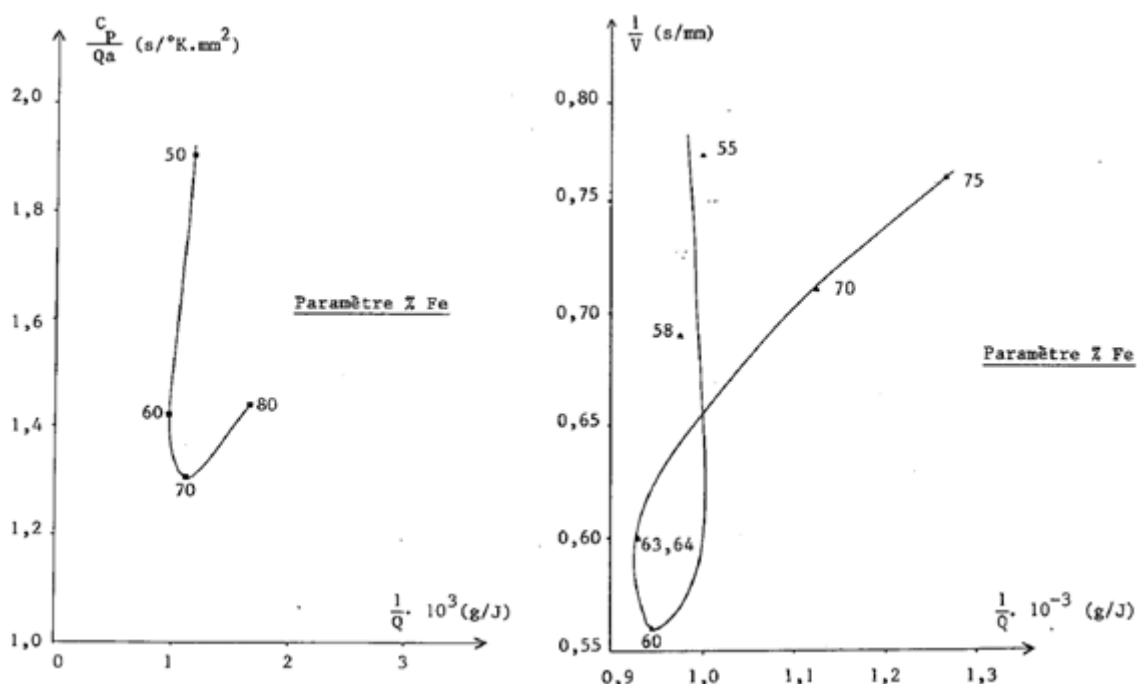


Figure 18 : Courbes obtenues par Benmansour pour le système Fe/S [55].

Benmansour propose trois hypothèses pour cette différence de fonctionnement. La première est une limitation de la conduction de chaleur dans le milieu, qui est bien la principale caractéristique de la loi des lenteurs, mais dans un milieu bien différent du milieu initial. La seconde est que le transfert thermique serait limité par une diffusion des gaz chauds formés à travers le réseau solide. Enfin, la troisième hypothèse proposée est que la limitation serait cinétique, faisant intervenir le second terme de l'équation de M. L. Bernard $\frac{1}{v^2}$ (I-12).

Il est alors proposé de classer les compositions pyrotechniques en deux classes : une première, dont les deux courbes, $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{\Delta H}\right)$, et $\frac{Cp}{\alpha \cdot \Delta H} = f\left(\frac{1}{\Delta H}\right)$ sont de même forme en « U », comme c'est le cas en Figure 16, correspondant aux compositions pyrotechniques dont la vitesse est limitée par la conduction thermique ; une seconde, dont la courbe $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{\Delta H}\right)$ a une forme de gamma « γ », comme en Figure 18, qui regrouperait les autres compositions pyrotechniques dont la vitesse est principalement limitée par un autre phénomène.

I.3. Nature des composés étudiés

Comme cela a été indiqué dans l'introduction générale de ce mémoire, les compositions étudiées sont constituées de peroxyde de strontium, de magnésium et de dinitroanisole. Ce chapitre présente une étude bibliographique centrée sur ces trois composés.

I.3.1. Peroxyde de strontium

Le peroxyde de strontium, SrO_2 , est un peroxyde alcalinoterreux cristallin de maille tétragonale. Selon la littérature sur le sujet [57], ce matériau se décompose par une réaction endotherme au-delà de 215 °C sans passer par un point de fusion. [58]. Les études isothermes de Blumenthal [58], en Figure 19 et Figure 20, montrent un accroissement de la vitesse de conversion (décomposition) du SrO_2 en SrO lorsque la température augmente. Ces figures montrent l'évolution en fonction du temps, de la quantité d'oxygène libérée pour des courbes notées de 1 à 5. Bien que les figures issues de la publication initiale de Blumenthal soient peu claires en raison de l'absence d'échelle pour le temps en abscisses ainsi que pour la quantité d'oxygène libérée en ordonnées (hormis le maximum indiqué), un brusque changement de pente au-delà de 231 °C est observé. Cela indique bien une sensibilité de la vitesse de décomposition à la température.

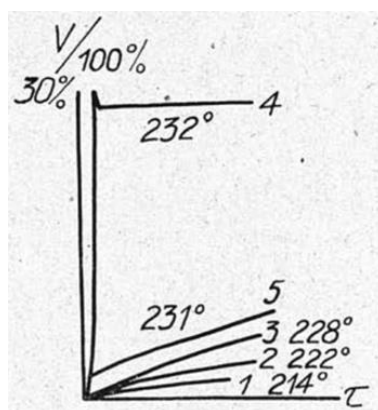


Figure 19 : Courbes de décomposition isotherme du SrO_2 par visualisation de du volume d'oxygène généré en fonction du temps pour des températures de 214 °C à 232 °C [58].

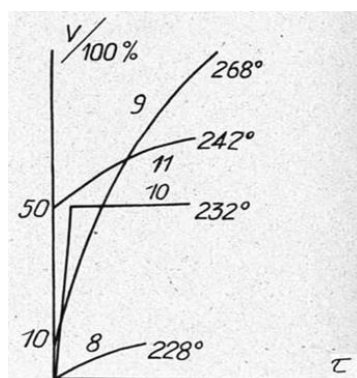


Figure 20 : Évolution du stade final de décomposition thermique du SrO_2 par visualisation de du volume d'oxygène généré en fonction du temps pour des températures de 228 °C à 268 °C [58].

Les résultats de Blumenthal sont confirmés par Tribelhorn [59] en Figure 21 à travers l'évolution temporelle du taux de conversion α du peroxyde de strontium en oxyde de strontium. La formule du taux de conversion est donnée ci-après.

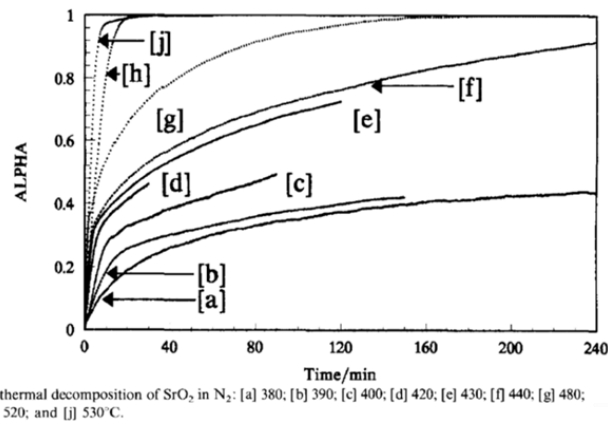


Figure 21 : Évolution isotherme du taux de conversion de SrO₂ [59].

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (I.7)$$

Avec :

- m_0 : la masse initiale
- m_t : la masse à un instant t de la réaction
- m_f : la masse finale
- α : le taux d'avancement

En revanche, il est visible en Figure 19 qu'en dessous d'une température de 230 °C la vitesse de décomposition ne change que très peu. L'absence d'échelle ne permet pas l'extraction de valeurs de celle-ci, il est néanmoins possible de noter que pour les courbes 1, 2, et 3 (en dessous de 231 °C) la vitesse initiale semble identique. À partir de 231 °C (courbe 5), une augmentation brusque de cette vitesse initiale est observable, avant stabilisation à une valeur inconnue mais qui semble proche de celle des trois courbes précédentes. Enfin, la vitesse initiale pour la courbe 4, à 232 °C, est du même ordre que celle de la courbe 5 et semble se maintenir jusqu'à une quantité d'oxygène dégagé de 30 %, puis semble pratiquement nulle avec une stagnation du taux d'oxygène dégagé. Cela semble confirmé en Figure 20, avec les courbes 8 à 11. Bien que peu précis, les résultats de Blumenthal [58] montrent une cinétique de décomposition liée à la température, le taux de transformation variant en fonction de la température d'étude pour ces études isothermes.

En effet, Tribelhorn [59], dans son étude temporelle du taux de conversion (Figure 21), indique qu'une cinétique « décéléatoire » avec une pente faible, proche de 0, se met en place, notamment pour les hautes températures, lorsque la réaction de dissociation prend fin, c'est-à-dire que la vitesse de transformation diminue tout au long de la réaction jusqu'à être pratiquement nulle (atteinte d'un maximum (plateau) pour le taux de conversion).

Blumenthal indique par ailleurs que la réaction s'arrête puis reprend si la température augmente [58]. Une décomposition complète n'est donc pas possible lors d'une étude isotherme notamment à ces températures de travail.

Les analyses thermogravimétriques menées sur SrO₂ par Tribelhorn [59] (Figure 22) montrent qu'un deuxième évènement distinct de la première décomposition, avant 600 °C, est à l'œuvre pour des températures supérieures à celles du premier évènement qui a lieu autour de 400 °C.

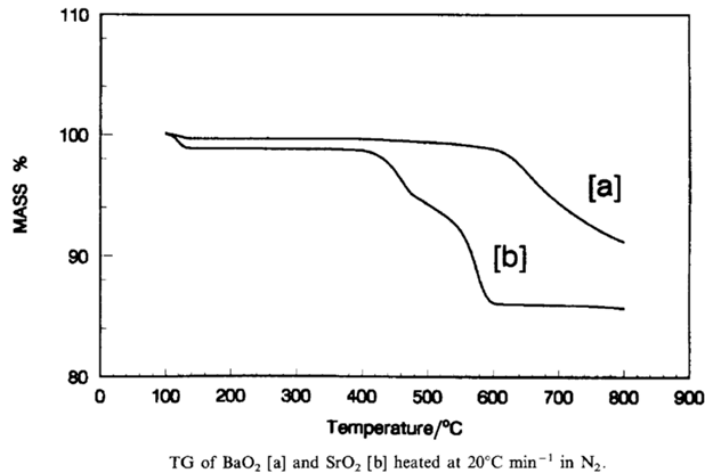
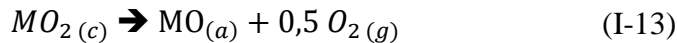


Figure 22 : Analyse thermogravimétrique du SrO₂ [59].

Cette deuxième décomposition confirme les propos de Blumenthal [58] qui observe une relance de la réaction de dissociation avec l'augmentation de la température. L'explication la plus probable, avancée par Tribelhorn [59], pour l'apparition de différents mécanismes de décomposition, serait la cristallisation de l'oxyde correspondant (ici, l'oxyde de strontium, SrO) de sa forme amorphe MO_(a) à sa forme cristalline MO_(c) [59] :



La transformation serait donc limitée par la diffusion de l'oxygène gazeux à travers la couche d'oxyde de strontium formée.

Le coefficient de Pilling-Bedworth permet de comparer les volumes de métal initial et d'oxyde formé. Sa formule, donnée ci-dessous et illustrée en Figure 23, est notamment utilisée pour déterminer si la couche d'oxyde créée est protectrice vis-à-vis de la corrosion, c'est-à-dire si elle est imperméable à l'oxygène extérieur.

$$PBV = \frac{V_{oxyde}}{V_{métal}} = \frac{M_{oxyde} \cdot \rho_{métal}}{n \cdot M_{métal} \cdot \rho_{oxyde}} \quad (I-15)$$

Avec :

- ρ_i : la masse volumique de l'espèce i
- V_i : le volume de l'espèce i
- M_i : la masse molaire de l'espèce i
- n : le nombre d'atome de métal par molécule d'oxyde



Figure 23 : Illustration du coefficient de Pilling-Bedworth.

Avec V_{oxyde} et $V_{métal}$ les volumes correspondant aux deux solides, M_{oxyde} et $M_{métal}$ les masses molaires respectives, de même pour ρ_{oxyde} et $\rho_{métal}$ qui sont leurs masses volumiques respectives, et enfin n qui correspond au nombre d'atomes de métal présents dans une molécule d'oxyde.

On distingue trois plages de valeurs pour le R_{PB} : s'il est inférieur à 1, s'il est supérieur à 2, et s'il est compris entre 1 et 2. Lorsque ce coefficient est inférieur à 1, le volume de la couche d'oxyde créée est inférieur au volume de métal correspondant. La surface n'est donc pas uniforme et permet une attaque par un oxydant des zones de métal non couvertes par l'oxyde. La couche d'oxyde n'offre pas de réelle protection. C'est le cas de l'oxyde de magnésium, MgO.

Lorsqu'il est supérieur à 2, le volume de la couche d'oxyde créée est très supérieur à celui du métal initial, créant des porosités et n'offrant aucune protection du métal vis-à-vis de la corrosion. C'est le cas de l'oxyde fer III, Fe_2O_3 (rouille).

Lorsqu'il est compris entre 1 et 2, tout le métal est recouvert d'une couche d'oxyde, imperméable à l'oxygène environnant. C'est le cas de l'oxyde de zinc, ZnO.

Il est à noter que dans le cas de la décomposition du peroxyde de strontium cette couche de « protection » est un frein car elle limite la diffusion de l'oxygène vers l'extérieur.

Les travaux de synthèse de Risold [60], à travers son étude du système Strontium/Oxygène, lui permettent de présenter un graphique de stabilité entre SrO_2 et son oxyde de décomposition SrO (Figure 24). Celui-ci présente la température à laquelle le peroxyde de strontium commence à se décomposer en SrO, en fonction de la pression partielle en dioxygène dans l'atmosphère [PO_2].

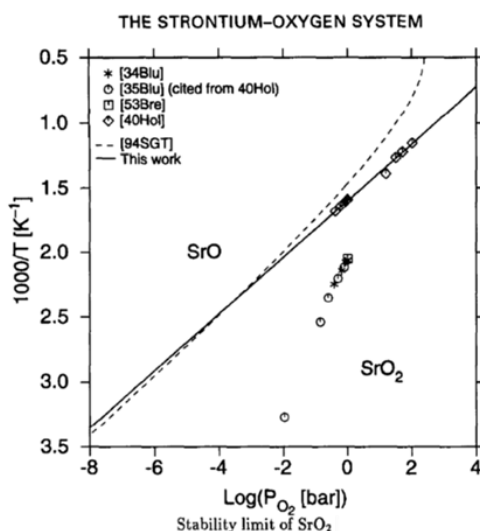
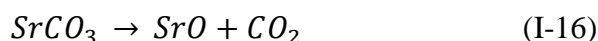


Figure 24 : Limite de stabilité du système SrO₂ - SrO.

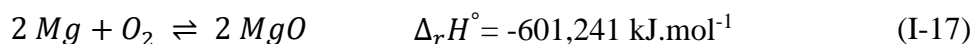
Tribelhorn [59] ont aussi discuté d'une impureté présente dans le peroxyde de strontium, le carbonate de strontium SrCO₃. Ils ont étudié sa décomposition sous diverses atmosphères telles que le CO₂, ou l'argon. Il apparaît que cette espèce se décompose vers 900 °C en SrO selon la réaction :



D'autres travaux, menés par Robbins, [61] ont aussi démontré qu'il était possible de régénérer le carbonate de strontium en faisant passer une atmosphère de dioxyde de carbone sur le SrO résiduel.

1.3.2. Magnésium

Le magnésium est un composé qui a été largement étudié et utilisé dans les compositions pyrotechniques pour sa forte réactivité, en raison de ses propriétés réductrices [9]. En effet, celui-ci est connu pour réagir non seulement avec l'eau, mais aussi avec les acides, tant forts que faibles. De plus, le magnésium brûle facilement à l'air libre. Seule sa cinétique d'oxydation sera traitée ici, c'est-à-dire sa transformation en oxyde MgO au contact de l'air selon l'équation :



Il est bien entendu possible que la réaction suivante avec l'eau puisse se produire lors d'une combustion dans l'air :



Le magnésium présente un point de fusion à 649 °C. Dans l'air, la littérature sur le sujet indique une température d'activation de la combustion, donc d'oxydation, légèrement en deçà de la température de fusion, comprise entre 500 et 600 °C. Moser et al. [62] montrent une oxydation en deux ou trois étapes (Figure 25) suivant la rampe de température utilisée.

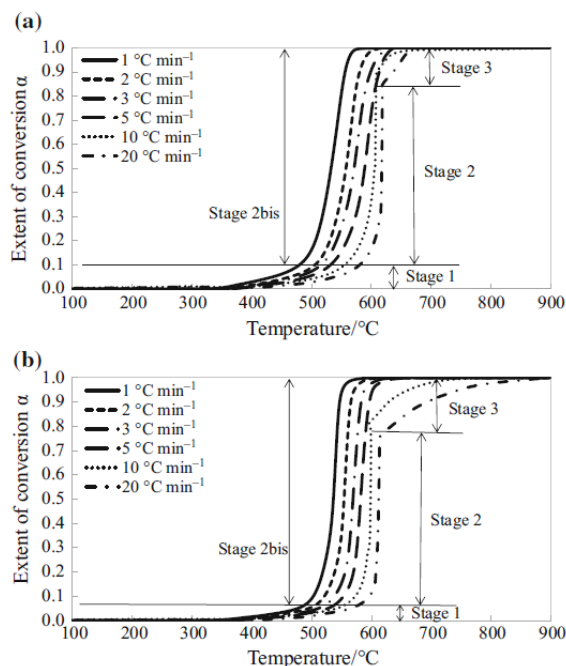


Figure 25 : Taux de conversion du magnésium dans l'air à différentes rampes de température. Diamètre de particules : 20-50 μm (a) ; 50-71 μm (b) [62].

Les différences observées entre les rampes de 1 à 5 °C.min⁻¹ et les rampes 10 et 20 °C.min⁻¹ seraient dues à la mise en combustion du magnésium pour les grandes rampes de température lors du « stage 2 ». En effet, lors de l'allumage de ces poudres métalliques, la température du four augmente si vite qu'il n'est plus possible à l'appareil de la réguler correctement. Il stoppe alors la chauffe jusqu'à une diminution suffisante de la température. Il apparaît ainsi un changement de pente car la réaction d'oxydation aura été limitée par l'arrêt de l'échauffement. De plus, lors de ce processus de combustion rapide, il est possible que le MgO obtenu crée une couche non protectrice autour des particules de magnésium (Coefficient PBV inférieur à 1), limitant la diffusion du dioxygène.

I.3.3. Dinitroanisole

Le dinitroanisole, ou DNAN, en Figure 26, et le trinitrotoluène (TNT), en Figure 27, sont tous deux des cycles aromatiques poly-nitrés, dont les formules sont très proches. Le TNT est actuellement utilisé comme chargement principal de nombreuses munitions. Le DNAN a lui aussi été largement utilisé comme chargement principal d'obus lors de la Première Guerre Mondiale pendant la pénurie de TNT [63], [64].

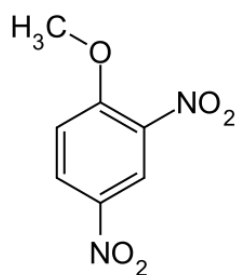


Figure 26 : Dinitroanisole (DNAN).

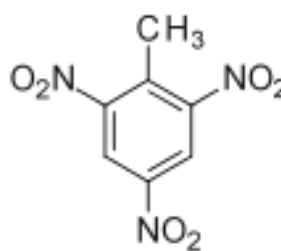


Figure 27 : Trinitrotoluène (TNT).

Le DNAN présente en effet des performances, en tant qu'explosif, inférieures de seulement 10 % à celles du TNT. Le TNT a une vitesse de détonation référencée de $6900 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [63]. La vitesse de détonation du DNAN calculée par Davis et Provatas est égale à $5344 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui correspond à 77 % environ de la vitesse de détonation du TNT [64]. Le DNAN est, de plus, moins sensible à la friction, au choc ou à une décharge d'électricité statique que le TNT. Il n'est donc pas étonnant de voir certains pays, comme les États-Unis, chercher à l'heure actuelle à remplacer de manière efficace le TNT par le DNAN dans les munitions [64].

Dans le cadre de ces recherches, le DNAN est utilisé comme liant dans une composition pyrotechnique, afin de maintenir l'intégrité d'un grain d'oxydant et de réducteur. Néanmoins, il est présent entre 5 % et 10 % en masse dans les compositions formulées. À de tels taux, il n'est pas possible de dire qu'il s'agit de quantités négligeables. Le DNAN jouera donc un rôle non-spectateur lors de la combustion, au même titre que le magnésium. Il sera important de mener une étude spécifique sur le DNAN et ses interactions avec les autres composés.

Comme cela a été énoncé plus tôt, certains pays [64], [65] souhaitent remplacer le TNT dans le chargement principal des munitions actuelles pour une matière plus sûre. Davis & Provatas signalent que le DNAN serait une alternative sérieuse au TNT pour cet usage. Le principal problème résiderait dans le fait que le DNAN possède deux formes cristallines stables à température et pression ambiantes, le DNAN I et le DNAN II. Toutes deux cristallisent en maille monoclinique et sont indiscernables par les méthodes conventionnelles de spectrométrie. Le seul moyen de différencier les deux formes est de les analyser par Diffraction des Rayons X (DRX). Ainsi, le DNAN possède en théorie un point de fusion à $94 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la forme I et un autre $84 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la forme II [65]. Cela est bien mis en valeur par l'évolution de l'enthalpie libre des deux formes du DNAN en Figure 28. En effet, le point de fusion correspond au croisement de la courbe d'enthalpie libre de la forme cristalline considérée avec la courbe du DNAN en phase liquide (courbes vertes G_I , G_{II} et G_{liq} en Figure 29). Il est possible d'énoncer que le DNAN I est la forme thermodynamiquement stable, car son enthalpie libre est inférieure à celle du DNAN II. En revanche, le DNAN II présente une énergie d'activation de cristallisation

(« activation energy to crystallisation ») plus faible que le DNAN I (Figure 29), ce qui en fait la forme cinétiquement stable. Ainsi, lors d'une recristallisation du DNAN liquide, ce sera la forme II qui sera privilégiée. Daniel Ward [65] atteste qu'une recristallisation du DNAN liquide dans un récipient fermé produit du DNAN II pur. Il existe logiquement une influence du type de solvant utilisé et de la méthode de refroidissement lors de la recristallisation, sur la phase principale obtenue. Enfin, dans le cas où les formes cristallines coexisteraient, le DNAN étant un cristal monotrope, un seul cristal de DNAN I provoque un changement de la forme II vers la forme I après un certain laps de temps (Tableau 3).

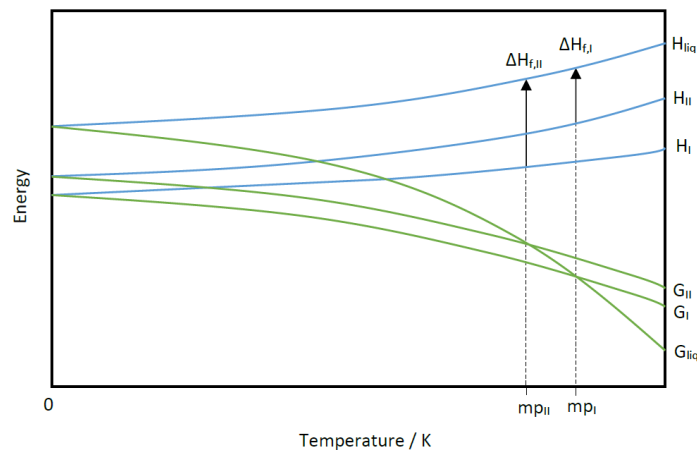


Figure 28 : Évolution de l'enthalpie libre du DNAN. Extrait de la thèse de D. Ward [66].

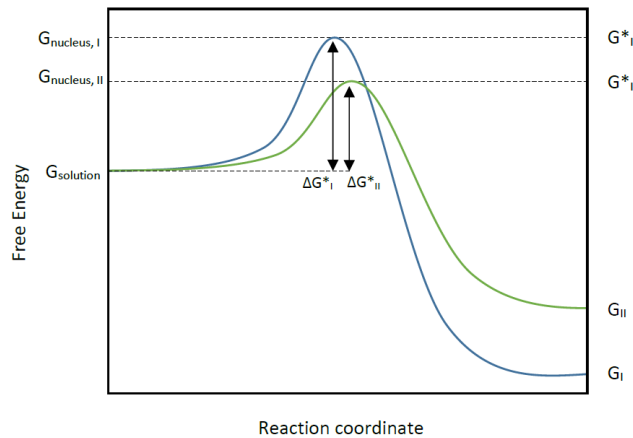


Figure 29 : Comparaison des énergies d'activation du DNAN I et II vis-à-vis d'une recristallisation depuis la phase liquide. Extrait de la thèse de D. Ward [66].

Tableau 3 : Influence du type de solvant et du mode de refroidissement sur les phases cristallines du DNAN [66].

Solvant	Forme	Forme cristallographique
Éthanol	Aiguilles	$\alpha + \beta$
	Blocs	α
Méthanol	Aiguilles	$\alpha + \beta$
	Blocs	α
IPA	Aiguilles	$\alpha + \beta$
Acétone	Blocs	α
Toluène	Irrégulière	α
Chlorobenzène	Pas de cristallisation	-
p-xylène	Irrégulière	α
o-xylène	Pas de cristallisation	-

Les problèmes rencontrés lors de la substitution du TNT par le DNAN résident dans le fait que les formes I et II ne sont pas les seules formes cristallines du DNAN (Figure 30). D. Ward [65] montre qu'il en existe d'autres et que le principal problème réside dans la transition entre le DNAN II et le DNAN III. La Figure 30 permet de constater que la compression de matériaux énergétiques au-delà de 0,1 GPa induit un changement de structure cristalline. Il en découle, lorsque la pression n'est plus appliquée au comprimé, une dilatation qui provoque des fissures. En effet, lors du changement de structure cristalline, les molécules pivotent de manière que l'angle β de la maille monoclinique passe de $91,11^\circ$ à $94,24^\circ$, diminuant le volume de $836,2 \text{ \AA}^3$ à $833,17 \text{ \AA}^3$ (cf. Figure 31 et Figure 32).

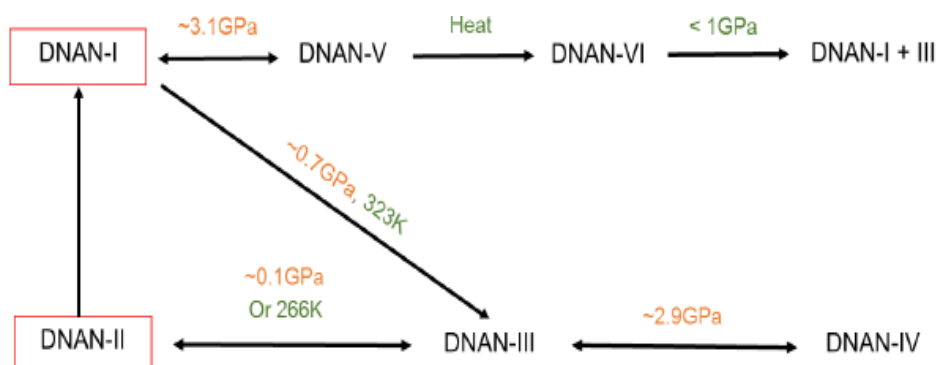


Figure 30 : Polymorphisme du DNAN. Extrait de la thèse de D. Ward.

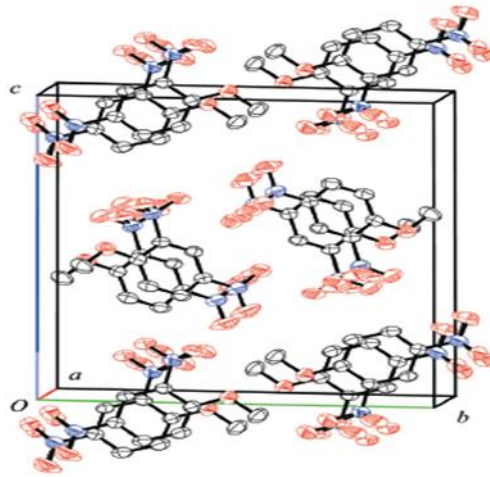


Figure 31 : Maille du DNAN.

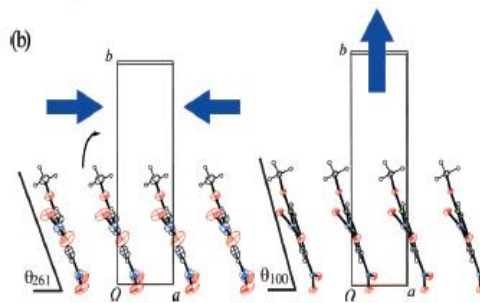


Figure 32 : Modification de la maille du DNAN I au DNAN II.

Après l'étude de la littérature qui traite de composés qui sont utilisés dans le cadre de ces recherches, la partie suivante porte sur les compositions qui ont été étudiées, ainsi que sur leur procédé de fabrication. Elle s'achève par la définition du plan d'expérience qui a été suivi.

**PARTIE II :
COMPOSITION PYROTECHNIQUE
ÉTUDIÉE**

II.1. Choix de la composition d'étude

Comme cela a été abordé précédemment, le domaine des compositions pyrotechniques est très vaste [9]. Par les applications aussi diverses que variées d'une part, mais aussi par la grande variété des composés chimiques à partir desquelles elles sont formulées d'autre part. Ainsi, la composition étudiée se doit, au maximum, d'être la plus représentative possible représentative des compositions existantes.

Il a été déterminé en amont de ce travail de sélectionner une composition connue de Nexter Munitions. Le choix s'était initialement porté sur une composition d'allumage constituée de peroxyde de strontium, de magnésium, d'oxalate de strontium et de résinate de calcium. La présence de divers agents oxydants et réducteurs ainsi que la complexité supposée de la décomposition d'un liant polycarboné ont imposé une simplification de la formulation retenue.

Il a donc été décidé de travailler avec une composition modèle, non-utilisée industriellement, mais ayant la capacité de faire apparaître les paramètres influents lors de la combustion de compositions pyrotechniques. Cette composition est constituée d'un oxydant et de deux réducteurs, dont l'un fera office de liant pour permettre une tenue mécanique des grains. La composition d'étude, après simplification et reformulation est donc constituée de :

- Peroxyde de strontium, SrO_2 . Ce composé, largement utilisé dans le domaine de la pyrotechnie notamment pour ces propriétés colorante (flamme rouge), a pour rôle lors de sa décomposition en SrO , de fournir un atome d'oxygène. Il aura donc une fonction d'oxydant au sein de la composition.
- Magnésium, Mg . Ce réducteur puissant est très utilisé pour l'allumage car il présente une température de flamme élevée et produit des scories incandescentes lors de son oxydation en MgO .
- Dinitroanisole, DNAN. Il s'agit d'une molécule énergétique contenant une partie des atomes d'oxygènes nécessaires à sa combustion. Pour que celle-ci soit complète, c'est-à-dire que tous les produits soient transformés en gaz tels que CO ou CO_2 , l'oxygène nécessaire sera puisé dans l'environnement extérieur. Sa décomposition permettra donc la production de chaleur nécessaire à initier la réaction d'oxydation de l'autre réducteur qu'est le magnésium. Bien que peu utilisé comme liant, il présente toutefois l'avantage d'être composé d'une seule molécule, à la différence des liants polymères ou cire. D'un point de vue chimique, le DNAN aura un rôle de réducteur, il aura aussi un rôle de liant mécanique et assurera donc la cohésion des grains formulés. Le DNAN est soluble dans des solvants volatils, ce qui facilitera sa mise en œuvre. L'évaporation de ceux-ci permettra donc la re-solidification du DNAN autour d'une

certaines quantités de peroxyde de strontium et de magnésium, donnant ainsi une cohésion mécanique à l'ensemble.

II.2. Moyens et méthodes de mesure de la granulométrie

La mesure de la taille des particules peut se faire à l'aide de différents dispositifs. On a couramment recours à une suite de tamis de différentes tailles de mailles pour séparer les particules en classes granulométriques. Il s'agit d'une méthode simple et efficace, mais qui néanmoins ne permet pas d'obtenir une bonne précision quant à la répartition de la population de particules. Pour plus de précision, on choisira la granulométrie laser, établie sur la théorie de Fraunhofer. Pour cela, on utilise un faisceau lumineux monochromatique dont la longueur d'onde λ est très inférieure au diamètre D des particules ($\lambda \leq \frac{D}{40}$) que l'on souhaite étudier. En effet, cette théorie permet de remonter au diamètre des particules, supposées sphériques, en fonction du spectre de diffraction émis. Pour des particules de petit diamètre, on préférera traiter la diffraction, mais aussi la réflexion, l'absorption et la réfraction du faisceau lumineux par les grains, par la théorie de Rayleigh-Mie.

Deux types d'appareils ont été utilisés pour les analyses granulométriques. Le premier, en Figure 33, est un granulomètre laser par voie sèche, utilisé au laboratoire PRSIME. Il fonctionne par mise en suspension des particules à l'aide d'un jet d'air sous pression. Il s'agit d'un modèle Spraytec de chez MALVERN Instruments. Il possède une focale de 100 mm, permettant de mesurer des tailles de particules allant de 0,5 à 200 μm , avec des mesures avec des fréquences d'acquisition jusqu'à 2,5 kHz.

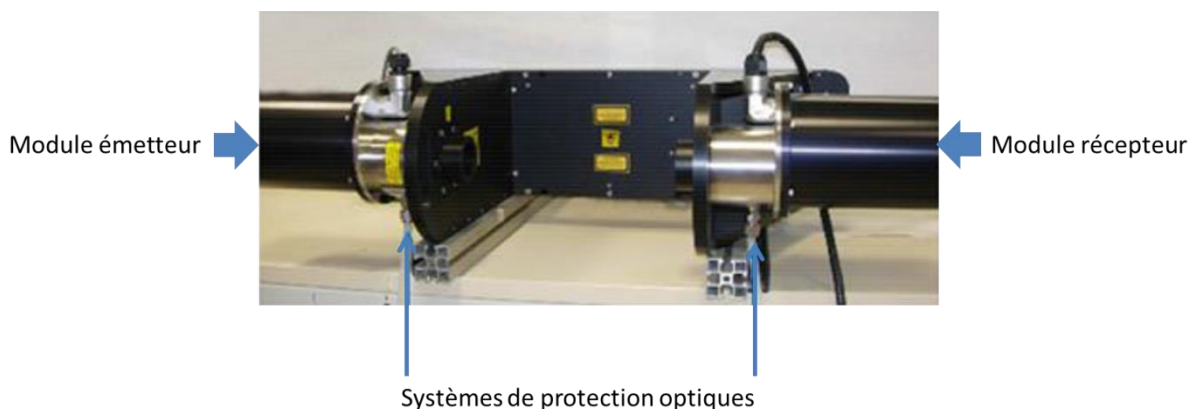


Figure 33 : Photo du granulomètre laser Malvern voie sèche (Baudry, 2007).

Le second appareil, Figure 34, est un granulomètre laser MALVERN MASTERSIZER 2000 (l'appareil a été changé pour la nouvelle génération, série 3000, courant 2020), utilisé au laboratoire d'analyses de Nexter. Cette série de granulomètres fonctionne par voie humide, c'est-à-dire que la mise en suspension des particules est assurée par un liquide, souvent de l'eau, mis en mouvement par un agitateur et dont la circulation est assurée par une pompe. L'appareil

compte deux sources lumineuses ; une rouge, d'une puissance de 4 mW à 632,8 nm et une bleue, d'une puissance de 10 mW à 470 nm.



Figure 34 : Granulomètre laser Malvern MASTERSIZER 3000.

Il est compliqué de rendre compte de la dispersion granulométrique d'une population de grains à travers un diamètre unique. Pour ce faire, différentes expressions peuvent être utilisées. Le choix s'est porté sur deux d'entre elles, le D_{50} , qui correspond à 50 % de la fréquence cumulée, et le $D_{3/2}$ ou diamètre de Sauter, qui correspond au diamètre moyen pondéré par la surface des particules, supposées sphériques. La formule générique est donnée ci-dessous, pour le cas où les entiers p et q valent respectivement 3 et 2.

$$D_{p/q} = \left(\frac{\sum_i n_i d_i^p}{\sum_i n_i d_i^q} \right)^{\frac{1}{p-q}} \quad (\text{II-1})$$

$n_i =$ Fréquence normée de particules de diamètre d_i

II.3. Résultats des analyses granulométriques

Seuls le peroxyde de strontium et le magnésium ont été analysés par granulométrie. Le DNAN devant être dissous avant enrobage, cette analyse ne lui est pas nécessaire.

Le peroxyde de strontium utilisé a été fourni par Thermo Fischer (Kandel) GmbH dont le lot est D25X040. La taille de particules indiquée est inférieure à 100 mesh, soit environ 150 μm .

Le magnésium utilisé provient du lot K50471315 832 de Merck, et a une granulométrie affichée comprise entre 60 μm et 300 μm .

II.3.1. Peroxyde de strontium

II.3.1.1. Résultats et interprétation

Obtenus à l'aide du granulomètre laser Malvern du laboratoire PRISME, les résultats des deux analyses granulométriques effectuées par voie sèche sont présentés Figure 35 et Figure 36, et regroupés dans le Tableau 4. Ceux-ci sont cohérents avec les spécifications du fournisseur. En effet celui-ci indique une granulométrie inférieure à 150 μm . Il est à noter toutefois que la répartition en volume indique des diamètres supérieurs à 150 μm , de l'ordre de 177 μm au maximum. Dans le cas de la répartition en nombre, les diamètres mesurés sont de l'ordre de 7 μm , soit bien inférieurs aux diamètres indiqués.

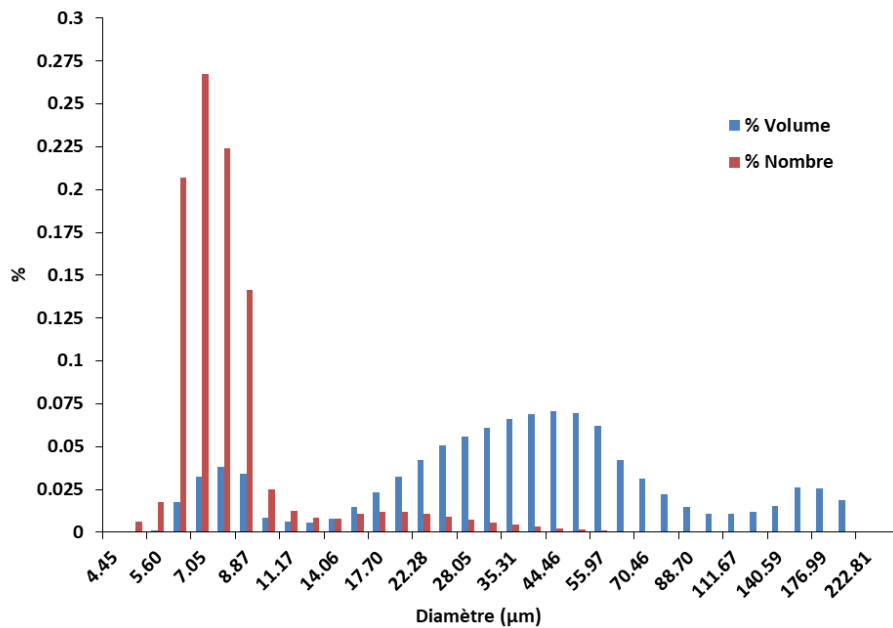


Figure 35 : Analyse granulométrique du peroxyde de strontium par voie sèche - essai 1.

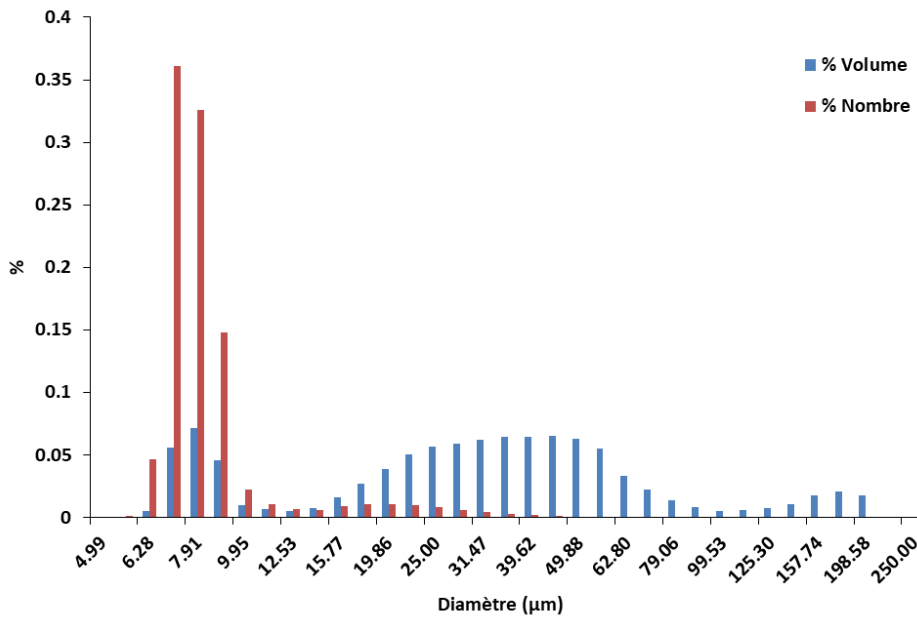


Figure 36 : Analyse granulométrique du peroxyde de strontium par voie sèche - essai 2.

Tableau 4 : Diamètres $D_{3/2}$ et D_{50} du SrO₂ obtenus par voie sèche.

	Diamètre (μm)		
	Tir 1	Tir 2	Moyenne
$D_{3/2}$	11,84	14,48	13,16
D_{50}	30,64	34,86	32,75

La Figure 37 et le Tableau 5 présentent les analyses granulométriques par voie humide, faites sur le même lot, par le granulomètre laser MALVERN MASTERSIZER 2000 du laboratoire de Nexter, en utilisant l'eau comme dispersant.

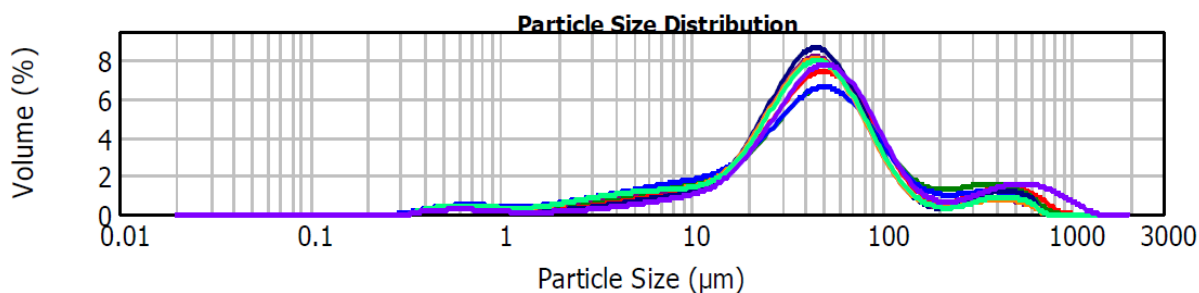


Figure 37 : Analyse granulométrique sous eau du peroxyde de strontium.

Tableau 5 : Résultats granulométriques par voie humide du SrO₂.

	Diamètre (μm)
$D_{3/2}$	17,78
D_{50}	50,57

Les résultats obtenus par voie humide sont du même ordre de grandeur, quoique légèrement supérieurs, à ceux obtenus par voie sèche. Les $D_{3/2}$ et D_{50} obtenus sont respectivement 13,16 μm et 32,75 μm en moyenne pour l'analyse par voie sèche et de 17,78 μm et 50,57 μm par voie humide. Comme le montrent les résultats des clichés pris au Microscope Électronique à Balayage (MEB) de l'IUT de Bourges en Figure 38 et Figure 39, là où la Figure 38 semble valider visuellement le D_{50} des analyses voie humide, la Figure 39 indique que les diamètres mesurés semblent être ceux d'agglomérats. En effet, le grossissement X10000, permet d'identifier des grains de peroxyde de strontium de l'ordre du micron, voire de taille inférieure. Ces dernières observations tendent donc à valider le diamètre $D_{3/2}$ obtenu par voie sèche. La disparité des résultats obtenus entre ces deux voies pourrait être expliquée de la manière suivante. L'action mécanique de mise en suspension à l'air comprimé de la poudre, en analyse par voie sèche, briserait les agglomérats de SrO₂ ; là où la voie humide, avec mise en circulation des particules à l'eau ne cisaileraient pas suffisamment ces agglomérats pour les séparer efficacement.

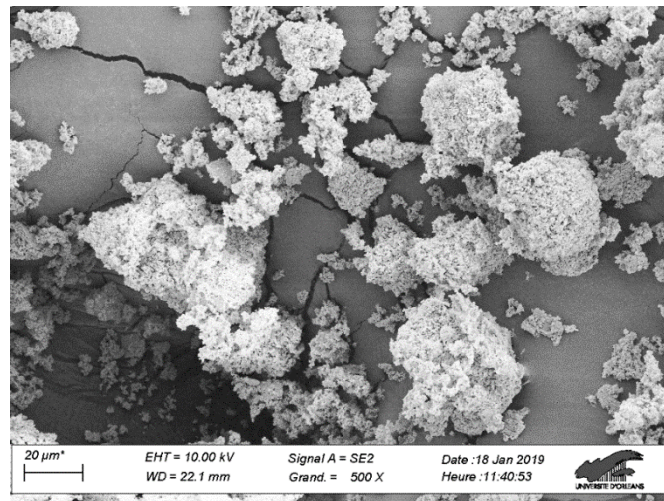


Figure 38 : Image MEB du peroxyde de strontium, lot D25X040, grossi 500X.

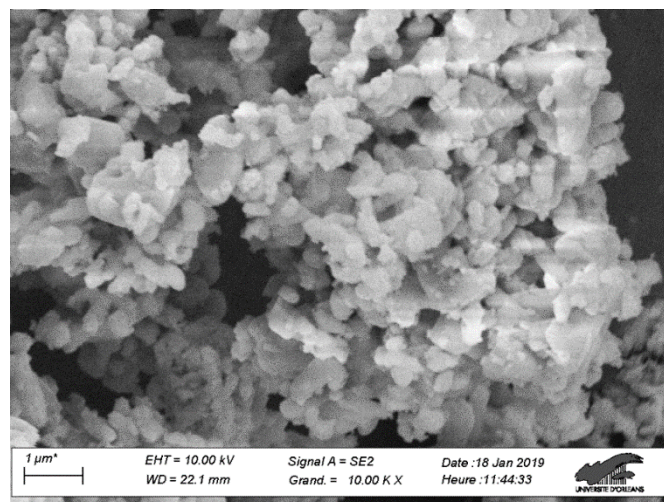


Figure 39 : Image MEB du peroxyde de strontium, lot D25X040, grossi 10000X.

II.3.1.2. Conclusion sur les analyses granulométriques du peroxyde de strontium

Les analyses granulométriques du peroxyde de strontium permettent d'établir un diamètre $D_{3/2}$ moyen de 13,16 μm par voie sèche et 17,78 μm par voie humide ; ainsi qu'un D_{50} de 32,75 μm par voie sèche et 50,57 μm par voie humide. Les images obtenues par microscopie électronique montrent que les particules élémentaires de SrO_2 sont de dimensions submicrométriques et qu'elles s'associent en agrégats dont la taille se situe entre quelques microns et quelques dizaines de microns. Ainsi les résultats sont bien conformes aux spécifications du fournisseur, d'un diamètre inférieur à 150 μm .

II.3.2. Magnésium

II.3.2.1. Résultats et interprétation

Les Figure 40 et Figure 41 suivantes représentent les deux essais effectués au Laboratoire PRISME avec le granulomètre laser par voie sèche. Les résultats sont également présentés dans le Tableau 6.

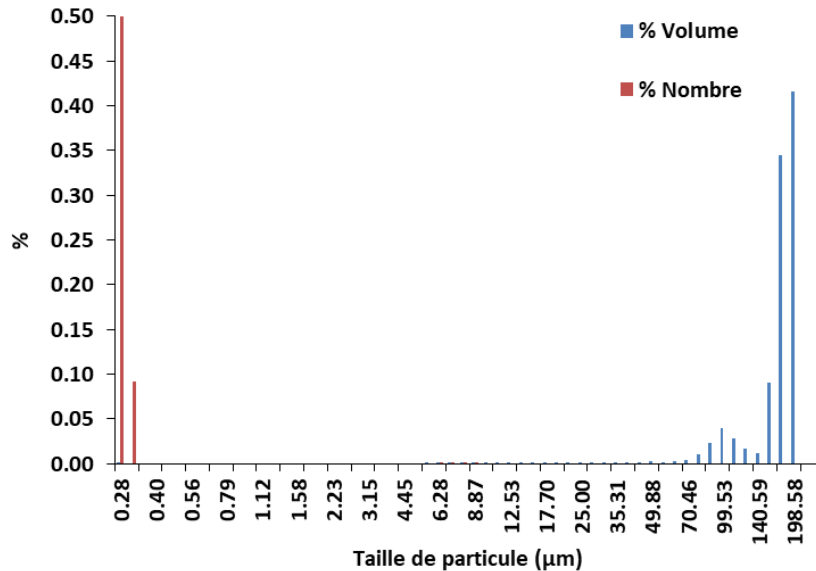


Figure 40 : Analyses granulométriques par voie sèche du magnésium - essai 1.

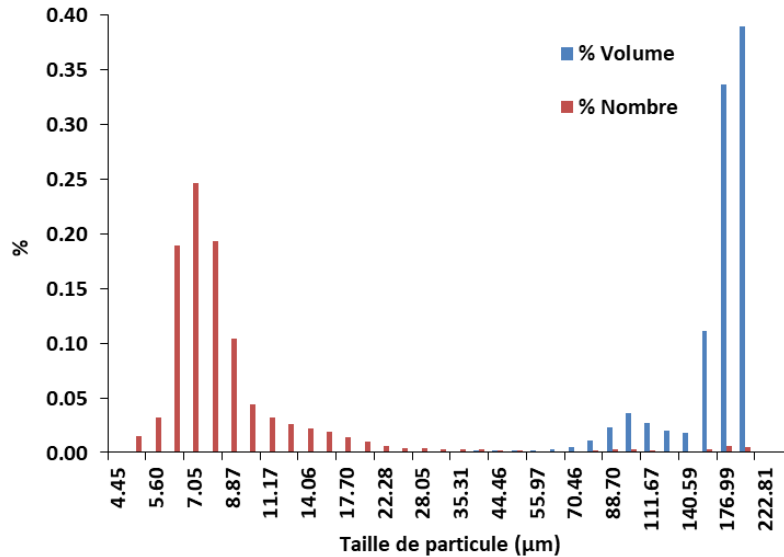


Figure 41 : Analyses granulométriques par voie sèche du magnésium - essai 2.

Bien que les résultats en nombre soient très différents d'une analyse à l'autre, les valeurs obtenues en volume sont semblables, comme en témoignent les diamètres rapportés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Résultats de tirs par voie sèche du Mg.

	Diamètre (µm)		
	Tir 1	Tir 2	Moyenne
D_{3/2}	69,24	95,81	82,53
D₅₀	171,49	170,63	171,06

Ces résultats peuvent être expliqués par la forme des grains de magnésium. Comme le montre le cliché MEB en Figure 42, les grains de magnésium ont des formes éloignées de l'hypothèse initiale de la forme sphérique.

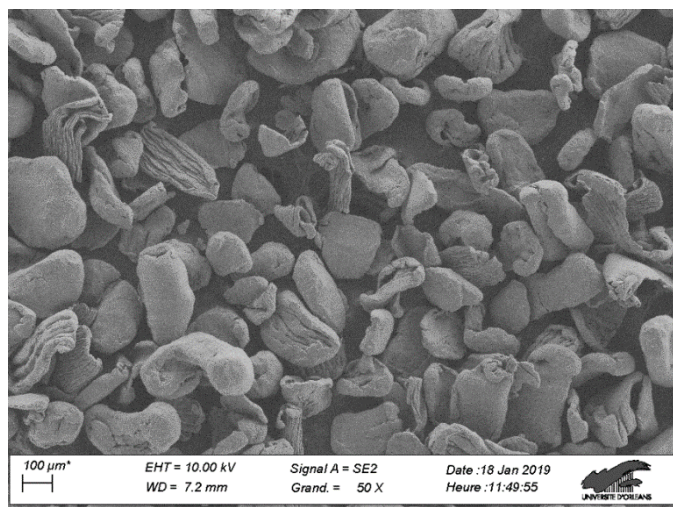


Figure 42 : Cliché MEB du magnésium lot K50471315 832 grossi 50X.

La taille de particule du réducteur étant un des paramètres de l'étude, il est nécessaire de séparer le magnésium en différentes catégories granulométriques dont les quantités permettent de fabriquer assez de compositions pyrotechniques d'étude. Les plages granulométriques sont créées à partir d'une fraction des 2 kg totaux de magnésium à disposition par tamisage. Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant.

Tableau 7 : Tamisage du magnésium pour la création de classes granulométriques de fabrication.

Tamis (μm)	Masse tamis (g)	Tamis + Mg (g)	Masse Mg/classe (g)	Part de la totalité (-)
250	238,92	250,73	11,81	0,1437
200	359,13	388,94	29,81	0,3627
140	253,3	286,26	32,96	0,4010
100	254,71	262,12	7,41	0,0902
63	243,67	243,85	0,18	0,0022
0	245,52	245,54	0,02	0,0002
Masse totale			82,19	

Ces données permettent de créer trois classes granulométriques différentes, nommées A, B et C, respectivement :

- $140 \mu\text{m} < A < 200 \mu\text{m}$
- $200 \mu\text{m} < B < 250 \mu\text{m}$
- $200 \mu\text{m} < C < 300 \mu\text{m}$

La qualité des classes créées a été vérifiée par granulométrie laser par voie humide avec le MALVERN MASTERSIZER 3000 du laboratoire de Nexter. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Analyses granulométriques par voie humide des classes de magnésium A, B et C.

	Classe A (μm)	Classe B (μm)	Classe C (μm)
$D_{3/2}$	192	282	339
$D_{4/3}$	216	318	368
$D_{x_{10}}$	99,8	146	193
$D_{x_{50}}$	143	208	272
$D_{x_{90}}$	223	328	401
Surface Spécifique	31,24 $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$	21,27 $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$	17,69 $\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$

Les D_{10} , D_{50} , et D_{90} correspondent respectivement aux diamètres de 10 %, 50 % et 90 % de la fréquence cumulée. Le $D_{3/2}$ est le diamètre en surface et en volume (ou diamètre de Sauter), et le $D_{4/3}$ est le diamètre en volume ou en poids. Pour ce dernier les entiers p et q de la formule (II-1) valent respectivement 4 et 3.

Étant donnée la grande divergence de forme par rapport à la sphère parfaite, on observe tout naturellement des tailles de particules plus élevées que les mailles du tamis utilisé. Au regard des classes granulométriques créées, on observe la présence de particules de diamètres inférieurs ou supérieurs aux bornes fixées. Ceci est visible pour les D_{10} et D_{90} obtenus pour chacune des classes dans le Tableau 8. Cela est confirmé par les valeurs du $D_{4/3}$, qui privilégient les particules de gros volume. Il semble néanmoins au regard du D_{50} que celui-ci soit en accord avec les classes créées. La surface spécifique déterminée par l'appareil est calculée en faisant l'hypothèse que les particules sont sphériques, ce qui, comme on peut le voir en Figure 42, est erroné. On notera tout de même que la surface spécifique diminue bien avec l'augmentation du diamètre des classes granulométriques.

II.3.2.2. Conclusion sur les analyses granulométriques du magnésium

Avec une forte disparité entre les pourcentages en nombre et en volume, les analyses granulométriques par voie sèche sur le magnésium permettent d'obtenir un $D_{3/2}$ moyen de 82,53 μm , et un D_{50} plus stable de 171,06 μm en moyenne. Ces disparités ont été expliquées en imagerie MEB, par la forme peu sphéroïdique prolates des particules de magnésium. Sur la totalité du magnésium analysé, les spécifications du fournisseur indiquent que le diamètre est compris entre 63 et 600 μm sont exactes.

Enfin, la séparation en classes granulométriques du magnésium disponible a permis de mettre en évidence de trois classes, dénommées A, B et C, respectivement 140-200 μm , 200-

250 μm et 250-300 μm . Les analyses par voie humide de ces classes ont permis de valider que leur D_{50} correspond effectivement à la borne basse de la classe correspondante, malgré la grande variété de forme des grains.

II.3.3. Conclusion sur les analyses granulométriques

Les analyses granulométriques ont permis de mettre en évidence la forme des particules d'oxydant et de réducteur. De plus, celles-ci ont permis la mise en place de classes granulométriques de magnésium qui seront utilisées pour l'étude de l'influence de ce paramètre sur la vitesse de combustion.

II.4. Préparation des échantillons

II.4.1. Procédé de fabrication par voie sèche

La fabrication par voie sèche consiste à mélanger les composés sous forme de poudre sans faire intervenir de liant. En jouant sur la différence de granulométrie entre les différents composés, et en utilisant un mélangeur adapté (Turbula, bicône, etc.), des mélanges présentant une bonne homogénéité ont été obtenus.

II.4.2. Procédé de fabrication par voie humide

La fabrication par voie humide consiste à ajouter une phase liquide à un mélange pulvérulent pour créer des grains de composition pyrotechnique. Pour cela un liant est généralement dissous dans un solvant qui lui est propre.

La composition est alors granulée, c'est-à-dire former des grains de composition pyrotechnique de diamètre voulu.

II.4.3. Mode opératoire de fabrication

La fabrication des compositions pyrotechniques du plan d'expérience suit un protocole déjà établi, le mode opératoire de fabrication des compositions pyrotechniques par voie humide. À la différence des fabrications par voie sèche, celle-ci fait intervenir un solvant lors de la fabrication. Le solvant utilisé dans le cas présent est de la Méthyléthylcétone (MethEthCétone, MEC), dans laquelle est soluble le DNAN. Le principe de cette méthode est de créer des grains de composition en faisant précipiter un liant autour des différents constituants par évaporation du solvant dans lequel il aura préalablement été dissous. Par sécurité pour l'opérateur, mais aussi pour permettre une évacuation des vapeurs de solvant lors de son évaporation, toute la fabrication est effectuée sous hotte aspirante. Le détail du mode opératoire de mélange ne peut être présenté pour des raisons de propriété intellectuelle du savoir-faire de Nexter Munitions.

Les petites quantités de compositions produites ici ne permettent pas d'utiliser de mélangeurs tels que des cuves avec des arbres d'agitation. Le mélange en lui-même n'est pas dangereux, car les compositions étant sous solvant, le risque pyrotechniques est très faible voire inexistant à cette étape. En revanche, après l'évaporation d'une grande partie du solvant et lors du nettoyage du module d'agitation, la méconnaissance de la sensibilité des poudres fabriquées induit un risque pour l'opérateur. Ainsi, ce type de méthodologie semble déconseillé. Les compositions sont donc réalisées à la main à l'aide d'équipements permettant de limiter les risques électrostatiques et de friction.

II.5. Plan d'expérience

Le plan d'expérience mis en place vise à étudier l'influence de plusieurs paramètres considérés, par l'étude bibliographique en partie 1, comme influençant de manière significative la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques. La principale difficulté réside dans la mise en œuvre du plan du fait que les paramètres étudiés ont plus de deux niveaux (haut et bas) et que ces niveaux sont tous différents.

De plus, les composés chimiques utilisés sont supposés réagir suivant une réaction principale Oxydant + Réducteur, en négligeant, dans un premier temps, la réaction entre l'oxydant et le liant ainsi que celles entre le liant et le réducteur.

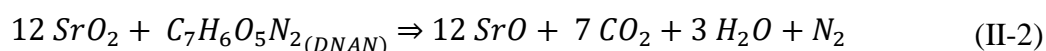
Ce plan s'articule en plusieurs étapes. La première est la détermination de l'existence ou non, d'une réaction entre l'oxydant et le liant d'une part et le réducteur, et entre le liant d'autre part.

La deuxième étape consiste à évaluer qualitativement l'existence d'une influence du liant sur la vitesse de combustion et à identifier le maximum de vitesse autour d'un ratio oxydant / réducteur donné.

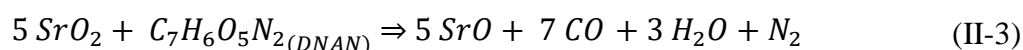
Enfin, la troisième étape permettra dans un premier temps, de déterminer l'influence de la granulométrie du réducteur sur la vitesse de combustion ; dans un second temps, de quantifier de l'influence seule et conjointe des autres paramètres retenus.

II.5.1. Paramètres d'étude de l'existence de réactions oxydant/liant et réducteur/liant

Cette section présente la méthodologie adoptée pour la détermination d'une réaction entre le peroxyde de strontium avec le DNAN d'une part, et entre le magnésium et le DNAN d'autre part. Le Tableau 9 ci-après présente les taux massiques des différents constituants des compositions binaires étudiées. Dans la dernière ligne du Tableau 9, la composition *g*, présente les taux pour une composition supposée stœchiométrique, dans le cas du couple SrO₂ / DNAN. Ces taux stœchiométriques ont été évalués avec la réaction suivante :



Dans le cas où la réaction ne serait pas complète, le produit de combustion principal ne serait pas CO₂, mais CO. La réaction serait alors :



Les taux massiques stœchiométriques seraient alors : 75,13 wt% de SrO₂, et 24,87 wt% de DNAN en suivant la réaction (II-3). Bien qu'une réaction entre le DNAN et le magnésium soit peu probable, plusieurs mélanges de ces deux corps ont été réalisés. Le Tableau 9 suivant présente les formulations de mélanges binaires testées.

Tableau 9 : Taux massiques des compositions pyrotechniques binaires étudiées.

Numéro de la composition	Réaction SrO ₂ /DNAN		Réaction Mg/DNAN	
	wt% SrO ₂	wt% DNAN	wt% Mg	wt% DNAN
a	95	5	90	10
b	90	10	80	20
c	85	15	70	30
d	80	20	60	40
e	70	30	50	50
f	50	50	40	60
g	87,88	12,12	-	-

II.5.2. Paramètres d'étude pour la visualisation de l'influence du liant

Cette section présente la méthodologie associée à la détermination d'une influence ou non du liant sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques. Les

expérimentations menées permettront d'identifier une concentration massique permettant d'obtenir une vitesse de combustion maximale.

Comme précédemment, le ratio oxydant / réducteur est balayé tout en gardant l'intervalle de validité du ratio oxydant / liant étudié précédemment. On limitera le nombre de compositions pyrotechniques en ne mettant en œuvre que deux teneurs massiques de DNAN, 5 % et 10 % en masse.

Deux compositions supposées stœchiométriques seront fabriquées. Celles-ci supposeront que la réaction principale se produit entre l'oxydant SrO_2 et le réducteur Mg, mais qu'il existe une réaction entre le liant et l'oxydant. En revanche, du fait de la faible teneur massique en DNAN, cette réaction est supposée non complète (produit principal : CO). Le Tableau 10 et la Figure 43 suivants présentent les différentes compositions étudiées.

Tableau 10 : Compositions pyrotechniques ternaires pour la détermination de l'influence du liant.

Composition n°	%w Ox : SrO₂	%w Red : Mg	%w liant DNAN:
1	9,5	85,5	5
2	28,5	66,5	5
3	47,5	47,5	5
4	66,5	28,5	5
5	85,5	9,5	5
6	9	81	10
7	27	63	10
8	45	45	10
9	63	27	10
10	81	9	10
Composition stœchiométrique	81,51	13,49	5
	79,9	10,1	10

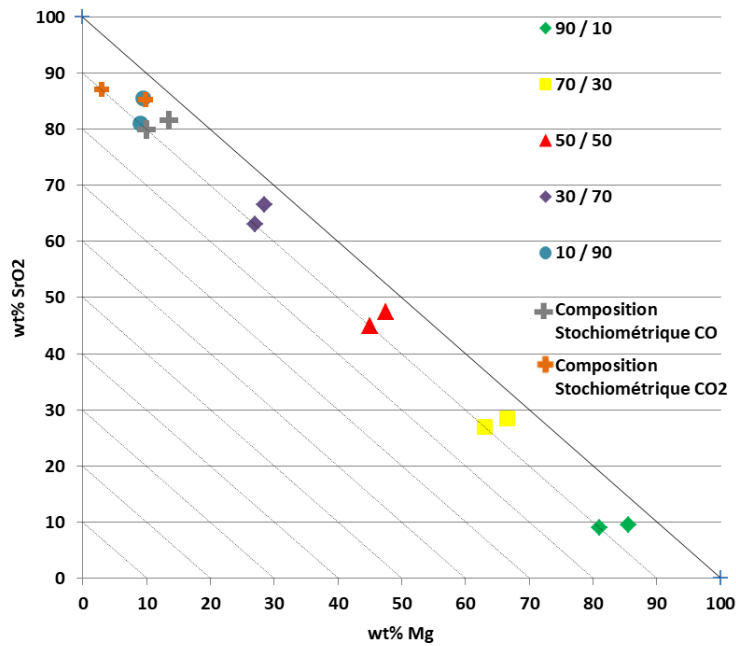


Figure 43 : Visualisation des compositions ternaires étudiées.

II.5.3. Paramètres de fabrication des compositions pyrotechniques ternaires pour l'étude de l'influence conjointe des paramètres retenus

Cette section présente la méthodologie employée dans la mise en œuvre du plan d'expérience visant à évaluer l'influence seule et conjointe des différents paramètres retenus. Pour ce faire, le plan d'expérience est resserré autour des compositions dites stœchiométriques et du ratio oxydant / réducteur permettant d'obtenir une vitesse de combustion maximale. Les proportions de composés utilisées sont données dans les tableaux ci-après :

Tableau 11 : Taux massiques des composants des compositions ternaires utilisées pour la détermination conjointe de l'influence des paramètres choisis.

Exp n°	%w Ox : SrO ₂	%w Red : Mg	%w liant DNAN:	Ratio Ox/Red (%)
1	47,5	47,5	5	50
2	60,8	34,2	5	64
3	62,7	32,3	5	66
4	66,5	28,5	5	70
5	71,25	23,75	5	75
6	76	19	5	80
7	80,75	14,25	5	85
8	81,51	13,49	5	85,8
9	83,6	11,4	5	88
10	85,5	9,5	5	90
11	45	45	10	50
12	57,6	32,4	10	64
13	59,4	30,6	10	66
14	63	27	10	70
15	67,5	22,5	10	75
16	72	18	10	80
17	76,5	13,5	10	85
18	79,9	10,1	10	88,78
19	79,2	10,8	10	88
20	81	9	10	90

II.5.4. Conclusion sur la méthodologie employée

Le ratio oxydant / réducteur (Ox/Red) a 10 niveaux et est balayé de 50 % à 90 %. Le taux massique de liant a 2 niveaux ; 5 % et 10 %. Afin d'introduire le paramètre « granulométrie du magnésium », le matériau à disposition permet la segmentation en trois classes granulométriques A, B et C, de la plus fine à la plus grosse. Le choix de ces classes, dont les quantités sont suffisantes pour permettre la fabrication de toutes les compositions présentées précédemment, est détaillé dans le paragraphe relatif à l'étude granulométrique du magnésium.

II.6. Conclusion sur le choix de la composition pyrotechnique étudiée

La totalité des lots et masses correspondantes de compositions pyrotechniques fabriquées est regroupée dans le tableau ci-dessous. Au total une masse de 7,17 kg de compositions pyrotechniques aura été fabriquée.

Tableau 12 Compositions fabriquées.

Nature de la composition pyrotechnique	Nombre de formulations	Nombre de lots fabriqués par formulation	Masse de composition pyrotechnique par lot (g)	Masse totale fabriquée par composition (g)
Mg/DNAN	6	1	30	180
SrO ₂ /DNAN	7	3	30	630
SrO ₂ /Mg DNAN	12	1	30	360
SrO ₂ /Mg (A/B/C)/DNAN	20	3	100	6000
Masse totale fabriquée				7170

La très grande quantité de compositions pyrotechniques fabriquées impose une limitation des analyses pouvant être menées. La vitesse de combustion des compositions étudiées devra être mesurée au moins une fois. Des mesures supplémentaires seront effectuées dans la limite de la disponibilité des matériels de mesure.

De la même manière, comme cela sera plus amplement détaillé dans la Partie III, traitant des analyses thermiques, les mesures DSC ont dû être limitées. Seules les compositions formulées avec les différentes classes de magnésium ont été analysées par cette technique. De plus, seul un petit nombre de ces compositions a été analysées. Le détail des raisons du choix des compositions sera détaillé en Partie III. Il en est de même pour les analyses en calorimétrie, seules les compositions ternaires composées des classes de magnésium ont été analysées au calorimètre isopéribolique. Les analyses menées sont résumées dans le tableau ci-après

Tableau 13 : Résumé des analyses menées sur les mélanges pyrotechniques.

Nature de la composition pyrotechnique	Analyse			
	Vitesse de combustion	Calorimétrie	DSC	Pycnométrie
Mg/DNAN	Oui	Non	Non	Non
SrO ₂ /DNAN	Oui	Non	Non	Oui
SrO ₂ /Mg DNAN	Oui	Non	Non	Non
SrO ₂ /Mg (A/B/C)/DNAN	Oui	Oui	Oui	Non

**PARTIE III :
ANALYSES THERMIQUES ET
VOLUMIQUES**

Ce chapitre est consacré aux analyses thermiques menées sur les composés seuls utilisés pour la fabrication des compositions pyrotechniques, ainsi que sur les compositions ternaires formulées.

La partie III est divisée en deux sections. La première présente les différentes analyses menées, les appareils utilisés, et les protocoles suivis. La deuxième présente les résultats des analyses. Cette dernière est elle-même subdivisée en deux parties. La première sous-section traite des mesures de masses volumiques des compositions binaires pour la validation de la loi de mélange utilisée. La seconde sous-section suivante traite d'abord des analyses thermiques des composés seuls puis des compositions ternaires.

III.1. Moyens et méthodes

III.1.1. Pycnomètre à hélium

Les mesures des masses volumiques ont été effectuées à l'aide d'un pycnomètre à hélium, modèle AccuPyc 1330 de la marque Micrometrics, Figure 44.



Figure 44 : Pycnomètre à Hélium AccuPyc 1330 de Micrometrics.

Cet appareil permet de mesurer le volume de gaz déplacé par une quantité donnée de solide. La cellule contenant l'échantillon, initialement à une pression ambiante P_a est remplie de gaz et passe à la pression P_1 . Cette cellule d'échantillon est ouverte sur une autre cellule dite « d'expansion », respectivement de volumes $V_{cellule}$ et $V_{expansion}$. On mesure alors la pression résiduelle P_2 . C'est la variation de pression qui permet de déterminer le volume exact de l'échantillon $V_{éch}$ par la formule suivante :

$$V_{éch.} = \frac{V_{cellule} - V_{expansion}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad (III-1)$$

La cellule de mesure a un volume de 10 cm³ et permet de mesurer des volumes avec une précision jusqu'à 1 mm³ à l'aide d'hélium d'une pureté de 99,995 % minimum.

Les masses avec lesquelles les analyses ont été menées sont de l'ordre de 0,6 g. Le détail est donné dans le tableau ci-dessous.

Tableau 14 : Masses des compositions binaires utilisées pour les mesures au pycnomètre à gaz.

n° de composition ou matériau étudié	masse (g)
a	0,6037
b	0,6012
c	0,6
d	0,6022
e	0,6023
f	0,6052
g	0,6047
Magnésium	0,52911
Peroxyde de Strontium	0,6383

III.1.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

III.1.2.1. Principe de fonctionnement

L'analyse thermogravimétrique permet l'étude de l'évolution de la masse d'un matériau en fonction de la température. Celle-ci peut être fixée par palier (mode isotherme) ou suivre une rampe en fonction du temps.

Les analyses thermogravimétriques sur les matériaux d'études inertes ont été réalisées au laboratoire PRISME de l'IUT de Bourges. Le laboratoire dispose d'une thermobalance SETSYS 16/18 de Setaram dont le schéma de fonctionnement est en Figure 45. L'échantillon à étudier est placé dans une nacelle (creuset) en alumine (Al₂O₃) de 70 µL soutenue par une canule dans un four tubulaire en alumine. Ce four est chauffé par une résistance en graphite séparée de la paroi du four par de l'argon. Cette séparation sert de protection en cas d'emballement thermique. L'ensemble est refroidi par un circuit d'eau aux extrémités. L'appareil permet de faire varier la température de 0,01 à 30 K.min⁻¹, de l'ambiante jusqu'à 1600 °C. Il est à noter que l'échantillon subit le balayage d'un gaz vecteur, les études peuvent alors être menées sous air ambiant ou sous atmosphère neutre (argon, azote). L'étude de l'oxydation du réducteur métallique a été effectuée sous air ambiant uniquement. Les analyses se font toujours en creuset ouvert pour permettre l'évacuation des gaz potentiellement libérés par la décomposition thermique du composé étudié.

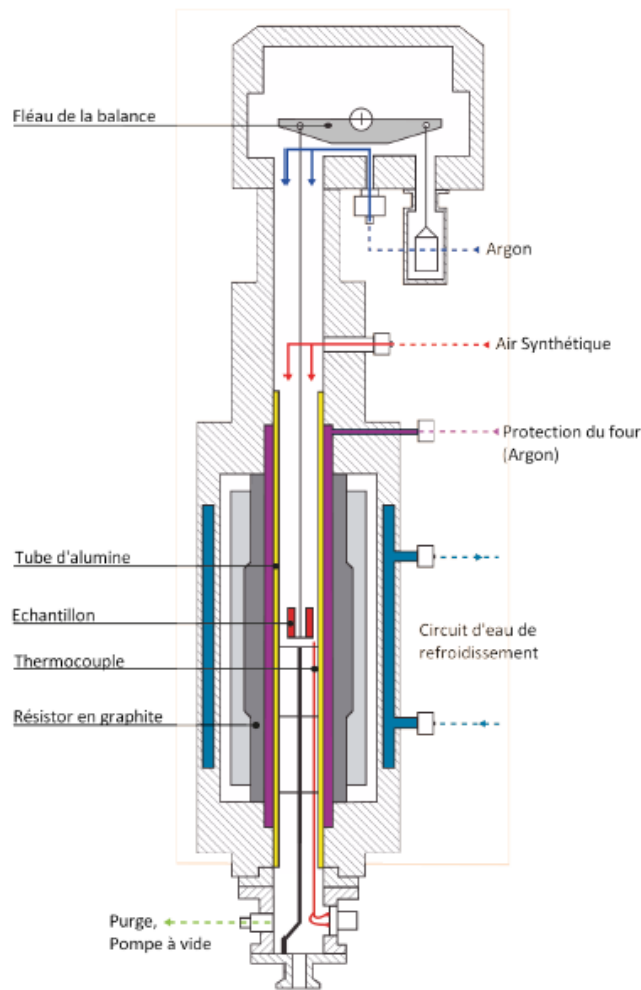


Figure 45 : Vue schématique de l'ATG Setsys 16/18 du laboratoire PRISME utilisée [49].

III.1.2.2. Méthodes utilisées pour les analyses des composés seuls

III.1.2.2.1. Magnésium

Le magnésium a été étudié sous air dans un creuset en alumine de 70 μL , à différentes rampes en température. Les paramètres opératoires sont donnés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Paramètres opératoires de l'étude thermogravimétrique de l'oxydation du magnésium sous air.

Rampe (K.min ⁻¹)	Masse (mg)	T _{max} (°C)
1	4,89	
2	6,46	1000
3	5,86	
6	6,50	900
10	4,98	700

III.1.2.2.2. Peroxyde de strontium

Le peroxyde de strontium a été étudié sous deux atmosphères différentes, l'air et l'argon (Ar). Deux analyses ATG ont été couplées à un spectromètre de masse (ATG-MS). Les températures de pics correspondant à chaque décomposition ont été extraites de l'extremum local de la dérivée de la courbe de perte de masse.

Le tableau suivant présente les paramètres opératoires utilisés lors des analyses de perte de masse du SrO₂ sous air.

Tableau 16 : Analyses faites sur l'ATG Setsys 16/18 sur le SrO₂ sous Air.

Rampe (K.min ⁻¹)	Masse (mg)	T _{max} (°C)	Gaz vecteur
10	6,05	700	Air
	6,36	1000	
20	6,59	1000	
	6,18	1000	
	7,77	1000	

Le tableau suivant présente les paramètres opératoires utilisés lors des analyses de perte de masse du SrO₂ sous argon.

Tableau 17 : Analyses faites sur l'ATG Setsys 16/18 sur le SrO₂ sous Ar.

Rampe (K.min ⁻¹)	Masse (mg)	T _{max} (°C)	Gaz vecteur
5	6,34	1000	Ar
10	5,11		
20	6,39		
	9,90		
	9,26		
	8,44		

III.1.2.2.3. Dinitroanisole

Le DNAN a uniquement été analysé sous air. En effet, la décomposition du DNAN (C₇H₆O₅N₂) étant exothermique, celui-ci a besoin d'oxygène pour brûler, en témoigne sa balance Oxygène (BO), très négative, de -97, dont la formule est rappelée ci-dessous :

$$OB = \frac{-100 \times M_{O_2}}{M_{\text{molécule}}} \times \left(2X + \frac{Y}{2} + M - Z \right) \quad (\text{III-2})$$

Les paramètres opératoires utilisés sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 18 : Analyses ATG faites à l'IUT de Bourges sur le DNAN.

Rampe (K.min ⁻¹)	Masse (mg)	T _{max} (°C)	Gaz vecteur
5	6,28		
	4,73		
10	4,78	300	Air
	4,90		
20	4,88		

III.1.3. ATG couplée Spectrométrie de masse (ATG – SM)

III.1.3.1. Principe de fonctionnement

L'ATG couplée au spectromètre de masse (SM) permet d'analyser les composés résiduels émis sous forme de gaz lors de la décomposition de l'échantillon. Il s'agira dans le cas présent d'observer les gaz produits lors de la décomposition du peroxyde de strontium et éventuellement de détecter des impuretés.

Les deux appareils (la thermobalance Setsys 16/18, et le SM BALZERS QS422) sont reliés par un capillaire en silice thermostaté à 150 K. Lorsque les espèces atteignent le capillaire, celles-ci sont fragmentées par le canon à électron (70 eV) de la source ionique de l'appareil, en ions. Au sein de l'analyseur quadripolaire, la trajectoire de ces ions est alors déviée en jouant sur plusieurs paramètres : leur masse, leur charge, et la fréquence du champ tournant généré par le quadripôle. Ainsi déviés, les ions impactent le détecteur et génèrent un courant électrique dont l'intensité est directement liée à la quantité d'ions semblables. Les signaux obtenus peuvent donc être classés en fonction de la charge ionique m/z , aussi appelée « amu », atomic mass unit.

Le dispositif expérimental possède deux modes de fonctionnement :

Le mode SCAN, qui permet d'étudier par balayage, une plage de m/z donnée. Ce mode mesure est caractérisé par la fréquence des cycles effectués. Dans le cas présent, afin d'obtenir de potentielles molécules lourdes, la gamme m/z est comprise entre 1 et 122. À raison d'environ 100 ms par canal analysé, le temps d'un cycle est d'environ 12 s. Une meilleure résolution peut être obtenue en diminuant ce temps de cycle.

Le mode MID (Multiple Ion Detection) permet d'étudier spécifiquement certains ions, repérés par m/z en ciblant leurs signaux en fonction du temps ou de la température. Ces canaux m/z auront été définis après un mode SCAN, permettant d'obtenir des temps de cycle plus courts. Dans le cas présent les canaux retenus sont 14, 16, 17, 18, 28, 32, 40, 104, 120 et 122.

Afin d'obtenir des signaux suffisants, la masse des échantillons a été augmentée par rapport aux autres essais en ATG, et la vitesse de chauffe des essais en ATG-SM a été augmentée à 20 °C.min⁻¹.

Le mode SEM (Secondary Electron Multiplier) a été préféré au détecteur dit Faraday, car cela permet d'augmenter la sensibilité du signal, pour la détection d'espèces qui seraient présentes en faible quantité.

III.1.3.2. Méthode d'étude de la décomposition du peroxyde de strontium

Les paramètres opératoires des deux analyses ATG-MS menées sur le peroxyde de strontium sont redonnés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 19 : Paramètres opératoires des analyses ATG-MS.

Rampe (K.min ⁻¹)	Masse (mg)	T _{max} (°C)	Gaz vecteur
20	9,26 6,39	1000	Argon

III.1.4. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

III.1.4.1. Principe de fonctionnement

Le principe général de l'analyse de calorimétrie différentielle à balayage est de comparer le flux thermique émis ou absorbé par un échantillon placé dans un creuset, à un second creuset de référence, en général vide ou rempli d'une masse calibrée d'un matériau inerte pour compenser la capacité calorifique $m \cdot Cp$. L'hypothèse est faite que la température à l'intérieur des deux creusets est identique. Il est ainsi possible de mesurer l'énergie thermique dégagée (exothermique) ou absorbée (endothermique) de l'échantillon.

L'appareil utilisé au Laboratoire PRISME de l'IUT de Bourges est une DSC 131 de Setaram (cf. Figure 46). Dans cet appareil, les deux creusets, celui de référence et le creuset contenant le matériau à analyser, sont placés dans un même four. Le four de la DSC 131 étant en argent, il est impossible de dépasser une température de 700 °C, avec une marge de sécurité de 50 °C soit 650 °C maximum. Dans le cas contraire, cela entraînerait un endommagement irréversible de celui-ci. Les creusets utilisés dans cette étude sont en acier inoxydable et peuvent être sertis avec une bague en nickel. À l'instar de l'ATG, les expérimentations peuvent être conduites sous atmosphère contrôlée, soit de l'air, soit un gaz inerte, ici de l'argon. La différence de température entre les deux creusets est due à l'énergie absorbée ou produite par l'échantillon ainsi qu'à l'inertie thermique de celui-ci. Lorsque cette différence est détectée par un système de thermocouples placés sous les creusets, un potentiel électrique est généré. C'est

l'étalonnage de cette différence de potentiel qui permet de déterminer, par intégration du signal, la quantité de chaleur émise par l'échantillon.

Ce type de technologie est d'une grande simplicité ce qui lui confère des avantages en termes de robustesse pour l'étude des matériaux énergétiques, en particulier avec l'utilisation des creusets de 100 μL fermés et sertis. L'inconvénient réside dans la nécessité de devoir réaliser des étalonnages à chaque changement de programmation ou de conditions opératoires.



Figure 46 : Schéma de la DSC 131 de SETARAM.

III.1.4.2. Méthode d'analyses des composés seuls

III.1.4.2.1. Magnésium

Les paramètres opératoires sont donnés dans le Tableau 20 suivant.

Tableau 20 : Paramètres opératoires de l'étude DSC du magnésium sous air.

Rampe ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)	Masse (mg)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)
0,5	4,5	550
6	5,0	645

III.1.4.2.2. Peroxyde de strontium

Le peroxyde de strontium a été étudié sous deux atmosphères différentes, l'air et l'argon. Les creusets utilisés sont de 100 μL en inox et n'ont pas été sertis, un bouchon a simplement été posé dessus, afin de permettre l'évacuation des gaz produits lors de la décomposition. Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 21 : Analyses DSC du peroxyde de strontium sous air.

Rampe ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)	Masse (mg)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	Atmosphère
3	10,53	600	Air
	6,39		
4,5	5,79	650	
6	5,48		
	5,31		

Les paramètres opératoires utilisés dans le cadre de l'étude DSC du peroxyde de strontium sous atmosphère d'argon sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau 22 : Analyses DSC du peroxyde de strontium sous Argon.

Rampe (K.min ⁻¹)	Masse (mg)	T _{max} (°C)	Atmosphère
3	8.89	600	Argon
5	5.15 5.30	650	
10	4.56 5.45	600	
20	5.20 5.69		

III.1.4.2.3. Dinitroanisole

Deux configurations ont été utilisées pour le DNAN :

- La première consiste à utiliser un creuset en inox de 100 µL avec apposition d'un couvercle mais non serti (configuration 1).
- La seconde consiste à utiliser un creuset en inox de 100 µL serti avec une bague en nickel (configuration 2). Pour permettre une réutilisation des creusets, ceux-ci sont placés dans de l'eau régale (mélange HNO₃+HCl) pour dissoudre les bagues en nickel.

Les essais des deux configurations sont résumés dans les deux tableaux ci-après.

Tableau 23 : Essais sur le DNAN suivant la configuration 1.

Rampe (K.min ⁻¹)	Masse (mg)	T _{max} (°C)	Gaz vecteur
5	4,4	300	Air
	6,23		
10	4,89	300	Air
	4,9		
	5,28		
	6,03		

Tableau 24 : Essais sur le DNAN suivant la configuration 2.

Rampe (K.min ⁻¹)	Masse (mg)	T _{max} (°C)	Gaz vecteur
5	2,52	425	Air
10	2,52	450	
	1,68	350	
	2,45	350	
20	2,26	350	
	2,13	500	

III.1.4.3. Appareil DSC utilisé chez Nexter

III.1.4.3.1. Description de l'appareil

L'appareil utilisé chez Nexter est une ATG couplée DSC de la marque Metler Toledo, servant à mener des analyses ATD. Équipé d'un four pouvant monter jusqu'à 1600 °C, cet instrument permet d'étudier l'évolution de la masse de l'échantillon ainsi que celle du flux émis en fonction de la température et/ou du temps. Le capteur de mesure de la température utilisé dans le cas présent est un capteur plan.

Les matières étudiées sont placées dans un creuset en inox de 30 μ L conçu pour résister aux hautes pressions. Le couvercle de ce creuset étant percé en son centre, il est nécessaire de sertir l'ensemble à l'aide d'un paillet en or.

Les creusets sont placés sur le passeur d'échantillon. Ce moyen permet de programmer jusqu'à quarante analyses. Cela implique que la référence utilisée ne peut être changée après lancement des programmes. Les creusets utilisés au laboratoire PRISME pour les analyses en ATD sont différents de ceux utilisés par Nexter. La référence de l'appareil est celle des analyses journalières du laboratoire et non la nôtre. Il est donc nécessaire de corriger le signal pour pouvoir soustraire le blanc. La méthodologie est la suivante : Le signal expérimental Q_c , obtenu à partir du creuset échantillon de masse m_c , est encadré par les signaux Q_1 et Q_2 , respectivement obtenus à partir des creusets vides de masses m_1 et m_2 , tel que $m_1 < m_c < m_2$. Le signal Q_{ech} est obtenue après soustraction d'un blanc fictif, par la formule (III-3).

$$Q_{ech} = Q_c - Q_1 \cdot B - Q_2 \cdot (1 - B) \quad \text{(III-3)}$$

$$\text{Avec } B = \frac{m_c - m_1}{m_2 - m_1}$$

III.1.4.3.2. Méthode d'analyse des compositions ternaires

Seules 5 compositions ont été étudiées en DSC. Celles-ci ainsi que les trois vitesses de chauffe utilisées sont résumées dans le tableau ci-après. Un schéma du plan des essais est présenté en Figure 47. Trois types de compositions ont été retenus : celles permettant d'obtenir le maximum de vitesse de combustion lors des essais, celles permettant d'obtenir le maximum d'enthalpie de réaction suite aux essais en bombe calorimétrique, et celles suivant la stœchiométrie supposée de la réaction ternaire.

Tableau 25 : Paramètres opératoires des mesures DSC sur les compositions ternaires.

Composé Composition	Classe de magnésium (μm)	SrO ₂ (wt%)	Mg (wt%)	DNAN (wt%)
A8	140-200	81,51	13,49	5
A18		60,8	34,2	
B3	200-250	71,25	23,75	
C8	250-300	81,51	13,49	
C18		66,8	34,2	

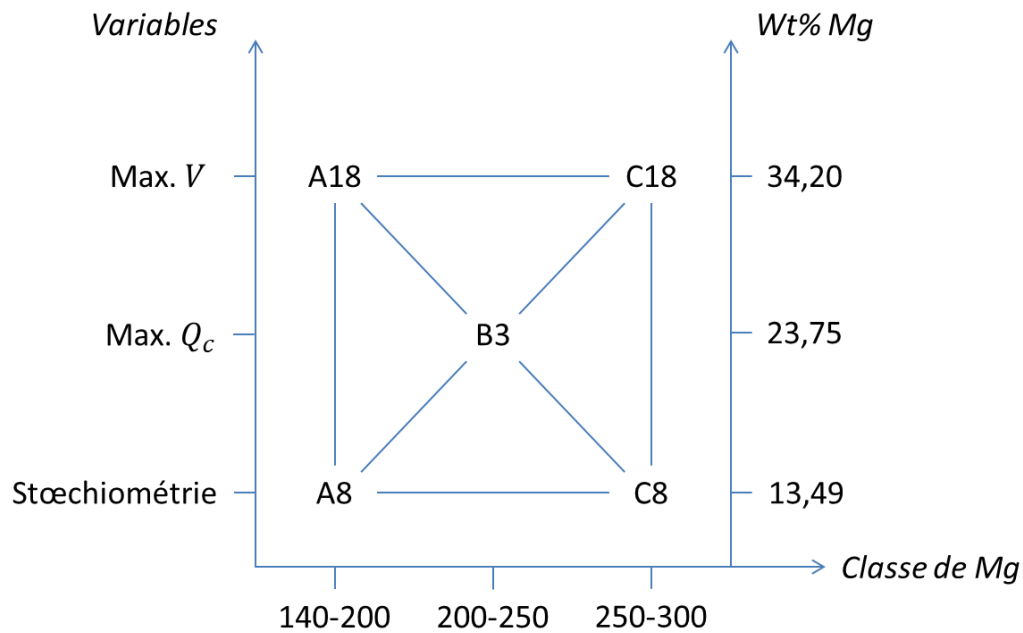


Figure 47 : Plan des essais de mesures DSC des compositions ternaires.

Les creusets de 30 μL en acier inoxydable sont équipés de bouchons permettant l'évacuation des gaz. Ils sont sertis à l'aide d'un paillet en or.

III.1.5. Bombe Calorimétrique

Le calorimètre isopéribolique utilisé est un Parr 6200, Figure 48. L'appareil est contrôlé par un microprocesseur qui permet de mesurer directement l'évolution temporelle de la température au cours du temps, et ainsi l'énergie dégagée lors d'un essai. L'enceinte est maintenue parfaitement isotherme grâce à une circulation forcée d'eau dans les parois, le fond ainsi que le couvercle de l'appareil. La bombe à oxygène utilisée, (référence 1108) a un volume de 342 mL. Elle est composée d'un alliage d'acier inox stabilisé au niobium.



Figure 48 : Calorimètre Parr 6200 (à gauche) et bombe calorimétrique (à droite).

Chaque campagne d'essais est précédée de deux tirs d'étalonnage à l'acide benzoïque sous 30 bars d'oxygène pur. Les essais suivants portant sur des matières pyrotechniques sont réalisés sous 8 bars d'argon, pour des raisons de sécurité. Il est possible que la quantité d'oxygène présente dans la bombe ne suffise pas à transformer tous les produits en oxydes, eau et dioxyde de carbone. L'énergie dégagée mesurée ne correspondrait donc pas à une combustion complète.

III.1.6. Extraction de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation Ea représente la barrière énergétique qu'il est nécessaire de franchir pour que la réaction chimique à laquelle elle est liée puisse avoir lieu. L'accès à cette énergie peut se faire par des méthodologies isothermes (études à températures constantes) ou non-isothermes (études à différentes rampes en températures). L'ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) [69] présente de nombreux modèles et moyens d'extraction d' Ea . Dans le cas présent, trois de ces méthodes sont utilisées.

La première est la méthode de Kissinger [69], [70], pour laquelle est tracée l'évolution de $\ln\left(\frac{\beta}{T_{pic}^2}\right)$ est représentée en fonction de $\frac{1}{T_{pic}}$. La pente de la droite obtenue, exprimée en Kelvin, a pour valeur $\frac{Ea}{R}$ en [K] :

$$\frac{Ea}{R} = \frac{d \ln \left[\frac{\beta}{T_{pic}^2} \right]}{d \left(\frac{1}{T_{pic}} \right)} \quad (\text{III-4})$$

Avec R La constante des gaz parfaits valant $8,314 [J.mol^{-1}.K^{-1}]$, β la vitesse de chauffe en $[K.min]$, et T_{pic} la température du pic à son maximum d'intensité en [K].

La deuxième méthodologie utilisée est aussi issue de Kissinger, mais permet d'obtenir des résultats plus précis sur la valeur d' Ea [69]. Il s'agit de la méthode Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^{1,92}}\right) = const. + 1,0008 \times \left(\frac{Ea}{R \cdot T_p}\right) \quad (\text{III-5})$$

Enfin, la troisième méthode utilisée est celle fournie par le logiciel AKTS (Advanced Kinetics and Technology Solutions), ASTM E698, s'appuyant sur la formule suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (\text{III-6})$$

Avec $k(T) = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}}$ et $f(\alpha)$ le modèle utilisé pour l'avancement de la réaction.

On substitue la vitesse de chauffe $\beta = \frac{dT}{dt}$ au sein de l'équation pour obtenir :

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (\text{III-7})$$

Il est donc possible d'obtenir Ea en linéarisant l'expression à l'aide du logarithme népérien :

$$\ln(\beta) = -\frac{Ea}{R} \frac{1}{T} + B \quad (\text{III-8})$$

Dans ce cas précis, le logiciel AKTS fournit l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de l'évolution du taux d'avancement α . La valeur de l'énergie d'activation est prise pour un avancement α de 50 % dans la suite de ce travail.

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Mesures des masses volumiques des compositions binaires

On se propose de vérifier la validité de la loi de mélange suivante, pour le calcul de la masse volumique ρ des compositions binaires ($n = 2$ *constituants*) SrO_2/DNAN , de fractions massiques y_i :

$$\frac{1}{\rho_{th}} = \sum_i^n y_i \cdot \frac{1}{\rho_i} \quad (\text{III-9})$$

Les mesures ont été effectuées au pycnomètre à gaz présent dans le laboratoire d'analyses de Nexter. Le volume du contenant est connu, le volume de gaz inséré dans le contenant est lui aussi connu. Le volume occupé par une masse donnée de solide en est déduit, et par extension la masse volumique de ce dernier. Les compositions binaires de a à g sont testées. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 26 et apparaissent en bleu sur la Figure 49.

Tableau 26 : Mesure de la masse volumique des compositions binaires SrO₂/DNAN au pycnomètre à gaz.

n°	m (g)	1	2	3	4	5	Moyenne (g.cm ⁻³)	Écart type
a	0,6037	4,3195	4,3372	4,3303	4,3264	4,3275	4,3282	0,0057
b	0,6012	3,9441	3,9332	3,9984	3,9208	3,8882	3,9369	0,0360
c	0,6	3,6308	3,6318	3,6438	3,6008	3,6161	3,6247	0,0148
d	0,6022	3,3914	3,3792	3,3747	3,3806	3,3736	3,3799	0,0063
e	0,6023	2,9275	2,9251	2,9256	2,9221	2,9145	2,9230	0,0046
f	0,6052	2,3591	2,3671	2,3571	2,3492	2,3484	2,3555	0,0069
g	0,6047	3,7425	3,741	3,7392	3,7269	3,7282	3,7356	0,0066

Les valeurs calculées par la formule (III-9) sont regroupées dans le Tableau 27 apparaissent en Figure 49.

Tableau 27 : Valeurs calculées de la masse volumique des compositions binaires.

n°	Wt% SrO ₂	ρ _{calculée} (g.cm ⁻³)	Écart à la mesure (%)
a	95,00	4,155	-4,168
b	90,00	3,816	-3,168
c	85,00	3,528	-2,733
d	80,00	3,281	-3,021
e	70,00	2,877	-1,590
f	50,00	2,309	-2,006
g	87,88	3,688	-1,277

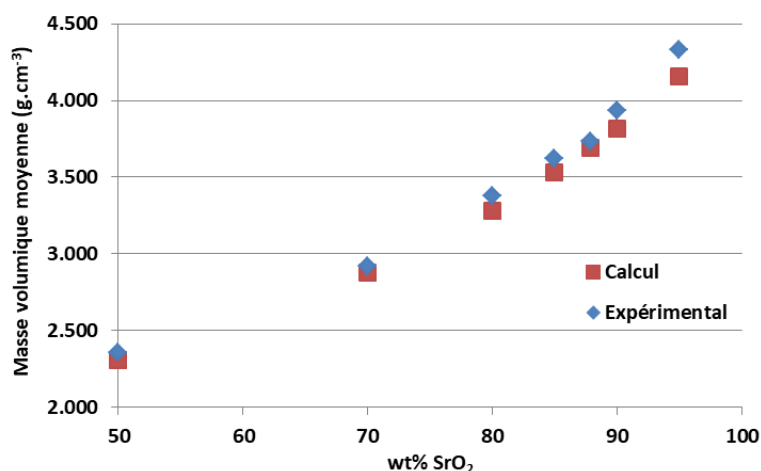


Figure 49 : Comparaison des valeurs de masse volumique calculées et expérimentales.

Toutes les valeurs obtenues pour la masse volumique obtenues sont en adéquation avec les données expérimentales. Les écarts des valeurs expérimentales à la théorie sont tous inférieurs à 5 %, mais tous négatifs. Cela signifie que les valeurs mesurées sont toutes supérieures à celles attendues. La prédominance massique du peroxyde de strontium peut, sur une si petite masse, donner lieu à un échantillon moins représentatif qu'escompté. Au vu du mode opératoire utilisé, cela signifie qu'il y a dû y avoir une perte plus conséquente de DNAN que de particules de SrO₂ sur les parois lors du mélange. L'écart observé entre les valeurs

calculées et les valeurs expérimentales n'est donc pas surprenant, car la masse volumique du peroxyde de strontium est supérieure à celle du DNAN. De plus, une légère perte de DNAN par dépôt sur les parois du récipient utilisé lors de la fabrication aura pour incidence de légèrement augmenter la masse volumique du mélange. Les résultats obtenus montrent que cette incidence est minime, voire négligeable, vis-à-vis des valeurs calculées.

Aucune mesure n'a été réalisée sur les compositions ternaires. Les mesures effectuées ici servent à valider la loi de mélange utilisée pour le calcul de la masse volumique de mélange.

Des mesures pycnométriques sur du peroxyde de strontium ainsi que du magnésium vieilli à température ambiante (stockage sous air) ont été menées. Afin de déterminer le taux de carbonate présent dans SrO_2 , voir section 3.1 Partie I, et le taux d'oxydation pendant le stockage pour le magnésium. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 28 suivant.

Tableau 28 : Étude de l'effet du stockage sous air sur la masse volumique.

Échantillon	Masse (g)	Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)					Moyenne ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Écart type	Valeur théorique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
		1	2	3	4	5			
Magnésium	0,52911	1,7424	1,7408	1,7367	1,7361	1,7361	1,7384	0,0027	1,734
Peroxyde de Strontium	0,6383	4,3784	4,3879	4,3764	4,3534	4,3718	4,3736	0,011	4,560

Le stockage sous air n'a aucun effet sur le magnésium. En revanche, pour le peroxyde de strontium, une diminution de la masse volumique est notée. L'étude bibliographique sur ce composé (section 3.1 de la Partie I) a démontré une capacité à se carbonater au contact du CO_2 de l'air. Les valeurs obtenues permettent de dire que l'échantillon testé est composé à 77,27 wt% de peroxyde de strontium et à 22,73 wt% de carbonate de strontium (SrCO_3).

III.2.2. Conclusion sur les mesures de masses volumiques

Les mesures au pycnomètre à hélium ont permis, d'une part, de valider la loi de mélange utilisée dans le calcul de la masse volumique des compositions pyrotechniques, et, d'autre part, de mettre en évidence de la carbonatation du SrO_2 lors stocké à l'air. Les écarts à la loi de mélange peuvent être expliqués par une différence entre l'hypothèse de composés purs et la présence d'impuretés dans les composés réels. La présence de SrCO_3 pourra être prise en compte lors des calculs thermodynamique pendant les essais en bombe calorimétrique.

III.2.3. Résultats des analyses thermiques

III.2.3.1. Composés seuls

III.2.3.1.1. Magnésium

III.2.3.1.1.a. Résultats par analyse ATG

Les courbes ATG obtenues lors de l'étude du magnésium sous air sont présentées en Figure 50.

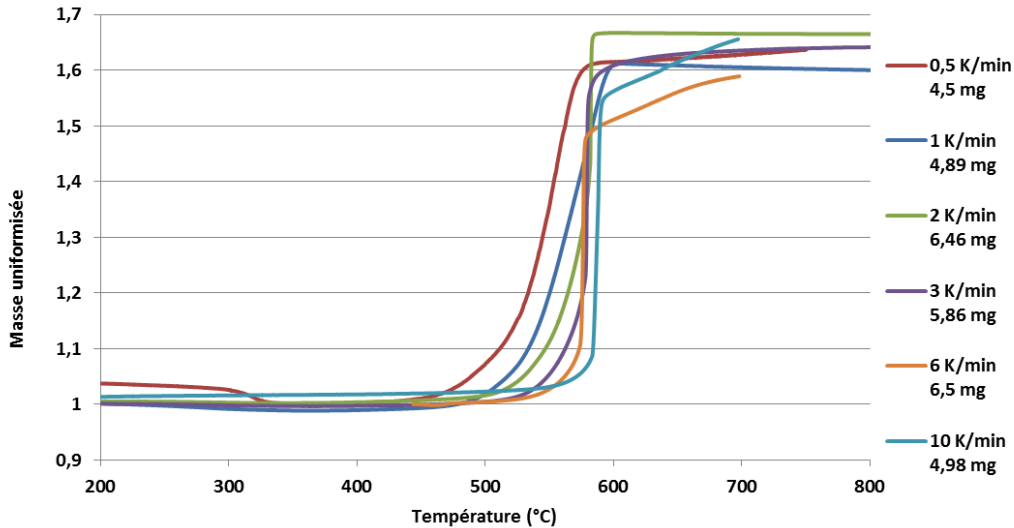


Figure 50 : Oxydation du magnésium sous air à différentes rampes en températures.

Le Tableau 29 suivant regroupe les résultats obtenus, température d'oxydation et prise de masse en pourcentage, des échantillons étudiés.

T_{pic} et T_{onset} sont respectivement les températures correspondant au maximum d'intensité et au début de réaction du pic étudié.

Tableau 29 : Résultats de l'analyse ATG sur le magnésium.

Rampe (K.min ⁻¹)	Masse initiale (mg)	Masse finale (mg)	Prise de masse (%)	T _{pic} (°C)	T _{onset} (°C)
0,5	4,50	7,88	63,1	555,64	504,17
1	4,89	7,88	61,1	580,75	512,8
2	6,46	10,77	66,7	581,8	563,37
3	5,86	9,66	64,8	579,02	555,28
6	6,50	10,33	58,9	575,91	572,14
10	4,98	8,24	65,5	587,34	581,12

III.2.3.1.1.b. Résultats DSC

Les courbes DSC obtenues pour l'étude du magnésium sont données en Figure 51.

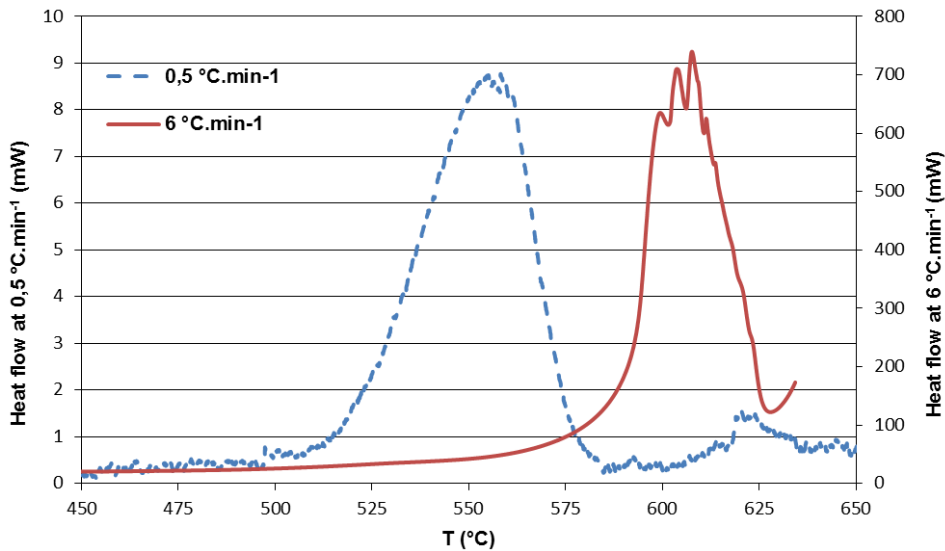


Figure 51 : Analyses DSC de l'oxydation du magnésium sous air.

Les résultats obtenus lors de l'intégration des pics exothermiques d'oxydation du magnésium sont regroupés dans le Tableau 30.

Tableau 30 : Résultats de l'oxydation du magnésium en DSC.

Rampe (K.min ⁻¹)	Masse (mg)	T _{Pic} (°C)	Intensité (J.g ⁻¹)
0,5	4,5	558,23	-7647,225
6	5,0	607,64	-27880,54

III.2.3.1.1.c. Interprétation et discussion

Les courbes ATG montrent une évolution dans la cinétique de prise de masse du magnésium lors de l'oxydation, avec l'augmentation de la rampe de chauffage. Une différence dans l'évolution de la prise de masse est observée entre les vitesses les plus faibles (0,5 ; 1 °C.min⁻¹) et les plus élevées (2 ; 3 ; 6 et 10 °C.min⁻¹). En effet, l'augmentation, plutôt lente pour les deux premières, est brusque à une température proche de 580 °C pour les quatre autres. La perte de masse, visible sur la courbe à 0,5 °C.min⁻¹, est due à l'évaporation de l'eau adsorbée.

Dans un premier temps, les taux de transformation du magnésium en oxyde de magnésium sont comparés. Le taux de prise de masse théorique est maximal (1,658) correspond à une augmentation de la masse initiale de 65,8 %. Cet écart est attribué à l'incertitude sur la mesure de la masse initiale de l'échantillon de 0,03 mg supérieure à celle mesurée. En effet, l'absence d'évolution de la masse après la température du pic de 581,8 °C montre que tout le magnésium a été oxydé. Le Tableau 31 regroupe les masses théoriques de magnésium m_{th} calculées à partir de la masse finale m_f obtenue pour chaque échantillon. Enfin, l'écart entre cette masse théorique et celle m_i initiale mesurée à la balance du laboratoire est indiquée en dernière colonne.

Tableau 31 : Mesure des écarts de masses de magnésium à la théorie.

Rampe (K.min ⁻¹)	m_i (mg)	m_f (mg)	m_{th} (mg)	Écart de mesure $m_{th} - m_i$ (mg)
0,5	4,5	7,88	4,75	0,25
1	4,89	7,88	4,75	-0,14
2	6,46	10,77	6,50	0,04
3	5,86	9,66	5,83	-0,03
6	6,5	10,33	6,23	-0,27
10	4,98	8,24	4,97	-0,01

Bien que les mesures de la masse soient toujours très proches de la masse théorique, un écart de 0,25 et 0,27 mg au maximum pour certaines d’entre elles est noté, ce qui reste non négligeable au vu des petites quantités de produits mises en jeu.

Par ailleurs, la valeur problématique de la mesure à 2 °C.min⁻¹ se retrouve aussi lors de la détermination de l’énergie d’activation de la combustion du magnésium, visible en Figure 52, mais n’empêche nullement le tracé de la droite de régression.

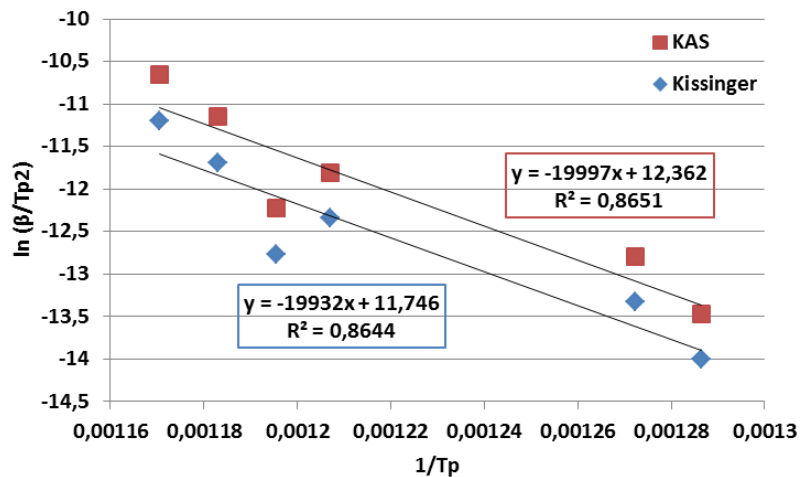


Figure 52 : Extraction de l’énergie d’activation de la réaction de combustion du magnésium par les méthodes de Kissinger et KAS.

Les valeurs de Ea/R et de l’énergie d’activation sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 32 : Valeurs de l’énergie d’activation déterminée.

	Ea/R	Ea (kJ.mol ⁻¹)
Kissinger	19932	165,7
KAS	19981	166,1

À titre de comparaison, Moser & al. en 2018 [62] ont déterminé l’énergie d’activation pour deux classes granulométriques de magnésium (20-50 µm, et 50-71 µm), et ont obtenu par ATG des valeurs de 146,1 kJ.mol⁻¹ et 290,0 kJ.mol⁻¹ respectivement. Il est donc possible d’affirmer que la valeur obtenue de 166,1 kJ.mol⁻¹ est acceptable.

En ce qui concerne l'énergie d'oxydation lente du magnésium, celle-ci a été déterminée en Figure 51 et Tableau 30 comme étant égale à $7647,2 \text{ J.g}^{-1}$ pour une rampe de $0,5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ et de $27880,54 \text{ J.g}^{-1}$ à une rampe de $6 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. La valeur obtenue pour la rampe de $6 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ est en accord avec une valeur théorique de 24769 J.g^{-1} . En revanche, la valeur obtenue à $0,5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ semble beaucoup trop faible. Une explication proposée serait qu'à cette vitesse, le rapport signal/bruit n'est pas suffisamment bon pour permettre une mesure correcte.

III.2.3.1.1.d. Conclusion sur le Magnésium

Les données ATG en Figure 53 et Tableau 32 ont permis l'extraction d'une valeur de l'énergie de combustion du magnésium de $27880,54 \text{ J.g}^{-1}$ qui semble en accord avec la théorie. Il a de plus été établi que l'énergie d'activation de la combustion du magnésium en poudre utilisé est de $166,122 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Néanmoins, des mesures supplémentaires de l'enthalpie de réaction du magnésium en poudre pourraient préciser les résultats obtenus.

III.2.3.1.2. Peroxyde de strontium

III.2.3.1.2.a. Résultats ATG

Étude sous Air

Les résultats des analyses menées sous air sont regroupés dans le Tableau 33 et la Figure 53.

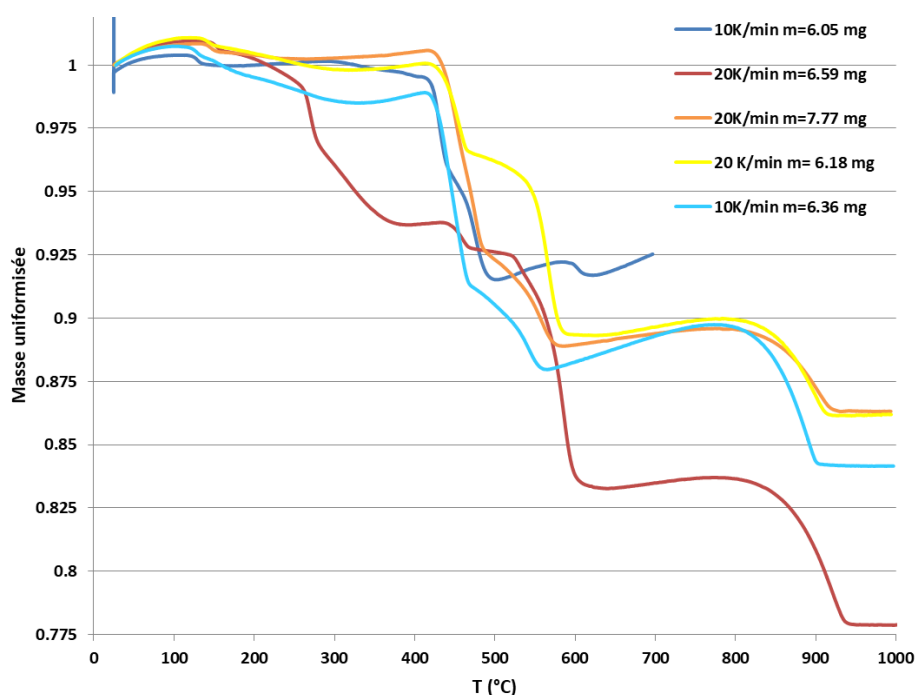


Figure 53 : Tracé des analyses ATG du SrO_2 menées sous air.

Tableau 33 : Pertes de masses observées lors des analyses ATG sur des échantillons de SrO₂ sous air.

Rampe (K.min ⁻¹)	Masse (mg)	Perte de masse évènement 1 (mg)	Tp ₁ (°C)	Perte de masse évènement 2 (mg)	Tp ₂ (°C)	Perte de masse évènement 3 (mg)	Tp ₃ (°C)
10	6,05	0,237	430,15	0,241	476,84	-	-
	6,36	0,493	441,85	0,209	543,65	0,240	890,21
20	6,59	0,069	458,3	0,623	585,8	0,355	920,04
	6,18	0,217	453,97	0,446	566,37	0,197	897,66
	7,77	0,292	451,92	0,616	557,31	0,200	902,35

À l'exception de l'échantillon de SrO₂ dont la courbe est représentée en rouge sur la Figure 53, trois pertes de masses sur les courbes ATG sont observées : une première autour 450 °C, une seconde un peu plus tard entre 475 °C et 600 °C, et une dernière vers 900 °C. Ces trois étapes de décomposition des échantillons analysés sont nommées respectivement « évènements 1, 2 et 3 » dans le Tableau 33 ci-dessus.

Étude sous Argon

Les résultats des analyses menées sous argon sont regroupés dans le Tableau 34 et la Figure 54 suivants :

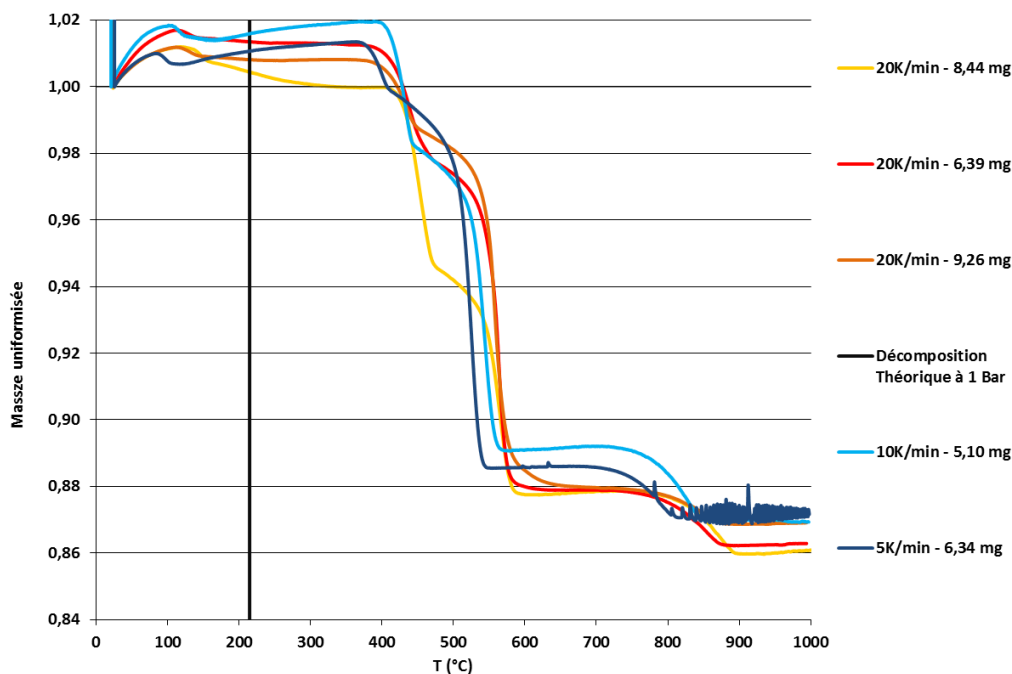

 Figure 54 : Pertes de masse du SrO₂ en fonction de la température pour différentes rampes de température sous Ar.

 Tableau 34 : Pertes de masses observées lors des analyses ATG sous argon sur des échantillons de SrO₂.

Rampe (K.min ⁻¹)	Masse (mg)	Perte de masse évènement 1	Tp ₁ (°C)	Perte de masse évènement 2	Tp ₂ (°C)	Perte de masse évènement 3 (mg)	Tp ₃ (°C)
---------------------------------	---------------	-------------------------------------	-------------------------	-------------------------------------	-------------------------	--	-------------------------

	(mg)		(mg)				
5	6,34	0,082	399,07	0,689	524,86	0,089	786,43
10	5,11	0,180	432,03	0,429	543,60	0,098	829,51
20	6,39	0,232	437,59	0,615	563,69	0,106	837,10
	9,26	0,212	432,60	0,959	558,17	0,105	851,19
	8,44	0,462	451,86	0,566	565,11	0,150	863,26

De même que sous air, trois pertes de masses sont observables sur les courbes ATG sous argon des échantillons de SrO₂ exposés en Figure 54. Ces pertes de masse sont respectivement nommées « évènements 1, 2 et 3 » dans le Tableau 34 ci-dessus.

Les températures de pic T_p correspondent à la température pour laquelle la dérivée seconde de la masse vaut 0, soit l'inflexion de la courbe.

Les courbes obtenues sont bien plus répétables d'un échantillon à l'autre sous atmosphère d'argon que sous air. Comme cela avait été énoncé dans la section consacrée au SrO₂ dans le chapitre I, l'influence de la présence d'oxygène dans l'atmosphère est traitée par les travaux de Risold [60]. Plus la pression partielle P_{O2} est élevée, plus il est nécessaire d'augmenter la température pour atteindre la décomposition du peroxyde de strontium en son oxyde le SrO.

III.2.3.1.2.b. ATG-MS

La Figure 55 présente les résultats du mode SCAN du spectromètre de masse pour une gamme m/z allant de 1 à 122.

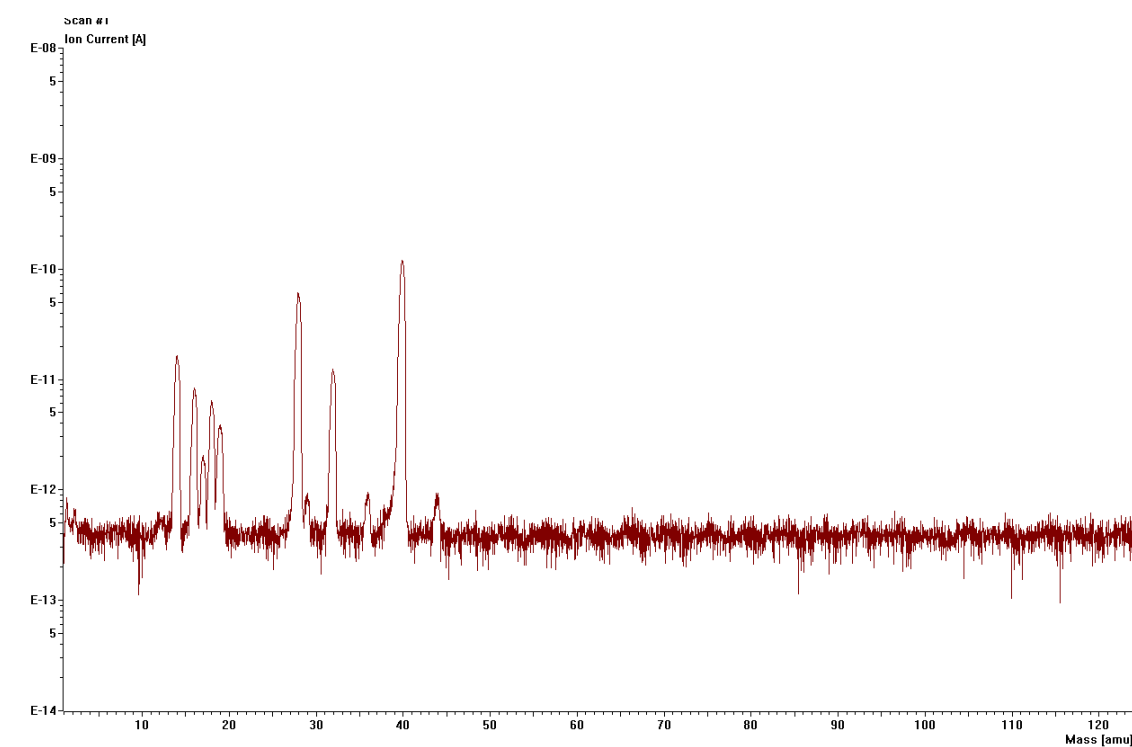


Figure 55 : Résultats de l'analyse au spectromètre de masse des gaz de décomposition du peroxyde de strontium en mode SCAN.

Pour simplifier la lecture de la légende en Figure 56, les espèces chimiques mesurées sont de la même couleur d'un essai à l'autre. Les deux essais sont différenciés par des courbes soit en pointillés, soit en trait plein. Le « M » en légende indique la masse molaire en $[g. mol^{-1}]$ de chaque espèce mesurée.

Les résultats obtenus regroupant les espèces mesurées en mode MID sont comparés à la courbe de perte de masse en Figure 56, pour les canaux considérés 14, 16, 17, 18, 28 et 32.

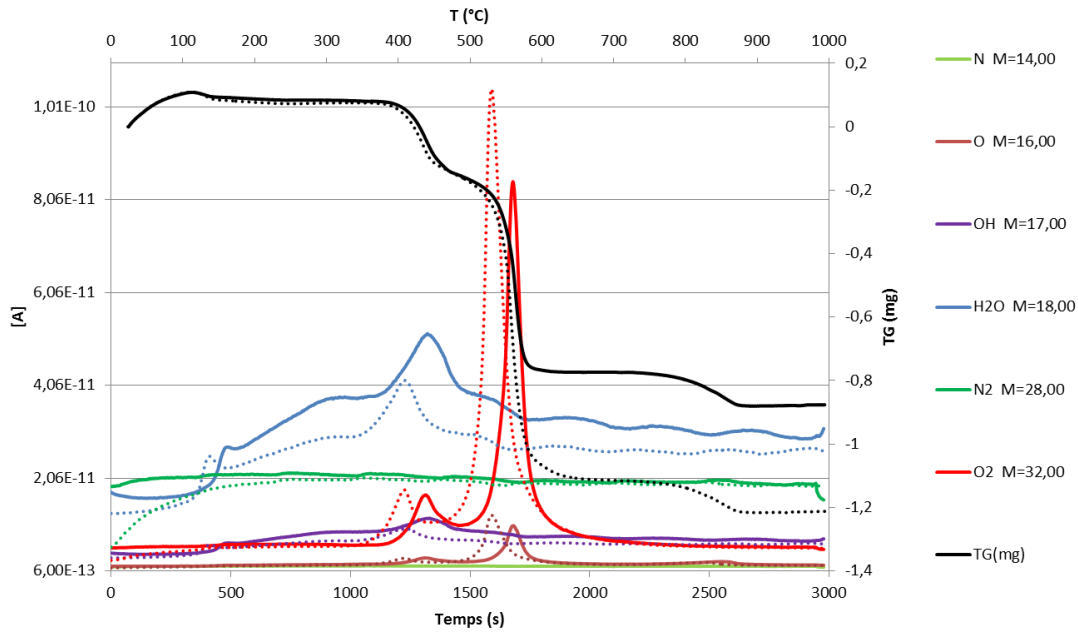


Figure 56 : Comparaison des courbes de perte de masse et SM des émissions de gaz lors de la décomposition du SrO_2 sous argon à $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en mode MID.

III.2.3.1.2.c. Résultats DSC

Étude sous air

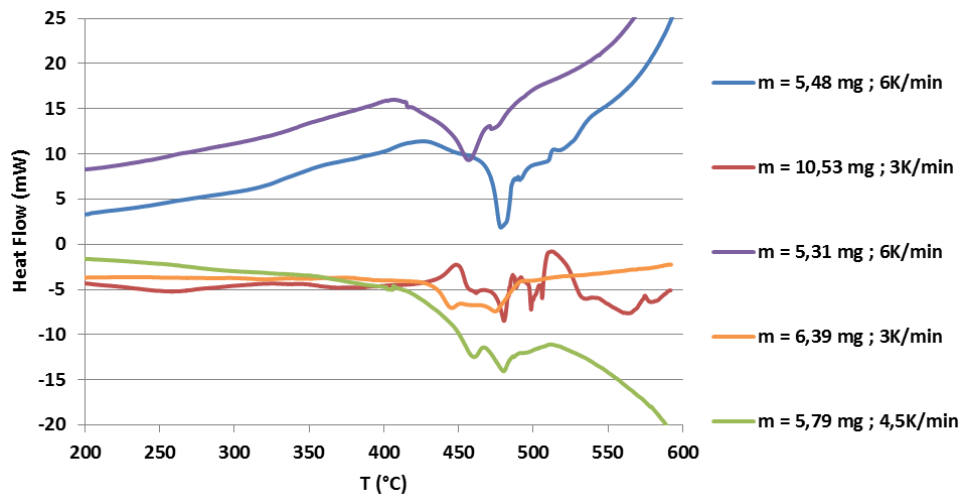


Figure 57 : Résultats des analyses DSC du SrO₂ sous air à différentes rampes en température.

Les valeurs obtenues pour l'intégration des pics de décomposition du SrO₂ sous air, lorsque cela était possible, sont regroupées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Résultats des intégrations de pics de décomposition observés pour le SrO₂ en DSC sous air.

Rampe (K.min ⁻¹)	m (g)	Intensité (*) (J.g ⁻¹)	T _{pic 1} (°C)	T _{pic 2} (°C)
3	10,53		Non mesurable	
	6,39	419,80	445,63	474,69
4,5	5,79	570,17	460,46	480,21
6	5,48	708,15	478,31	Non mesurable
	5,31	563,28	456,96	494,15

(*) : Sous air, il est impossible de dissocier proprement les pics. L'intensité correspond donc à l'ensemble de la décomposition (somme pic 1 + pic 2).

Étude sous Argon

Les courbes obtenues lors de l'étude sous argon de la décomposition du peroxyde de strontium sont regroupées dans la figure ci-dessous.

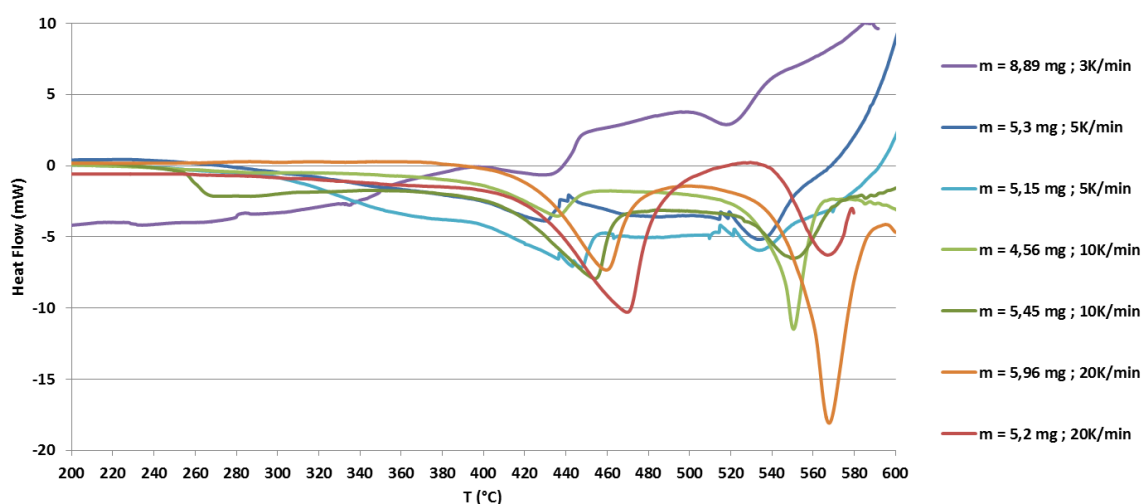


Figure 58 : Résultats des analyses DSC sur le SrO₂ sous argon à différentes rampes en température.

Les valeurs obtenues pour l'intégration des pics de décomposition du SrO₂ sous argon sont regroupées dans le Tableau 36 ci-après.

Tableau 36 : Résultats des intégrations de pics de décomposition observés pour le SrO₂ en DSC sous argon.

Rampe (K.min ⁻¹)	Masse (mg)	Intensité évènement 1 (J.g ⁻¹)	T _{Pic 1} (°C)	Intensité évènement 2 (J.g ⁻¹)	T _{Pic 2} (°C)
3	8,89	147,446	433,51	102,816	520,61
5	5,15	196,08	446,52	103,644	533,57
	5,3	76,405	429,67	99,093	535,39
10	4,56	76,639	435,55	206,33	550,51
	5,45	155,03	454,10	129,08	550,34
20	5,2	304,36	469,84	-	576,31
	5,69	120,137	460,29	186,988	567,66

Étude de la capacité calorifique du SrO₂

À l'aide d'une DSC à modulation de température, la capacité calorifique « reversing » (reversing heat capacity) du peroxyde de strontium a été mesurée. Après un équilibrage de la température à 40°C, la modulation (amplitude de 1 °C, période 120 s) est appliquée lors d'une rampe de 2 °C.min⁻¹ jusqu'à 150 °C. La courbe obtenue est présentée dans la figure suivante.

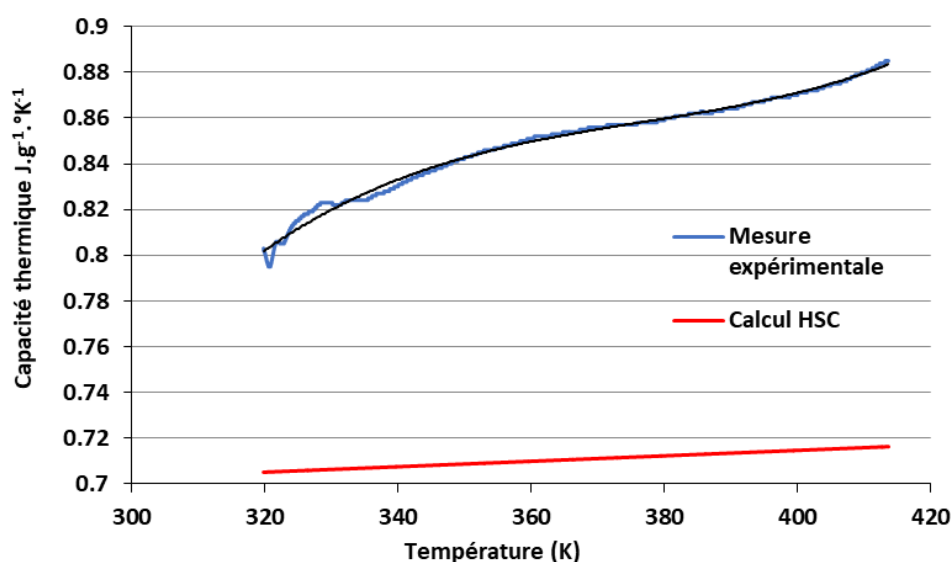


Figure 59 : Mesure de l'évolution de la capacité thermique du peroxyde de strontium à pression constante, comparée à la valeur théorique de HSC.

III.2.3.1.2.d. Interprétation et discussion

Sur les résultats ATG-DSC

Sous air comme sous argon, les courbes ATG de la décomposition des différents échantillons de peroxyde de strontium montrent trois étapes. Ce résultat n'est pas en accord avec la littérature (section 3.1, Partie I) qui n'en identifie que deux. En effet, deux « évènements thermiques » de décomposition sont observables entre 400 °C et 600 °C. Ceux-ci correspondent à la perte de dioxygène induite par la décomposition du SrO₂ en SrO. Le ralentissement

observable entre ces deux phases est lié à la couche d'oxyde, non protectrice, créée, qui se rompt avec l'élévation de température.

Un troisième évènement a lieu lorsque l'échantillon est élevé à une température supérieure à 800 °C, comme cela peut être constaté dans les Figure 53, Figure 54 et Figure 56. Selon Tribelhorn [59], cité à la section 3.1 de la Partie I, il s'agirait de carbonate de strontium SrCO_3 . L'analyse ATG couplée au spectromètre de masse (SM) (Figure 55) confirme bien qu'il s'agit de SrCO_3 . En effet, bien que la courbe du CO_2 ne soit pas présente en Figure 56, un pic à 44 amu (atomic mass unit) est effectivement visible en Figure 55, correspondant à cette espèce. Cette analyse permet en outre de confirmer que les deux pics de décomposition observés correspondent bien à un dégazage de dioxygène (O_2) à 400 et 550 °C. L'observation de pics d' H_2O indique la présence d'eau résiduelle et donc un échantillon qui aurait dû être séché peut-être plus longtemps.

On observe une différence quant à la présence de SrCO_3 sous air et sous argon. En effet, avant la décomposition du SrCO_3 vers 900 °C, les courbes ATG sous air semblent indiquer une augmentation de la masse, peu importante mais pourtant bien marquée, comme c'est le cas pour l'échantillon à $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ de masse 6,36 mg (Figure 53). Cette augmentation de masse ne n'est pas observée sur les courbes réalisées sous argon en Figure 54 et Figure 56. Les travaux de Robbins [61] sur la carbonatation du SrO_2 par le CO_2 de l'air ambiant ont été présentés en fin de la section 3.1 de la Partie I. Dans le cas présent, la circulation de l'air est assurée par un compresseur. Il semble bien que la quantité de CO_2 dans celui-ci soit suffisant pour générer du carbonate de strontium. L'apparition du carbonate de strontium semble donc se produire avant ou pendant la décomposition du SrO_2 . Cette réaction fausse donc en partie les énergies de décomposition mesurées en DSC pour les échantillons de peroxyde de strontium étudiés sous air. Il aurait fallu effectuer les analyses ATG sous air synthétique et non comprimé comme cela a été le cas.

On notera qu'indépendamment du gaz de balayage utilisé, la première perte de masse observée (entre 400 °C et 450 °C pour les vitesses utilisées) ne correspond pas toujours au même stade de décomposition de l'échantillon. En effet, comme cela est indiqué dans les Tableau 33 et Tableau 34, cette perte de masse est généralement plus faible que la seconde, mais pas toujours. Ce phénomène reste inexpliqué. Une piste serait la teneur en eau de l'échantillon utilisé. En comparant les courbes ATG et SM en Figure 56, il est possible de remarquer la présence de pics correspondant à de l'eau, notamment lors de la première phase de décomposition du SrO_2 . Cela pourrait expliquer les écarts de perte de masse observés lors de la première décomposition. Cet écart vis-à-vis de la masse réelle de SrO_2 influe sur les valeurs obtenues pour les énergies de décomposition. Les valeurs théoriques de la chaleur pour

chaque pic de décomposition du SrO₂ sont calculées à 185±20 J.g⁻¹ et 182±29 J.g⁻¹ par Drennan & Brown [66] pour un total de 367 J.g⁻¹ pour la décomposition complète (étape 1+étape 2). Ceux-ci obtiennent expérimentalement une valeur de 367 J.g⁻¹. Cité par Fahim & Ford [67], Kubaschewski & al. [68] donnent une valeur de 401,76 J.g⁻¹ (96 cal.g⁻¹). Ces valeurs théoriques et celles obtenues dans cette étude (addition de l'étape 1 et de l'étape 2) sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 37 : Énergies de décomposition du peroxyde de strontium obtenues sous atmosphère d'air et d'argon.

Étude	Atmosphère	Rampe (K.min ⁻¹)	ΔH _{décomp} * (J.g ⁻¹)	Valeur Moyenne (J.g ⁻¹)
Cette étude	Argon	3	250,262	-
		5	299,724	237,611
			175,498	
		10	282,969	283,54
			284,11	
	20	> 304,36 (mesuré)	305,74	
		307,125		
	Air	3	419,80	565,35
			570,17	
		4,5	708,15	
6		563,28		
Kubaschewski & al. Ford & Fahim	N ₂	Non spécifié	401,76	-
Drennan & Brown		Non spécifié	367	-

* : L'enthalpie indiquée est la somme des énergies mesurées pour les pics 1 et 2 de décomposition du SrO₂.

Les valeurs obtenues pour l'enthalpie de réaction sont plus élevées sous air que sous argon. Cela est très certainement dû au fait qu'il y a formation de carbonate de strontium SrCO₃ sous atmosphère d'air. En effet, comme énoncé précédemment, si cette réaction a effectivement lieu de manière lente et continue pendant les phases de dégazage d'O₂, alors l'énergie relative à cette réaction a été prise en compte pendant les mesures. Cette énergie de carbonatation du SrO en SrCO₃ a été mesurée à 106,5 J.g⁻¹ par Robbins [61].

La comparaison des valeurs moyennes de l'énergie de décomposition totale montre l'obtention d'une valeur moyenne de la décomposition complète du peroxyde de strontium plus élevée sous air que sous argon, selon la littérature. Comme cela a été soulevé plus tôt, il est fort

probable que cela soit dû à une mesure parasite de la carbonatation du composé (formation de SrCO_3) dès les faibles températures. De la même manière, le SrO_2 étant stocké à l'air ambiant, il est possible qu'une légère carbonatation ait eu lieu sur le composé initial. Cela ajouté à une présence d'eau, la masse mesurée est donc légèrement faussée. C'est pourquoi une valeur de l'énergie de décomposition plus faible sous argon ($272,01 \text{ J.g}^{-1}$) que dans la littérature ($401,76 \text{ J.g}^{-1}$ et 367 J.g^{-1}) a été observée. Ces valeurs sont obtenues en supposant un échantillon pur. Avec une hypothèse selon laquelle celui-ci ne serait pur qu'à 90 %, par exemple, une valeur de $302,23 \text{ J.g}^{-1}$ serait obtenue sous argon. Cela semble plus réaliste compte tenu des valeurs théoriques.

Extraction de l'énergie d'activation

Compte tenu des résultats obtenus lors des essais DSC sous air, il est impossible d'utiliser ces courbes pour extraire l'énergie d'activation E_a , les deux pics de décomposition n'étant pas identifiables.

En suivant les méthodologies proposées par l'ICTAC [69] présentées précédemment, l'énergie d'activation E_a est extraite. Les résultats obtenus sous argon en DSC et en ATG en Figure 60 et Figure 61 pour le premier pic de décomposition et en Figure 62 et Figure 63 pour le second.

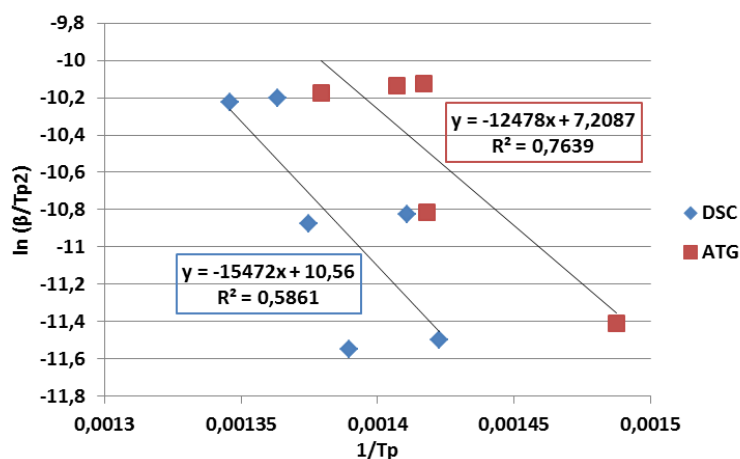


Figure 60 : Extraction de l'énergie d'activation du pic 1 selon la méthode Kissinger.

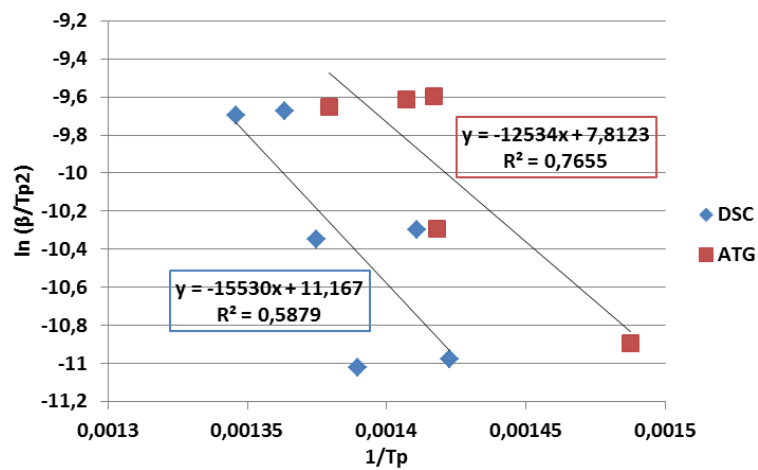


Figure 61 : Extraction de l'énergie d'activation du pic 1 selon la méthode KAS.

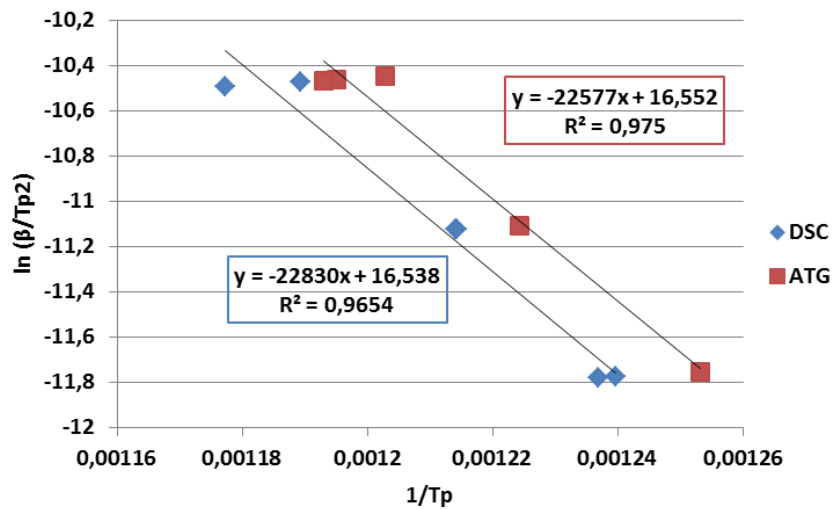


Figure 62 : Extraction de l'énergie d'activation du pic 2 selon la méthode Kissinger.

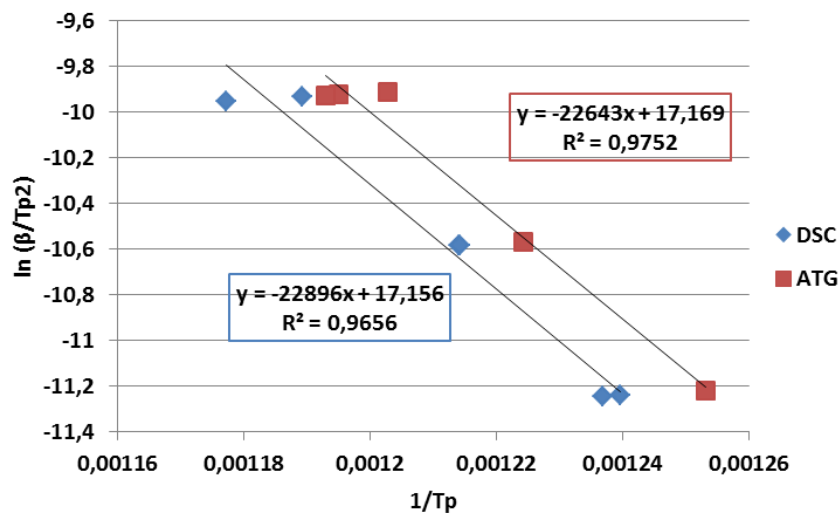


Figure 63 : Extraction de l'énergie d'activation du pic 2 selon la méthode KAS.

En prenant une constante des gaz parfaits R de $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, les énergies d'activation en $[\text{kJ.mol}^{-1}]$ ainsi que le paramètre Ea/R [K] sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 38 : Extraction du paramètre Ea/R pour la décomposition du peroxyde de strontium.

Pic	Méthode	Ea/R [K]		Ea [kJ.mol^{-1}]	
		ATG	DSC	ATG	DSC

Pic 1	Kissinger	12478	ATG	103,7	128,6
	KAS	12524	103,7	104,1,	129,0
Pic 2	Kissinger	22577	104,1,	187,7	189,8
	KAS	22625	187,7	188,1	190,2

Une plus forte dispersion des points est observée pour le premier pic de décomposition, ne validant pas les mesures des énergies d'activation. Comme cela a été énoncé plus tôt et confirmé par les courbes ATG-MS, il existe de l'eau stockée en profondeur dans le matériau, qui n'est libéré que lors de la décomposition du composé. Il s'agit très certainement de la source affectant fortement la précision de mesure sur le premier pic de décomposition. Le deuxième pic de décomposition est lui en revanche beaucoup plus précis, avec une dispersion plus faible des points, notamment à 20 °C.min⁻¹. Au vu des températures auxquelles il est observé, il est normal d'obtenir une énergie d'activation plus élevée pour le second pic. La question de la pertinence de deux énergies d'activation peut être posée compte tenu qu'il s'agisse de la même réaction de décomposition du SrO₂ en SrO par dégazage d'O₂. La seconde énergie d'activation pourrait donc correspondre à la fissuration de la couche d'oxyde SrO, qui limitait la décomposition.

Sur la mesure de la capacité calorifique à pression constante

La valeur de la capacité calorifique (Cp) du peroxyde de strontium est très peu présente dans la littérature. R. L. Drennan [66] ne fournit pas explicitement le Cp du SrO₂ mais celui de deux compositions binaires Mn/SrO₂ et Mo/SrO₂, respectivement à 20 et 40 pourcents en masse de réducteur. Les valeurs du Cp données pour ces deux compositions sont de 0,490 pour la composition Mn/SrO₂ et 0,407 J.g⁻¹.K⁻¹ pour Mo/SrO₂. Ces valeurs permettent d'extraire un Cp du SrO₂ de 0,49 et 0,51 J.g⁻¹.K⁻¹ respectivement. Comparativement au logiciel HSC qui fournit une valeur de 0,703 J.g⁻¹.K⁻¹ à 25°C, la valeur de Drennan semble faible. Le logiciel HSC cite une publication du groupement SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) comme source de la formule du Cp en fonction de la température :

$$Cp(T) = A + BT \cdot 10^{-3} + CT^{-2} \cdot 10^5 + DT^2 \cdot 10^{-6} + ET^{-3} \cdot 10^3 + FT^3 \cdot 10^{-9} \quad (\text{III-10})$$

Avec : A = 79,781 [J.mol⁻¹.K⁻¹] ; B = 14,272 ; C = 0,004 ; D = -0,04 ; E = 0 ; F = 0

Une valeur de 0,805 J.g⁻¹.K⁻¹, à 50°C est obtenue. La valeur d'HSC à cette température est de 0,706 J.g⁻¹.K⁻¹. Il a été démontré que la carbonatation du SrO₂ est une réaction qui a effectivement lieu, et de plus le peroxyde de strontium utilisé est stocké à l'air. L'échantillon étudié en DSC à modulation de température est donc très certainement carbonaté, au moins en partie. Sachant que le Cp du SrCO₃ est de 51,6 J.g⁻¹.K⁻¹, celui-ci semble peu influencer sur la valeur du SrO₂ utilisé.

Pour une loi du même type que celle citée en (III-10), les coefficients suivants sont proposés pour l'évolution du Cp en fonction de la température :

$$A = -7,92885 \text{ [J.g}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{]} ; B = 69,0125 ; C = 0 ; D = -181,871 ; E = 0 ; F = 160,846$$

Avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,9925.

III.2.3.1.2.e. Conclusion sur le peroxyde de strontium

L'effet de l'atmosphère sur la décomposition du peroxyde de strontium a été observé avec notamment la création d'une impureté, le carbonate de strontium, lorsque les expérimentations sont menées sous air. Trois décompositions en ATG vers 450 °C, 550 °C et 900 °C sont alors notées. Les deux premières sont attribuées aux dégazages successifs d'oxygène par le peroxyde de strontium, le troisième à la décomposition de l'impureté SrCO_3 . Les analyses DSC ont permis de mesurer les enthalpies de décomposition du peroxyde de strontium. Des valeurs de $128,6 \text{ J.g}^{-1}$ et $189,8 \text{ J.g}^{-1}$ pour les pics 1 et 2 respectivement sont alors obtenues. Les valeurs théoriques données par la littérature étant de $185 \pm 20 \text{ J.g}^{-1}$ et $182 \pm 29 \text{ J.g}^{-1}$ respectivement. L'exploitation des courbes DSC a aussi permis d'obtenir les énergies d'activation des deux décompositions, ayant pour valeur $129,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $190,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

On notera néanmoins que la présence d'eau stockée en profondeur dans le matériau ne permet pas de donner des valeurs fiables pour le premier pic de décomposition.

Une mesure de la capacité calorifique à pression constante du peroxyde de strontium a pu être effectuée. Celle-ci a permis d'obtenir une valeur à 50 °C de $0,805 \text{ J.g}^{-1}\text{.K}^{-1}$. Cette valeur est plus haute que celles rapportées dans la littérature, mais plus faible que celle donnée par un logiciel de calcul d'équilibres thermodynamiques, HSC. L'échantillon de SrO_2 utilisé contenant une impureté, il a été choisi pour la suite de ces travaux d'utiliser la valeur du Cp proposée par le logiciel HSC.

III.2.3.1.3. DNAN

III.2.3.1.3.a. Résultats ATG

Les courbes obtenues lors de l'étude par ATG du DNAN sont regroupées dans la figure suivante.

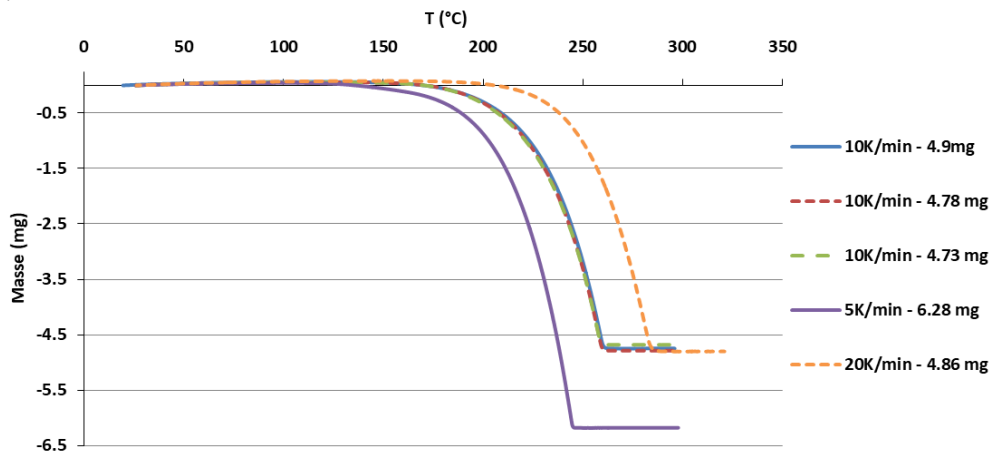


Figure 64 : Analyses ATG du DNAN soumis à 3 rampes en températures (5/10/20 K.min⁻¹) sous air.

III.2.3.1.3.b. Résultats DSC

Les courbes DSC obtenues lors de l'étude de la décomposition du DNAN sont données en Figure 65 pour la configuration 1 et en Figure 66 pour la configuration 2.

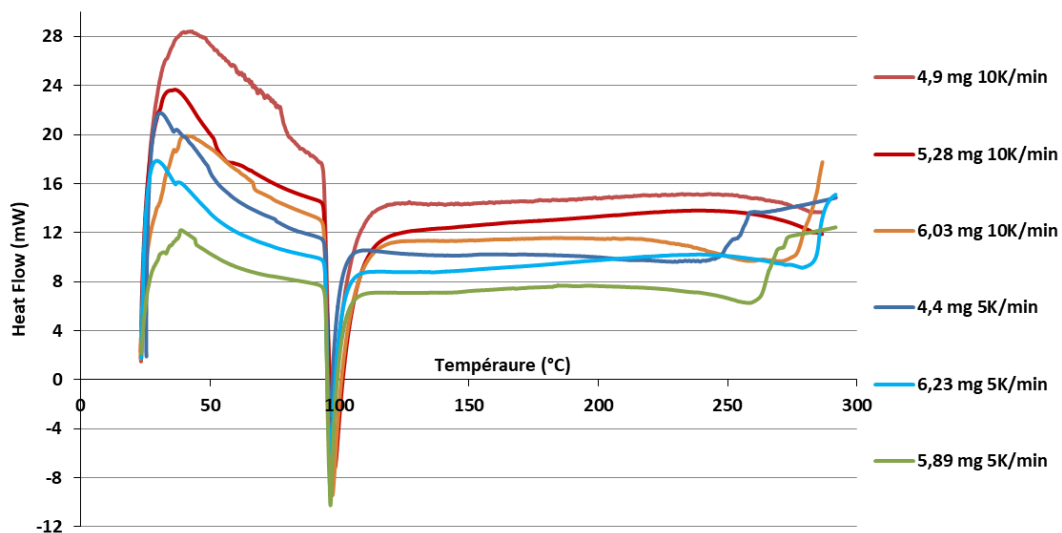


Figure 65 : Analyses DSC du DNAN selon la configuration 1.

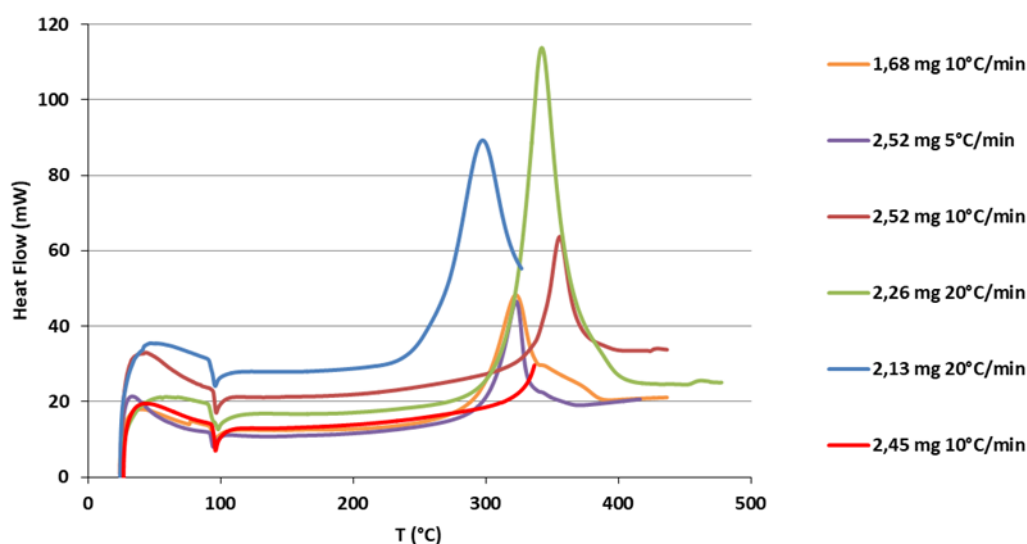


Figure 66 : Analyses DSC du DNAN selon la configuration 2.

Dans le cas de la configuration 1, « l'évènement 1 » correspond au premier pic endothermique autour de 100 °C. « L'évènement 2 », correspond, lui, à l'endotherme très étalé, visible autour de 250 °C.

Dans le cas de la configuration 2, « l'évènement 1 » correspond à un endotherme autour de 100 °C, identique à celui observé lors de la configuration 1. « L'évènement 2 » correspond donc au pic exothermique visible autour de 300 °C.

Les Tableau 39 et Tableau 40 suivants répertorient les évènements thermiques mesurés ainsi que la température à laquelle ils apparaissent.

Tableau 39 : Caractéristiques des évènements thermiques suite à la configuration 1.

Échantillon		Évènement 1		Évènement 2	
Rampe β (K.min ⁻¹)	m (mg)	T _{p1} (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)	T _{p2} (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)
5	4,40	96,44	163,994	241,64	759,79
	5,89	94,56	157,857	259,03	469,35
	6,23	96,38	146,633	278,92	591,864
10	4,90	97,07	193,939	-	-
	5,28	91,38	256,592	-	-
	6,03	97,16	173,937	275,75	239,493

Tableau 40 : Caractéristiques des évènements thermiques suite à la configuration 2.

Échantillon		Évènement 1		Évènement 2	
Rampe β (K.min ⁻¹)	m (mg)	T _{p1} (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)	T _{p2} (°C)	ΔH (J.g ⁻¹)
5	2,52	95,63	101,276	322,69	-3295,025
	1,68	95,01	110,692	322,72	-4480,573
10	2,52	96,47	71,214	355,68	-1860,871
	2,45	95,95	118,62	-	-
20	2,26	97,93	93,056	342,09	-4151,09
	2,13	95,63	79,158	297,52	-

Afin de mesurer plus précisément l'enthalpie de fusion (endothermique) et celle de cristallisation (exothermique), le DNAN a subi 6 cycles (chauffe + refroidissement). Les cycles se composent d'une chauffe à $6 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ entre $50 \text{ }^\circ\text{C}$ et $120 \text{ }^\circ\text{C}$, suivie d'un palier de 30 s entre chaque phase de chauffe ou refroidissement. Lors de cet essai, le palier de 30 s n'a pas été enregistré, ce qui donne lieu à des « trous » dans le thermogramme ci-dessous en Figure 67. Le creuset en inox n'est pas serti mais recouvert d'un couvercle.

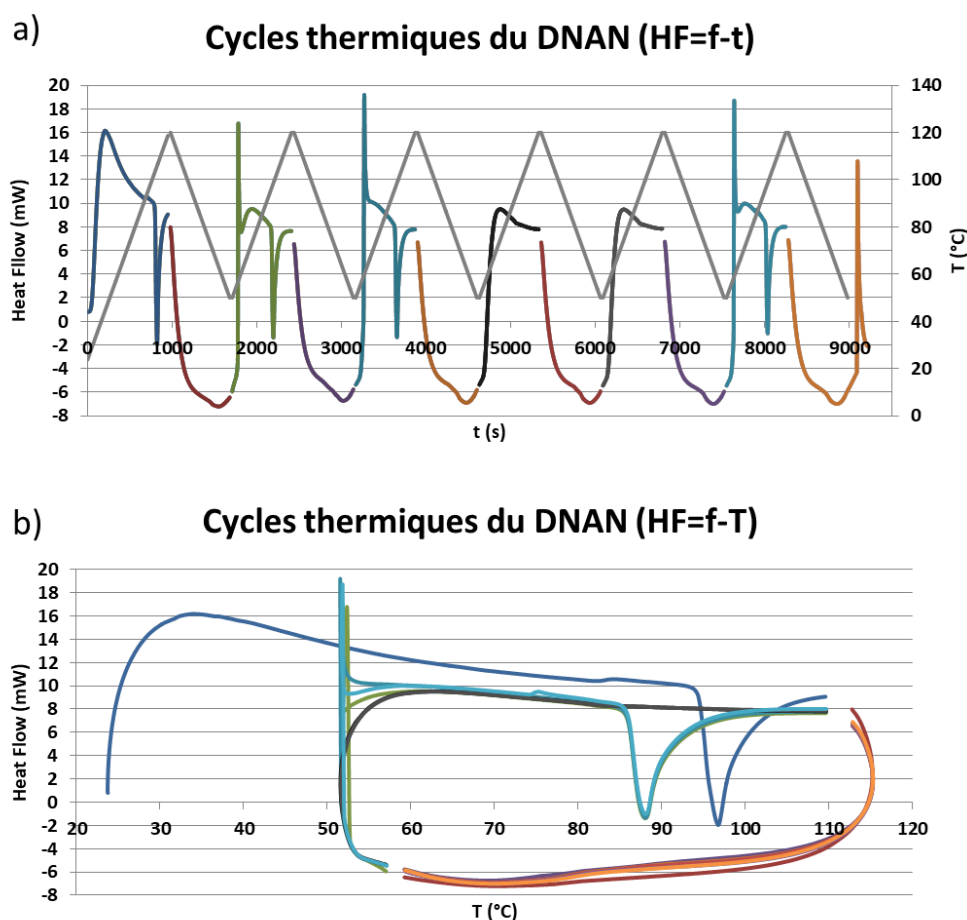


Figure 67 : Première étude des cycles sur le DNAN, a) en fonction du temps, b) en fonction de la température.

Les valeurs de température ainsi que l'enthalpie de fusion sont données dans le tableau suivant :

Tableau 41 : Résultats des premiers cycles thermiques sur le DNAN.

$T^\circ\text{fusion}$ ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{fus} ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	$T^\circ\text{cristallisation}$ ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{crist} ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
96,80	117,6		
88,06	97,2		
88,09	91,3		
-	-		
-	-		
88,10	94,0		

Non mesurables

Ces résultats étonnants vis-à-vis des températures de fusion et recristallisation ont amené une vérification. La deuxième étude de cycles thermiques sur le DNAN est donc la suivante :

2 cycles (chauffe + refroidissement) de 30 °C à 120 °C, à 6 K.min⁻¹, avec paliers de 30 s entre chaque phase et un palier de 5 min entre les deux cycles pour être certain d'atteindre la température voulue d'une part, et d'obtenir une recristallisation complète d'autre part. L'échantillon utilisé est le même que dans l'essai 1.

Les résultats sont donnés en Figure 68 et Tableau 42, cette fois-ci les paliers de 30 s et 5 min ont été enregistrés.

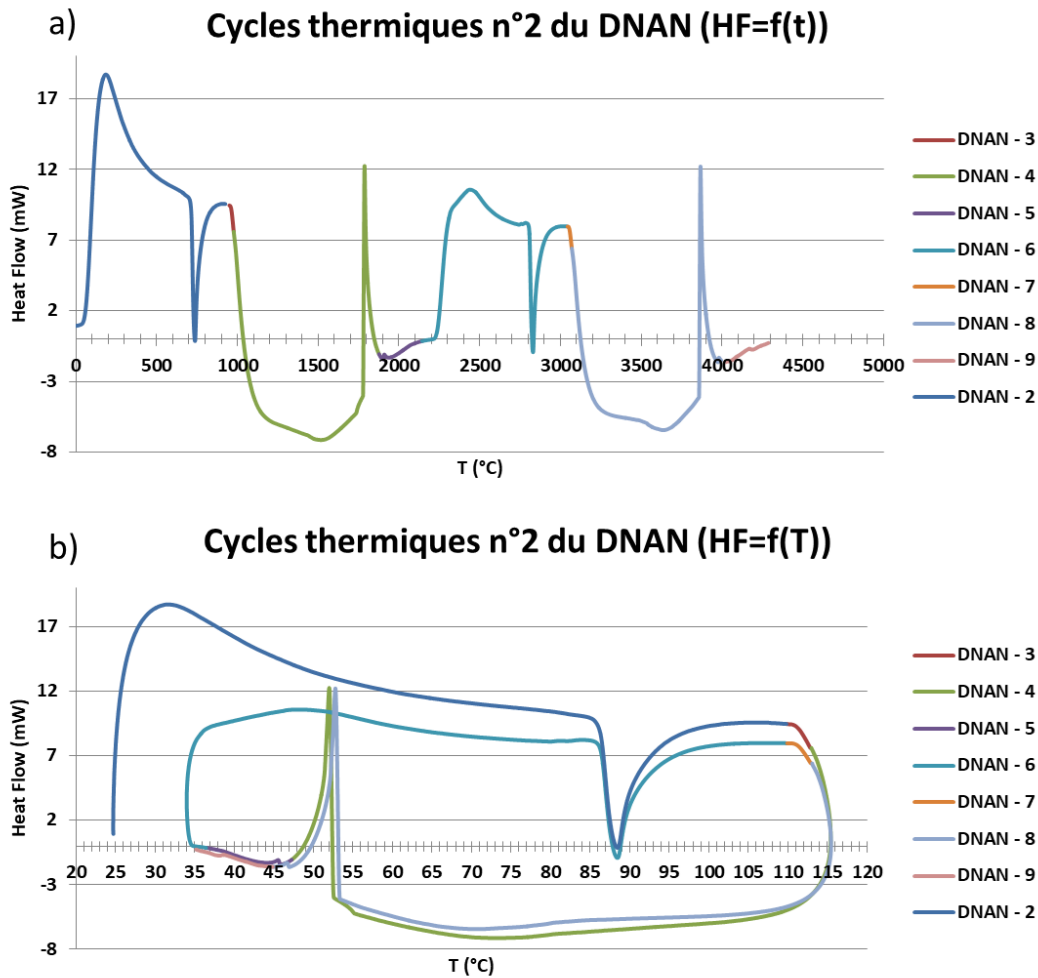


Figure 68 : Deuxième cycle thermiques sur le DNAN, a) en fonction du temps, b) en fonction de la température.

Tableau 42 : Résultats du deuxième cycle sur le DNAN.

$T^{\circ}_{\text{fusion}}$ (°C)	ΔH_{fusion} (J.g ⁻¹)	$T^{\circ}_{\text{solidification}}$ (°C)	$\Delta H_{\text{solidification}}$ (J.g ⁻¹)
88,44	113,4	52,02	-126,7
88,46	90,8	52,75	-130,1

Enfin, pour validation, un troisième essai a eu lieu : 4 cycles (chauffe + refroidissement) de 30 °C à 120 °C, avec des paliers de 30 s entre chaque phase et un palier de 5 min entre deux cycles. Les résultats sont donnés en Figure 69 et en Tableau 43. L'essai précédent n'ayant montré aucun évènement notable durant le palier de température après les chauffes, il n'a pas semblé nécessaire de les enregistrer.

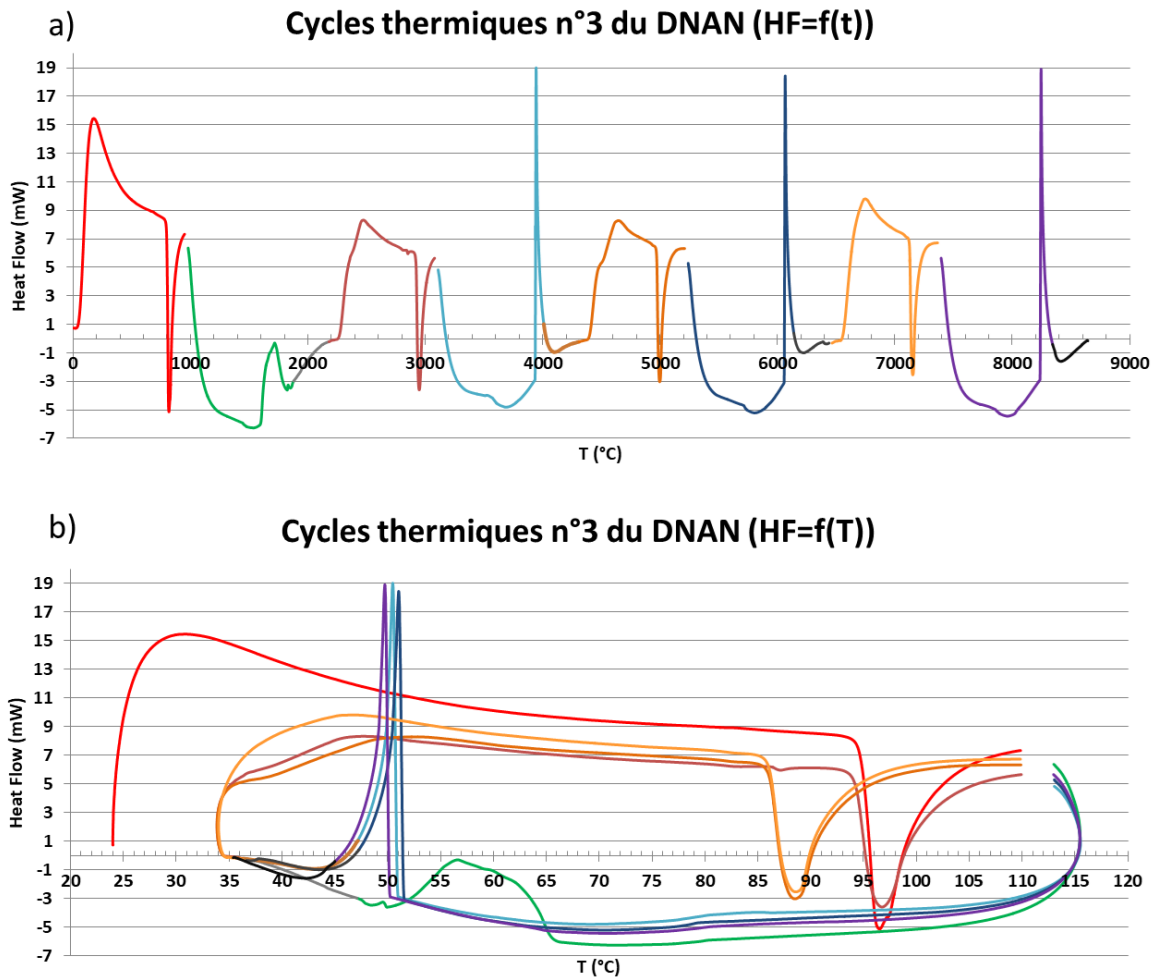


Figure 69 : Troisième cycle sur le DNAN a) en fonction du temps, b) en fonction de la température.

Tableau 43 : Résultats du troisième cycle sur le DNAN.

$T^{\circ}_{\text{fusion}}$ (°C)	ΔH_{fusion} (J.g ⁻¹)	$T^{\circ}_{\text{solidification}}$ (°C)	$\Delta H_{\text{solidification}}$ (J.g ⁻¹)
96,52	-123,3	56,74	117,6
96,76	-100,5	50,48	130,7
88,51	-100,4	51,03	131,6
88,56	-100,4	49,73	135,6

III.2.3.1.3.c. Interprétation et discussion*Sur les résultats ATG/DSC*

Les courbes de perte de masse en Figure 64 montrent que, suivant la vitesse de chauffe (5, 10 ou 20 K.min⁻¹), la température de décomposition totale du composé est comprise en 200 et 275 °C. Une hypothèse est de considérer cette décomposition comme étant la décomposition du DNAN en produits gazeux, à savoir CO/CO₂, H₂O et N₂.

Cette hypothèse est confrontée aux résultats énoncés en Figure 65 et Figure 66. Après un premier évènement thermique vers 95 °C, suivant la configuration 1 ou 2, à savoir si le creuset est ouvert (avec un bouchon posé) ou serti (avec une bague de nickel), le deuxième évènement thermique observé est soit endothermique (config. 1), soit exothermique (config. 2). Le premier pic endothermique qui apparaît vers 95 °C semble correspondre à la fusion du composé, au vu de la littérature [64]. Il est attendu d'un tel matériau qu'il présente une décomposition exothermique. Or, le second pic visible en configuration 1 est endothermique et semble présenter la même température que la perte de masse observée en ATG. Globalement, ces deux essais ont en commun qu'ils peuvent laisser échapper des gaz (ATG : creuset ouvert ; config. 1 : creuset avec bouchon mais non serti). Il est donc possible d'attribuer ce second pic endothermique à l'évaporation du DNAN précédemment fondu. Au vu du non-retour à la ligne de base après le pic de fusion, il est fort probable que l'évaporation commence dès l'apparition de DNAN liquide. Cela peut amener à une erreur sur la mesure de l'enthalpie de fusion précisée au Tableau 39. En effet, une différence est remarquée entre les mesures du même évènement (fusion) entre les Tableau 39 et Tableau 40, dont les valeurs moyenne sont respectivement de 182,16 J.g⁻¹ et 95,67 J.g⁻¹. Malgré l'étude approfondie de Davies & Provatas en 2006 [64], ceux-ci ne donnent pas de valeur de l'enthalpie de fusion ou d'évaporation/sublimation du composé. Xiaoling Xing et al. [71] présentent en revanche des valeurs des enthalpies de fusion et solidification du DNAN de 20.23±0.05 kJ.mol⁻¹ (102,17 J.g⁻¹) et 19.77±0.04 kJ.mol⁻¹ (99,85 J.g⁻¹) respectivement. Bien que proches des valeurs obtenues dans la présente étude, ces valeurs « bibliographiques » ne sont pas comparées à d'autres valeurs de référence. Cela confirme, dans le cas présent, l'hypothèse selon laquelle les valeurs d'enthalpie de fusion mesurée dans le Tableau 41 sont faussées par l'évaporation / sublimation du composé. Davies & Provatas en 2006 [64] ont montré une évaporation/sublimation du composé de 2 mg.min⁻¹ à la température de 95 °C, et de 34 mg.min⁻¹ à 125 °C. Ces valeurs ont été obtenues par ATG isotherme entre 95 et 125 °C pendant 200 minutes. Le second évènement thermique, observé en Figure 65 (config. 1), correspond à l'évaporation et la sublimation du composé. Il apparaît donc compliqué de séparer les deux transformations et encore plus de mesurer leur enthalpie respective par les expériences menées.

La Figure 66 permet d'observer le pic exothermique de décomposition du DNAN. En revanche, les températures des pics ainsi que les enthalpies de réaction mesurées (cf. Tableau 40 colonne événement 2) ne permettent pas d'étudier correctement la cinétique de réaction. En effet, en théorie, si un pic de réaction a lieu à une température T_1 pour une rampe en température β_1 , alors pour une rampe $\beta_2 > \beta_1$, la température T_2 de réaction sera supérieure à T_1 . Or, ici l'inverse est observé. Le pic de l'échantillon à $\beta = 20 \text{ K.min}^{-1}$ d'une masse de 2,13 mg présente la température de pic la plus basse, 297,52 °C. Les pics des échantillons à $\beta = 10 \text{ K.min}^{-1}$ d'une masse de 1,68 mg et à $\beta = 5 \text{ K.min}^{-1}$ d'une masse de 2,52 mg présentent la même température de pic, 322,7 °C. Il est donc impossible, avec ces données, d'effectuer une extraction des paramètres cinétiques qui soit exploitable.

Sur les cycles thermiques sur le DNAN

On observe, en Figure 67, un décalage du pic endothermique correspondant à la fusion du matériau. Il passe ainsi d'environ 96,8 °C à environ 88 °C, température à laquelle il semble se stabiliser au vu des cycles suivants sur la même figure. Les recherches bibliographiques montrent qu'il s'agit d'une recristallisation du DNAN I fondu en DNAN II. La première température de fusion correspond donc à ce que rapporte la littérature pour du DNAN I, en revanche, avec une valeur moyenne de 88,08 °C, la seconde non, en effet il s'agit de DNAN II. Pour le DNAN I, la valeur de l'enthalpie de fusion est de 117,6 J.g⁻¹, alors que, pour le DNAN II, elle est de 94,17 J.g⁻¹ en moyenne, soit respectivement 23,29 kJ.mol⁻¹ et 18,65 kJ.mol⁻¹. La différence de valeur semble être en accord avec les courbes de D. Ward [64]. Si l'on suppose que Xiaoling Xing et al. [71] ont utilisé du DNAN I dans leur étude (non spécifié), la valeur de 23,29 kJ.mol⁻¹ obtenue ici est en accord avec leur valeur de 20,23 kJ.mol⁻¹. En revanche, là où Xiaoling Xing et al. [71] observent une surfusion de 22,8 °C, cette première mesure semble indiquer une surfusion entre 96,8 °C et environ 50 °C (cf. Figure 67) soit environ 46,8 °C.

Seul le début du pic de recristallisation a été enregistré et non la totalité, il n'est donc pas possible, ici, de conclure sur la température de recristallisation. Il semble donc que la borne basse de température à 50 °C ne soit pas suffisante car la solidification se produit autour de cette température-là. En effet, après avoir fondu par deux fois à 88,06 °C puis 88,09 °C, les deux cycles suivants ne montrent pas de fusion du composé, sous-entendant que la température n'est pas assez descendue suffisamment bas pour permettre une recristallisation, avant le dernier passage qui présente une fusion à 88,1 °C. Les trois mesures de l'enthalpie de fusion du DNAN II sont respectivement de 97,2 J.g⁻¹, 91,3 J.g⁻¹ et 94,0 J.g⁻¹. La surfusion dans le cas du DNAN II serait donc d'environ 38 °C.

La seconde analyse, menée sur le même échantillon, et présentée en Figure 68 et Tableau 42, a donc eu pour but de vérifier la modification du DNAN I initial en DNAN II, afin de conforter ou non les résultats énoncés. Pour rappel, seuls deux cycles thermiques ont été faits entre 30 °C et 120 °C, avec des paliers de 30 s entre chaque phase (chauffe ou refroidissement) et un palier de 5 min entre deux cycles.

La seconde mesure montre deux fusions successives à 88,44 °C puis 88,46 °C, dont les enthalpies sont de 113,4 J.g⁻¹ et 90,8 J.g⁻¹ respectivement. Les températures de fusion confirment que l'on est bien en présence de DNAN II. La température descendant en-dessous de 50 °C, les pics de recristallisation sont observables à 52,02 °C et 52,75 °C avec des enthalpies de 126,7 J.g⁻¹ et 130,1 J.g⁻¹ respectivement. Le DNAN II présente alors une surfusion sur environ 36 °C avec une température de fusion moyenne de 88,45 °C. Cela confirme ce qui a été énoncé au paragraphe précédent, le fait de faire fondre pour resolidifier du DNAN I permet d'obtenir un bloc de DNAN II pur.

Enfin, pour valider ces résultats une troisième analyse est menée, présentée en Figure 69 et Tableau 43, sur un nouvel échantillon du même lot de DNAN. Pour rappel, celui-ci a subi 4 cycles thermiques, entre 30 °C et 120 °C, avec des paliers de 30 s entre chaque phase et un palier de 5 min entre deux cycles.

Pour cette troisième mesure, à l'exception du premier refroidissement et donc de la seconde chauffe pour lesquels les résultats semblent incohérents (fusion partielle et/ou solidification partielle de l'échantillon), les résultats obtenus sont en adéquation avec les précédents. Le DNAN présente une surfusion sur environ 46,28 °C sous la forme DNAN I, puis une surfusion de 38,16 °C en moyenne sous la forme DNAN II.

Le DNAN II présente donc une enthalpie de fusion moyenne ΔH_{fus} de 100,4 J.g⁻¹, et de recristallisation ΔH_{sol} de -132,6 J.g⁻¹.

III.2.3.1.3.d. Conclusion sur le DNAN

Les mesures ATG et DSC en configuration 1 ont permis de mettre en lumière les transformations du composé en creuset ouvert, ainsi que les températures d'apparition de ces phénomènes. Les mesures DSC, en configuration 2, et les cycles thermiques sur deux échantillons du même lot de DNAN, ont permis de mesurer les enthalpies de fusion du DNAN I et du DNAN II, respectivement de 95,67 J.g⁻¹ et de 100,4 J.g⁻¹. L'enthalpie de recristallisation du DNAN liquide en DNAN II a quant à elle été mesurée à une valeur moyenne de -132,6 J.g⁻¹.

Malheureusement, les données obtenues sur les pics de décompositions du DNAN en creuset fermé n'ont pas permis d'obtenir les paramètres cinétiques de la transformation à

l'œuvre. De plus, les énergies de décomposition mesurées sont trop disparates pour permettre une évaluation correcte de l'énergie de décomposition à l'air du DNAN. Un effet caché de la pression à l'intérieur du creuset est envisagé, ce paramètre n'étant pas accessible pendant la mesure. Or, celle-ci augmente du fait de l'évaporation du DNAN dans un premier temps, et de la création d'espèces gazeuses telles que CO, CO₂ et H₂O lors de la décomposition, dans un second temps.

III.2.3.2. Compositions ternaires

III.2.3.2.1. Résultats des mesures calorimétriques sur les compositions ternaires

III.2.3.2.1.a. Données expérimentales

Les essais en bombe calorimétrique ont été effectués sur toutes les compositions pyrotechniques fabriquées et pour les trois classes granulométriques de magnésium (A, B, C), à raison de deux mesures par composition. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 45, 46 et 47, ci-après.

Tableau 44 : Mesures sous une pression de 8 bar d'argon, de l'énergie de combustion des compositions pyrotechniques préparées avec le grade de magnésium A.

Lot	Wt% SrO ₂	Wt% Mg	Wt% DNAN	Q _{exp} (J.g ⁻¹)		Q _{exp,Moy} (J.g ⁻¹)
A1	47,5	47,5	5	3351,77	3284,53	3318,15
A18	60,8	34,2	5	4281,45	4247,33	4264,39
A17	62,7	32,3	5	4694,27	4348,46	4521,36
A2	66,5	28,5	5	3992,66	4262,47	4127,57
A3	71,25	23,75	5	3960,42	3931,44	3945,93
A4	76	19	5	4037,10	3967,58	4002,34
A5	80,75	14,25	5	3400,83	3391,70	3396,27
A8	81,51	13,49	5	3145,93	3490,60	3318,26
A6	83,6	11,4	5	3069,21	3078,03	3073,625
A7	85,5	9,5	5	2946,31	2977,73	2962,02
A9	45	45	10	4283,37	5242,21	4762,79
A20	57,6	32,4	10	4793,24	4731,54	4762,37
A19	59,4	30,6	10	4688,13	4755,60	4721,86
A10	63	27	10	4813,60	4788,61	4801,10
A11	67,5	22,5	10	4417,00	4452,68	4434,84
A12	72	18	10	3949,78	3885,50	3917,64
A13	76,5	13,5	10	2720,24	2630,90	2675,57
A14	79,2	10,8	10	2995,18	2968,99	2982,09
A16	79,9	10,1	10	2961,36	3045,45	3003,40
A15	81	9	10	2832,20	2838,57	2835,39

Tableau 45 : Mesures sous une pression de 8 bar d'argon, de l'énergie de combustion des compositions pyrotechniques préparées avec 1 grade de magnésium B.

Lot	Wt% SrO ₂	Wt% Mg	Wt% DNAN	Q _{exp} (J.g ⁻¹)		Q _{exp,Moy} (J.g ⁻¹)
B1	47,5	47,5	5	4968,40	4258,87	4613,63
B18	60,8	34,2	5	4385,71	4272,16	4328,93
B17	62,7	32,3	5	4249,07	4324,26	4286,67
B2	66,5	28,5	5	4341,69	4193,12	4267,40
B3	71,25	23,75	5	4456,27	4356,92	4406,60
B4	76	19	5	3923,19	4087,53	4005,36
B5	80,75	14,25	5	3385,04	3382,92	3383,98
B8	81,51	13,49	5	3661,94	3780,80	3721,37
B6	83,6	11,4	5	3351,45	3253,10	3302,27
B7	85,5	9,5	5	3231,01	2906,40	3068,71
B9	45	45	10	4508,19	3748,77	4128,48
B20	57,6	32,4	10	4626,10	4752,51	4689,31
B19	59,4	30,6	10	4598,19	4452,77	4525,48
B10	63	27	10	4790,68	4627,33	4709,00
B11	67,5	22,5	10	4567,21	4123,91	4345,56
B12	72	18	10	3685,65	3570,67	3628,16
B13	76,5	13,5	10	3148,99	3344,44	3246,72
B14	79,2	10,8	10	3190,19	2929,91	3060,05
B16	79,9	10,1	10	2444,35	2555,00	2499,67
B15	81	9	10	2838,36	2538,97	2688,66

Tableau 46 : Mesures sous une pression de 8 bar d'argon, de l'énergie de combustion des compositions pyrotechniques préparées avec 1 grade de magnésium C.

Lot	Wt% SrO ₂	Wt% Mg	Wt% DNAN	Q _{exp} (J.g ⁻¹)		Q _{exp,Moy} (J.g ⁻¹)
C1	47,5	47,5	5	3074,99	3145,06	3110,02
C18	60,8	34,2	5	3728,06	4336,95	4032,50
C17	62,7	32,3	5	4115,47	4154,63	4135,05
C2	66,5	28,5	5	3989,62	3879,90	3934,76
C3	71,25	23,75	5	3982,10	4071,49	4026,80
C4	76	19	5	3143,52	3657,49	3400,51
C5	80,75	14,25	5	3321,38	3274,38	3297,88
C8	81,51	13,49	5	2827,81	2915,05	2871,43
C6	83,6	11,4	5	2723,80	2745,67	2734,73
C7	85,5	9,5	5	3109,06	3292,32	3200,69
C9	45	45	10	3661,59	3916,27	3788,93
C20	57,6	32,4	10	4314,11	4140,70	4227,40
C19	59,4	30,6	10	4418,89	4654,45	4536,67
C10	63	27	10	4338,89	4358,70	4348,80
C11	67,5	22,5	10	3762,90	4008,84	3885,87
C12	72	18	10	3199,92	3443,37	3321,64
C13	76,5	13,5	10	3101,83	2829,89	2965,86
C14	79,2	10,8	10	2773,92	2927,91	2850,91
C16	79,9	10,1	10	3028,20	2816,61	2922,40
C15	81	9	10	2703,14	2843,57	2773,35

III.2.3.2.1.b. Discussion

Pour simplifier la visualisation, les résultats sont présentés dans les figures suivantes en fonction du taux massique de magnésium (wt% Mg). Les barres verticales représentent l'étendue de la plage expérimentale mesurée et non l'erreur de mesure. Les figures ci-dessous représentent l'influence sur l'énergie de combustion Q de la proportion de magnésium, de la proportion de DNAN et de l'influence de la granulométrie du magnésium, respectivement.

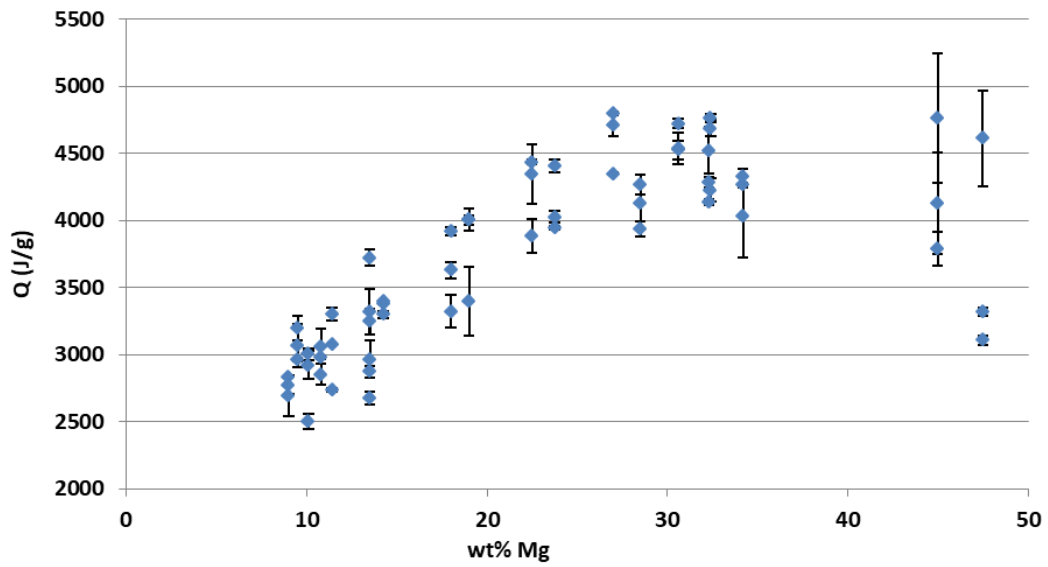


Figure 70 : Représentation de l'influence du taux de magnésium sur la chaleur de combustion.

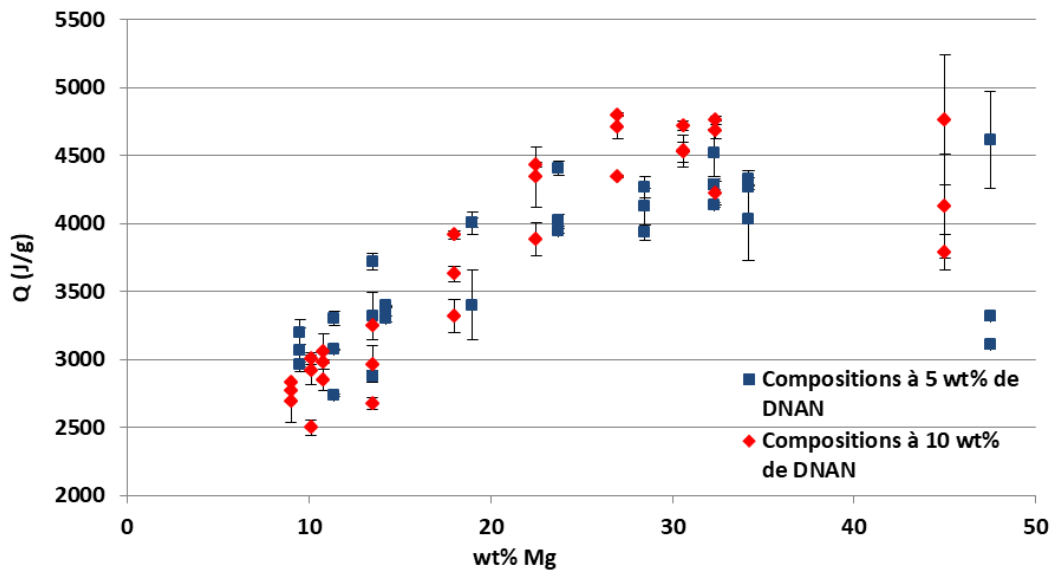


Figure 71 : Représentation de l'influence du taux de dinitroanisole sur la chaleur de combustion.

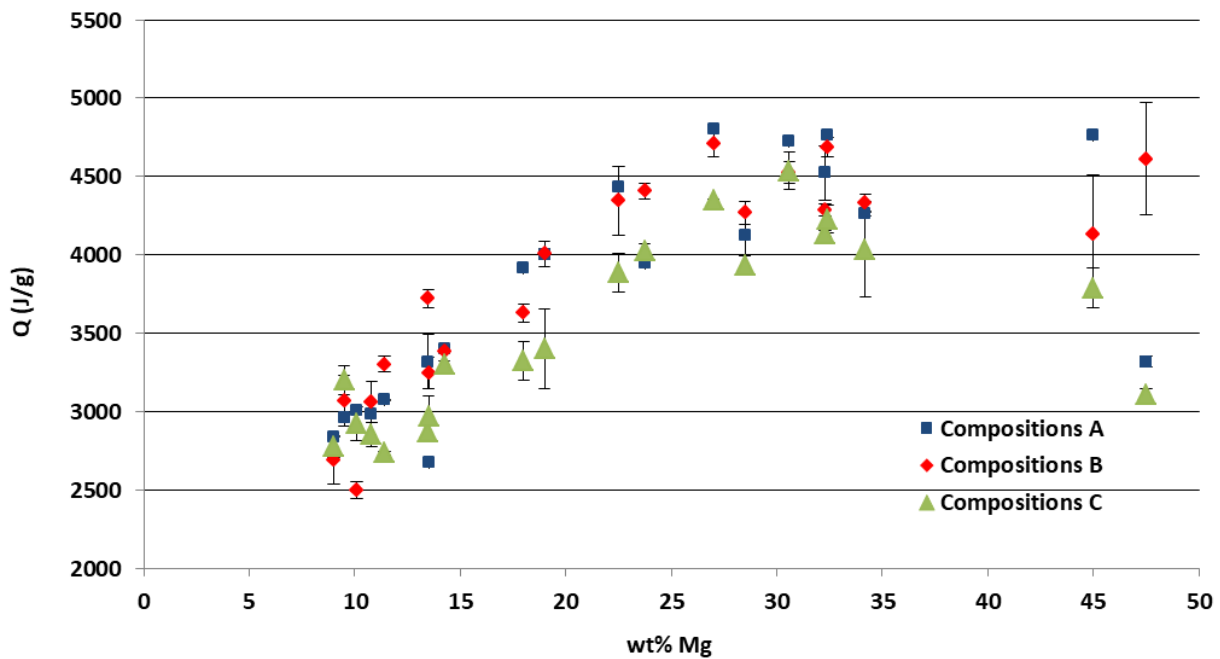
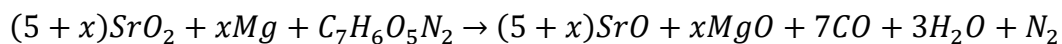
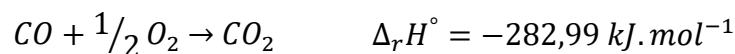


Figure 72 : Représentation de l'influence de la granulométrie de magnésium sur la chaleur de combustion.

Le magnésium étant le réducteur principal de la réaction chimique, ci-après, son influence transparait naturellement en Figure 70.



Cette réaction présuppose une première réaction entre le peroxyde de strontium et le DNAN ; les mesures en DSC/ATG attestent d'une décomposition du DNAN à une température plus basse que celle de l'oxydation du magnésium. L'oxydant restant pourra alors réagir avec le magnésium présent. L'oxydation du monoxyde de carbone CO en CO₂ par de l'oxygène en excès est non spécifiée dans la réaction ci-dessus, mais est prise en compte dans les calculs thermodynamiques de l'énergie de réaction de formation, telle que :



Les calculs suivant un tel schéma réactionnel produisent les courbes visibles en Figure 73. Premièrement, on peut y voir une distinction entre les compositions à 5 et 10 % en masse de DNAN qui n'est pas visible dans les résultats expérimentaux en Figure 71. Deuxièmement, les calculs sur les compositions donnent globalement des valeurs calculées plus faibles que les données expérimentales, à l'exception d'un maximum d'énergie, obtenu pour des compositions calculées à 5 % en masse de DNAN et 19 % en masse de magnésium. Celui-ci est assez éloigné des données expérimentales attestant d'un maximum d'énergie plus proche de 30 % en masse de magnésium, et ce, indépendamment du taux de DNAN. Ces calculs théoriques ne semblent pas correspondre à la réalité, notamment aux fortes concentrations en magnésium, produisant plus d'énergie expérimentalement que par le calcul.

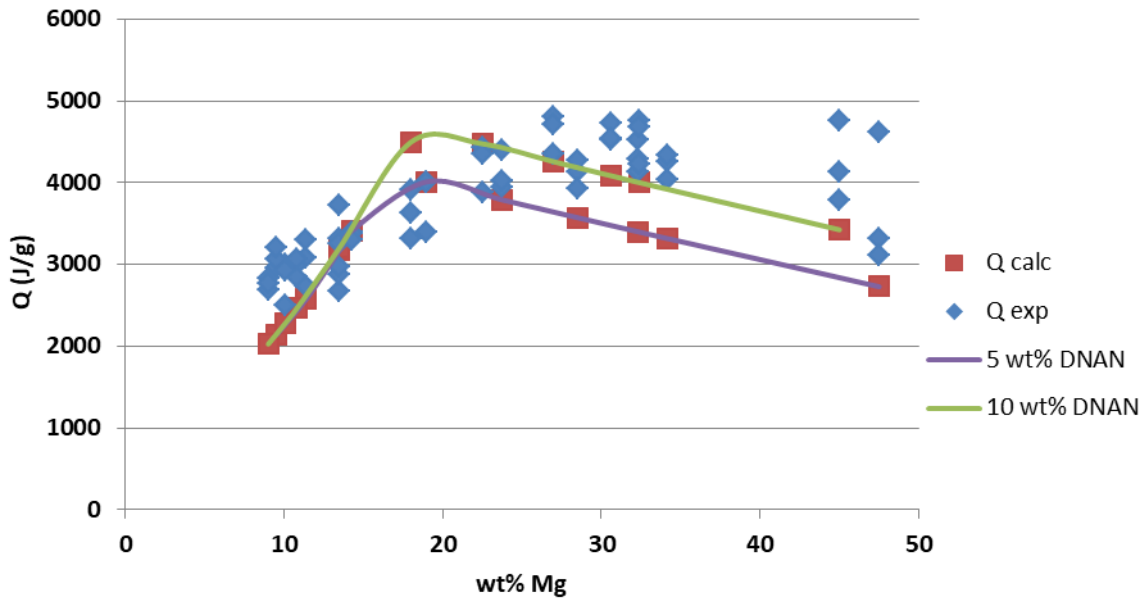


Figure 73 : Calculs thermodynamique de l'énergie de combustion en enceinte calorimétrique des compositions pyrotechniques.

Le schéma réactionnel a donc été affiné en ajoutant quelques réactions qui sont détaillées ci-dessous :

- $Mg + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$ $\Delta_r H^\circ = -924,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $3Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$ $\Delta_r H^\circ = -461,077 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $SrCO_3 \xrightarrow{\Delta T} SrO + CO_2$ $\Delta_{décomp} H^\circ = 232,824 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'eau formée par la décomposition théorique du DNAN réagit avec le magnésium en excès. Mais cette quantité est trop faible pour expliquer à elle seule le manque d'énergie calculée pour les concentrations massiques de magnésium supérieures à 20 wt%. La réactivité du magnésium est telle [72], [73], [74], [75], qu'il est nécessaire d'inclure la réaction entre celui-ci et le diazote issu de la décomposition du DNAN. Par ailleurs, comme l'ont montré les analyses au pycnomètre à gaz à la section III.1.1. de cette Partie III, la présence de carbonate de strontium $SrCO_3$ est non négligeable d'un point de vue volumique et est prise en compte pour la suite du calcul. Les données obtenues avec ce nouveau schéma réactionnel sont présentées à la en Figure 74.

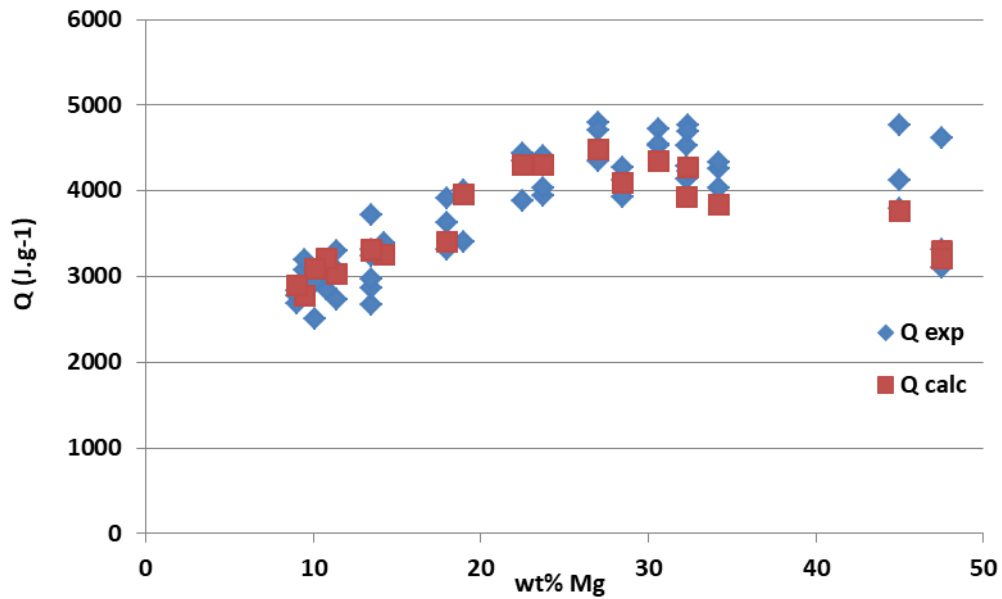


Figure 74 : Détermination des énergies théoriques de combustion des compositions pyrotechniques ternaires en enceinte calorimétrique selon le nouveau schéma réactionnel.

Les valeurs calculées sont en assez bon accord avec les données expérimentales. La Figure 75 présente les résultats des calculs en comparaison du taux de DNAN présent.

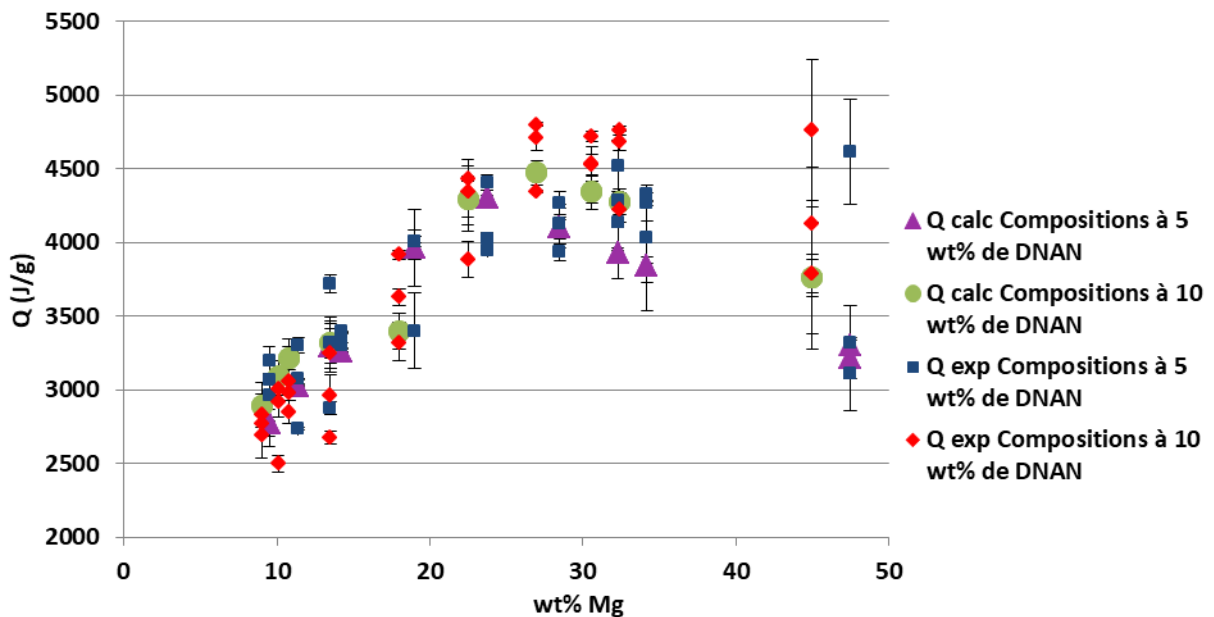


Figure 75 : Comparaison des valeurs de l'énergie de combustion calculée et expérimentale en fonction du taux de DNAN.

Les calculs effectués permettent de mettre en évidence que la granulométrie du magnésium a influence peu notable sur l'énergie de combustion. En revanche, il est possible de visualiser que les compositions contenant 10 % en masse de DNAN produisent plus d'énergie que celles n'en contenant que 5 % en masse. Le caractère énergétique du DNAN corrobore cette

observation. Cette distinction a lieu pour des compositions contenant plus de 25 wt% de magnésium.

La nitruration du magnésium est une réaction chimique qui a lieu dans les conditions particulières de la mesure. En effet, les essais en enceinte calorimétrique se font sous atmosphère inerte d'argon. Le magnésium en excès réagit donc naturellement avec un autre oxydant présent, le diazote issu de la décomposition du DNAN. Cette réaction, bien que possible, ne serait pas la réaction prépondérante en cas de combustion aérobie. Il est donc très peu probable que du nitrure de magnésium soit produit lors d'une réaction de combustion de ces compositions pyrotechniques sous air.

III.2.3.2.1.c. Conclusion sur la calorimétrie

Toutes les compositions pyrotechniques ternaires ont pu être analysées en calorimétrie afin de vérifier les chaleurs de réaction. Les données expérimentales ne font pas état d'une dépendance flagrante dans les énergies mesurées vis-à-vis du taux de DNAN et de la granulométrie du magnésium. En revanche, une forte dépendance, comme attendue, est visible vis-à-vis du taux massique de magnésium présent. De plus, le schéma réactionnel retenu met en lumière une réaction probable, inattendue, de nitruration du magnésium qui semble être due aux conditions expérimentales plus qu'à une réaction normale de combustion sous air. Il est donc possible que les niveaux d'énergie mesurés soient en deçà des niveaux qui auraient été atteints en fonctionnement normal.

III.2.3.2.2. Mesures DSC

Ce paragraphe présente les résultats obtenus pour les analyses DSC des cinq compositions ternaires choisies, ainsi que l'étude de l'influence de plusieurs paramètres sur l'énergie d'activation des réactions observées. Ces paramètres sont les suivants : le taux d'oxydant et de réducteur, la granulométrie du magnésium et le taux de DNAN.

III.2.3.2.2.a. Données expérimentales

Les figures suivantes présentent les résultats des analyses DSC, des compositions A8 et C8, puis B3 et enfin A18 et C18, du plan présenté en Figure 47.

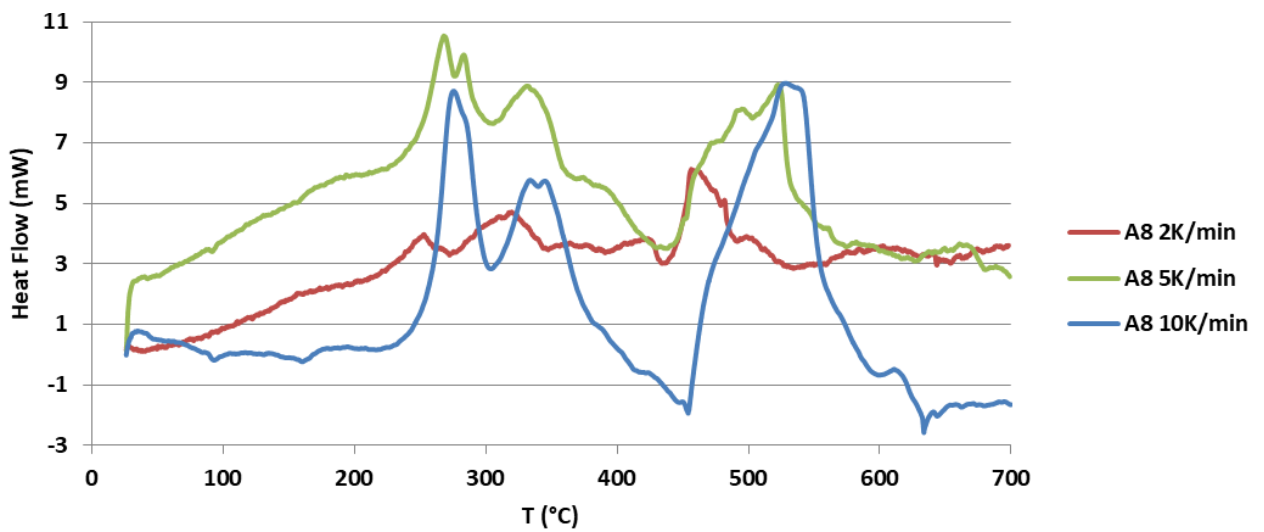


Figure 76 : Composition A8 à trois vitesses de chauffe, sous air à P_{atm} .

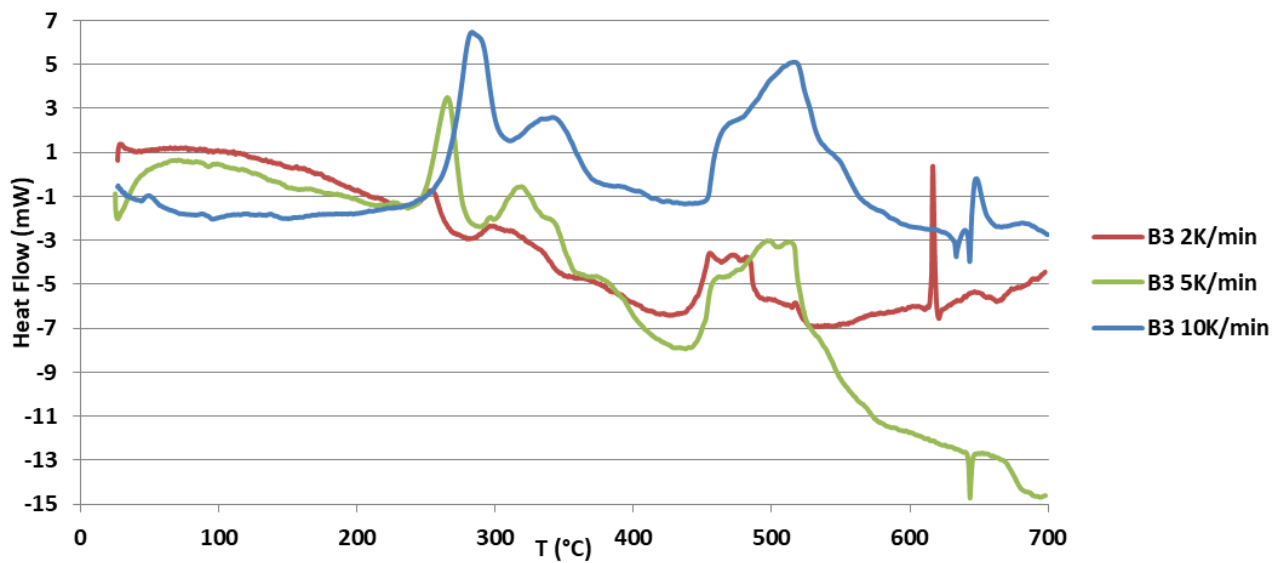


Figure 77 : Composition B3 à trois vitesses de chauffe, sous air à P_{atm} .

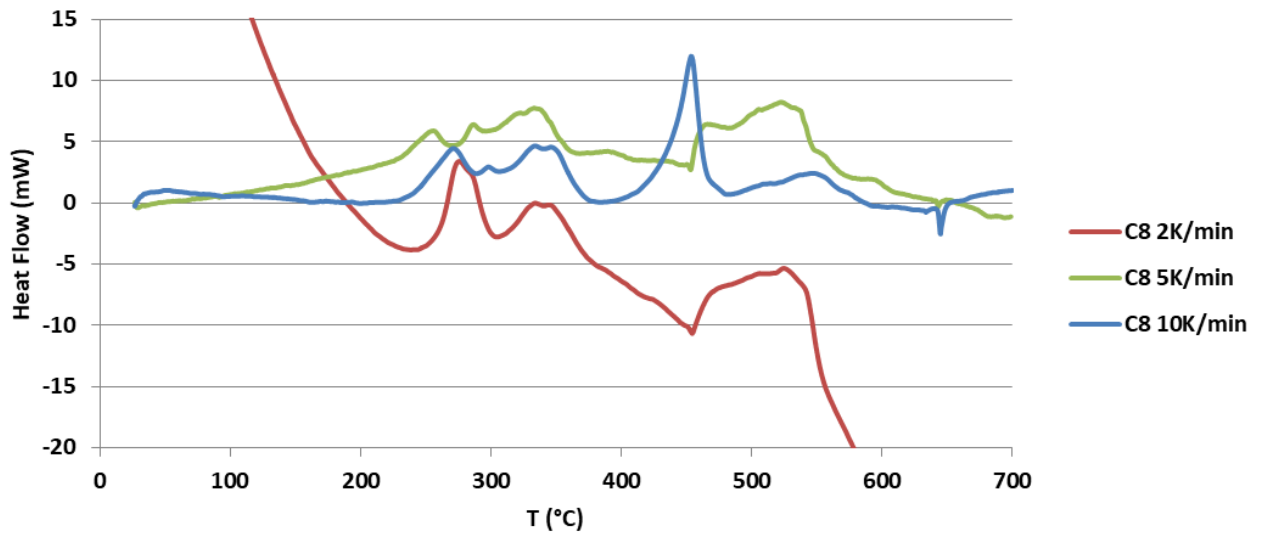


Figure 78 : Composition C8 à trois vitesses de chauffe, sous air à P_{atm} .

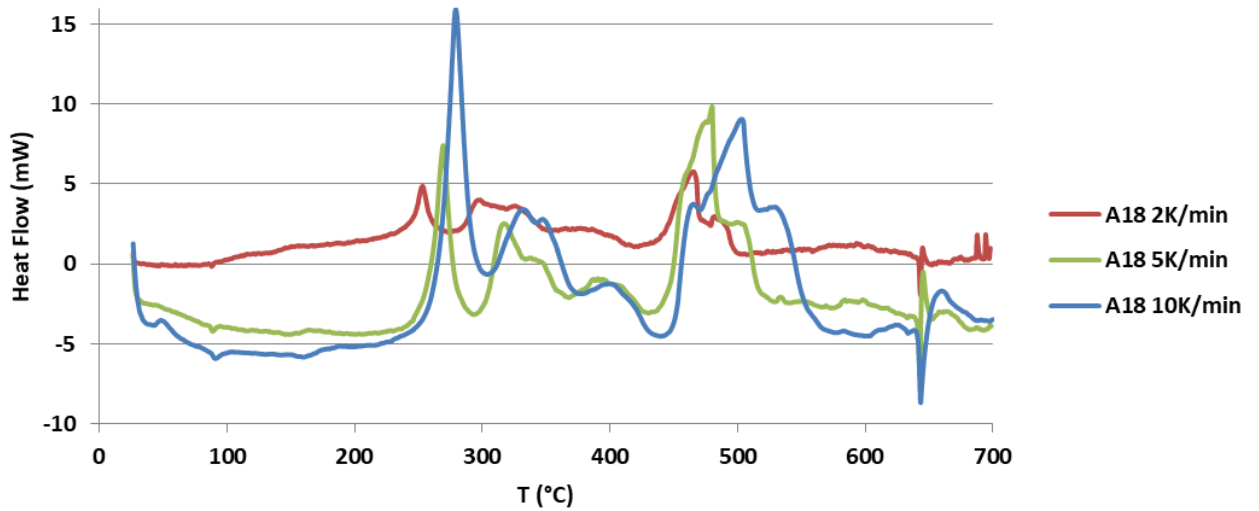


Figure 79 : Composition A18 à trois vitesses de chauffe, sous air à P_{atm} .

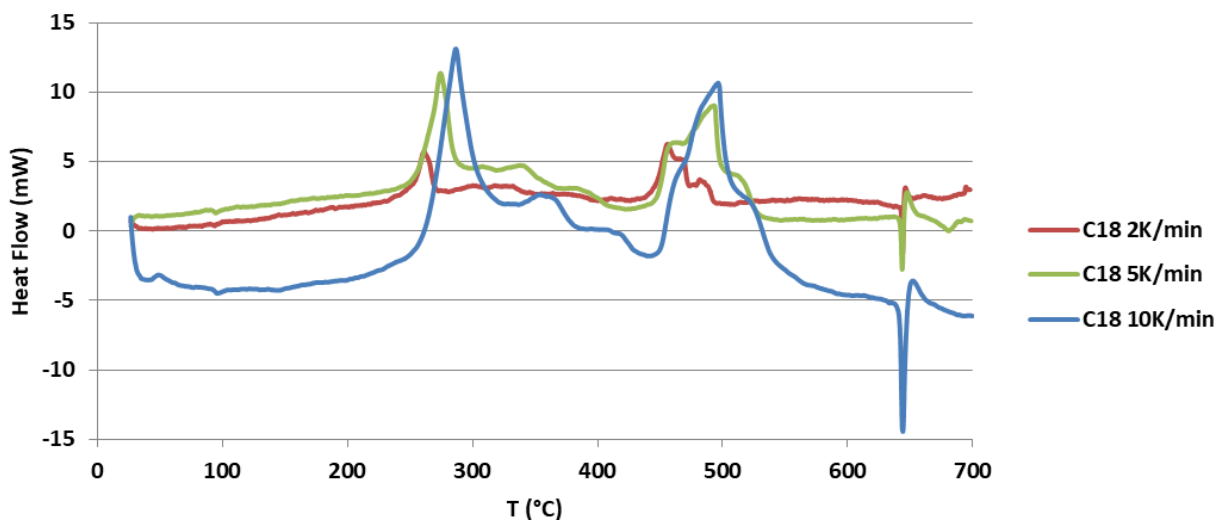


Figure 80 : Composition C18 à trois vitesses de chauffe, sous air à P_{atm} .

L'ensemble des températures de pic T_{pic} mesurées pour ces pics sont regroupées dans le Tableau 47, ci-dessous.

Tableau 47 : Températures mesurées des pics observés.

Composition	Pic	T_{pic} (K) à		
		$\beta = 2 \text{ K.min}^{-1}$	$\beta = 5 \text{ K.min}^{-1}$	$\beta = 10 \text{ K.min}^{-1}$
A8	1	253.06	268.15	274.55
	2	317.65	332.81	341.51
	3	364.06	386.31	423.89
	4	456.5	522.59	528.87
A18	1	253.23	269.38	279.18
	2	298.27	317.05	333.17
	3	386.17	393.93	403.27
	4	465.48	480	503.66
B3	1	254.35	265.29	282.69
	2	310.27	319.09	333.95
	3	367.25	373.15	403.78
	4	471.29	499.35	516.63
C18	1	260.94	274.09	286.18
	2	317.48	340.76	362.7
	3	376.61	385.54	417.47
	4	455.99	493.12	496.41

Les énergies d'activation ont été extraites à l'aide des méthodes ASTM E698 du logiciel AKTS, et KAS. Les valeurs des pics et des énergies d'activation sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau 48 : Énergies d'activation extraites selon les méthodes Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) et ASTM E698.

Composition	Pic	Ea (kJ/mol)		
		ASTM E698	KAS	R ²
A8	1	126,60	164.05	0,9726
	2	159,74	191.02	0,9920
	3	88,91	86.16	0,9487
	4	90,55	78.68	0,8315
A18	1	123,06	139.53	0,9940
	2	233,34	123.51	0,996
	3	316,19	336.03	0,9832
	4	100,49	183.81	0,9536
B3	1	81,35	126.53	0,9565
	2	219,30	184.68	0,9496
	3	259,05	123.71	0,7888
	4	152,96	159.26	0,9941
C18	1	100,98	149.78	0,9980
	2	155,32	101.45	0,9978
	3	170,96	119.70	0,8382
	4	178,33	196.09	0,8642

Ces valeurs sont comparées, par pic, au sein de la Figure 81.

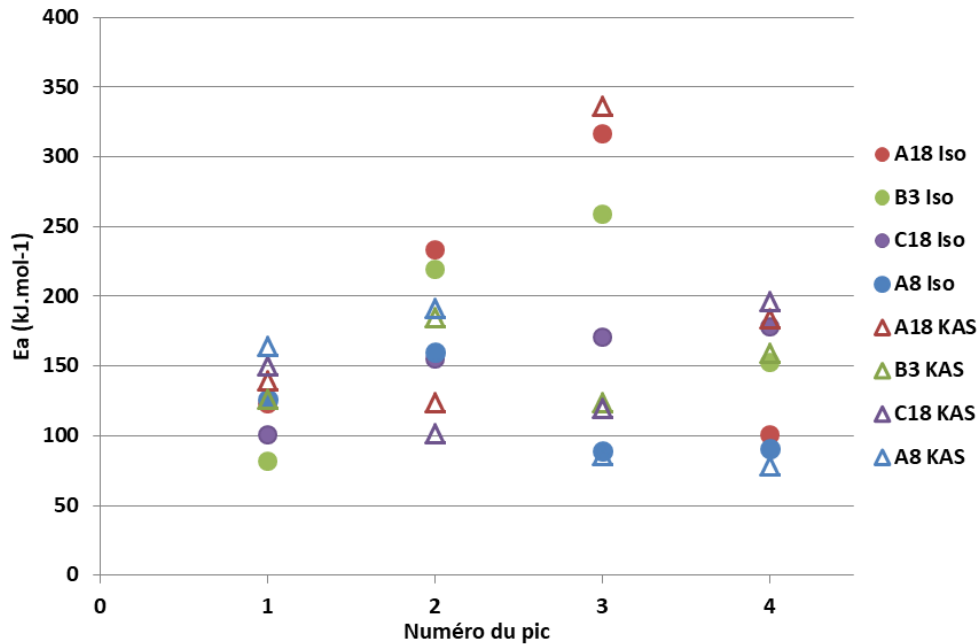


Figure 81 : Comparaison des énergies d'activation obtenues selon les méthodes Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) et ASTM E698 (iso), pour les compositions ternaires A8, A18, B3 et C18 à trois vitesses de chauffe (2, 5 et 10 K.min⁻¹).

Étant donné la superposition des pics 1, 2 et 3, les énergies de réaction en $[J \cdot g^{-1}]$ mesurées pour l'ensemble pics 1, 2, 3 ainsi que celles obtenues pour le pic 4 sont données dans le tableau ci-dessous.

Composition	Rampe (K.min ⁻¹)	Énergie de réaction Pic 1, 2, 3 (J.g ⁻¹)	Énergie de réaction Pic 4 (J.g ⁻¹)
A8	2	-1212,234	-833,855
	5	-990,633	-1010,739
	10	-903,631	-1304,093
A18	2	-1088,758	-993,462
	5	-1253,817	-1284,644
	10	-1189,293	-1060,951
B3	2	-665,436	-963,738
	5	-1076,582	-1168,484
	10	-645,061	-608,1
C18	2	-802,126	-721,632
	5	-961,249	-975,631
	10	-891,883	-775,732

III.2.3.2.2.b. Discussion

Le comportement de la composition C8 à 2 K.min⁻¹, visible en Figure 78, rend impossible l'extraction des énergies d'activation des thermogrammes, pour cette composition.

En revanche, pour toutes les autres compositions étudiées, quatre pics retiennent notre intérêt, numérotés de 1 à 4 dans l'ordre croissant des températures. L'hypothèse proposée est

celle selon laquelle ces pics correspondent aux différentes décompositions/oxydations dues à leur formulation, tels que :

- Pic 1, décomposition naturelle du DNAN
- Pic 2 et 3, oxydations des résidus du DNAN dues à la décomposition en deux étapes du SrO_2
- Pic 4, oxydation du Mg par l'oxygène précédemment libéré

Les autres pics pouvant être observés au-delà de 600 °C correspondent à la fusion du magnésium résiduel, ainsi qu'à son oxydation partielle ou totale, par l'oxygène de l'air résiduel, piégé dans le creuset lors du sertissage. La superposition des pics d'oxydation à l'air avec celui de fusion du magnésium rend difficile la séparation des deux pics, pour une étude approfondie de la quantité de magnésium résiduelle.

Il peut être observé au sein du Tableau 48 un étalement des valeurs de l'énergie d'activation de l'ordre de $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les pics 1 et 2, et de $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le pic 4. Il est à noter que la valeur de E_a mesurées avec la méthode KAS sont généralement plus élevées que celles obtenues par méthode ASTM E698. En revanche, pour le troisième pic, les valeurs de l'énergie d'activation s'étendent de $99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $451 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Comme cela a pu être visualisé au III.2.3.1.2. de cette partie III, la décomposition du peroxyde de strontium s'effectue en deux étapes souvent inégales. Les pertes de masses dues aux dégazages d'oxygène sont plus importantes soit à la première soit à la deuxième décomposition, soit enfin d'égale importance ; et ce pour des raisons inconnues. Cette disparité dans la décomposition est une fois de plus visible ici. À cela, il faut ajouter que la décomposition de l'oxydant est endothermique. Or, les pics visibles dans les figures ci-dessus sont exothermiques. Ils sont donc superposés avec les oxydations par l'oxygène libéré, des composés issus du DNAN.

Ainsi, les augmentations locales de chaleur, dues à la décomposition naturelle, exothermique, du DNAN, puis l'oxydation des composés ainsi créés, permettent de lancer l'oxydation du magnésium à des températures plus faibles que celles mesurées en DSC au III.2.3.1.1.b. Il est à noter que la diminution des températures de réaction en présence de DNAN a été observée par Davis et Provatas [64]. Ils attribuent cette baisse des températures de début de réaction à la présence de DNAN dans les mélanges, sans toutefois en préciser les raisons exactes.

La réaction de fusion et/ou d'oxydation du magnésium résiduel après 600 °C est observée dans les figures 73 à 77 ci-dessus. Pour la composition A8, aucune fusion/oxydation n'est notée, et ce pour les trois vitesses de chauffe utilisées. Cette observation peut aussi être faite sur les thermogrammes de la composition C8, bien que non mesurables. Comme cela est indiqué au paragraphe III.2.3.2.2. , les compositions A8 et C8 correspondent à la composition

supposée stœchiométrique. Cette hypothèse semble être validée par l'absence de magnésium résiduel, malgré la différence de taille de particules des grains de magnésium utilisés. De plus, l'intensité des pics de fusion, parfois superposés à l'oxydation de celui-ci, semble être croissante de la composition B3 aux compositions A18 et C18. Cela semble aller de pair avec l'augmentation de proportion de magnésium dans les compositions (cf. Figure 47) et donc avec la diminution de la quantité d'oxydant disponible.

Compte tenu de la plus grande précision apportée par le développement de la méthode isoconversionnelle ASTM E698 [76], Les énergies d'activation obtenues par cette méthode sont présentées en Figure 82.

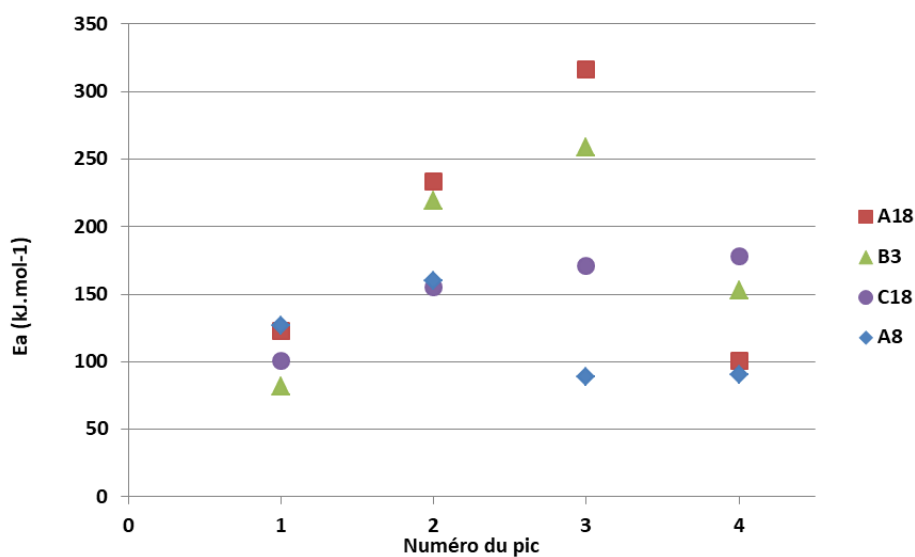


Figure 82 : Énergies d'activation obtenues par la méthode ASTM E698.

L'énergie d'activation de la décomposition du DNAN (pic 1) qui semble être peu dépendante de la quantité de magnésium présent ou de sa granulométrie, est comprise entre 81,35 et 126,60 kJ.mol⁻¹. Cela permet de supposer que l'épaisseur de la couche de DNAN enrobant les grains de composition n'influe pas sur sa réactivité.

En revanche, dans le cas du pic 4, une baisse de l'énergie d'activation est observée avec la diminution de la granulométrie. Cela est cohérent avec la littérature [77], qui note une diminution de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation des poudres de carbures de silicium. Ici, les énergies d'activation passent de 90,55 et 100,49 kJ.mol⁻¹ pour les compositions A8 et A18, qui sont formulées avec les plus faibles granulométries de magnésium ; à 152,96 kJ.mol⁻¹ pour la composition B3 (granulométrie intermédiaire) ; à 178,33 kJ.mol⁻¹ pour la granulométrie la plus grande. L'influence de la quantité de magnésium présente ne semble pas avoir d'influence visible, dans le cas présent, sur la cinétique d'oxydation.

Il est en revanche impossible de conclure quant à l'influence des paramètres de formulation sur la cinétique de décomposition du peroxyde de strontium (pics 2 et 3). De plus, il a été noté pour ce composé qu'il présente une part non négligeable de carbonate de strontium, qui se décompose. Cela induit un certain « inertage » de la composition.

III.2.3.2.c. Conclusion sur les analyses DSC des compositions ternaires

Un plan d'analyses en DSC a été mis en place pour l'étude des compositions pyrotechniques ternaires. Le but est de pouvoir évaluer l'influence des différents paramètres retenus, sur la cinétique des compositions.

La présence de DNAN semble diminuer la température d'oxydation du magnésium. En effet, les températures d'oxydation du magnésium à l'air sont proche de son point de fusion, à savoir 650 °C. Les températures de pics mesurées dans les cas présents sont comprises entre 456,5 et 528,9 °C.

Aucune d'influence notable de la formulation sur la valeur de l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du DNAN n'a été observée.

En revanche, il a été noté, conformément à la littérature, que la diminution de la granulométrie du magnésium induit une diminution de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de celui-ci.

III.2.4. Conclusion sur les analyses thermiques

Les trois composés, dinitroanisole, magnésium et peroxyde de strontium, ont pu être analysés par DSC et ATG. Ces mesures ont permis l'extraction des énergies d'activation respectives, ainsi que des enthalpies de réaction de chacun des composés. L'énergie d'activation de la réaction de combustion du magnésium à l'air n'a pu être extraite qu'à l'aide des mesures ATG.

Des énergies d'activation semblables en ATG et en DSC sont obtenues pour le peroxyde de strontium. Mais les mesures en DSC semblent fournir des énergies d'activation sensiblement plus élevées qu'en ATG, de 25 kJ.mol⁻¹ environ.

Dans le cas du DNAN, les énergies d'activation pour la réaction de décomposition n'ont pu être extraites en raison de la mauvaise résolution des pics et d'une influence supposée de la pression.

Les mécanismes de décomposition, ainsi que les valeurs associées à celles-ci, pour le DNAN et le peroxyde de strontium, encore peu documentés, ont pu être mieux compris. Les mesures calorimétriques effectuées ont permis la validation d'un schéma réactionnel, ainsi que la mise en évidence des certaines réactions propres au milieu étudié.

Enfin, les mesures DSC sur les compositions ternaires donnent une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu. Ces mesures permettent la visualisation de principaux pics exothermiques attribués à certaines réactions, à l'aide des études préliminaires effectuées sur les composés seuls. Le calcul des énergies d'activation respectives de ces pics, ainsi que des enthalpies de réaction a été effectuée.

Le premier pic, attribué à la décomposition du DNAN semble stable avec une énergie d'activation d'environ 100 kJ.mol^{-1} , mais non-comparable avec les résultats issus des analyses préliminaires sur ce composé, car impossible à mesurer au vu des thermogrammes obtenus.

Les deuxième et troisième pics sont attribués à la décomposition du SrO_2 qui a lieu en deux étapes. L'exothermicité des pics (en opposition avec les pics endothermiques de la décomposition du peroxyde de strontium) est attribuée à une réaction instantanée de l'oxygène libéré avec les résidus de décomposition du DNAN. Les compositions étudiées donnent des énergies d'activation d'intensité croissante avec l'augmentation de la granulométrie du magnésium, indépendamment de la quantité de SrO_2 présente. La disparité des valeurs obtenues pour le pic 3 (deuxième dégazage d'oxygène du SrO_2) est en adéquation avec les résultats obtenus pour cette réaction lors des analyses préliminaires pour ce composé.

Dans le cas du quatrième pic, les valeurs de l'énergie d'activation pour les compositions B3 et C18 sont en accord avec celles obtenues par ATG pour ce composé seul, non tamisé. De plus, les compositions A8 et A18 fournissent bien des énergies d'activation plus faibles, avec la diminution du diamètre de particule.

Enfin, le DNAN semble avoir un rôle dans la diminution de la température apparente de réaction d'oxydation du magnésium au sein de la composition pyrotechnique par rapport à sa réaction à l'air libre.

**PARTIE IV :
VITESSE DE COMBUSTION EN
GOUTTIERE**

La partie précédente a décrit la caractérisation des différentes compositions d'études au travers d'analyses thermiques. Cette partie présentera les mesures de vitesses de combustion en gouttière de ces dernières. La valeur de la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques constituera la variable de sortie qui permettra de quantifier les influences des différents paramètres retenus. En fin de partie, les données acquises lors des mesures de vitesses de combustion seront employées à pour étudier la flamme macroscopique et estimer son épaisseur.

IV.1. Moyens et méthodes

IV.1.1. Dispositif expérimental et protocole opératoire

Le dispositif expérimental est constitué d'un barreau parallélépipédique en acier inoxydable de 500 mm de long et 20 mm de large. Au sein de celui-ci se trouve la gouttière de combustion en forme de « U » d'une largeur et d'une profondeur de 10 mm. Les dimensions sont issues de la norme NF T70-541 [78] relative à la mesure de la vitesse de combustion en gouttière des compositions pyrotechniques et présentées dans la Figure 83 et la Figure 84 suivantes.

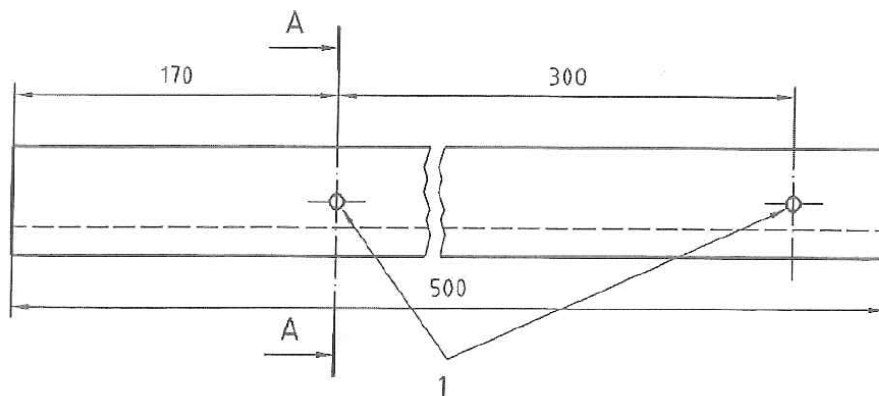


Figure 83 : Dimensions de la gouttière de combustion vue de côté.

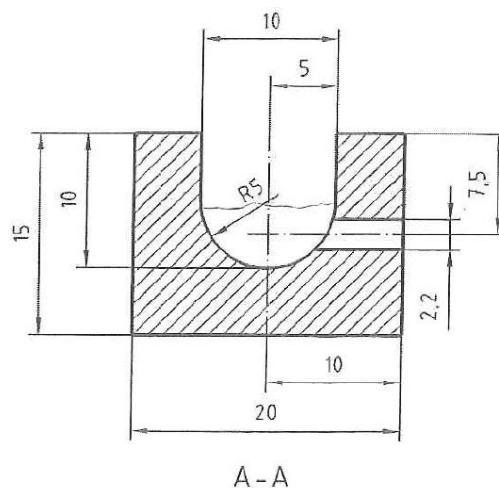


Figure 84 : Dimensions de la gouttière de combustion vue de face.

La norme NF T70-541 impose une mesure de la vitesse entre deux points distants de 300 mm, le premier étant distant de l'extrémité de la gouttière de 170 mm (Figure 83). Cependant, la norme suivie ne préconise pas de moyen de mesure spécifique. Ainsi, il a été déterminé d'opter pour une mesure du temps de passage de la flamme devant une fibre optique. La gouttière a donc été modifiée. En effet, aux deux points de mesure initialement présents, deux points supplémentaires ont été ajoutés. Il y a ainsi 4 points distants les uns des autres de 100 mm sur une distance de mesure de 300 mm, comme cela est indiqué dans le schéma de la Figure 85.

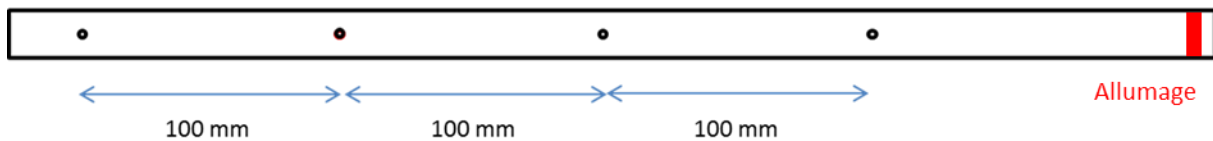


Figure 85 : Schéma de la gouttière utilisée, avec quatre points de mesure espacés de 100 mm chacun.

Les fibres optiques utilisées pour l'acquisition du signal lumineux sont des fibres plastiques standards de type OKE 1000B, composées d'un cœur en polymère de 1 mm gainé de polyéthylène noir pour un diamètre total de 2,2 mm. Le signal optique détecté doit pouvoir être acquis et enregistré. Pour ce faire, il est transmis à un convertisseur optronique fabriqué et utilisé en interne par Nexter dans les années 1980. Ses données techniques ne sont malheureusement pas accessibles. Ce convertisseur traduit le signal lumineux en signal analogique, transmis à son tour à un oscilloscope pour la visualisation et l'enregistrement.

L'oscilloscope utilisé est de marque YOKOGAWA modèle DLM 2054 échantillonnant à $2,5 \text{ GS.s}^{-1}$ (GigaSample par seconde) avec une bande passante de 500 MHz, pour l'affichage et l'enregistrement des données.

Les compositions sont placées « en vrac » dans la gouttière, puis, le niveau est égalisé à l'aide d'une règlette visible en Figure 86. Le surplus de composition est retiré, le volume est ainsi contrôlé mais pas modifiable.

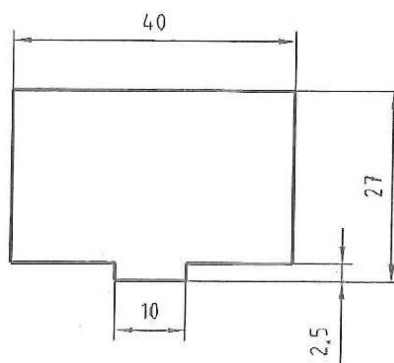


Figure 86 : Rèlette utilisée pour l'égalisation du niveau des compositions pyrotechniques dans la gouttière de combustion.

L'allumage des compositions est assuré par un fil en tungstène, chauffé par effet joule à l'aide d'un potentiomètre. La Figure 87 présente la gouttière de combustion ainsi que le système d'allumage. La Figure 88 présente le système d'acquisition du signal.

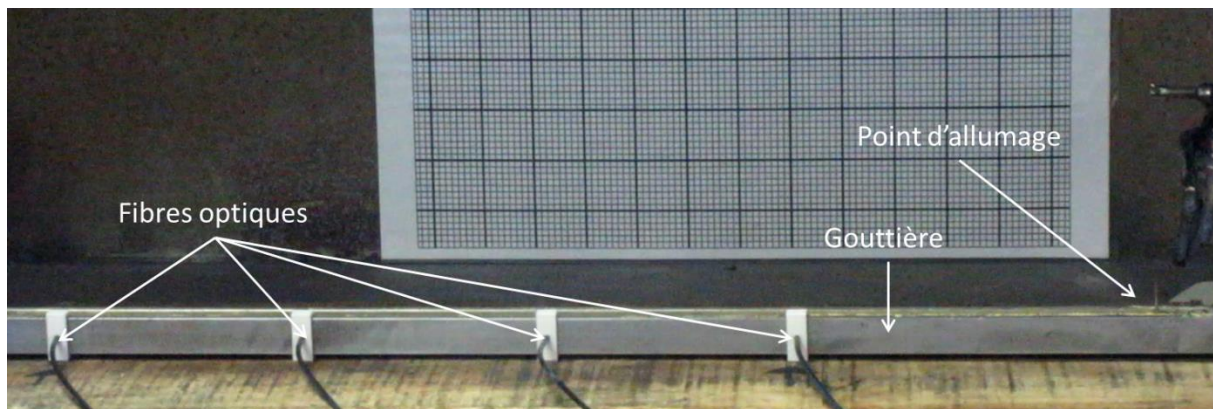


Figure 87 : Dispositif expérimental d'acquisition de la vitesse de combustion.

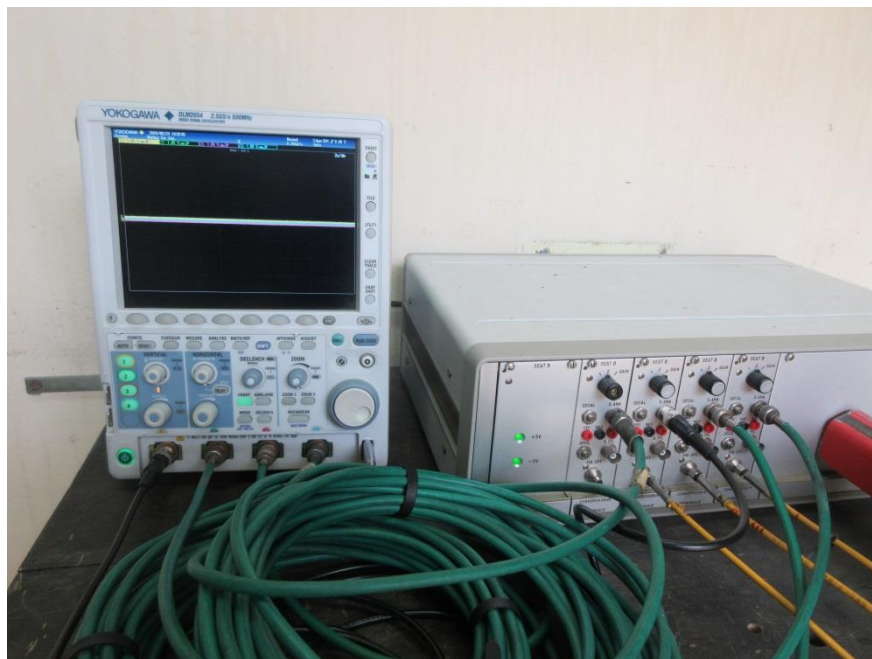


Figure 88 : Dispositif expérimental de conversion et d'enregistrement des signaux lumineux.

Les données brutes obtenues sont ensuite post-traitées pour filtrer la quantité de données (plus de 2 millions de points) tout en gardant une précision suffisante vis-à-vis du signal de départ. Ce post-traitement est effectué à l'aide d'un programme Scilab. La différence entre les signaux bruts (en couleur) et filtrés (en noir) est illustrée sur la Figure 89.

Cette mesure de vitesse de combustion par fibres optiques est complétée par l'utilisation d'un appareil photo numérique de la marque CANON pour filmer (30 fps) la combustion. Notons que des essais non-concluants (saturation) ont été effectués avec une caméra rapide, son

utilisation a été abandonnée après trois essais infructueux. Dans le cas des compositions binaires, les essais ont pu être doublés.

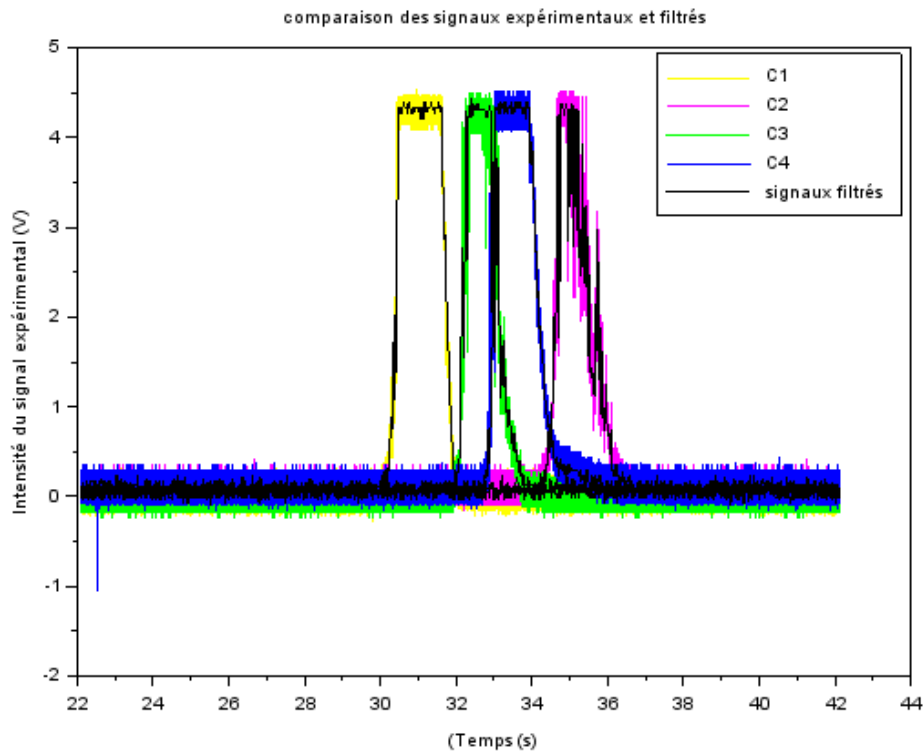


Figure 89 : Comparaison des signaux bruts (en couleurs) et des signaux filtrés (en noir).

IV.1.2. Traitement des données expérimentales

Le programme Scilab utilisé sert pour le filtrage des données brutes, le tracé des courbes correspondantes et la détermination par régression linéaire des vitesses de combustion en gouttière. Le détail du programme complet ne peut être présenté pour des raisons de propriété intellectuelle du savoir-faire de Nexter Munitions.

Pour cela, on extrait le temps auquel on atteint 50 % du maximum d'intensité lumineuse mesurée. Si la réaction de combustion produit suffisamment de lumière à l'arrivée de la flamme devant la fibre optique, le signal mesuré passe brusquement d'une valeur proche de 0 à la valeur d'intensité maximale en un laps de temps très court. Dans le cas où le front de montée est progressif au début, et non brusque comme escompté, cela permet de s'affranchir d'une erreur de mesure du temps de passage devant la fibre. En effet, dans les cas cités, les 50 % d'intensité maximum sont généralement atteints en un temps plus proche du maximum d'intensité que du temps correspondant au début de l'arrivée de la flamme devant la fibre.

Enfin, on trace la distance d en fonction du temps de passage t . d correspond à la position des fibres (0, 10, 20, 30), en centimètres, et t au temps de passage, exprimé en secondes, déterminé plus tôt. Une régression linéaire donne la valeur en $[cm. s^{-1}]$ de la vitesse de combustion.

Un fichier texte, regroupant les temps de passage et la vitesse calculée, est créé dans le répertoire où se trouvent les fichiers initiaux. On schématise le fonctionnement du programme en Figure 90.

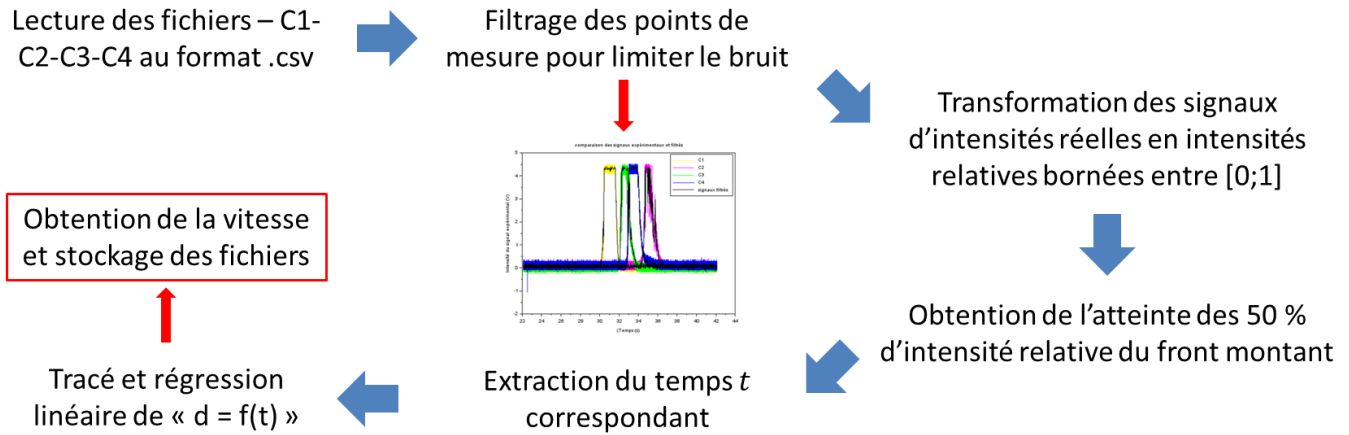


Figure 90 : Schéma de fonctionnement du programme d'extraction de la vitesse de combustion.

IV.2. Résultats des mesures de vitesse des compositions pyrotechniques

IV.2.1. Étude des compositions binaires

IV.2.1.1. Mesures et interprétations

Dans un premier temps, deux types de compositions binaires ont été analysées. Ces compositions SrO₂/DNAN et Mg/DNAN ont été décrites dans la section 5.1 de la Partie II.

Les valeurs obtenues pour deux essais successifs des compositions SrO₂/DNAN sont présentées dans le Tableau 49 et Figure 91 suivants.

Tableau 49 : Résultats des mesures de vitesses de combustion des compositions binaires SrO₂/DNAN.

Formulation	SrO ₂ [wt%]	DNAN [wt%]	Essai 1 [cm.s ⁻¹]	Essai 2 [cm.s ⁻¹]	Moyenne [cm.s ⁻¹]	Étendue [cm.s ⁻¹]
A	95	5	0,88	0,63	0,76	0,25
B	90	10	3,21	3,42	3,32	0,21
C	85	15	2,62	-	2,62	-
D	80	20	2,03	1,77	1,9	0,26
E	70	30	1,37	1,11	1,24	0,26
F	50	50	0,2	0,26	0,23	0,06
G	87,88	12,12	3,06	3,34	3,2	0,28

Les compositions à base de magnésium et de DNAN n'ont pas pu être allumées, et comme aucune réaction entre ces deux composés n'est obtenue, il n'y a pas de vitesse à analyser pour cette configuration.

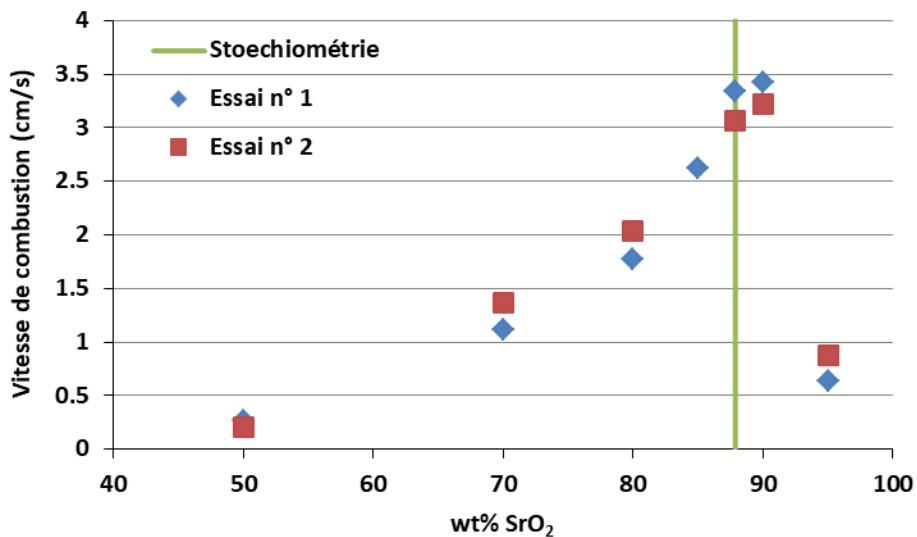


Figure 91 : Visualisation des mesures de vitesses de combustions des compositions binaires SrO₂/DNAN.

Les compositions binaires étudiées ont été fabriquées en plusieurs lots pour des raisons de sécurité. Les vitesses obtenues sont du même ordre indépendamment du lot, comme en témoignent les faibles étendues de valeurs obtenues en Tableau 49. La reproductibilité des résultats est donc acceptable. La composition C n'a fonctionné que pour le premier essai. Quatre causes potentielles ont été identifiées. La première cause serait d'ordre environnementale. La seconde cause serait un défaut d'allumage. La troisième possibilité est un défaut de fabrication. La dernière cause envisagée serait un défaut de mise en œuvre de l'expérience.

Les trois premières semblent pouvoir être écartées. Les compositions ont toutes été testées dans le même environnement, suivant la même méthodologie. La troisième hypothèse semble également peu plausible. Un défaut de fabrication aurait tout au plus modifié la valeur de la vitesse mesurée ; même très éloignées de la stœchiométrie, les compositions A et F ont produit une combustion entretenue à de très faibles vitesses, 0,76 et 0,23 cm.s⁻¹ en moyenne respectivement.

Enfin, un défaut de mise en œuvre de l'expérience semble l'hypothèse la plus plausible. On considère ici la porosité du mélange lorsque celui-ci est placé dans la gouttière. En effet, une porosité trop faible ne permet pas une initiation/transmission correcte de la combustion, du fait de la forte dépendance de l'énergie d'allumage à des variables telles que la conductivité thermique et la masse volumique apparente du matériau [79] [80]. Les gaz chauds créés ne pourraient pas diffuser efficacement dans le lit de poudre pour assurer la propagation.

La porosité ε , dont la formule est donnée ci-après, est calculée à partir de la masse volumique apparente. Celle-ci est déterminée connaissant le volume utilisé de la gouttière de combustion et de la masse de composition placée dans cette dernière.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{th}} \quad (IV-1)$$

Les mesures de porosité des différents lits de poudres sont présentées dans le Tableau 50 suivant.

Tableau 50 : Comparaison des porosités mesurées expérimentalement des compositions binaires SrO₂/DNAN.

	Essai 1		Essai 2		Écart de porosité (%)
	m exp (g)	porosité ε	m exp (g)	porosité ε	
A	31,71	0,7488	31,26	0,7524	0,4808
B	27,79	0,7575	26,99	0,7645	0,9241
C	25,85	0,7536	24,86	0,7631	1,2606
D	24,99	0,7417	23,60	0,7561	1,9415
E	22,83	0,7273	22,88	0,7267	0,0826
F	19,28	0,7075	19,07	0,7107	0,4523
G	27,93	0,7467	27,07	0,7545	1,0446

La Figure 92 suivante présente les vitesses de combustion des compositions binaires SrO₂/DNAN, toujours en fonction du taux d'oxydant présent, mais différenciées par la porosité des essais. Pour chaque mélange oxydant/réducteur, il existe une porosité supérieure à l'autre, notée en orange ; et en bleue celle inférieure.

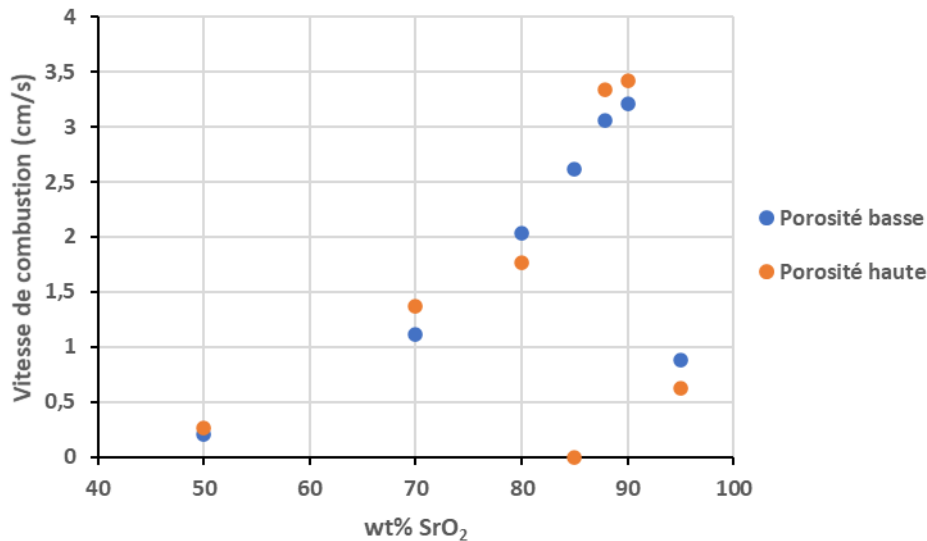


Figure 92 : Visualisation des mesures de vitesses de combustions des compositions binaires SrO₂/DNAN.

De manière générale, la vitesse de combustion augmente avec la quantité d'oxydant dans le mélange jusqu'à la stœchiométrie, puis diminution au-delà.

L'influence de la porosité est à prendre en compte pour une composition spécifique. On note que la porosité de la composition C passe de 0,7536 lors de l'essai 1 à 0,7631 lors de l'essai 2. Une certaine porosité est nécessaire à la transmission des gaz chauds par convection au sein du lit de poudre. Néanmoins, si celle-ci devient trop importante, la conduction de l'énergie par points de contacts des grains n'est plus suffisante pour initier la combustion. Dans le cas de l'essai à 85 % massiques de SrO₂, la porosité des compositions étant déjà très élevée, il est

possible que la chaleur de combustion produite n'ait pu être suffisamment transmise par conduction pour permettre une inflammation du matériau. Il en résulte donc une flamme locale, non transmise au reste du matériau. De plus, une augmentation de la porosité induit une diminution du taux volumique de réactifs. Il est possible que celui-ci n'ait pas été suffisant.

La dernière colonne du Tableau 50 présente le pourcentage d'écart entre les deux porosités obtenues entre les essais 1 et 2.

Dans le cas des essais des compositions *C*, bien que cet écart soit l'un des plus important, avec une valeur de 1,2 %, une diminution substantielle de la vitesse n'est pas observée dans le cas du maximum d'écart de porosité, pour les compositions *D* (1,9 %). La porosité seule ne semble pas permettre d'expliquer l'absence d'allumage. Ce paramètre restant prépondérant en combustion des compositions pyrotechniques, il s'agit probablement d'un couplage entre la porosité et la chimie à l'œuvre lors de l'allumage qui en est la cause. Il ne semble pas possible, au regard des valeurs obtenues, de déterminer de porosité seuil, au-delà de laquelle la transmission d'énergie n'est pas suffisante. Ce seuil est très certainement propre à chacun des mélanges testés.

IV.2.1.2. Conclusion sur les compositions binaires

L'étude des compositions binaires SrO₂/DNAN et Mg/DNAN ont montré l'absence de réaction entre le magnésium et le dinitroanisole, mais, qu'à l'inverse, qu'il existe bien une réaction de combustion entre le peroxyde de strontium et le dinitroanisole. Cette réaction de combustion se propage à des vitesses inférieures à 3,5 cm.s⁻¹, mais dont les variations sont suffisantes pour déceler l'influence de la présence du ratio oxydant/réducteur.

IV.2.2. Étude des compositions ternaires

Compte tenu des faibles disparités mesurées pour les vitesses de combustion des compositions binaires ainsi que grand nombre de compositions ternaires à tester, un seul essai de vitesse de combustion a été réalisé par formulation.

IV.2.2.1. Visualisation de l'influence du liant sur les compositions ternaires et précision du domaine d'étude

Les vitesses de combustion des compositions pyrotechniques ternaires présentées à la section 5.2 de la Partie II, ont été mesurées. Ces données permettront de déterminer un espace d'intérêt accru du plan de mélange, permettant de mesurer l'influence des paramètres étudiés ensemble. Les valeurs obtenues sont présentées en Tableau 51. Les valeurs de vitesses de combustion mesurées sont présentées en Figure 93 en fonction du taux massique de magnésium présent dans les mélanges.

Tableau 51 : Mesures des vitesses de combustion des compositions ternaires pour une précision du domaine d'étude.

n°	Mg Wt%	SrO ₂ Wt%	DNAN (Wt%)	Vitesse de combustion (cm.s ⁻¹)	Porosité ε
1	85,5	9,5	5	7,53	0,52
2	66,5	28,5	5	7,33	0,64
3	47,5	47,5	5	-	0,69
4	28,5	66,5	5	21,87	0,75
5	9,5	85,5	5	7,29	0,58
6	81	9	10	-	0,63
7	63	27	10	4,70	0,69
8	45	45	10	5,06	0,73
9	27	63	10	7,12	0,72
10	9	81	10	3,51	0,52
11	13,49	81,51	5	-	0,64
12	10,1	79,9	10	6,27	0,69

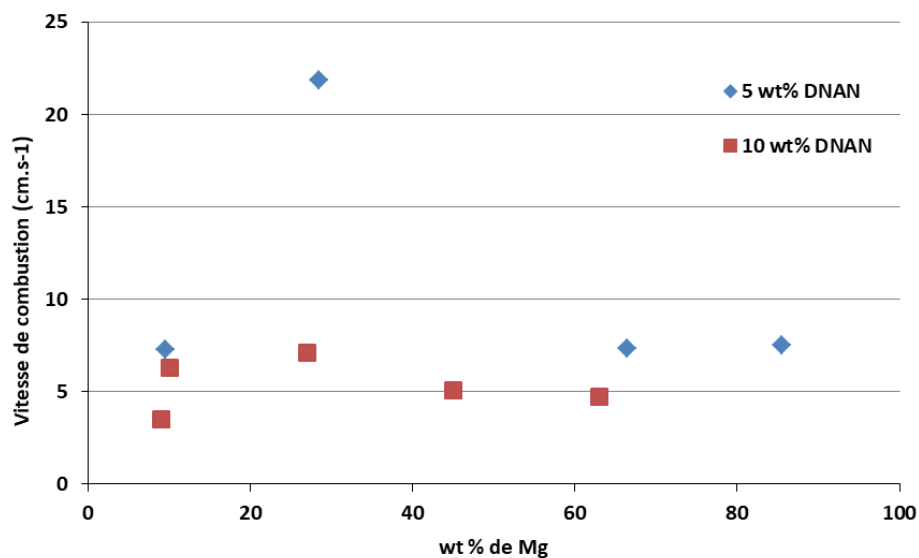


Figure 93 : Vitesses de combustion en fonction du pourcentage massique de magnésium.

Pour des raisons inconnues, les compositions, 3, 6 et 11, n'ont pu être initiées. De manière générale, les compositions à 5 wt% de DNAN produisent des vitesses plus élevées que les compositions à 10 wt% de DNAN. Dans le cas des compositions à 10 wt% de DNAN, le

maximum de vitesse est obtenu pour la composition n°9, à 27 wt% de Mg. Dans le cas des compositions à 5 wt% de DNAN, le maximum de vitesse est obtenu pour la composition n°4, à 28,7 wt% de Mg, soit la composition équivalente à la n°9. Il est donc possible que ce point corresponde effectivement au maximum, et non à un point aberrant comme pourraient le suggérer les autres mesures de vitesses obtenues pour les compositions à 5 wt%.

Ce premier plan d'expérience permet de mettre en évidence un domaine de recherche plus restreint autour de la stœchiométrie (compositions 11 et 12). L'influence négative qu'a l'augmentation de la proportion d'un liant, même énergétique, sur la vitesse de combustion est confirmée par les données en Figure 93.

IV.2.2.2. Influence conjointe des paramètres sur la vitesse de combustion

IV.2.2.2.1. Richesse et taux de DNAN à iso-granulométrie de magnésium

Cette partie de l'étude prend en compte les différentes classes granulométriques de magnésium (A, B, et C), définies à la section 3.2 de la Partie II, les deux taux de DNAN, et différents ratio Ox/Red autour de la stœchiométrie. Les détails de ces compositions ternaires pour l'étude multiparamétrique ont été donnés à la section 5.3 de la Partie II. Les vitesses obtenues sont données dans les tableaux 53 à 55, et figures associées, 92 à 94, ci-dessous, regroupées par classe granulométrique de magnésium. La Figure 94 suivante présente l'évolution de la combustion d'une composition pyrotechnique. La flamme observée est assez haute (hauteur supérieure à 10 cm), très lumineuse du fait de la combustion des particules de magnésium, et très étalée sur le lit de poudre.

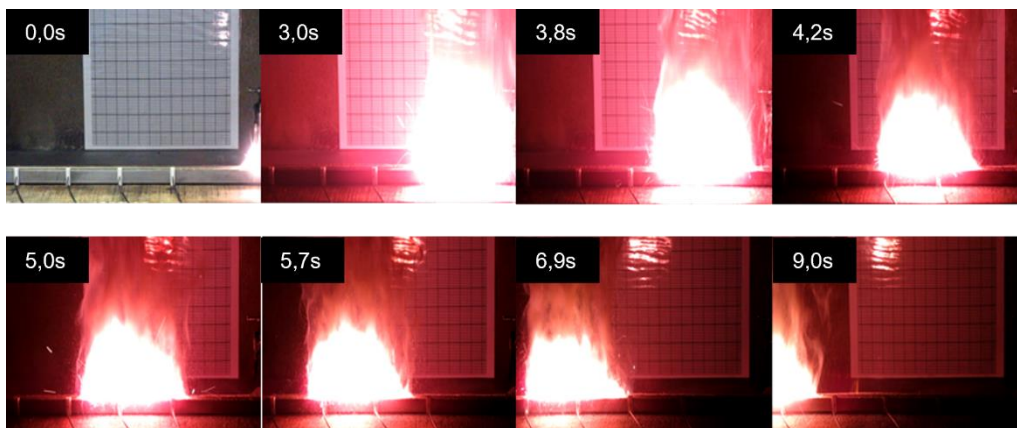


Figure 94 : Combustion de la composition A15.

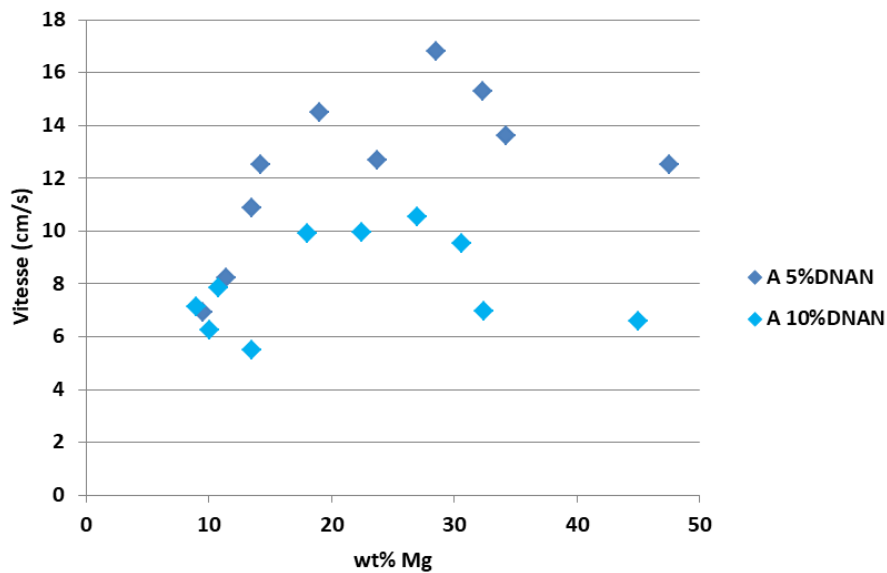


Figure 95 : Vitesses de combustion des compositions de classe granulométrique A.

Tableau 52 : Vitesses de combustion obtenues pour les compositions de classe granulométrique A.

Lot	Wt% Mg	Wt% SrO ₂	Wt% DNAN	V (cm.s ⁻¹)	Porosité ε
A1	47,5	47,5	5	12.5	0,59
A18	34,2	60,8	5	13.6	0,58
A17	32,3	62,7	5	15.29	0,64
A2	28,5	66,5	5	16.82	0,64
A3	23,75	71,25	5	12.69	0,64
A4	19	76	5	14.5	0,65
A5	14,25	80,75	5	12.54	0,68
A8	13,49	81,51	5	10.89	0,64
A6	11,4	83,6	5	8.25	0,67
A7	9,5	85,5	5	6.94	0,67
A9	45	45	10	6.59	0,57
A20	32,4	57,6	10	6.98	0,63
A19	30,6	59,4	10	9.55	0,64
A10	27	63	10	10.56	0,65
A11	22,5	67,5	10	9.97	0,64
A12	18	72	10	9.9	0,67
A13	13,5	76,5	10	5.51	0,66
A14	10,8	79,2	10	7.84	0,67
A16	10,1	79,9	10	6.27	0,66
A15	9	81	10	7.13	0,67

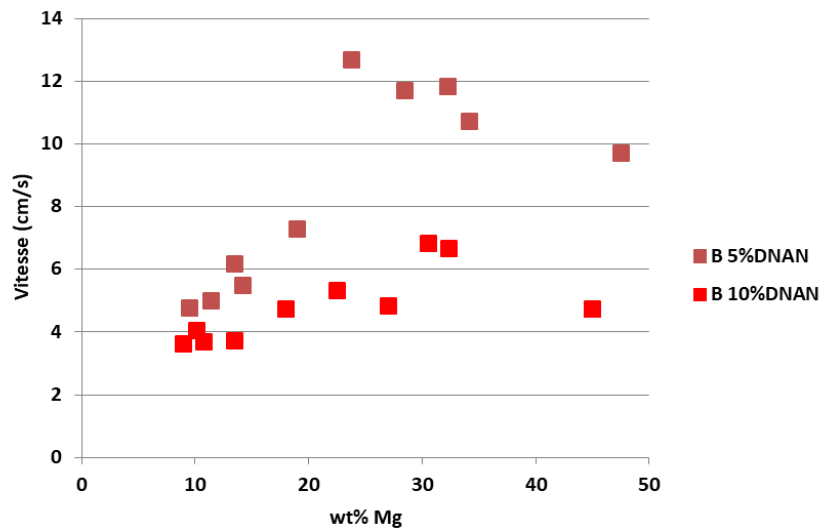


Figure 96 : Vitesses de combustion des compositions de classe granulométrique B.

Tableau 53 : Vitesses de combustion obtenues pour les compositions de classe granulométrique B.

Lot	Wt% Mg	Wt% SrO ₂	Wt% DNAN	V (cm.s ⁻¹)	Porosité ε
B1	47,5	47,5	5	9.69	0,58
B18	34,2	60,8	5	10.71	0,65
B17	32,3	62,7	5	11.84	0,63
B2	28,5	66,5	5	11.71	0,61
B3	23,75	71,25	5	12.67	0,66
B4	19	76	5	7.28	0,66
B5	14,25	80,75	5	5.49	0,68
B8	13,49	81,51	5	6.18	0,67
B6	11,4	83,6	5	4.99	0,71
B7	9,5	85,5	5	4.78	0,70
B9	45	45	10	4.73	0,58
B20	32,4	57,6	10	6.65	0,59
B19	30,6	59,4	10	6.83	0,62
B10	27	63	10	4.82	0,63
B11	22,5	67,5	10	5.33	0,64
B12	18	72	10	4.72	0,63
B13	13,5	76,5	10	3.73	0,65
B14	10,8	79,2	10	3.68	0,66
B16	10,1	79,9	10	4.04	0,66
B15	9	81	10	3.63	0,66

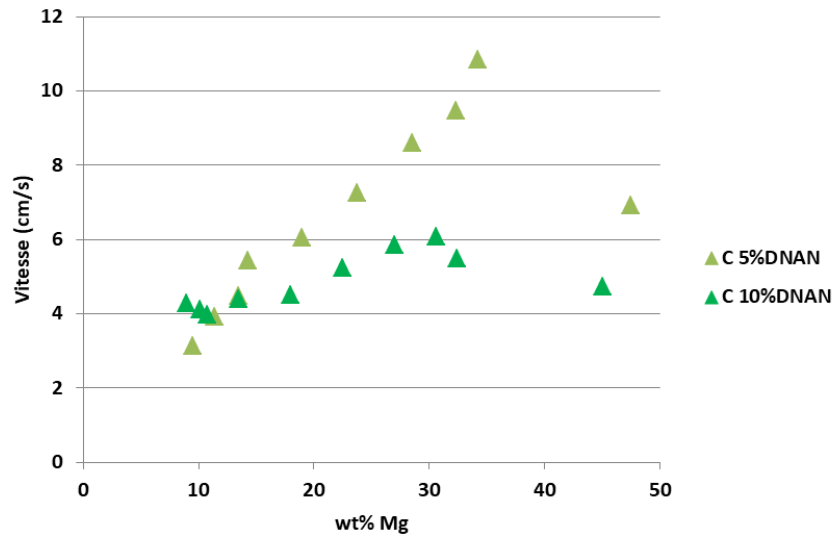


Figure 97 : Vitesses de combustion des compositions de classe granulométrique C.

Tableau 54 : Vitesses de combustion obtenues pour les compositions de classe granulométrique C.

Lot	Wt% Mg	Wt% SrO ₂	Wt% DNAN	V (cm.s ⁻¹)	Porosité ε
C1	47,5	47,5	5	6.93	0,58
C18	34,2	60,8	5	10.83	0,62
C17	32,3	62,7	5	9.47	0,65
C2	28,5	66,5	5	8.59	0,61
C3	23,75	71,25	5	7.25	0,63
C4	19	76	5	6.06	0,62
C5	14,25	80,75	5	5.42	0,66
C8	13,49	81,51	5	4.49	0,67
C6	11,4	83,6	5	3.92	0,64
C7	9,5	85,5	5	3.12	0,71
C9	45	45	10	4.74	0,57
C20	32,4	57,6	10	5.5	0,63
C19	30,6	59,4	10	6.07	0,63
C10	27	63	10	5.86	0,62
C11	22,5	67,5	10	5.24	0,63
C12	18	72	10	4.5	0,63
C13	13,5	76,5	10	4.39	0,65
C14	10,8	79,2	10	3.98	0,67
C16	10,1	79,9	10	4.11	0,67
C15	9	81	10	4.27	0,67

Les vitesses mesurées augmentent jusqu'à atteindre un maximum avant de diminuer.

L'évolution des vitesses de combustion visibles aux Figure 95, Figure 96 et Figure 97 confirment l'influence négative de l'augmentation de la proportion de DNAN sur la vitesse. Les compositions A et B à 5 pourcents massiques de DNAN sont celles dont la combustion est la plus rapide. La vitesse maximale est observée pour une teneur d'environ 20 wt% de

magnésium, soit une richesse Φ_{mix} de 1,47. Seules les compositions C à 5 wt% de magnésium ont un maximum de vitesse au-delà de 30 wt% Mg ($\Phi_{mix}=237\%$). Les compositions contenant 10 wt% de DNAN brûlent à une vitesse maximale lorsqu'elles renferment 30 wt% Mg soit une richesse Φ_{mix} de 2,65.

La Figure 98 ci-dessous présente les taux d'augmentation de la vitesse de combustion en passant de 10 wt% de DNAN à 5 wt%. L'influence de ce paramètre semble « linéaire » sur une grande partie du domaine d'étude et est représenté en Figure 98. La stœchiométrie est à 10,1 wt% Mg pour les compositions à 5wt% de DNAN et à 13,49 wt% Mg pour les compositions à 10 wt% de DNAN. Au-delà de cette richesse on remarque que la tendance est stable, la vitesse croît avec une pente d'augmentation de 2,19 pour les compositions C, 1,96 pour les compositions B et 1,51 pour les compositions A. Les écarts à cette tendance sont exclusivement liés aux aléas de mesure, la composition A13 ($V = 5,51 \text{ cm.s}^{-1}$; wt% Mg = 13,5) présente une vitesse bien plus faible que la tendance des compositions l'encadrant, par exemple. Cela est aussi le cas pour les compositions B3, B10 et C18. Les points des compositions A1 et B1 sont dans la continuité des tendances observables, mais l'écart du point C1 n'est pas explicable en l'état, dû au manque de points autour de celui-ci.

Les compositions C sont celles qui permettent le mieux d'observer l'évolution de la vitesse vis-à-vis de la quantité de DNAN présente. Les maxima de vitesse mesurés sont très décalés par rapport à la stœchiométrie. Il semble en revanche en Figure 98 que la stœchiométrie soit un point pivot dans l'évolution de la vitesse. La tendance semble linéaire avant (C14, C15 et C16) et au-delà de celle-ci, mais avec une pente plus faible.

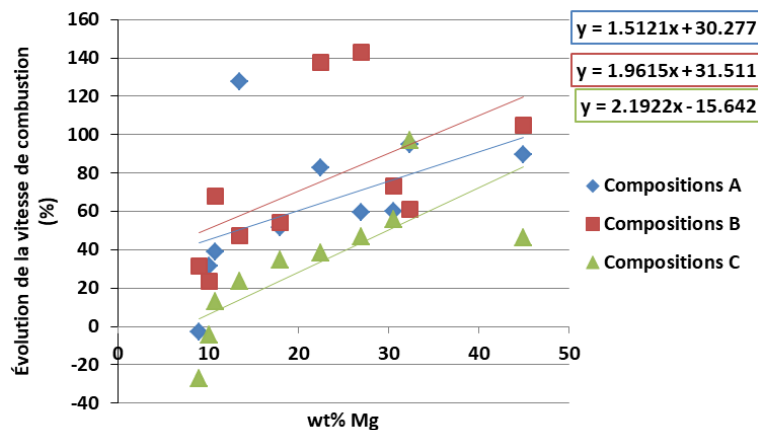


Figure 98 : Taux d'augmentation de la vitesse de combustion, rapport des vitesses de combustion des compositions en passant de 10 wt% à 5 wt% de DNAN.

IV.2.2.2.2. *Richesse et classe granulométrique à iso-taux de DNAN*

La Figure 99 et la Figure 100 suivantes comparent les vitesses de combustion pour chaque proportion de DNAN et classe granulométrique de magnésium.

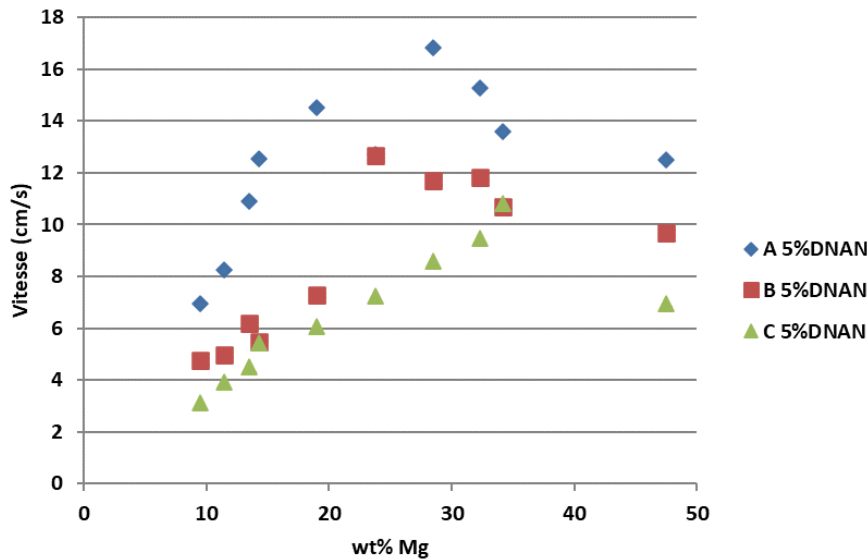


Figure 99 : Comparaison des vitesses de combustion pour différentes granulométries de Mg et à 5 wt% de DNAN.

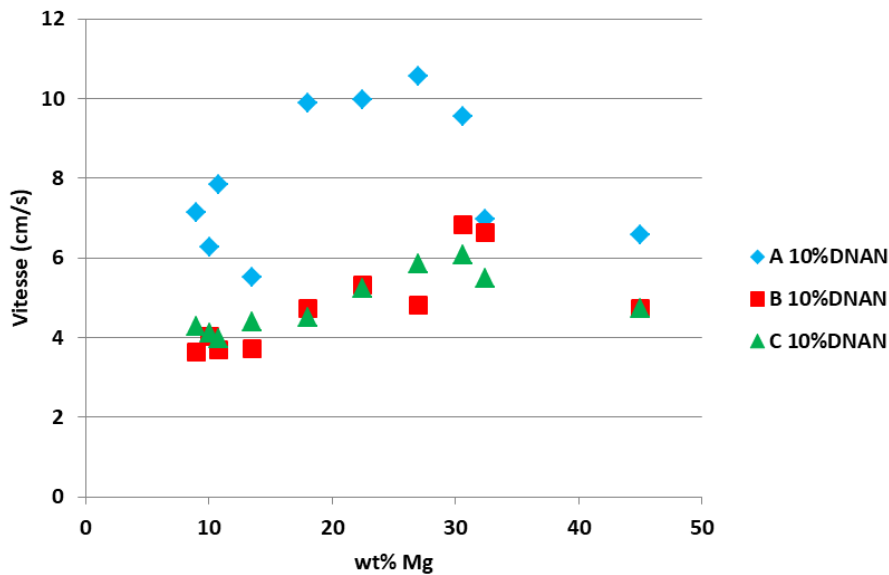


Figure 100 : Comparaison des vitesses de combustion pour différentes granulométries de Mg et à 10 wt% de DNAN.

Pour un taux massique de DNAN de 5 wt%, on voit en Figure 99 que la diminution du diamètre de particules de magnésium entraîne une augmentation de la vitesse de combustion. Les maximas mesurés passent de 10,83 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les compositions C, à 12,67 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les compositions B et enfin 16,82 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les compositions A. De plus, on remarque que ces maximas ne sont pas atteints pour une même teneur massique en magnésium, respectivement 34,2 wt% Mg pour les compositions C et 23,75 wt% Mg pour les compositions B et 28,5 wt% Mg pour les compositions A. Cette tendance se retrouve pour les compositions à 10 wt% de DNAN, avec des maximas de vitesses à 6,07 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 6,83 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et 10,56 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour

les compositions C, B et A respectivement aux teneurs massiques en magnésium 30,6 wt% Mg pour les compositions C et B, et 27 wt% Mg pour les compositions A. En effet, les maxima de vitesses observés pour les compositions à 5 wt% de DNAN sont obtenus pour un ratio SrO_2/Mg proche de celui de leurs compositions « miroir » à 10 wt% de DNAN.

Les analyses granulométriques des classes de magnésium à la section 3.2 de la Partie II ont montré que les D_{50} mesurés sont proches des limites basses des classes A, B et C, à savoir 140 μm , 200 μm et 250 μm respectivement. Le passage d'une classe à l'autre, C \rightarrow B ; C \rightarrow A et B \rightarrow A, se fait par une évolution du diamètre de la manière suivante :

C \rightarrow B : Diminution du diamètre de 20 %

C \rightarrow A : Diminution du diamètre de 44 %

B \rightarrow A : Diminution du diamètre de 30 %

Le taux d'évolution de la vitesse de combustion en passant d'une classe granulométrique à l'autre (C \rightarrow B ; C \rightarrow A et B \rightarrow A), pour les deux taux de DNAN utilisés est tracé en Figure 101 et Figure 102 suivantes.

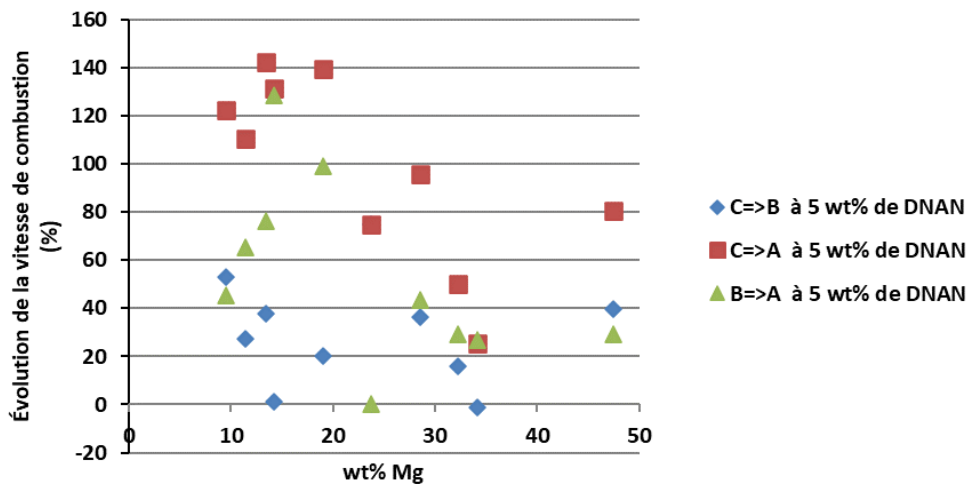


Figure 101 : Taux d'évolution de la vitesse de combustion d'une classe granulométrique à l'autre des compositions à 5 wt% de DNAN.

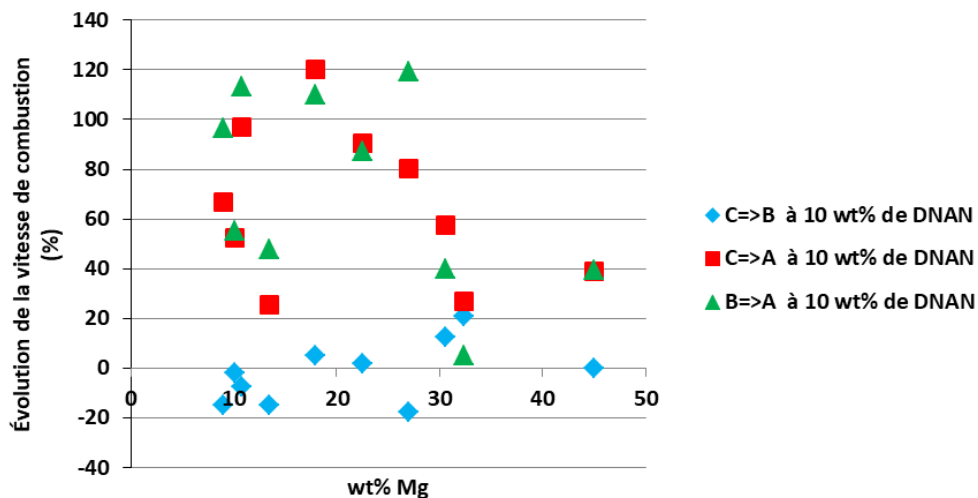


Figure 102 : Taux d'évolution de la vitesse de combustion d'une classe granulométrique à l'autre des compositions à 10 wt% de DNAN.

Les courbes pour les compositions à 5 et 10 wt% de DNAN ont été séparées en deux figures pour plus de lisibilité. Néanmoins, l'évolution des courbes est semblable pour les différents taux d'évolution.

Dans le cas du passage de la granulométrie C à B, quel que soit le taux de DNAN, la tendance de l'influence semble linéaire. Cette influence semble proche de zéro dans le cas des compositions à 10 wt% de DNAN. Elle est beaucoup plus dispersée pour les compositions à 5 wt% de DNAN, oscillant entre 0 et 80 %. Elle semble se situer aux alentours de 30 %.

Lorsque le passage se fait des granulométries C à A ou B à A, cette influence n'est plus monotone. Le taux d'augmentation de la vitesse de combustion atteint un maximum aux alentours de 20 wt%. En revanche, au-delà de 25 wt% de magnésium, l'influence semble devenir « décroissante ».

Au-delà d'une diminution du diamètre de particules de l'ordre de 20 %, l'influence sur la vitesse n'est plus linéaire.

IV.2.3. Conclusion sur les mesures de vitesses de combustion

Les vitesses de combustion ont pu être mesurées à l'aide du dispositif expérimental mis en place. Les premières analyses confirment l'influence négative du liant, même énergétique, sur la vitesse de combustion. Il est important de noter qu'une quantité telle que 10 % en masse de liant est très supérieure à ce qui est utilisé dans l'industrie. Une telle augmentation permet de mettre en lumière les effets sur la vitesse de combustion. Il aurait été intéressant, mais cela n'a pu être mené pendant la durée de cette thèse, de tester une composition Mg/SrO₂ sans DNAN.

Les influences conjointes ont pu être visualisées avec l'introduction du paramètre « granulométrique du magnésium ». Conformément à la littérature [15], une augmentation de la vitesse de combustion est bien observée avec une diminution de la granulométrie du réducteur. Cette influence semble linéaire pour une différence de diamètre de l'ordre de 20 %. Pour une différence plus importante, l'influence sur la vitesse n'est plus linéaire.

IV.3. Étude de l'épaisseur de flamme

IV.3.1. Calcul et mesure de l'épaisseur de flamme

L'épaisseur de flamme ef est une donnée importante en combustion. Elle est le lieu au sein duquel la réaction de combustion se produit et l'hypothèse qui est souvent faite est celle d'une flamme infiniment mince, en particulier pour les flammes homogènes gazeuses.

Il est donc proposé d'estimer cette épaisseur de flamme comme étant la distance correspondant au temps de passage de la flamme devant la fibre optique utilisée pour la mesure de la vitesse de combustion. En effet, les tracés obtenus par l'oscilloscope présentent un front montant, qui correspond à l'arrivée de la flamme, et un front descendant, c'est-à-dire la disparition de la flamme de l'espace visible par la fibre optique.

Comme cela a été explicité plus tôt, la mesure de vitesse se fait sur quatre points répartis de manière équivalente tous les 100 mm sur les 300 mm de mesure de la gouttière de combustion. Afin d'éviter tout effet de bord dû à la gouttière utilisée ainsi qu'une accélération de la flamme lors des premiers centimètres après l'allumage, le troisième point de mesure a été choisi pour estimer l'épaisseur de flamme. Comme pour la vitesse, les temps correspondant ont été extraits aux 50 % du maximum d'intensité mesurée, sur les fronts montants et descendants du tracé numérique de la lumière passant devant la fibre optique.

Le tableau suivant présente les épaisseurs de flammes calculées, correspondant à la distance parcourue par la flamme, visible à l'oscilloscope. Ces données sont comparées à une mesure de la flamme à l'aide des vidéos effectuées pendant les essais et confrontées aux exemples de flammes produites par les compositions A2 et A10 (Figure 103 et Figure 104).

Tableau 55 : Épaisseurs de flammes des compositions A mesurées à l'oscilloscope.

Composition	ef (cm)	Composition	ef (cm)
A1	47.99	A10	60
A2	74.83	A11	59.6
A3	70.31	A12	-
A4	64.39	A13	24.37
A5	73.99	A14	42.48
A6	49.69	A15	37.5
A7	35.69	A16	28.6
A8	32.22	A17	78.89
A9	-	A18	86.45

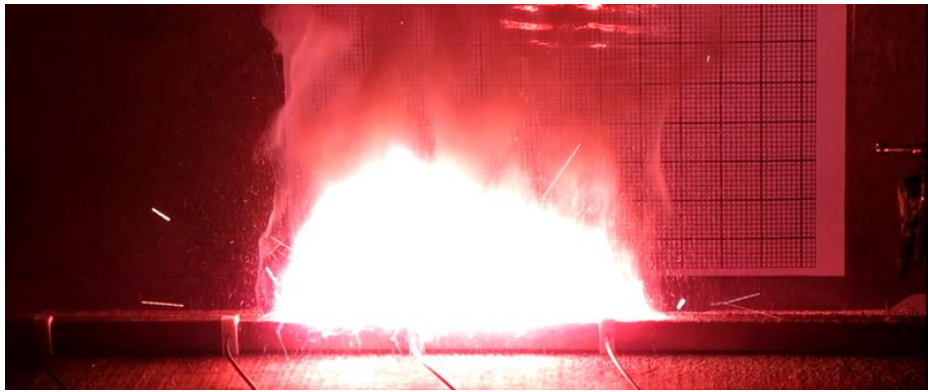


Figure 103 : Flamme produite par la composition A1.

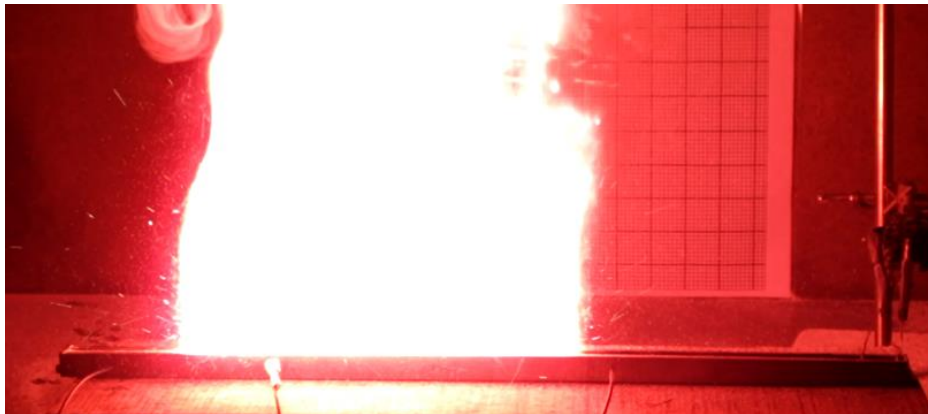


Figure 104 : Flamme produite par la composition A10.

Les épaisseurs de flamme ef mesurées dans le Tableau 55 ne semblent pas correspondre à la réalité. En effet, une fibre optique ne détecte pas que la lumière arrivant orthogonalement à sa surface, mais aussi de chaque côté selon un certain angle. Cet angle est défini par l'ouverture numérique de la fibre optique. Il correspond au demi-angle au-delà duquel la lumière n'est plus retransmise (détectable) dans la fibre optique. Le schéma en figure ci-dessous présente l'ouverture numérique d'une fibre optique.

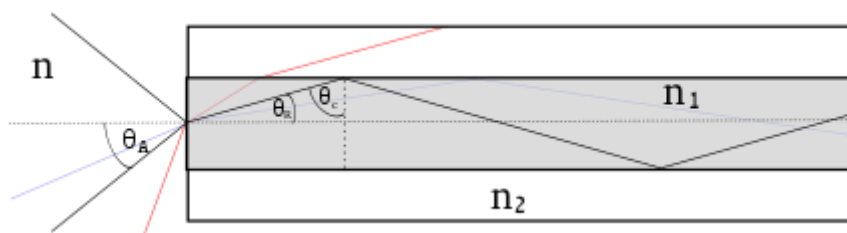


Figure 105. : Ouverture numérique d'une fibre optique

Avec n_1 et n_2 , les indices de réfraction du cœur de la fibre et de sa gaine respectivement.

Ainsi, dans le cas particulier de la fibre optique, l'ouverture numérique $O.N.$ est définie de la manière suivante, avec ici θ l'angle d'incidence :

$$O.N. = \sin(\theta) = \sqrt{(n_1^2 - n_2^2)}$$

Dans le cas présent, l'ouverture numérique est donnée par le fabricant comme étant égale à 0,47.

La figure suivante présente deux vues schématiques représentant l'ouverture optique d'une fibre optique placée dans la gouttière de combustion.

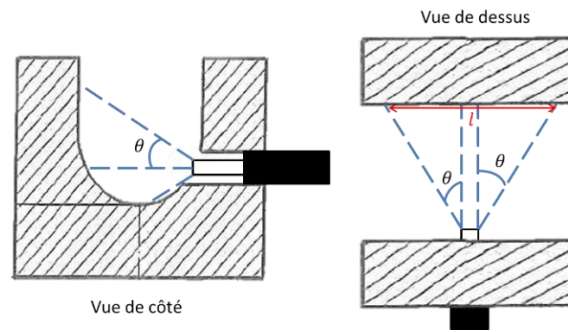


Figure 106 : Vue schématique de l'ouverture numérique d'une fibre optique dans une gouttière de combustion.

La correction de l'épaisseur de flamme ef par la soustraction du temps mis par la flamme pour parcourir la distance l correspond à :

$$l = 2 \tan(\theta) + e$$

Avec e l'épaisseur de la fibre, soit 1 mm.

Cette nouvelle épaisseur de flamme est comparée à la précédente ainsi qu'à une mesure macroscopique de la flamme sur les images prises pendant les essais, à l'aide d'un logiciel de traitement, Tracker, dans le tableau suivant. Tracker est un logiciel open source d'analyse de vidéos et de modélisation de trajectoires notamment [81].

Tableau 56 : Épaisseurs de flamme mesurées pour les compositions A.

Compositions A	ef_1 calculée (fibre) (cm)	ef_{1c} corrigée (fibre) (cm)	ef_2 mesurée (par images) (cm)
1	47.99	46.83	18.40
2	74.83	73.67	19.50
3	70.31	69.15	20.70
4	64.39	63.23	25.90
5	73.99	72.83	20.50
6	49.69	48.53	19.30
7	35.69	34.53	17.40
8	32.22	31.06	19.00
9	-	-	25.50
10	60	58.84	26.10
11	59.6	58.44	25.40
12	-	-	21.60
13	24.37	23.21	12.80
14	42.48	41.32	14.20
15	37.5	36.34	15.60
16	28.6	27.44	14.70
17	78.89	77.73	30.00
18	86.45	85.29	28.80
19	43.72	42.56	27.30
20	35.15	33.99	25.70

La prise en compte de l'ouverture numérique de la fibre optique permet bien de diminuer l'épaisseur de flamme calculée. En revanche, cela ne semble pas suffisant au vu de l'écart entre les valeurs numérique et les épaisseurs mesurées avec le logiciel Tracker. La différence semble provenir de la méthodologie employée pour l'extraction du temps de passage de la flamme devant la fibre.

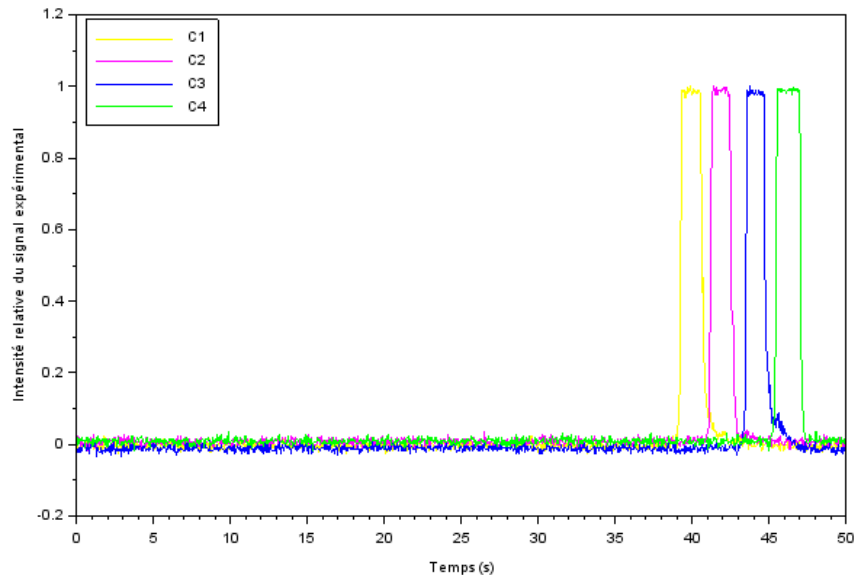


Figure 107 : Tracé des signaux expérimentaux d'intensité relative de la compositions B7.

En effet, comme il est possible de le voir dans la Figure 107 qui représente les signaux retransmis par les fibres optiques, les « créneaux » qui correspondent à la saturation de la fenêtre de mesure n'en sont pas, en réalité. Les fronts de montée des signaux sont très verticaux mais restent des rampes. Le maximum d'intensité mesuré n'est pas un maximum réel mais est dû à la saturation. Ainsi, le delta de temps entre l'atteinte des 50 % d'intensité du front montant et ceux du front descendant est lié à ce palier de maximum d'intensité mesurable, déterminé par la fixation de la fenêtre de l'oscilloscope. Ce Δt diminuerait avec l'augmentation du palier de saturation. C'est ce que schématise la Figure 108 suivante. Ainsi il semble pour le moment impossible de déterminer l'épaisseur de flamme à l'aide des signaux en provenance des fibres optiques.

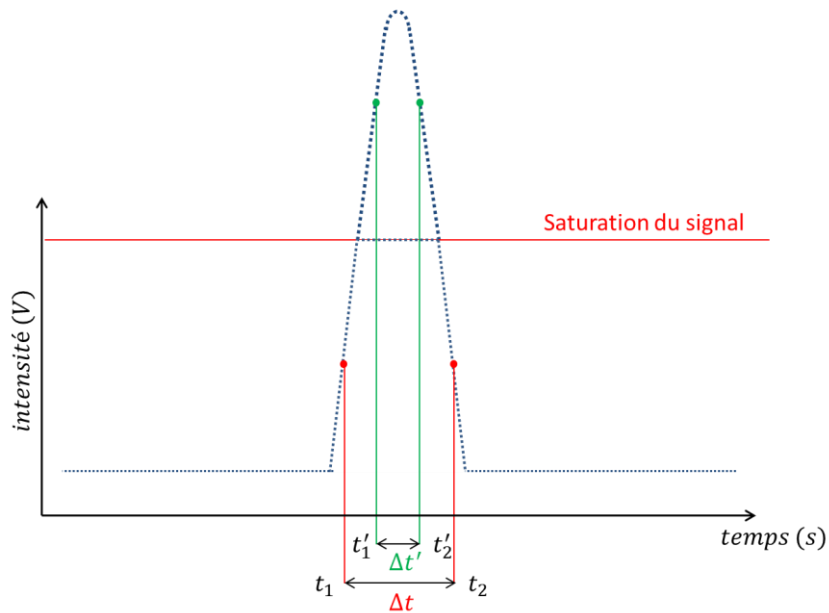


Figure 108 : Saturation du signal expérimental.

Dans la suite, les épaisseurs de flammes ef qui seront utilisées auront toutes été extraites des vidéos effectuées lors des essais de mesure de la vitesse de combustion en gouttière des compositions pyrotechniques, à l'aide du logiciel Tracker.

Les figures suivantes présentent l'évolution de l'épaisseur de flamme ef par rapport à la richesse de mélange Φ_{mix} . La richesse de mélange est définie comme :

$$\Phi_{mix} = \frac{\frac{m_{DNAN,i} + m_{Mg,i}}{m_{SrO_2,i}}}{\frac{m_{DNAN,stoe} + m_{Mg,stoe}}{m_{SrO_2,stoe}}} \quad (IV-2)$$

Avec les indices i et $stoe$ correspondant à la composition étudiée et à la composition stœchiométrique respectivement. La Figure 109 et la Figure 110 présentent l'évolution de l'épaisseur de flamme en fonction de la richesse du mélange ternaire.

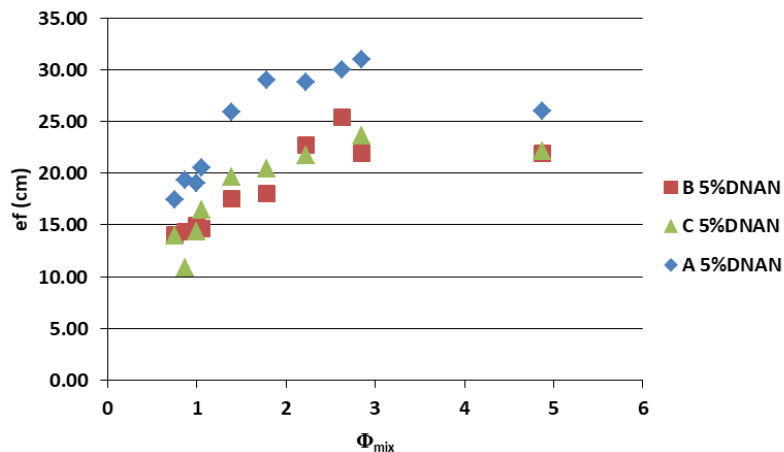


Figure 109 : Évolution de l'épaisseur de flamme ef en fonction de la richesse du mélange pour les compositions à 5 wt% de DNAN.

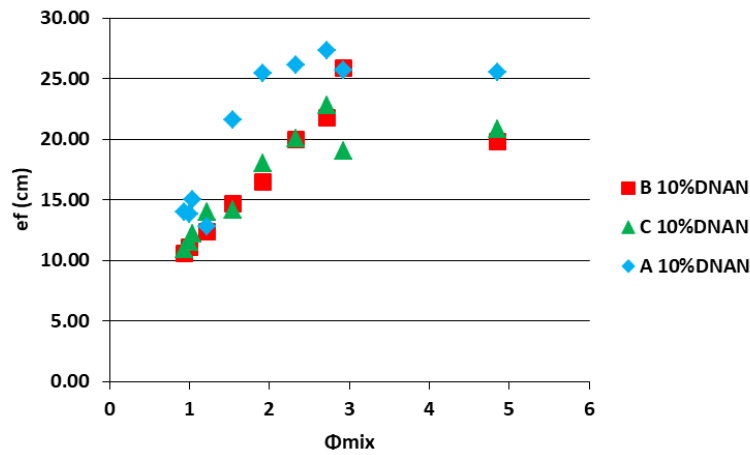


Figure 110 : Évolution de l'épaisseur de flamme ef en fonction de la richesse du mélange pour les compositions à 10 wt% de DNAN.

L'épaisseur de flamme semble suivre la même évolution que la vitesse de combustion. Elle augmente de manière linéaire jusqu'à une richesse de 3, puis diminue légèrement. Indépendamment de la quantité de DNAN présente dans la composition, l'épaisseur de flamme atteint des valeurs de 25 cm environ pour les compositions A et de 20 cm pour les compositions B et C, à une richesse de 5. Il y a un étalement de la flamme sur le lit de poudre avec l'augmentation de la vitesse de combustion. La transmission de la combustion de proche en proche est donc plus rapide que la combustion du lit en profondeur. Le front de combustion n'est donc très certainement pas vertical mais de biais.

L'épaisseur de flamme augmente lorsque la taille des particules de magnésium diminue. Les compositions A, contenant la granulométrie de magnésium la plus fine produisent des épaisseurs de flammes toujours supérieures aux compositions B et C qui semblent, elles, non corrélées à la granulométrie du magnésium. Comme cela a été relevé précédemment pour la vitesse de combustion, une différence de plus de 20 % dans la taille des particules de réducteur semble nécessaire pour observer une influence de celle-ci sur l'épaisseur de flamme.

Les figures 108 et 109 suivantes illustrent bien la corrélation qui existe entre l'épaisseur de flamme et la vitesse de combustion.

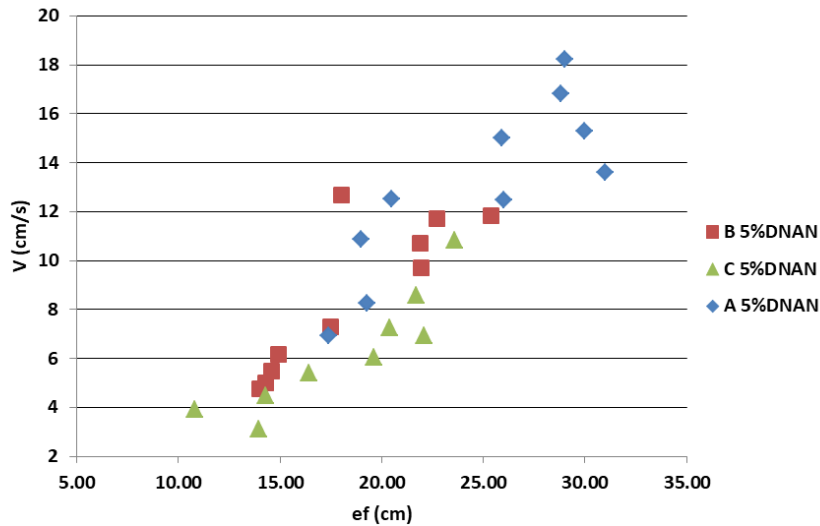


Figure 111 : Influence de l'épaisseur de flamme sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques contenant 5 wt% de DNAN.

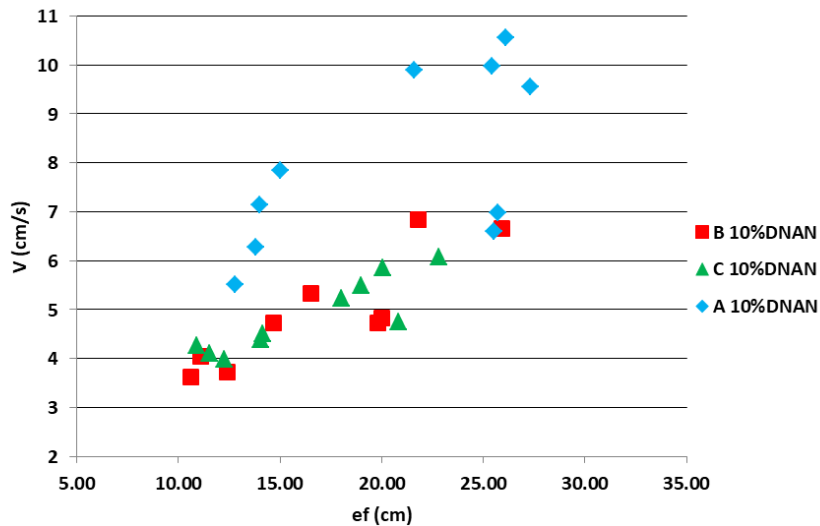


Figure 112 : Influence de l'épaisseur de flamme sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques contenant 10 wt% de DNAN.

L'épaisseur de flamme a une influence constante sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques à 5 wt% de DNAN, quelle que soit la granulométrie du magnésium. En revanche, cette influence linéaire semble présenter une pente différente pour les compositions A contenant 10 wt% de DNAN, vis-à-vis des compositions B et C en Figure 112.

IV.3.2. Conclusion sur l'étude de l'épaisseur de flamme

L'influence du DNAN sur la vitesse de combustion a été démontrée précédemment, et il apparaît que l'épaisseur de flamme est liée à la vitesse de combustion. Ainsi, un taux modéré de DNAN dans la composition pyrotechnique induit un élargissement de la flamme, qui entraîne une augmentation de la vitesse de combustion. La flamme se propage plus vite au-dessus du lit de poudre lors de la mise à feu qu'à l'intérieur, bien que l'avancée de la flamme dans le lit de poudre après allumage soit constante ; cela induit un front de combustion non vertical.

Une différence de plus de 20 % entre deux granulométries est nécessaire pour permettre la mesure de l'influence de ce paramètre sur l'épaisseur de flamme. Les compositions contenant les particules de taille la plus fine produisent des épaisseurs de flamme plus grandes, avec des flammes plus étalées.

La vitesse de combustion semble liée plus ou moins linéairement à l'épaisseur de flamme, indépendamment de la granulométrie des particules de magnésium. Cette conclusion s'applique à toutes les compositions étudiées, à l'exception des compositions A contenant 10 % de DNAN pour lesquelles une pente plus élevée est obtenue.

IV.4. Conclusion sur l'analyse de la vitesse de combustion

Il a été possible de quantifier l'influence d'un liant énergétique sur la vitesse de combustion. Son influence pour les taux les plus élevés sur la vitesse induit une modification de l'épaisseur macroscopique de la flamme, la vitesse étant diminuée la flamme s'étale moins sur le lit. Lors de l'allumage, la combustion est transmise rapidement en aval du lit de poudre du fait d'une inflammabilité facilitée ou non par la formulation de la composition. Il apparaît donc un front de combustion non vertical se forme; il avance à une vitesse constante, dont l'augmentation entre deux compositions est influencée positivement par la diminution de la taille des particules de réducteur. Il a été montré que cette augmentation, due à la granulométrie, est linéaire dans le cas d'une différence inférieure à 20 % entre les tailles de particules de magnésium des deux compositions (passage de la classe C à la classe B). Au-delà d'une différence de 20 % entre les deux classes de magnésium utilisées (Passage de C à A ou de B à A) l'influence n'est plus linéaire et semble présenter un maximum autour de 20 wt% de magnésium.

Il en est de même pour l'influence de l'épaisseur de flamme sur la vitesse de combustion. Une influence notable de ce paramètre n'est visible que pour une différence de plus de 20 % entre deux classes granulométriques de magnésium différentes. Ce paramètre présente aussi une influence constante sur la vitesse de combustion.

Il n'a pas été possible, dans le temps imparti, de faire varier la porosité du lit indépendamment des autres paramètres. Or, ce dernier doit agir de façon notable sur le processus de combustion. Ce paramètre pourrait notamment être étudié en changeant la méthodologie de mesure de la vitesse de combustion en plaçant les compositions dans tubes transparents. Une telle méthode permet de s'affranchir de l'influence de l'atmosphère environnante tout en permettant de visualiser la flamme dans le tube d'une part, et la maîtrise de la porosité en comprimant plus ou moins le mélange d'autre part [82], [83], [84], [85], [86].

Le chapitre suivant verra la mise en évidence de l'influence de la porosité et des autres paramètres retenus, à travers des analyses dimensionnelles et des régressions multi-variables. Un des paramètres fondamentaux qui gouverne la vitesse de combustion identifié dans la littérature est la conductivité thermique. Or, celle-ci dépend beaucoup de la porosité. Il sera donc nécessaire d'évaluer l'influence de cette dernière sur la conductivité thermique du lit de poudre ainsi que son influence sur la vitesse de combustion et l'épaisseur de la flamme.

PARTIE V :
ÉTUDE ADIMENSIONNELLE DE
LA VITESSE DE COMBUSTION

Cette partie traite de la quantification plus spécifique de l'influence conjointe des différents paramètres étudiés expérimentalement dans les parties précédentes. Dans un premier temps, il est nécessaire d'estimer et d'étudier l'influence de la conductivité thermique des matériaux, cette donnée n'ayant pas pu être mesurée expérimentalement pour les compositions étudiées. Ensuite, la méthodologie utilisée pour déterminer l'influence conjointe des paramètres d'étude sur la vitesse de combustion sera abordée. Enfin, l'influence de ces paramètres sera traitée par une étude adimensionnelle du problème. Celle-ci consistera dans un premier temps, en une analyse dimensionnelle des paramètres étudiés pour mettre en place des nombres sans dimensions représentatifs du problème considéré. L'étude adimensionnelle sera réalisée à l'aide de ces derniers.

V.1. Estimation de la conductivité thermique

La conductivité thermique λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] est la capacité d'un matériau à transmettre la chaleur par conduction. Si le matériau est homogène, la conductivité thermique ne dépend que de la température T [K], selon la relation suivante :

$$\vec{\varphi} = -\lambda \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(T) \quad (\text{V-1})$$

Avec φ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$], le flux thermique.

La connaissance de la conductivité thermique d'un milieu est critique pour permettre la modélisation des flux de chaleur au sein des matériaux. Diverses méthodes ont été développées pour permettre la mesure de la conductivité thermique des matériaux énergétiques [47], [87]. Une méthode classiquement utilisée est le HOTDISK. Malheureusement, pour des raisons de temps et de moyens, dans le cadre de cette étude, la conductivité thermique n'a pas pu être mesurée. De plus, les compositions pyrotechniques, à l'inverse des propergols, sont des solides granulaires et ne possèdent donc pas de matrice continue facilitant ce type de mesures. Celles-ci sont donc toujours dépendantes de l'arrangement de l'empilement des grains, pour la poudre en vrac, ou du taux de compression pour un comprimé. Cette inhomogénéité des compositions pyrotechniques exige d'utiliser de lois de mélanges complexes pour être en mesure d'estimer correctement la conductivité thermique.

V.1.1. Modèles d'estimation de la conductivité thermique

V.1.1.1. Premiers modèles développés

Bien que non applicables au présent cas, il semble important de rappeler les modèles en série (V-2) et en parallèle (V-3), qui sont à la base de l'étude de la conductivité thermique [47], respectivement :

$$\frac{1}{\lambda_{eq}} = \sum_{i=1}^n \frac{f_i}{\lambda_i} \quad (V-2)$$

$$\lambda_{eq} = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot f_i \quad (V-3)$$

Avec :

λ_{eq} : La conductivité équivalente du milieu

λ_i : La conductivité thermique de l'espèce i

f_i : La fraction volumique de l'espèce i

Dans le cas des matériaux composites, c'est-à-dire composés d'une matrice au sein de laquelle se trouvent des inclusions ou charges, des lois de mélanges ont été mises en place. Ce chapitre en détaille quelques-unes qui semblent les plus adaptés à l'estimation de la conductivité thermique des compositions pyrotechniques. Deux types de modèles ont été utilisés pour les calculs : ceux issus d'une méthode variationnelle, qui résout un problème par un changement d'espace ; ceux issus d'une méthode par homogénéisation, qui résout le problème en s'intéressant aux taux de présence des composés uniquement.

V.1.1.2. Modèle de Hashin & Shtrikman

Initialement développé pour estimer la conductivité électrique, le modèle de Hashin et Shtrikman [88] est une méthode variationnelle résolvant un problème d'inclusions sphériques dans une matrice. La configuration, visible en Figure 113 ci-après, est donc celle d'un renfort particulaire constitué de sphères de rayon a , entourées d'une coquille de rayon extérieur b telle que la fraction volumique de renfort, soit égale à $\left(\frac{a}{b}\right)^3$. Cette méthode permet de déterminer deux bornes λ_{eq}^+ et λ_{eq}^- qui encadrent une conductivité moyenne λ_{eq} , telles que :

$$\lambda_{eq}^- = \lambda_2 + \frac{f_1}{\frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} + \frac{f_2}{3\lambda_2}} \quad (V-4)$$

$$\lambda_{eq}^+ = \lambda_1 + \frac{f_2}{\frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{f_1}{3\lambda_1}} \quad (V-5)$$

Avec :

1 et 2 : Les inclusions et la matrice respectivement

f_1 : La fraction volumique des inclusions

f_2 : La fraction volumique de la coquille (matrice)

Et la fraction volumique de la coquille est définie telle que :

$$f_2 = \left(\frac{a}{b}\right)^3 \quad (\text{V-6})$$

Avec a le rayon du noyau et b le rayon extérieur de la coquille enrobant la particule.

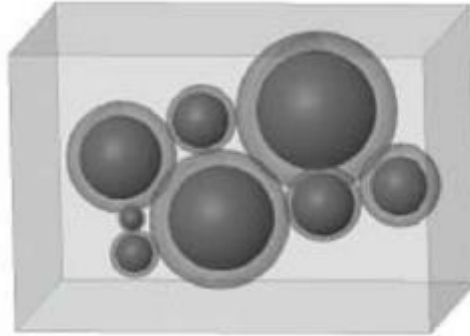


Figure 113 : Visualisation de la méthode variationnelle d'Hashin et Shtrikman.

V.1.1.3. Modèle de Maxwell-Eucken

Un modèle emblématique des méthodes d'homogénéisation est celui de Maxwell-Eucken [89], [90], développé en 1932. Le schéma visible en Figure 114 décrit un modèle qui suppose des particules conductrices dispersées au sein d'une matrice isolante. La conductivité thermique équivalente λ_{eq} se calcule comme suit :

$$\lambda_{eq} = \frac{\lambda_1 f_1 + \lambda_2 f_2 \cdot \frac{3\lambda_1}{2\lambda_1 + \lambda_2}}{f_1 + f_2 \cdot \frac{3\lambda_1}{2\lambda_1 + \lambda_2}} \quad (\text{V-7})$$

Avec 1 et 2, la matrice et les inclusions, respectivement.

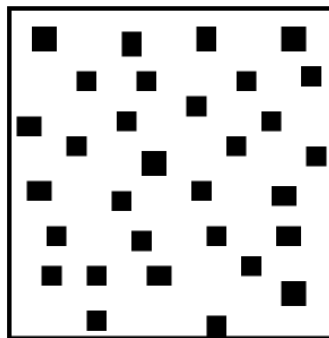


Figure 114 : Schématisation du modèle Maxwell-Eucken, avec en blanc la matrice, en noir les inclusions.

V.1.1.4. Modèle de la Théorie de la Percolation en Milieu Effectif

Issu de la théorie de la percolation, le modèle EMPT (Effective Medium Percolation Theory), ou de Landauer [91], [92] correspond à une approche plus phénoménologique permettant de rendre compte des contacts susceptibles de s'établir entre les particules au sein de la matrice, ou éventuellement d'une interconnexion des pores. C'est le cas du système fer/soufre, dans lequel se forme un réseau de fer à partir d'un certain de taux de compression [55]. Il est donc possible de travailler avec de fortes concentrations volumiques en particules (charges). La conductivité équivalente se détermine de la manière suivante :

$$\lambda_{eq} = \lambda_1(3f_1 - 1) + \lambda_2(3f_2 - 1) + \sqrt{[\lambda_1(3f_1 - 1) + \lambda_2(3f_2 - 1)]^2 + 8\lambda_1\lambda_2} \quad (V-8)$$

Les indices 1 et 2 font respectivement référence à la matrice et aux inclusions. Le modèle étant symétrique, il n'est nullement nécessaire d'attribuer un indice précis à la matrice ou aux inclusions.

V.1.2. Estimation numérique de la conductivité thermique

V.1.2.1. Méthodologie

Aucun des modèles cités ne permet de prendre en compte plus de deux composants dans un même matériau. Or les compositions ternaires étudiées en comptent quatre : le DNAN, le SrO₂, le Mg, et l'air contenu dans les porosités. Il est donc nécessaire d'effectuer l'estimation de la conductivité thermique λ en plusieurs étapes, à plusieurs échelles.

Pour cela, il est important de rappeler la structure des grains de composition. Ceux-ci sont théoriquement formés d'un cœur composé d'une ou plusieurs particules de magnésium (dont la forme ellipsoïdale ou lenticulaire est assez éloignée de la sphère), enrobé par une couche de DNAN au sein de laquelle se trouvent des particules micrométriques de peroxyde de strontium. C'est l'ensemble de ces grains qui forme le lit de poudre. On schématise les différentes échelles de ce système dans la Figure 115 ci-dessous. La couche enrobante à gauche, le grain au milieu, et enfin le lit de poudre à droite.

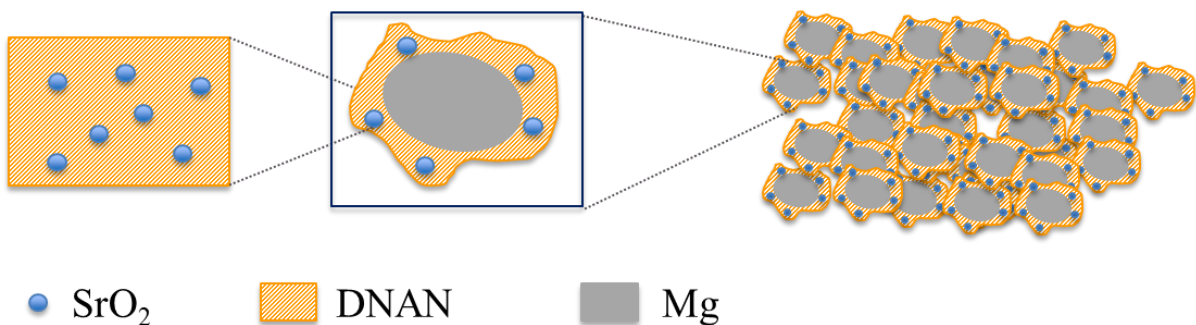


Figure 115 : Visualisation multi-échelle de la structure des grains des compositions ternaires SrO₂/Mg/DNAN.

Il y a donc trois λ à déterminer : de gauche à droite sur la Figure 115, λ_c pour la couche enrobant les particules de magnésium, λ_{gr} pour le grain de composition, et enfin un λ_{lit} pour le lit de poudre.

En ce qui concerne le lit de poudre, il est important de rappeler qu'il s'agit d'un empilement de grains aléatoirement répartis dans un volume donné. Ce volume est alors composé d'une part solide et d'une part de gaz (d'air). Ces deux fractions volumiques sont représentées par le taux de densification $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$, le rapport entre la densité apparente et théorique, et la porosité ε , qui sont liés par la relation :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{th}} \quad (V-9)$$

Il n'existe que peu de sources bibliographiques rapportant les conductivités thermiques du DNAN et du peroxyde de strontium : une source pour le DNAN, Wang [93], pour qui λ_{DNAN} vaut $0,25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; et une source pour le peroxyde de strontium, Drennan [94], pour qui λ_{SrO_2} vaut $0,31 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La conductivité thermique du magnésium est, quant à elle, donnée dans les Handbook [57] comme étant égale à $156 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Enfin celle de l'air est prise comme étant égale à $0,0234 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ces conductivités sont toutes données à température ambiante.

La matrice enrobant les particules de magnésium est composée de DNAN solide au sein duquel se trouvent des grains de peroxyde de strontium, la couche DNAN/SrO₂. Il s'agit là du premier élément représenté à gauche en Figure 115. Ce type de structure correspond exactement à celle pour laquelle le modèle Maxwell-Eucken, décrit en Figure 114, a été développé. Il est donc possible d'utiliser ce modèle pour estimer la conductivité thermique de cette échelle $\lambda_{C,ME}$. Il en est de même pour le modèle EMPT, pour lequel la conductivité est nommée $\lambda_{C,EMPT}$, ainsi que pour le modèle de Hashin et Shtrikmann (HS), $\lambda_{C,HS-}$, et $\lambda_{C,HS+}$ pour les bornes supérieure et inférieure respectivement.

La conductivité thermique de la seconde échelle λ_{gr} , au centre de la Figure 115, c'est-à-dire de la (ou les) particule de magnésium enrobée par la couche de DNAN+SrO₂, peut être estimée selon les trois mêmes modèles.

Enfin, la conductivité du lit de poudre λ_{lit} peut être estimée en utilisant les modèles cités pour l'étape précédente.

Néanmoins, au vu des porosités des lits de poudre mesurées à la Partie IV, il est possible de poser la question de la nature de la matrice. En effet, les porosités sont toutes supérieures à 50 % (comprises entre 57 % et 71 %). Deux cas seront donc étudiés :

- Le premier est celui où la matrice peut être considérée comme de l'air, et dont les charges seraient les grains de composition, les λ sont accompagnés de l'indice *mat. air*. Cette option est envisagée au vu de la forte porosité ($\varepsilon > 50 \%$) des lits de poudre.

- Le second est celui où la matrice serait constituée d'un matériau homogène dont la conductivité thermique serait celle qui aura été estimée à l'étape précédente, λ_{gr} , des modèles considérés, et les charges sont représentées par la porosité ε . Cela représenterait un matériau constitué d'une matrice (les grains) et de porosités fermées (c'est-à-dire non-ouvertes sur l'extérieur), les λ sont accompagnés de l'indice $mat. gr.$.

On résume les conductivités thermiques intermédiaires estimées par les modèles utilisés aux différentes échelles, dans la Figure 116 ci-dessous. Le modèle EMPT étant symétrique aucune distinction n'est faite.

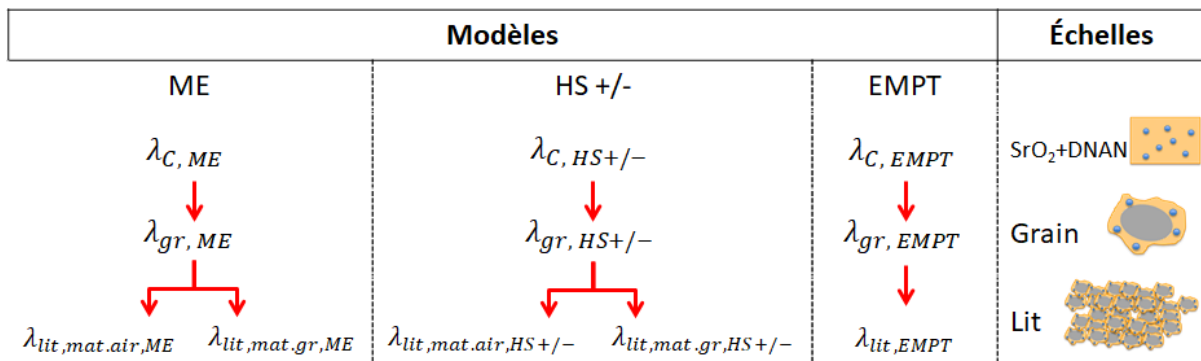


Figure 116 : Détermination des conductivités intermédiaires.

L'arborescence du modèle HS est plus détaillée dans la section qui lui est consacrée.

V.1.2.2. Résultats

V.1.2.2.1. Modèle Maxwell-Eucken

La Figure 117 ci-dessous présente l'évolution de $\lambda_{C, ME}$ calculée pour toutes les compositions pyrotechniques. L'estimation étant faite pour une formulation théorique, il est distinctement observable que $\lambda_{C, ME}$ n'est différenciable que par le taux de DNAN. Les compositions contenant 5 wt% de DNAN d'une part, évoluent entre 0,294 W.m⁻¹.K⁻¹ et 0,300 W.m⁻¹.K⁻¹ ; et entre 0,284 W.m⁻¹.K⁻¹ et 0,292 W.m⁻¹.K⁻¹ pour les compositions à 10 wt% de DNAN d'autre part. Ces résultats semblent cohérents avec le fait que le DNAN a une conductivité thermique de 0,25 W.m⁻¹.K⁻¹, inférieure à celle du SrO₂ (0,31 W.m⁻¹.K⁻¹), faisant diminuer celle du mélange binaire SrO₂/DNAN lorsque sa proportion massique (donc volumique) augmente.

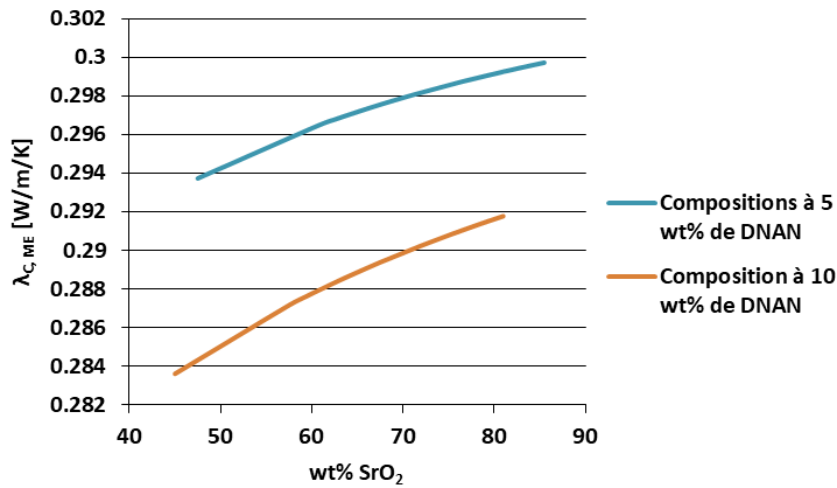


Figure 117 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{C,ME}$ selon le modèle ME.

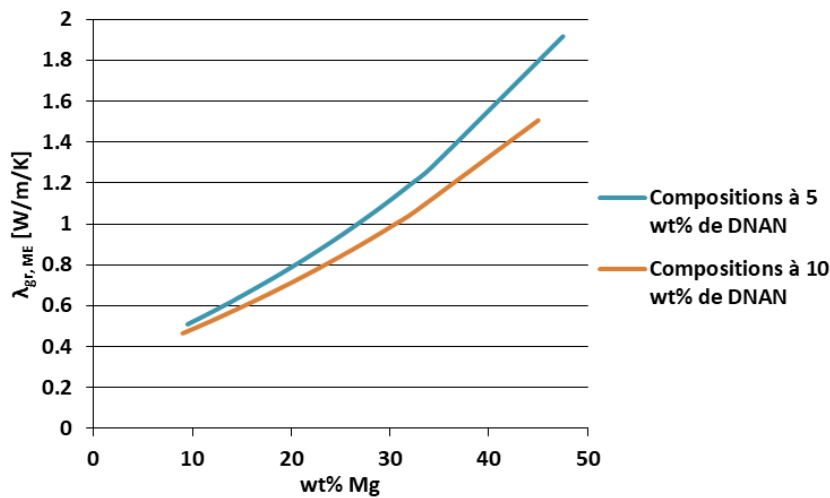


Figure 118 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{gr,ME}$ selon le modèle ME.

À l'échelle supérieure, celle de la particule de magnésium enrobée par une couche de DNAN+SrO₂, le $\lambda_{gr,ME}$ est donc déterminé en calculant à l'aide de la formule (V-8), et son évolution en fonction du taux de magnésium est présenté en Figure 118. Il existe toujours une différenciation entre les compositions à 5 et 10 wt% en DNAN, bien qu'elle soit moins marquée que précédemment. En effet, la conductivité thermique des compositions contenant 5 wt% de DNAN est bornée entre 0,509 et 1,917 W.m⁻¹.K⁻¹, et celle des compositions contenant 10 wt% de DNAN est bornée entre 0,465 et 1,507 W.m⁻¹.K⁻¹. Il n'est en revanche pas possible de différencier les compositions autrement que par leur taux de DNAN, les valeurs étant confondues. L'augmentation des valeurs de $\lambda_{gr,ME}$ par rapport à la conductivité de l'échelle inférieure $\lambda_{C,ME}$ est entièrement due au magnésium dont la conductivité est beaucoup élevée ($\lambda_{Mg} = 156 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

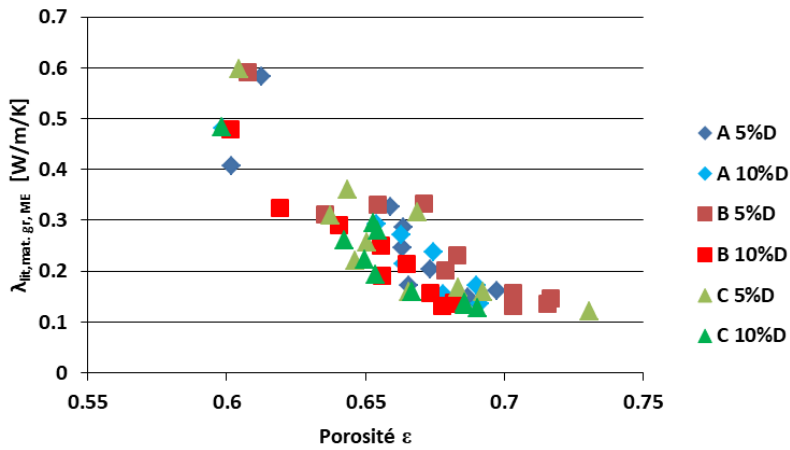


Figure 119 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{lit,mat.gr,ME}$, avec une matrice constituée de grains selon le modèle ME.

Enfin, à l'échelle du lit de poudre, le λ_{lit} a été estimé dans un premier temps avec le modèle ME pour une matrice constituée de grains de composition, $\lambda_{lit,mat.gr,ME}$, présentée en Figure 119. Afin de rendre compte de la part solide et la part d'air dans le lit de poudre, la conductivité est donc représentée en fonction de la porosité, à cette échelle.

Les résultats présentés en Figure 119, ci-dessus, indiquent que la séparation auparavant claire entre les compositions à 5 et 10 wt% de DNAN ne l'est plus autant, bien que les compositions à 10 wt% de DNAN semblent présenter une conductivité de lit plus faible à porosité égale, avec un maximum à $0,482 W.m^{-1}.K^{-1}$. Les compositions à 5 wt% de DNAN présentent, quant à elles, un maximum à $0,597 W.m^{-1}.K^{-1}$. La conductivité thermique semble être corrélée linéairement à la porosité. Une diminution de $\lambda_{lit,mat.gr,ME}$ avec l'augmentation de la porosité ϵ est effectivement observable. Cela s'explique facilement par la diminution des points de contact entre grains et l'augmentation de la proportion volumique d'air, qui a une conductivité nettement plus faible que les autres composés présents.

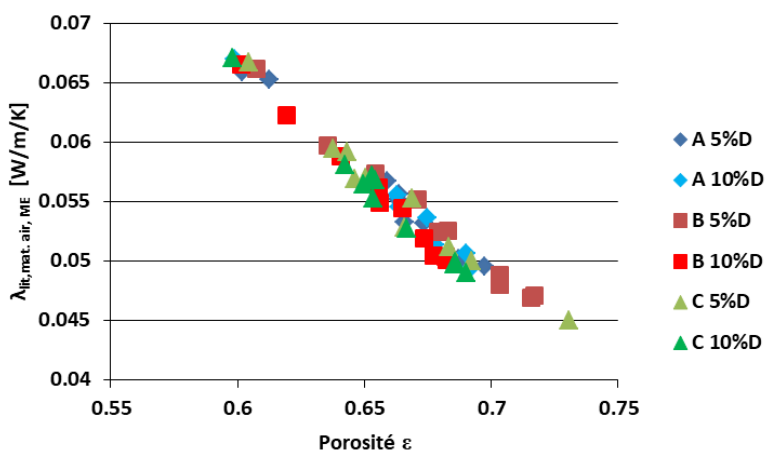


Figure 120 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{lit,mat.air,ME}$, avec une matrice constituée d'air selon le modèle ME.

Dans le cas supposé où la matrice serait composée d'air (la porosité) au sein de laquelle se trouveraient des charges (les grains), la conductivité thermique du lit de poudre,

$\lambda_{lit,mat.air,ME}$, estimée en Figure 120 évolue de manière quasi-linéaire avec la porosité. De plus du fait du modèle utilisé, c'est la conductivité de la matrice qui semble l'emporter avec des valeurs très faibles, comprises entre 0,045 et 0,073 W.m⁻¹.K⁻¹. Ces valeurs de conductivité sont inférieures d'un ordre de grandeur par rapport à l'hypothèse précédente d'une matrice composée de grains. Longuet [47] rapporte des conductivités thermiques de l'ordre de 0,4 W.m⁻¹.K⁻¹ pour d'autres matériaux énergétiques de type propergols. Ces matériaux présentent des porosités bien inférieures en comparaison des lits de poudre étudiés ici. Il ne semble donc pas surprenant, si l'on considère les porosités comprises entre 55 % et 75 % des compositions étudiées, d'obtenir des valeurs d'un ordre de grandeur plus faibles.

V.1.2.2.2. *Modèle EMPT*

La Figure 121 suivante présente, de la même manière que le paragraphe précédent, les $\lambda_{C,EMPT}$ obtenues avec le modèle de la théorie de la percolation en milieu effectif.

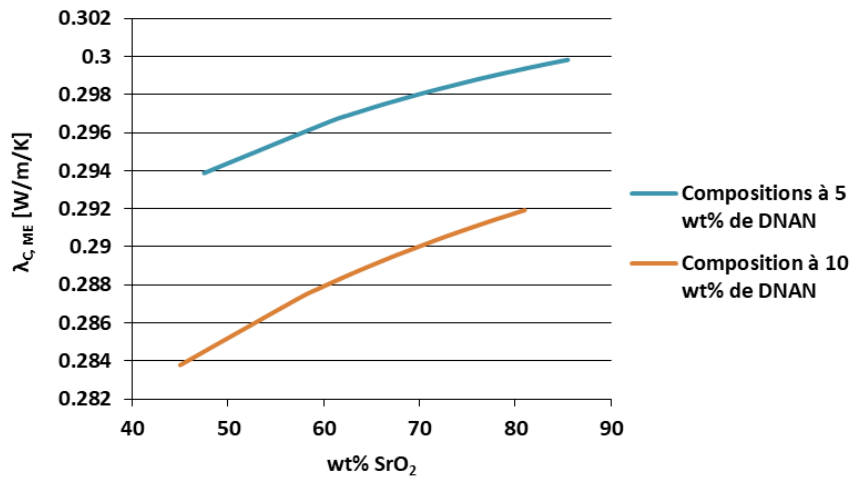


Figure 121 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{gr,EMPT}$ selon le modèle EMPT.

Les conductivités thermiques obtenues présentent toujours une séparation distincte entre les compositions contenant 5 et 10 wt% de DNAN, là encore croissantes avec l'augmentation du taux de SrO₂.

Les valeurs estimées évoluent sur une plage sensiblement identique à celles obtenues pour le modèle ME à la même échelle. Soit, entre 0,284 W.m⁻¹.K⁻¹ et 0,292 W.m⁻¹.K⁻¹ pour les compositions contenant 10 % massiques de DNAN et entre 0,294 et 0,3 W.m⁻¹.K⁻¹ pour les compositions contenant 5 % massiques de DNAN.

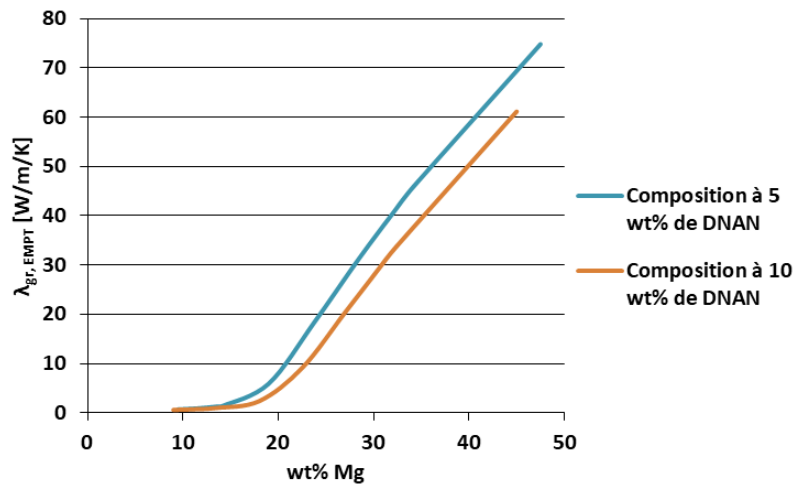


Figure 122 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{gr,EMPT}$, avec une matrice constituée de grains selon le modèle EMPT.

La Figure 122, ci-dessus présente les valeurs obtenues pour la conductivité thermique du grain selon le modèle EMPT, $\lambda_{gr,EMPT}$.

La théorie EMPT induit qu'au-delà d'une certaine concentration (de magnésium, à cette échelle), il est possible de créer des réseaux au sein d'un milieu permettant une augmentation substantielle de la conductivité. Cette percolation se retrouve dans les valeurs de la conductivité de grain $\lambda_{lit,mat,gr,EMPT}$ présentées en Figure 122. En effet, la conductivité du grain de composition pyrotechnique est drastiquement augmentée par rapport à celle obtenue avec le modèle ME, atteignant $74,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les compositions contenant 5 wt% de DNAN, et $61,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour celles contenant 10 wt% de DNAN. Comme avec le modèle précédent, il est toujours possible d'observer une distinction entre les compositions à 5 ou 10 wt% de DNAN.

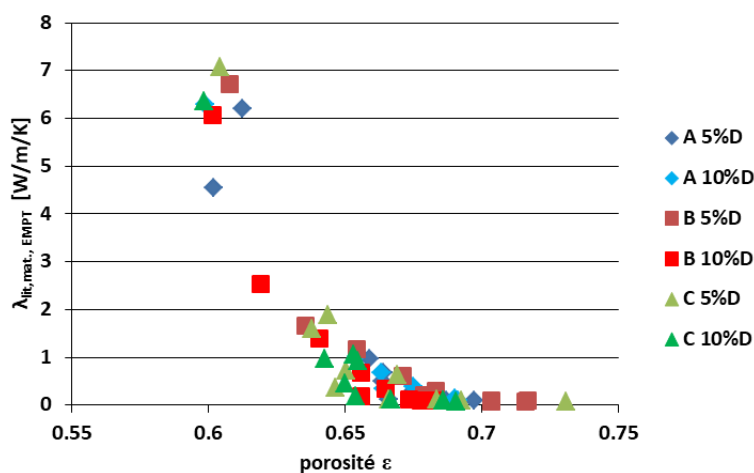


Figure 123 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{lit,EMPT}$, selon le modèle EMPT.

Dans le cas du modèle EMPT, pour le calcul de $\lambda_{lit,EMPT}$, la nature de la matrice (air ou grain) n'importe pas, car comme cela est visible dans la formule correspondante, (V-8), l'inversion air/grain ne modifierait en rien le calcul des termes additionnés avant la racine et

dans le carré sous celle-ci. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 123. Comme avec les modèles précédents, les valeurs de la conductivité thermique $\lambda_{lit,EMPT}$, pour les compositions à 5 et 10 wt% de DNAN ne sont plus distinctement séparées. Du fait de la percolation, les valeurs obtenues augmentent avec la diminution de la porosité. Cette augmentation devient forte en dessous d'une porosité de 65 %, atteignant jusqu'à 7 W.m⁻¹.K⁻¹. Ces résultats semblent cohérents avec la présence d'un matériau ayant une conductivité thermique très élevée comme le magnésium. En revanche ces valeurs sont très supérieures à celles déterminées précédemment avec le modèle de Maxwell-Eucken, dont le maximum est atteint pour un $\lambda_{lit,mat.gr.,ME}$ de 0,64 W.m⁻¹.K⁻¹.

V.1.2.2.3. *Modèle Hashin & Shtrikman*

L'étude du modèle de Hashin & Shtrikman impose de calculer deux bornes (+ et -), qui encadrent la valeur de la conductivité thermique. Le calcul s'effectue aux trois échelles présentées en Figure 116, la couche DNAN/SrO₂, le grain de magnésium avec la couche précédente, et enfin le lit de poudre composé des grains précédents et d'air. La rigueur impose de calculer les bornes HS⁻ et HS⁺ à chaque étape, pour chacune des bornes précédemment calculées. D'un point de vue physique, le passage d'une borne à l'autre signifie d'inverser la nature de la matrice et des inclusions. Il en résulte donc une arborescence complexe dont certaines branches pourraient être élaguées en raison d'un éloignement certain à la réalité. La figure ci-dessous précise donc les différentes possibilités que propose ce modèle et les bornes correspondantes, ainsi que le choix, ou non, d'effectuer les calculs correspondants.

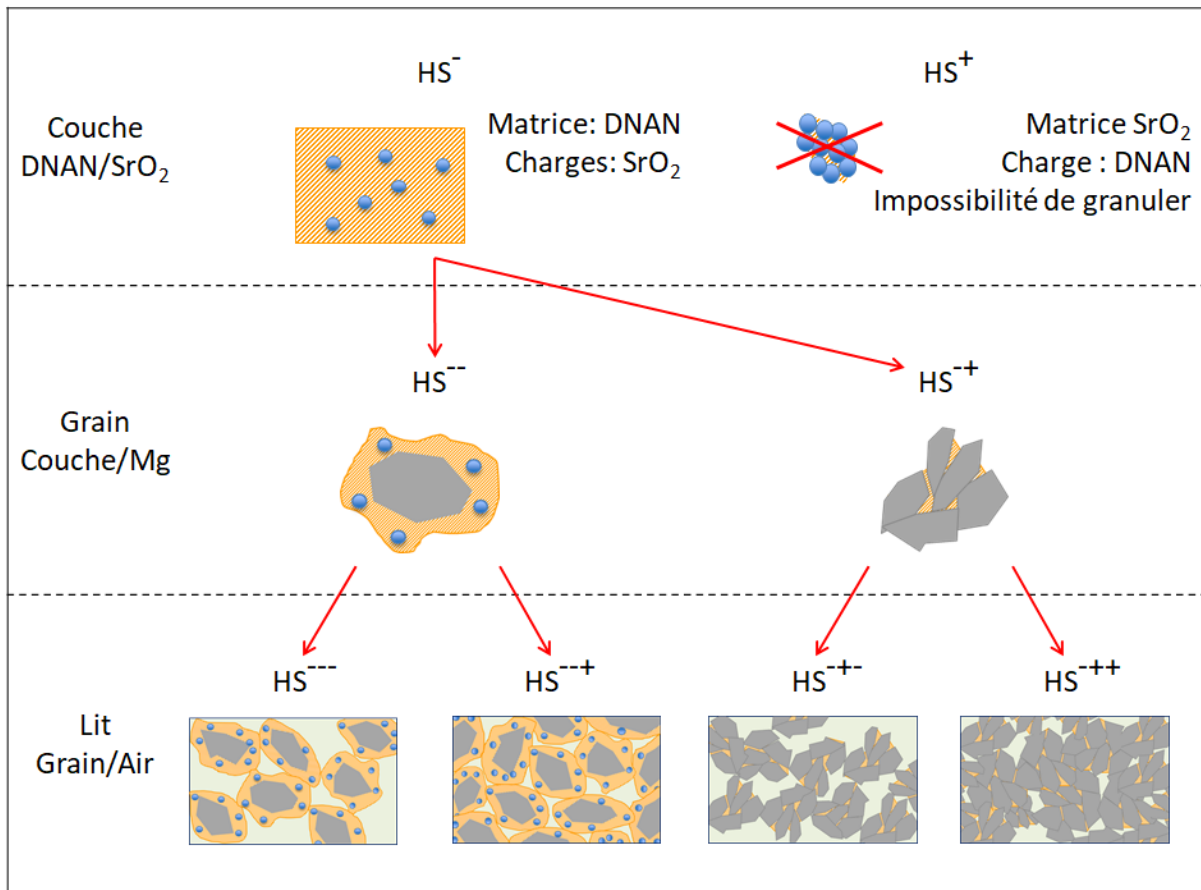


Figure 124 : Signification physique de la nature des bornes du modèle Hashin & Shtrikman calculées aux différentes échelles.

La première échelle de calcul est toujours composée de SrO_2 , dont la taille des grains est de l'ordre du micron, et de DNAN, initialement dissous. La borne basse HS^- correspond donc au cas où la matrice est constituée du matériau le plus isolant (DNAN), la schématisation est représentée à gauche de la première ligne de la Figure 124. La borne HS^+ est constituée à l'inverse d'une matrice qui serait du SrO_2 dont l'espace interparticulaire serait rempli par du DNAN, représenté en première ligne de la Figure 124, à droite. Bien qu'un tel type d'agglomérat soit théoriquement possible, ce type de formation interdit l'utilisation de cette couche en tant que liant mécanique avec des particules de magnésium beaucoup plus volumineuses. Il en résulterait une impossibilité de granuler. Or des grains de poudre contenant tous ces matériaux ont été créés. Même dans le cas où le taux de SrO_2 serait très important, la structure correspondant à la borne HS^- semble privilégiée, cette branche sera donc la seule étudiée.

À l'échelle du grain (deuxième ligne de la Figure 124), les bornes haute (+) et basse (-), respectivement HS^+ et HS^- , sont calculées à partir de l'exposant - de la borne précédente. Afin de garder l'antériorité du calcul les exposants - de la branche précédente sont conservés. La borne inférieure HS^{--} correspond donc à une ou plusieurs particules de magnésium noyées dans une matrice isolante constituée de DNAN contenant des particules de SrO_2 . À l'inverse, la borne supérieure HS^{-+} correspond à un grain dont la matrice est majoritairement constituée de

particules de magnésium (nombreux points de contacts inter-particules) qui seraient maintenues entre elles par des inclusions de liant DNAN au sein duquel se trouvent des particules de SrO_2 . Cette branche semble importante à conserver car elle décrit le cas extrême d'une très forte concentration volumique de magnésium. Dans le cas présent, le taux volumique de magnésium peut atteindre près de 65 %.

Enfin, à l'échelle du lit de poudre, deux cas sont distingués. Soit la matrice est constituée de grains avec des inclusions d'air, soit la matrice est constituée d'air, contenant des inclusions solides (les grains). À partir de HS^{-} et HS^{+} il y a quatre possibilités. Dans un premier temps, à partir de HS^{-} , HS^{-} et HS^{-} sont obtenus, correspondant respectivement à un lit de poudre à forte porosité et à l'inverse un lit de poudre plus tassé où l'air serait présent dans des porosités fermées. Dans un second temps, à partir de HS^{+} , HS^{+} et HS^{+} sont obtenus, pendant de HS^{-} et HS^{-} , mais dont les grains sont majoritairement constitués de magnésium.

V.1.2.2.3.a. Couche SrO_2/DNAN

Étant donné que les modèles ne prennent pas compte la taille de grain, mais seulement de la proportion volumique des différents constituants, les tracés des deux premières échelles (λ_C et λ_{gr}) ne seront différenciés que par leurs taux de DNAN respectifs (5 ou 10 wt% de DNAN) pour éviter de surcharger les graphiques.

Ainsi, les bornes supérieures (HS^+) et inférieures (HS^-), $\lambda_{C, HS}$, ont été estimées et présentées dans la Figure 125 ci-dessous.

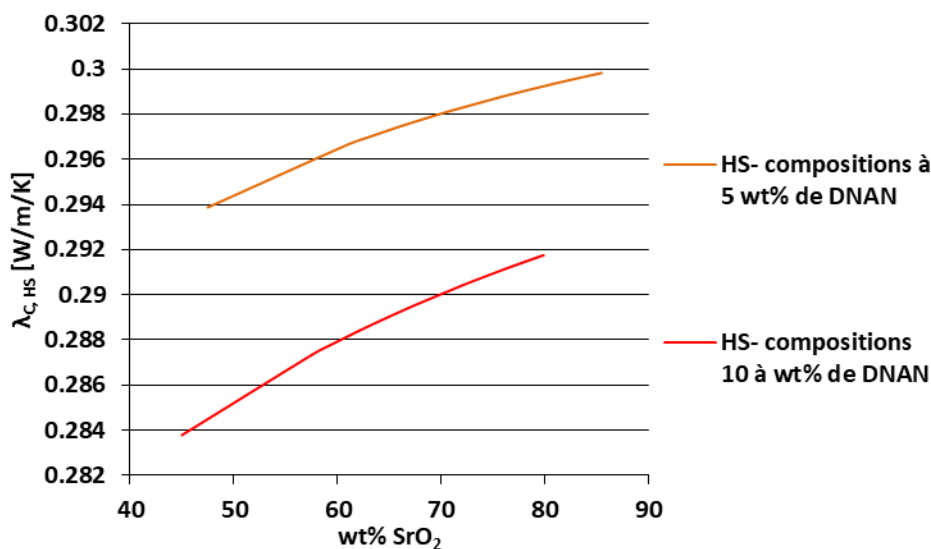


Figure 125 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{C, HS}$ selon le modèle HS.

Comme pour les deux modèles précédents, la conductivité de la couche SrO_2/DNAN , $\lambda_{C,HS}$ augmente avec le taux de SrO_2 dans le mélange. Les bornes HS^- à 5 et 10 % massiques de DNAN sont très proches l'une de l'autre. On regroupe les valeurs de ces bornes pour ces deux types de compositions dans le tableau ci-dessous :

Tableau 57 : Valeurs des bornes HS^- de la conductivité thermique $\lambda_{C,HS}$ de la couche SrO_2+DNAN .

	λ_{C,HS^-} [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
Compositions à 5 wt% de DNAN	0,294
Compositions à 10 wt% de DNAN	0,281

Ces données sont en accord avec les modèles cités précédemment, les valeurs obtenues sont identiques à celles données au V.1.2.2.1.

V.1.2.2.3.b. Grain de composition

Les figures suivantes présentent les valeurs estimées pour $\lambda_{gr,HS}$ pour les bornes supérieures et inférieures, HS^{++} et HS^{--} .

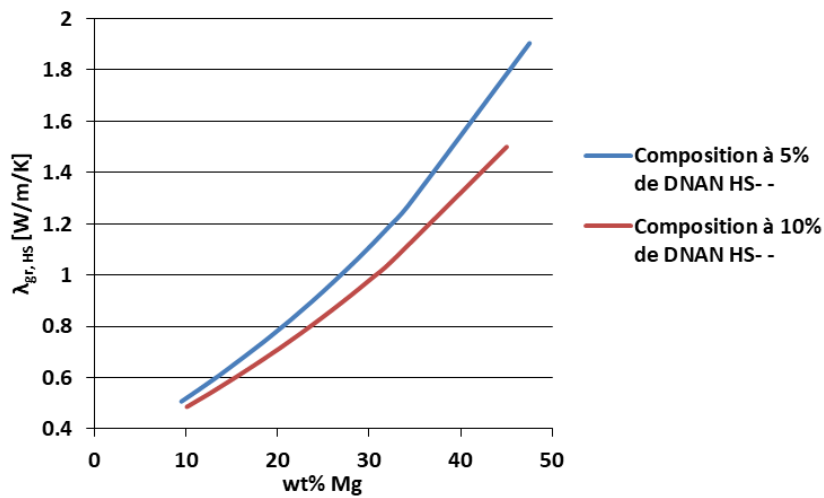


Figure 126 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{gr,HS}$ de la borne inférieure HS^{--} des compositions pyrotechniques contenant 5 et 10 wt% de DNAN, selon le modèle HS.

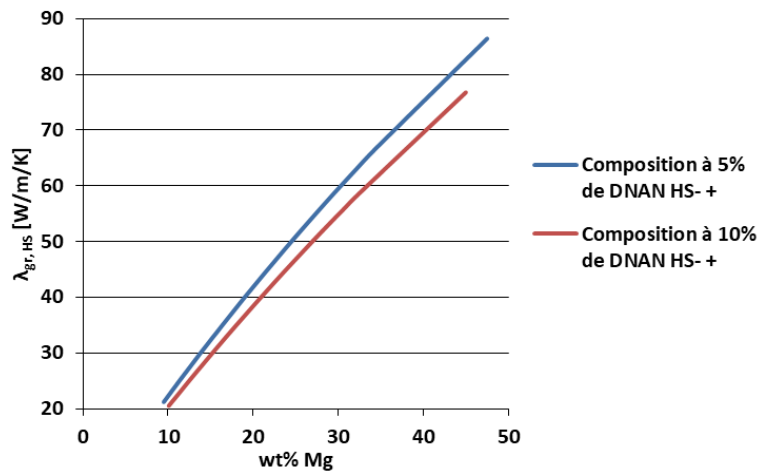


Figure 127 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{gr,HS}$ de la borne supérieure HS^{++} des compositions pyrotechniques contenant 5 et 10 wt% de DNAN, selon le modèle HS.

Les valeurs obtenues pour les bornes HS^- des compositions pyrotechniques contenant 5 et 10 wt% de DNAN sont identiques aux valeurs obtenues ces compositions avec le modèle ME. En revanche, les bornes HS^+ , comprises entre 20 et 87 $W.m^{-1}.K^{-1}$, sont plus proches des valeurs de λ_{gr} , en terme de maximum, de celle obtenues avec le modèle EMPT, comprises entre 0,58 et 75 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Ces bornes représentent, pour une même composition, les valeurs entre lesquelles se situent la conductivité effective du matériau considéré. Celles-ci sont très écartées l'une de l'autre, dans le cas des compositions à 5 wt% de DNAN, comme dans le cas des compositions à 10 wt% en DNAN.

Il est compliqué de juger de la pertinence de bornes avec de tels écarts. Néanmoins, celles-ci encadrent effectivement les valeurs obtenues par les autres modèles utilisés. Les valeurs obtenues ne sont donc pas incohérentes avec la méthodologie multi-échelles employée. D'un point de vue qualitatif, le cas de la borne supérieure HS^{++} semble filtrer l'évolution de la conductivité du grain par la valeur élevée de celle du magnésium matrice de celui-ci.

V.1.2.2.3.c. Lit de poudre

Conductivités issues de HS^{--}

Comme cela a pu être énoncé précédemment, la borne – du modèle de Hashin & Shtrikman correspond à la définition du modèle Maxwell-Eucken. Il n'est donc pas étonnant de retrouver des résultats strictement identiques pour les valeurs de la conductivité thermique estimée selon cas HS^{--} en Figure 128 ci-dessous. La conductivité de l'air étant prépondérante, les valeurs présentent une tendance lissée quasi-linéaire, décroissante avec l'augmentation de la porosité évoluant entre 0,045 et 0,073 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

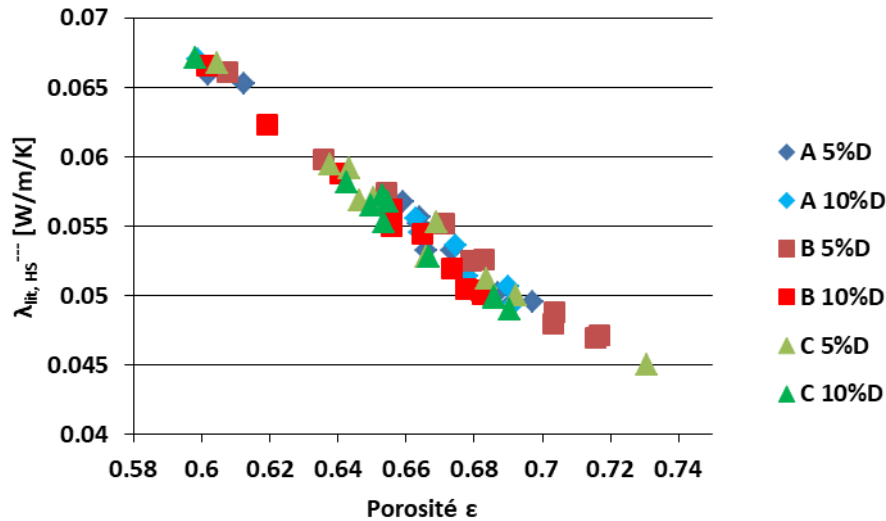


Figure 128 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{lit,mat.air,HS--}$ de la borne inférieure $HS--$ des compositions pyrotechniques à 5 et 10 wt% de DNAN, selon le modèle HS.

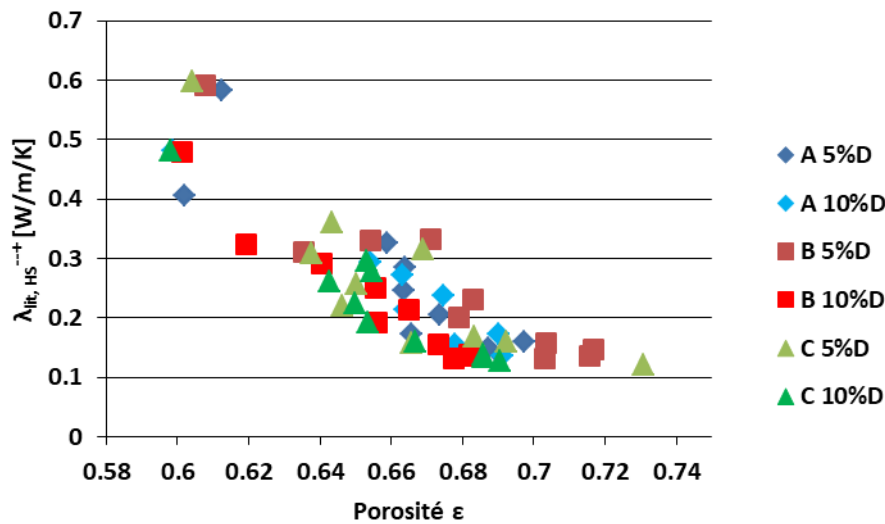


Figure 129 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{lit,mat.gr,HS++}$ de la borne supérieure $HS++$ des compositions pyrotechniques à 5 et 10 wt% de DNAN, selon le modèle HS.

Le cas de la conductivité thermique du lit de poudre pour une matrice de grain $HS++$ (Figure 129) présente, là encore, les mêmes résultats que ceux obtenus avec le modèle Maxwell-Eucken pour une matrice solide, conductrice. La linéarité de la borne haute n'est pas retrouvée. La conductivité diminue toujours avec l'augmentation de la porosité et semble tendre asymptotiquement vers la valeur de $0,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les porosités supérieures à 68 %.

Conductivités issues de $HS++$

À l'échelle $HS++$, il a qualitativement été observé un lissage de la conductivité thermique du grain par la valeur élevée de celle du magnésium. Le même phénomène semble avoir lieu, mathématiquement, avec une matrice d'air de conductivité thermique très faible dans le cas de $\lambda_{lit,HS--}$ précédemment. La combinaison des deux phénomènes permettrait d'expliquer la linéarité presque parfaite observée pour la conductivité thermique $\lambda_{lit,HS+-}$ tracée en Figure

130. Les valeurs de la conductivité $\lambda_{lit,HS^{--+}}$ évoluent donc linéairement entre 0,05 et 0,07 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

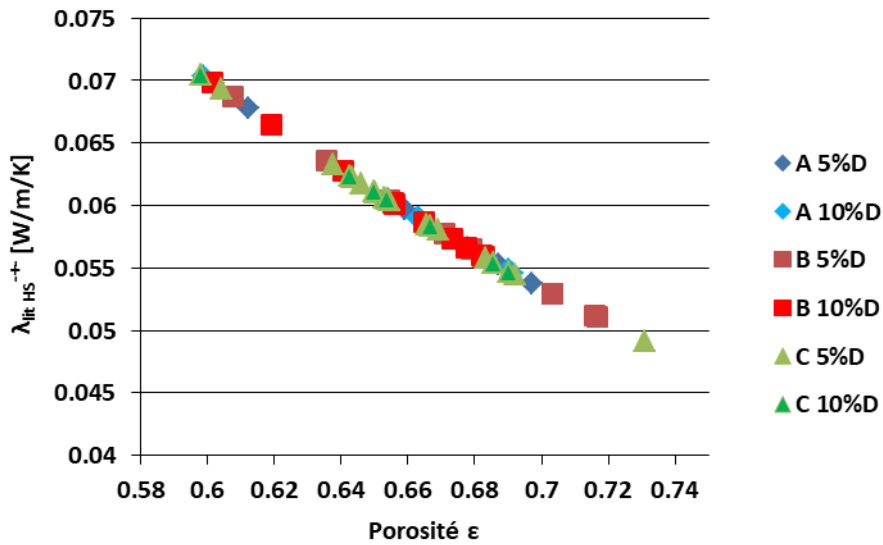


Figure 130 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{lit,mat.gr,HS}$ de la borne inférieure HS^{--+} des compositions pyrotechniques à 5 et 10 wt% de DNAN, selon le modèle HS.

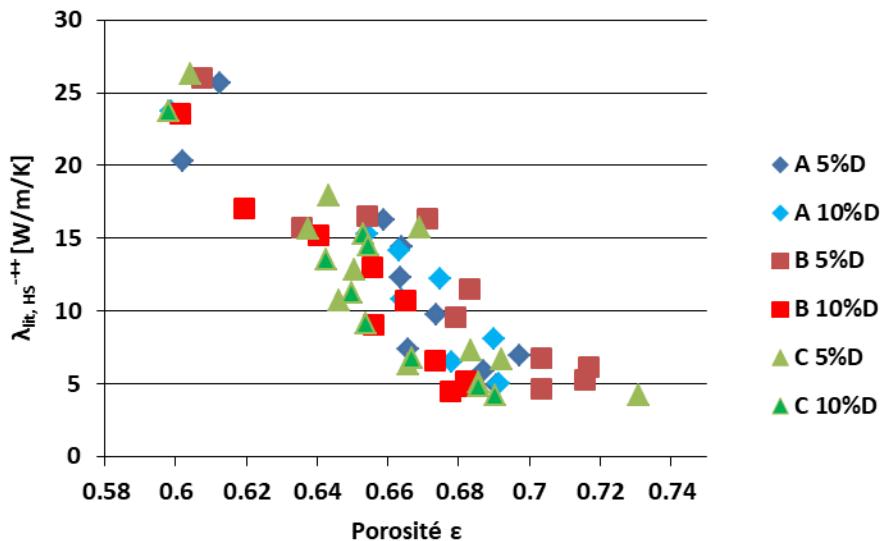


Figure 131 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda_{lit,mat.gr,HS}$ de la borne supérieure HS^{+++} des compositions pyrotechniques à 5 et 10 wt% de DNAN, selon le modèle HS.

De manière identique à ce qui a été observé dans le cas d'un grain dont la matrice serait du magnésium, le cas HS^{+++} les conductivités thermiques $\lambda_{lit,HS^{+++}}$, observées en Figure 131, sont très supérieures à ce qui a été calculé pour les bornes précédentes. L'évolution des valeurs de $\lambda_{lit,HS^{+++}}$ est proche de ce qui a été observé pour HS^{--+} ; les valeurs décroissent de 26,3 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 4,2 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Une asymptote horizontale est observée pour des porosités supérieures à 68 % aux environ de 4 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Dans le cas de HS^{+++} la conductivité calculée du lit atteint des valeurs supérieures à celles obtenues avec le modèle EMPT.

V.1.2.3. Conclusion partielle sur l'estimation de la conductivité thermique du lit de poudre

La conductivité thermique du lit de poudre λ_{lit} a pu être estimée selon plusieurs modèles en utilisant une méthode multi-échelle en raison du fait qu'aucun modèle existant ne permet de traiter les matériaux comprenant plus de deux constituants. Le modèle de Hashin & Shtrikman permet d'encadrer les valeurs de la conductivité thermique effective du milieu considéré entre une borne haute et une borne basse. La borne basse, HS^- , de ce modèle correspond à l'estimation faite avec un autre modèle, celui de Maxwell-Eucken, développé pour une matrice isolante. La borne haute, HS^+ , est supérieure à la précédente d'au moins un ordre de grandeur, mais permet d'encadrer l'évolution de la conductivité thermique du lit, estimée par le troisième modèle, issu de la théorie de la percolation en milieu effectif.

Ces modèles ne permettent pas de prendre en compte la taille des particules, isolantes ou conductrices incluses dans la matrice. Cela induit une non-distinction des valeurs de la conductivité thermique à l'échelle du grain, puis du lit de poudre.

Le manque de données expérimentales ne permet pas de valider l'un des modèles. L'absence du matériel requis a imposé la prise de contact avec l'entreprise THERMOCONCEPT, qui commercialise le Hot-Disk, pour leur envoyer un échantillon d'un matériau connu inerte afin d'effectuer des mesures qui permettraient de valider l'un des modèles choisis.

La section suivante traitera donc des mesures de THERMOCONCEPT sur un matériau inerte et de la comparaison avec des résultats obtenus par le calcul à l'aide des modèles précédemment présentés.

V.1.3. Détermination de la validité des modèles

Les modèles décrits dans cette partie ont pu être comparés à deux autres cas. Le premier cas est un empilement de grains d'un matériau fictif inerte, dont les caractéristiques seront données, pour lequel le calcul de la conductivité thermique aura été effectué via les modèles ME, HS et EMPT. Les valeurs obtenues seront comparées à une méthode de détermination par automates cellulaires. Cette méthodologie fait l'objet d'études poussées au sein de la chaire industrielle acXeme du Laboratoire PRISME.

Le second cas est un empilement de microsphères constituées d'une coque de silice et d'une bulle sphérique d'air. La conductivité du lit de sphères sera évaluée par les mêmes modèles, et comparées aux valeurs obtenues par automates cellulaires et aux mesures effectuées par THERMOCONCEPT.

V.1.3.1. Principe de fonctionnement du Hot-Disk

La mesure de la conductivité thermique par Hot-Disk se fait par mesure des variations de température de deux échantillons, placés dans le dispositif visible en Figure 132 a), entre lesquels une sonde est placée, Figure 132 b), [95], [96]. La variation de température est due à l'injection d'une puissance électrique constante au niveau de la sonde. Les puissances utilisées sont de l'ordre de 30 mW pour des durées d'application de 160 s. Les écarts de températures mesurés sont eux de l'ordre de quelques dizaines de μK .

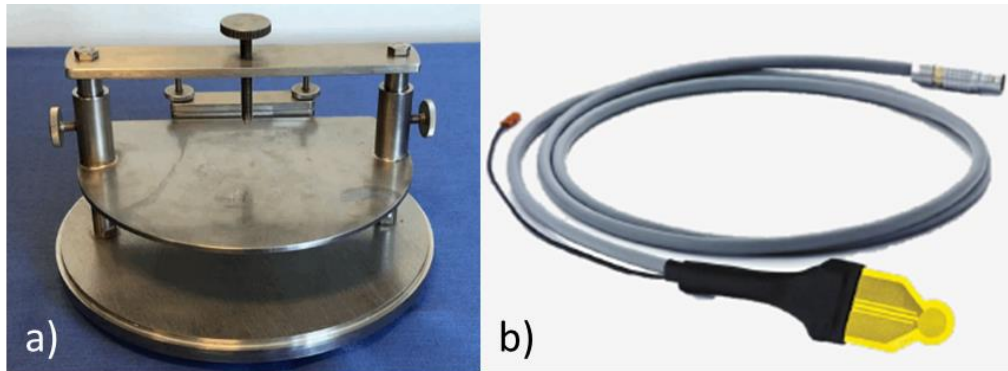


Figure 132 : a) Dispositif de fixation des échantillons, b) Sonde de mesure de la température.

V.1.3.2. Cas 1 : Matériau métallique fictif

Il s'agit d'étudier la conductivité thermique d'un lit de poudre constitué de grains d'un matériau métallique fictif. Ses propriétés sont données dans le Tableau 58 ci-dessous.

Tableau 58 : Propriétés thermiques du matériau d'étude.

Masse volumique [kg.m^{-3}]	C_p [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	Conductivité thermique [$\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$]
7100	444	80,7

112,1 g du composé sont placés dans un volume de 38 cm^3 . La porosité de l'ensemble est donc de 58,4 %.

Les calculs effectués avec les différents modèles ainsi que les automates cellulaires ont donné les résultats regroupés dans le Tableau 59 ci-après.

Tableau 59 : Comparaison des conductivités et diffusivités thermiques obtenues selon différents modèles.

Modèle	λ_{eq} [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	α [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
EMPT	10,048	7,67E-06
ME (matrice isolante)	0,0730	5,59E-08
ME (matrice conductrice)	25,966	1,98E-05
HS ⁻	0,0730	5,59E-08
HS ⁺	25,960	1,98E-05
Automates Cellulaires	7,260E-02	5,54E-08

Les automates cellulaires permettent d'obtenir directement la valeur de la diffusivité thermique. La valeur du produit $\rho \cdot Cp$, de $1,31 \text{ MJ.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$ permet d'obtenir une conductivité thermique de $0,0726 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, qui est extrêmement proche de la valeur obtenue avec les modèles de Maxwell-Eucken et d' Hashin & Shtrikman dans le cas d'une matrice d'air. Ce cas d'étude semble valider l'hypothèse selon laquelle si la porosité est supérieure à 50 %, la matrice doit être considérée comme de l'air. L'écart entre les modèles rend l'estimation de lambda extrêmement difficile, il est donc nécessaire d'avoir un moyen de mesure.

V.1.3.3. Cas 2 : Empilement de microsphères

Des microsphères de verre, creuses, contenant de l'air ont été envoyée à THERMOCONCEPT pour effectuer une mesure de la conductivité thermique d'un empilement de ce matériau. Les mesures effectuées ont été comparées aux calculs réalisés à l'aide des lois de mélanges décrites plus tôt, ainsi qu'avec la méthode de calcul par automates cellulaires (AC).

Ces microsphères (indiquées par l'indice μ_S) sont constituées d'une coque de verre (silice, SiO_2) entourant une bulle d'air. L'épaisseur de la paroi rigide de la sphère n'est pas connue. Néanmoins, la valeur de la masse volumique des sphères est donnée par le fournisseur comme étant égale à 200 kg.m^{-3} . Cette valeur a été validée par des mesures de densification effectuées préalablement par le laboratoire PRISME.

Il s'agit là d'un cas d'application réel du modèle de Hashin & Shtrikman utilisé plus tôt, à savoir une coque sphérique contenant un autre matériau. Ici, la coque est composée de verre et le matériau piégé est de l'air. La valeur obtenue pour la conductivité thermique λ_{μ_S} selon le modèle HS (HS^+ , coque conductrice et cœur isolant) est de $0,1049 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur est comprise dans la fourchette donnée par le fournisseur, entre $0,05$ et $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La mesure de la conductivité thermique au HOTDISK de THERMOCONCEPT se fait en deux temps. Premièrement, $5,5 \text{ g}$ de la poudre à analyser sont placés dans un récipient de 55 cm^3 , sans être comprimés, et deux mesures sont effectuées. Deuxièmement, la poudre est comprimée sur 2 mm , soit un volume final de $50,8 \text{ cm}^3$, et deux autres mesures sont effectuées. Ces deux essais seront nommés « poudre non comprimée » et « poudre comprimée » respectivement. Dans ces deux cas, la porosité est élevée, celle-ci passe de $0,5$ (poudre non comprimée) à $0,458$ (poudre comprimée).

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau 60 suivant :

Tableau 60 : Mesure de la conductivité thermique des microsphères par THERMOCONCEPT.

	λ Poudre non comprimée [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]	λ Poudre comprimée [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
Mesure 1	0,0419	0,0426
Mesure 2	0,0415	0,0439

Les modèles précédemment utilisés (ME, EMPT, HS⁺ et HS⁻) ont été appliqués au calcul de la conductivité thermique des lits de microsphères. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau 61 suivant et comparées à celles calculées à l'aide des automates cellulaires (AC).

Les calculs ont été effectués pour ces 3 cas différents de conductivité des microsphères : les deux bornes données par le fournisseur 0,05 et 0,2 W.m⁻¹.K⁻¹ et la valeur calculée précédemment 0,1049 W.m⁻¹.K⁻¹.

Tableau 61 : Conductivités thermiques des lits de microsphères calculées selon différents modèles.

Méthode de calcul	λ Poudre non comprimée [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]			λ Poudre comprimée [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]		
	λ _{μS} = 0,05 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	λ _{μS} = 0,1049 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	λ _{μS} = 0,20 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	λ _{μS} = 0,05 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	λ _{μS} = 0,1049 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	λ _{μS} = 0,20 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
ME	0,0357	0,0511	0,0654	0,0367	0,0541	0,0708
HS ⁻	0,0357	0,0511	0,0654	0,0367	0,0541	0,0708
HS ⁺	0,0364	0,0591	0,0976	0,0374	0,0624	0,1047
EMPT	0,0419	0,0559	0,0855	0,0436	0,0595	0,0938
AC*	-	0,0518	-	-	0,0559	-

* Dans le cas des Automates Cellulaires, les calculs n'ont été effectués que pour la conductivité thermique calculée des microsphères (0,1049 W.m⁻¹.K⁻¹).

Les modèles ME et HS⁻ donnent toujours les mêmes valeurs. On remarque que les valeurs obtenues avec les Automates Cellulaires sont très proches de celles obtenues avec le modèle HS⁻. En effet, les écarts entre les valeurs obtenues par AC et HS⁻ (λ_{μS}=0,1049 W.m⁻¹.K⁻¹) sont seulement de 3,4 % et 1,4 % dans les cas non comprimé et comprimé respectivement.

La borne supérieure HS⁺ ainsi que le modèle EMPT produisent des valeurs de λ beaucoup plus élevées que les valeurs expérimentales en Tableau 60.

En revanche, la valeur la plus proche des mesures expérimentales est obtenue en présupposant que la conductivité thermique des microsphères est de 0.05 W.m⁻¹.K⁻¹.

Une dernière estimation en utilisant le modèle HS⁻ et en présupposant un λ_{μS} de 0,065 W.m⁻¹.K⁻¹ a permis d'obtenir une valeur de la conductivité du lit de microsphères non comprimé de 0,0424 W.m⁻¹.K⁻¹, soit un écart compris entre 0,46 % et 3,5 % par rapport aux mesures expérimentales (essais 1 et 2, Tableau 60) ; et une valeur de 0,0408 W.m⁻¹.K⁻¹ dans le cas comprimé, soit un écart compris entre 1,7% et 2,7 % (essais 1 et 2, Tableau 60).

La valeur estimée de la conductivité des microsphères, λ_{μS}=0,1049 W.m⁻¹.K⁻¹, semble donc légèrement surévaluée au vu des résultats obtenus. Néanmoins, en utilisant cette base commune de calcul avec la méthode AC, les résultats sont très proches et présentent une faible

différence avec ceux obtenus par le modèle HS⁻. Il semble possible de pouvoir expliquer cet écart au calcul par le fait que la coque de silice des microsphères de verre ne présente pas la même épaisseur pour chacune.

V.1.3.4. Conclusion sur la conductivité thermique et la validité des modèles et les essais de THERMOCONCEPT

Dans le cas du matériau métallique fictif comme dans celui des microsphères creuses de silice, les valeurs obtenues sont proches entre le modèle HS⁻ (et ME qui sont les mêmes) et les Automates Cellulaires. Les méthodologies de calculs étant différentes les éventuels biais de calculs ou de développement des modèles ne sauraient être les mêmes. De plus, dans le cas des microsphères, les valeurs obtenues sont très proches des valeurs expérimentales obtenues par THERMOCONCEPT. Cela permet donc de juger de la validité de la méthode employée pour estimer la conductivité thermique d'un empilement granulaire. Dans le cas présent, et au vu des fortes porosité des lits, il apparaît que le modèle HS⁻ est le plus proche de la réalité en raison de la prépondérance de la conductivité thermique de l'air présent autour des particules.

Il est donc considéré que le modèle de Hashin & Shtrikman dans sa borne inférieure, c'est-à-dire en prenant le matériau le plus isolant comme constituant la coque, permet de rendre mieux compte de l'évolution de la conductivité thermique du lit. En effet, le lit de poudre étant en vrac, celui-ci présente une porosité élevée (>50 %). Ce choix de modèle s'appuie sur les mesures HOTDISK effectuées par THERMOCONCEPT sur de la poudre constituée de microsphères creuses de silice contenant de l'air, ainsi que des calculs effectués par Automates Cellulaires au sein du laboratoire PRISME.

D'une part, il a été tenté d'estimer la conductivité thermique avec les modèles de Maxwell-Eucken et EMPT. Les valeurs obtenues dans le cas du modèle ME seront par ailleurs également obtenues dans certains cas du modèle de Hashin & Shtrikman, le modèle ME correspondant à la situation de la borne basse du modèle de Hashin & Shtrikman, HS⁻. Dans le cas des valeurs obtenues avec le modèle EMPT, celles-ci sont trop élevées, et montrent une trop forte dépendance à la conductivité du magnésium.

Dans le cas du modèle de Hashin & Shtrikman, plusieurs hypothèses permettant de rendre compte d'une certaine réalité ont été explorées.

Les estimations effectuées sur les microsphères ont montré qu'un lit de poudre dont la porosité est élevée implique de considérer l'air comme étant l'élément principal et constitutif de la coque entourant les particules. Ainsi, les courbes obtenues dans les cas HS⁺⁺ et HS⁺⁺ ne sont pas représentatives de la réalité. Ainsi, la différence entre les cas HS⁺⁺ et HS⁺⁺ ne peut se faire qu'en prenant en compte la réalité physique du mélange, c'est-à-dire ici le taux volumique de magnésium présent. Le cas HS⁺⁺ peut être représentatif de cas où le DNAN est présent en

faibles quantités et le magnésium en fortes quantités. Néanmoins, l'utilisation du magnésium à l'étape HS^{++} comme constituant principal de la matrice (coque dans le modèle HS), effectue un premier « lissage » des valeurs, celle-ci étant très supérieure à celles des autres constituants. Un second « lissage » s'effectue alors lorsque l'air est estimé être le constituant de la coque à l'étape HS^{+-} . La courbe correspondante (Figure 130) ne semble donc pas représentative, car trop d'informations ont été perdues au cours des calculs.

Ainsi, sauf mention contraire, les valeurs obtenues par le modèle HS^{++} seront utilisées pour chacune des compositions formulées dans la suite de ce travail, lorsqu'il sera fait référence à la conductivité du lit de poudre.

V.1.4. Application à la vitesse de combustion

La conductivité thermique est un paramètre directeur de la vitesse de combustion. L'évolution de la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques en fonction de celle-ci est donc représentée ci-dessous.

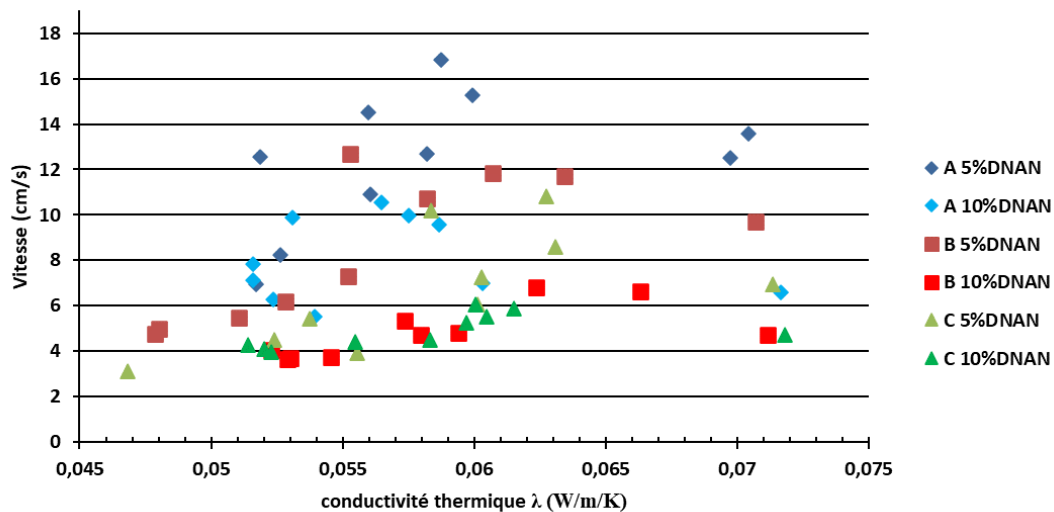


Figure 133 : Influence de la conductivité thermique du lit sur la vitesse de combustion.

La Figure 133 permet de constater que la vitesse de combustion passe par un maximum avant de diminuer, ce qui signifie qu'il existe une conductivité thermique spécifique au maximum de vitesses, au-delà ou en deçà de celle-ci la vitesse de combustion sera toujours inférieure à son maximum atteignable. Il faut toutefois noter qu'il y a des paramètres cachés derrière chaque point de ce graphique. Les compositions de Mg, SrO_2 , DNAN et d'air ont été présentées en Partie IV. Ainsi, lorsque l'on se déplace de gauche à droite sur la Figure 133, la richesse peut varier de $\Phi = 0,74$ à $\Phi = 4,86$.

V.2. Analyse dimensionnelle de la vitesse de combustion

V.2.1. Mise en place de nombres adimensionnels

Les différentes variables mesurables et estimables liées à la vitesse de combustion ont été relevées. L'association de ces variables permet d'obtenir un ensemble de nombres sans dimension dont l'étude doit permettre la description du problème.

Cette analyse s'est faite à l'aide du théorème Vaschy-Buckingham (ou Théorème Pi). Le théorème démontre qu'un problème constitué de n variables et dépendant de k unités fondamentales (M, L, T, Θ) peut être exprimé selon $n - k$ nombres sans dimensions. 7 variables d'intérêt ont été relevées, dépendant de 4 unités fondamentales, et regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 62 : Variables de l'analyse dimensionnelle.

Variable	Symbole	Unité	Unités fondamentales
Diam. des particules de magnésium	D_{50}	$[m]$	L
Masse volumique théorique de la composition	ρ_{th}	$[kg \cdot m^{-3}]$	M, L^{-3}
Masse volumique apparente de la composition	ρ_{app}	$[kg \cdot m^{-3}]$	M, L^{-3}
Capacité calorifique	C_p	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$	$L^{-2}, T^{-2}, \Theta^{-1}$
Conductivité thermique	λ	$[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$	$M, L, T^{-3}, \Theta^{-1}$
Enthalpie de réaction	Q	$[J \cdot kg^{-1}]$	L^2, T^{-2}
Épaisseur de flamme	ef	$[m]$	L

3 nombres sans dimensions sont donc obtenus :

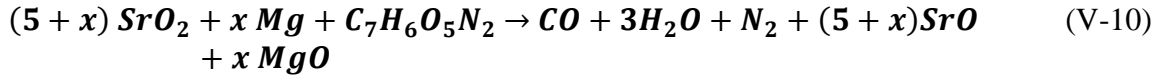
- $\frac{ef}{D_{50}}$: le rapport entre l'épaisseur de flamme et le diamètre de particules de magnésium.
- $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$: le rapport des masses volumiques apparente et réelle. Il correspond à la part de solide présent, en opposition avec la porosité ε représentant la part d'air, dont l'expression est :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$$

- $\frac{\lambda}{\sqrt{Q} \cdot D_{50} \cdot C_p \cdot \rho_{app}}$: ce nombre adimensionnel correspond au rapport de l'apport diffusif et de l'apport enthalpique. Dans la suite ce nombre sera appelé N . Il est possible de simplifier son expression par la diffusivité thermique α pour obtenir :

$$N = \frac{\alpha}{\sqrt{Q} \cdot D_{50}}$$

La chimie de la formulation des compositions pyrotechniques est déjà prise en compte dans l'enthalpie de réaction ou dans des lois de mélanges régissant le calcul de propriétés telles que la masse volumique ρ ou la capacité thermique Cp . Le choix a été néanmoins fait de faire apparaître d'autres nombres sans dimensions que sont les richesses de mélange Φ . Trois sont définis, Φ_1 pour la réaction binaire entre l'oxydant SrO_2 et le réducteur métallique Mg ; Φ_2 pour la réaction entre le SrO_2 et le liant DNAN ; et enfin Φ_{mix} pour la réaction ternaire entre les différents composants, basé sur l'équation de réaction suivante :



La réaction étant établie pour une mole de DNAN, la variable x représente la quantité de moles de magnésium présente et donc la quantité équivalente d'oxydant nécessaire à sa consommation.

Les expressions de Φ_1 , Φ_2 et Φ_{mix} sont les suivantes :

$$\Phi_1 = \Phi_{Mg/SrO_2} = \frac{m_{Mg,i}/m_{SrO_2,i}}{m_{Mg,stoe}/m_{SrO_2,stoe}} \quad (V-11)$$

$$\Phi_2 = \Phi_{DNAN/SrO_2} = \frac{m_{DNAN,i}/m_{SrO_2,i}}{m_{DNAN,stoe}/m_{SrO_2,stoe}} \quad (V-12)$$

$$\Phi_{mix} = \frac{\frac{m_{DNAN,i} + m_{Mg,i}}{m_{SrO_2,i}}}{\frac{m_{DNAN,stoe} + m_{Mg,stoe}}{m_{SrO_2,stoe}}} \quad (V-13)$$

V.2.2. Application des nombres adimensionnels

Observons dans un premier temps l'évolution de la vitesse de combustion vis-à-vis des nombres adimensionnels obtenus précédemment. Les figures suivantes présentent l'influence du nombre $\frac{D_{50}}{ef}$ sur la vitesse de combustion.

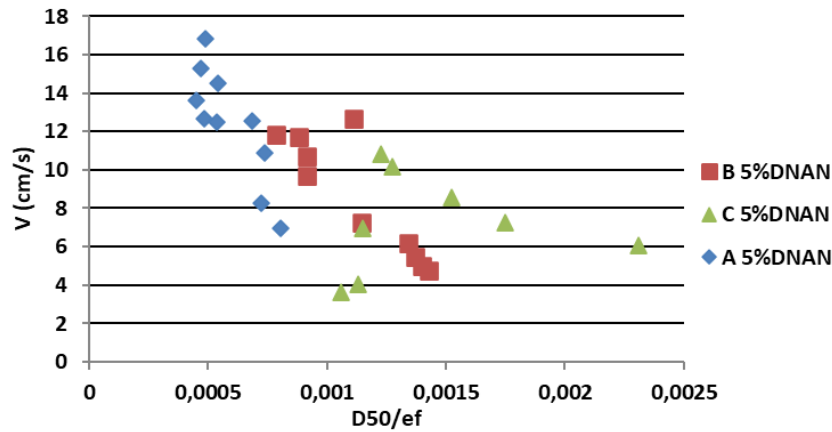


Figure 134 : Influence sur la vitesse de combustion des compositions à 5 wt% de DNAN du nombre $\frac{D_{50}}{ef}$.

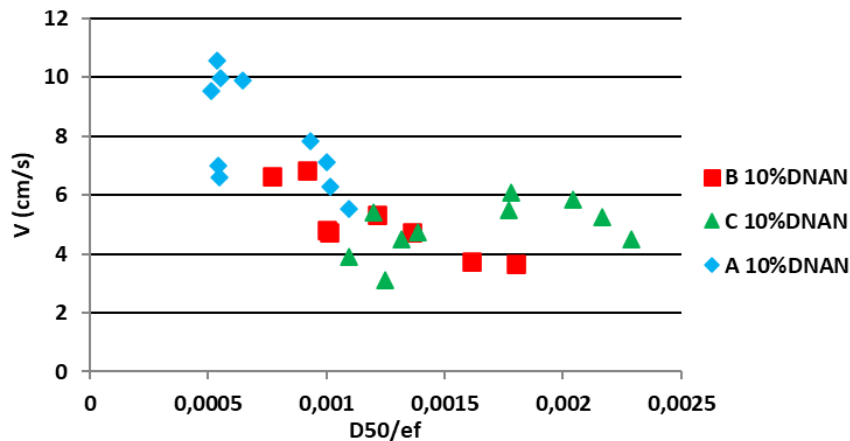


Figure 135 : Influence sur la vitesse de combustion des compositions à 10 wt% de DNAN du nombre $\frac{D_{50}}{ef}$.

Malgré la différenciation due à la classe granulométrique du magnésium (D_{50}), on observe, pour les compositions à 5 et 10 wt% de DNAN, un recouvrement du début et fin des plages de $\frac{D_{50}}{ef}$ avec la suivante. L'évolution de la vitesse en fonction de ce nombre adimensionnel est la même pour les deux types de compositions.

Au sein d'une même classe granulométrique, l'augmentation de $\frac{D_{50}}{ef}$ est liée à la diminution de l'épaisseur de flamme. À l'inverse, pour deux épaisseurs de flamme semblables, l'augmentation de $\frac{D_{50}}{ef}$ est liée à l'augmentation de la taille des particules.

Ainsi, ci-dessus, les mêmes conclusions que celles obtenues lors de l'étude l'influence de la granulométrie sont retrouvées. Il en est de même pour l'influence de l'épaisseur de flamme, à savoir une augmentation de la vitesse avec la diminution de la taille de particules de magnésium et la baisse de la vitesse de combustion avec l'augmentation de l'épaisseur de flamme.

Plutôt que le rapport $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$, il a été choisi de traiter l'évolution de la vitesse de combustion avec la porosité ε plutôt que la densification, dans les figures ci-dessous.

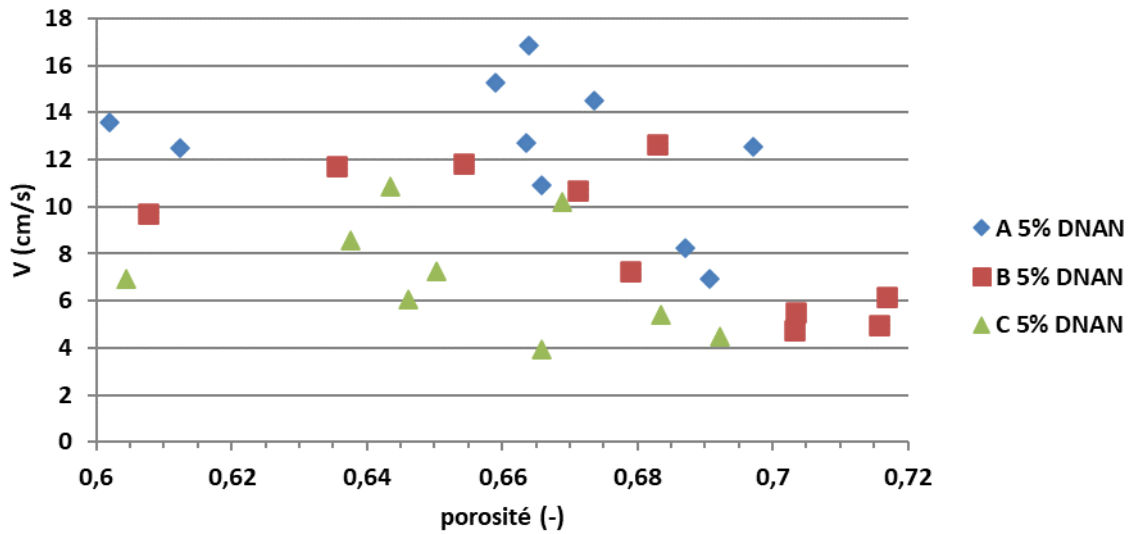


Figure 136 : Influence de la porosité sur la vitesse de combustion des compositions contenant 5 wt% de DNAN.

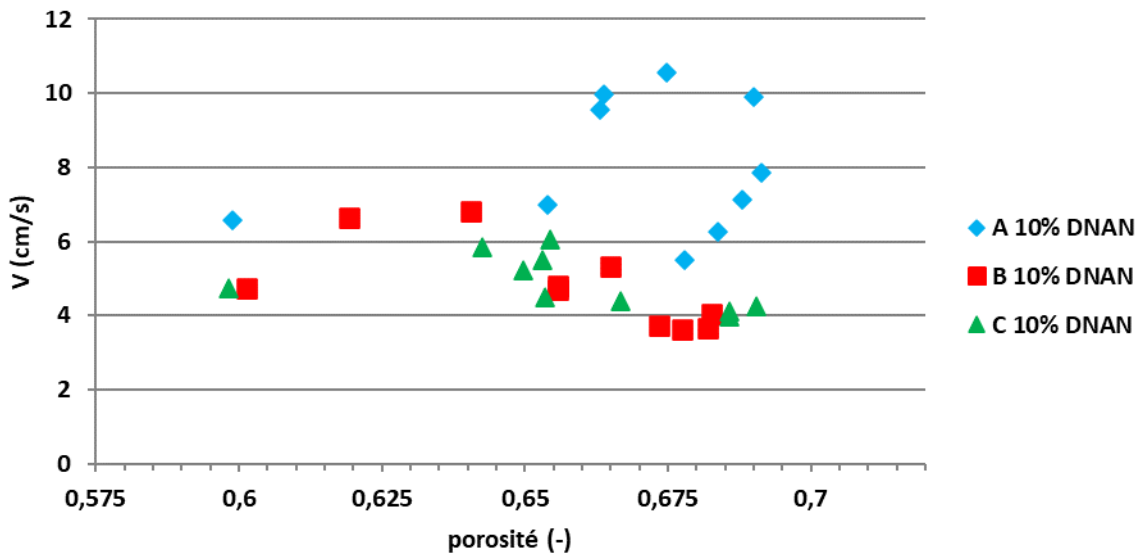


Figure 137 : Influence de la porosité sur la vitesse de combustion des compositions contenant 10 wt% de DNAN.

Au vu des données, il n'est pas possible de conclure sur l'influence de la porosité sur la vitesse de combustion. Néanmoins, il est à noter que les maximums de vitesses semblent être présents pour une porosité comprise entre 60 et 68,5 %.

Enfin, le tracé de l'évolution de la vitesse de combustion en fonction du nombre adimensionnel N est présenté dans les figures ci-après.

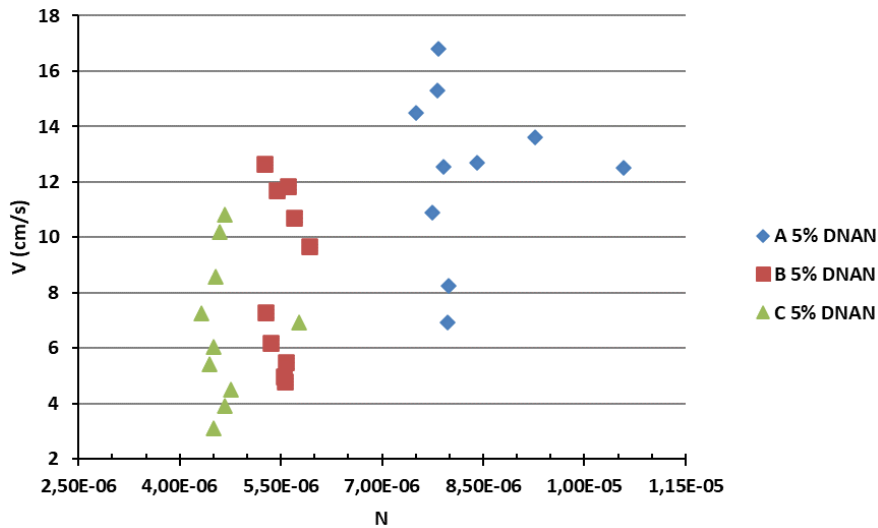


Figure 138 : Étude de la relation entre le nombre adimensionnel N et la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques contenant 5 wt% de DNAN.

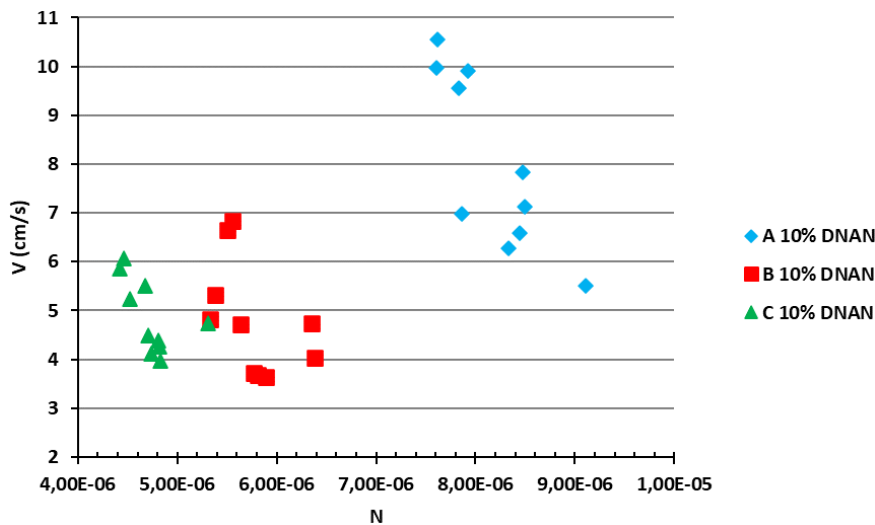


Figure 139 : Étude de la relation entre le nombre adimensionnel N et la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques contenant 10 wt% de DNAN.

D'une part, les figures ci-dessus indiquent que plus la granulométrie du magnésium est petite, plus le N correspondant au maximum de vitesse de combustion sera grand. Cela est particulièrement bien représenté pour les compositions à 10% de pourcentage massique de DNAN. On remarque, par ailleurs, que la quantité de DNAN présent (à 5 ou 10 % massique) ne semble pas avoir d'incidence notable sur la valeur de N.

D'autre part, bien qu'une certaine linéarité soit visible et que les classes granulométriques de magnésium utilisées soient distinctement séparées, aucune corrélation directe entre la vitesse et le nombre N seul ne semble apparaître.

L'intérêt du recours à des nombres adimensionnels est la représentativité de ceux-ci vis-à-vis du problème considéré. La suite de cette section vise à étudier cette représentativité.

L'évolution de N vis-à-vis des richesses de mélanges définies précédemment Φ_1 , Φ_2 , et Φ_{mix} est représentée ci-dessous.

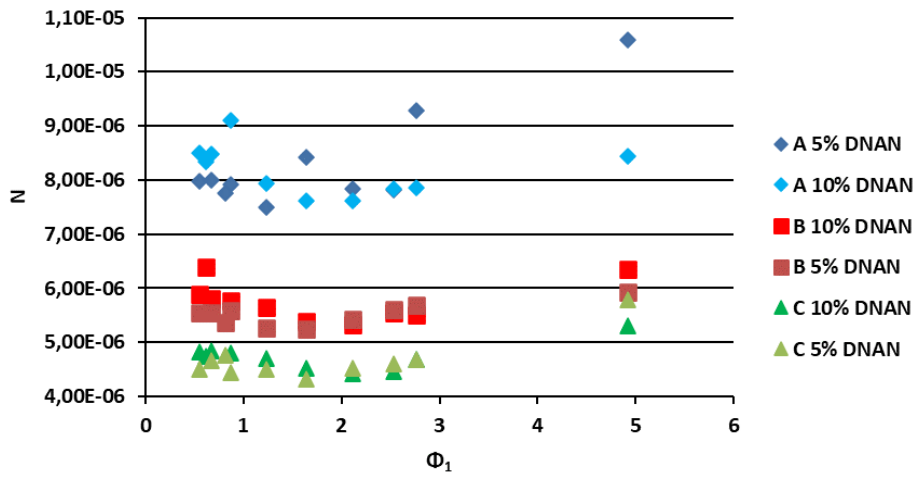


Figure 140 : Évolution de N avec la richesse de la réaction Mg/SrO₂.

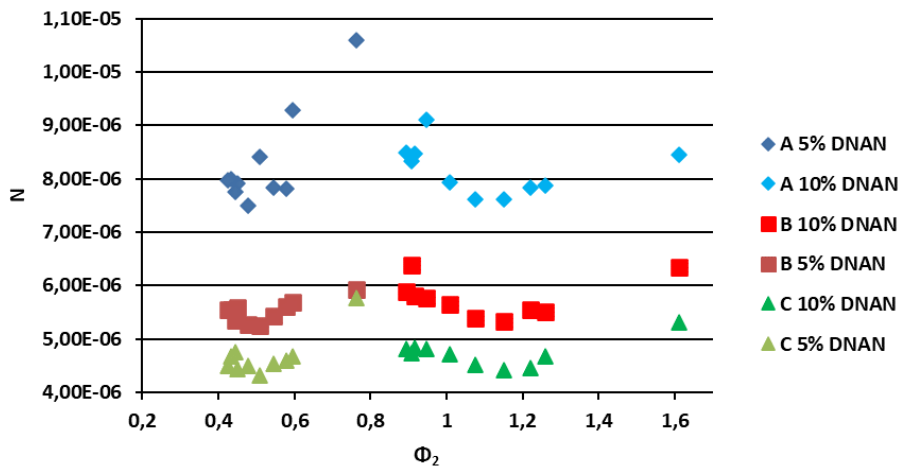


Figure 141 : Évolution de N avec la richesse de la réaction DNAN/SrO₂.

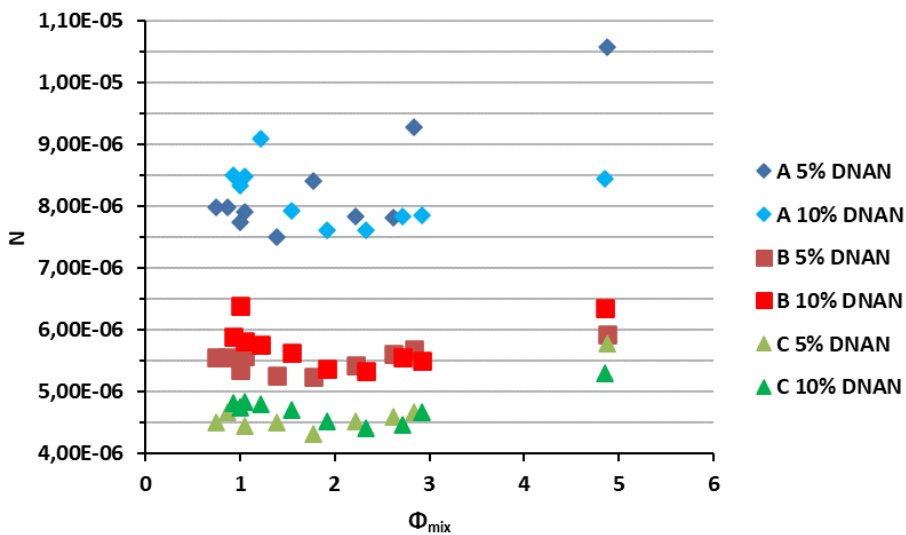


Figure 142 : Évolution de N avec la richesse du mélange ternaire Φ_{mix} .

Quelle que soit la richesse employée pour représenter le nombre N, une organisation des courbes retranscrivant l'influence de la granulométrie du magnésium et le taux de DNAN utilisé est bien observée (Figure 140 à Figure 142). En effet, les courbes en bleu correspondant aux

compositions A présentent un N plus élevé que les compositions B en rouge et C en vert, d'une part. D'autre part, Figure 141, les courbes représentant les compositions à 5 wt% de DNAN ont un N plus élevé que celles représentant les compositions à 10 wt% de DNAN.

Les valeurs de Φ_{mix} et Φ_1 sont très proches, les courbes obtenues sont donc quasiment identiques. À l'inverse, la richesse de mélange Φ_2 permet de rendre compte de l'influence du taux de DNAN présent en visualisant deux zones distinctes de courbes.

La richesse Φ_{mix} ne semble donc pas adaptée pour rendre compte du problème, alors que les richesses Φ_1 et Φ_2 permettent l'accès aux deux réactions ayant lieu. Il est donc proposé d'utiliser la rapport $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$, qui permet de comparer l'influence d'une réaction sur l'autre.

Le tracé du nombre N avec cette variable produit les courbes ci-dessous.

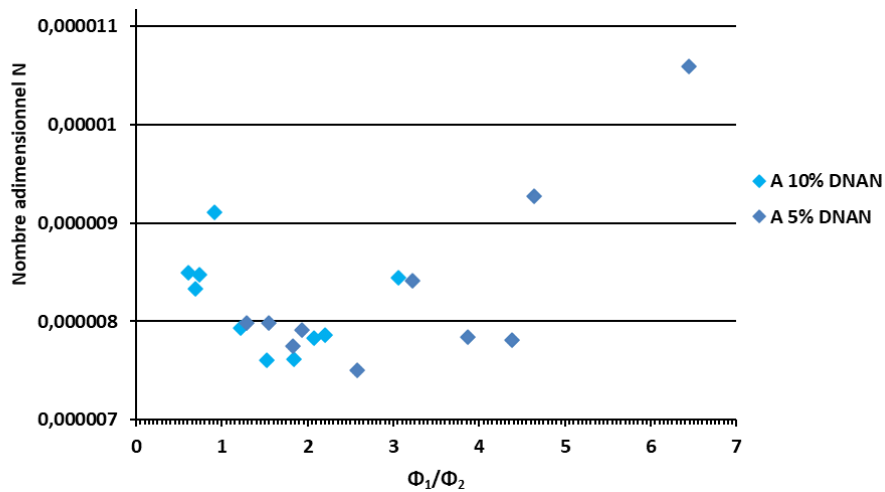


Figure 143 : Évolution du nombre adimensionnel N en fonction du rapport des richesses pour les compositions A.

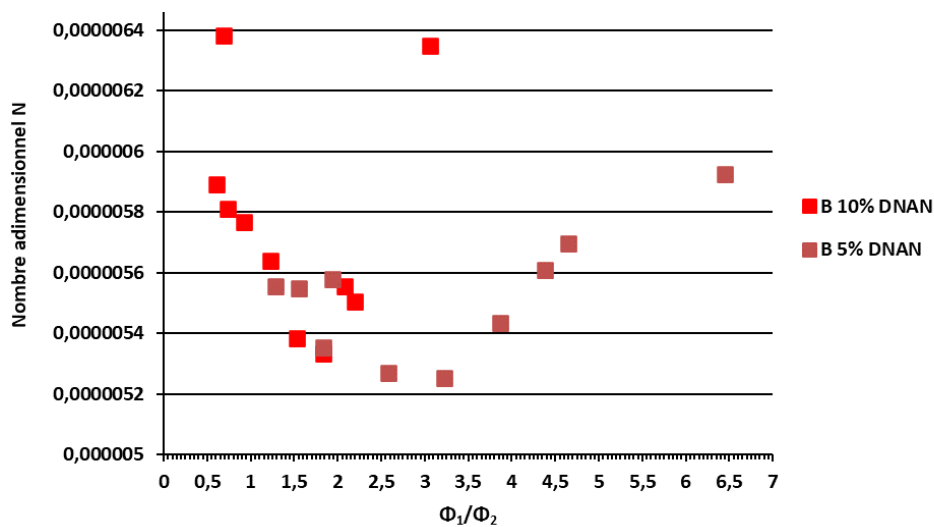


Figure 144 : Évolution du nombre adimensionnel N en fonction du rapport des richesses pour les compositions B.

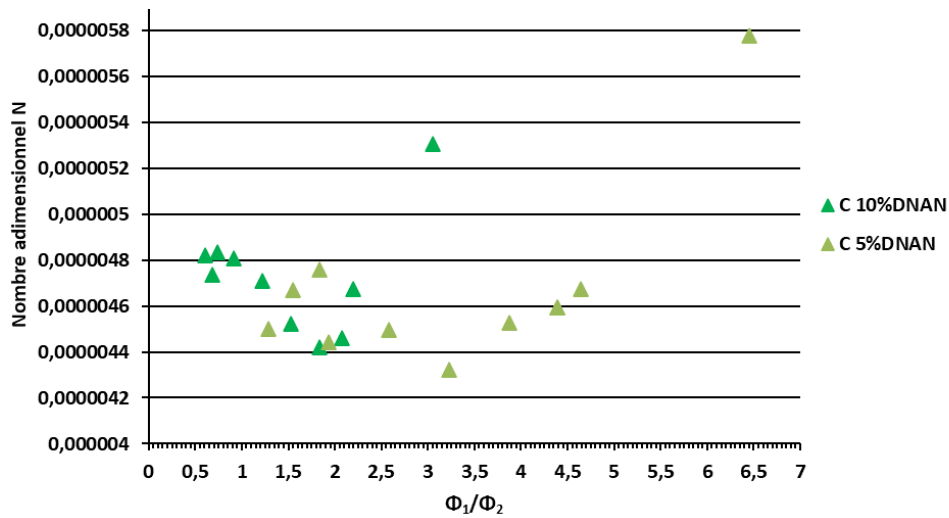


Figure 145 : Évolution du nombre adimensionnel N en fonction du rapport des richesses pour les compositions C.

Le tracé des courbes des trois figures précédentes permet de visualiser l'évolution du nombre N en fonction du rapport $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$, produisant des courbes en « V ». Les courbes sont décroissantes, puis atteignent un minimum local avant de réaugmenter. Cette tendance se retrouve pour chacun des types de compositions (A, B ou C), indépendamment du taux de DNAN. Le changement d'orientation des pentes au niveau des minima dénote un changement dans la chimie de la composition pyrotechnique. Un tel point n'est pas sans rappeler le maximum de vitesse de combustion, de part et d'autre duquel l'évolution de vitesse est soit croissante soit décroissante.

Une méthode graphique d'extraction de la valeur de $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ correspondant à ce minimum local est donc proposée. Deux segments de droites sont tracés, un pour chaque des deux bras du « V », leur intersection est un point qui correspond à ce minimum local. Mathématiquement, ces segments de droites sont les courbes de tendances des deux bras du « V ». Il est possible de remonter à la valeur du pourcentage massique en magnésium correspondant, et de placer ce point sur un graphique représentant l'évolution de la vitesse de combustion en fonction du taux massique de magnésium. $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ est donné par la formule suivante :

$$\frac{\Phi_1}{\Phi_2} = \frac{\frac{m_{Mg,i}/m_{SrO_2,i}}{m_{Mg,stœ}/m_{SrO_2,stœ}}}{\frac{m_{DNAN,i}/m_{SrO_2,i}}{m_{DNAN,stœ}/m_{SrO_2,stœ}}} = \frac{m_{Mg,i}}{m_{DNAN,i}} \times \frac{m_{DNAN,stœ}/m_{SrO_2,stœ}}{m_{Mg,stœ}/m_{SrO_2,stœ}} \quad (V-14)$$

Les figures suivantes présentent donc l'extraction des points d'abscisse $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ pour chaque type de composition.

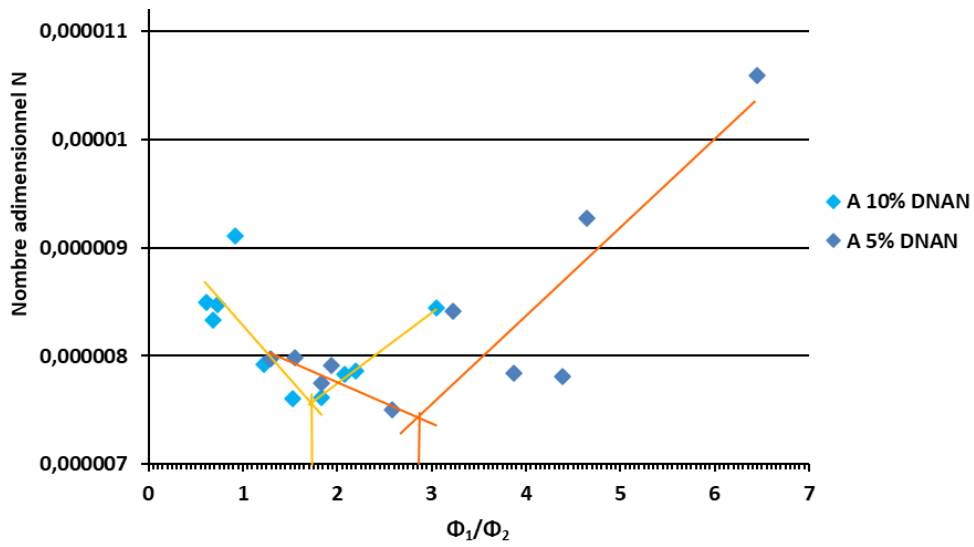


Figure 146 : Extraction du minimum local des compositions A.

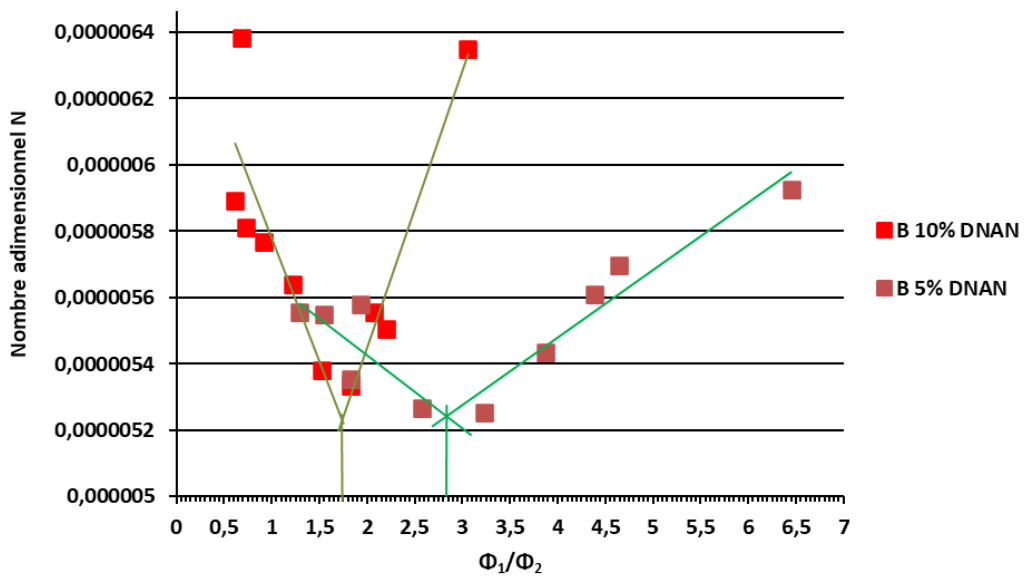


Figure 147 : Extraction du minimum local des compositions B.

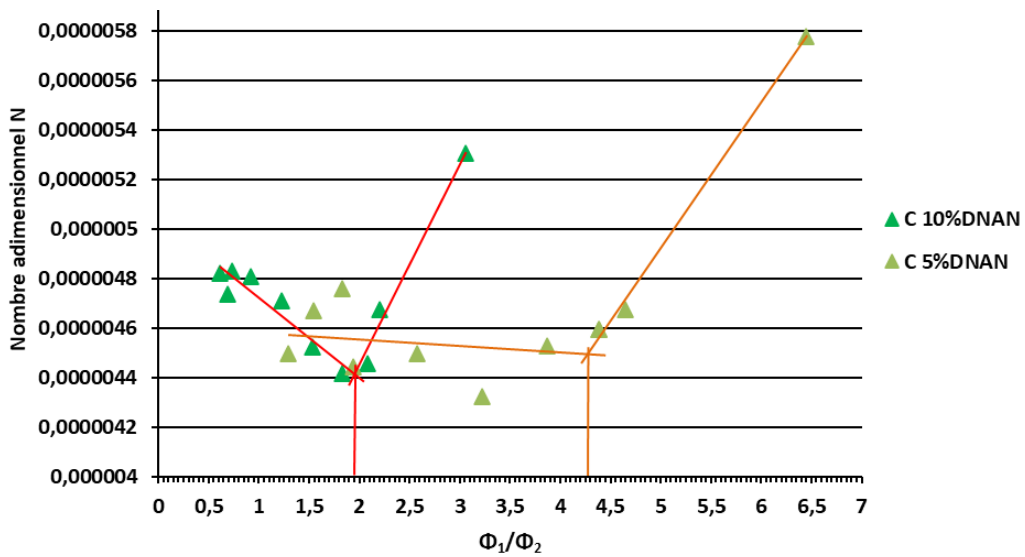


Figure 148 : Extraction du minimum local des compositions C.

Les valeurs obtenues pour les $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ des différents minima locaux sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 63 : Taux massiques de magnésium des points d'intersection.

Composition	$\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$	wt% Mg
A 5 wt% DNAN	2,86	21,04
A 10 wt% DNAN	1,72	25,28
B 5 wt% DNAN	2,84	20,90
B 10 wt% DNAN	1,75	25,72
C 5 wt% DNAN	4,27	31,47
C 10 wt% DNAN	1,95	28,74

Les points correspondants sont placés sur les graphiques des vitesses de combustion des compositions pyrotechniques en fonction du taux massique de magnésium, sous la forme de segments verticaux pointillés.

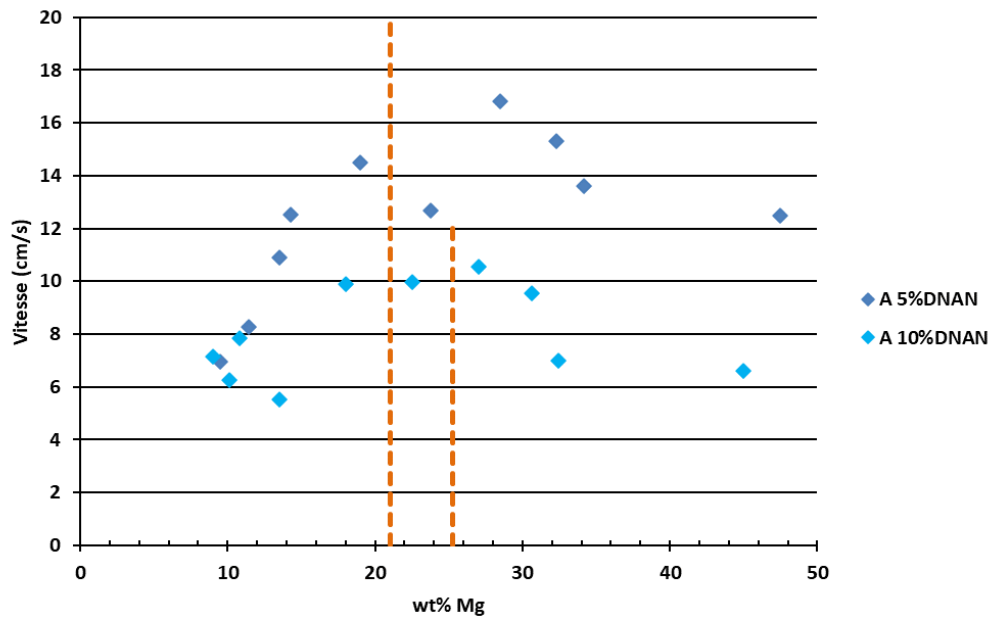


Figure 149 : Visualisation graphique du minimum local des compositions A.

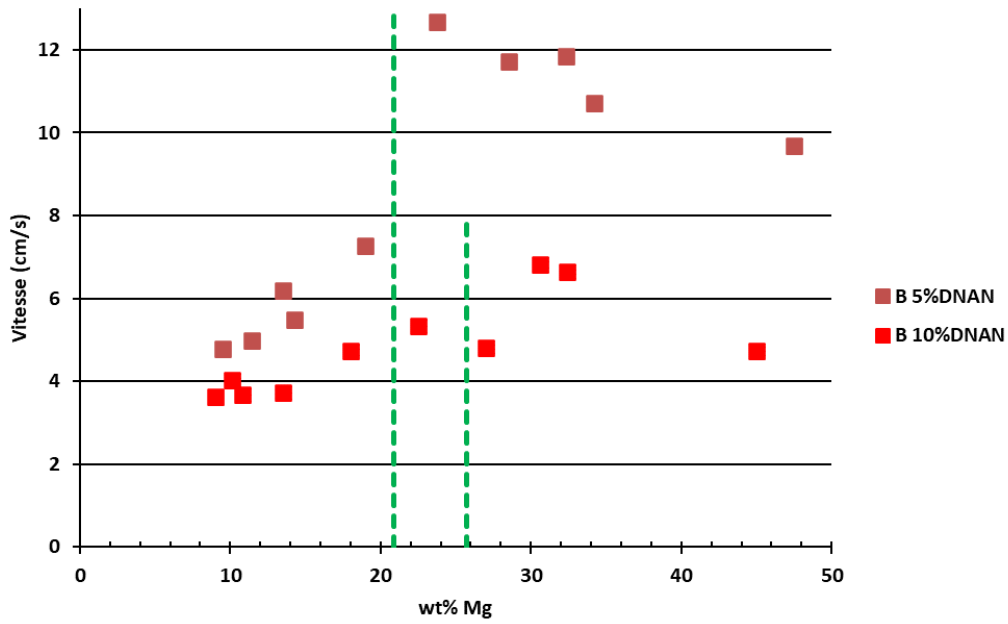


Figure 150 : Visualisation graphique du minimum local des compositions B.

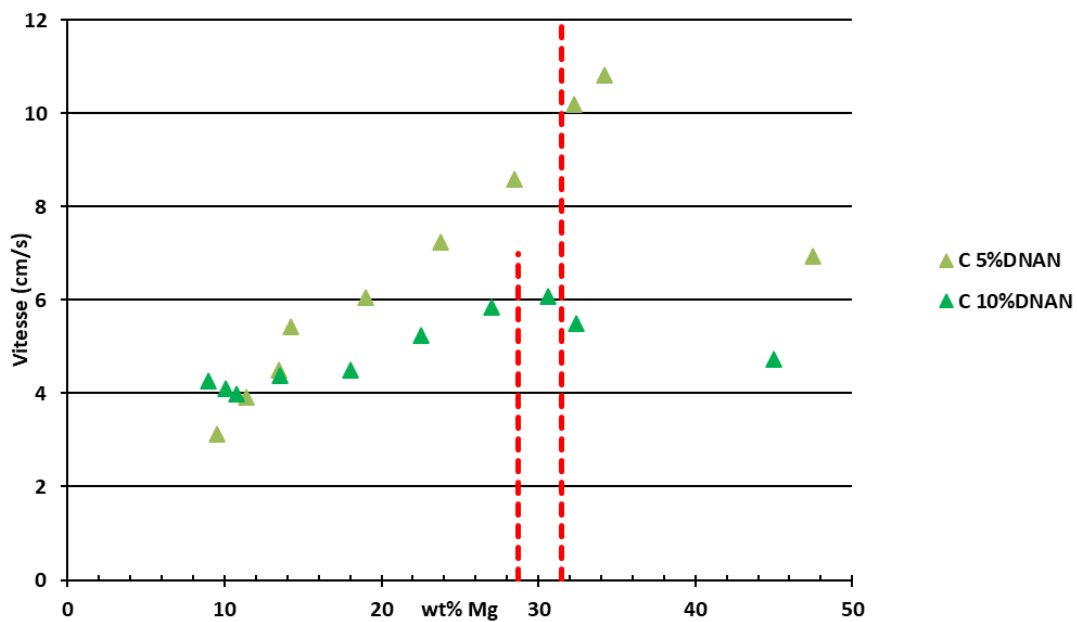


Figure 151 : Visualisation graphique du minimum local des compositions C.

Les figures ci-dessus permettent de constater que le point caractéristique obtenu à partir des courbes du nombre adimensionnel N en fonction du rapport des richesses $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ correspond à un taux de magnésium d'une formulation dont la vitesse de combustion serait le maximum de la vitesse observée expérimentalement. Les taux de magnésium obtenus sont très décalés par rapport à la richesse unitaire théorique du mélange stœchiométrique, qui correspond à des taux de magnésium de 13,49 et 10,10 wt% pour les compositions à 5 et 10 wt% de DNAN respectivement. Si ce point correspond effectivement à la composition qui produirait le maximum de vitesse de combustion, alors il n'est pas surprenant que la composition en question

contienne une plus forte quantité de réducteur que la stœchiométrie. Les taux de magnésium obtenus sont donc très proches des maximums de vitesses mesurés.

V.2.3. Conclusion sur l'analyse dimensionnelle de la vitesse de combustion

Trois nombres adimensionnels ont été extraits de sept données mesurables ou estimables qui influent sur la vitesse de combustion. L'étude de ces nombres permet de retrouver les influences connues de chacun des paramètres sur la vitesse de combustion telles que celles de la taille de particules ou du taux de liant.

Une analyse plus poussée du nombre adimensionnel N à l'aide du rapport des richesses Φ_1 (réaction binaire entre le magnésium et le peroxyde de strontium) et Φ_2 (réaction binaire entre le dinitroanisole et le peroxyde de strontium), met en avant l'existence d'un point caractéristique. L'abscisse de celui-ci permet de remonter à un taux massique de magnésium correspondant à celui de la formulation d'une composition qui permettrait d'atteindre le maximum de vitesse de combustion. Ce taux de magnésium théorique s'est révélé très proche du maximum observé de vitesse de combustion lors des essais.

V.3. Analyse multilinéaire de l'influence des paramètres d'étude sur la vitesse de combustion

Dans le but d'étudier et quantifier l'influence des différents paramètres sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques, l'hypothèse est émise que ceux-ci sont liés entre eux par une loi produit et possèdent un exposant qui leur est propre. Ce postulat repose sur loi de Vieille qui lie la vitesse de combustion de poudres pour armes, à la pression :

$$V = a \cdot P^n \quad (\text{V-15})$$

Une loi générique aurait donc pour forme :

$$V = \prod_{i=1}^n x_i^{a_i} \quad (\text{V-16})$$

Avec x_i le paramètre influent i considéré, et m_i l'exposant associé au paramètre x_i . Cette forme présuppose que la connaissance et l'accès à l'ensemble des n paramètres qui influent sur la vitesse de combustion. Sept ont été retenus. Les proportions de SrO_2 , de magnésium, de DNAN, la porosité, la granulométrie du magnésium, l'enthalpie de réaction et la conductivité thermique de la composition, numérotés dans cet ordre de x_1 à x_7 . La loi exposée en (V-16) devient alors :

$$V = b \times \prod_{i=1}^7 x_i^{a_i} \quad (\text{V-17})$$

Avec b , une constante contenant l'ensemble des paramètres que n'ayant pu être pris en compte. L'accès à la valeur des exposants m_i se fait par la linéarisation de l'expression (V-17) à l'aide du logarithme Népérien. L'emploi du logarithme induit que les variables soient adimensionnelles. Les variables x_i sont adimensionnées en X_i^* :

$$X_i^* = \frac{\ln(x_i) - \ln(x_{i,\min})}{\ln(x_{i,\max}) - \ln(x_{i,\min})} \quad (V-18)$$

La linéarisation de l'expression (V-17) prend donc la forme suivante.

$$V^* = b^* + \sum_{i=1}^7 a_i \cdot X_i^* \quad (V-19)$$

Le logarithme de la vitesse adimensionnée est donc une association multilinéaire des paramètres X_i^* , de pentes respectives a_i . Le Tableau 64 ci-dessous présente la matrice type regroupant les paramètres X_i d'étude ainsi que les termes croisés.

Tableau 64 : Matrice type des paramètres de régression multilinéaire.

		b*	f SrO2*	f Mg*	f DNAN*	f Air*	D50*	Q*	λ^*
	ai	0	0	0	0	0	0	0	0
X*1	f SrO2*			0	0	0	0	0	0
X*2	f Mg*				0	0	0	0	0
X*3	f DNAN*					0	0	0	0
X*4	f Air*						0	0	0
X*5	D50*							0	0
X*6	Q*								0
X*7	λ^*								

V.3.1. Prise en compte des paramètres seuls

Les paramètres X_i sont tout d'abord pris en compte seuls en utilisant la formule (V-19). La matrice correspondante est présentée en Tableau 65. Les courbes obtenues pour la vitesse de combustion adimensionnée des compositions pyrotechniques sont présentées en Figure 152.

Tableau 65 : Matrice de régression multilinéaire utilisant les X_i^* .

R2		b*	f SrO2*	f Mg*	f DNAN*	f Air*	D50*	Q*	λ^*
0,817	ai	-0,58205	0,53097	1,13170	-0,09038	0,68958	-0,35042	-0,03889	0,20054
X1	f SrO2*			0	0	0	0	0	0
X2	f Mg*				0	0	0	0	0
X3	f DNAN*					0	0	0	0
X4	f Air*						0	0	0
X5	D50*							0	0
X6	Q*								0
X7	λ^*								

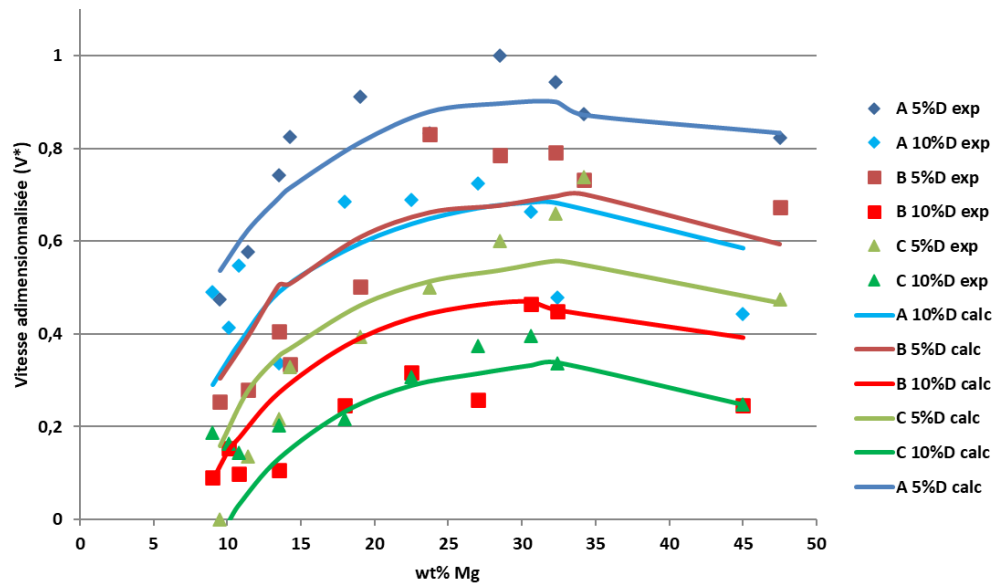


Figure 152 : Comparaison des courbes de vitesses de combustion adimensionnées expérimentales et calculées par régression multilinéaire.

Le modèle obtenu, bien que plutôt correct ($R^2 = 0,817$), ne permet pas de suivre les variations locales de la vitesse de combustion.

L'analyse des coefficients a_i confirme les conclusions précédemment acquises. Avec un a_2 de 1,1317, une augmentation du taux de magnésium (compris entre 10 et 50 wt%) induit l'augmentation de la vitesse de combustion. On retrouve cette conclusion pour les paramètres a_1 , a_4 et a_7 , à savoir le taux d'oxydant, la porosité et la conductivité thermique, avec des valeurs respectives de 0,53097, 0,68958, et 0,20054. À l'inverse, avec des coefficients a_3 , a_5 et a_6 de $-0,09038$, $-0,35042$ et $-0,03889$, à savoir le taux de DNAN, l'augmentation de la taille des particules de magnésium et l'augmentation de la chaleur de réaction respectivement, induisent une diminution de la vitesse. Autant cela est connu dans le cas de la taille des particules et du taux de DNAN, autant dans le cas de la chaleur de combustion la conclusion est contre-intuitive. En revanche cela pourrait s'expliquer par l'influence possible de l'évaporation du magnésium. Celle-ci ayant lieu à $1090\text{ }^\circ\text{C}$ pourrait se produire lors d'une augmentation suffisante de la chaleur de combustion.

De plus, on remarque aussi que la valeur de a_6 (influence de l'enthalpie de réaction Q) est très faible ($-0,03889$), alors que ce paramètre est prépondérant pour la transmission de l'onde de combustion dans le milieu. Il a aussi pu être observé que le taux de DNAN influe positivement sur l'enthalpie de réaction (mesurée en bombe calorimétrique). L'hypothèse selon laquelle l'influence de l'enthalpie Q , à travers la valeur faible de a_6 , est noyée dans les valeurs de a_1 , a_2 et a_3 est donc émise. Ainsi, a_3 est supérieur à 1 et un a_6 proche de 0.

La positivité de a_4 , montrant l'influence du taux volumique d'air (la porosité, ε), implique que l'air présent dans les pores agit au même titre que le peroxyde de strontium, les

valeurs étant proches, 0,68958 pour la porosité et 0,53097 pour le taux de SrO₂. Ce paramètre est donc très certainement lié à au moins un autre paramètre.

Le a_5 est négatif, avec une valeur de -0,35042. Cela signifie qu'une augmentation de la taille des particules de magnésium fait diminuer la vitesse de combustion, ce qui a été confirmé par les analyses effectuées précédemment.

Enfin, a_7 la conductivité thermique, bien que paramètre prépondérant en combustion, n'est pas le coefficient le plus élevé obtenu ($a_7 = 0,20054$). La même hypothèse que pour le cas du paramètre a_6 (Q) est émise, à savoir que la valeur du paramètre a_7 est noyée dans celle des taux de constituants a_1, a_2 et a_3 . La valeur de ce facteur reste supérieure à celle du taux de DNAN et de l'enthalpie de combustion.

Il est tout de même important de rappeler qu'il a précédemment été déterminé qu'il existe une conductivité thermique du lit pour laquelle il est possible d'obtenir un maximum de vitesse. Ce paramètre est donc très certainement aussi lié à d'autres, positivement ou non du point de vue de la vitesse.

V.3.2. Linéaire avec termes croisés

Une complexification du modèle permet de prendre en compte les interactions adimensionnalisées croisées entre deux paramètres. Cette nouvelle variable est nommée $X_{i,j}^*$, avec $a_{i,j}$ le facteur correspondant. L'expression de $X_{i,j}^*$ étant :

$$X_{i,j}^* = X_i^* \times X_j^* \quad (V-20)$$

L'expression de la vitesse s'écrit alors :

$$V^* = b^* + \sum_{i=1}^7 a_i \cdot X_i^* + \sum_{i=1}^6 \sum_{j=2}^7 a_{i,j} \cdot X_{i,j}^* \quad (V-21)$$

Il est à noter que les termes carrés tels que $X_{1,1}^*$ ou $X_{7,7}^*$ ne sont pas pris en compte. Il existe donc, en tout et pour tout, 21 termes croisés $X_{i,j}^*$ tels qu'il est possible de le visualiser dans la matrice type dans le Tableau 66. En prenant en compte les 7 termes $X_{i,j}^*$ ainsi que la constante b^* , la formule (V-21) contient 29 termes.

Parce que le nombre de résultats expérimentaux n'est que de soixante, et que chacun ne correspondant qu'à un unique point du plan d'expérience, il est nécessaire de diminuer le nombre de variables présentes dans la formule (V-21). Les paramètres croisés $X_{i,j}^*$ ont donc été réduits de 21 à 14. Les 21 paramètres croisés, leur sélection ou non, et la raison de ce choix sont présentés en Annexe.

La figure suivante présente la matrice des coefficients obtenus. La Figure 153 présente le tracé de la vitesse de combustion adimensionnée calculée à partir des coefficients obtenus à travers la régression multilinéaire prenant en compte les termes croisés.

Tableau 66 : Matrice des coefficients obtenus par régression multilinéaire des X_i^* et des $X_{i,j}^*$.

R2		b*	f SrO2*	f Mg*	f DNAN*	f Air*	D50*	Q*	λ^*
0,932	ai	-30,48607	16,90157	38,79630	12,04252	16,74185	-0,46861	0,41228	-7,72397
X1	f SrO2*			-17,23218	-1,90074	0,35187	0	0	7,84947
X2	f Mg*				-4,34259	-14,71403	-0,31300	-0,27320	-1,22901
X3	f DNAN*					-5,91715	0	0	-4,72593
X4	f Air*						0	0	2,31285
X5	D50*							0	0,62189
X6	Q*								-0,08715
X7	λ^*								

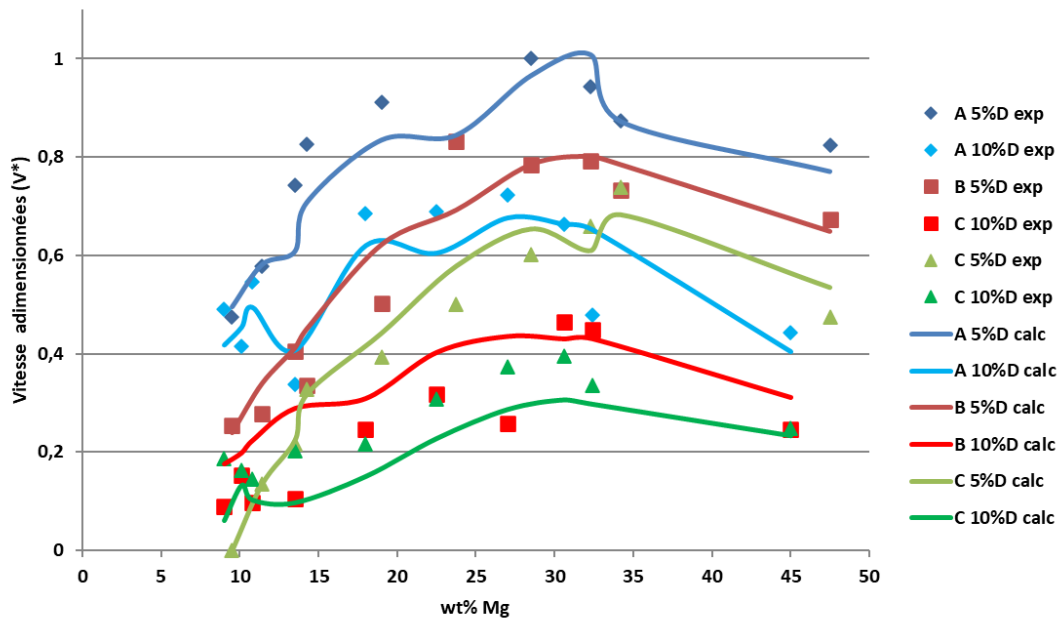


Figure 153 : Comparaison des courbes de vitesses de combustion adimensionnées expérimentales et calculées par régression multilinéaire prenant en compte les termes croisés.

Le coefficient de justesse du modèle R^2 est plus élevé pour cette régression que pour la précédente, il passe de 0,817 pour la première à 0,932 pour celle-ci. Il est possible de noter une amélioration de la justesse de la courbe pour toutes les compositions. La précision du modèle semble cependant moins franche pour les compositions B et C contenant 10 wt% de DNAN.

Les coefficients a_i et $a_{i,j}$ obtenus sont deux à trois ordres de grandeur supérieurs à ceux obtenus précédemment. Les mêmes conclusions que précédemment peuvent être émises pour les coefficients a_i , à l'exception du coefficient a_3 relatif au taux de DNAN qui devient positif, c'est-à-dire que son élévation permet l'augmentation de la vitesse de combustion, mais reste négatif lorsqu'il est couplé avec les autres variables. Il est donc possible d'en conclure que ce coefficient traduit plus l'influence du DNAN sur l'enthalpie de réaction (influence positive) que sur la vitesse elle-même (influence négative du taux de liant sur la vitesse de combustion). En effet, le paramètre a_7 relatif à l'enthalpie de combustion Q reste très faible vis-à-vis des autres a_i et $a_{i,j}$.

Il est noté que la réaction binaire SrO_2/DNAN contribue négativement à l'augmentation de la vitesse de combustion, avec un $a_{1,3}$ de $-1,90074$. En effet, cela s'explique par le fait qu'une partie des atomes oxygènes libérés par la décomposition du peroxyde de strontium ne sont plus disponibles pour oxyder le magnésium. Il en est de même pour le coefficient $a_{3,4}$ relatif à la réaction entre l'air contenu dans les pores et le DNAN, dont la valeur de $-5,91715$.

La fraction d'air présente (porosité) a à la fois un effet positif sur la vitesse de combustion si elle est prise seule, et négatif lorsque corrélée au taux de magnésium. Il est indubitable que la présence d'air facilite la combustion du magnésium, l'aspect positif du coefficient de cette variable traduit à notre sens son implication dans l'enthalpie de la réaction. À l'inverse, la valeur très négative du coefficient croisé de la porosité avec le taux de magnésium induit la difficulté de transmission de l'énergie avec la diminution des points de contact entre grains, et donc l'effet négatif de la porosité sur la vitesse de combustion.

Bien qu'il semble que la conductivité thermique seule reste un paramètre négatif vis-à-vis de l'augmentation de la vitesse de combustion, toutes les interactions croisées de ce paramètre avec les taux de constituants sont significatives, à l'exception des termes croisés avec la taille de particules de Mg et la chaleur de réaction Q.

V.3.3. Analyse multilinéaire à l'aide des nombres adimensionnels

L'influence des nombres adimensionnels mis en place sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques sera analysée par régression multilinéaire.

Les nombres ne possédant, par définition, aucune dimension, l'hypothèse selon laquelle ils sont liés entre eux par une loi produit et sont élevés à une puissance qui leur est propre est toujours de mise. Cette expression est linéarisée par le logarithme népérien. L'expression est donc la suivante, avec N_i les nombres adimensionnels mis en place au V.2.1. , à la différence des X_i précédents qui étaient des adimensionnalisations des paramètres d'étude.

$$V^* = b^* + \sum_{i=1}^5 a_i \cdot \ln(N_i) \quad (\text{V-22})$$

La vitesse de combustion est en revanche toujours sous forme adimensionnée. La matrice des coefficients et les courbes obtenues pour la vitesse de combustion sont présentées ci-dessous.

Le fait que l'épaisseur de flamme ef soit une donnée de sortie du problème, et non une donnée d'entrée, ne permet pas d'utiliser le nombre adimensionnel $\frac{D_{50}}{ef}$ pour déterminer l'influence de celui-ci sur la vitesse de combustion, en relation avec les autres.

Tableau 67 : Matrice des coefficients des nombres adimensionnels seuls.

R2		b	N	ρ_{app}/ρ_{th}	Φ_1	Φ_2
0.712	Ni	6.02230	0.53317	-0.59952	0.29747	-0.32887
N1	N			0	0	0
N2	ρ_{app}/ρ_{th}				0	0
N3	Φ_1					0
N4	Φ_2					

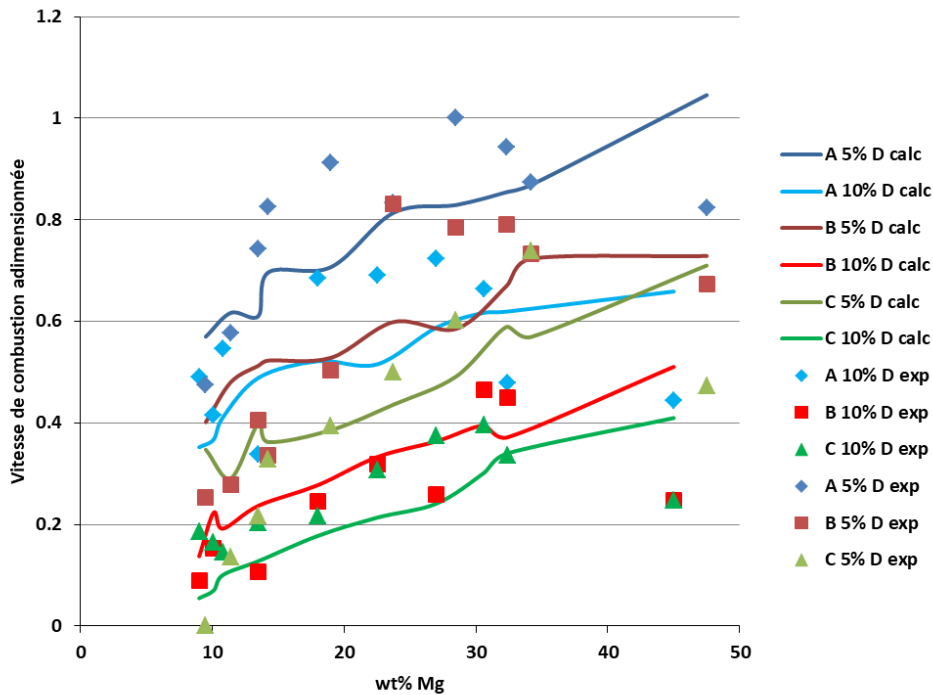


Figure 154 : Comparaison des courbes de vitesses de combustion adimensionnées expérimentales et calculées par régression multilinéaire pour les nombres adimensionnels seuls.

Dans ce premier cas, la corrélation avec les valeurs expérimentales adimensionnées est plus faible que celle obtenue avec les paramètres seuls à la section précédente, R^2 de 0,712 précédemment et 0,821 dans le cas ci-dessus. L'analyse des coefficients permet les mêmes conclusions. La richesse Φ_2 influe négativement sur l'augmentation de la vitesse de combustion, alors que la richesse Φ_1 va influencer positivement sur celle-ci. De même pour la densification $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$, dont la valeur est de $-0,59952$.

La diminution de la taille des particules, via le nombre N , $\frac{\alpha}{\sqrt{Q \cdot D_{50}}}$, en Tableau 67 permet toujours d'obtenir une augmentation de la vitesse de combustion, N étant positif avec une valeur de 0,53317.

L'analyse suivante voit l'introduction des termes croisés entre les nombres adimensionnels dans le modèle de régression multilinéaire. La matrice des coefficients est donnée ci-dessous avec l'estimation de la vitesse adimensionnée calculée, qui est comparée à la vitesse de combustion expérimentale adimensionnée, dans la figure ci-après.

Tableau 68 : Matrice des coefficients des nombres adimensionnels et des termes croisés.

R2		b	N	ρ_{app}/ρ_{th}	Φ_1	Φ_2
0.871	Ni	-7.58790	-0.64441	-13.87073	-1.14322	-0.07072
N1	N			-1.14040	-0.04116	-0.02095
N2	ρ_{app}/ρ_{th}				-0.83127	0.18566
N3	Φ_1					-0.18079
N4	Φ_2					

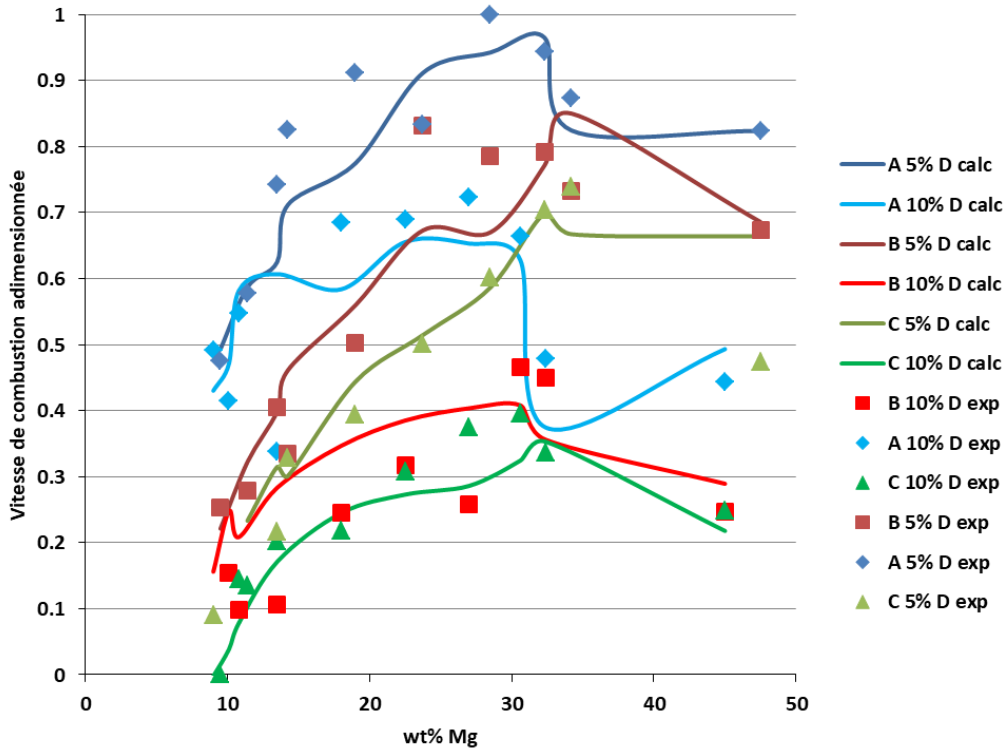


Figure 155 : Comparaison des courbes de vitesses de combustion adimensionnées expérimentales et calculées par régression multilinéaire pour les nombres adimensionnels et des termes croisés.

Le faible nombre de nombres adimensionnels permet de prendre en compte la totalité des termes croisés sans avoir à réduire leur nombre. L'introduction des termes croisés permet l'obtention d'une amélioration de la corrélation précédente, avec R^2 qui passe de 0,828 à 0,871.

L'influence du nombre $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$, précédemment négatif et très faible, est toujours ici négatif, mais son influence apparaît comme prépondérante. Il est ici le paramètre principal. La valeur du coefficient relatif à la densification étant aussi important dénote le caractère primordial qu'a la porosité sur la vitesse de combustion. Dans ce cas-ci, cela implique que la porosité ($1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{th}} = \varepsilon$) joue un rôle positif sur la vitesse de combustion. En effet, si la porosité correspond au taux volumique d'air présent, la densification à l'inverse représente la part de solide dans le

lit de poudre. Un coefficient négatif signifie qu'une trop grande densification du lit de poudre ne permet pas une transmission correcte de l'onde de combustion.

Il a été vu au Tableau 66 au paragraphe V.3.2. précédent que la porosité jouait un rôle positif seule (influence sur l'enthalpie de combustion) mais négatif vis-à-vis de la transmission de l'énergie par diminutions des points de contacts entre grains. Cette influence se retrouve dans la valeur du paramètre de densification (Tableau 68), avec une valeur de $-13,87$. De plus, on retrouve des interactions significatives avec les nombres N (relatif aux apports diffusif et enthalpique) et Φ_1 (relatif à la réaction SrO_2/DNAN), induisant une diminution de la vitesse de combustion avec une diminution de la porosité et diminution de la transmission des gaz de décomposition de l'oxydant au sein du lit de poudre.

L'influence de la richesse Φ_2 (liée à la réaction SrO_2/DNAN) semble relativement négligeable. Elle doit, si on la compare avec l'analyse effectuée à la section précédente, prendre en compte l'enthalpie de la réaction binaire entre l'oxydant et le liant. Celle-ci a un effet positif sur l'énergie de combustion qui influe aussi positivement sur l'augmentation de la vitesse de combustion. On remarquera que cette influence positive se retrouve dans le terme croisé N_{24} (entre $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$ et Φ_2), valant $0,186$. Enfin, l'influence croisée avec la richesse Φ_1 , terme N_{34} , est négative ($-0,18$), corroborant les conclusions précédentes entre ces deux réactions.

Le coefficient relatif à la richesse Φ_1 est, quant à lui, négatif. Cela signifie que l'augmentation de la richesse (augmentation du taux de magnésium) de cette réaction est négative vis-à-vis de l'augmentation de la vitesse de combustion. Il s'agit là d'une conclusion contre-intuitive, mais le taux de magnésium étant dans le cas présent toujours inférieur à 50 wt%, une augmentation au-delà de cette valeur induira nécessairement une diminution de la vitesse. Une valeur négative ne semble donc pas illogique.

L'utilisation des nombres adimensionnels permet donc d'obtenir une estimation correcte de la vitesse de combustion adimensionnalisée.

V.3.4. Régression multilinéaire adimensionnelle de part et d'autre du maximum de vitesse

Le tracé du nombre adimensionnel $N \left(\frac{\alpha}{\sqrt{Q} \cdot D_{50}} \right)$ en fonction du rapport des richesses Φ_1 et Φ_2 a été étudié précédemment. Les courbes obtenues ont une forme de « V », présentant un minimum local. L'hypothèse est émise que de part et d'autre de ce minimum les courbes présentent deux modes de combustion différents. Cette section présente l'application des régressions multilinéaire vues précédemment à ces branches, gauche ou droite, à l'aide des nombres adimensionnels N , $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$, Φ_1 et Φ_2 .

Le Tableau 69 et le Tableau 70 suivants présentent les régressions multilinéaires avec termes croisés sur les branches gauches et les branches droites, respectivement, des courbes $N = f\left(\frac{\Phi_1}{\Phi_2}\right)$.

Tableau 69 : Régression multilinéaire avec termes croisés sur les branches gauches des courbes $N = f\left(\frac{\Phi_1}{\Phi_2}\right)$.

R2		b	N	ρ_{app}/ρ_{th}	Φ_1	Φ_2
0.895	Ni	-31.78501	-2.47018	-33.88507	7.86460	-10.96939
N1	N			-2.64045	0.42414	-0.61517
N2	ρ_{app}/ρ_{th}				2.07954	-2.91100
N3	Φ_1					-0.16277
N4	Φ_2					

Tableau 70 : Régression multilinéaire avec termes croisés sur les branches droites des courbes $N = f\left(\frac{\Phi_1}{\Phi_2}\right)$.

R2		b	N	ρ_{app}/ρ_{th}	Φ_1	Φ_2
0.889	Ni	9.81577	0.72325	1.28399	-2.92920	2.64993
N1	N			0.06257	-0.17959	0.10675
N2	ρ_{app}/ρ_{th}				-0.73347	1.40425
N3	Φ_1					-0.32585
N4	Φ_2					

Les figures suivantes présentent les courbes associées.

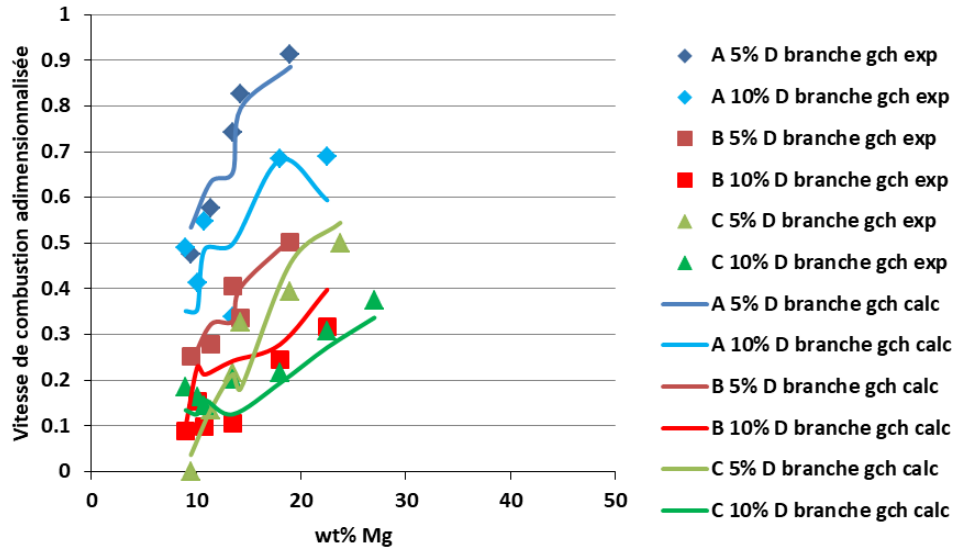


Figure 156 : Comparaison des courbes de régression multilinéaire avec termes croisés des branches gauches des courbes $N = f(\Phi_1/\Phi_2)$.

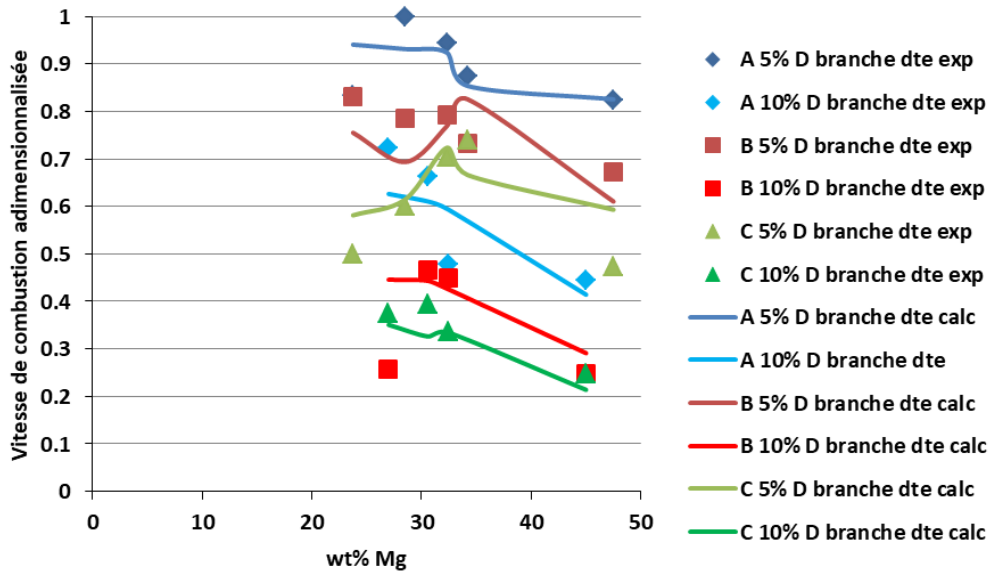


Figure 157 : Comparaison des courbes de régression multilinéaire avec termes croisés des branches gauches des courbes $N = f(\Phi_1/\Phi_2)$.

Outre de bons coefficients de corrélation, il est possible d’observer en Tableau 10 et Tableau 11 une inversion de signe de certains coefficients de paramètres.

Dans le cas des branches gauches, (Figure 156 et Tableau 69), N est négatif et vaut $-2,47$. Cela signifie que l’augmentation de N exerce une influence négative sur l’augmentation de la vitesse de combustion. N peut augmenter de façons différentes, soit par l’augmentation de la diffusivité, soit par la diminution de la granulométrie, soit enfin par la diminution de l’enthalpie de combustion. Or, l’augmentation des deux dernières est positive vis-à-vis de l’augmentation de la vitesse. Ainsi, pour une même composition, l’augmentation de la diffusivité est négative vis-à-vis de l’augmentation de la vitesse de combustion. Cela se retrouve avec les autres paramètres. En effet, on voit que le coefficient de Φ_1 est positif, cela prouve que

dans le cas de ces branches gauches, l'augmentation du taux de Mg permet d'obtenir des vitesses plus élevées, car il s'agit ici à des compositions contenant entre 10 et 30 wt% de Mg, soit des taux relativement faibles. Une augmentation de la diffusion, c'est-à-dire une déperdition de chaleur dans le milieu, dans un cas où la réaction Mg/SrO₂ est nécessaire à l'allumage et la propagation de l'onde de combustion, est bien négative. Cela est bien validé par le terme croisé entre N et $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$ qui est négatif.

On retrouve par ailleurs un coefficient très négatif pour le nombre $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$, signifiant bien qu'une densification du milieu est négative vis-vis de l'augmentation de la vitesse de combustion (augmentation de la vitesse de combustion par augmentation de la porosité).

La valeur très négative du coefficient de Φ_2 corrobore toujours l'influence négative du taux de liant sur la vitesse de combustion, dans le cas des branches gauches.

Dans le cas des branches droites, on remarque que le coefficient de la richesse Φ_1 de la réaction SrO₂/Mg est très négatif. En effet, le maximum de vitesse a déjà été atteint, l'augmentation du taux de magnésium ne peut qu'être néfaste à l'augmentation de la vitesse de combustion ; cela induisant une augmentation de la diffusivité thermique du milieu. Cela est corroboré par le terme croisé entre Φ_1 et $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$, N_{23} qui est négatif (-0,73). On retrouve aussi un coefficient de Φ_2 positif, signifiant que l'augmentation de la quantité de DNAN permet certainement une diminution de la conductivité thermique du milieu, donc de la diffusivité. Étrangement, la densification $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$ devient positive et d'une valeur moins prépondérante qu'elle l'était auparavant. Cela paraît étonnant car une augmentation de la porosité permet également une diminution de la diffusivité thermique.

La positivité du coefficient du nombre N peut ici être attribuée à l'influence de la taille des particules.

V.3.5. Conclusion sur l'analyse multilinéaire

Une adimensionnalisation des paramètres déterminés comme les plus influents de la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques a été établie. L'hypothèse qui a été émise est que ces paramètres sont liés par une loi produit et que chacun de ces paramètres est élevé à une puissance qui lui est propre. Ainsi, la linéarisation de cette expression adimensionnée de la vitesse doit permettre d'avoir accès à des coefficients rendant compte de leur influence propre sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques.

Cette analyse a été effectuée dans deux cas : en considérant les paramètres adimensionnalisés seuls dans un premier temps ; en prenant en compte les influences croisées entre deux paramètres dans un second. La grande quantité de paramètres croisés a imposé d'en

sélectionner un certain nombre. Les deux analyses ont permis d'obtenir des modèles spécifiques au cas de compositions ternaires composées d'un oxydant peroxyde, d'un réducteur métallique et d'un liant énergétique. Les deux modèles présentent une bonne justesse avec des coefficients de corrélation R^2 de 0,817 et 0,932 respectivement pour le premier et second modèle.

Il est en revanche nécessaire de noter que les variables utilisées sont liées entre elles par des lois de mélanges des taux de constituants, plus ou moins simples. Il est donc possible que ces interactions exercent une influence sur la valeur des coefficients obtenus. La faible influence du coefficient a_6 relatif à l'enthalpie de réaction Q sous-entend que son influence réelle est noyée dans les autres paramètres (a_1, a_2, a_3) et d'autres analyses ultérieures pourraient ne pas le prendre en compte.

Une régression multilinéaire a ensuite été effectuée à l'aide des nombres adimensionnels mis en place dans le paragraphe V.2.1, seuls dans un premier temps, puis en prenant en compte les interactions entre eux à travers les termes croisés dans un second temps. L'utilisation de ceux-ci permet d'établir qu'ils sont, en effet, représentatifs du problème considéré, car l'estimation obtenue de la vitesse de combustion adimensionnalisée est proche de ce qui est observé expérimentalement.

Enfin, une analyse multilinéaire avec termes croisés est effectuée sur les courbes de $N = f\left(\frac{\Phi_1}{\Phi_2}\right)$, de part et d'autre du minimum local, soit sur les branches gauches et droites du « V » formé par les courbes. La volonté était de déterminer qu'un mode de combustion différent est à l'œuvre de part et d'autre du maximum de vitesse. L'analyse des coefficients obtenus montre effectivement une évolution dans l'influence des paramètres mesurables étudiés à travers les nombres adimensionnels utilisés.

V.4. Conclusion sur l'étude adimensionnelle de la vitesse de combustion

Dans un premier temps, Les lois de mélange permettant d'estimer la valeur de la conductivité thermique ont été mises en œuvre. Malgré l'absence de données expérimentales pour les produits étudiés, l'évolution de ce paramètre semble cohérente avec les vitesses de combustion obtenues.

Dans un second temps, les nombres adimensionnels qui, d'après le théorème Vaschy-Buckingham, sont représentatifs du problème traité ont été étudiés. Ces nombres ont été mis en place avec les 7 paramètres influents que qui ont été préalablement sélectionnés. 3 nombres adimensionnels ont donc été obtenus, auxquels s'ajoutent les richesses de mélanges, Φ_1 et Φ_2 , correspondant aux deux réactions binaires ayant lieu, SrO_2/Mg et SrO_2/DNAN . L'étude de ces

nombre adimensionnel, et notamment de N ($N = \frac{\alpha}{\sqrt{Q \cdot D_{50}}}$), à travers le tracé de ce nombre en fonction du rapport $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ permet l'extraction par une méthode graphique d'un point caractéristique de la courbe. L'abscisse de ce point permet de remonter au taux massique de magnésium qui correspondrait à une composition dont la vitesse serait le maximum théorique atteignable pour ce type de composition pyrotechnique.

Dans un troisième temps, un modèle de régression multilinéaire qui permettrait de mettre en lumière les influences précises de chacun des 7 paramètres retenus sur la vitesse de combustion a été étudié. Une première étude de ces paramètres seuls donne une certaine satisfaction mais met en lumière l'existence d'une influence conjointe de plusieurs paramètres entre eux. Ainsi, dans une seconde étude des termes croisés ont été intégrés pour rendre compte de ces influences conjointes. Le dernier modèle rend correctement les évolutions, même locales, de la vitesse de combustion avec un R^2 de 0,932.

Ensuite, l'analyse multilinéaire a été réitérée en utilisant les nombres adimensionnels. L'analyse prenant en compte les nombres adimensionnels seuls permet d'obtenir un modèle moins précis que celui qui est obtenu avec les paramètres d'études seuls, avec des R^2 de 0,817 pour le modèle utilisant les paramètres seuls et 0,712 pour celui utilisant les nombres adimensionnels seuls. La prise en compte des interactions croisées entre les nombres adimensionnels a mis en lumière l'influence prépondérante de la porosité sur la vitesse de combustion. La densification des lits de poudre doit donc être suffisante pour obtenir les vitesses de combustion les plus élevées. De la même manière ce paramètre apparaît comme le principal levier de modulation de la vitesse de combustion, de par son influence sur la transmission de la chaleur par conduction en influant sur le nombre de point de contact entre les grains d'une part, et le rôle isolant de l'air lors d'une transmission de l'énergie par conduction.

Enfin, cette méthodologie a été appliquée aux branches gauches et droites du « V » formé par les courbes $N = f\left(\frac{\Phi_1}{\Phi_2}\right)$, en prenant en compte les termes croisés. L'analyse des coefficients obtenus permet d'établir qu'il existe un mode de combustion différent de part et d'autre du maximum de vitesse, et que l'influence sur la vitesse de combustion des paramètres étudiés à travers les nombres adimensionnels évolue de manière différente selon que la composition se situe sur la branche gauche ou la branche droite de la courbe.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ces travaux de thèse ont permis d'étudier les influences de plusieurs paramètres : les taux de constituants, le taux d'un liant énergétique, la taille des particules de réducteur, l'enthalpie de réaction, la porosité, et enfin la conductivité thermique du mélange choisi. Tous ces paramètres sont connus pour avoir un impact significatif sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques. Pris séparément la manière dont ils influent est assez bien comprise, mais la grande diversité des compositions pyrotechniques, tant par leurs applications que par leurs formulations induit que ces influences sont souvent peu généralisables et difficilement quantifiables. Ainsi, l'objectif de ce mémoire a été l'étude de l'influence conjointe de plusieurs paramètres, dans le but de mettre en place un outil qui permettrait de simplifier la tâche ardue des formulateurs qui développent de nouvelles compositions pyrotechniques. La formulation de ces compositions a été faite sur une base de représentativité des mélanges étudiés, ainsi qu'une apparente simplicité dans les réactions oxydant/réducteurs mises en jeu par ces espèces chimiques. Un objectif connexe est de déterminer, par calcul, la conductivité thermique des lits des poudres étudiés.

Premièrement, notre étude a porté sur les analyses thermocinétiques de ces constituants, peroxyde de strontium, magnésium et 2,4-dinitroanisole. Les analyses ATG et DSC portant sur le SrO₂ et le Mg ont validé les observations de la littérature les concernant. De plus, la relation entre la capacité thermique du SrO₂ et la température a pu être établie, donnée presque absente de la littérature sur ce composé :

$$C_p(T) = A + BT \cdot 10^{-3} + CT^{-2} \cdot 10^5 + DT^2 \cdot 10^{-6} + ET^{-3} \cdot 10^3 + FT^3 \cdot 10^{-9}$$

Avec = -7,92885 [J.g⁻¹.K⁻¹] ; B = 69,0125 ; C = 0 ; D = -181,871; E = 0 ; F = 160,846

Malgré le fait que ce composé soit très utilisé en pyrotechnie pour produire une lumière rouge, peu de données thermodynamiques sont présentes dans la littérature. Cette lacune a donc été complétée, mais il est à signaler que cette loi d'évolution de la capacité calorifique du peroxyde de strontium prend certainement en compte une quantité de carbonate de strontium dans la composition de celui-ci.

D'autre part, les analyses conduites sur le liant énergétique utilisé, le 2,4-Dinitroanisole, ont montré le polymorphisme de ce composé, qui recristallise sous une autre forme avec le solvant utilisé ici. Il n'est malheureusement pas possible de dire si cette modification cristalline a un effet sur la vitesse de combustion ou sur l'inflammation de la composition.

Enfin, ces analyses thermiques ont pu mettre en lumière certains phénomènes mis en jeu dans le cas des compositions pyrotechniques ternaires. Elles ont notamment permis d'extraire l'énergie d'activation des principales réactions exothermiques obtenues à partir des thermogrammes DSC. Il a donc été possible d'attribuer certains des pics à des réactions spécifiques.

Deuxièmement, l'étude de l'influence des paramètres choisis, sur la vitesse de combustion, a été menée.

Dans un premier temps, seuls les taux de liant, de peroxyde de strontium et de magnésium ont été étudiés dans le but de restreindre le champ d'étude. La balance entre SrO_2 et Mg a été étudiée pour des rapports massiques compris entre 10/90 et 90/10. Le taux de DNAN est fixé à deux niveaux, 5 ou 10 % massiques. Les résultats obtenus ont permis, d'une part de mettre en lumière l'influence du DNAN (liant mécanique) sur la vitesse de combustion, et de restreindre la balance SrO_2/Mg autour de proportions permettant de visualiser l'évolution de la vitesse de combustion autour d'un maximum, d'autre part.

Dans un second temps, les bornes de la plage du ratio SrO_2/Mg ont été réduite à 10/90 et 50/50. De plus, les autres paramètres choisis ont été introduits. Trois classes granulométriques de magnésium, A, B et C, ont été produites et caractérisées :

- $140 \mu\text{m} < D_{50, A} < 200 \mu\text{m}$
- $200 \mu\text{m} < D_{50, B} < 250 \mu\text{m}$
- $250 \mu\text{m} < D_{50, C} < 300 \mu\text{m}$

Les mesures de vitesse de combustion ont montré que la diminution de la taille des particules de réducteur était contributive d'une augmentation de la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques (+ 150 % dans certains cas).

La mesure de l'enthalpie de réaction a fait l'objet d'une étude en parallèle en enceinte calorimétrique. Cette étude a montré l'importance de l'atmosphère utilisée sur la réaction. Les mesures ayant été faites sous argon, les mesures ont montré que la quantité d'oxydant présente n'était pas suffisante pour produire une combustion totale. Cela montre le rôle des composés azotés sous d'une atmosphère neutre lors des mesures calorimétriques.

La conductivité thermique n'a pu faire l'objet de mesures. Elle a dû être estimée par des lois de mélange. Pour cela, une méthode de calcul sur plusieurs échelles a été mise en place, du mélange SrO_2/DNAN au lit de poudre en passant par grain de composition ternaire. Cette méthode a été appliquée sur plusieurs modèles disponibles dans la littérature. Afin de déterminer le modèle le plus adapté, les mêmes méthodes ont été appliquées sur des matériaux inertes pour lesquels des points de comparaison sont disponibles. Ces points de comparaison sur des matériaux inertes ont été obtenus grâce à des modélisations par Automates Cellulaires,

méthode actuellement étudiée au Laboratoire PRISME, grâce à des mesures effectuées par l'entreprise THERMOCONCEPT (méthode du hot-disk). Les résultats obtenus ont permis de déterminer le modèle de calcul le plus représentatif. Il s'agit du modèle de Hashin et Shtrikman ; tout en faisant l'hypothèse que le lit de poudre est constitué de charges sphériques, les grains, entourés unitairement d'une coque isolante, de l'air, en raison de la forte porosité mesurée.

Troisièmement, l'influence des différents paramètres de l'étude a été étudiée à travers la mise en place de nombres adimensionnels représentatifs du problème considéré. Ils ont été établis en utilisant le théorème de Vacshy-Buckingham, et sont au nombre de 3. Le rapport entre l'épaisseur de flamme et le diamètre de particules de magnésium, $\frac{ef}{D_{50}}$; le rapport des masses volumiques apparente et réelle (densification), $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$; et un nombre adimensionnel appelé N , $\frac{\lambda}{\sqrt{Q \cdot D_{50} \cdot Cp \cdot \rho_{app}}}$, ce nombre correspond au rapport de l'apport diffusif et de l'apport enthalpique. Deux autres nombres adimensionnels annexes ont été ajoutés, Φ_1 et Φ_2 , représentant les richesses des deux réactions binaires du mélange, entre l'oxydant SrO_2 et le magnésium d'une part, et le SrO_2 et le DNAN d'autre part. Le tracé de N en fonction de $\frac{\Phi_1}{\Phi_2}$ permet d'obtenir des courbes en forme de « V », présentant un minimum local. Ce minimum est extrait par l'intersection des deux droites de tendance des branches du « V ». Le taux de magnésium défini par cette intersection semble correspondre à la composition qui permettrait d'obtenir le maximum de vitesse.

Quatrièmement, les influences croisées des différents paramètres de l'étude sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques ont été estimées à travers une analyse multilinéaire de ceux-ci. L'influence directe de la porosité des lits de poudre, qui a été relevée lors de chaque essai, n'avait pu être déterminée précédemment et pu ici être analysée conjointement aux autres paramètres.

L'hypothèse a été faite selon laquelle la relation liant ces paramètres est un produit de ces variables élevées à une puissance qui leur est propre. L'extraction des puissances s'est donc faite à l'aide des paramètres préalablement adimensionnalisés. Deux analyses ont été menées, la première avec les paramètres seuls, la seconde avec les termes croisés. Elles ont produit des modèles d'une précision acceptable, avec des R^2 de 0,817 et 0,932 respectivement, pour les 60 compositions testées. Ces analyses ont mis en lumière l'importance de la porosité et de la conductivité thermique d'une part, et le fait que tous ces paramètres sont toujours liés entre eux par des lois de mélanges induisant, sur les coefficients obtenus, un biais. Cela est notamment visible vis-à-vis du coefficient lié au paramètre Q (l'enthalpie de réaction), étonnamment faible.

La poursuite de l'analyse multilinéaire s'est effectuée par l'utilisation des nombres adimensionnels mis en place à l'exception du nombre $\frac{ef}{D_{50}}$, pour lequel la variable ef est une variable de sortie du problème et non d'entrée. Il semble donc préférable de ne pas utiliser ce paramètre pour étudier l'influence des nombres adimensionnels sur la vitesse de combustion.

Le modèle obtenu est moins précis dans le cas d'une analyse sans termes croisés (paramètres seuls). En effet, la prise en compte de termes croisés dans la régression permet d'obtenir des coefficients de corrélation R^2 plus élevés (passage de 0,817 à 0,871). Les résultats montrent toujours une prépondérance du nombre lié à la porosité, $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$.

Enfin, la méthodologie de régression multilinéaire à termes croisés a été utilisée dans le cas des courbes obtenues lors du tracé de $N = f\left(\frac{\Phi_1}{\Phi_2}\right)$. Les branches gauches et droites du « V » formé par ces courbes ont été analysées à l'aide des nombres adimensionnels N , $\frac{\rho_{app}}{\rho_{th}}$, Φ_1 , et Φ_2 , afin de déterminer s'il existe un mode de combustion différent de part et d'autre du maximum de vitesse de combustion, signifié par le minimum local des courbes. Les résultats des analyses ont montré qu'il existait effectivement une évolution dans l'influence seule et croisée des paramètres étudiés à travers les nombres adimensionnels, par le changement du signe et de la valeur de certains coefficients.

Ces résultats nécessiteraient une robustification d'une part pour assurer la répétabilité de la grande quantité de vitesses de combustion mesurées. D'autre part, par la maîtrise de la porosité des compositions qui aurait dû être réalisée indépendamment des autres paramètres. Cela aurait néanmoins demandé de modifier le dispositif de mesure de la vitesse de combustion en gouttière qui est lui-même imposé par le standard qui a été repris.

L'utilité des nombres adimensionnels mis en place semble avoir été démontrée. Il est possible en revanche de les diversifier par l'introduction d'autres paramètres d'étude, tels que la pression de compression, ou la pression d'oxygène atmosphérique autour du lit de poudre lors des tirs en gouttière. Il serait également intéressant d'effectuer des mesures de vitesse de combustion dans des tubes transparents, l'influence d'une atmosphère environnante pourrait y être quasiment éliminée.

Par ailleurs l'étude de la constante b^* des lois de régression multilinéaire n'a jamais été approfondie. En effet, celle-ci contient toutes les influences qui ne sont pas prises en compte par les paramètres étudiés. Parmi ceux-ci se trouvent les paramètres cinétiques de la réaction chimique à travers l'énergie d'activation E_a et le paramètre pré-exponentiel A . Un nouveau nombre adimensionnel à inclure pourrait donc être le paramètre $\frac{E_a}{R \cdot T_0}$ de la loi d'Arrhenius et qui

est implicitement pris en compte dans le coefficient de la loi de Vieille avec la température initiale T_0 .

Enfin, ces travaux peuvent servir de base à une approche multiparamétrique croisée de la vitesse de combustion à l'aide d'outils tels que les automates cellulaire ou de modèles prédictifs.

RÉFÉRENCES

- [1] Quinchon J. et al., Les poudres, propergols et explosifs, tome 1 : Les explosifs, Techniques et Documentation (Lavoisier), Paris, France, 1982. ISBN 2-85206-158-9
- [2] Mathieu D., Beaucamp S., Matériaux énergétiques, Techniques de l'ingénieur Fondamentaux en chimie, 2004, af6710,
- [3] Quinchon J. et al., Les poudres, propergols et explosifs, tome 4 : Les propergols, Techniques et Documentation (Lavoisier), Paris, France, 1982. ISBN 2-85206-158-9
- [4] Quinchon J. et al., Les poudres, propergols et explosifs, tome 3 : Les poudres pour armes, Techniques et Documentation (Lavoisier), Paris, France, 1982. ISBN 2-85206-158-9
- [5] Quinchon J. et al., Les poudres, propergols et explosifs, tome 2 : Les nitrocelluloses, Techniques et Documentation (Lavoisier), Paris, France, 1982. ISBN 2-85206-158-9
- [6] . Ward J. R., inventor, MgH_2 and $Sr(NO_3)_2$ Pyrotechnic composition, The United States of America as represented by the Secretary of the Army, US patent 4,302,259.
- [7] Caillaut N., Cazajous D., Pyrotechnic gas generator component, Nexter Munitions, US patent 9,574,856 B2.
- [8] Koch, E.-C., n.d. Pyrotechnic Countermeasures: V. Performance of Spectral Flare Compositions Based on Aromatic Compounds 10.
- [9] Conkling, J, A, Chemistry of Pyrotechnics: Basic Principles and Theory, M, Dekker: New York, 1985.
- [10] Steinhauser, G., Klapötke, T. M., 2008. "Green" Pyrotechnics: A Chemists' Challenge. *Angew. Chem. Int. Ed.* 18.
- [11] Corbel, J. M. L., van Lingen, J.N.J., Zevenbergen, J. Z., Gijzeman, O. L. J., Meijerink, A., 2013. Study of a Classical Strobe Composition. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 38, 634–643. <https://doi.org/10.1002/prop.201200137>
- [12] Brown, M. E., 2001. Some Thermal Studies on Pyrotechnic Compositions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Vol 65* (2001) 323-334.
- [13] Agrawal, J. P., 2010. High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics. Wiley-VCH, Weinheim.
- [14] Ellern, D. H., 1968. Military and Civilian Pyrotechnics. Chemical Publishing Company inc., Nez York.
- [15] Berger, B. Parameters Influencing the Pyrotechnic Reaction. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 2005, 30 (1), 27–35. <https://doi.org/10.1002/prop.200400082>.
- [16] Chan & al., Energetic binder explosive, The United States of America as represented by the Secretary of the Navy, US patent 5,316,600.
- [17] Sabatini J. J., Freeman C., Poret J. C., Nagori A. V., Chen G., An Examination of Binder Systems and Their Influences on Burn Rates of High-Nitrogen Containing Formulations, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, doi : 10.1002/prop201000061.
- [18] Smith, K. J., Morgan, M., Pietrobon, R., 2019. Pyrotechnic Films Based on Thermites Covered with PVC. *Propellants Explos. Pyrotech.* 4.
- [19] Ernst-Christian Koch, Metal-Fluorocarbon-Pyrolants III Development and Application of Magnesium/Teflon/Viton (MTV)., *Propellants Explos. Pyrotech.* 5.
- [20] Hwang, C.-C., Tsai, J.-S., Huang, T.-H., Peng, C.-H., Chen, S.-Y. Combustion Synthesis of Ni–Zn Ferrite Powder—Influence of Oxygen Balance Value. *Journal of Solid State Chemistry* 2005, 178 (1), 382–389. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.10.045>.

- [21] Koch, E.-C., Pyrotechnic Countermeasures. III: The Influence of Oxygen Balance of an Aromatic Fuel on the Color Ratio of Spectral Flare Compositions. *Prop., Explos., Pyrotech.* 2007, 32 (5), 365–370. <https://doi.org/10.1002/prop.200700227>.
- [22] Glassman, I., Yetter, R. A., Glumac, N. G. *Combustion*, 5. ed., AP, Academic Press/Elsevier: Amsterdam, 2015.
- [23] Weiser, V., Kelzenberg, S., Eisenreich, N. Influence of the Metal Particle Size on the Ignition of Energetic Materials. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 2001, 26 (6), 284. [https://doi.org/10.1002/1521-4087\(200112\)26:6<284::AID-PREP284>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-4087(200112)26:6<284::AID-PREP284>3.0.CO;2-T).
- [24] Rugunanan, R. A., Brown, M. E. Combustion of Binary and Ternary Silicon/Oxidant Pyrotechnic Systems, Part II: Binary Systems With Sb_2O_3 and KNO_3 as Oxidants. *Combustion Science and Technology* 1993, 95 (1–6), 85–99. <https://doi.org/10.1080/00102209408935328>.
- [25] Rugunanan, R. A., Brown, M. E. Combustion of Binary and Ternary Silicon/Oxidant Pyrotechnic Systems, Part I: Binary Systems with Fe_2O_3 and SnO_2 as Oxidants. *Combustion Science and Technology* 1993, 95 (1–6), 61–83. <https://doi.org/10.1080/00102209408935327>.
- [26] Lessard P., Beaupre F., Effect of Porosity on the Burn Rate of a Gas-Generating Composition, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 28 (2003), No. 3. <https://doi.org/10.1002/prop.200390019>
- [27] Vieille P., Étude sur le mode de combustion des substances explosives, 1893
- [28] Kármán, T. von, Millán, G., 1953. Thermal theory of a laminar flame front near a cold wall. *Symposium (International) on Combustion* 4, 173–177. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(53\)80023-8](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(53)80023-8)
- [29] Marble F. E., Adamson T. C. Jr., Ignition and Combustion in a Laminar Mixing Zone, *Journal of Jet Propulsion*, 1954, <https://doi.org/10.2514/8.6461>
- [30] Emmons H. W., (1956). The film combustion of liquid fuel. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 36(1-2), 60-71.
- [31] Braowell J. E., Sellars J. R., Solution of laminar flame problems by use of the analog computer, Department of Aeronautical Engineering, Engineering Research Institute, University of Michigan Ann Arbor 1956
- [32] Baum, H. R., & Atreya, A. (2015). The Elliptic Emmons Problem. In *ICHMT DIGITAL LIBRARY ONLINE*. Begel House Inc.
- [33] Summerfield M., Sutherland G. S., Webb M. J., Taback H. J. and Hall K. P., "Burning Mechanism of Ammonium Perchlorate Propellants," *Solid Propellant Rocket Research, Progress in Astronautics and Rocketry Series*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1960, pp. 141-182.
- [34] Steinz J. A. and Summerfield M., "Mechanism of Burning of Composite Solid Propellants with Special Reference to Low Pressure Combustion Phenomena," *Chemistry Series, American Chemical Society*, 1969, presented at the Symposium on Manufacture, hazards and Testing of Propellants, 153rd National Meeting, American Chemical Society, Miami, Florida, April 9-14, 1967.
- [35] Steinz J. A., Stang P. L. and Summerfield, M., "Effects of Oxidizer Particle Size on Composite Solid Propellant Burning: Normal Burning, Plateau Burning and Intermediate Pressure Extinction," *Proceedings of the 4th ICRPG Combustion Conference*, CPIA Publication No. 162, Vol. 1, Dec. 1967, pp. 499-512.
- [36] Steinz J. A., Stang P. L. and Summerfield, M., "The Burning Mechanism of Ammonium Perchlorate-Based Composite Solid Propellants," *AIAA 4th Propulsion Joint Specialist Conference*, Cleveland, AIAA Preprint 68-658, June 1968.
- [37] Brill T.B., Ren W.-Z., Yang V. (Eds.), 2000. *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, VA. <https://doi.org/10.2514/4.866562>
- [38] Hermance C. E., A Model of Composite Propellant Combustion Including Surface Heterogeneity and Heat Generation, *AIAA Journal* 1966.

- [39] Boggs T. L., Derr R. L., and Beckstead M. W., "Surface Structure of Ammonium Perchlorate Composite Propellants," *AIAA Journal*, Vol. 8, No. 2, 1970, pp. 370-372 (meb Hermance)
- [40] Beckstead M. W., Derr R. L., and Price, C. F., "Model of Composite Solid-Propellant Combustion Based on Multiple Flames," *AIAA Journal*, Vol. 8, No. 12, 1970, pp. 2200-2207. (modèle BDP)
- [41] Price E. W., "Combustion of Metalized Propellants," *Fundamentals of Solid Propellant Combustion*, edited by Kenneth K. Kuo and Martin Summerfield, Vol. 90, Progress in Aeronautics and Astronautics, AIAA, New York, 1984, pp. 478-513.
- [42] Price E. W., "Combustion of Aluminum in Solid Propellant Flames," *Solid Rocket Motor Technology*, Vol. 259, AGARD, 1979, pp. 14-1-14-15.
- [43] Price E. W., Kraeutle K. J., Prentice, J. L., Boggs, T. L., and Sigman, R. K., "Behavior of Aluminum in Solid Propellant Combustion," Naval Weapons Center, Rept. TP 6120, China Lake, CA, March 1980.
- [44] Pokhil P. K., Belyayef A. R., Frolov Yu. V., Logachev V. S., and Krotokov A. L., *Combustion of Powdered Materials in Active Media*, Nauka, Moscow, 1972, pp. 1-295.
- [45] Chanut C., *Etude expérimentale de la propagation du front de flamme et de la vitesse de combustion d'une explosion de poussières d'aluminium 197*, Thèse de doctorat, École des Mines d'Alès, 2018.
- [46] Millogo M., *Allumage, combustion et explosion des poudres d'aluminium, de titane et de leurs alliages 233*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2019.
- [47] Longuet B., *Etude expérimentale et numérique du comportement d'un propergol composite soumis à un échauffement lent 356*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2008.
- [48] Nussbaum J. : *Modélisation et simulation numérique d'un écoulement réactif de la balistique intérieure*. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2007.
- [49] Boulnois C., *Caractérisation et modélisation du comportement lors de l'allumage de poudres propulsives à vulnérabilité réduite en balistique intérieure*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2012.
- [50] Ehrhardt J., *Allumage laser de poudres propulsives à vulnérabilité réduite : influence du taux de nitrocellulose sur les conditions de pyrolyse et d'inflammation 286*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2020.
- [51] Bernard M. L., 1983. Sur les lois de propagation des ondes de combustion dans les solides (Réactions pyrotechniques. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 8, 3.
- [52] Hill R. A. W., and Cottrell T. L., *Fourth Symposium (International) on Combustion*, The Williams and Wilkins CO., 1953, p. 349.
- [53] Hill R. A. W., Sutton L. E., Temple R. B., and White A., *Research 3*, 567-576, 1950.
- [54] Hardt A.P., Phung P.V., 1973. Propagation of gasless reactions in solids—I. Analytical study of exothermic intermetallic reaction rates. *Combustion and Flame* 21, 77–89. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(73\)90009-6](https://doi.org/10.1016/0010-2180(73)90009-6)
- [55] Benmansour A., *Contribution à l'étude de la vitesse de propagation de l'onde de combustion d'une composition pyrotechnique*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 1985.
- [56] Al-Kazraji S. S., Rees G. J., 1979. The fast pyrotechnic reaction of silicon and red lead: heats of reaction and rates of burning. *Fuel* 58, 139–143. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(79\)90238-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(79)90238-2)
- [57] Patnaik P., 2003. *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill handbooks. McGraw-Hill, New York, NY.
- [58] Blumenthal A. La vitesse de décomposition du peroxyde de strontium, *Journal de Chimie Physique* 1934, 31, 489–49, <https://doi.org/10.1051/jcp/1934310489>,
- [59] Tribelhorn M, J., Brown M, E, *Thermal Decomposition of Barium and Strontium Peroxides*, *Thermochimica Acta* 1995, 255, 143–154, [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02156-I](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02156-I),
- [60] Risold D., Hallstedt, B., Gauckler, L, J, *The Strontium-Oxygen System*, *Calphad* 1995, 20 (3), 353–361,

- [61] Robbins, S. A., Rupard, R. G., Weddle, B. J., Maull, T. R., Gallagher P. K., Some observation on the use of strontium carbonate as a temperature standard for DTA, *Thermochimica Acta* 1995; 269/270, 43-49. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(96\)00037-5](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(96)00037-5)
- [62] Moser, G., Tschamber, V., Schönnenbeck, C., Brillard, A., Brillhac J.-F., Non-Isothermal Oxidation and Kinetic Analysis of Pure Magnesium Powder, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2018, 136 (5), 2145–2155, <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7845-z>,
- [63] Cooper, Paul W., *Explosives Engineering*, New York, Wiley-VCH, 1996. (ISBN 0-471-18636-8)
- [64] Davies P. J., Provatas A., Characterisation of 2,4-Dinitroanisole: An Ingredient for Use in Low Sensitivity Melt Cast Formulations, 31, 2006, DSTO-TR-1904, DSTO.
- [65] Ward D. W. Tailoring the Physical Properties of Energetic Materials, 166, 2017, ISNI 0000 0004 7225 3402,
- [66] Drennan R. L., Brown, M. E. Binary and Ternary Pyrotechnic Systems of Mn and/or Mo and BaO₂ and/or SrO₂, Part 1, *Thermal Analysis*, **1992**, 21,
- [67] Fahim M. A., Ford J. D., Energy Storage Using the BaO₂/BaO Reaction Cycle, *The Chemical Engineering Journal* 1983, 27 (1), 21–28, [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(83\)80042-2](https://doi.org/10.1016/0300-9467(83)80042-2),
- [68] Kubaschewski O., Hopkins B, E, *Oxidation of Metals and Alloys*, London: Butterworths Scientific Publications, 1953,
- [69] Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N., 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta* 520, 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
- [70] Kissinger H. E., Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analytical Chemistry* 1957, 29, 11, 1702-1706, , doi: 10.1021/ac60131a045.
- [71] Xiaoling Xing, Fengqi Zhao, Shunian Ma, Kangzhen Xu, Libai Xiao, Hongxu Gao, Ting An, Rongzu Hu, Specific Heat Capacity, Thermal Behavior, and Thermal Hazard of 2,4-Dinitroanisole, *Propellant Explosives, Pyrotechnics* 2012, 37, 179 – 182, DOI: 10.1002/prop,201000077
- [72] Dupré B., Streiff R., Étude de la nitruration du magnésium I Étude cinétique, *Journal of Nuclear Materials* 1972, (42), 241-259
- [73] Dupré, B., Streiff R., Étude de la nitruration du magnésium II Mécanismes de la réaction de nitruration avec sublimation simultanée de métal, *Journal of Nuclear Materials* 1972, (42), 260-270
- [74] Dupré B., Streiff R., Études morphologiques des couches de nitrure formé sur le magnésium par réactions simultanées en d'interface et en phase vapeur, *Journal of Nuclear Materials* 1975, (56), 1-6
- [75] Thibault, S. Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés, Thèse de Doctorat, université de Caen/Basse Normandie, 2009
- [76] Thiry-Muller, A., Modélisation de la décomposition thermique des solides, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2018
- [77] Jia Q., Zhang H., Li S., Jia X., Effect of particle size on oxidation of silicon carbide powders, *Ceramics International* 33 (2007) 309–313
- [78] Groupe d'Étude des Modes Opératoires, (2008), *Matériaux énergétiques de défense - Sécurité, vulnérabilité - Déflagration à l'air libre en petite gouttière* (NF T70-541, ICS : 71.100.30), Association Française de Normalisation (AFNOR), <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-t70-541/materiaux-energetiques-de-defense-securite-vulnerabilite-deflagration-a-l-air-libre-en-petite-gouttiere/article/691445/fa152227>
- [79] Östmark H., Roman N. Laser ignition of pyrotechnic mixtures: Ignition mechanisms, *Journal of Applied Physics* 73, 1993 .

- [80] Opdebeck F., Gillard P., Radenac E., Influence of interface conditions on laser diode ignition of pyrotechnic mixtures: application to the design of an ignition device, *International Journal of Thermal Sciences* 42 (2003) 47–56
- [81] <https://physlets.org/tracker/>
- [82] Martin C., Initiation en détonation d'explosifs secondaires par des nanothermiques : de la transition à la détonation d'un explosif secondaire nanométrique sous l'action d'une nanothermite à la transmission ultérieure de cette détonation à un explosif secondaire, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2017.
- [83] Comet M., Martin C., Klaumünzer K., Schnell F., Spitzer D., Energetic nanocomposites for detonation initiation in high explosives without primary explosives, *Appl. Phys. Lett.*, 2015.
- [84] Malachi J. Y., Foley T. J., Yetter R. A., Electrostatically self-assembled nanocomposite reactive microspheres, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009.
- [85] Puszynski J. A., Bulian C. J., Swiatkiewicz J. J., The effect of nanopowder attributes on reaction mechanism and ignition sensitivity of nanothermites, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2006.
- [86] Son S. F., Asay B. W., Foley T. J., Yetter R. A., Wu M. H., Risha G. A., Combustion of nanoscale Al/MoO₃ Thermite in microchannels, *J. propuls powder*, 2007.
- [87] Marlin, F., Détermination de la diffusivité thermique de mélanges solides et des paramètres cinétiques de la réaction d'allumage de substances solides explosives : application à des compositions pyrotechniques, Thèse de doctorat, université de Poitiers, 1991.
- [88] Hashin, Z., Shtrikman, S., Conductivity of polycrystals, *Physical Review*, 130, 1, 1963, DOI:10.1103/PhysRev.130.129
- [89] Eucken, A. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten für das Wärmeleitvermögen verschiedener Stoffarten und Aggregatzustände, *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens A*, 11 1 (1940) 6-20
- [90] Levy, F., L., A modified Maxwell-Eucken for calculating the thermal conductivity of two-component solution or mixtures, *International Journal of Refrigeration*, 4, 4, 1981.
- [91] Landauer, R., The electrical resistance of binary metallic mixtures, *Journal of Applied Physics*, 33, 779, 1952, doi.org/10.1063/1.1702301
- [92] Ast, D., G., Evidence for Percolation-Controlled Conductivity in Amorphous As_x-Te_{1-x} Films, *Physical Review Letters*, 33, 17, 1974.
- [93] Wang, S., Zhi, X., Wang, X., Zhou, J., Phase Transition and Heat Transfer Characteristics of DNAN Based Melt-cast Explosive in Slow Cook-off Test, *Chinese Journal of Explosives and Propellant*, 2019.
- [94] Drennan, R., L., Binary and ternary pyrotechnic systems containing manganese, molybdenum, barium peroxide and strontium peroxide, PhD Thesis, Rhodes University, 1991.
- [95] Gustafsson S. E., Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials, *Rev. Sci. Instrum.*, 62 (3), 797-804 (1991).
- [96] Gustavsson M., Karawacki E., Gustafsson S. E., Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of thin samples from transient measurements with Hot Disk sensors, *Rev. Sci. Instrum.* 65 (12), 3856 (1994).

ANNEXE

Choix des paramètres croisés

Tableau 71 : Sélection des paramètres croisés.

Paramètre croisé	Signification physique		Sélection
$X_{1,2}$	f_{SrO_2}/f_{Mg}	Oui	Réaction binaire Oxydant/Réducteur
$X_{1,3}$	f_{SrO_2}/f_{DNAN}	Oui	Réaction binaire Oxydant/liant
$X_{1,4}$	f_{SrO_2}/ε	Oui	Influence du taux d'oxygène présent sur la cinétique de décomposition de SrO_2
$X_{1,5}$	f_{SrO_2}/D_{50}	Non	Grande différence de taille de particules
$X_{1,6}$	f_{SrO_2}/Q	Non	Éviter les confusions avec la prise en compte de $X_{2,6}$
$X_{1,7}$	f_{SrO_2}/λ	Oui	Influence du taux de SrO_2 sur la conductivité
$X_{2,3}$	f_{Mg}/f_{DNAN}	Oui	Concurrence entre les deux réaction binaires
$X_{2,4}$	f_{Mg}/ε	Oui	Oxydation du magnésium par l'oxygène présent dans les pores
$X_{2,5}$	f_{Mg}/D_{50}	Oui	Prise en compte de la granulométrie du magnésium
$X_{2,6}$	f_{Mg}/Q	Oui	Influence démontrée du taux de magnésium sur l'enthalpie de réaction
$X_{2,7}$	f_{Mg}/λ	Oui	Influence du taux de Mg sur la conductivité
$X_{3,4}$	f_{DNAN}/ε	Oui	Réaction entre le DNAN et l'air contenu dans les pores
$X_{3,5}$	f_{DNAN}/D_{50}	Non	Les particules de magnésium sont supposées recouvertes de DNAN, à 5 ou 10 wt%.

$X_{3,6}$	f_{DNAN}/Q	Non	Influence démontrée, mais supposée faible en regard de celle du magnésium
$X_{3,7}$	f_{DNAN}/λ	Oui	Influence du taux de DNAN sur la conductivité
$X_{4,5}$	ε/D_{50}	Non	Prise en compte de la porosité vis-à-vis du magnésium
$X_{4,6}$	ε/Q	Non	Influence non démontrée lors des analyses
$X_{4,7}$	ε/λ	Oui	Influence du taux de porosité sur la conductivité
$X_{5,6}$	D_{50}/Q	Non	Aucune influence démontrée lors des analyses
$X_{5,7}$	D_{50}/λ	Oui	Prise en compte des points de contacts en fonction de la granulométrie
$X_{6,7}$	Q/λ	Oui	Influence du transfert de chaleur de la réaction de combustion

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1 : Classification des matériaux énergétiques.....	5
Figure 2 : Applications des matériaux énergétiques	5
Figure 3 : Électronégativité des éléments du tableau périodique.....	8
Figure 4 : □ Température adiabatique de flamme (T_{ad}), ● Quantité de gaz produite et ∇ Température maximale de combustion (T_c) atteinte pour différentes réactions en fonction de la balance oxygène (BO).....	12
Figure 5 : Vue schématique d'une composition (en haut) et d'un grain extrudé (en bas) selon Lessard et Beaupré, 2003 [26].	14
Figure 6 : Relation entre la vitesse de combustion et la porosité moyenne <i>ε_{peg}</i> d'un élément de composition ABE-41, selon Lessard et Beaupré, 2003 [26].	15
Figure 7 : Relation entre la vitesse de combustion et la porosité moyenne (<i>ε_{peg}</i> , <i>ε_{mpeg}</i> , <i>ε_{mp}</i> + <i>peg</i>) de compositions génératrices de gaz extrudées, selon Lessard et Beaupré, 2003 [26].	15
Figure 8 : Échanges ayant lieu entre une flamme et une surface en combustion.....	16
Figure 9 : Échanges thermiques entre une paroi isotherme et un front de combustion.	17
Figure 10 : Stabilisation d'une flamme par des gaz chauds.....	17
Figure 11 : Configuration du problème d'Emmons.....	18
Figure 12 : Schématisation du modèle BDP pour la combustion d'un propergol composite à base de perchlorate d'ammonium [37].	19
Figure 13 : Étude de la variation de la vitesse de combustion en fonction de la taille des particules, effectuée avec le modèle BDP [37]......	20
Figure 14 : Schéma de combustion d'un propergol aluminisé à base de perchlorate d'ammonium...21	21
Figure 15 : Étapes d'allumage d'un bloc de RDX [50]......	22
Figure 16 : Influence du terme conductif de la loi des lenteurs de M. L. Bernard (1983), pour des taux massiques de tungstène compris entre 10 et 80 % w [51]......	24
Figure 17 : Influence du terme conductif de la loi des lenteurs exprimé pour les résultats obtenus par Al Kazraji [56].	25
Figure 18 : Courbes obtenues par Benmansour pour le système Fe/S [55].	26
Figure 19 : Courbes de décomposition isotherme du SrO ₂ par visualisation de du volume d'oxygène généré en fonction du temps pour des températures de 214 °C à 232 °C [58]......	27
Figure 20 : Évolution du stade final de décomposition thermique du SrO ₂ par visualisation de du volume d'oxygène généré en fonction du temps pour des températures de 228 °C à 268 °C [58]....	27
Figure 21 : Évolution isotherme du taux de conversion de SrO ₂ [59].	28
Figure 22 : Analyse thermogravimétrique du SrO ₂ [59].	29

Figure 23 : Illustration du coefficient de Pilling-Bedworth.	30
Figure 24 : Limite de stabilité du système SrO_2 - SrO	31
Figure 25 : Taux de conversion du magnésium dans l'air à différentes rampes de température. Diamètre de particules : 20-50 μm (a) ; 50-71 μm (b) [62].	32
Figure 26 : Dinitroanisole (DNAN).	33
Figure 27 : Trinitrotoluène (TNT).	33
Figure 28 : Évolution de l'enthalpie libre du DNAN. Extrait de la thèse de D. Ward [66].	34
Figure 29 : Comparaison des énergies d'activation du DNAN I et II vis-à-vis d'une recristallisation depuis la phase liquide. Extrait de la thèse de D. Ward [66].	34
Figure 30 : Polymorphisme du DNAN. Extrait de la thèse de D. Ward.	35
Figure 31 : Maille du DNAN.	36
Figure 32 : Modification de la maille du DNAN I au DNAN II.	36
Figure 33 : Photo du granulomètre laser Malvern voie sèche (Baudry, 2007).	40
Figure 34 : Granulomètre laser Malvern MASTERSIZER 3000.	41
Figure 35 : Analyse granulométrique du peroxyde de strontium par voie sèche - essai 1.	42
Figure 36 : Analyse granulométrique du peroxyde de strontium par voie sèche - essai 2.	42
Figure 37 : Analyse granulométrique sous eau du peroxyde de strontium.	43
Figure 38 : Image MEB du peroxyde de strontium, lot D25X040, grossi 500X.	44
Figure 39 : Image MEB du peroxyde de strontium, lot D25X040, grossi 10000X.	44
Figure 40 : Analyses granulométriques par voie sèche du magnésium - essai 1.	45
Figure 41 : Analyses granulométriques par voie sèche du magnésium - essai 2.	45
Figure 42 : Cliché MEB du magnésium lot K50471315 832 grossi 50X.	46
Figure 43 : Visualisation des compositions ternaires étudiées.	52
Figure 44 : Pycnomètre à Hélium Accupyc 1330 de Micrometrics.	58
Figure 45 : Vue schématique de l'ATG Setsys 16/18 du laboratoire PRISME utilisée [49].	60
Figure 46 : Schéma de la DSC 131 de SETARAM.	64
Figure 47 : Plan des essais de mesures DSC des compositions ternaires.	67
Figure 48 : Calorimètre Parr 6200 (à gauche) et bombe calorimétrique (à droite).	68
Figure 49 : Comparaison des valeurs de masse volumique calculées et expérimentales.	70
Figure 50 : Oxydation du magnésium sous air à différentes rampes en températures.	72
Figure 51 : Analyses DSC de l'oxydation du magnésium sous air.	73
Figure 52 : Extraction de l'énergie d'activation de la réaction de combustion du magnésium par les méthodes de Kissinger et KAS.	74
Figure 53 : Tracé des analyses ATG du SrO_2 menées sous air.	75

Figure 54 : Pertes de masse du SrO ₂ en fonction de la température pour différentes rampes de température sous Ar.	76
Figure 55 : Résultats de l'analyse au spectromètre de masse des gaz de décomposition du peroxyde de strontium en mode SCAN.	77
Figure 56 : Comparaison des courbes de perte de masse et SM des émissions de gaz lors de la décomposition du SrO ₂ sous argon à 20 °C.min ⁻¹ en mode MID.	78
Figure 57 : Résultats des analyses DSC du SrO ₂ sous air à différentes rampes en température.	79
Figure 58 : Résultats des analyses DSC sur le SrO ₂ sous argon à différentes rampes en température.	79
Figure 59 : Mesure de l'évolution de la capacité thermique du peroxyde de strontium à pression constante, comparée à la valeur théorique de HSC.	80
Figure 60 : Extraction de l'énergie d'activation du pic 1 selon la méthode Kissinger.....	83
Figure 61 : Extraction de l'énergie d'activation du pic 1 selon la méthode KAS.....	84
Figure 62 : Extraction de l'énergie d'activation du pic 2 selon la méthode Kissinger.....	84
Figure 63 : Extraction de l'énergie d'activation du pic 2 selon la méthode KAS.....	84
Figure 64 : Analyses ATG du DNAN soumis à 3 rampes en températures (5/10/20 K.min ⁻¹) sous air.	87
Figure 65 : Analyses DSC du DNAN selon la configuration 1.....	87
Figure 66 : Analyses DSC du DNAN selon la configuration 2.....	88
Figure 67 : Première étude des cycles sur le DNAN, a) en fonction du temps, b) en fonction de la température.....	89
Figure 68 : Deuxième cycle thermiques sur le DNAN, a) en fonction du temps, b) en fonction de la température.....	90
Figure 69 : Troisième cycle sur le DNAN a) en fonction du temps, b) en fonction de la température.	91
Figure 70 : Représentation de l'influence du taux de magnésium sur la chaleur de combustion.....	98
Figure 71 : Représentation de l'influence du taux de dinitroanisole sur la chaleur de combustion. ...	98
Figure 72 : Représentation de l'influence de la granulométrie de magnésium sur la chaleur de combustion.	99
Figure 73 : Calculs thermodynamique de l'énergie de combustion en enceinte calorimétrique des compositions pyrotechniques.	100
Figure 74 : Détermination des énergies théoriques de combustion des compositions pyrotechniques ternaires en enceinte calorimétrique selon le nouveau schéma réactionnel.	101
Figure 75 : Comparaison des valeurs de l'énergie de combustion calculée et expérimentale en fonction du taux de DNAN.....	101

Figure 76 : Composition A8 à trois vitesses de chauffe, sous air à P_{atm} .	103
Figure 77 : Composition B3 à trois vitesses de chauffe, sous air à P_{atm} .	103
Figure 78 : Composition C8 à trois vitesses de chauffe, sous air à P_{atm} .	104
Figure 79 : Composition A18 à trois vitesses de chauffe, sous air à P_{atm} .	104
Figure 80 : Composition C18 à trois vitesses de chauffe, sous air à P_{atm} .	104
Figure 81 : Comparaison des énergies d'activation obtenues selon les méthodes Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) et ASTM E698 (iso), pour les compositions ternaires A8, A18, B3 et C18 à trois vitesses de chauffe (2, 5 et 10 $K.min^{-1}$).	106
Figure 82 : Énergies d'activation obtenues par la méthode ASTM E698.	108
Figure 83 : Dimensions de la gouttière de combustion vue de côté.	113
Figure 84 : Dimensions de la gouttière de combustion vue de face.	113
Figure 85 : Schéma de la gouttière utilisée, avec quatre points de mesure espacés de 100 mm chacun.	114
Figure 86 : Régllette utilisée pour l'égalisation du niveau des compositions pyrotechniques dans la gouttière de combustion.	114
Figure 87 : Dispositif expérimental d'acquisition de la vitesse de combustion.	115
Figure 88 : Dispositif expérimental de conversion et d'enregistrement des signaux lumineux.	115
Figure 89 : Comparaison des signaux bruts (en couleurs) et des signaux filtrés (en noir).	116
Figure 90 : Schéma de fonctionnement du programme d'extraction de la vitesse de combustion.	117
Figure 91 : Visualisation des mesures de vitesses de combustions des compositions binaires $SrO_2/DNAN$.	118
Figure 92 : Visualisation des mesures de vitesses de combustions des compositions binaires $SrO_2/DNAN$.	119
Figure 93 : Vitesses de combustion en fonction du pourcentage massique de magnésium.	121
Figure 94 : Combustion de la composition A15.	122
Figure 95 : Vitesses de combustion des compositions de classe granulométrique A.	123
Figure 96 : Vitesses de combustion des compositions de classe granulométrique B.	124
Figure 97 : Vitesses de combustion des compositions de classe granulométrique C.	125
Figure 98 : Taux d'augmentation de la vitesse de combustion, rapport des vitesses de combustion des compositions en passant de 10 wt% à 5 wt% de DNAN.	126
Figure 99 : Comparaison des vitesses de combustion pour différentes granulométries de Mg et à 5 wt% de DNAN.	127
Figure 100 : Comparaison des vitesses de combustion pour différentes granulométries de Mg et à 10 wt% de DNAN.	127

Figure 101 : Taux d'évolution de la vitesse de combustion d'une classe granulométrique à l'autre des compositions à 5 wt% de DNAN.	128
Figure 102 : Taux d'évolution de la vitesse de combustion d'une classe granulométrique à l'autre des compositions à 10 wt% de DNAN.	128
Figure 103 : Flamme produite par la composition A1.	131
Figure 104 : Flamme produite par la composition A10.	131
Figure 105. : Ouverture numérique d'une fibre optique	131
Figure 106 : Vue schématique de l'ouverture numérique d'une fibre optique dans une gouttière de combustion.	132
Figure 107 : Tracé des signaux expérimentaux d'intensité relative de la compositions B7.....	133
Figure 108 : Saturation du signal expérimental.	134
Figure 109 : Évolution de l'épaisseur de flamme <i>ef</i> en fonction de la richesse du mélange pour les compositions à 5 wt% de DNAN.	134
Figure 110 : Évolution de l'épaisseur de flamme <i>ef</i> en fonction de la richesse du mélange pour les compositions à 10 wt% de DNAN.	135
Figure 111 : Influence de l'épaisseur de flamme sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques contenant 5 wt% de DNAN.	136
Figure 112 : Influence de l'épaisseur de flamme sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques contenant 10 wt% de DNAN.	136
Figure 113 : Visualisation de la méthode variationnelle d'Hashin et Shtrikman.	143
Figure 114 : Schématisation du modèle Maxwell-Eucken, avec en blanc la matrice, en noir les inclusions.....	143
Figure 115 : Visualisation multi-échelle de la structure des grains des compositions ternaires SrO ₂ /Mg/DNAN.....	144
Figure 116 : Détermination des conductivités intermédiaires.....	146
Figure 117 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda C, ME$ selon le modèle ME.....	147
Figure 118 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda gr, ME$ selon le modèle ME.....	147
Figure 119 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda lit, mat. gr, ME$, avec une matrice constituée de grains selon le modèle ME.	148
Figure 120 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda lit, mat. air, ME$, avec une matrice constituée d'air selon le modèle ME.	148
Figure 121 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda gr, EMPT$ selon le modèle EMPT...	149
Figure 122 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda. gr, EMPT$, avec une matrice constituée de grains selon le modèle EMPT.....	150
Figure 123 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda lit, EMPT$, selon le modèle EMPT...	150

Figure 124 : Signification physique de la nature des bornes du modèle Hashin & Shtrikman calculées aux différentes échelles.	152
Figure 125 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda C, HS$ selon le modèle HS.....	153
Figure 126 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda gr, HS$ de la borne inférieure HS^{-} des compositions pyrotechniques contenant 5 et 10 wt% de DNAN, selon le modèle HS.....	154
Figure 127 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda gr, HS$ de la borne supérieure HS^{+} des compositions pyrotechniques contenant 5 et 10 wt% de DNAN, selon le modèle HS.....	155
Figure 128 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda lit, mat. air, HS$ de la borne inférieure HS^{-} des compositions pyrotechniques à 5 et 10 wt% de DNAN, selon le modèle HS.	156
Figure 129 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda lit, mat. gr, HS$ de la borne supérieure HS^{+} des compositions pyrotechniques à 5 et 10 wt% de DNAN, selon le modèle HS.....	156
Figure 130 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda lit, mat. gr, HS$ de la borne inférieure HS^{-} des compositions pyrotechniques à 5 et 10 wt% de DNAN, selon le modèle HS.....	157
Figure 131 : Détermination de la conductivité thermique $\lambda lit, mat. gr, HS$ de la borne supérieure HS^{+} des compositions pyrotechniques à 5 et 10 wt% de DNAN, selon le modèle HS.	157
Figure 132 : a) Dispositif de fixation des échantillons, b) Sonde de mesure de la température.	159
Figure 133 : Influence de la conductivité thermique du lit sur la vitesse de combustion.	163
Figure 134 : Influence sur la vitesse de combustion des compositions à 5 wt% de DNAN du nombre $D50ef$	166
Figure 135 : Influence sur la vitesse de combustion des compositions à 10 wt% de DNAN du nombre $D50ef$	166
Figure 136 : Influence de la porosité sur la vitesse de combustion des compositions contenant 5 wt% de DNAN.....	167
Figure 137 : Influence de la porosité sur la vitesse de combustion des compositions contenant 10 wt% de DNAN.....	167
Figure 138 : Étude de la relation entre le nombre adimensionnel N et la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques contenant 5 wt% de DNAN.....	168
Figure 139 : Étude de la relation entre le nombre adimensionnel N et la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques contenant 10 wt% de DNAN.....	168
Figure 140 : Évolution de N avec la richesse de la réaction Mg/SrO ₂	169
Figure 141 : Évolution de N avec la richesse de la réaction DNAN/SrO ₂	169
Figure 142 : Évolution de N avec la richesse du mélange ternaire Φmix	169
Figure 143 : Évolution du nombre adimensionnel N en fonction du rapport des richesses pour les compositions A.....	170

Figure 144 : Évolution du nombre adimensionnel N en fonction du rapport des richesses pour les compositions B.....	170
Figure 145 : Évolution du nombre adimensionnel N en fonction du rapport des richesses pour les compositions C.....	171
Figure 146 : Extraction du minimum local des compositions A.....	172
Figure 147 : Extraction du minimum local des compositions B.....	172
Figure 148 : Extraction du minimum local des compositions C.....	172
Figure 149 : Visualisation graphique du minimum local des compositions A.....	173
Figure 150 : Visualisation graphique du minimum local des compositions B.....	174
Figure 151 : Visualisation graphique du minimum local des compositions C.....	174
Figure 152 : Comparaison des courbes de vitesses de combustion adimensionnées expérimentales et calculées par régression multilinéaire.	177
Figure 153 : Comparaison des courbes de vitesses de combustion adimensionnées expérimentales et calculées par régression multilinéaire prenant en compte les termes croisés.....	179
Figure 154 : Comparaison des courbes de vitesses de combustion adimensionnées expérimentales et calculées par régression multilinéaire pour les nombres adimensionnels seuls.....	181
Figure 155 : Comparaison des courbes de vitesses de combustion adimensionnées expérimentales et calculées par régression multilinéaire pour les nombres adimensionnels et des termes croisés.....	182
Figure 156 : Comparaison des courbes de régression multilinéaire avec termes croisés des branches gauches des courbes $N = f(\Phi_1/\Phi_2)$	185
Figure 157 : Comparaison des courbes de régression multilinéaire avec termes croisés des branches gauches des courbes $N = f(\Phi_1/\Phi_2)$	185
Tableau 1 : Comparaison de la consommation en oxydant par les réducteurs métalliques, non-métalliques, et organiques [9].	9
Tableau 2 : Balance oxygène de quelques molécules.....	11
Tableau 3 : Influence du type de solvant et du mode de refroidissement sur les phases cristallines du DNAN [66].....	35
Tableau 4 : Diamètres $D_{3/2}$ et D_{50} du SrO ₂ obtenus par voie sèche.....	43
Tableau 5 : Résultats granulométriques par voie humide du SrO ₂	43
Tableau 6 : Résultats de tirs par voie sèche du Mg.....	45
Tableau 7 : Tamisage du magnésium pour la création de classes granulométriques de fabrication.....	46
Tableau 8 : Analyses granulométriques par voie humide des classes de magnésium A, B et C.....	47
Tableau 9 : Taux massiques des compositions pyrotechniques binaires étudiées.....	50
Tableau 10 : Compositions pyrotechniques ternaires pour la détermination de l'influence du liant.....	51

Tableau 11 : Taux massiques des composants des compositions ternaires utilisées pour la détermination conjointe de l'influence des paramètres choisis.	53
Tableau 12 Compositions fabriquées.	54
Tableau 13 : Résumé des analyses menées sur les mélanges pyrotechniques.	55
Tableau 14 : Masses des compositions binaires utilisées pour les mesures au pycnomètre à gaz.	59
Tableau 15 : Paramètres opératoires de l'étude thermogravimétrique de l'oxydation du magnésium sous air.	60
Tableau 16 : Analyses faites sur l'ATG Setsys 16/18 sur le SrO ₂ sous Air.	61
Tableau 17 : Analyses faites sur l'ATG Setsys 16/18 sur le SrO ₂ sous Ar.	61
Tableau 18 : Analyses ATG faites à l'IUT de Bourges sur le DNAN.	62
Tableau 19 : Paramètres opératoires des analyses ATG-MS.	63
Tableau 20 : Paramètres opératoires de l'étude DSC du magnésium sous air.	64
Tableau 21 : Analyses DSC du peroxyde de strontium sous air.	64
Tableau 22 : Analyses DSC du peroxyde de strontium sous Argon.	65
Tableau 23 : Essais sur le DNAN suivant la configuration 1.	65
Tableau 24 : Essais sur le DNAN suivant la configuration 2.	65
Tableau 25 : Paramètres opératoires des mesures DSC sur les compositions ternaires.	67
Tableau 26 : Mesure de la masse volumique des compositions binaires SrO ₂ /DNAN au pycnomètre à gaz.	70
Tableau 27 : Valeurs calculées de la masse volumique des compositions binaires.	70
Tableau 28 : Étude de l'effet du stockage sous air sur la masse volumique.	71
Tableau 29 : Résultats de l'analyse ATG sur le magnésium.	72
Tableau 30 : Résultats de l'oxydation du magnésium en DSC.	73
Tableau 31 : Mesure des écarts de masses de magnésium à la théorie.	74
Tableau 32 : Valeurs de l'énergie d'activation déterminée.	74
Tableau 33 : Pertes de masses observées lors des analyses ATG sur des échantillons de SrO ₂ sous air.	76
Tableau 34 : Pertes de masses observées lors des analyses ATG sous argon sur des échantillons de SrO ₂	76
Tableau 35 : Résultats des intégrations de pics de décomposition observés pour le SrO ₂ en DSC sous air.	79
Tableau 36 : Résultats des intégrations de pics de décomposition observés pour le SrO ₂ en DSC sous argon.	80
Tableau 37 : Énergies de décomposition du peroxyde de strontium obtenues sous atmosphère d'air et d'argon.	82

Tableau 38 : Extraction du paramètre Ea/R pour la décomposition du peroxyde de strontium.....	84
Tableau 39 : Caractéristiques des évènements thermiques suite à la configuration 1.	88
Tableau 40 : Caractéristiques des évènements thermiques suite à la configuration 2.	88
Tableau 41 : Résultats des premiers cycles thermiques sur le DNAN.....	89
Tableau 42 : Résultats du deuxième cycle sur le DNAN.....	90
Tableau 43 : Résultats du troisième cycle sur le DNAN.....	91
Tableau 44 : Mesures sous une pression de 8 bar d'argon, de l'énergie de combustion des compositions pyrotechniques préparées avec le grade de magnésium A.....	95
Tableau 45 : Mesures sous une pression de 8 bar d'argon, de l'énergie de combustion des compositions pyrotechniques préparées avec I grade de magnésium B.....	96
Tableau 46 : Mesures sous une pression de 8 bar d'argon, de l'énergie de combustion des compositions pyrotechniques préparées avec I grade de magnésium C.....	97
Tableau 47 : Températures mesurées des pics observés.	105
Tableau 48 : Énergies d'activation extraites selon les méthodes Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) et ASTM E698.	105
Tableau 49 : Résultats des mesures de vitesses de combustion des compositions binaires SrO ₂ /DNAN.	117
Tableau 50 : Comparaison des porosités mesurées expérimentalement des compositions binaires SrO ₂ /DNAN.	119
Tableau 51 : Mesures des vitesses de combustion des compositions ternaires pour une précision du domaine d'étude.....	121
Tableau 52 : Vitesses de combustion obtenues pour les compositions de classe granulométrique A.	123
Tableau 53 : Vitesses de combustion obtenues pour les compositions de classe granulométrique B.	124
Tableau 54 : Vitesses de combustion obtenues pour les compositions de classe granulométrique C.	125
Tableau 55 : Épaisseurs de flammes des compositions A mesurées à l'oscilloscope.	130
Tableau 56 : Épaisseurs de flamme mesurées pour les compositions A.....	132
Tableau 57 : Valeurs des bornes HS ⁻ de la conductivité thermique λC , HS de la couche SrO ₂ +DNAN.	154
Tableau 58 : Propriétés thermiques du matériau d'étude.....	159
Tableau 59 : Comparaison des conductivités et diffusivités thermiques obtenues selon différents modèles.....	159
Tableau 60 : Mesure de la conductivité thermique des microsphères par THERMOCONCEPT. ...	160

Tableau 61 : Conductivités thermiques des lits de microsphères calculées selon différents modèles.	161
Tableau 62 : Variables de l'analyse dimensionnelle.....	164
Tableau 63 : Taux massiques de magnésium des points d'intersection.....	173
Tableau 64 : Matrice type des paramètres de régression multilinéaire.	176
Tableau 65 : Matrice de régression multilinéaire utilisant les X_i^*	176
Tableau 66 : Matrice des coefficients obtenus par régression multilinéaire des X_i^* et des $X_{i,j}^*$. ..	179
Tableau 67 : Matrice des coefficients des nombres adimensionnels seuls.....	181
Tableau 68 : Matrice des coefficients des nombres adimensionnels et des termes croisés.....	182
Tableau 69 : Régression multilinéaire avec termes croisés sur les branches gauches des courbes $N = f(\Phi_1\Phi_2)$	184
Tableau 70 : Régression multilinéaire avec termes croisés sur les branches droites des courbes $N = f(\Phi_1\Phi_2)$	184
Tableau 71 : Sélection des paramètres croisés.	201

Charles Rosères

Étude expérimentale de l'influence conjointe de paramètres physicochimiques sur la vitesse de combustion des compositions pyrotechniques

Résumé :

Les compositions pyrotechniques sont une classe de matériaux énergétiques utilisés dans de nombreuses applications, tant dans le domaine militaire que civil. La vitesse de combustion de ces mélanges réactifs est l'une des caractéristiques principales de ces produits. La maîtrise de cette vitesse passe par la compréhension fine des phénomènes physico-chimiques complexes mis en jeu lors de l'allumage et de la propagation de la combustion. Ce travail de recherche est axé sur l'étude des paramètres influant sur la vitesse de combustion de compositions pyrotechniques se voulant représentatives de celles actuellement utilisées chez Nexter Munitions.

Les compositions formulées pour cette étude sont composées d'un oxydant, le peroxyde de strontium (SrO_2), d'un réducteur métallique, le magnésium (Mg), et d'une molécule énergétique, le 2,4-Dinitroanisole (DNAN), qui servira à la fois d'apport d'énergie et de liant mécanique. Les matériaux seuls ainsi que les compositions pyrotechniques fabriquées sont caractérisés thermiquement par différentes techniques. Les vitesses de combustion en gouttière sont également mesurées. D'une part, l'analyse de ces vitesses montre l'influence des divers paramètres influents retenus que sont le taux de constituants (oxydant, réducteur, liant), la porosité du lit de poudre, la granulométrie du magnésium, l'enthalpie de combustion ainsi que la conductivité thermique. D'autre part, ces paramètres sont utilisés pour mettre en place 3 nombres adimensionnels représentatifs de l'évolution de la vitesse de combustion. Des régressions multilinéaires sont menées sur les paramètres ainsi que sur les nombres adimensionnels pour expliciter leur influence conjointe sur la vitesse de combustion.

Mots clés : Composition pyrotechnique – Vitesse de combustion en gouttière – Régression multilinéaire – Conductivité thermique de mélange – Peroxyde de strontium – Magnésium – DNAN

Experimental study of the joint influence of physicochemical parameters on the combustion velocity of pyrotechnic compositions

Abstract:

Pyrotechnic compositions are a class of energetic materials that are used both in military and civilian fields. The combustion velocity is a critical characteristic of these reactive mixtures. The control of this velocity is driven by the fine understanding of the physicochemical phenomena that take place during the ignition and the propagation of the combustion. This work aims to study the influence of specific parameters on the evolution of the combustion velocity. Studied pyrotechnic compositions are representative of the ones currently used at Nexter company.

Pyrotechnic compositions formulated for this study are composed of an oxidiser, strontium peroxide (SrO_2), a metallic reducer, magnesium (Mg), and an energetic molecule used both for energy supply and mechanical binding, 2,4-Dinitroanisole (DNAN). Raw materials and pyrotechnic compositions are thermally characterized using several techniques. The combustion velocities in small trough are also measured. The studied parameters are the amount of each constituent (oxidiser, reducer, binder), the porosity, the magnesium granulometry, the combustion enthalpy and the thermal conductivity. These parameters are used to produce 3 dimensionless numbers, which are representative of the evolution of the combustion velocity. Multilinear regressions are performed using these parameters and the dimensionless numbers to explain their joint influence on the combustion velocity.

Keywords: Pyrotechnic compositions – Combustion velocity in small trough – Multilinear regression – Mixture thermal conductivity – Strontium peroxide – Magnesium – DNAN.



Laboratoire PRISME
Université d'Orléans
63 Av. de Lattre de Tassigny
18020 Bourges CEDEX

nexter
MUNITIONS