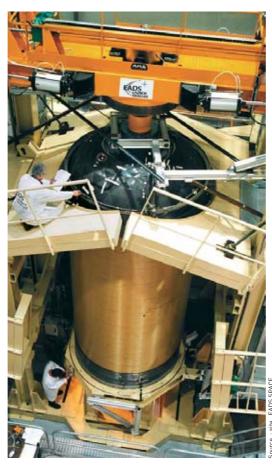


Les nanomatériaux énergétiques: vers un bond technologique

La nanostructuration des matériaux énergétiques ouvre des possibilités d'amélioration des

performances, tant en réactivité qu'en énergie, des explosifs et des propergols pour la propulsion de fusées.



Essai en pression
d'un étage de missile
en fibres de carbone
bobinées. La propulsion
solide de missiles ou de
lanceurs spatiaux est une
des grandes applications
des compositions
nanostructurées.

des technologies de nanostructuration permet d'envisager celui de compositions énergétiques (explosifs, propergols(1)) à la réactivité et à l'énergie globale accrues tout en conservant, voire en améliorant, leurs caractéristiques de sécurité. Les applications visées sont essentiellement les propulseurs solides de missiles ou de lanceurs spatiaux, leur permettant d'embarquer des masses plus élevées ou une même masse avec un engin plus petit. Autrement dit, d'améliorer l'efficacité et le service rendu pour une masse donnée de matériau énergétique. Le CEA a engagé pour la conception et l'élaboration de tels matériaux des travaux novateurs qui permettront d'en évaluer l'apport avant une éventuelle extrapolation industrielle.

Une compétence acquise dans les armes nucléaires

Depuis plus de quarante ans, la Direction des applications militaires (DAM) du CEA conçoit, développe et fabrique les sous-ensembles pyrotechniques (explosifs chimiques) des têtes nucléaires de la force française de dissuasion. La DAM a toujours eu comme objectif principal de concilier dans ces explosifs une efficacité (performances), une sécurité et une sûreté très élevées pendant toute la vie d'une arme et dans les conditions d'environnement les plus sévères. Ces critères ne sont pas complètement satisfaits par le secteur industriel de l'armement conventionnel, ce qui explique les travaux spécifiques de la DAM dans ce domaine.

Pour continuer à progresser vers de nouveaux matériaux énergétiques toujours plus performants et sûrs, la DAM a engagé depuis deux ans, en collaboration avec la Délégation générale pour l'armement du ministère de la Défense (DGA) et **SME** (SNPE Matériaux énergétiques) des travaux amont sur les compositions énergétiques nanostructurées.

Les explosifs classiques solides (TNT, octogène, hexogène⁽²⁾...) sont limités dans leurs performances (énergie de détonation⁽³⁾ notamment) par les caractéristiques intrinsèques liées à leur structure à l'échelle moléculaire, constituée de la juxtaposition de groupements oxydants (partie *comburante* de la molécule) et de groupements réducteurs (partie *combustible*). Durant les dernières décennies, les nombreuses recherches visant à accéder à des molécules beaucoup plus performantes se sont souvent heurtées à d'importantes limitations, soit de synthèse, soit d'excessive sensibilité des produits obtenus.

D'autres voies ont également été largement explorées pour obtenir des matériaux énergétiques par des voies de **formulation** de matériaux de base "simples".

- (1) Propergol: produit comprenant un ou des ergols (comburant, souvent l'oxygène, ou combustible dont la combustion, c'est-à-dire la réaction avec le comburant, produit une énergie utilisable) afin de former un mélange ou un composé apte à fournir l'énergie de propulsion d'un moteur-fusée.
- (2) TNT, hexogène, octogène: explosifs puissants dont les noms chimiques complets sont respectivement trinitrotoluène, cyclotriméthylène-trinitramine (ou RDX) et cyclotétraméthylène-tétranitramine (ou HMX).
- (3) Détonation: résultat d'une réaction chimique extrêmement rapide qui s'accompagne de la propagation d'une onde de choc, variation très rapide et intense de la pression. À ne pas confondre avec la déflagration, combustion rapide dans laquelle l'oxygène vient de l'air et où la "matière explosive" ne fournit que le carbone et l'hydrogène. La détonique est la science du fonctionnement des explosifs et du comportement de la matière soumise à la détonation.

L'association de poudres d'oxydants (nitrate de potassium ou d'ammonium, perchlorates...) et réductrices (carbone, soufre, hydrocarbures...), intimement mélangées conduit ainsi à des compositions énergétiques intéressantes. L'exemple le plus élémentaire et le plus ancien est celui de la poudre noire, association de nitrate de potassium, de soufre et de charbon de bois. Ce type de matériau retient l'attention car il est relativement aisé à préparer et de performance "ajustable" en fonction de la stœchiométrie (ratios respectifs des différents ingrédients). Il se heurte toutefois à une difficulté importante: la taille des particules élémentaires qui le constituent. En effet, dans une composition énergétique de ce type, la réaction de combustion entre les particules oxydantes et réductrices est cinétiquement limitée par la granulométrie (au mieux micrométrique) des constituants, et ceci même lorsque les poudres sont parfaitement mélangées. La cinétique de diffusion des espèces permettant leur réaction est alors trop lente au regard de la vitesse de propagation dans le matériau de la déflagration ou de la détonation (de quelques mètres à quelques kilomètres par seconde). La libération d'énergie dans le matériau est donc alors soit incomplète, soit trop lente (encadré 1).

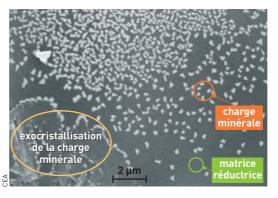
Une démarche pluridisciplinaire

L'important développement récent des travaux liés à la nanostructuration de matériaux composites permet aux chercheurs de mettre en œuvre des procédés d'élaboration de matériaux énergétiques de ce type. Le CEA n'explore pas directement les voies de synthèse de nanopoudres oxydantes, réductrices, voire explosives, ces travaux étant essentiellement menés par SME. En revanche, la DAM s'intéresse à la mise au point de nanocompositions (mélanges oxydant/réducteur) dans lesquels chaque phase a des dimensions caractéristiques

submicrométriques, suivant une démarche pluridisciplinaire incluant quatre grandes opérations.

La première, la phase de modélisation moléculaire et réactive, permet de prédire le comportement des matériaux sous choc et lors de leur décomposition et de les optimiser avant expérimentation. Une deuxième consiste en l'élaboration et la mise au point des procédés de formulation de nanocompositions, la troisième en la caractérisation selon diverses méthodes (microscopies électroniques et à force atomique, diffraction des rayons X, calorimétrie différentielle à balayage⁽⁴⁾...). Enfin, la quatrième concerne la conception et la mise en œuvre de microtests détoniques (encadré 2). Elle permet de déterminer les performances énergétiques de ces matériaux nouveaux, à partir des faibles quantités actuellement disponibles.

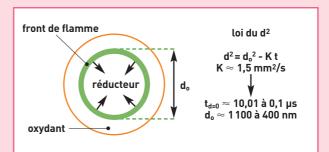
(4) Calorimétrie différentielle à balayage (en anglais Differential Scanning Calorimetry, DSC): méthode consistant à comparer la réponse d'un échantillon avec celle d'une référence alors qu'ils sont tous deux soumis au même flux thermique. Elle est par exemple utilisée pour étudier les propriétés thermiques d'un matériau (chaleur spécifique, température et énergie de fusion...) ou la structure macroscopique des protéines.



Micrographie au microscope électronique à balayage illustrant la dispersion d'une charge minérale nanostructurée dans une matrice réductrice.

Comment surmonter la "combustion lente"

Afin de s'affranchir des phénomènes de diffusion dans le matériau énergétique, qui limitent ou ralentissent la combustion et exercent une influence néfaste sur l'amorçage du matériau, il convient d'évaluer les tailles caractéristiques de particules en jeu. Un raisonnement simple et intuitif permet d'estimer un ordre de grandeur de la taille des particules en dessous de laquelle les phénomènes de diffusion pourraient devenir négligeables. Pour cela, on imagine qu'une particule sphérique réductrice entourée d'une pellicule d'oxydant brûle comme une goutte d'hydrocarbure, c'est-à-dire selon la loi dite du "d²" (figure). Selon cette loi, le carré du diamètre de la particule régresse linéairement avec le temps ($d^2 = d_o^2 - K t$ avec $K \approx 1,5$ mm²/s, constante de combustion). Des particules ayant un diamètre initial de 100 à 400 nm se consumeraient donc très rapidement, en 0,01 à 0,1 µs, c'est-à-dire en des temps suffisamment courts (le temps caractéristique d'une détonation étant de l'ordre de la microseconde) pour permettre une libération totale de l'énergie initialement stockée dans le matériau. Dans le cas contraire, il resterait du matériau non réagi après passage du front de combustion/détonation, donc un déficit d'énergie global dans le matériau. C'est une des raisons pour lesquelles on s'oriente actuellement vers la conception de matériaux multicomposants nanostructurés. Une autre raison est l'influence possible de cette nanostructuration sur la réactivité (amorçabilité, sensibilité) du matériau. Admettons en effet que les phénomènes de diffusion de masse sont négligeables pour



Loi du "d2".

des matériaux constitués de particules de taille caractéristique d'environ 100 nm et de nanopores résiduels (défauts dans le matériau) dix fois plus petits. Dans ce cas, l'amorçage (thermique) de telles compositions selon un mécanisme de formation de points chauds dans les pores (théorie la plus communément admise) semble peu probable. En effet, des calculs préliminaires réalisés en considérant un effondrement viscoplastique des pores indiquent que les pressions d'amorçage sont très élevées dans ce cas: de l'ordre de plusieurs centaines de kilobars! À de telles pressions, la température du matériau massif sera suffisante pour induire sa décomposition en volume. Cette phénoménologie d'amorçage supposée est à conforter expérimentalement.



Les microtests détoniques

2

Les premiers matériaux énergétiques nanostructurés sont disponibles en très faible quantité (environ 1 gramme). Démontrer l'amélioration de leurs propriétés énergétiques demande une réflexion approfondie sur les résolutions temporelle et spatiale des diagnostics à développer et les moyens d'amorçage à mettre en œuvre. Il faut également obtenir de manière quantitative un maximum d'informations par essai, en privilégiant l'aspect multidiagnostic de la métrologie. Enfin, les effets d'échelle liés aux géométries réduites (phénomènes transitoires, diamètre critique⁽¹⁾) doivent être pris en compte. La notion de *microtests détoniques* doit répondre à ces exigences nouvelles. Pour cela, une sonde optique de chronométrie multipoints, développée au centre CEA du Ripault, permet de mesurer le passage d'une onde de détonation dans un cylindre d'explosif de quelques millimètres de diamètre (figure 1). Ce microdiagnostic présente l'intérêt de simplifier la chaîne d'acquisition tout en conservant une précision de mesure comparable aux diagnostics multisondes habituels, qui, eux, nécessitent une masse importante d'échantillon (figure 2).

(1) Dimension en deçà de laquelle un phénomène réactif ne se propage plus dans le matériau.

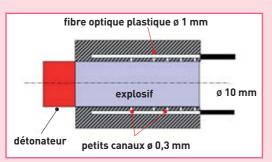


Figure 1. Microdispositif de mesure de vitesse de détonation par fibres optiques multipoints.

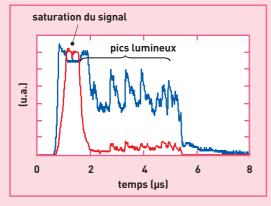


Figure 2.
Signal de conversion opto-électrique obtenu au cours d'une détonation suivie par une fibre optique multipoints dans un microdispositif. [u.a. = unités arbitraires].

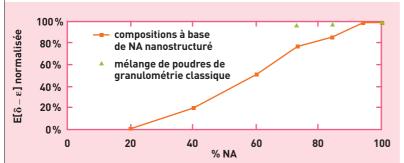


Figure. Différence d'énergie normalisée de la transition delta-epsilon $\{\delta \to \epsilon\}$ du nitrate d'ammonium (NA) en fonction de la teneur en NA: comparaison entre une composition nanostructurée et un mélange de poudres de granulométrie classique. Dans une particule de taille nanométrique, la proportion d'atomes, de molécules ou d'ions présents en surface du cristal, est considérablement plus élevée que dans une particule micrométrique. Les forces de cohésion du solide sont donc plus faibles globalement et ceci se traduit par une diminution significative des températures de fusion ou de changement de variété allotropique.



Micrographie au microscope électronique à balayage d'une charge minérale nanostructurée

La voie principale d'élaboration des nanocompositions étudiée au Département des explosifs au centre CEA du Ripault (Indre-et-Loire) consiste en l'incorporation contrôlée et ajustable (en termes de ratio oxydant/réducteur et, par voie de conséquence, de performance globale) d'une charge oxydante dans une matrice réductrice, ou l'inverse. Les procédés mis en œuvre – en cours de brevet ou de publication – ne seront pas détaillés ici. Leur principe générique consiste à élaborer des poudres ou des matériaux massifs, dans lesquels les deux phases oxydante et réductrice, séparées, ont des dimensions caractéristiques homogènes et **isotropes** de l'ordre de quelques dizaines à centaines de nanomètres⁽⁵⁾. Un certain nombre de résultats intéressants concernant ce type de nanocompositions ont déjà pu être mis en évidence, comme la dispersion, dans une matrice réductrice, de charges minérales de taille caractéristique inférieure ou égale à 200 nm ou la diminution, caractéristique des nanoparticules, de l'énergie, mesurée par calorimétrie différentielle à balayage, de la transition allotropique⁽⁶⁾ $\delta \rightarrow \epsilon$ du nitrate d'ammonium (NA) nanostructuré dans une matrice réductrice polymère (figure).

Des modèles à la portée prédictive

Les études se poursuivent actuellement pour caractériser la sensibilité et les performances des matériaux nanostructurés obtenus. Ces données expérimentales serviront ensuite de base pour élaborer et valider les modèles de comportement mis au point au Ripault sur ces nouveaux systèmes moléculaires. Ces mêmes modèles permettront ensuite, à l'instar de ce que la DAM a développé dans le domaine des explosifs solides classiques, d'avoir une portée prédictive et donc d'orienter les recherches de synthèse et formulation vers les meilleurs matériaux en fonction de l'application visée et du cahier des charges associé.

> Bruno Lebret

Direction des applications militaires CEA centre du Ripault

- (5) Par exemple, un mode d'obtention, partiellement décrit dans la littérature et sur lequel le CEA travaille également en développant un concept original, consiste à élaborer par voie sol-gel des matériaux mésoporeux réducteurs dans lesquels le volume des nanopores est rempli d'oxydant cristallisé. On obtient ainsi un matériau parfaitement homogène, organisé à l'échelle submicronique.
- (6) Transition allotropique: modification de structure cristalline d'un corps (qui garde ses propriétés chimiques) à une certaine température.

Comment voir ou "sentir" le nanomonde?

our connaître un objet, il faut interagir avec lui d'une manière ou d'une autre et recevoir des informations qui en proviennent. Les techniques utilisables peuvent être globalement réparties en trois familles: celles qui étudient un signal naturellement ou artificiellement émis par l'objet, celles qui envoient un signal sur lui et étudient le signal qu'il réémet et les techniques qui entrent en contact direct avec l'objet en mesurant une force d'interaction entre une sonde et lui.

Détecter des signaux émis par l'objet

Nous connaissons les étoiles et pourtant nous n'interagissons pas avec elles. Les grosses structures peuvent émettre naturellement des signaux suffisamment importants pour qu'ils soient détectables à de grandes distances. Dans le cas des nano-objets, les émissions sont généralement si faibles qu'elles sont noyées dans les signaux des objets environnants. Il faut donc soit isoler le nano-objet pour être sûr que le signal émis vienne de lui et lui seul (par exemple, isolement d'atomes par un faisceau laser ou celui de guelgues nanostructures sur des nanoplots gravés pour étudier leur luminescence), soit situer le détecteur à proximité de l'objet. Cela

étant, la plupart des nano-objets ne sont pas radioactifs ou naturellement phosphorescents et il faut donc les solliciter, les exciter pour qu'ils émettent un signal. Le cas du microscope à sonde atomique appartient à cette famille et est particulièrement intéressant. Une impulsion électrique brève et importante vient arracher couche par couche les atomes de l'objet, qui a été affiné sous la forme d'une fine pointe. La masse atomique des atomes arrachés peut être analysée avec un spectromètre de masse et la structure atomique tridimensionnelle reconstruite couche après couche. Malheureusement, cette technique nécessite un objet conducteur et la réalisation d'une pointe avec un rayon de courbure parfait et tous les nanoobjets ne peuvent pas avoir cette géométrie. Dans le cas d'un microscope à effet tunnel (STM), une pointe très fine est amenée à proximité de la surface de l'objet et vient arracher localement des électrons.

Utiliser un signal-sonde

C'est le principe de la vue "classique" et de tous les microscopes conventionnels. Une sonde est envoyée sur l'objet et la réémission (réflexion ou transmission) du signal incident est utilisée pour caractériser l'objet. Suivant le type de sonde utilisée (lumière visible, rayons X, électrons, ions, ultrasons...), on obtient des microscopies optiques, Raman, à rayons X, électroniques, ioniques, acoustiques... Dans ce type d'expérience, la résolution de la technique est déterminée par la longueur d'onde associée au signal sonde. Une interaction forte entre la sonde et l'objet est nécessaire pour obtenir une image d'un objet unique et petit.

Pseudo-contact ou force d'interaction

C'est la technique de l'aveugle qui palpe les objets. Une sonde est rapprochée de l'objet de façon à ce qu'une force d'interaction, que l'on peut appeler un pseudocontact, s'établisse entre eux. L'information est obtenue en balayant la surface de l'objet et en observant comment la force appliquée sur la sonde varie. Pour avoir une information spatiale très locale, la sondecontact doit être très petite. Ce type d'expérience ne fournit généralement qu'une information de surface. Mais c'est une technique qui fascine et qui est une des rares qui permettent de manipuler individuellement les atomes! Les microscopies à force atomique (AFM) et à force magnétique (MFM) appartiennent à cette catégorie.