

# Compositions énergétiques nanostructurées sûres

A. WUILLAUME - A. BEAUCAMP - F. DAVID-QUILLOT / CEA – Le Ripault  
C. ERADÈS / ONERA, Palaiseau

Afin d'améliorer la sûreté des compositions énergétiques, il est possible de jouer sur la qualité cristalline (pureté, microstructure) de molécules performantes comme les nitramines hexogène (RDX) et octogène (HMX). Une première voie consiste à effectuer une recristallisation contrôlée du matériau (cas du VI-RDX). Une seconde voie, choisie par le CEA – Le Ripault [1], cherche à diminuer la taille des cristaux en préparant des matériaux énergétiques nanostructurés. Pour éviter les risques de manipulation de nanoparticules, les matériaux préparés sont des matériaux macroscopiques tridimensionnels constitués en masse de 90 % de nanoparticules (150-300 nm) de RDX incorporées dans 10 % d'une matrice nanostructurante organique. La synthèse de telles compositions ainsi que les caractérisations réactives les plus démonstratives sont décrites dans cet article. En parallèle, des caractérisations structurales (MEB, DRX) et de sécurité (analyse thermique (DSC), sensibilité mécanique, comportement thermomécanique) ont été menées.

Depuis une vingtaine d'années, en parallèle des recherches menées sur les nouvelles molécules énergétiques plus performantes que les explosifs de référence (TATB, HMX) du CEA – DAM mais souvent plus sensibles ou de faisabilité synthétique ardues, des travaux ont été menés par les industries et organismes de recherche de l'armement conventionnel sur la désensibilisation d'explosifs connus et performants (RDX). L'idée est de diminuer l'ensemble des défauts présents dans les cristaux (pores, résidus de solvant occlus...) pour accroître l'insensibilité du composé. Ainsi, depuis le milieu des années 1990 l'Institut Saint Louis travaille à la recristallisation contrôlée du RDX et produit ainsi un RDX baptisé VI-RDX (Very Insensitive-RDX). Ce matériau, qui intéresse les industriels de l'armement conventionnel est en cours de transfert industriel.

Le CEA – Le Ripault s'intéresse à cet objectif de désensibilisation du RDX depuis 2010 à travers l'étude de compositions énergétiques nanostructurées au RDX. Cette démarche fait suite aux travaux menés de 2003 à 2007 sur la formulation et la caractérisation de matériaux énergétiques nanostructurés à charge perchlorate d'ammonium.

## Synthèse et formulation des compositions nanostructurées au RDX

Les matériaux préparés sont des matériaux pulvérulents de taille macroscopique (100 à 300 µm) constitués à 90 % massique de nanoparticules de RDX (100 à 300 nm). Le point clé de ce concept de matériau est basé sur l'utilisation d'une sorte de moule, appelé matrice nanostructurante préalablement lavée à l'éthanol (EtOH), dans lequel le RDX va être guidé à l'état de solution saturée (figure 1), puis va recristalliser.

Afin de contrôler voire stopper la croissance des cristaux de RDX au cours de la cristallisation puis du séchage, il est intéressant de procéder par congélation dans l'azote liquide puis par lyophilisation. Mais seule l'eau peut être lyophilisée. La  $\gamma$ -butyrolactone (GBL) utilisée pour imprégner la matrice de RDX est donc préalablement remplacée par de l'éthanol puis de l'eau avant lyophilisation (figure 2).

Les matériaux obtenus sont des cryogels (séchage par voie cryogénique) et sont constitués à 10 % massique d'une matrice polymérique (P/NP(7/3))F (condensation d'un mélange 7/3 de précurseurs phloroglucinol (P) et nitrophloroglucinol (NP) avec du formaldéhyde (F)) et à 90 % massique de RDX.

## Caractérisations structurales et réactives

Les compositions énergétiques nanostructurées ont été caractérisées d'un point de vue physico-chimique et structural par analyse élémentaire

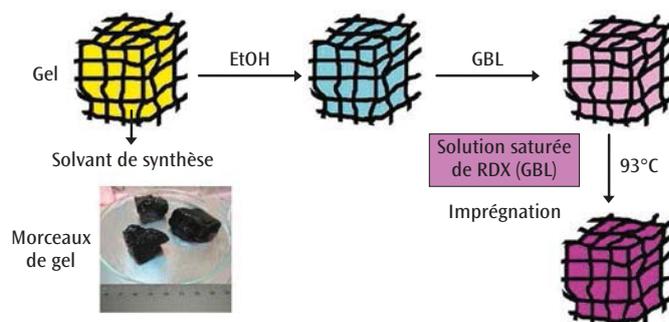
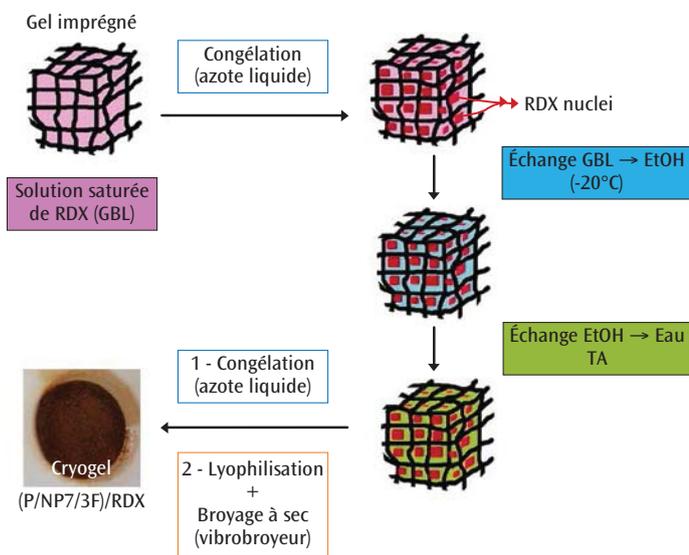


Figure 1. Imprégnation de la matrice nanostructurante avec la solution saturée de RDX.

Figure 2. Cristallisation et séchage des nanocompositions au RDX.



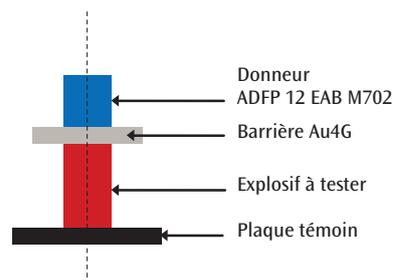
(taux de charge : 89 % massique  $\pm$  4 %), microscopie électronique à balayage (MEB: matériau homogène), diffraction des rayons X (DRX: taille moyenne des particules de charge dispersées dans la matrice de 100-150 nm) et microscopie à force atomique (AFM).

D'un point de vue sécurité de manipulation, une nanoformulation est moins sensible à la friction que le RDX (0-100  $\mu$ m) seul et que son homologue macrostructuré. Un effet combiné de la taille des particules et du rôle protecteur de la matrice vis-à-vis des agressions peut expliquer ces résultats. La sensibilité à l'impact des compositions énergétiques nanostructurées bien que très légèrement supérieure reste du même niveau que celui de leurs homologues macrostructurés et du RDX (0-100  $\mu$ m) seul.

Des essais préliminaires de gap-test à petite échelle (figure 3) mettent en évidence qu'une nanoformulation est moins sensible à l'onde de choc que son équivalent macrostructuré. Ces essais réalisés sur des cylindres comprimés montrent que cette amélioration est significative puisque cette nanoformulation est aussi insensible qu'une formulation contenant 30 % de TATB (fortement insensible à l'onde de choc) et 65 % d'HMX (proche du RDX en termes de sensibilité).

La formulation de compositions énergétiques nanostructurées à 90 % massique de RDX a été effectuée à l'échelle de laboratoire puis à une échelle de 200 g, par lots unitaires de 25 à 50 g. Les caractérisations structurales effectuées sur les compositions

(MEB, DRX, AFM) ont validé la nanostructuration des nanocryogels. Les quantités importantes de matière formulées ont permis de mener des caractérisations réactives diverses (sensibilité mécanique, gap-test, etc.). Les résultats obtenus montrent que les nanocryogels sont significativement moins sensibles à l'onde de choc que leurs homologues macrostructurés tout en restant sûrs en termes de manipulation. Il conviendra d'approfondir ces premiers résultats par des essais complémentaires, mais aussi de les comparer à des essais d'amorçabilité sur VI-RDX. En parallèle des évolutions du procédé de formulation des nanocompositions pourraient être effectuées en vue de s'affranchir de la porosité résiduelle issue de l'étape de lyophilisation qui rend complexe la mise en œuvre des poudres.



| Formulation                           | $e_{50}$ (mm)* | Intervalle de confiance à 95% |
|---------------------------------------|----------------|-------------------------------|
| P/NP(7/3)F/RDX macro                  | 2,70           | [2,52 - 3,01]                 |
| (10/90) 95% TMD** nano                | 1,84           | [1,51 - 2,22]                 |
| HMX/TATB/technoflon (65/30/5) 98% TMD | 1,88           | [1,78 - 2,00]                 |

\*Épaisseur de barrière pour laquelle 50 % des essais aboutissent à une détonation de l'explosif à tester. Plus  $e_{50}$  est faible, plus l'explosif est insensible.  
\*\*Densité maximale théorique

Figure 3. Principe et résultats du gap-test.

## Références

[1] A. WUILLAUME, A. BEAUCAMP, F. DAVID-QUILLOT, C. ERADÈS, "Formulation and characterizations of nanoenergetic compositions with improved safety", *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 39, p. 390-396 (2014).