

Porosité du TATB

par spectrométrie RMN de diffusion et microscopie MEB-FIB

■ P. PALMAS-T. BOTZANOWSKI - M. GUERAIN - A. FORZY - É. BRUNETON - G. DEL RIO / CEA – Le Ripault

Dans une composition énergétique, les performances détoniques et la sensibilité au choc sont des propriétés étroitement liées à la présence de pores au sein du matériau. La porosité du TATB (1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène) a été étudiée par une approche originale en spectrométrie RMN (résonance magnétique nucléaire). Son principe repose sur la mesure du phénomène de diffusion restreinte de l'eau résiduelle piégée dans le matériau. Des cavités de plusieurs microns, fermées et contenant une solution $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ ont été clairement mises en évidence. Ce résultat a été confirmé à l'échelle d'un grain de matière par nanotomographie MEB (microscopie électronique à balayage)-FIB (ou SEM-FIB en anglais, Scanning Electron Microscope-Focused Ion Beam). Les caractéristiques géométriques et les tailles moyennes des porosités déduites des reconstructions d'image 3D sont cohérentes avec celles obtenues par RMN et montrent la bonne complémentarité entre les deux techniques [1].

Les compositions à base de TATB constituent une famille importante d'explosifs qui offrent un bon compromis entre insensibilité et performance. Dans de tels matériaux, ces propriétés peuvent être modulées par la présence de porosités. La modification de pression produite par un choc mécanique peut en effet les transformer en points chauds capables de concentrer l'énergie et de propager une détonation. Les impuretés du TATB ont été caractérisées par RMN. Ces mesures ont montré que des résidus d'eau et de NH_4Cl sont présents sous forme de solutions à l'état liquide contenues dans des macroporosités.

Pour étudier ces porosités, le phénomène d'autodiffusion de l'eau a été mis à profit. Cette approche est plus communément utilisée pour l'étude de composés poreux imprégnés par un fluide [2]. L'autodiffusion caractérise l'aptitude des particules à se mouvoir au sein d'un liquide sous l'effet de l'agitation thermique. Les collisions de nature aléatoire imposent à chaque particule un déplacement quadratique moyen λ à l'origine du mouvement brownien. Ce phénomène est décrit par le coefficient de diffusion libre noté D_0 dont la valeur est constante au cours du temps. Au sein d'un pore, certaines molécules d'eau, dont la proportion dépend directement du rapport surface sur volume S/V du pore, rencontrent les parois. Il en résulte une diminution de λ et donc du coefficient de diffusion apparent D_{app} en fonction du temps.

Le principe de la mesure RMN repose sur un codage spatial au moyen d'un gradient de champ magnétique g . Le déplacement des molécules est codé pendant un intervalle de diffusion Δ choisi. Un spectre RMN des impuretés est acquis pour plusieurs valeurs de g qui est incrémenté. D_{app} s'obtient par ajustement gaussien de l'atténuation du signal RMN en fonction de g (figure 1).

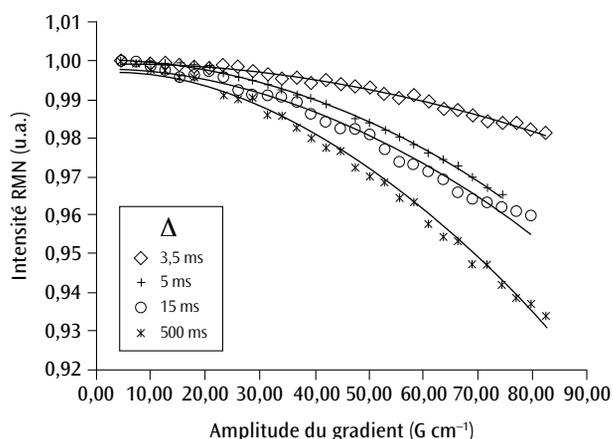


Figure 1. Courbes de diffusion normalisées, obtenues pour différentes valeurs de l'intervalle de diffusion Δ , montrant l'atténuation de l'intensité du spectre d'impuretés en fonction de l'amplitude du gradient. La ligne continue représente le résultat de l'ajustement des points expérimentaux qui permet de déduire les valeurs du coefficient de diffusion apparent D_{app} pour les différentes valeurs de Δ .

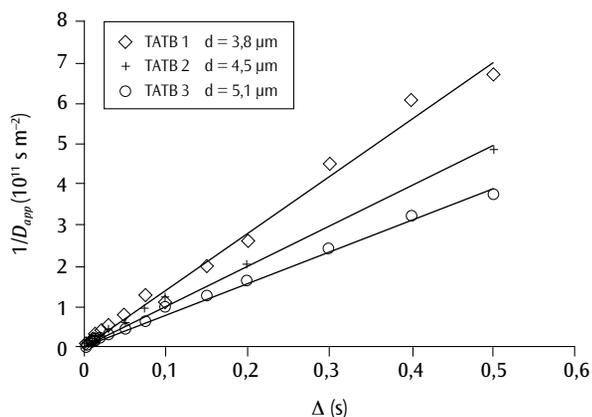


Figure 2. Évolution du paramètre $1/D_{app}$ en fonction de Δ obtenue pour 3 lots de TATB. Les tailles de pores, déduites d'un ajustement linéaire (courbes continues), sont données directement sur la figure (coefficient de détermination R^2 supérieur à 0,99).

C'est dans l'évolution du rapport D_{app}/D_0 en fonction de Δ que réside l'information géométrique. Pour le TATB, on observe une décroissance continue sans valeur limite à temps long. Ce comportement est caractéristique du régime de diffusion restreinte de l'eau dans des pores fermés non connectés et de géométrie relativement simple, c'est-à-dire non tortueux à l'échelle de quelques microns. Dans ce cas de figure, une taille moyenne de pore peut être déterminée par ajustement linéaire de l'évolution de $1/D_{app}$ en fonction de Δ (**figure 2**).

Pour compléter la mesure RMN moyennée à l'échelle de la poudre de TATB, de l'imagerie 3D a été réalisée par MEB-FIB sur des grains individuels. Cette technique consiste à enregistrer une série d'images MEB d'un petit échantillon de quelques dizaines de microns dont la surface est érodée couche après couche par un faisceau d'ions gallium. Une fois traités puis binarisés, les clichés sont assemblés. Une procédure de reconstruction du volume permet ensuite de visualiser directement les pores en trois dimensions (**figure 3**) [3].

Les images obtenues sont en bon accord avec les résultats RMN : de grandes cavités de l'ordre de 2 à 3 μm sont mises en évidence, certaines pouvant atteindre 7 μm ; leurs formes sont relativement simples et légèrement allongées ; elles sont non connectées et pour la plupart fermées.

Un diamètre de sphère équivalente a été calculé à partir du volume de chaque cavité puis utilisé pour construire un diagramme de distribution. La valeur moyenne, déterminée par une

pondération volumique, proche de 4 μm , est conforme à celles déterminées par diffusion.

Conclusion

Des porosités de plusieurs microns dans les grains de poudre de TATB ont été mises en évidence et étudiées en combinant la mesure de diffusion par RMN et des observations microstructurales locales par MEB-FIB. Les informations obtenues par ces deux méthodes, par nature très différentes, sont en bon accord et complémentaires. Appliquée à l'étude de compositions pressées, cette approche fournira des éléments nécessaires à l'élaboration des codes de calculs.

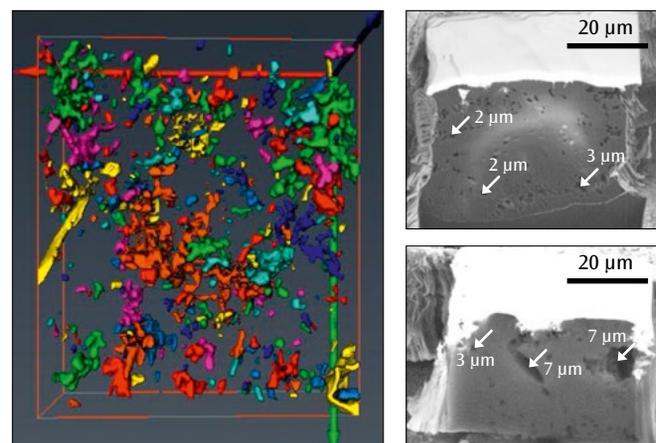


Figure 3. Microscopie MEB-FIB du TATB : à gauche, image 3D binarisée montrant la structure poreuse à l'intérieur du volume (la couleur sert à distinguer les pores voisins); à droite, deux clichés MEB individuels extraits de la série d'images.

Références

- [1] P. PALMAS *et al.*, "Size determination of porosity inclusions in an organic solid material by ^1H NMR diffusion and SEM-FIB experiments: The TATB case", *J. Phys. Chem. B*, **120**, p. 4152-4159 (2016).
- [2] J.-F. KUNTZ *et al.*, "Restricted diffusion and exchange of water in porous media: Average structure determination and size distribution resolved from the effect of local field gradients on the proton NMR spectrum", *J. Magn. Reson.*, **191**, p. 239-247 (2008).
- [3] L. HOLZER *et al.*, "Three-dimensional analysis of porous BaTiO_3 ceramics using FIB nanotomography", *Journal of Microscopy*, **216**, p. 84-95 (2004).