



## Micro-Nano : des comportements différents, des procédés à adapter

Jean-Philippe Guillemin, Peggy Lamy, Gérard Thomas, Olivier Bonnefoy

### ► To cite this version:

Jean-Philippe Guillemin, Peggy Lamy, Gérard Thomas, Olivier Bonnefoy. Micro-Nano : des comportements différents, des procédés à adapter. 8ème CIMATS (Colloque Industriel sur les Matériaux et Traitement de Surface (Nano matériaux, nano composites, nano structures : un point sur la réalité industrielle) 7 et 8 décembre 2005, Dec 2005, Belfort-Montbéliard, France. 2005. <hal-00125086>

**HAL Id: hal-00125086**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00125086>**

Submitted on 17 Jan 2007

**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.

# Micro-Nano : des comportements différents, des procédés à adapter

Jean-Philippe GUILLEMIN<sup>1</sup>, Peggy LAMY<sup>1</sup>, Gérard THOMAS<sup>2</sup>, Olivier BONNEFOY<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Département PYROTECHNIE, Giat-industries, Centre de Bourges, 7 route de Guerry, 18023 Bourges.

<sup>2</sup>Centre SPIN, ENSM-SE, 158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne, cedex 2.

## Résumé

*L'arrivée de nanomatériaux parmi les différents matériaux utilisés en pyrotechnie pose de nombreux problèmes de mise en œuvre. En effet, leurs propriétés texturales particulières ne permettent pas de les utiliser comme des matériaux classiques. Il est impératif d'adapter les procédés de mise en œuvre habituels.*

*Pour obtenir l'adéquation de ces nouveaux matériaux et de nos procédés, des études spécifiques du comportement des nanomatériaux au cours des procédés de mise en œuvre par coulée ont été réalisés. L'observation des écarts de comportement des nanomatériaux par rapport aux "micro-matériaux" pour une même nature chimique et des conditions identiques de mise en œuvre permet d'établir des lois de comportement spécifiques, fonction de la taille des particules manipulées.*

*Les mentalités, comme les procédés, doivent évoluer et prendre en compte l'élévation de surface spécifique qu'offre le passage à l'échelle nanométrique. Ainsi un chargement moindre en nanomatériaux ne sera pas forcément synonyme de lacunes sur les caractéristiques du produit fini (propriétés mécaniques ou pyrotechniques). Deux questions peuvent alors se poser : faut-il adapter les formulations aux procédés, en prenant en compte les caractéristiques des matières premières ou bien adapter des procédés devant supporter des taux de chargement élevés en nanomatériaux ?*

*Le manque de connaissance et le recul sur le comportement des nanomatériaux sont un frein à leur intégration dans des composés pyrotechniques mais les propriétés exhibées laissent présagées d'un grand intérêt en vue de l'optimisation des propriétés des composés fabriqués.*

## Introduction

Les matériaux énergétiques mis en œuvre par coulée-fondue peuvent être définis comme un ensemble biphasique composé d'une phase liquide (2,4,6 – trinitrotoluène et cires fondues) et d'une phase solide (matériaux pulvérulents actifs ou inertes). La composition massique de ces "pâtes" (avec des taux de chargement supérieurs à 50%) est telle que la texture du produit se rapproche de celle d'un béton présentant un seuil d'écoulement, c'est-à-dire une contrainte critique à partir de laquelle le matériau commence à s'écouler.

Actuellement, la formulation des explosifs secondaires se base sur une démarche thermodynamique où les propriétés détoniques, calculées à partir des taux de chargement des matières premières, sont prioritaires. Cette recherche des caractéristiques pyrotechniques du produit final ne prend pas en compte l'étape de mise en œuvre et abouti à des problèmes d'élaboration (difficulté de malaxage, mauvaise coulabilité) difficiles à résoudre.

Cet article montrera l'évolution du comportement à l'écoulement d'un mélange biphasique liquide/solide en utilisant un matériau pulvérulent sous deux configurations différentes (micrométrique et nanométrique). La rhéologie de ces mélanges contribuera à l'étude de cette évolution. Les résultats présentés rendront compte du besoin d'adaptation des procédés en fonction du changement d'échelle des matériaux utilisés.

## Rhéologie des matériaux énergétiques

La caractérisation de l'écoulement d'un matériau passe par l'étude de ses caractéristiques rhéologiques (terme inventé par Bingham, en 1929, pour définir l'écoulement des corps sous l'effet des déformations et des contraintes qui leurs sont appliquées). Le comportement de la matière s'exprime en général sous forme d'un rhéogramme (évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement). Grâce au rhéogramme, différents modèles empiriques peuvent caractériser les propriétés d'écoulement du matériau [1]. Les modèles susceptibles de représenter les matériaux énergétiques sont définis ci-dessous :

le modèle newtonien :

$$t = m_N g \quad (1)$$

avec  $t$  contrainte de cisaillement (Pa)

$m_N$  viscosité newtonienne (Pa.s)

$g$  vitesse de cisaillement ( $s^{-1}$ ),

le modèle bingham [2]:

$$t = t_0 + m_\infty g \quad (2)$$

avec  $t_0$  contrainte seuil (Pa)

$m_\infty$  viscosité infinie (Pa.s),

le modèle de Herschel-Bulkley [3]:

$$t = t_c + K g^n \quad (3)$$

avec  $t_c$  contrainte d'Herschel (Pa)

$K$  consistance de la structure

$n$  paramètre adimensionnel compris entre 0 et 1 et pouvant être considéré comme une indice de structure.

## Matériaux et techniques expérimentales

### Matériaux

Les aluminium micrométriques et nanométriques sont fournis respectivement par les sociétés Ecka granules et Technanogy. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont données dans le tableau 1. Le diamètre moyen est évalué par granulométrie laser (Malvern Mastersizer 2000). Les surfaces spécifiques sont déterminées par adsorption/désorption d'azote (Micromeretics) et la forme des particules est visualisée par microscopie électronique à balayage.

Tableau 1 : caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés

Produit	densité réelle ( $g/cm^3$ )	diamètre moyen	Surface spécifique ( $m^2/g$ )	Forme des particules (MEB)
Al nano	2,7	50 nm *	35-39 *	Sphère
Al micro	2,7	12,3 $\mu m$	0,49 +/-0,02	Sphère
Cire	1,02			
Dispersant	0,947			

\* données fabricant

Par souci de confidentialité la nature physico-chimique de la cire et du dispersant ne sera pas développée. Dans le cadre de cette étude, ces deux produits sont employées comme agents de dispersion afin d'éviter les problèmes de sédimentation ou d'agglomération qui pourraient compromettre la qualité des mesures rhéologiques. La matrice, constituée des cires, a une masse constante tout au long de l'étude. Ces cires sont portées à leur température de transition vitreuse, puis l'aluminium pulvérulent est introduit à différentes fractions volumiques. Le mélange est ensuite homogénéisé puis introduit dans le godet du rhéomètre à l'aide d'une seringue.

### Technique expérimentale

Les mesures en cisaillement simple ont été effectuées à une température de  $85^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . Un rhéomètre rotatif à vitesses imposées (Rheomat 30, Contrave), est utilisé pour l'obtention des rhéogrammes. Afin d'être dans un domaine présentant une large plage de cisaillement, le système de mesure retenu est en configuration coaxiale avec les dimensions suivantes : diamètre du godet = 19.99 mm, diamètre du corps de mesure = 18.96 mm, hauteur du corps de mesure = 23.49 mm.

## Résultats et discussion

### Comportement à l'écoulement de l'aluminium micrométrique

Les courbes d'écoulement des mélanges chargé en aluminium micrométrique et de la matrice seule sont représentées figure 1.

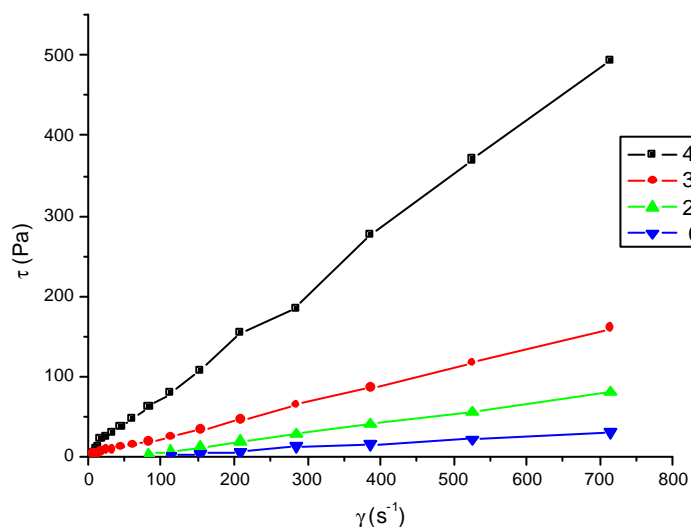


Figure 1 : évolution du comportement rhéologique en fonction du pourcentage volumique en aluminium micrométrique

Les courbes rhéologiques font apparaître une partie concave sur la plage des faibles cisaillements pour les fortes concentrations en aluminium micrométrique. Afin de pouvoir représenter l'évolution de cette concavité, le modèle Herschel-Bulkley sera utilisé. Ce modèle peut représenter l'ensemble des comportement rhéologiques rencontrés.

Ainsi pour un comportement newtonien,  $\tau_c = 0$  et  $n = 1$

L'équation (3) s'écrit donc sous la forme :

$$t = Kg \quad (4)$$

Et pour un fluide de Bingham ,  $n = 1$  et l'équation (3) s'écrit alors :

$$t = t_c + Kg \quad (5)$$

En posant ces conditions, l'ensemble des modèles proposés peuvent donc être généralisés par le modèle de Herschel-Bulkley.

Les courbes expérimentales sont ensuite retraitées avec ce modèle.

**Tableau 2 : caractéristiques rhéologiques du mélange Cire/Dispersant/Al micro**

%V en Al micro	$t_c$ (Pa)	K	n	$R^2$
45	4,07312	0,69117	0,9992	0,99862
37	2,0923	0,18194	1	0,99952
22	0	0,12102	1	0,99973
0	0	0,04856	1	0,99587

Le modèle Herschel-Bulkley est bien adapté ( $R^2 > 0.99$ ) pour l'ensemble des courbes. Quelque soit le volume occupé par l'aluminium micrométrique, l'indice de structure  $n$  reste constant et est à peu près égal à 1 et pour un pourcentage volumique inférieure à 22% la contrainte seuil est négligeable. Lorsque le volume en aluminium augmente (37 et 45%) une contrainte seuil assez faible apparaît. Pour les concentrations élevées en aluminium micrométrique le comportement rhéologique de ces mélanges correspond à comportement de Bingham. C'est-à-dire que, contrairement au modèle de Herschel-Bulkley, la viscosité devient indépendante de la vitesse de cisaillement après que la contrainte seuil soit dépassée. Pour des mélanges où la proportion volumique est élevée, la structure du mélange est telle que pour des cisaillements très faibles, des zones de contact intergranulaires peuvent se former et bloquer de façon éphémère le mouvement du fluide.

#### **Différence de comportement entre l'aluminium nanométrique et micrométrique.**

Pour un mélange chargé à 34% en volume en aluminium nanométrique, la texture du mélange devient sableuse et les mesures rhéologiques deviennent difficilement réalisables (problème de remplissage du godet, incertitude sur les mesures trop importante). La démarche expérimentale fut donc d'étudier l'évolution du comportement rhéologique d'un mélange cire/dispersant/aluminium nanométrique en faisant varier progressivement la quantité d'aluminium nanométrique.

Les rhéogrammes en fonction des différents pourcentages volumiques en aluminium nanométrique sont représentés figure 2.

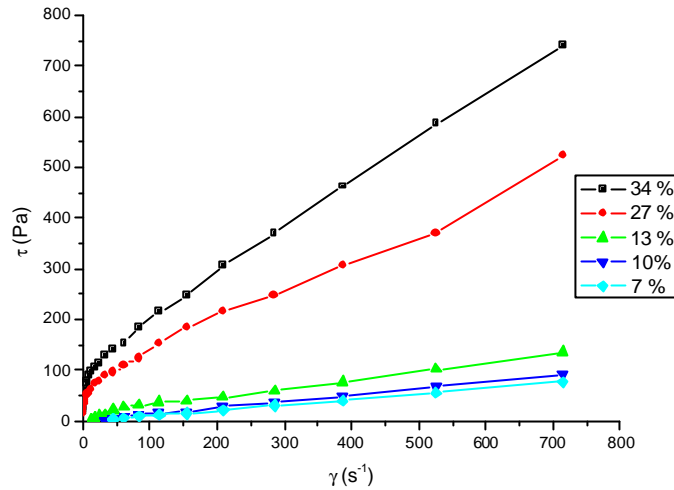


Figure 2 : évolution du comportement rhéologique en fonction du pourcentage volumique en aluminium nanométrique

Les courbes expérimentales sont ensuite représentées par le modèle d'Herschel-Bulkley

Tableau 3 : caractéristiques rhéologiques du mélange Cire/Dispersant/Al nano

%V en Al nano	$t_c$ (Pa)	K	n	$R^2$
34	41,4224	5,65079	0,72869	0,99442
27	28,54184	3,91184	0,72577	0,99018
13	3,76066	0,56286	0,82554	0,9869
10	0,47694	0,12347	1	0,99891
7	0	0,09746	1	0,99899

L'ensemble des résultats obtenus montre que le modèle Herschel-Bulkley est bien adapté aux mélanges chargés en aluminium nanométrique. L'évolution des paramètres  $t_c$ , K et n en fonction de la nature de l'aluminium est représentée figure 3.

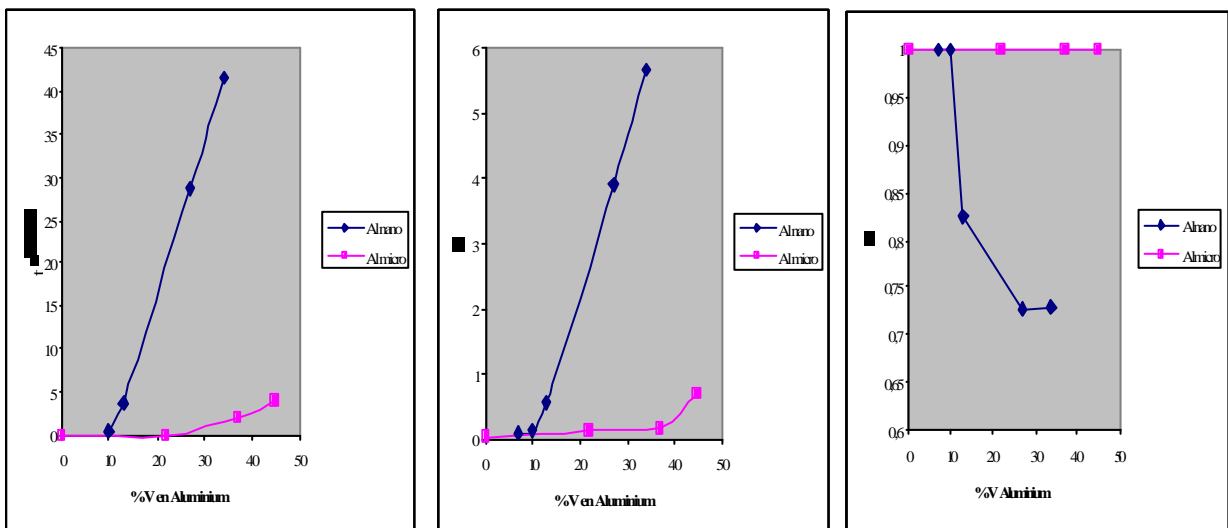


Figure 3 : évolution des paramètres  $t_c$ , K et n

Alors que l'aluminium micrométrique présente des variations négligeables des paramètres rhéologiques ( $\tau_c$ ,  $K$  et  $n$ ), le comportement à l'écoulement des mélanges cire/dispersant/Al nano diffère au delà d'une fraction volumique en aluminium nanométrique supérieure à 10%. Les valeurs de contrainte seuil ou de consistance des mélanges chargés aluminium nanométrique peuvent s'expliquer de la façon suivante : l'aluminium nanométrique se présente sous forme d'agglomérat. Des mesures au granulomètre laser ont fait ressortir des tailles moyennes de particule de 64  $\mu\text{m}$  pour l'entité nanométrique. Il s'agit en fait du diamètre d'un ensemble de particule représenté par une sphère. Lorsque des ultrasons sont appliqués, ce diamètre diminue mais la taille des particules d'aluminium nanométrique (50 nm) n'est pas détecté par l'appareil même pour un apport énergétique important en ultrason. L'aluminium nanométrique aura donc tendance à se trouver sous forme d'agglomérat même en présence d'un dispersant. Lorsque des particules sont agglomérées au sein d'une suspension, les agglomérats emprisonnent une certaine quantité de liquide. Ce liquide ne peut se déplacer librement : il se déplace avec les agglomérats comme si l'ensemble (particules agglomérées + liquide emprisonné) était un solide. Tout se passe donc comme si la suspension formée d'agrégats contenait moins de liquide que la quantité prévue, et plus de solide. Elle présente donc une contrainte seuil et une viscosité plus élevées, à concentration égale, qu'une suspension correctement dispersée. Evidemment des clichés au microscope électronique à transmission permettront ou non de vérifier l'hypothèse précédemment énoncée.

## Conclusion

L'étude rhéologique de l'aluminium a mis en évidence les différences de comportement à l'écoulement selon qu'il soit micrométrique ou nanométrique. Alors que l'aluminium micrométrique ne présente pas de contrainte seuil pour des fractions volumiques inférieures à 20%, l'aluminium nanométrique prend les caractéristiques d'un fluide à contrainte critique pour des pourcentages volumiques plus faible (dès 10%). L'utilisation de ces nanomatériaux dans le procédé de coulée fondue apportera donc des problèmes d'écoulement . Par contre l'élévation de surface spécifique qu'offre l'entité nanométrique est un avantage du point de vue pyrotechnique. En effet la surface d'échange d'une nanoparticule d'aluminium est 75 fois plus importante que la particule micrométrique. Ainsi si l'on souhaite conserver le procédé de coulée fondu, il est primordial d'adapter les proportions des produits introduits en fonction de leur nature. "Mettre moins pour faire plus" serait donc la philosophie à adopter pour bénéficier des propriétés prometteuses des nanomatériaux.

## Bibliographie

[1] Couarraze G, Grossiord J.L., Initiation à la Rhéologie, TEC, (2000), 63pp

[2] Tattersall, G.H., Banfill, P.F.G., The rheology of fresh concrete, Pitman, (1983), 356pp

[3] Barnes, H.A., A handbook of elementary rheology, Institute of Non-Newtonian Fluids Mechanics, University of Wales, (2000), 200pp