

**ETUDE EXPERIMENTALE
DU VIEILLISSEMENT DE LA COMPOSITION
PYROTECHNIQUE:
ZIRCONIUM–CHROMATE DE PLOMB**

M. Cournil et J. Ramangalahy***

*DEPARTEMENT DE CHIMIE PHYSIQUE DES PROCESSUS INDUSTRIELS,
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE, 158,
COURS FAURIEL, 42023 SAINT-ETIENNE CEDEX, FRANCE

**ETABLISSEMENT D'ETUDES ET DE FABRICATIONS D'ARMEMENT
DE BOURGES, 7, ROUTE DE GUERRY, 18015 BOURGES CEDEX, FRANCE

(Reçu le 17 février 1988)

The aging of pyrotechnic mixtures Zr–PbCrO₄ was proved experimentally through its action on the burning rate and on some physical properties of the reactive medium. Complementary experiments were performed on freshly prepared mixtures in order to determine the nature of the process. It was concluded that aging is due to the formation of an oxygen-rich layer on the surface of the zirconium grains; the presence of this layer brings about decreases in the solid-solid contact and in the thermal conductivity of the medium.

On nomme réaction pyrotechnique l'ensemble des phénomènes réactifs exothermiques susceptibles de se produire dans un mélange pulvérulent, dûment conditionné, de un ou plusieurs solides réducteurs et un ou plusieurs solides oxydants. Le mélange, désigné sous le nom de composition pyrotechnique, est utilisé, selon le cas, à différentes fins : propriétés thermiques, éclairantes, déflagrantes, fumigènes ; les applications de la pyrotechnie recouvrent de nombreux domaines : espace, aéronautique, industries nucléaire et métallurgique, utilisations militaires [1].

Une composition pyrotechnique est un système chimique de temps de fonctionnement très bref (quelques μ s à une minute), mais dont la durée de stockage préalable peut atteindre plusieurs années ; elle est donc éventuellement soumise à un ensemble de phénomènes connus sous le nom de vieillissement qui affectent ses conditions de fonctionnement et peuvent la rendre impropre à l'utilisation prévue [2].

Un processus pyrotechnique est, par nature, très complexe : si le stade initial de la réaction est souvent essentiellement solide-solide, ensuite interviennent des étapes

de type solide-gaz, liquide-solide, gaz-gaz, des phénomènes de changement d'état et de décomposition. En conséquence, l'étude expérimentale s'avère délicate, compliquée par ailleurs par l'exothermicité et la rapidité des processus ; aussi, ne dispose-t-on en général que de caractéristiques très globales souvent difficiles à interpréter : temps de fonctionnement, température maximale de combustion, enthalpie de combustion.

Les études théoriques des phénomènes pyrotechniques sont nombreuses ; elles consistent en particulier en la modélisation de l'inflammation et de la combustion des compositions. Ces problèmes sont en général formulés comme des problèmes de conduction de chaleur avec terme de source [3-8]. Le problème de la combustion se pose également en termes de connaissance de la réaction prédominante mise en jeu dans le processus ; sa résolution fait donc appel à des considérations de thermochimie et nécessite la détermination expérimentale des produits intermédiaires et finaux formés au cours du processus.

Le mélange pyrotechnique zirconium-chromate de plomb ($Zr-PbCrO_4$) est une composition retardatrice à temps court utilisée pour régler une durée de fonctionnement et assurer la fonction de transfert dans les chaînes pyrotechniques, en particulier la séparation d'étages des engins spatiaux. En conséquence, l'étude du vieillissement de la composition présente à plusieurs titres un grand intérêt : elle permet d'une part de déterminer la durée de vie opérationnelle c'est-à-dire le délai compris entre la date de fin de fabrication et la date de péremption, d'autre part, connaissant le mécanisme du vieillissement, on peut espérer limiter ses effets et prolonger la durée pendant laquelle le produit répond aux spécifications d'emploi. Cependant une telle étude s'avère a priori particulièrement difficile car il s'agit de comprendre les effets d'un phénomène très lent et en lui-même peu spectaculaire sur un processus très fugitif et énergétique. De ce fait, les études théoriques portant sur le vieillissement des compositions pyrotechniques sont presque inexistantes sauf [2, 9, 10, 11], alors que le sujet a été abondamment traité pour les propergois et les explosifs.

Nous proposons ici une approche expérimentale qui nous conduira à un certain nombre d'interprétations du phénomène ; le présent article est structuré comme suit : une première partie est consacrée aux méthodes et techniques expérimentales utilisées, nous exposons ensuite quelques résultats d'expériences relatives à la réaction pyrotechnique vive, elle-même ; une troisième partie traite du comportement réactif de compositions vieilles ; des expériences complémentaires réalisées sur des échantillons contenant du zirconium pré-traité sont ensuite commentées, enfin, en guise de conclusion, quelques pistes d'interprétation sont proposées pour le phénomène de vieillissement.

La totalité des essais de type pyrotechnique présentés dans ce document ont été réalisés à l'Etablissement d'Etudes et de Fabrications d'Armement de Bourges

(EFAB). D'autres expériences de caractérisation ont été tentées [11], mais du fait des résultats négatifs ou peu significatifs qu'elles ont donnés, elles ne sont part décrites ici.

Méthodes et techniques expérimentales

1) Préparation des échantillons

Pour des problèmes de sécurité dûs à son caractère pyrophorique, la poudre de zirconium (origine Alpha Ventron U. S. A.) est conservée sous eau. Selon le cas, différentes coupes granulométriques pourront être sélectionnées. Le chromate de plomb est un produit Billault de granulométrie 1 à 50 μm avec un diamètre moyen de grains de 5,7 μm .

Les mélanges réactifs sont préparés par malaxage humide des quantités désirées des deux constituants dans un mélangeur Werner pendant 8 minutes. Pour des raisons de sécurité, on procède ensuite à un séchage des échantillons en trois temps : après 20 minutes d'étuvage à 80°, on réalise un granulage avec un tamis d'ouverture à 630 μm , suivi de séchages de 24 h à 80° et de 48 h à 40°.

Puis les échantillons sont conditionnés de différentes façons selon les usages :

Pour leur utilisation opérationnelle, on comprime, sous une pression de 200 à 400 MPa, le mélange dans des tubes en AU4G de 5 mm de diamètre intérieur et 20 mm de longueur, réalisant ainsi des barreaux cylindriques d'environ 2 g de mélange.

Certaines des expériences décrites plus loin sont réalisées sur la poudre en vrac.

2) Méthodes d'analyse thermique des phénomènes réactionnels

Mesure de la vitesse de combustion

La nécessité d'utiliser un allumeur pour enflammer la composition pose des problèmes de reproductibilité. L'échantillon est dans le conditionnement opérationnel décrit plus haut. Le dispositif d'allumage et de mesure de la vitesse de combustion comprend : un caisson de tir de sécurité, un générateur de courant, un commutateur, 2 amplificateurs, un photomultiplicateur, un compteur électronique à affichage numérique.

La mesure de vitesse de combustion s'effectue ainsi : du commutateur qui donne le top de départ partent deux signaux simultanés, l'un actionne le compteur, l'autre injecte une énergie électrique vers l'allumeur (fil porté à haute température par l'effet Joule et adhérent à une extrémité de la composition d'allumage qui enflamme le mélange Zr-PbCrO₄). L'arrêt du compteur est commandé par le photomultiplica-

teur placé en face de l'autre extrémité, lorsqu'il reçoit la lumière due à la réaction arrivée à son terme. La vitesse de combustion est ainsi égale au quotient de la longueur du barreau par le temps de fonctionnement du compteur.

Mesures des temps d'induction

Il s'agit d'évaluer le retard à l'inflammation lorsque le mélange réactif est porté brutalement à haute température. On plonge pour cela un tube en aluminium contenant une petite quantité de poudre dans un bain métallique fondu et on note le temps au bout duquel est détecté un phénomène sensible : lumineux ou sonore (déflagration).

Mesure de la température de combustion

Les mesures directes de température de combustion des compositions pyrotechniques à l'aide de thermocouples sont souvent rendues irréalisables par les effets thermiques et mécaniques excessifs des réactions. On utilise donc un système de mesure à distance du type pyromètre monochromatique. Un modèle ENSMA LA 193 G est utilisé. Cet appareil détermine la température de brillance d'un objet à partir de l'intensité qu'il émet à la longueur d'onde de 655 nm. Le résultat est, en fait, seulement approché puisqu'il ne s'agit pas de la température vraie et de plus on n'a ainsi accès qu'à une moyenne spatiale et temporelle. Dans ces expériences l'échantillon est une composition en vrac, enflammée par une mèche étoupillée.

Mesures calorimétriques

L'enthalpie de réaction a été déterminée au moyen d'une bombe calorimétrique ; la prise d'essai de 200 mg est allumée par un fil porté à haute température comprimé au sein de la composition.

Analyse thermique différentielle

Les échantillons en vrac ont été soumis à une analyse thermique différentielle sur un appareil Mettler TA1. La prise d'essai est de 6 mg de composition en vrac et la montée de température 1 deg par minute.

3) Méthodes de caractérisation des composés solides

Les constituants du mélange réactif et le mélange lui-même ont été soumis à diverses techniques d'analyse ou de caractérisation, en particulier :

Déterminations granulométriques

Des coupes granulométriques de zirconium pulvérulent ont été réalisées à l'aide d'un élutriateur centrifugateur Bacho entre les dimensions de grains 1,3 μm et 40 μm (6 coupes dans l'intervalle). La granulométrie est caractérisée ou confirmée par des mesures au Coulter-counter. Des mesures de surface spécifique ont été

obtenues par méthode B. E. T. sur un appareil Micromeritics ; la masse de l'échantillon en vrac étant d'environ 2 g.

Mesures de diffusivité thermique

Elles ont été faites au GRCPC de Poitiers selon une méthode flash qui consiste à soumettre la face antérieure de la composition sous forme de barreau cylindrique à une impulsion très brève de flux thermique et à relever l'évolution de température de la face postérieure. La diffusivité thermique k s'exprime alors par la relation :

$$k = 0,139 \frac{e}{t_{1/2}}$$

où e est la longueur de l'échantillon et $t_{1/2}$ le temps nécessaire pour que la température de la face postérieure de l'échantillon atteigne la moitié de sa valeur maximale.

ESCA

Des analyses de la couche superficielle des grains de Zirconium ont été réalisées par ESCA avec un spectromètre AEI ES 200, au laboratoire de chimie des Solides de l'Université d'Orléans.

Spectrométrie de masse

Divers échantillons de zirconium pulvérulent ont d'abord subi un dégazage à température ambiante sous un vide résiduel de 10^{-4} Pa, puis soumis à une montée linéaire en température ; les produits désorbés sont analysés par un spectromètre de masse quadropolaire (Balzers QHG 111) à détection par multiplicateur d'électrons.

Thermoluminescence

Certain réseaux cristallins ont des propriétés de luminescence que l'on attribue à l'existence de niveaux pièges électroniques ; des corrélations fructueuses entre luminescence et réactivité ont pu être établies dans quelques cas. En particulier, la zircone ZrO_2 montre en général une luminescence intense [12].

Les expériences de thermoluminescence réalisées sur les échantillons de zirconium ont consisté d'abord à une excitation préalable de la poudre par un rayonnement UV à la température de l'azote liquide, puis à un chauffage progressif linéaire de l'échantillon, sous vice statique, jusqu'à la température de 300 K ; un photomultiplicateur placé au dessus de l'échantillon détecte une éventuelle luminescence.

Etude de la reaction pyrotechnique zirconium-chromate de plomb

La réaction entre le zirconium et le chromate de plomb a été étudiée par quelques auteurs [13-15]. Les produits de réaction sont difficiles à identifier directement ; ce sont souvent des considérations de type thermochimiques qui permettent de trancher entre plusieurs réactions possibles.

Parmi les expériences [11] que nous avons réalisées à l'EFAB, nous ne présenterons que le petit nombre qui nous a paru nécessaire pour avancer dans la compréhension du processus de vieillissement. Leur intérêt sera justifié a posteriori dans la discussion qui clôt ce document.

1) Influence de la granulométrie du zirconium

Nous avons représenté sur le Tableau 1 les vitesses de combustion mesurées pour les différentes coupes granulométriques de la poudre de zirconium sélectionnées par l'éluutriateur. Un contrôle de surface spécifique par méthode BET a été également réalisé.

Tableau 1 Surface spécifique de la poudre de zirconium et vitesse de combustion pour différentes tranches granulométrique

Coupe granulométrique, μm	Surface spécifique, dm^2/g	Vitesse de combustion, mm/s
2,6- 5,9	34,6	638
5,9- 9,5	20,5	449
9,5-21,1	12,1	281,5
ensemble du lot (2,6-40)	7,45	141,1

La vitesse de combustion apparaît comme une fonction décroissante de la dimension moyenne des grains ; ce résultat est classique pour les réactions solide-solide [8], mais aussi pour les réactions pyrotechniques ; la grandeur de l'interface réactionnel initial, fonction de la granulométrie des composants du mélange est un paramètre cinétique de première importance.

2) Influence de la proportion de zirconium dans le mélange

Différents essais ont été réalisés pour des échantillons de composition variable en constituants zirconium-chromate de plomb.

Sur la Figure 1, on voit que la vitesse de combustion est une fonction croissante, puis décroissante du pourcentage pondéral de zirconium. Le maximum de la courbe est atteint pour un rapport voisin de 50/50 ; pour des teneurs en zirconium

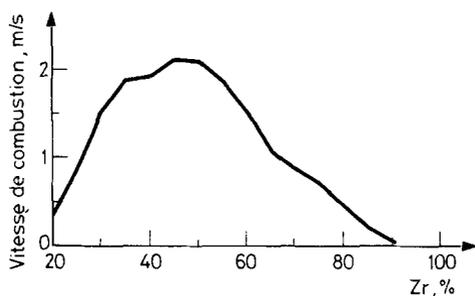


Fig. 1 Variation de la vitesse de combustion du mélange Zr-PbCrO₄ en fonction du pourcentage pondéral de zirconium

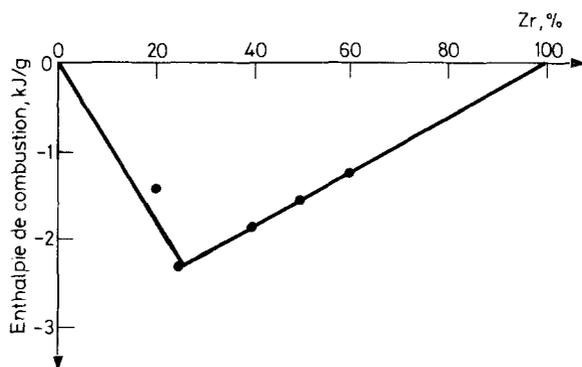


Fig. 2 Variation de l'enthalpie de combustion du mélange Zr-PbCrO₄ en fonction du pourcentage pondéral de zirconium (points expérimentaux et courbe calculée en trait plein)

supérieures à 90% ou inférieures à 20%, l'allumage devient difficile voire impossible.

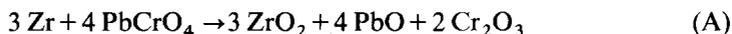
De même, la quantité de chaleur ΔH , mesurée par calorimétrie, dégagée par la réaction d'un échantillon de 1 g de mélange dépend de la fraction massique en zirconium selon une fonction à maximum (Figure 2, points expérimentaux). Cet extremum est atteint pour une teneur en réducteur de 26% et correspond à une énergie de $-2300 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

Le décalage de composition observé entre les deux extrema se rencontre à propos d'autres mélanges réactifs. Il témoigne de la nature différente des deux phénomènes mesurés :

— la vitesse de combustion est une caractéristique essentiellement cinétique de la réaction pyrotechnique dans son stade solide-solide ; la composition du mélange intervient surtout pour fixer l'étendue de l'interface initial et des conditions de transfert de matière et de chaleur lors de la propagation du front réactif dans le barreau, de manière relativement indépendante de la stœchiométrie des diverses réactions ;

— par contre, la mesure d'enthalpie donne une information globale sur la thermochimie des processus, en relation étroite avec la stœchiométrie des réactions.

Dans le cas présent, on peut hésiter a priori entre les deux réactions prédominantes suivantes :



Pour un mélange évoluant selon (A), le maximum de dégagement de chaleur calculé s'élèverait à $1742 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ et serait atteint pour une fraction pondérale de 17,5% (fraction molaire de 3/7) en zirconium. Pour la réaction (B), les mêmes calculs donnent respectivement : $-2198 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ pour 26% massiques ou 5/9 molaires en zirconium ; par ailleurs, les points expérimentaux sont très proches de la courbe ΔH (%Zr) calculée (en trait plein, figure 2). On peut donc conclure que la réaction (B) est la plus représentative des phénomènes réactifs étudiés.

L'identification des produits propres à la seule réaction pyrotechnique s'est révélée difficile du fait de la pollution introduite par la présence d'un allumeur contenant entre autres du trinitrorésorcinate et du thiocyanate de plomb ainsi que de l'hydrure de zirconium.

3) Influence des additifs sur la vitesse de combustion

La formation éventuelle de composés tels que Pb, Cr_2O_3 , ZrO_2 , ou autres, au cours du stockage, est susceptible de perturber, même à un stade précoce, l'interface réactionnel ; aussi, avons-nous réalisé quelques essais d'influence d'ajouts solides, sous forme dispersée, sur la vitesse de combustion du mélange 60/40 de Zr-PbCrO₄.

Sur les figures 3 et 4 on voit que les ajouts de Pb et Cr_2O_3 ont une influence

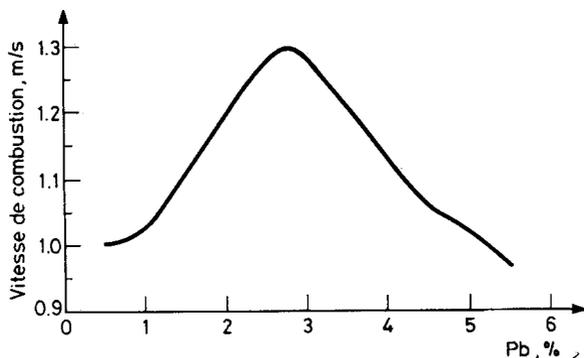


Fig. 3 Influence d'un ajout de plomb pulvérulent sur la vitesse de combustion du mélange Zr (60%)-PbCrO₄ (40%)

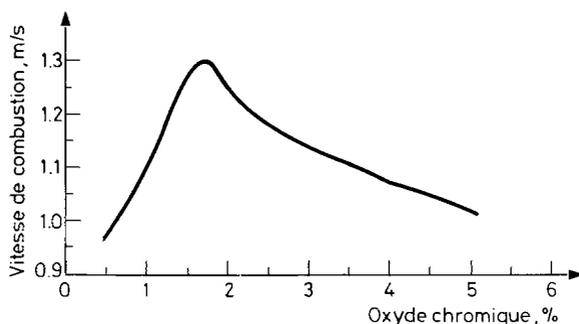


Fig. 4 Influence d'un ajout d'oxyde chromique pulvérulent sur la vitesse de combustion du mélange Zr (60%)-PbCrO₄ (40%)

d'abord croissante puis décroissante alors que la zircone a un rôle uniformément ralentisseur (figure 5) ; le cuivre, élément étranger au système a une influence du même type que le Pb (figure 6). Le fait même que la réactivité puisse être modifiée de manière importante par des ajouts de quelques pour cents est en soi un résultat essentiel. L'interprétation en est cependant complexe, car elle doit prendre en compte des phénomènes différents, mais simultanés et parfois dépendants :

— transferts thermiques : certes, ceux ci assurent la propagation de la réaction dans l'échantillon en permettant à de nouveaux contacts réactifs entre grains de zirconium et de chromate de plomb d'atteindre la température d'inflammation, mais, en favorisant la diffusion de la chaleur dans tout le milieu et vers l'extérieur, ils peuvent abaisser la température moyenne et donc la vitesse de combustion. Cette dualité apparaît clairement pour les mélanges contenant du plomb et du cuivre, bons conducteurs thermiques. Par contre, la zircone, isolant thermique, ne fait que ralentir les réactions ;

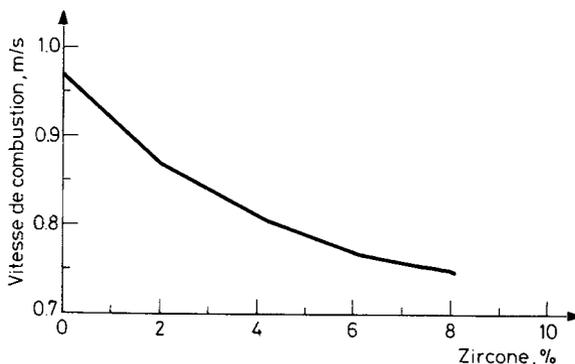


Fig. 5 Influence d'un ajout de zircone pulvérulente sur la vitesse de combustion du mélange Zr (60%)-PbCrO₄ (40%)

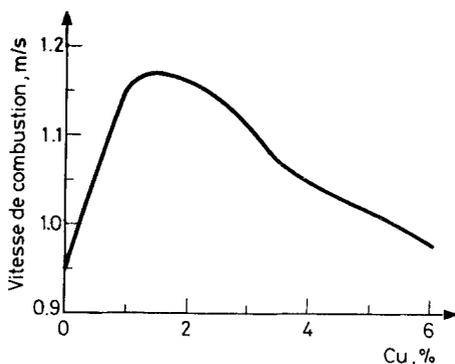


Fig. 6 Influence d'un ajout de cuivre pulvérulent sur la vitesse de combustion du mélange Zr (60%)-PbCrO₄ (40%)

— changement d'état : la température de flamme mesurée par pyrométrie étant de 2477°, la plupart des réactifs et produits subissent une fusion voire une vaporisation dès les premiers stades de l'évolution ; ces transformations physiques, endothermiques, peuvent dissiper au moins partiellement la chaleur produite par les réactions chimiques ; c'est probablement le cas pour le plomb (température de fusion : 327,5°) mais beaucoup moins pour Cr₂O₃ et surtout ZrO₂, beaucoup plus réfractaires (températures de fusion respectives : 2267° et 2715°) ;

— décomposition : on ne peut pas non plus exclure l'intervention de réactions de décomposition de certains ajouts ; par exemple, Cr₂O₃ se décompose à l'état gazeux selon un processus endothermique, mais libère de l'oxygène, susceptible de participer aux réactions.

Cette discussion suffit sans doute à montrer la complexité d'interprétation du rôle des additifs sur une réaction solide-solide ou pyrotechnique mais révèle aussi une carence au niveau de la modélisation.

Etude expérimentale du comportement réactif de compositions vieilles

Dans cette étude, nous avons été amenés à choisir un temps arbitraire, t_0 , point de départ de la chronologie du vieillissement des compositions étudiées ; faute de connaître l'histoire individuelle des constituants du mélange réactif, nous avons pris comme point origine l'instant de leur mise en contact. A t_0 , nous avons donc préparé un grand nombre d'échantillons selon le protocole décrit plus haut, en conservant également des lots séparés des matières premières ; de cette manière, nous pouvons faire des essais de réactivité à des instants ultérieurs, $t_1, t_2, \dots, t_i, \dots$

et les comparer, si besoin est, aux résultats obtenus pour des compositions fraîches préparées aux mêmes dates.

Nous avons réalisé plusieurs types d'expériences :

Le phénomène de vieillissement est d'abord étudié quant à ses manifestations sur la vitesse de combustion et la température de début de réaction. Puis, des compositions plus ou moins vieilles sont caractérisées par différentes techniques afin de déceler l'évolution éventuelle d'une des propriétés avec le temps.

1) Mise en évidence du vieillissement

Sur la vitesse linéaire de combustion :

Nous présentons deux séries d'expériences ; l'une reportée sur la figure 7 est relative à des compositions 60% Zr-40% PbCrO_4 ayant vieilli pendant un intervalle de 15 mois ; l'autre concerne des compositions 65%-35% vieilles pendant 7 ans (figure 8). Dans les deux cas on voit que la vitesse de combustion diminue lentement

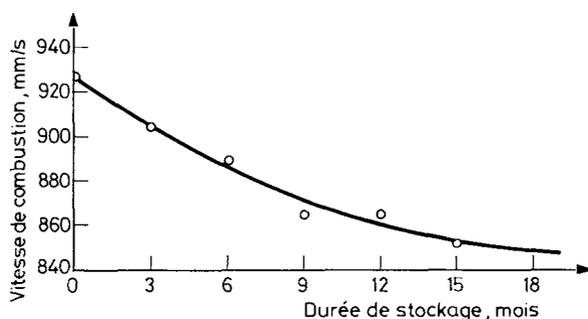


Fig. 7 Evolution au cours du temps de la vitesse combustion de compositions Zr (60%)- PbCrO_4 (40%)

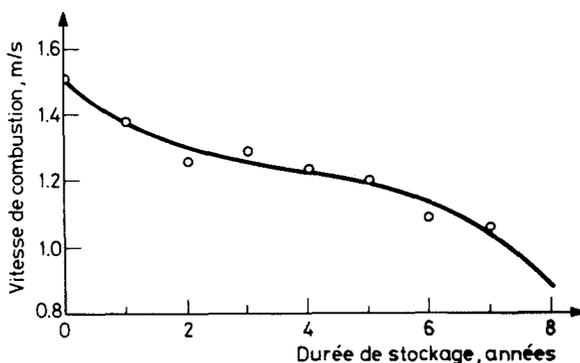


Fig. 8 Evolution au cours du temps de la vitesse de combustion de compositions Zr (65%)- PbCrO_4 (35%)

au cours du temps, le phénomène de vieillissement ne s'atténuant pas, même au bout de 7 ans ; la composition 65%-35% a été considérée par ses utilisateurs comme périmée à partir de la sixième année. Des mesures de vitesse ont été effectuées sur des compositions fraîches préparées à partir des constituants conservés séparément ; les résultats obtenus sont, à la dispersion naturelle près, les mêmes qu'à l'instant initial t_0 . Ainsi, les matières premières n'ont pas changé de propriétés au cours de leur stockage, mais seule la composition a vieilli ; le phénomène de vieillissement est donc lié à l'interaction entre les deux constituants à la température ambiante.

Sur la température de début de réaction :

Une étude complète d'analyse thermique différentielle a été réalisée ; elle confirme le phénomène de vieillissement sur divers paramètres de type thermique : température de début de réaction, température de vitesse maximale de réaction, temps de retard à l'allumage, énergie d'activation. Nous ne présentons ici (figure 9)

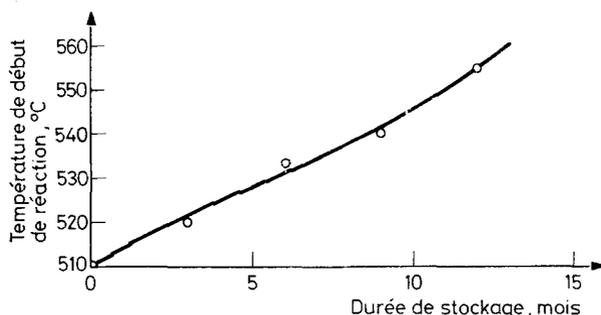


Fig. 9 Evolution au cours du temps de la température de début de réaction de la composition Zr (60%) - $PbCrO_4$ (40%)

que l'évolution de la température de début de réaction en fonction du temps. L'échantillon de composition en vrac, d'une masse de 6 mg, est soumis à une vitesse de chauffe de 1 deg/minute sous une atmosphère d'argon.

On voit que cette température augmente au cours du temps traduisant à nouveau la perte de réactivité des compositions vieilles, alors que des compositions fraîches préparées avec des produits vieillis séparément conservent au cours du temps les mêmes caractéristiques thermiques.

Sur la chaleur de combustion :

Les résultats de mesures calorimétriques, reportés sur la figure 10, montrent que l'enthalpie massique de réaction n'évolue pas de manière significative au cours du stockage.

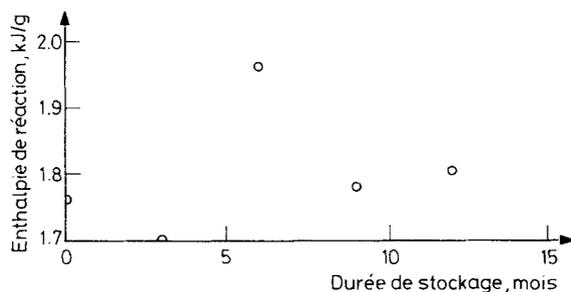


Fig. 10 Enthalpie massique de réaction de la composition Zr (60%)-PbCrO₄ (40%) pour différents temps de vieillissement

2) Essais de caractérisation des compositions vieilles

Dans le but de disposer d'un test non destructif permettant de caractériser l'état de vieillissement et également dans un souci de compréhension du phénomène, nous avons cherché si certaines caractéristiques physiques des mélanges avant réaction étaient affectées par le temps. Les essais réalisés ont été nombreux et pour la plupart non concluants.

En particulier, des dosages d'humidité, des mesures de surface spécifique globale, de capacité calorifique n'ont pas montré de différences significatives entre échantillons frais et vieillis.

Par contre, une diminution au cours du temps de la diffusivité thermique a été constatée (figure 11) ; du fait de la constance de la capacité calorifique signalée plus haut, cela implique une décroissance de la conductivité thermique du mélange.

Dans le but de confirmer la présence de zirconium à la surface de la poudre de zirconium, nous avons pensé réaliser des analyses sur des échantillons de zirconium

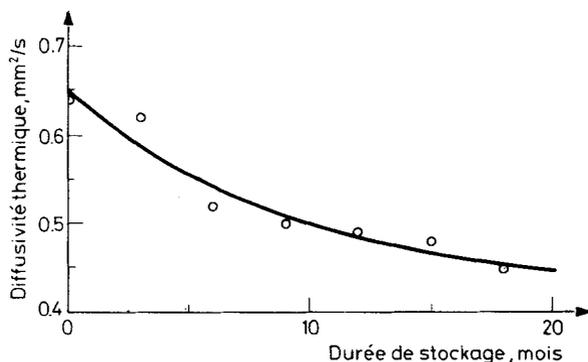


Fig. 11 Evolution au cours du temps de la diffusivité thermique de la composition Zr (60%)-PbCrO₄ (40%)

pulvérulent vieilli au contact du chromate de plomb, le zirconium utilisé pour la préparation de compositions fraîches servant de témoin ; un impératif est donc de récupérer le zirconium dans le mélange ; cette séparation est chimiquement possible : on peut en effet éliminer le chromate de plomb par dissolution dans une solution d'acide nitrique à chaud, mais on imagine qu'un tel traitement est susceptible de modifier considérablement la surface primitive du zirconium, en particulier en l'oxydant ! Du fait de ces réserves, nous n'exposerons que les résultats obtenus pour le zirconium stocké séparément et donc non vieilli en présence de l'oxydant :

- l'ESCA a montré l'existence d'une couche superficielle d'oxyde,
- aucune thermoluminescence n'a pu être observée bien qu'habituellement la zircone donne lieu à un tel phénomène,
- l'échantillon chauffé sous vide laisse désorber un important flux d'hydrogène dès la température de 180°.

Ces quelques résultats semblent prouver que le zirconium utilisé est en fait constitué d'une grande proportion d'hydrure de zirconium et que l'altération aggravée par le contact avec l'oxydant a déjà commencé sur le produit d'origine.

Influence de divers traitements du zirconium

Les expériences réalisées jusqu'ici ont montré que la phénomène de vieillissement faisait intervenir de manière essentielle le système : zirconium, hydrogène, oxygène. Quelques essais consistant à comparer la réactivité du zirconium frais et celle de zirconium ayant subi des traitements thermiques ou chimiques nous ont semblé utiles à la compréhension du processus de vieillissement.

1) Effet d'un dégazage préalable

Nous avons soumis la poudre de zirconium à un courant d'argon, à la température de 300°, pendant 3 heures. Cet échantillon traité a été ensuite substitué partiellement au zirconium d'origine dans le mélange ; on note, sur la figure 12, une décroissance de la vitesse en fonction du pourcentage de zirconium traité.

2) Effet d'un traitement par l'hydrogène

Le gaz hydrogène s'étant manifesté lors des essais de désorption exposés plus haut, nous avons voulu déterminer l'importance de son action en utilisant, pour la réaction, une poudre de zirconium traité sous courant d'hydrogène pendant 3 heures à 200°. Nous n'avons pas déterminé le taux d'adsorption, mais, la formation, dans ces conditions d'une grande proportion d'hydrure est très probable, car nous

avons observé une réaction violente entre le zirconium en poudre et l'hydrogène dès 250°.

Cette poudre traitée a été partiellement ou totalement substituée au zirconium d'origine dans la composition ; on voit, sur la figure 13, que la vitesse de combustion est d'autant plus grande que le mélange réactif est riche en zirconium hydrogéné.

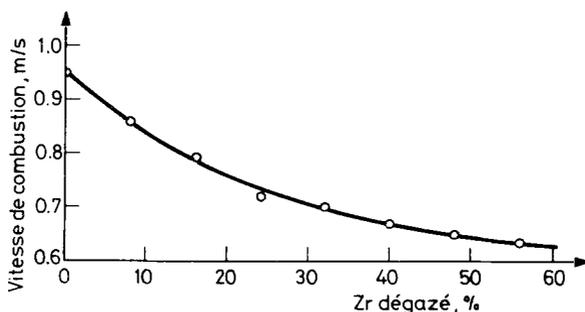


Fig. 12 Vitesse de combustion de la composition Zr (60%)-PbCrO₄ (40%) en fonction du pourcentage de zirconium dégazé sous argon à 300 °C

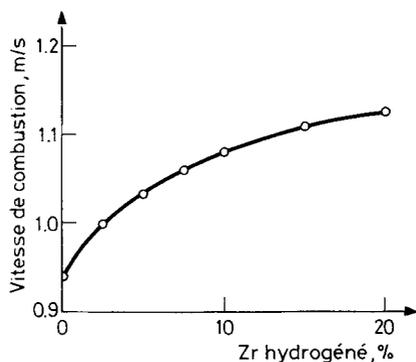


Fig. 13 Vitesse de combustion de la composition Zr (60%)-PbCrO₄ (40%) en fonction du pourcentage de zirconium traité sous courant d'hydrogène

3) Effet d'un enrobage du zirconium sur le vieillissement

Des essais de vieillissement ont été réalisés avec une poudre de zirconium enrobé de polymère (polyfluorure de vinylidène). On observe pour la vitesse de combustion :

— initialement, une valeur moyenne de 1,405 m·s⁻¹ avec un écart type de 0,062 m·s⁻¹

— au bout d'une année, une valeur moyenne de 1,408 m·s⁻¹ avec un écart type de 0,082 m·s⁻¹.

Les deux valeurs ne sont pas significativement différentes et prouvent encore une fois le rôle essentiel de la surface de la poudre de zirconium dans le vieillissement en même temps qu'elles donnent une solution possible pour le limiter.

Discussion et conclusion

A la suite de l'étude expérimentale, il apparaît clairement que le phénomène de vieillissement est dû à l'interaction des deux constituants pulvérulents dans le mélange, puisque, en effet, il n'apparaît pas pour des compositions préparées à partir de produits vieillis séparément ou lorsque le zirconium est protégé du contact avec l'oxydant par une enrobage. Par ailleurs, le processus est très lent puisqu'il semble se poursuivre même au-delà d'une période de sept ans.

Une des démarches que nous avons suivies dans l'étude expérimentale a été d'identifier un certain nombre de facteurs agissant sur la cinétique de la réaction vive et de leur attribuer une responsabilité éventuelle dans le phénomène de vieillissement. Ce type d'approche, heuristique, a, d'une part, le défaut de ne pas être exhaustif, et d'autre part, ne permet pas de discerner les paramètres qui jouent effectivement un rôle notable dans le vieillissement ; enfin, les actions de ces facteurs sont quelquefois multiples et dépendantes. C'est pourquoi un recours à un modèle, même simple, ou à des expériences complémentaires s'impose presque toujours.

Les modèles de propagation des réactions exothermiques dans les mélanges solides comprennent à peu près tous [5-8] :

- l'équation de la chaleur avec un terme de source dû à la réaction
- l'équation cinétique de la réaction
- des conditions aux limites et conditions initiales.

Le milieu réactif lui-même est modélisé par une succession de couches alternées oxydant/réducteur d'épaisseur proportionnelle à la quantité respective des constituants. L'un d'entre nous a proposé récemment une représentation plus réaliste de ce milieu faisant appel à des modèles d'empilements granulaires [8]. Dans tous les cas cependant, sont pris en compte dans les modèles :

- la chimie des réactions, c'est-à-dire en particulier, dans les instants initiaux, la nature des réactifs et des réactions aux interfaces grain oxydant- grain réducteur,
- les transferts de chaleur en milieu granulaire,
- les contacts physiques grain oxydant- grain réducteur.

Examinons les résultats expérimentaux à la lumière de ces trois points :

- Les analyses en ESCA et thermodésorption ont montré que le zirconium d'origine n'était pas le métal pur mais qu'il contenait une forte proportion d'hydrogène et présentait une couche superficielle oxygénée peu épaisse (probablement, car non détectée en thermoluminescence). Ce sont donc un ou plusieurs

composés de formule globale $Zr_{1-x-y}O_xH_y$, qui subissent le vieillissement dès l'ambiante et réagissent avec le chromate de plomb à haute température; des solutions solides Zr, H [16, 17] et Zr, O [18, 19] sont effectivement bien connues ainsi que des groupements hydroxyles superficiels.

Les prétraitements thermiques affectent la stœchiométrie de ces solutions solides; ainsi un dégazage sous atmosphère inerte peut-il diminuer la valeur de y par départ de l'hydrogène (confirmé par la thermodésorption), un traitement sous hydrogène se traduisant par la croissance de y ou la décroissance de x . Dans tous les cas, il y a évolution de la composition des phases et par conséquent modification de la chimie de la réaction au niveau local essentiellement; en fait, cette évolution chimique semble limitée à la seule région interfaciale du zirconium et n'affecte pas son volume, comme le prouve la constance de l'enthalpie de la réaction au cours du vieillissement.

— L'état granulaire du mélange ne semble pas évoluer avec le temps autant que permettent d'en juger les mesures de surface B. E. T. Ainsi, le contact physique solide-solide n'est-il pas, au moins quantitativement, affecté par le vieillissement.

— Les essais conduits sur des mélanges contenant divers ajouts ont montré la grande sensibilité de la cinétique au facteur conductivité thermique; en particulier, la vitesse de combustion est diminuée par la présence de zircone, même à de faibles teneurs; par exemple, 1,8% de zircone produisent une variation identique à 15 mois de vieillissement.

Ainsi, s'il semble acquis que le vieillissement se traduise par la déshydrogénation ou l'oxygénation du zirconium, il est difficile de discerner entre les effets possibles de cette évolution chimique, soit sur la chimie des réactions à l'interface oxydant-réducteur, soit sur la conductivité thermique du milieu.

Références

- 1 M. Thevenin, *Détonique théorique*, Centre d'Édition de l'Ensta, Paris, 1981.
- 2 Groupe de travail de pyrotechnique spatiale: étude du vieillissement des compositions pyrotechniques, rapport GTPS, août 1982.
- 3 R. A. W. Hill, L. E. Sutton, R. B. Temple and A. White, *Research*, 3 (1950) 367.
- 4 F. Botth, *Trans. Farad. Soc.*, 49 (1953) 272.
- 5 J. E. Spice and L. A. K. Staveley—J. S. C. I., 68 (1949) 313.
- 6 A. P. Hardt, P. V. Phung, *Combustion and flame*, 21 (1973) 77.
- 7 M. L. Bernard, A. Espagnacq and R. Branka, 7th Int. Pyrotechnic Seminar, Colorado, 1980
- 8 M. Cournil, *J. Chim. Phys.*, 83 (1986) 473.
- 9 L. L. Rouch Jr and J. N. Maycock, *Explosive and pyrotechnic aging demonstration*, NASA Report no 2622, Washington D. C., 1976.
- 10 J. W. Rogers Jr, K. R. Erickson and R. W. Bickes Jr, *The effect of thermal aging on the output of a pyrotechnic actuator—9th Int. Pyrotechnic Seminar, Colorado, 1984.*

- 11 J. Ramangalahy, Contribution à l'étude du vieillissement des compositions pyrotechniques: le système zirconium-chromate de plomb—Thèse de Docteur-Ingénieur, Orléans, 1987.
- 12 D. E. Harrison, N. T. Melamed and E. C. Subbarao, J. Electrochem. Soc., 110(1963)23.
- 13 H. Ellern, Military and civilian pyrotechnics, Chemical Publishing Company, New York, 1968.
- 14 A. Espagnacq; Etude du Zirconium, méthodes d'essais, rapport interne EFAB, 1970.
- 15 M. Gimenez, Rapport interne, GRPCP Poitiers, 1980.
- 16 L. Espagno, Contribution à l'étude du système zirconium-hydrogène, Thèse, Paris, 1960.
- 17 E. Brauer, R. Gruner and F. Rauch, Phys. Chem., 87 (1983) 341.
- 18 R. F. Bomangala et D. J. Mc Pherson. Journal of Metals, 6 (1954) 238.
- 19 R. D. Khadirian, Oxydation du zirconium et de son nitrure par des mélanges H/H₂O et CO/CO₂ Thèse 3ème cycle, Limoges, 1981.

Zusammenfassung — Die Wirkung von pyrotechnischen Zr-PbCrO₄-Gemischen auf die Brenngeschwindigkeit und auf einige physikalische Eigenschaften des reaktiven Mediums wurde experimentell untersucht. Zur Bestimmung der Art des Prozesses wurden zuzügliche Experimente an frisch dargestellten Gemischen durchgeführt. Die Wirkung scheint auf der Bildung einer sauerstoffreichen Schicht an der Oberfläche der Zirkoniumpartikel zu beruhen; die Existenz dieser Schicht verursacht eine Herabsetzung des Fest-Festkörperkontaktes und somit der Wärmeleitfähigkeit des Mediums.

Резюме — Старение пиротехнических смесей Zr-PbCrO₄ было экспериментально подтверждено посредством влияния ее на скорость воспламенения и на некоторые другие физические свойства этой реакционной среды. Для выяснения природы этого процесса, были проведены дополнительные исследования со свеж полученными смесями. Сделано заключение, что старение обусловлено образованием обогащенного кислородом слоя на поверхности циркониевых зерен. Наличие такого слоя вызывает уменьшение контакта твердое тело-твердое тело и термической проводимости среды.