



# Les matériaux explosifs

### DIFFÉRENTES EXPLOSIONS



Une explosion est une expansion très brutale d'un gaz en un temps très bref. Toute matière capable de provoquer une telle expansion constitue « un explosif ». L'histoire de l'usage des explosifs démarre dans l'Antiquité. Pendant très longtemps, la science des explosifs a été empirique et les résultats obtenus dépendaient beaucoup de la chance et de l'intuition des inventeurs et des scientifiques. En effet, l'étude des explosions et des explosifs est extrêmement difficile. Même si au cours de 2000 ans d'histoire, on a su mettre au point de très nombreux explosifs ce n'est que depuis quelques dizaines d'années seulement que l'on peut prétendre comprendre à peu près la physico-chimie des explosions. On range les explosions en trois grandes catégories : les explosions chimiques, les explosions nucléaires, et les explosions mécaniques. Les explosions chimiques sont elles-mêmes subdivisées en deux familles : les déflagrations et les détonations. Les explosions nucléaires sont également de deux types : à fission ou à fusion. Quant aux explosions mécaniques, elles ne sont que très rarement employées, et nous n'en dirons qu'un mot : elles résultent de la compression ou du chauffage d'un gaz sans qu'aucune réaction chimique ou nucléaire ne soit mise en jeu, comme par exemple lorsqu'une chaudière, un volcan, un ballon sous pression, un œuf dans un four micro-onde... explosent. Dans ce qui suit, nous ne nous intéresserons qu'aux explosifs chimiques.

### GÉNÉRALITÉS SUR LA SCIENCE DES EXPLOSIFS

La science des explosifs n'a pas encore atteint sa maturité. Il y a plusieurs raisons à cela. Tout d'abord, les équations mathématiques qui régissent les explosions sont particulièrement difficiles à résoudre. En fait, la plupart du temps, on ne parvient pas à les résoudre et les rares fois où l'on arrive à obtenir des solutions, ces dernières n'ont que peu d'intérêt pratique. Ensuite, on connaît et maîtrise très mal la chimie aux très hautes températures et pressions qui

sont mises en jeu lors d'une explosion : plusieurs milliers de degrés et des centaines de milliers de bars. Par ailleurs, on ne possède aucune théorie qui permette de relier les grandeurs fondamentales comme la pression, le volume, la température... lors d'une explosion. En somme, on ne possède aucun équivalent du fameux  $PV = nRT$  que l'on apprend au lycée et qui est valable dans l'étude des gaz parfaits (peu denses et peu chauds) à l'équilibre. Enfin, dans une explosion, les réactions se produisent souvent en quelques milliardièmes de seconde, ce qui rend leur étude particulièrement difficile. Les premières études scientifiques des explosions démarrent à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle avec **Marcelin Berthelot**, Paul Vieille,



Ernest Mallard, Henri Le Chatelier... S'il fallait retenir deux noms, ce serait David Chapman et Emile Jouguet (1871-1943), deux des acteurs les plus importants de la science des explosifs. En effet, la théorie de Chapman-Jouguet permet dès cette époque de faire une nette distinction entre ce que l'on a pris l'habitude d'appeler déflagration et détonation, selon que la vitesse avec laquelle la réaction explosive se propage est respectivement inférieure ou supérieure à celle du son. Une vitesse supersonique s'accompagne d'une « onde de choc », c'est-à-dire d'un front de propagation de très haute pression qui élève la température par compression violente et entretient les réactions chimiques. Ainsi, une détonation diffère d'une déflagration non seulement par la vitesse avec laquelle le front de réaction se propage mais aussi et surtout par sa conséquence : dans une détonation, c'est l'onde de choc qui déclenche l'allumage des réactifs non encore entrés en combustion, alors que dans une déflagration cela se fait par transfert de la chaleur dégagée par les réactions. De ce fait, la vitesse d'un front de détonation est bien supérieure à celle d'un front de déflagration et atteint des valeurs aussi élevées que 10 000 m/s ! Cela dit, la frontière entre une déflagration et une détonation n'est pas toujours nette. Signalons aussi que certains auteurs français réservent le terme « explosifs » uniquement aux explosifs détonants, les explosifs déflagrants étant alors désignés par « poudres ».

### LES EXPLOSIFS À TRAVERS L'HISTOIRE

#### LE SALPÊTRE

L'histoire des explosifs démarre avec l'invention de la poudre en Chine vers le VI<sup>e</sup> siècle. On connaissait déjà à cette époque et depuis près de cinq cents ans le **soufre** et le



salpêtre, un sel appelé aussi nitrate de potassium ( $KNO_3$ ). Le salpêtre – littéralement « sel de pierre » – peut se former sur des murs humides consécutivement à un processus chimique qui met en jeu certaines bactéries, notamment les Nitrobacter. Ces dernières produisent des ions nitrates ( $NO_3^-$ ) dont la combinaison avec des ions potassium  $K^+$  donne du salpêtre. Les alchimistes chinois avaient remarqué qu'en combinant le salpêtre, le soufre et le miel, on obtenait un mélange capable de s'embraser violemment, formant un magnifique mur de feu. Bien sûr, ce n'est que beaucoup plus tard, grâce aux progrès de la chimie et notamment grâce à **Lavoisier** que l'on arrive à



rendre compte de ce qui se produit dans cette réaction : il s'agit ni plus ni moins d'une combustion, c'est-à-dire d'une réaction au cours de laquelle il y a oxydation d'un combustible par un oxydant. Dans la réaction découverte par les Chinois, le soufre et le miel sont les combustibles, et l'oxydant – ou comburant – est le salpêtre... riche en oxygène !

#### LA POUDE NOIRE

L'étape suivante se déroule au IX<sup>e</sup> siècle : les Chinois ont l'idée de remplacer le miel par du charbon pour obtenir ce que l'on appellera par la suite la « poudre noire », premier explosif qu'ait connu l'humanité. Mais cette première poudre était imparfaite, parce qu'elle fusait plutôt qu'elle n'explosait. En effet, afin que le mélange exhibe des propriétés d'explosif, il faut que les trois ingrédients soient présents dans des proportions convenables, ou

stœchiométriques comme le diraient les chimistes aujourd'hui. Il faut également qu'ils soient en contact intime. Cela exige une préparation que les alchimistes mettent au point progressivement et empiriquement.

#### POUDRE À CANON

Assez tôt, les Chinois remarquent qu'en brûlant un mélange, même imparfait, dans un espace clos, il finit par faire éclater le récipient, lequel est propulsé en sens opposé des gaz éjectés, comme une fusée. Effectivement, on sait aujourd'hui que l'oxydation du charbon et du soufre par le salpêtre dégage de la chaleur et produit plusieurs gaz, notamment du  $CO_2$  et de l'azote ( $N_2$ ), à environ 2 500 °C. Compté tenu du confinement de ces gaz chauds, la pression grimpe de manière fulgurante et conduit à une explosion : c'est le principe des pétards. En Europe, au Moyen Âge, on a vent de cette extraordinaire invention. L'un de ceux qui s'y intéresse de près et redécouvre la recette de la poudre noire est le moine anglais Roger Bacon... du moins semble-t-il, car on attribue parfois cette découverte à Albert le Grand dit Maubert, ou encore au franciscain Berthold Schwartz. Il existe en outre en Allemagne une tradition moins connue qui attribue l'invention de cet explosif à un autre moine, Engilz de Holstein. On a aussi affirmé que le véritable inventeur est Jean de Tillerie, un brave homme qui aurait vécu vers la fin du XV<sup>e</sup> siècle et dont le nom aurait permis de forger le mot artillerie (art de Tillerie). Toujours est-il qu'aussi bien en Chine qu'en Europe, rapidement, la poudre noire devient **poudre à canon** ! On



l'emploie à des fins guerrières pour tirer des projectiles. Les proportions pondérales des trois ingrédients s'établissent alors comme suit : 75 parts de salpêtre pour 15 de charbon et 10 de soufre. Ces proportions n'ont quasiment pas varié depuis. Voici l'équation chimique relative à cette réaction :

$$16 KNO_3 + 5 S + 24 C \rightarrow 8 K_2S + 24 CO_2 + 8 N_2$$

#### LA NITROCELLULOSE

La cellulose est un polymère de glucose, ou polysaccharide, très proche de l'amidon. On peut modifier la cellulose en la nitrant, c'est-à-dire en remplaçant

### LA POUDE ET LA PREMIÈRE GUERRE MONDIALE

Jusqu'à la Première Guerre mondiale, on employait du nitrate (salpêtre) naturel, notamment celui en provenance du Chili qui est en fait du nitrate de sodium ( $NaNO_3$ ). En automne 1914, consécutivement au blocus maritime qui prive l'Allemagne de cette source de nitrate, l'armée allemande estime ses réserves de nitrate nécessaire à la fabrication des munitions limitée à quelques mois seulement. Or, les Allemands Fritz Haber (1868-1934) et **Carl Bosch** (1874-1940) venaient tout juste



d'industrialiser un procédé de synthèse d'ammoniac – et donc de nitrates – à partir de l'azote atmosphérique. Cela permet à l'Allemagne de disposer de quantités suffisantes d'explosifs et de munitions.

L'hydrogène des fonctions alcool (OH) de la cellulose par des ions nitronium ( $NO_2^+$ ) pour obtenir des groupements nitrates ( $NO_2$ ). Cela peut se faire en traitant la cellulose avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. C'est le chimiste allemand Christian Schönbein (1799-1868) – découvreur de l'ozone en 1839 – qui obtient le premier, en 1846, la



**nitrocellulose**, encore appelée coton-poudre ou fulmicoton. Il s'agit d'un explosif plus puissant que la poudre noire que l'on désigne par poudre N.

#### POUDRE B

En 1884, le Français Paul Vieille (1854-1934) mélange la nitrocellulose à l'alcool et à l'éther et obtient une substance gélatineuse que l'on appelle « poudre B », ou poudre blanche, car contrairement à la poudre N, la nouvelle poudre ne produisait pas de fumée épaisse. En effet, la combustion de la poudre noire donne des particules solides (sulfate et carbonate de potassium) qui se dispersent dans l'air. Sur les champs de bataille, au bout de quelques temps, la fumée devenait si épaisse que les soldats finissaient par tirer presque au hasard. Par ailleurs, la fumée encrassait les

### Le temps des explosifs

**VI<sup>e</sup> siècle**  
Invention de la poudre en Chine.

**X<sup>e</sup> siècle**  
Invention de la poudre noire, par les Chinois.

**1846**  
Christian Schönbein obtient la nitrocellulose.

**1846**  
Mise au point de la dynamite par l'italien Ascanio Sobrero.

**1866**  
Invention de la nitroglycérine par l'Allemand Alfred Nobel.

**1884**  
Paul Vieille met au point la poudre blanche.

**1885**  
Eugène Turpin utilise l'acide picrique comme explosif.

**Fin du XIX<sup>e</sup> siècle**  
Utilisation du TNT comme explosif.

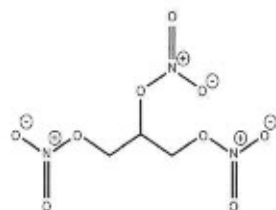
### Le HMX



**9 000 mètres par seconde**

canons et conduisait les soldats à les nettoyer après chaque tir. Après de nombreux tirs, il fallait procéder à un bon décaissage que les soldats effectuaient... en urinant dans les canons. Ces inconvenients disparaissent avec la poudre B adoptée dans le fameux fusil militaire français Lebel. De plus, l'explosion plus efficace de la poudre B permet de réduire le calibre et le poids des munitions : les soldats pouvaient donc en emporter davantage avec eux.

#### LA NITROGLYCÉRINE



La nitroglycérine a été mise au point la même année que la nitrocellulose. Au lieu de traiter la cellulose avec de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique, comme le fait Schönbein en 1846, l'Italien Ascanio Sobrero (1812-1888) fait agir ce mélange d'acides sur le glycérol communément appelé glycérine (un polyalcool) et obtient une incroyable explosion : il évite de peu la mort. Sobrero venait d'inventer la nitroglycérine, un explosif très puissant. Il décide d'arrêter toute recherche relative à ce sujet et de ne rien dévoiler de sa découverte. Mais environ dix ans plus tard, le Suédois Immanuel Nobel (1801-1872) et ses deux fils Alfred (1833-1896) et Emilie (1843-1864) démarrent une usine de production de nitroglycérine... Après plusieurs explosions accidentelles dont une tue Emilie Nobel, et une autre détruit l'usine (1866), **Alfred Nobel**



décide de transformer la nitroglycérine, extrêmement sensible aux chocs, en une substance plus sûre. Signalons qu'à petite dose la nitroglycérine est un vasodilatateur employé dans certaines affections cardiaques.

#### LA DYNAMITE

Afin de rendre la nitroglycérine moins dangereuse, Alfred Nobel décide de la mélanger à une substance poreuse qui absorbe le liquide : sciure de bois, terre poreuse... Une forme de silice naturelle appelée kieselguhr se révèle un excellent choix. Il prépare ainsi des bâtons de kieselguhr à la nitroglycérine : c'est la forme définitive de ce qu'il appelle « dynamite » dont le gros avantage sur la nitroglycérine liquide est son insensibilité aux chocs, même violents administrés au marteau ! En revanche, amorcée à l'aide d'une petite quantité d'un explosif - un détonateur - ou d'une étincelle électrique, la dynamite explose de manière extrêmement violente comme la nitroglycérine.

#### BALLISTITE ET CORDITE

En 1888, Alfred Nobel obtient un nouvel explosif qu'il appelle ballistite en mélangeant la nitroglycérine avec de la nitrocellulose, du camphre et du benzène. À l'instar de la poudre B mise au point par Vieille quatre ans plus tôt, la ballistite était une poudre sans fumée. L'année suivante, les Anglais Abel et Dewar brevètent un mélange similaire : nitroglycérine + nitrocellulose + vaseline. Ils obtiennent de la cordite, une troisième poudre sans fumée qui détrône progressivement les deux autres et dont les différentes variantes servent comme poudre propulseur jusque dans les années 1930 dans les forces militaires britanniques.

#### TNP - ACIDE PICRIQUE

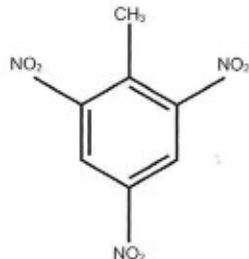
C'est en 1885, que le Français **Eugène Turpaïn** (1848-1927) montre que



l'acide picrique connu depuis le XVII<sup>e</sup> siècle pourrait constituer un bon remplaçant de la poudre noire. L'acide picrique est également désigné sous le nom de TNP ou trinitrophénol et peut être obtenu - comme son nom l'indique - par nitration de phénols (noyau benzénique avec des fonctions alcool), mais aussi par nitration du benzène ou de l'aspirine. Dès 1887, l'armée française adopte l'acide picrique additionné de nitrocellulose et désigne cet explosif sous le nom de mélinite. Les Britanniques produisent une mixture tout à fait similaire sous le nom de lyddite.

#### TNT OU TOLITE

Comme son nom l'indique la TNT ou **trinitrotoluène** s'obtient par la



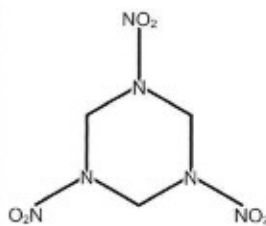
nitration du toluène lequel est un noyau benzénique avec une fonction méthyle (CH<sub>3</sub>). Sa mise au point par les chimistes a démarré vers 1860 et son adoption comme explosif remplaçant le TNP a démarré vers 1900. Par la suite les chimistes ont mis au point des variantes de la TNT ; par exemple avec ajout d'aluminium, appelées tritons, ou avec ajout de nitrate d'ammonium, appelées amatols. La TNT appelée aussi tolite ou troltyl est très employée encore aujourd'hui, mais c'est durant la Première Guerre mondiale qu'elle a connu son heure de gloire où elle constituait l'explosif par excellence.

#### LES EXPLOSIFS DU XX<sup>e</sup> SIÈCLE

Après la Première Guerre mondiale, de nombreux programmes de recherche pour la mise au point d'explosifs plus

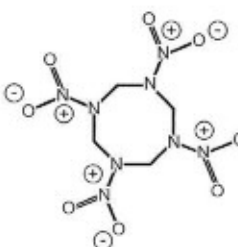
performants ont démarré. Ces programmes ont donné naissance aux explosifs que l'on pourrait qualifier de modernes bien que certains soient des variantes d'explosifs mis au point à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, d'autres préparés à partir de la TNT. Nous n'en citerons que quelques uns : le RDX, le HMX, le CL-20, mais il y en a beaucoup d'autres (TATB et HNS obtenus à partir de la TNT, ONTA, PAG, PGN, ANT...). Signalons que certains explosifs très anciens comme par exemple la poudre noire sont toujours produits et employés de nos jours, non en tant qu'explosifs militaires, mais dans certains travaux de génie civil.

#### Le RDX



Le **RDX** (*Royal Demolition Explosive*), appelé aussi hexogène, cyclonite ou encore T4 dont la formule est C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> fait partie de la famille des nitramines caractérisées par la fixation de groupements NO<sub>2</sub> sur des atomes d'azote (N). Sa structure est celle d'un « anneau » à 3 atomes de carbone et 3 atomes d'azote. On l'obtient par nitration de l'hexamine (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> employée comme antiseptique mais aussi comme allume-feu de barbecue ou comme conservateur alimentaire (E239). L'hexogène a été préparé pour la première fois en 1899 pour un usage en médecine puis utilisé comme explosif à partir des années 1920. Il constitue également un poison employé comme dératissant et l'une des ses variantes est le fameux explosif C4. En mélangeant le RDX à la TNT, on obtient les cyclotols.

#### Le HMX



Le **HMX** (*High Melting Explosive*) ou octogène, ou encore homocyclonite, est obtenu par nitrosylation de l'hexamine. Comme son nom l'indique, sa structure est formée d'une ossature en forme d'anneau constitué de 8 atomes de carbone-azote (quatre de chaque de manière alternée). Quatre groupements NO<sub>2</sub> viennent se fixer sur les 4 atomes d'azote. Il a été obtenu accidentellement par Werner Bachmann (1901-1951) en 1943 comme sous produit de la synthèse de RDX. Le HMX est un des explosifs les plus puissants employés actuellement. Il est utilisé uniquement par les militaires en raison de son coût de production élevé.

En mélangeant le HMX avec la TNT on obtient la famille des octols.

#### Le CL-20

Un explosif encore plus puissant que le HMX est le CL-20 appelé aussi HNIW synthétisé en 1987. Il s'agit encore d'une nitramine. La SNPE (Société nationale des poudres et des explosifs) est l'un des principaux producteurs de CL-20.

#### CLASSIFICATION DES EXPLOSIFS

Il existe de nombreuses manières de classer les explosifs : en fonction de leur usage, de leur structure chimique... L'une des plus employées groupe les explosifs en trois grandes catégories : les explosifs primaires, les secondaires, et ceux employés pour la propulsion. Les explosifs primaires sont caractérisés par le fait que, par rapport aux explosifs secondaires, ils détonent extrêmement rapidement. Leur détonation est déclenchée par un choc ou par la chaleur. On les emploie comme détonateur pour déclencher l'explosion des explosifs secondaires. Ces derniers ne sont pas aussi sensibles aux chocs et à la chaleur que les explosifs primaires mais libèrent davantage d'énergie. Certains explosifs secondaires sont si stables que l'on peut leur tirer dessus une balle de fusil sans déclencher leur explosion.

#### EXPLOSIFS PRIMAIRES

Un exemple d'explosif employé comme détonateur est l'azoture de plomb ou Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qui se décompose violemment en Pb et 3 N<sub>2</sub>. Sa décomposition peut d'ailleurs être déclenchée par un rayonnement ultraviolet : il s'agit alors d'une explosion photochimique. L'azoture d'argent AgN<sub>3</sub> se comporte de la même manière. Un autre exemple classique d'explosif primaire est le fulminate de mercure (CNO)<sub>2</sub>Hg qui se décompose en 2 CO + N<sub>2</sub> + Hg et qui a



été étudié par le chimiste **Justus von Liebig** (1803-1873) vers 1820.

#### EXPLOSIFS SECONDAIRES

La nitroglycérine, la nitrocellulose, le RDX, le TNP, la TNT, le HMX... sont des explosifs secondaires. Sous l'effet violent du détonateur, ces molécules se décomposent momentanément en leurs atomes ; cette étape de décomposition absorbe de l'énergie. Presque aussitôt, les atomes se recombinent pour former de nouvelles molécules. Cette seconde étape libère de l'énergie, davantage que la première étape n'en a consommé. Dans le cas du RDX par exemple C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, la recombinaison donne 3 CO + 3 H<sub>2</sub>O + 3 N<sub>2</sub>. Comme la formation d'une molécule d'azote à partir de deux atomes d'azote libère une grande quantité d'énergie, on comprend pourquoi tant d'explosifs sont riches en

azote... comme les engrais. Aussi, n'est-il pas étonnant que l'on puisse facilement produire des explosifs avec des produits de jardinage.

#### DÉTECTION DES EXPLOSIFS

Dans la mesure où quasiment tous les explosifs contiennent une grande teneur en atomes d'azote, tout procédé d'analyse permettant de révéler la présence de ces atomes peut constituer une méthode efficace de détection d'explosifs. L'une de ces méthodes s'intitule ANT : activation par neutron thermique. Elle consiste à irradier l'échantillon de matière avec des neutrons et à détecter les rayons gamma d'énergie caractéristique de l'azote émis par le noyau de cet atome lorsqu'il est excité par les neutrons thermiques (c'est-à-dire lents). L'ANT est employée dans le cadre de campagnes de lutte antiterroriste et de détection de mines enfouies dont on estime le nombre actuellement à 110 millions ! Une autre manière consiste à



entraîner des **chiens** à sentir l'odeur de centaines de molécules employées dans la préparation d'explosifs.

#### DEUX IDÉES REÇUES

##### LES EXPLOSIFS SONT-ILS DES

##### « RÉSERVOIRS » RICHES EN ÉNERGIE ?

La combustion d'un kilogramme d'essence libère près de 10 fois plus d'énergie que celle d'un kilogramme de TNT et quarante fois plus que celle d'un kilogramme d'azoture de plomb. Il est vrai que pour la combustion d'un kilogramme d'essence, nous avons besoin de plusieurs kilogrammes d'oxygène, alors que l'oxygène nécessaire à la combustion de 1 kg de TNT est inclus dans le kilogramme. Malgré tout, par kilogramme d'essence-oxygène, la combustion de l'essence dégage davantage d'énergie. Les explosifs ne sont donc pas particulièrement riches en énergie. D'où vient alors leur pouvoir brisant ? De leur puissance : l'énergie est libérée dans un temps extrêmement bref. De même, si la combustion d'un kilogramme d'essence est déclenchée non par une flamme mais par un détonateur à l'azoture de plomb, la combustion s'effectuera de manière explosive.

##### LES EXPLOSIFS SONT-ILS DES COMPOSÉS INSTABLES ?

Nous avons vu plus haut que certains explosifs n'explorent pas sous l'impact d'une balle de fusil. Les explosifs ne sont donc pas constitués de molécules instables. En revanche, ce sont des produits dans lesquels une réaction en chaîne s'installe très facilement, ce qui signifie que la décomposition d'une molécule entraîne celle d'une autre. Mais la décomposition elle-même n'est pas forcément facile à provoquer.