



(11)

EP 2 045 230 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
08.04.2009 Bulletin 2009/15

(51) Int Cl.:
C06B 45/00 ^(2006.01) **C06B 33/00** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **08017175.4**

(22) Date de dépôt: **30.09.2008**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL BA MK RS

(30) Priorité: **05.10.2007 FR 0707016**

(71) Demandeur: **Institut Franco-Allemand de
Recherches de
Saint-Louis
68301 Saint Louis Cedex (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Comet, Marc
68330 Huningue (FR)**
• **Spitzer, Denis
67203 Oberschaefolsheim (FR)**
• **Pichot, Vincent
68200 Mulhouse (FR)**

(54) **Composition explosive comportant un premier matériau organique infiltré dans un second matériau microporeux**

(57) La présente invention est dans le domaine des compositions à décomposition contrôlée (combustion, déflagration, détonation) comportant une structure particulière mettant en oeuvre plusieurs composants et a plus particulièrement pour objet une composition énergétique à décomposition contrôlée comportant au moins un premier matériau organique et un second matériau, **caractérisé en ce que** le second matériau est un matériau poreux (micro-, méso- ou macroporeux) compor-

tant un-taux de porosité au moins égal à 10% et préfé-
rablement supérieure à 50% et en ce que le premier ma-
tériel est, au moins en partie, infiltré dans les pores dudit
second matériau, ainsi qu'un mélange comportant une
telle composition, qu'un procédé de fabrication d'une
composition et d'un mélange selon l'invention et qu'un
procédé de fragmentation d'un matériau microporeux.

EP 2 045 230 A2

Description

[0001] La présente invention est dans le domaine des compositions à décomposition contrôlée (combustion, déflagration, détonation) comportant une structure particulière mettant en oeuvre plusieurs composants.

[0002] On connaît les compositions énergétiques de type « thermites » qui sont des matériaux susceptibles de se décomposer chimiquement, sous l'action d'une initiation appropriée, en libérant une quantité d'énergie thermique très importante. Cette décomposition est une réaction d'échange d'atomes d'oxygène entre deux corps solides, à savoir un métal réducteur, accepteur d'oxygène, et un oxyde métallique, donneur d'oxygène. Les produits formés au cours de ce processus d'oxydoréduction sont généralement liquides ou solides. Pour cette raison notamment, les thermites ne sont pas considérées comme des explosifs proprement dits, mais comme des matériaux à haut potentiel énergétique. Les propriétés thermodynamiques de plusieurs centaines de compositions binaires de type thermites sont rapportées par S.H. Fischer and MC Grueblich dans l'article « theoretical energy release of thermites, intermetallics and combustible metals » publié dans la revue Proceedings of the 24th International Pyrotechnics Seminar, Monterey, California USA 27-31 July, 1998.

La décomposition thermique de ces matériaux s'effectuant par transfert de masse, leur cinétique de combustion est limitée par la taille et la disposition relative des particules de chaque constituant. La réduction à une échelle nanométrique de la taille des particules d'oxyde et de métal, accroît la réactivité de ces matériaux et augmente leur vitesse de combustion.

On connaît aussi des matériaux énergétiques composites comme les explosifs composites et les propergols composites comportant des matrices polymériques solides.

Un explosif composite est une composition pyrotechnique apte à détoner constituée d'une matrice polymérique solide, comprenant au moins une charge explosive nitrée organique par exemple de l'hexogène (RDX), de l'octogène (HMX) ou de l'oxynitrotriazole (ONTA) sous forme pulvérulente. Les dits explosifs composites et la façon de les obtenir sont par exemple décrits par J. QUINCHON "les poudres, propergols et explosifs", tome 1, pages 190-192, Ed. Technique et Documentation Lavoisier (1982).

[0003] Un propergol composite est une composition pyrotechnique dont la combustion produit des gaz qui, accélérés à travers au moins une tuyère, vont fournir un effet propulsif. Un propergol composite comprend une matrice polymérique solide souvent réductrice, au moins une charge oxydante pulvérulente, éventuellement une charge réductrice pulvérulente et divers additifs. Par exemple les charges oxydantes sont le perchlorate d'ammonium, le perchlorate de potassium, le perchlorate de sodium, le nitrate d'ammonium, de potassium, de même les charges réductrices sont, par exemple, l'aluminium,

le zirconium. Ces propergols composites sont par exemple décrits par J. QUINCHON "les poudres, propergols et explosifs", tome 4, pages 113-121, Ed Technique et Documentation Lavoisier (1991).

[0004] La matrice polymérique est réalisée à partir d'un prépolymère liquide permettant un taux de charges solides pulvérulentes important, puis par mélange soigné on obtient une bonne répartition des divers composants.

[0005] Différents prépolymères liquides peuvent être utilisés, notamment ceux du type polydiène qui comportent des doubles liaisons carbone-carbone susceptibles, par des réactions en chaîne de type radicalaire, de conduire à la dégradation de la matrice polymérique au cours de son vieillissement. Ce phénomène est accéléré par la présence d'oxygène libre ou occlus dans la matrice et par la présence d'ions métalliques; il conduit à un durcissement par réticulation de la matrice polymérique qui peut être important. Ces phénomènes affectent les propriétés et les performances du matériau, et créent des défaillances lors de l'utilisation du matériau énergétique.

[0006] Le but de l'invention est de remédier à ces inconvénients en proposant un matériau composite dont la fabrication n'affecte nullement les propriétés et les performances, stable au cours du temps, et présentant en outre une puissance énergétique accrue par rapport aux thermites et aux compositions explosives composites.

[0007] La solution apportée est une composition énergétique à décomposition contrôlée comportant au moins un premier matériau organique et un second matériau, caractérisé en ce que le second matériau est un matériau poreux (micro-, méso- ou macroporeux) comportant un taux de porosité au moins égal à 10% et préférablement supérieure à 50% et en ce que le premier matériau est, au moins en partie, infiltré dans les pores dudit second matériau.

Lors de la combustion de cette composition avec un matériau réducteur ou oxydant le cas échéant le tout se présentant par exemple sous la forme d'un mélange intime, le matériau organique ou minéral infiltré dans les pores génère des gaz qui fragmentent ou provoquent l'expansion du second matériau poreux, conduisant à la formation de nanoparticules qui réagissent violemment avec ledit réducteur ou, le cas échéant l'oxydant, produisant alors une puissance de combustion extrêmement importante.

Selon une caractéristique particulière permettant de maximiser la puissance de la combustion, le premier matériau est constitué par un matériau explosif tel que, par exemple, de l'hexogène, (RDX), de l'octogène (HMX), de l'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL 20), de la pentrite (PETN) ou de l'oxynitrotriazole (ONTA); du perchlorate d'ammonium, du perchlorate de potassium, du perchlorate de sodium, du nitrate d'ammonium ou de potassium, de l'azoture de sodium ou de potassium, du peroxyde de baryum. Ce premier matériau peut aussi être constitué d'un matériau pouvant être gazéifié mais non explosif (polymères, agents porogènes, oxalates...)

Selon une autre caractéristique, le second matériau est

constitué par un oxyde, un métal, un métalloïde ou un matériau minéral ou organique tel par exemple que des nanotubes de carbone.

L'invention concerne aussi un mélange énergétique comportant une composition énergétique selon l'invention et au moins un élément réducteur tel par exemple de l'aluminium ou du zirconium.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une composition selon l'invention comportant :

- une première étape de dissolution du premier matériau dans un solvant
- une seconde étape d'infiltration consistant à introduire le second matériau microporeux dans la solution obtenue à l'issue de la première étape
- une troisième étape de solidification du premier matériau dans le second matériau par évaporation du solvant ou désolubilisation par un antisolvant miscible au solvant
- éventuellement une quatrième étape consistant à mélanger le matériau obtenu dans la troisième étape avec un matériau réducteur.

L'invention concerne aussi un procédé de fragmentation en nanoparticules d'un matériau microporeux appelé second matériau et ayant un taux de porosité au moins égal à 10% et préférablement supérieure à 50%, caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'infiltration d'un premier matériau à l'intérieur des pores du second matériau, et une étape de chauffage ou de combustion du matériau microporeux ainsi infiltré, les gaz générés par le chauffage ou la combustion du premier matériau étant apte à fragmenter ledit second matériau en nanoparticules, le premier matériau pouvant par exemple être constitué par un matériau explosif tel que, par exemple, de l'hexogène, (RDX), de l'octogène (HMX), de l'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL 20), de la pentrite (PETN) ou de l'oxynitrotriazole (ONTA); du perchlorate d'ammonium, du perchlorate de potassium, du perchlorate de sodium, du nitrate d'ammonium ou de potassium, de l'azoture de sodium ou de potassium, du peroxyde de baryum et le second matériau pouvant par exemple être constitué par un oxyde, un métal, un métalloïde ou un matériau minéral ou organique tel par exemple que des nanotubes de carbone.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans la description d'un mode particulier de réalisation de l'invention. Une composition explosive selon ce mode particulier de réalisation de l'invention est constituée par un mélange comportant d'une part un premier matériau organique et un second matériau, ce dernier étant microporeux et le premier matériau étant, au moins en partie, infiltré dans les pores dudit second matériau, cet ensemble formant une composition oxydante, et, d'autre part, un matériau réducteur, la composition oxydante et le matériau réducteur se présentant sous forme de particules intimement mélangées.

Le premier matériau est de l'hexogène tandis que le se-

cond matériau est de l'oxyde de chrome ayant une porosité de $46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Le matériau réducteur est constitué par de l'aluminium nanométrique.

L'oxyde de chrome poreux ayant été obtenu de façon connue par combustion de dichromate d'ammonium, le procédé de fabrication de ce mélange comporte les étapes suivantes.

- une première étape de dissolution de l'hexogène dans une solution d'acétone,
- une seconde étape d'infiltration consistant à introduire l'oxyde de chrome poreux dans la solution obtenue à l'issue de la première étape. Dans cette étape l'acétone et l'hexogène dissous s'infiltreront dans les pores de l'oxyde de chrome poreux,
- une troisième étape de retrait de l'oxyde de chrome poreux infiltré par la solution puis de séchage de l'oxyde de chrome poreux, étape dans laquelle l'acétone s'évapore et l'hexogène se solidifie dans les pores de l'oxyde de chrome poreux.

L'oxyde de chrome poreux infiltré par l'hexogène est mélangé à de l'aluminium nanométrique puis le mélange obtenu est ensuite compacté et mis, de façon connue, sous forme de comprimés.

[0008] Une composition selon l'invention peut être utilisée dans de très nombreux domaines. A titre d'exemple, on peut citer :

- Thermites Génératrices de Gaz : la matrice d'oxyde subit une expansion puis entre en réaction avec les nanoparticules d'aluminium.
Ex. : nanothermites génératrices de gaz composées d'oxyde de chrome (III) poreux dopé avec de l'hexogène associé à des nanoparticules d'aluminium.
- Contrôle du régime de décomposition (déflagration, détonation) ainsi que de la vitesse de propagation de ces phénomènes. Contrôle des propriétés détoniques des explosifs.
- Synthèse par détonation de nanoparticules réfractaires de différents types.
- Activation in situ de substances ayant des propriétés catalytiques (chimie du pétrole, catalyse hétérogène, etc...)

[0009] L'invention met donc en oeuvre l'infiltration d'un produit gazéifiable (ex. : matériau énergétique) dans une matrice (métal, alliage métallique, oxyde métallique, métalloïde, matériau organique ou minéral) dans le but d'induire sa fragmentation en particules de petites tailles et/ou son expansion et d'utiliser « in situ » les propriétés des particules fragmentées ou des matériaux expansés ainsi formés.

Le mécanisme de fragmentation a été établi par cinématographie à résolution temporelle et mis en évidence à l'échelle nanométrique par microscopie à force atomique.

Revendications

1. Composition énergétique à décomposition contrôlée comportant au moins un premier matériau organique et un second matériau, **caractérisé en ce que** le second matériau est un matériau poreux (micro-, méso- ou macroporeux) comportant un taux de porosité au moins égal à 10% et préférablement supérieure à 50% et **en ce que** le premier matériau est, au moins en partie, infiltré dans les pores dudit second matériau. 5
2. Composition énergétique selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le premier matériau est constitué par un matériau explosif tel que, par exemple, de l'hexogène, (RDX), de l'octogène (HMX), de l'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL 20), de la pentrite (PETN) ou de l'oxynitrotriazole (ONTA) ; du perchlorate d'ammonium, du perchlorate de potassium, du perchlorate de sodium, du nitrate d'ammonium ou de potassium, de l'azoture de sodium ou de potassium, du peroxyde de baryum. 15
3. Composition énergétique selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le second matériau est constitué par un oxyde, un métal, un métalloïde ou un matériau minéral ou organique tel par exemple que des nanotubes de carbone. 25
4. Mélange comportant une composition énergétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et un matériau réducteur, tel par exemple de l'aluminium ou du zirconium. 30
5. Procédé de fabrication d'une composition énergétique selon l'une quelconque des revendication 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** comporte: 35
 - une première étape de dissolution du premier matériau dans un solvant 40
 - une seconde étape d'infiltration consistant à introduire le second matériau microporeux dans la solution obtenue à l'issue de la première étape
 - une troisième étape de solidification du premier matériau dans le second matériau par évaporation du solvant ou désolubilisation par un anti-solvant miscible au solvant. 45
6. Procédé de fabrication d'un mélange selon la revendication 4, **caractérisé en ce qu'il** comporte : 50
 - une première étape de dissolution du premier matériau dans un solvant
 - une seconde étape d'infiltration consistant à introduire le second matériau microporeux dans la solution obtenue à l'issue de la première étape,
 - une troisième étape de solidification du premier matériau dans le second matériau par évaporation du solvant ou désolubilisation par un anti-solvant miscible au solvant, 55
 - une quatrième étape consistant à mélanger le matériau obtenu dans la troisième étape avec un matériau réducteur.
7. Procédé de fragmentation en nanoparticules d'un matériau microporeux appelé second matériau et ayant un taux de porosité au moins égal à 10% et préférablement supérieure à 50%, **caractérisé en ce qu'il** comporte une étape d'infiltration d'un premier matériau à l'intérieur des pores du second matériau, et une étape de chauffage ou de combustion du matériau microporeux ainsi infiltré, les gaz générés par le chauffage ou la combustion du premier matériau étant apte à fragmenter ledit second matériau en nanoparticules.
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le premier matériau est constitué par un matériau explosif tel que, par exemple, de l'hexogène, (RDX), de l'octogène (HMX), de l'hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL 20), de la pentrite (PETN) ou de l'oxynitrotriazole (ONTA); du perchlorate d'ammonium, du perchlorate de potassium, du perchlorate de sodium, du nitrate d'ammonium ou de potassium, de l'azoture de sodium ou de potassium, du peroxyde de baryum.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, **caractérisé en ce que** le second matériau est constitué par un oxyde, un métal, un métalloïde ou un matériau minéral ou organique tel par exemple que des nanotubes de carbone.

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Littérature non-brevet citée dans la description

- **S.H. FISCHER ; MC GRUEBLICH.** theoretical energy release of thermites, intermetallics and combustible metals. *Proceedings of the 24th International Pyrotechnics Seminar*, 27 Juillet 1998 [0002]
- les poudres, propergols et explosifs. **J. QUINCHON.** Technique et Documentation Lavoisier. 1982, 190-192 [0002]
- les poudres, propergols et explosifs. **J. QUINCHON.** Technique et Documentation Lavoisier. 1991, 113-121 [0003]