

Introduction

Les thermites sont des substances combustibles, généralement peu connues du grand public, préparées par mélange physique de poudres d'oxyde métallique et de métal. La particularité chimique des thermites réside dans la nature de leurs constituants, considérés par le sens commun comme étant incombustibles.

Le déplacement de l'oxygène contenu dans les oxydes métalliques par l'aluminium fut imaginé par le chimiste russe Nikolaï Beketov dès 1865, mais ce n'est qu'entre la fin du XIX^e et le début du XX^e siècle que le chimiste allemand Johannes Wilhelm Goldschmidt breveta la préparation de compositions aluminothermiques [GOLD 1897], destinées alors au soudage de pièces métalliques. Les mélanges préparés par Goldschmidt étaient composés d'oxydes ou de sulfures métalliques dont la réduction était assurée par des métaux à caractère électropositif marqué, tels que l'aluminium, le calcium ou le magnésium. Il est intéressant de remarquer que la fabrication des premières thermites est contemporaine de l'arrivée à maturité des procédés industriels d'électrolyse ignée mis en œuvre pour produire les métaux utilisés comme fuels dans ces compositions. Le procédé Hall-Héroult de préparation de l'aluminium par réduction électrochimique d'un bain de cryolithe fondue date de 1886. Quelques années plus tard, en 1897, Herbert Henry Dow fonde la fameuse *Dow Chemical Company* qui produit le magnésium par électrolyse du chlorure de magnésium fondu. La quantité considérable d'énergie électrique nécessaire pour fondre et décomposer les sels utilisés comme précurseurs de métaux réducteurs, nécessitait une source abondante et peu coûteuse d'électricité. L'invention de la dynamo en 1868 par le physicien belge Zénobe Théophile Gramme puis l'usage en 1882 de la « houille blanche » par Aristide Bergès pour l'actionner, ont marqué le début de l'ère de la production industrielle d'électricité.

L'analyse du contexte historique explique pourquoi les thermites, malgré leur apparente simplicité chimique et la rusticité du procédé de mélange de poudres utilisé pour les préparer, n'ont vu le jour qu'assez tardivement dans l'histoire de la pyrotechnie.

Le mot « thermite » fut proposé par Goldschmidt pour désigner les compositions réactives qu'il avait développées. Cette appellation se justifie par la quantité de chaleur très importante libérée par ces combustions. Le dictionnaire Larousse définit une thermite comme « un mélange d'oxydes métalliques avec une poudre d'aluminium en fines particules, dont la combustion, très exothermique, est utilisée en soudage aluminothermique ». Cette acception très restrictive, devrait être étendue, afin de prendre en compte la grande diversité des compositions dont le mode de réaction s'apparente à celui des réactions aluminothermiques. A la lumière des avancées scientifiques récentes dans ce domaine, il semble que les thermites puissent être définies comme des « compositions énergétiques formées de constituants réactifs contenant une proportion élevée d'éléments métalliques, dont la réaction autopropagée s'accompagne d'un important dégagement de chaleur ».

La définition classique des thermites traduit le fait que les mélanges aluminothermiques furent longtemps les principaux représentants de cette famille particulière de matériaux énergétiques. Les mélanges de poudres d'aluminium et d'oxydes métalliques de granulométries micrométriques, sont peu sensibles aux différentes formes de sollicitations : flamme, impact, frottement et décharge électrostatique. L'ignition des mélanges aluminothermiques micrométriques est très difficile à réaliser au moyen d'une simple flamme, et l'usage d'une composition pyrotechnique d'allumage plus sensible est le seul moyen permettant d'activer la réaction de manière fiable et rapide [COME 06a]. La réaction s'accompagne d'une gerbe d'étincelles, mais la majeure partie des produits de combustion reste sous forme condensée, solide ou liquide. Le métal en fusion se sépare d'avec les scories, essentiellement formées d'alumine, par l'effet de la différence de densité. Le refroidissement de la goutte de métal forme une pépite qui reste enchâssée dans sa gangue de céramique. Le soudage des rails de chemins de fer est réalisé grâce à un dispositif permettant l'écoulement par gravité du métal fondu produit par la réaction.

Le transfert de l'importante quantité de chaleur contenue dans le métal liquide vers la matière au contact de laquelle il se trouve, permet d'utiliser les thermites de granulométrie micrométrique comme substances incendiaires. En s'écoulant les gouttes de métal incandescent se subdivisent en gouttelettes dont l'oxydation au contact de l'air fournit un surcroît d'énergie. La forte exothermicité des réactions d'aluminothermie est également mise à profit dans le domaine de la déconstruction, pour réaliser le cisailage thermique des structures métalliques massives utilisées comme armatures. Comme le montrent ces exemples, les usages des thermites micrométriques sont assez limités, et consistent principalement à utiliser l'importante quantité de chaleur produite par la réaction d'aluminothermie pour faire fondre ou pour enflammer des objets.

Les réactions d'aluminothermie sont très exothermiques, elles se propagent lentement et sans apport externe d'oxygène. La réaction d'oxydoréduction se caractérise par le transfert de l'oxygène contenu dans l'oxyde métallique vers l'aluminium, métal

très oxophile. Elle est difficile à activer et l'ignition des compositions aluminothermiques de granulométrie micrométrique, se produit à une température proche du point de fusion de l'alumine ($\sim 2\,053\text{ °C}$).

Les nanothermites sont fabriquées à partir des mêmes composés chimiques que leurs ancêtres les thermites. Elles ne s'en différencient que par la plus petite taille des particules qui les composent, seulement 5 à 1 000 nm. Les mélanges contenant au moins une espèce réactive nanostructurée sont parfois appelés « nanothermites », mais il semble plus correct de réserver cette dénomination aux mélanges dont tous les constituants sont de tailles submicrométriques ($< 1\,000\text{ nm}$). Le terme « superthermite » qu'on rencontre quelquefois dans la littérature, se rapporte à la réactivité plutôt qu'à la structure [PIER 10]. Les nanothermites sont aussi fréquemment désignées dans la littérature scientifique en langue anglaise par l'expression « composite interstitiel (ou intermoléculaire) métastable ».

L'étude des nanothermites a débuté il y a une vingtaine d'années dans les grands laboratoires nationaux des Etats-Unis, et très probablement aussi, vers la même époque, en Russie. Il se sera donc écoulé près d'un siècle entre l'invention des thermites et leur préparation sous une forme nanométrique. En réalité, la fabrication des nanothermites n'a été possible, qu'à partir du moment où l'aluminium a été produit sous forme de nanoparticules stables, en quantité suffisante. On remarquera là encore, que l'histoire des thermites est intimement liée à celle des fuels métalliques qu'elles contiennent.

Les nanothermites s'enflamment à plus basse température que les thermites, elles sont donc plus sensibles à l'ignition que ces dernières. D'autre part, les nanothermites réagissent si rapidement, que le comportement de certaines d'entre elles s'apparente plus à celui d'explosifs primaires qu'à celui de substances combustibles. La libération d'une quantité de chaleur comparable en un temps beaucoup plus court, donne aux nanothermites une puissance réactive supérieure à celles des thermites.

Bien que la recherche sur les nanothermites soit relativement jeune, elle a d'ores et déjà démontré que ces matériaux nouveaux avaient des propriétés pyrotechniques exceptionnelles. Les auteurs de cet ouvrage se proposent non seulement de dresser un état de l'art dans ce domaine fascinant de la pyrotechnie, mais aussi de donner des pistes à explorer pour les recherches à venir.

Le **chapitre 1** porte sur les procédés qui permettent de synthétiser des métaux et des oxydes métalliques à l'état très divisé. Les « briques élémentaires » qui servent à formuler les nanothermites doivent avoir la plus petite taille possible afin de faciliter les contacts interfaciaux dans la composition énergétique. Ce chapitre sera particulièrement utile aux scientifiques désireux de produire eux-mêmes les nanoparticules qu'ils utilisent pour formuler les nanothermites.

Le [chapitre 2](#) décrit les principales méthodes de préparation des nanothermites, qui consistent souvent à mélanger, de manière plus ou moins ordonnée, les nanoparticules de fuel métallique et de comburant.

Le [chapitre 3](#) traite de l'étude expérimentale des nanothermites et de leurs constituants. Les propriétés des fuels et des oxydants les plus fréquemment employés y sont décrites, ainsi que les méthodes mises en œuvre pour caractériser la réactivité et la morphologie des nanothermites.

Le [chapitre 4](#) traite des nanothermites sous l'angle original de la sécurité : sécurité pyrotechnique, neutralisation et risque toxicologique.