

①② **NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN**

④⑤ Date de publication du nouveau fascicule du brevet:
24.09.86

⑤① Int. Cl.4: **C 06 C 5/00**

②① Numéro de dépôt: **80401194.8**

②② Date de dépôt: **20.08.80**

⑤④ **Cordeau-retard à vitesse de combustion lente et à faible diamètre.**

③① Priorité: **06.09.79 FR 7922278**

④③ Date de publication de la demande:
25.03.81 Bulletin 81/12

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
14.12.83 Bulletin 83/50

④⑤ Mention de la décision concernant l'opposition:
24.09.86 Bulletin 86/39

⑥④ Etats contractants désignés:
CH DE GB IT LI SE

⑤⑥ Documents cité:
FR-A-2 166 732
FR-A-2 357 861

MILITARY AND CIVILIAN PYROTECHNICS, H.
ELLERN, CHEMICAL PUBLISHING COMPANY,
1968, pp. 205,209,385

⑦③ Titulaire: **SOCIETE NATIONALE DES POUDRES ET**
EXPLOSIFS, 12, quai Henri IV, F-75181 Paris
Cedex 04 (FR)

⑦② Inventeur: **Cord, Paul- Philippe, 18, Les Hameaux**
de Joli Bois, F-33160 Saint Aubin de Medoc (FR)
Inventeur: **Guy, Louis, 17, avenue d'Italie, F-75013**
Paris (FR)

EP 0 025 732 B2

Description

L'invention se rapporte aux cordons-retards, c'est-à-dire aux cordons renfermant une composition pyrotechnique à vitesse de combustion relativement lente, laquelle est confinée dans une gaine généralement métallique.

La mise à feu d'un tel cordon-retard, éventuellement provoquée par un signal pyrotechnique, permet d'induire, dans une chaîne pyrotechnique qui le contient, un ralentissement ou un retard considérable dans la progression d'un signal pyrotechnique.

On connaît de nombreuses compositions pyrotechniques capables de brûler à une vitesse relativement lente de l'ordre de quelques centimètres à quelques dizaines de centimètres à la seconde.

Généralement, ces compositions associent principalement un réducteur tel que le bore, le magnésium, l'aluminium, le silicium, le titane, le manganèse, le chrome, le zirconium, le niobium, le molybdène, le tungstène ou le thorium à un oxyde de métal de transition ou à un ou plusieurs sels oxydants oxygénés des métaux alcalins ou alcalinoterreux tels que les chlorates, perchlorates, nitrates, oxydes, peroxydes, chromates et bichromates de ces métaux. Une proportion non négligeable de ces compositions peut être constituée de matériaux inertes destinés à réduire la vivacité de la composition. Des compositions de ce type, qui sont très classiquement utilisées dans les relais-retards sont définies par les normes militaires américaines MIL-T-23132 du 21 décembre 1961 et 23132A du 16 juin 1972. Elles sont par exemple employées dans le brevet américain 4 144 814 et consistent en des mélanges comportant de 30 à 60% en poids de tungstène de granulométrie comprise entre moins de 1 μm et 10 μm , de 30 à 60% en poids de chromate de baryum, de 5 à 9% en poids de perchlorate de potassium et environ 5% de silice, sous forme de terre de diatomées.

Toutefois les relais-retards sont des pièces métalliques de relativement grande taille puisque la colonne-retard, c'est-à-dire la partie qui contient la composition pyrotechnique, a un diamètre d'au moins 5 mm, tandis que le diamètre extérieur de ces dispositifs est quant à lui d'au moins 8 mm.

Compte tenu que ces relais-retards exhibaient une vitesse de combustion attractive de l'ordre de 1 à 5 mm/s, on a cherché à employer les compositions de ladite norme MIL-T-23132 dans des dispositifs de taille encore plus réduite en réduisant le diamètre des colonnes-retards.

Les résultats de ces tentatives sont rapportés dans l'article de S.G. NESBITT intitulé "A study of fast burning tungsten delay compositions in small column diameters" exposé au IV^{ème} Symposium de Pyrotechnie, tenu du 22 au 26 juillet 1974, à DENVER, COLORADO. Cet auteur a observé que pour des compositions appartenant à la Série 1 de ladite norme, c'est-à-dire pour des

compositions relativement les plus rapides ayant une vitesse de combustion de plusieurs dizaines de millimètres à la seconde, on a généralement encore une bonne propagation de la combustion dans des tubes métalliques de 12 mm de diamètre extérieur et de 1 mm seulement de diamètre intérieur. Toutefois, cet auteur note que la plus lente des compositions qu'il a testé, brûlant à 9,4 mm/s, donne 60% de ratés avec ce diamètre de colonne de 1 mm seulement. Or, il est bien connu qu'en matière de relais, diminuer l'épaisseur des parois métalliques provoque une plus grande concentration de la chaleur au niveau de la composition pyrotechnique et donc une accélération de la vitesse de combustion de cette dernière. On peut consulter à ce sujet, l'ouvrage de base intitulé "Military and Civilian Pyrotechnics" de H. ELLERN, Chemical Publishing Company, 1968.

Il résulte finalement de ce qui précède qu'actuellement, pour l'homme de l'art, un cordon-retard présentant un diamètre intérieur de 1 mm de diamètre ne peut posséder qu'une vitesse de combustion supérieure à environ 10 mm/s pour un diamètre extérieur d'au moins 12 mm puisque toute diminution de l'épaisseur de la paroi métallique du cordon ne peut qu'augmenter la vitesse de combustion de ce dernier.

On comprend que de tels cordons ne sont pas utilisables pour des retards longs du fait de leur vitesse de combustion élevée et du fait de leur poids dans des systèmes embarqués à bord d'engins spatiaux ou de sous-marins. La seule possibilité de diminuer ce poids paraît donc, en conservant les compositions connues, d'utiliser un diamètre intérieur plus grand, de l'ordre de 3 à 5 mm et une épaisseur de paroi plus faible: toutefois cette solution qui conduit à des performances satisfaisantes du point de vue de la fiabilité et des vitesses de combustion (des compositions plus lentes peuvent être adoptées ce qui compense l'accélération due à l'amincissement de la paroi), s'avère en revanche rédhibitoire du point de vue du poids emporté car le gain de poids réalisé est plus que compensé par le poids des protections thermiques supplémentaires à prévoir; en effet le doublement du diamètre intérieur de cordon provoque un quadruplement de la quantité de chaleur dégagée par la composition pyrotechnique.

Dans ces conditions, la réalisation d'un cordon-retard qui possède à la fois une bonne fiabilité, un faible diamètre intérieur et extérieur et une faible vitesse de combustion paraît impossible.

L'invention concerne un cordon-retard ayant une vitesse de combustion inférieure ou égale à 4 mm/s et contenant une composition pyrotechnique à base de tungstène, de chromate de baryum et de perchlorate de potassium, caractérisé en ce qu'il possède un diamètre intérieur ou égal à 3 mm, le rapport du diamètre extérieur au diamètre du l'âme occupée par la

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

composition pyrotechnique étant compris entre 1,4 et 2,0 et en ce que cette composition pyrotechnique est exempte de silice et est constituée de 25 à 45 % en poids de tungstène de granulométrie comprise entre 2 et 6 μ , de 45 et 65 % en poids de chromate baryum et de 8 à 15 % en poids de perchlorate de potassium.

Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention on utilise du tungstène ayant une granulométrie comprise entre 2 et 4 μ m. En effet lorsqu'une granulométrie supérieure à 4 μ m et inférieure à 2 μ m est utilisée, on risque de constater des défauts d'allumage de la composition, notamment lorsque cette dernière contient moins de 35% en poids de tungstène.

Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de l'invention la composition de remplissage du cordeau-retard comprend seulement de 29 à 35% en poids de tungstène de granulométrie comprise entre 2 et 4 μ m, de 55 à 62% en poids de chromate de baryum et de 9 à 12% en poids de perchlorate de potassium, L'incorporation de silice est réductrice dans les compositions utilisées dans le cadre de l'invention.

L'enveloppe extérieure des cordeaux-retards selon l'invention est réalisée d'une manière classique en un métal ou un alliage métallique de préférence ductile et à bas point de fusion. Le plomb et les alliages à base de plomb, notamment ceux à base d'étain et/ou d'antimoine conviennent bien. Toutefois, on peut également utiliser une gaine tissée ou un matériau synthétique extrudé mais cela est d'un faible intérêt en pratique.

Les cordeaux-retards selon l'invention peuvent être fabriqués d'une manière habituelle et connue en soi. Par exemple, on peut les obtenir à partir d'un cordeau en métal ductile de diamètre relativement élevé (10-25 mm), contenant la composition indiquée ci-dessus, par passage de ce cordeau dans des filières de diamètres décroissants. Le retard induit par le cordeau peut être réglé avec précision en mesurant la vitesse de combustion d'un fragment de ce dernier au sortir de la filière. On peut aussi obtenir les cordeaux selon l'invention par réduction progressive du diamètre par passages successifs dans les diverses gorges de sections décroissantes d'un laminoir ou par une série de passes au laminoir suivie d'une série de passes dans des filières. Un rapport de réduction de section à chaque passe de l'ordre de 0,9, classiquement utilisé, convient bien.

Les cordeaux-retards selon l'invention ont en général un diamètre extérieur compris entre 1,5 et 3 mm et un la densité réelle des compositions qu'ils renferment est en pratique très inférieure aux valeurs théoriques et comprise entre 2,7 et 4,0 g/cm³, de préférence entre 3,0 et 3,4 g/cm³,

Les cordeaux-retards selon l'invention montrent de plus une excellente thermostabilité puisque leur température d'autoinflammation est couramment supérieure à 500°C, Par ailleurs, leur vitesse de combustion exceptionnellement basse

compte tenu de la faiblesse de leur diamètre ne subit qu'une très faible variation en fonction de la température: une variation de 10% seulement est couramment constatée entre -60°C et + 75°C, ce qui est considéré comme remarquable.

Il résulte de tous les avantages précités auquel s'ajoute le fait que la combustion des compositions selon l'invention s'accompagne d'un dégagement gazeux nul ou négligeable, que les cordeaux-retards selon l'invention permettent d'assurer, avec une excellente fiabilité et dans une grande plage de conditions, des retards de quelques dizaines de secondes à plusieurs minutes et même plusieurs heures tout en occupant un très faible volume et en dégageant peu de chaleur de combustion, ce qui a finalement pour effet d'alléger considérablement le poids des protections thermiques entourant lesdits cordeaux-retards, dans les systèmes pyrotechniques embarqués à bord d'engins spatiaux ou sous-marins. Pour apprécier pleinement l'intérêt des cordeaux-retards selon l'invention, on notera que le simple fait de pouvoir diminuer de moitié le diamètre d'un cordeau-retard permet de réduire d'un facteur 4 la quantité de chaleur de combustion qu'il dégage, à vitesse de combustion égale. On peut ainsi réaliser des enroulements à spires jointives sans avoir à craindre un allumage intempestif d'une spire à l'autre.

Les cordeaux-retards selon l'invention sont illustrés par les exemples non limitatifs suivants;

Exemple 1

On a rempli un tube en plomb antimonieux à 50% d'antimoine de 17 mm de diamètre extérieur et de 12 mm de diamètre intérieur à l'aide d'une composition constituée de 32% en poids de tungstène de granulométrie 2 μ m, 58% en poids de chromate de baryum et 10% de perchlorate de potassium.

Pour obtenir une bonne régularité de remplissage, ce dernier se fait par petites quantités successives de quelques cm³ et, après chaque introduction on vient tasser la composition à l'aide d'un piston en appliquant une pression de 16 bars environ.

Le tube obturé à chaque extrémité par un bouchon de plomb est ensuite transformé en cordeau de diamètre extérieur de 2 mm par une série de passages dans des filières successives de diamètres décroissants; le rapport de réduction de section à chaque passe est de l'ordre de 0,9 si bien que 20 passes sont nécessaires pour obtenir ledit cordeau-retard dont le diamètre intérieur est de 1,26 mm.

Ce cordeau a une vitesse de combustion de 3,4 mm/s. Il suffit de 20,4 cm de cordeau pour induire un retard de 60 secondes dans une chaîne pyrotechnique.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Exemples 2 à 21

On a fabriqué plusieurs cordaux-retards selon l'invention en utilisant le procédé décrit à l'exemple 1.

Les compositions utilisées, les dimensions des cordaux obtenus et les performances de ces derniers à température ambiante sont rapportées dans le tableau suivant:

5

Ex N°	Composition en % poids					Dimensions en mm		V _c (c) mm/s	L ₆₀ (d) cm	R _{1m} (e) s
	W 2 μ	W 4 μ	W 6 μ	BaCrO ₄	KClO ₄	De (a)	Di (b)			
2	34	—	—	56	10	2,0	1,26	4,0	24,0	250
3	34	—	—	56	10	2,5	1,58	3,95	23,7	253
4	34	—	—	56	10	3,0	1,89	4,0	24,0	250
5	32	—	—	58	10	2,5	1,58	3,42	20,5	292
6	32	—	—	58	10	3,0	1,89	3,39	20,3	295
7	28	—	—	62	10	2,0	1,26	2,10	12,6	476
8	28	—	—	62	10	2,5	1,58	1,98	11,9	505
9	28	—	—	62	10	3,0	1,89	1,92	11,5	521
10	28	—	—	60	10	2,5	1,58	2,6	15,6	385
11	30	—	—	60	10	1,8	1,13	2,44	14,6	410
12	30	—	—	60	10	2,0	1,26	2,44	14,6	410
13	30	—	—	60	10	2,5	1,58	2,44	14,6	410
14	—	44	—	45	11	2,0	1,26	4,0	24,0	250
15	—	35	—	55	10	2,0	1,26	2,4	14,4	417
16	—	31	—	60	9	2,0	1,26	1,8	10,8	556
17	—	28	—	62	10	3,0	1,26	1,5	9,0	667
18	—	—	35	55	10	2,0	1,26	1,87	11,2	535
19	—	—	35	55	10	2,5	1,58	1,87	11,2	535
20	—	—	35	55	10	3,0	1,89	1,88	11,3	532
21	—	—	30*	60	10	2,5	1,58	1,89	11,4	526

* essai réalisé avec du tungstène de granulométrie 5,8 μm

(a) De: diamètre extérieur du cordeau
 (b) Di: diamètre intérieur du cordeau ou diamètre d'âme occupée par la composition
 (c) V_c: vitesse de combustion
 (d) L₆₀: longueur pour obtenir un retard de 60 secondes
 (e) R_{1m}: retard obtenu avec 1 mètre de cordeau.

On a testé de manière plus approfondie encore le cordeau-retard selon l'exemple 13. La densité de la composition qu'il renfermait était de 3,2 g/cm³. Lors de son fonctionnement il ne dégageait que 90 cm³ de gaz par mètre linéaire (volume ramené aux conditions normales). Sa vitesse de combustion est étonnamment stable puisqu'elle passe de 2,44 mm/s à température ambiante à 2,31 mm/s à -60°C et à 2,5 mm/s à +70°C. A 110°C le cordeau fonctionne encore parfaitement. Il ne s'autoenflamme qu'à partir d'environ 510°C.

Revendications

1. Cordeau-retard ayant une vitesse de combustion inférieure ou égale à 4 mm/s et contenant une composition pyrotechnique à base de tungstène, de chromate de baryum et de

perchlorate de potassium, caractérisé en ce qu'il possède un diamètre extérieur inférieur ou égal à 3 millimètres, le rapport du diamètre extérieur au diamètre de l'âme occupée par la composition pyrotechnique étant compris entre 1,4 et 2,0, et en ce que cette composition pyrotechnique est exempte de silice et est constituée de 25 à 45 % en poids de tungstène de granulométrie comprise entre 2 et 6 micromètres, de 45 à 65 % en poids de chromate de baryum, et de 8 à 15 % en poids de perchlorate de potassium.

2. Cordeau-retard selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition de remplissage du cordeau-retard comprend seulement de 28 à de 9 à 12% en poids de perchlorate de potassium.

3. Cordeau-retard selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la granulométrie du tungstène est inférieure à 4 micromètres.

4. Cordeau-retard selon la revendication 1, caractérisé en ce que la densité réelle de la composition pyrotechnique est comprise entre 2,8 et 3,6 g/cm³ de préférence entre 3,0 et 3,4 g/cm³.

5. Cordeau-retard selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'enveloppe du cordeau est constituée en plomb ou en alliage à base de plomb.

6. Chaîne pyrotechnique comprenant un cordeau-retard selon l'une quelconque des revendications précédentes.

Claims

1. Delay fuse having a rate of combustion which is less than or equal to 4 mm/s and containing a pyrotechnic composition having a base of tungsten, barium chromate and potassium perchlorate, characterised in that it possesses an external diameter less than or equal to 3 mm, the ratio of the external diameter to the diameter of the core occupied by the pyrotechnic composition being between 1.4 and 2.0, and in that said pyrotechnic composition is free of silica and consists of from 25 to 45% by weight of tungsten having a particle size of between 2 and 6 μm , from 45 to 65% by weight of barium chromate and from 8 to 15% by weight of potassium perchlorate.

2. Delay fuse according to claim 1, characterised in that the composition for filling the delay fuse comprises only from 28 to 35% by weight of tungsten, from 55 to 62% by weight of barium chromate and from 9 to 12% by weight of potassium perchlorate.

3. Delay fuse according to one of claims 1 or 2, characterised in that the particle size of tungsten is less than 4 μm .

4. Delay fuse according to claim 1, characterised in that the real density of the pyrotechnic composition is between 2.8 and 3.6 g/cm^3 , preferably between 3.0 and 3.4 g/cm^3 .

5. Delay fuse according to claim 1, characterised in that the envelope of the fuse consists of lead or a leadbased alloy.

6. Pyrotechnic sequence comprising a delay fuse according to any one of the preceding claims.

Patentansprüche

1. Verzögerungsschnur mit einer Brenngeschwindigkeit ≤ 4 mm/s, die eine pyrotechnische Zusammensetzung auf Basis von Wolfram, Bariumchromat und Kaliumperchlorat enthält,

dadurch gekennzeichnet,
daß sie einen Außendurchmesser ≤ 3 mm besitzt, wobei das Verhältnis des Außendurchmessers zum Durchmesser der von der pyrotechnischen Zusammensetzung eingenommenen Seele im Bereich von 1,4 bis 2,0 liegt, und daß diese pyrotechnische Zusammensetzung von Siliziumdioxid ist und aus 25 bis 45 Gew.% Wolfram einer Korngröße von 2 bis 6 μm , 45 bis 65 Gew.% Bariumchromat und 8 bis 15 Gew.% Kaliumperchlorat besteht.

2. Verzögerungsschnur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß die Füllungszusammensetzung nur 28 bis 35 Gew.% Wolfram, 55 bis 62 Gew.% Bariumchromat und 9 bis 12 Gew.% Kaliumperchlorat aufweist.

3. Verzögerungsschnur nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße des Wolframs unter 4 μm ist.

4. Verzögerungsschnur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die effektive Dichte der pyrotechnischen Zusammensetzung im Bereich von 2,8 bis 3,6 g/cm^3 , vorzugsweise von 3,0 bis 3,4 g/cm^3 liegt.

5. Verzögerungsschnur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Mantel der Schnur aus Blei oder einer Legierung auf Bleibasis besteht.

6. Pyrotechnische Kette, gekennzeichnet durch eine Verzögerungsschnur nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5