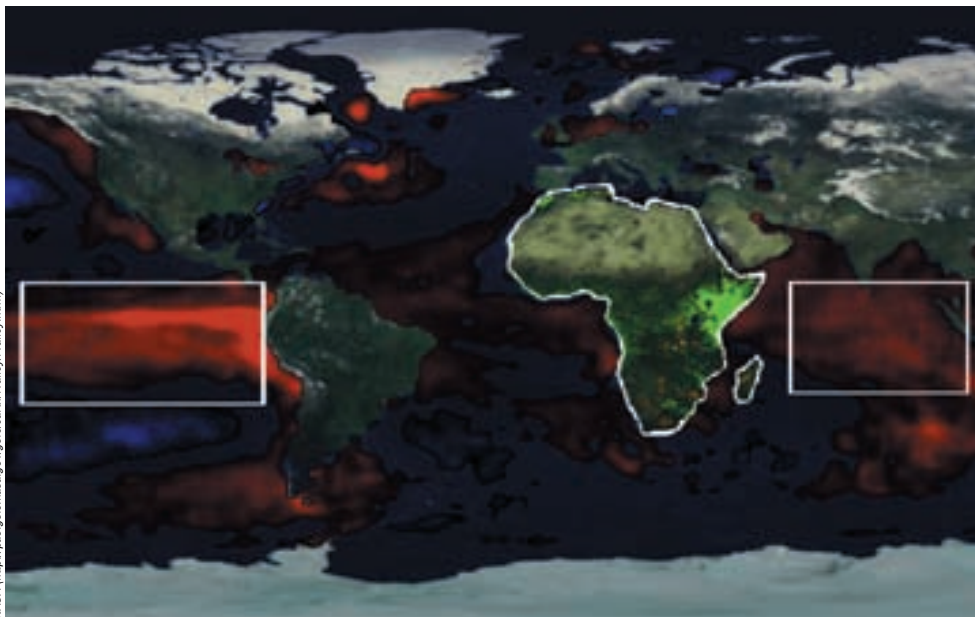




3. L'IMAGE SATELLITE révèle que la température de surface de la mer de la partie occidentale de l'océan Indien au niveau de l'Équateur et de l'est du Pacifique était élevée (*encadrés*) et que la corne de l'Afrique était couverte de végétation (*en vert*) à cause des fortes pluies. Ce modèle indique que cette région comportait un risque d'épidémie de fièvre de la vallée du Rift pour le bétail et pour les populations locales. La surveillance par satellite est de plus en plus utilisée pour détecter les conditions favorables au déclenchement de maladies ; on met en place beaucoup plus rapidement des mesures de prévention.

de telles mesures préventives et la distribution de traitements appropriés devraient pourtant être une priorité planétaire.

Afin de minimiser les risques, on devrait aussi tenter de prévoir le moment où les conditions climatiques liées aux contraintes locales risquent de déclencher des maladies. Si les modèles climatiques indiquent que des inondations se produiront vraisemblablement dans une région donnée, les responsables de la santé publique pourraient stocker dans des abris des réserves d'eau et de médicaments supplémentaires. Ou encore, si les images satellites et des échantillons d'eau prélevés sur les côtes indiquent qu'une prolifération d'algues liée au déclenchement du choléra commence, ils avertiront de la nécessité de filtrer l'eau contaminée et recommanderont aux équipes médicales de faire le nécessaire pour regrouper du personnel, des lits et des réserves de médicaments.

Les résultats de recherches décrites en 1999 illustrent les avantages possibles d'une surveillance par satellite : les images satellite détectant des eaux chaudes dans deux régions océaniques et une végétation luxuriante dans la corne de l'Afrique auraient permis la prévision, cinq mois à l'avance, de l'épidémie de fièvre de la vallée du Rift dans cette région. Si de telles

évaluations conduisent à des campagnes de vaccination sur les animaux, elles pourraient devancer les épidémies qui touchent à la fois le bétail et les hommes.

Un troisième composant de la stratégie s'attaquerait au réchauffement de la planète lui-même. Les activités humaines qui contribuent à l'augmentation de température ou qui amplifient ces effets doivent être restreintes. La combustion d'énergies fossiles joue un rôle notable dans le réchauffement global, en rejetant dans l'atmosphère du dioxyde de carbone et d'autres gaz absorbant de chaleur, les gaz à «effet de serre». Des

sources d'énergie plus propres devront être rapidement utilisées, à la fois dans le monde industriel consommateur d'énergie et dans les nations en développement, dont on ne peut attendre qu'elles réduisent leur consommation d'énergie. Procurer des installations sanitaires, des logements, des réfrigérateurs et des cuisinières utilisant de l'énergie, tout autant que le pompage et la purification de l'eau, ainsi que la désalinisation de l'eau de mer pour l'irrigation. Simultanément, les forêts et les marécages devront être restaurés, pour absorber le dioxyde de carbone et les eaux des inondations, et pour filtrer les éléments de contamination avant que l'eau n'atteigne les réserves.

Les dirigeants mondiaux devront trouver un moyen de financer ces solutions. Le climat, les systèmes écologiques et la société peuvent retrouver leur équilibre, à condition de ne pas être exposés sans arrêt à de nouvelles contraintes. La Commission sur le changement climatique, créée par l'ONU, a calculé que, pour arrêter l'augmentation des concentrations atmosphériques en gaz à effet de serre, il sera nécessaire de réduire leur émission de 60 à 70 pour cent.

Je crains que les mesures efficaces ne puissent être mises en place suffisamment tôt. Ce qui est périlleux, car le climat ne change pas nécessairement de manière graduelle : les multiples facteurs qui déstabilisent le système climatique mondial pourraient modifier brutalement son état actuel. À n'importe quel moment, le monde pourrait devenir beaucoup plus chaud. Un tel changement, brusque et catastrophique, est un risque majeur pour la santé.

Paul EPSTEIN est directeur adjoint de l'Institut pour la santé et l'environnement à l'École de médecine Harvard, aux États Unis.

Richard LEVINS, Tamara AUERBUCH, Uwe BRINKMANN, Irina ECKARDT, Paul R. EPSTEIN, Tim FORD, Najwa MAKHOUL, Christina DEPOSSAS, Charles PUCCIA, Andrew SPIELMAN et Mary E. WILSON, *The Emergence of New Disease*, in *American Scientist*, vol. 82, n° 1, pp. 52-60, janvier / février 1994.

Climate Change and Human Health, sous la direction d'Anthony J. McMichael, Andrew Haines, Rudolf Slooff et Sari Kovats, World Health Organization,

World Meteorological Organization, United Nations Environmental Program, 1996.

The Regional Impacts of Climate Change : An Assessment of Vulnerability, 1997, sous la direction de R.T. Watson, M.C. Zinyowera et R.H. Moss, Cambridge University Press, 1997.

Paul R. EPSTEIN, Henry F. DIAZ, Scott ELIAS, Georg GRABHERR, Nicholas E. GRAHAM, Willem J.M. MARTENS, Ellen MOSLEY-THOMPSON et Joel SUSSKIND, *Biological and Physical Signs of Climate Change : Focus on Mosquito-Borne Diseases*, in *Bulletin of the American Meteorological Society*, vol. 79, pp. 409-417, 1998.

La synthèse par combustion

ARVIND VARMA

Des réactions qui se propagent dans une poudre engendrent des matériaux aux propriétés inédites. Les chimistes maîtrisent aujourd'hui les phénomènes ultra-rapides qui ont lieu au cours de ces réactions.

Quand une traînée de poudre à canon s'enflamme, la combustion engendre des gaz et quelques cendres inutiles. Les chimistes ont cherché comment obtenir des cendres utiles : en choisissant judicieusement la composition des poudres, ils forment, derrière le front de réaction, des solides aux propriétés remarquables : résistant à la chaleur, très durs... Étudiée depuis environ 30 ans, la synthèse par combustion solide est une des innovations les plus prometteuses en science des matériaux. Par cette méthode, les chimistes ont déjà obtenu plus de 500 composés mis en œuvre dans des applications variées : roulements à billes, boucliers pour l'industrie nucléaire, abrasifs, supraconducteurs à haute température, etc. (voir le tableau de la page 94).

Toutefois la méthode est restée longtemps empirique. On observait, par exemple, que l'utilisation de poudres

fines conduisait à des matériaux ayant une résistance mécanique supérieure, mais on ignorait la raison de ces performances ; les applications de la synthèse par combustion restaient limitées. Depuis peu, les chimistes commencent à comprendre comment les ondes de réaction se propagent et comment elles transforment les mélanges de poudres réactives. Connaissant mieux les mécanismes de la synthèse par combustion, les ingénieurs perfectionnent la méthode et en cherchent de nouvelles applications.

La puissance du feu

Dès que les hommes préhistoriques maîtrisèrent le feu, ils l'utilisèrent pour sa chaleur et pour les modifications chimiques qu'il engendrait. De nombreux matériaux ont été passés à la flamme, avec, parfois, des résultats utiles : la viande prend du goût, le bois

des épieux durcit et, il y a environ 13 000 ans, nos ancêtres préhistoriques ont découvert que l'argile cesse d'être friable et poreuse. Les ingénieurs modernes ont perfectionné le procédé : ils ont appris à chauffer des poudres minérales dans des fours, afin de produire des boucliers en céramique suffisamment robustes et réfractaires pour protéger les engins spatiaux, par exemple. Lors de la cuisson de l'argile comme lors la confection des céramiques modernes, la chaleur rompt des liaisons chimiques du matériau initial et conduit au réarrangement des atomes en une nouvelle structure.

Vers la fin du XIX^e siècle, quand les chimistes observèrent que les réarrangements de liaisons chimiques libèrent parfois beaucoup d'énergie thermique, ils se demandèrent comment utiliser cette énergie pour synthétiser directement des matériaux aux propriétés intéressantes. Longtemps, l'idée est restée

LE MÉLANGE INITIAL CHAUFFE

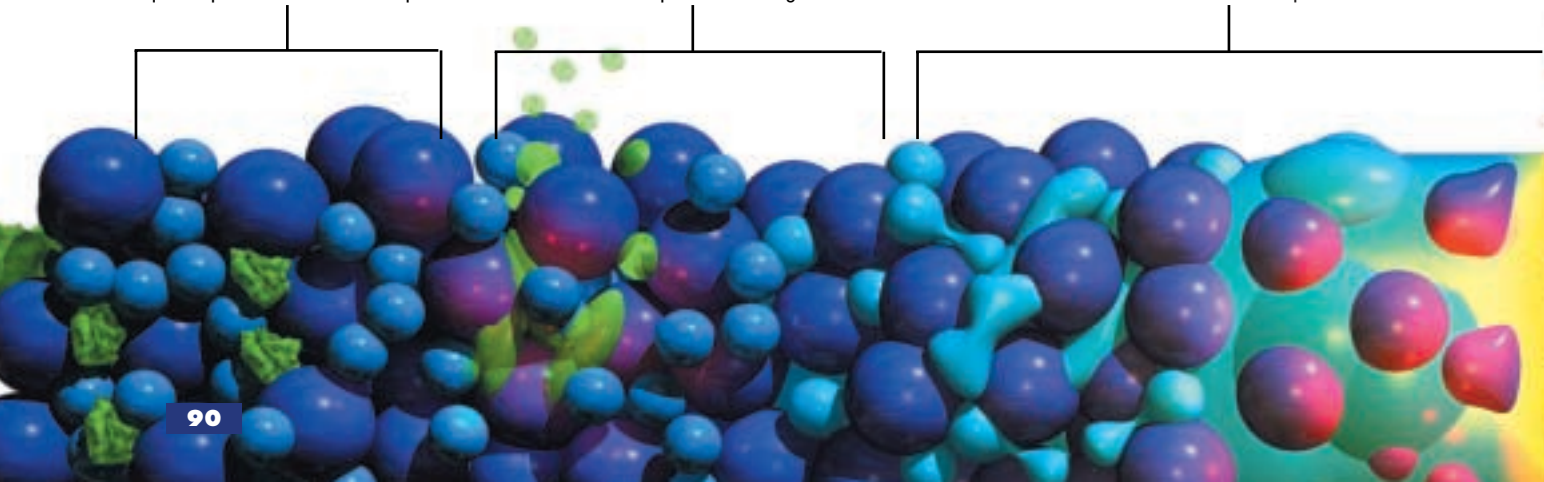
Le contact entre les particules de deux poudres réactives (*grosses et petites sphères*) est trop limité pour qu'une réaction chimique se produise à basse température.

DES IMPURETÉS S'ÉCHAPPENT

Le chauffage chasse les impuretés comme l'eau (*en vert*), qui s'évapore lorsque la température du mélange initial dépasse 100 degrés.

LE PREMIER RÉACTIF FOND ET SE RÉPAND

La poudre dont la température de fusion est inférieure (*en bleu clair*) fond et vient couvrir les autres particules. L'échauffement des réactifs ainsi que leur contact accru déclenchent la réaction chimique.



en sommeil, mais, en 1972, des chimistes soviétiques ont découvert comment utiliser l'énergie d'une réaction pour entretenir celle-ci, sans chauffer les réactifs. Ainsi, la synthèse par combustion solide fabrique de nouveaux corps solides à partir de mélanges de poudres, et elle s'entretient spontanément : une fois lancée, la réaction se poursuit sans intervention. Pour lancer la réaction, une brève impulsion thermique suffit : on la communique à l'aide d'une bobine de tungstène que l'on chauffe par application d'un courant électrique (ou d'un laser) ; l'énergie apportée est ainsi bien inférieure à celle qui serait nécessaire pour alimenter un four de cuisson de céramiques.

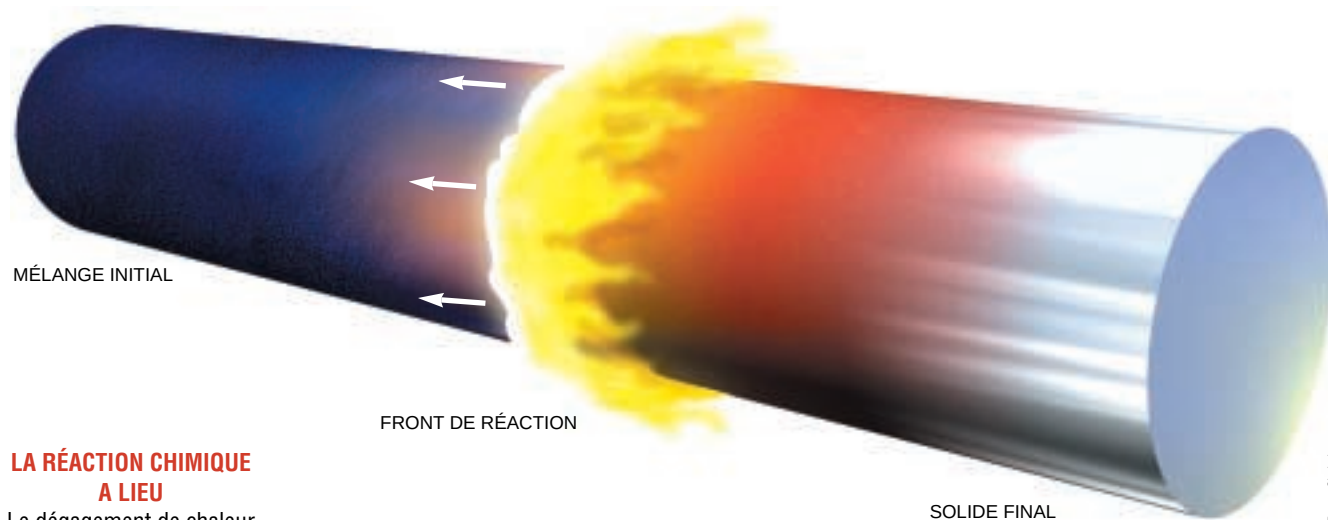
Cette économie d'énergie n'est qu'un des nombreux avantages de la synthèse par combustion solide. La technique permet également de réaliser des pièces beaucoup plus grandes que celles qui sont aujourd'hui faites dans les fours, où, perdant beaucoup d'énergie à chauffer les matériaux réfractaires

du four, on limite la taille de la cavité chauffante. En outre, dans les poudres utilisées pour la synthèse par combustion solide, les températures atteignent 1 500 à 4 000 degrés, et l'échauffement s'effectue à des vitesses considérables : jusqu'à un million de degrés par seconde. Autrement dit, quelques secondes suffisent pour transformer un mélange de réactifs, alors qu'il faut des minutes ou des heures pour cuire des céramiques, dans les fours classiques, où la température est rarement supérieure à 2 000 degrés. Le temps de traitement abrégé et le chauffage intense et rapide engendrent des composés dont la structure microscopique est extrêmement uniforme. C'est un avantage considérable, car la microstructure imparfaite des céramiques cuites classiquement est à l'origine d'une

répartition irrégulière des contraintes, ce qui conduit à des ruptures quand les charges appliquées sont notables ; ainsi des fissures microscopiques dans certaines pièces des carlingues d'avion s'ouvrent parfois, provoquant des ruptures catastrophiques (voir *Pourquoi les objets se cassent-ils ?* par Mark Eberhart, *Pour la Science*, novembre 1999).

Les réactions de synthèse par combustion solide se font parfois dans des atmosphères spéciales, ou dégagent parfois des gaz, mais la méthode la plus courante est celle de la « flamme solide », où tous les composants initiaux et tous les produits de la réaction restent à l'état solide ou liquide. C'est notamment ainsi que l'on combine des métaux, tels le nickel et l'aluminium, pour produire les alliages légers et réfractaires dont on fait des turbines et d'autres parties des

1. UNE RÉACTION se propage en quelques secondes dans un cylindre de poudres comprimées de dix centimètres de long (la zone qui réagit est agrandie sur l'image inférieure). Les chimistes savent aujourd'hui comment cette réaction se propage et comment elle transforme la poudre initiale pour laisser derrière elle un solide aux propriétés inédites.



LA RÉACTION CHIMIQUE A LIEU

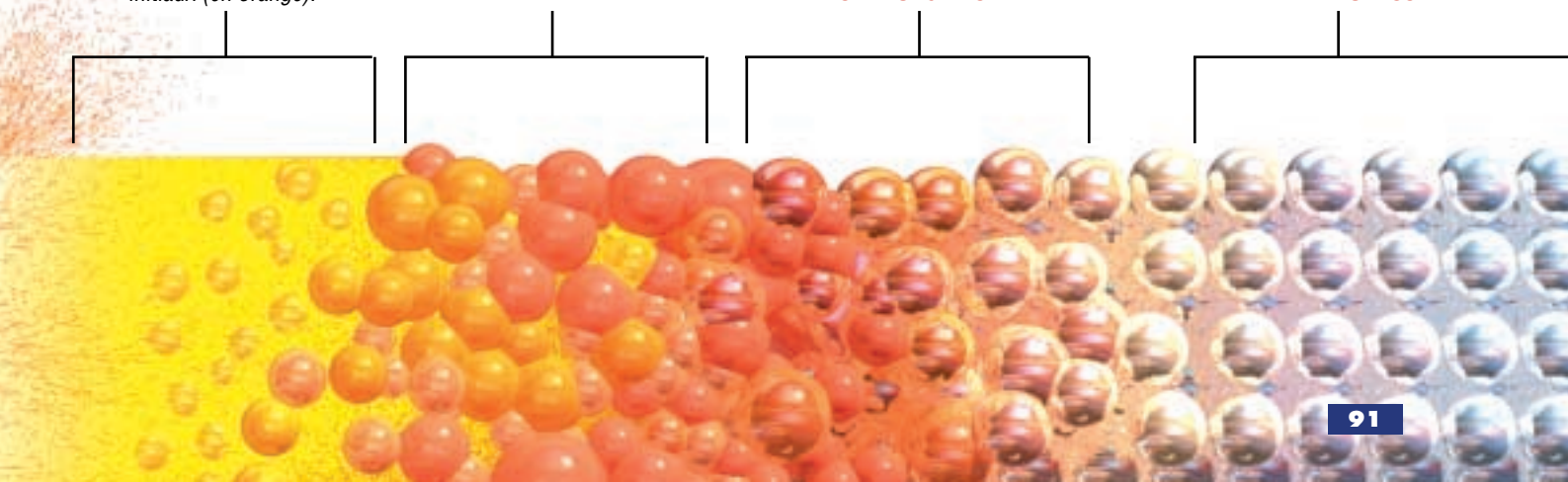
Le dégagement de chaleur porte la température jusqu'à 4 000 degrés, provoquant la réaction complète. Le produit final a souvent une composition différente de celle des produits initiaux (en orange).

LE PRODUIT FINAL SE FORME

La chaleur libérée au cours de la réaction transforme les produits initiaux en un produit de composition désirée (en rouge).

LES CRISTAUX CROISSENT ET SE RÉORGANISENT

LE SOLIDE FINAL SE FORME PAR REFROIDISSEMENT

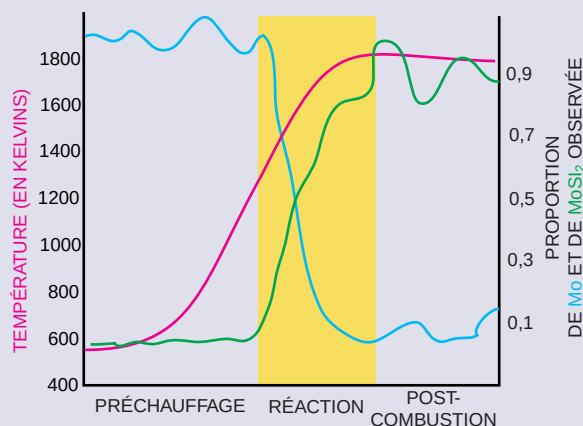


Synchrotron et combustion solide

La cinétique des réactions chimiques, les températures auxquelles elles se produisent, le «chemin» que la nature emprunte pour passer d'un état à un autre sont des données essentielles si l'on veut améliorer un procédé de synthèse de matériaux.

Dans le cas de la combustion solide, les analyses sont particulièrement ardues, car tout se passe très vite (l'ensemble des étapes de la figure se produit souvent en moins d'une seconde) et il est difficile d'arrêter la réaction : même une trempe dans l'eau ou dans l'azote liquide ne stabilise le matériau qu'en plus d'une seconde, et ce que l'on observe «à froid» diffère parfois considérablement de ce qui se passe vraiment «à chaud». Il faut donc se donner les moyens d'analyser la réaction pendant qu'elle se produit.

La diffraction des rayons X est un outil de choix pour ces analyses, car chaque famille de pics de diffraction est la signature de l'arrangement des atomes, qui, lui même, change au cours de la réaction. Quand on fait réagir du molybdène avec du silicium, par exemple, connaissant les familles de pics caractéristiques de chacun des réactifs et du produit, on voit à quelle vitesse disparaissent le molybdène et le silicium, et à quelle vitesse apparaît le disiliciure de molybdène (MoSi_2), qui est le produit visé. Mieux : on détecte des variations de températures, car si les pics de l'un des éléments disparaissent sans qu'aucun produit n'apparaisse, sa fusion a certainement lieu : quand il fond, l'arrangement atomique de l'élément est détruit et il semble alors disparaître. On voit même si, avec



La diffraction des rayons X couplée à la mesure des températures par caméra infrarouge révèle la transformation du molybdène (Mo) en siliciure de molybdène (MoSi_2). Ces techniques sont mises en œuvre à Dijon par Ch. Gras.

les mêmes éléments, la nature choisit de fabriquer d'abord d'autres composés (Mo_3Si , Mo_5Si_3) avant de produire le MoSi_2 que l'on recherche. Le cas échéant, le chimiste est conduit à un choix des conditions initiales qui met la réaction sur un chemin particulier, déterminant finement les propriétés du matériau final.

Cependant, ces réactions sont si

Dominique VREL,
Laboratoire CNRS d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions,
Université Paris XIII.

moteurs d'avion. Les poudres sont d'abord comprimées sous forme de pastilles, généralement cylindriques. Pour certaines applications, la pastille tout entière est chauffée uniformément jusqu'à ce que la réaction se produise simultanément dans tout l'échantillon. Toutefois, dans la plupart des cas, l'échantillon n'est allumé qu'en un point, et la réaction se propage spontanément dans toute la pièce.

La synthèse par combustion est plus qu'une technique rapide et économique de fabrication des matériaux spéciaux. Les températures élevées et les temps de réaction très brefs réarrangent les atomes assez rapidement pour qu'ils forment des structures solides qui seraient normalement instables. On obtient ainsi des matériaux qui seraient inaccessibles, telles des céramiques truffées de microdiamants de synthèse, dont on fait des outils coupants : dans les fours classiques, le diamant se transforme en graphite, mais, au cours d'une combustion rapide, les cristaux de diamant conservent leur forme et leur dureté. La synthèse par combustion procure également des matériaux «à gradients de composition», aux propriétés sur mesure : on règle à volonté la structure microscopique du matériau, qui peut évoluer, par exemple, de celle d'un métal solide à une extrémité à celle d'une céramique réfractaire, à l'autre. Avec une variation progressive de la composition, les matériaux obtenus résistent mieux aux variations importantes de température et aux contraintes.

Scintillations et homogénéité

Les chimistes devront encore explorer beaucoup la synthèse par combustion avant que les ingénieurs utilisent régulièrement la méthode. Pour fabriquer des matériaux «à la carte», on devra comprendre les phénomènes qui engendrent la structure moléculaire du matériau, élucider les mécanismes élémentaires de chaque phase de la transformation des poudres. Les caractéristiques les plus intéressantes de la synthèse par combustion solide – un chauffage rapide, des températures élevées appliquées brièvement et des durées de réaction courtes – compliquent évidemment les analyses.

Aujourd'hui, les chimistes qui s'intéressent à ces problèmes commencent à reprendre et à adapter des idées provenant de divers domaines de la science

et de la technique. Aux biologistes qui étudient les mouvements musculaires, ils ont emprunté une technique pour savoir quand certains composés fondent et quand de nouveaux cristaux se forment au cours des réactions : dans la technique de diffraction de rayons X résolue en temps, un appareil irradie l'échantillon à étudier avec un puissant rayonnement synchrotron afin d'engendrer des figures de diffraction des rayons X toutes les 0,01 seconde. À partir de ces figures de diffraction, les chimistes cherchent la composition des phases qui apparaissent dans le matériau au cours de la réaction. De surcroît, pour comprendre l'évolution de cette microstructure, on utilise une technique que les pyrotechniciens avaient mis au point pour étudier la combustion du carburant des fusées : en plongeant dans l'argon liquide un échantillon en cours de réaction, on bloque la réaction ; puis on coupe l'échantillon trempé en tranches minces dont on analyse la microstructure par des techniques telles que la microscopie électronique.

En étudiant ainsi les réactions de combustion, les chimistes ont découvert comment les caractéristiques du matériau changent devant et derrière le front de réaction. On cherche surtout à savoir quels phénomènes se pro-

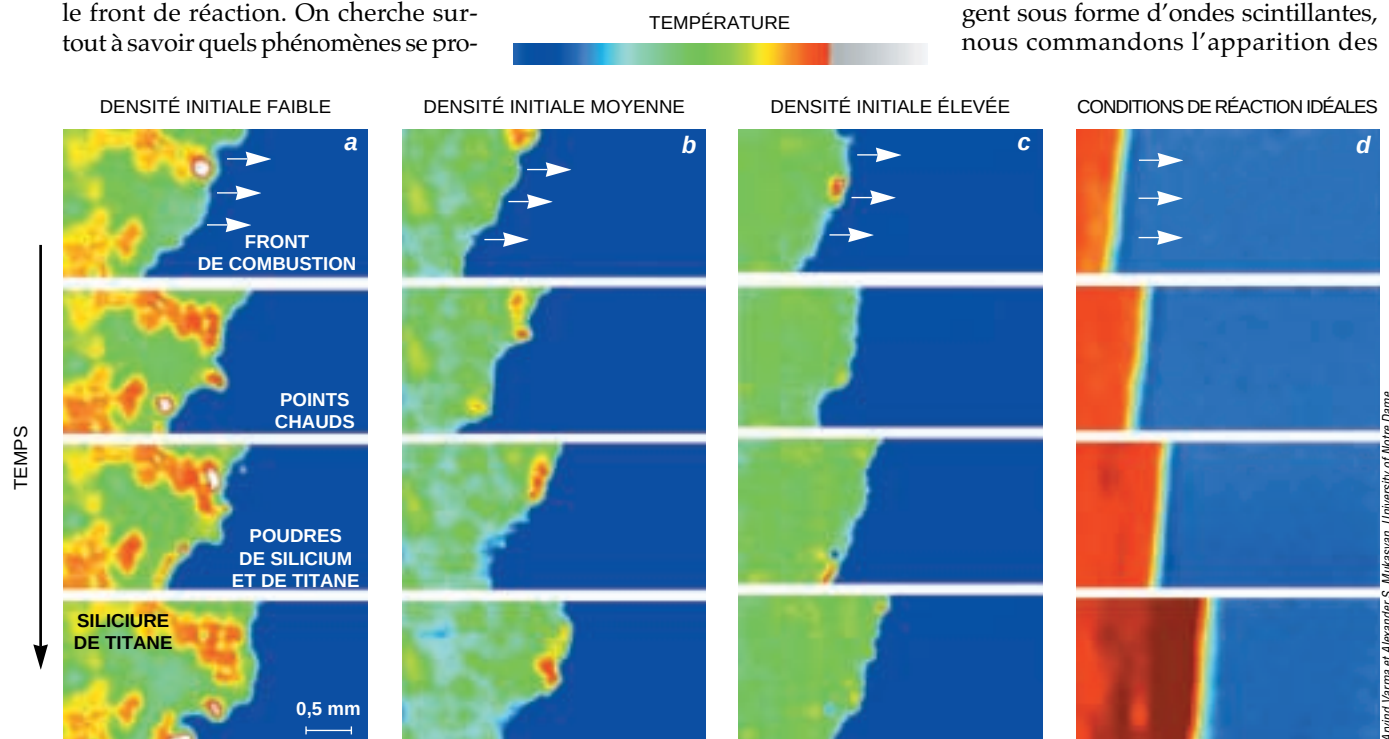
duisent juste devant la zone qui réagit, dans ce que l'on nomme le front de combustion : les composés qui définissent la structure et les propriétés du matériau final se forment là. La largeur de cette zone, généralement comprise entre 0,05 et 0,5 millimètre, est de l'ordre de grandeur de quelques dizaines de particules des poudres réactives. Au sein de cette zone minuscule, plusieurs phénomènes physiques et chimiques concourent à la transformation de la structure moléculaire.

Depuis six ans, avec mes collègues de l'Université de Notre Dame, je perfectionne des systèmes d'analyse qui révèlent les conditions microscopiques qui règnent au front de combustion. Aujourd'hui, nous observons la propagation de la réaction dans les poudres à l'aide d'un microscope équipé d'une caméra vidéo numérique rapide. Nous voyons ainsi des objets de 0,0015 millimètre de diamètre (soit un cinquantième de l'épaisseur de la peau humaine). Notre caméra prend jusqu'à 12 000 images par seconde, alors qu'une caméra vidéo classique n'en prend que 30 par seconde. À l'aide de nos appareils d'analyse, nous avons découvert

qu'une réaction qui semble se propager régulièrement à l'échelle macroscopique se propage de façon complexe, irrégulière, au niveau microscopique.

Nous avons détecté deux types d'ondes de réaction : les ondes quasi homogènes et les ondes scintillantes. Une onde quasi homogène se propage régulièrement, et la température varie relativement peu sur le front de combustion. Ce type d'ondes engendre, par exemple, des alliages métalliques de structure parfaitement uniforme. En revanche, le front de combustion d'une onde scintillante correspond à une brusque variation de température, qui engendre des défauts dans le solide final. Ce type d'ondes apparaît dans des systèmes où un au moins des réactifs fond durant la réaction : des particules du réactif au point de fusion inférieur commencent à fondre juste devant le front de combustion, et l'onde de réaction ne poursuit sa propagation que lorsque ces «points chauds» sont apparus.

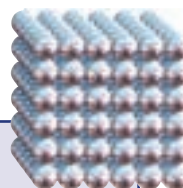
Nous ne savons caractériser ces ondes que depuis deux ans, mais leur connaissance permet déjà de perfectionner les mélanges réactifs, ainsi que les propriétés des matériaux élaborés. Dans le cas des réactions qui se propagent sous forme d'ondes scintillantes, nous commandons l'apparition des



2. UNE ONDE SCINTILLANTE se propage lors de nombreuses réactions de synthèse par combustion, telle la formation de siliciure de titane. Quatre images prises par une caméra vidéo rapide fixée sur un microscope montrent que le silicium fond et entoure les particules solides de titane, déclenchant une réaction (*en rouge*). L'onde de réaction ne progresse que lorsque ces «points chauds» apparaissent (*a*). Cette forte variation de la température au niveau du front de la réaction, également nommé le front de combustion, est gênante, car elle

engendre des hétérogénéités de la microstructure du produit. En déclenchant des réactions dans des échantillons plus denses (que l'on obtient en comprimant davantage les poudres réactives), qui dissipent plus efficacement la chaleur, on réduit l'apparition de points chauds (*b et c*) et on obtient une microstructure plus régulière. Les chimistes cherchent des conditions de réaction qui assurent la propagation quasi homogène d'une onde, afin que la température soit aussi constante que possible le long du front de combustion (*d*).

Arvind Varma et Alexander S. Mukasyan, University of Notre Dame



Synthèse par combustion

COMPOSITION	APPLICATIONS
CARBURES Carbone plus un élément comme le titane ou le silicium (TiC, SiC)	Abrasifs, outils coupants, renforts en céramique
BORURES Bore plus un métal comme le titane ou le lanthane (TiB ₂ , LaB ₆)	Abrasifs, outils coupants, cathodes
SILICIURES Silicium plus un métal comme le titane ou le molybdène (TiSi ₂ , MoSi ₂)	Éléments de chauffage, connecteurs électriques, barrières de Schottky pour systèmes électroniques
INTERMÉTALLIQUES Aluminium ou titane plus un métal tel que le nickel (AlNi, TiNi)	Industrie aérospatiale et matériaux pour turbines
NITRURES Azote plus un élément comme le niobium ou le silicium (NbN, Si ₃ N ₄)	Éléments de moteur en céramique, roulements à billes, boucliers de sécurité pour l'industrie nucléaire
HYDRURES Hydrogène plus un ou plusieurs métaux (MgH ₂ , ZrNiH ₃)	Stockage de l'hydrogène, matériaux catalytiques
OXYDES Oxygène plus un ou plusieurs métaux (YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} , La _{0,8} Sr _{0,2} CrO ₃)	Supraconducteurs à haute températures, détecteurs de gaz, cellules pour combustible
CHALCOGÉNURES ET PHOSPHURES Soufre ou phosphore plus un métal comme le molybdène ou le gallium	Lubrificateurs à haute température, semi-conducteurs

points chauds en sélectionnant rationnellement les conditions expérimentales. Les réactions entre le titane et l'aluminium, par exemple, produisent moins de points chauds – et donc une variation de température inférieure, le long du front de combustion – lorsque nous augmentons la densité de la pastille réactive (obtenue par compression des poudres réactives).

Nos méthodes d'analyse des réactions de combustion ont conduit à l'invention rationnelle de nouveaux matériaux. Par exemple, nous avons amélioré les alliages à base de cobalt dont on fait des implants orthopédiques, tels les hanches et les genoux artificiels. Pendant des décennies, on

a fabriqué ces implants en fondant des lingots d'alliages dans des fours et en coulant le métal liquide dans des moules de forme appropriée. Avec mes collègues, j'ai voulu rendre les alliages plus résistants et supprimer certaines étapes de fabrication en synthétisant directement les implants dans leur moule. La mise au point de cette technique directe et d'autres applications de la synthèse par combustion durera plusieurs années, mais la vidéomicroscopie rapide et les autres méthodes d'analyse des réactions ultra-rapides feront sans doute de la synthèse par combustion solide une des méthodes principales de production des matériaux performants.

Arvind VARMA est professeur à l'Université de Notre-Dame.

A.G. MERZHANOV, *Self-Propagating High-Temperature Synthesis : Twenty Years of Search and Findings*, in *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, sous la direction de Z.A. Munir et J.B. Holt, VCH Publishers, 1990.

A. VARMA, A.S. ROGACHEV, A.S. MUKA-

SYAN et S. HWANG, *Combustion Synthesis of Advanced Materials Principles and Applications*, in *Advances in Chemical Engineering*, vol. 24, pp. 79-226, 1998.

A. VARMA, A.S. ROGACHEV, A.S. MUKASYAN et S. HWANG, *Complex Behavior of Self-Propagating Reaction Waves in Heterogeneous*, in *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, vol. 95, n° 19, pp. 11053-11058, 1998.

