

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

finies 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

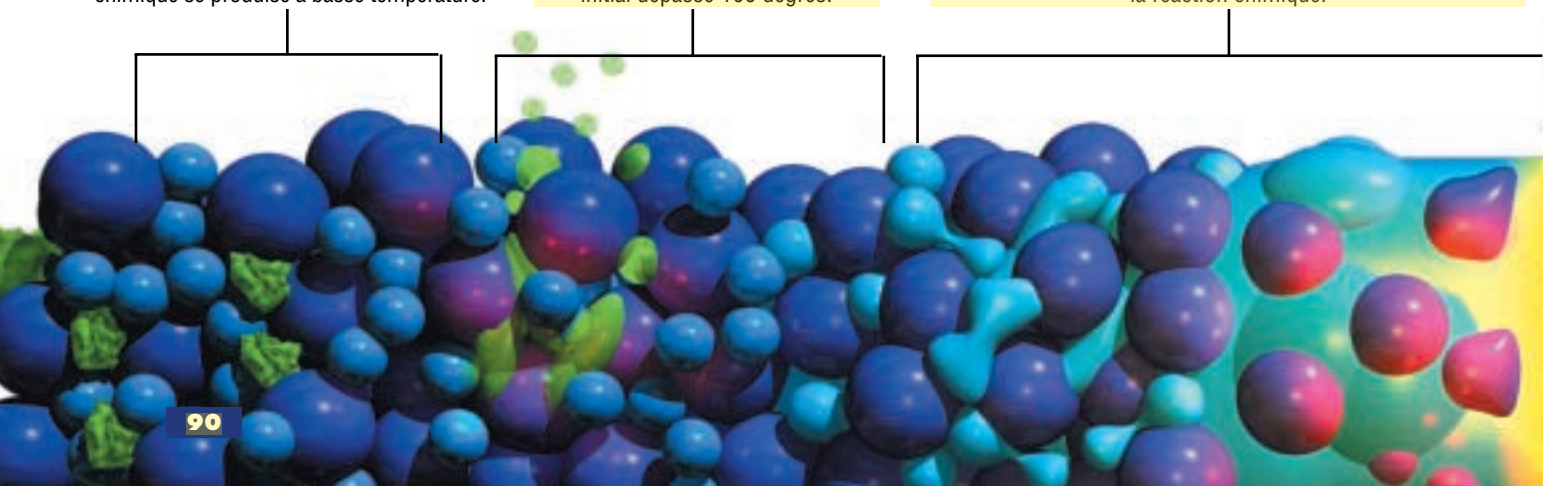
Le contact entre les particules de deux poudres réactives (*grosses et petites sphères*) est trop limité pour qu'une réaction chimique se produise à basse température.

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.

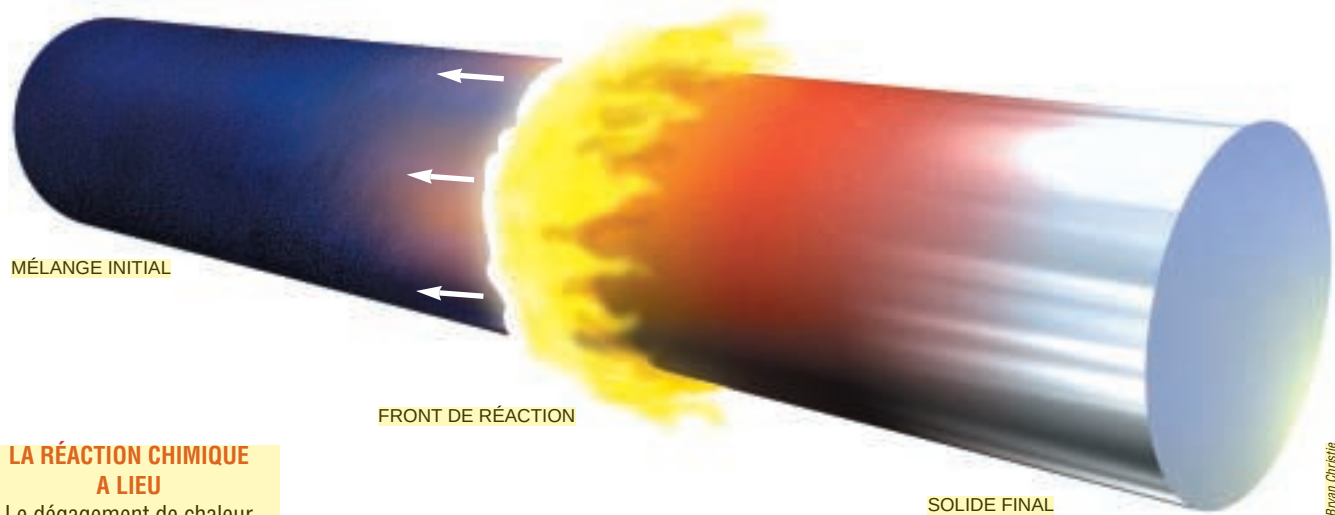
Cette économie d'énergie n'est qu'un des nombreux avantages de la synthèse par combustion solide. La technique permet également de réaliser des pièces beaucoup plus grandes que celles qui sont aujourd'hui faites dans les fours, où, perdant beaucoup d'énergie à chauffer les matériaux réfractaires

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

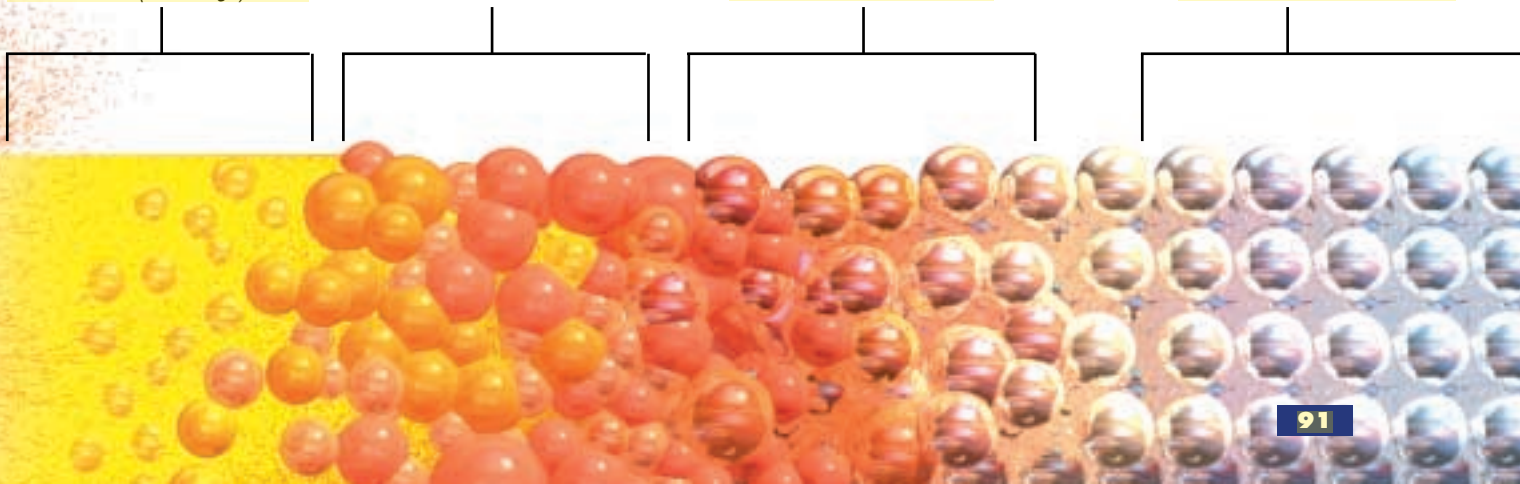
Le dégagement de chaleur porte la température jusqu'à 4 000 degrés, provoquant la réaction complète. Le produit final a souvent une composition différente de celle des produits initiaux (en orange).

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

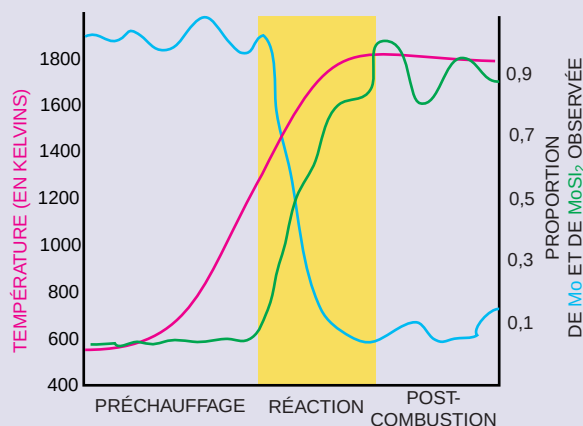


Synchrotron et combustion solide

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.

rapides que l'on doit effectuer 10 à 30 mesures par seconde pour établir une analyse fiable. Seules des sources de type synchrotron délivrent assez de photons X à cette cadence pour que l'analyse soit possible. Depuis 1993, le LURE, à Orsay, accueille des chercheurs des Universités de Nancy, Dijon, Belfort et Paris XIII, qui ont couplé cette technique à une mesure de température par caméra infrarouge. Ces études, qui portent essentiellement sur la fabrication de matériaux nanocristallins, ont d'ores et déjà fourni des résultats spectaculaires : non seulement, on préserve, lors de la réaction, la taille extrêmement réduite des grains de matière (40 à 80 nanomètres, ou milliardièmes de mètre), mais, de plus, le couplage des deux techniques révèle l'évolution de réactions chimiques avec une précision inégalée à de telles températures.

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