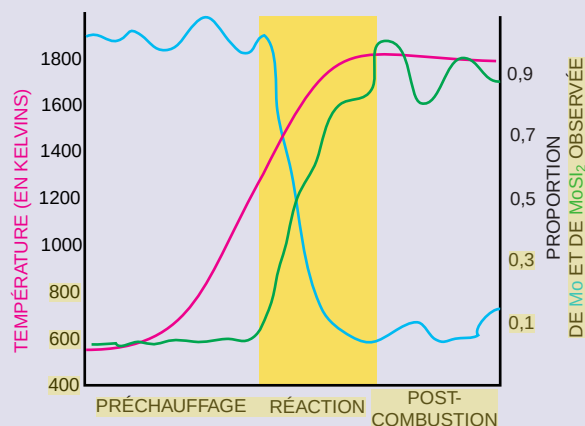


Synchrotron et combustion solide

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-

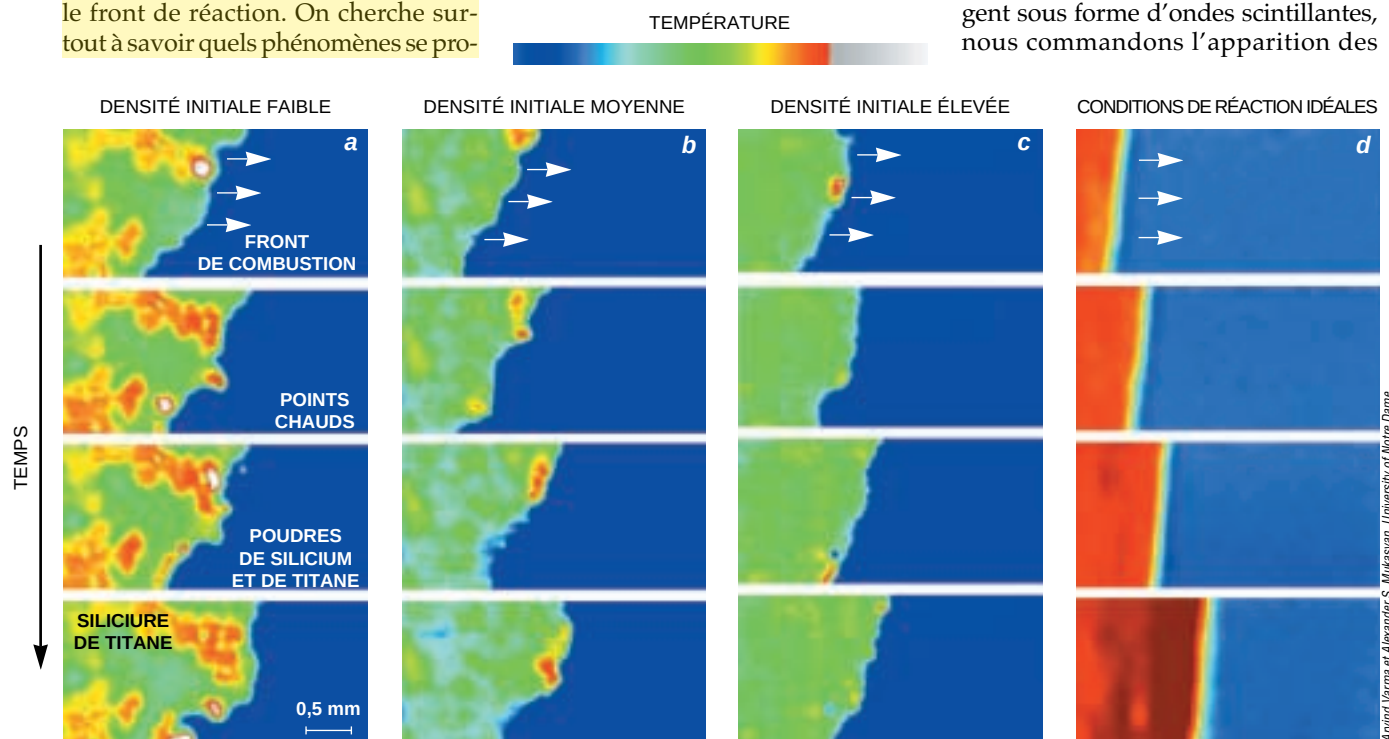
duisent juste devant la zone qui réagit, dans ce que l'on nomme le front de combustion : les composés qui définissent la structure et les propriétés du matériau final se forment là. La largeur de cette zone, généralement comprise entre 0,05 et 0,5 millimètre, est de l'ordre de grandeur de quelques dizaines 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