

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-

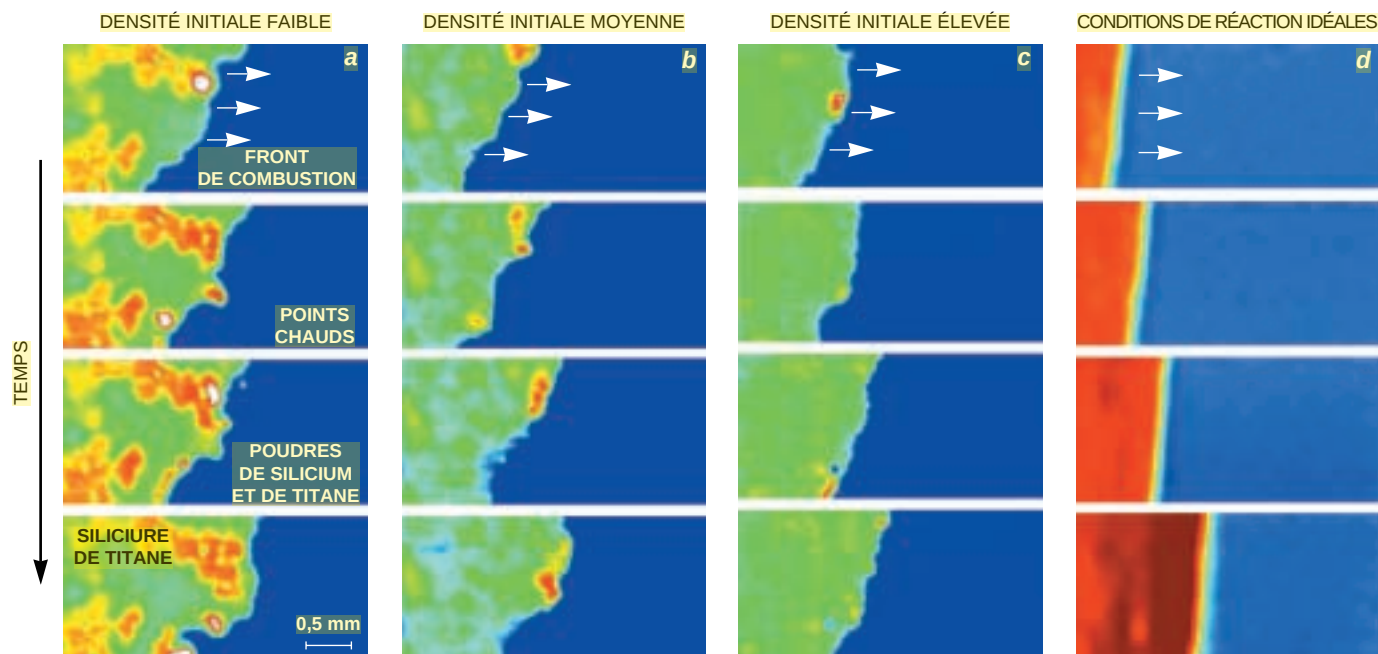
duisent juste devant la zone qui réagit, dans ce que l'on nomme le front de combustion : les composés qui définissent la structure et les propriétés du matériau final se forment là. La largeur de cette zone, généralement comprise entre 0,05 et 0,5 millimètre, est de l'ordre de grandeur de quelques dizaines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

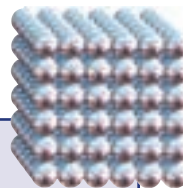
Nous ne savons caractériser ces ondes que depuis deux ans, mais leur connaissance permet déjà de perfectionner les mélanges réactifs, ainsi que les propriétés des matériaux élaborés. Dans le cas des réactions qui se propagent sous forme d'ondes scintillantes, nous commandons l'apparition des



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.