

Université Paris 13
Institut Galilée
Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions
CNRS-UPR1311

Mémoire de Travaux

présenté en vue de l'obtention de

l'Habilitation à Diriger les Recherches

Contribution à l'Etude du Procédé de Synthèse de
Matériaux par Combustion Solide (SHS) par

Dominique VREL

Table des matières

1	Introduction Générale	5
1.1	Thématique scientifique	5
1.2	Objectifs	7
2	Etude globale du procédé de synthèse par combustion solide (SHS)	10
2.1	Introduction	10
2.2	Description phénoménologique	11
2.3	Mesure des paramètres	13
2.4	Etude de sensibilité	17
2.5	Conclusion	20
3	Modélisation 2D du procédé	21
3.1	Introduction	21
3.2	Initiation de la réaction	21
3.3	Schéma numérique	22
3.4	Résultats	23
3.5	Conclusions	29
4	Mesure de la diffusivité thermique des échantillons synthétisés	31
4.1	Introduction	31
4.2	Méthode expérimentale	32
4.3	Diffusivité thermique mesurée après une forte instabilité	34
4.4	Diffusivité thermique sur une faible instabilité ou sans instabilité	38
4.5	Diffusivité thermique mesurée avant réaction	39
4.6	Conclusions	41
5	Etude des mécanismes réactionnels de la synthèse	42
5.1	Introduction	42

5.2	Description microscopique de réaction par diffusion à l'état solide	43
5.3	Diffraction X résolue en temps	46
5.4	Conclusions et perspectives	48
6	Densification des échantillons synthétisés par SHS	52
6.1	Introduction	52
6.2	Additifs de frittage	53
6.3	Influence de parois — système HIP	58
6.3.1	expériences	58
6.3.2	modélisation	61
6.4	Extrusion	62
6.5	Conclusions	64
7	Conclusions et perspectives	66

Table des figures

1.1	schéma de principe des réactions SHS	6
2.1	système d'équations décrivant le procédé SHS	12
2.2	résultats du modèle 1D	17
3.1	temps passé au dessus de 1800K	24
3.2	température maximale atteinte au cours de la réaction	25
3.3	temps (s) de préchauffage (de 350 à 1166K) en fonction de la position	27
3.4	température (K) moyenne de synthèse en fonction de la position	28
4.1	Principe de la méthode permettant le calcul de la diffusivité thermique	33
4.2	évolution de la température sur un échantillon ayant subi un point chaud	35
4.3	analyse thermique du front de propagation pour trois échantillons	36
4.4	résultat du calcul, environ 2s après le point chaud	37
4.5	valeur apparente de la diffusivité thermique en l'absence de réaction	40
5.1	schéma réactionnel par diffusion à l'état solide	43
5.2	micrographie d'échantillons réagis sous pression d'argon	49
5.3	schéma de la nouvelle chambre expérimentale	50
5.4	évolution des diffractogrammes en fonction du temps	51
6.1	microstructure après la réaction $\text{Al} + 3\text{NiO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ni}$	57
6.2	cartographie élémentaire d'un échantillon réagi au sein d'un tube de cuivre	59
6.3	résultats de modélisation avec tube de titane	61
6.4	principe de l'activation par extrusion hydrostatique à froid	64

Chapitre 1

Introduction Générale

1.1 Thématique scientifique

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'étude de procédés en conditions extrêmes de température et/ou de contraintes dans le but d'obtenir des matériaux fonctionnels, principalement céramiques et intermétalliques. Le procédé central de cette étude est appelé procédé SHS, acronyme anglo-saxon pour *Self-propagating High-Temperature Synthesis* ; on y réfère également souvent sous les termes de *Combustion Synthesis*, Synthèse par Combustion, et les francophones utilisent fréquemment le terme d'*autocombustion*.

Ce procédé appartient à la famille des synthèses utilisant une réaction chimique à l'état solide sans intervention d'une phase solvant. Les exemples typiques sont le frittage-réaction (qui allie synthèse et frittage et a été beaucoup étudié pour la synthèse de nitrure de silicium, un poreux de silicium réagissant avec de l'azote gazeux, $3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$) ou les synthèses de matériaux par diffusion à l'état solide, procédé courant pour la synthèse de céramiques et d'intermétalliques ($BaO + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3$, $Ni + Al \rightarrow NiAl$, $Si + C \rightarrow SiC$, ...). Il s'en distingue cependant par l'utilisation de la forte exothermicité des réactions considérées. En effet, si certaines des réactions mentionnées ci-dessus sont fortement exothermiques, les procédés associés se déroulent dans des conditions où la cinétique réactionnelle est limitée : limitation de l'apport en azote par perméation dans le cas du frittage-réaction des nitrures, chauffage progressif des poudres de réactifs, démarrant ainsi la réaction à basse température à l'interface des grains (cas de NiAl par exemple), et forçant la réaction à se produire par diffusion à l'état solide. Les températures de synthèse sont donc globalement plus limitées par ces procédés, mais l'essentiel de l'échauffement de l'échantillon doit provenir d'une source extérieure, et le

temps de réaction est considérablement plus long. A l'inverse, le principe de base du procédé SHS est de laisser la réaction s'emballer. L'exemple le plus connu, et aussi le plus utilisé, est celui de l'aluminothermie, utilisée depuis plus d'un siècle pour souder les rails de chemins de fer, selon la réaction $Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$. Les produits de cette réaction sont liquides, et démixent spontanément du fait de leur différence de densité. L'apport de chaleur doit donc être plus brutal, afin de favoriser, à l'échelle microscopique, des mécanismes réactionnels rapides (mécanisme de dissolution/précipitation plutôt que de diffusion à l'état solide) mais simultanément, il n'est pas nécessaire que cet apport de chaleur se fasse sur l'ensemble de l'échantillon : il doit juste permettre l'amorce locale de la réaction, et c'est la réaction même qui, de proche en proche, et de par son exothermicité intrinsèque, doit permettre sa propre propagation à l'ensemble de l'échantillon. Si la propagation est stable, le cas le plus courant, l'échantillon peut avoir une longueur indéfinie, et l'énergie introduite dans le système par l'amorçage devient proportionnellement négligeable. Si la réaction n'est pas stable, plusieurs systèmes ont été proposés pour augmenter la température au sein même du front réactionnel (SHS sous champ électrique, SHS associé aux micro-ondes, mélange de réactions SHS, ...).

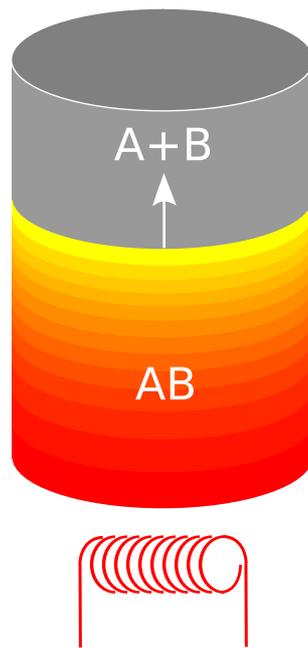


FIG. 1.1 – schéma de principe des réactions SHS

Le schéma de principe de ces réactions est donné sur la figure 1.1 : un échantillon, composé de poudres des réactifs mélangées et précompactées, subit un apport local de

chaleur (filament de tungstène ou plaque de graphite chauffé par effet Joule, pulse de laser de puissance, ...) sur l'une de ses extrémités. La réaction s'amorce localement, alors même que le reste de l'échantillon est encore froid, puis se propage jusqu'à la conversion totale des réactifs. Les températures typiques de ces réactions vont de 1800 à 6000K, avec des vitesses de propagation variant de quelques millimètres à quelques dizaines de centimètres par seconde. La durée de la conversion des réactifs est toujours particulièrement brève (toujours de l'ordre ou inférieure à la seconde en un point donné de l'échantillon), ce qui n'est pas sans intérêt pour l'obtention de matériaux métastables et/ou de nanomatériaux. Enfin, les vitesses de chauffe mesurées dans l'épaisseur du front réactionnel peuvent dépasser les 10 000 Ks⁻¹.

Température maximale	1500 - 4000 °C
Vitesse de propagation	0.1 - 15 cm.s ⁻¹
Epaisseur de la zone réactionnelle	0.1 - 5 mm
Vitesse de chauffage	1 000 - 1 000 000 K.s ⁻¹
Puissance initiale d'amorçage	40 - 500 W
Durée de l'impulsion d'amorçage	0.05 - 10 s
Gaz dégagés, impuretés brûlées	oxygène, azote, organiques

TAB. 1.1 – Caractéristiques principales des réactions SHS

1.2 Objectifs

Ainsi présenté, le procédé SHS montre toutes ses potentialités : faible coût énergétique, rapidité de la réaction d'où, d'un point de vue industriel, la possibilité de synthétiser les matériaux à la demande, possibilité de synthèse de très nombreux matériaux et même, dans certains cas, possibilité de l'utilisation de déchets des industries métallurgiques. Mais ce procédé doit s'insérer au sein d'un contexte industriel et économique toujours réticent, malgré quelques succès (TiB₂ notamment). Trois obstacles s'opposent notamment à l'utilisation de ce procédé à grande échelle. (i) Tout d'abord un conservatisme certain des industries céramiques, grandement, mais non pleinement, justifié par l'importance des investissements auxquels elles doivent faire face. (ii) Ensuite, l'essentiel des matériaux produits par ces entreprises resteront encore longtemps des oxydes, qui sont mal synthétisés par ce procédé, puisque pour utiliser le procédé SHS il faudrait partir de métaux et que la nature regorge...d'oxydes. Nous avons mentionné le titanate de

baryum ; il peut bel et bien être synthétisé par SHS, mais en partant d'oxydes instables, BaO₂ et TiO, pas à partir des oxydes stables, BaO et TiO₂, car alors la réaction n'est pas suffisamment exothermique. Cet obstacle est cependant en train d'être levé, puisque, par l'une des variantes du procédé SHS, on peut désormais synthétiser des oxydes *nanométriques* dopés de manière homogène à l'échelle du grain (ZrO₂ dopé CeO₂, 40 nm). (iii) Enfin, il existe un réel problème de sécurité, bien maîtrisé à l'échelle du laboratoire, mais toujours inquiétant à grande échelle : lorsque plusieurs mètres cubes de réactifs sont envisagés, il est difficile de dire à un industriel de laisser la réaction s'emballer. Et ce risque ne peut être circonscrit que par une connaissance approfondie du procédé.

Le procédé SHS est donc à mes yeux un procédé d'avenir, et, bien qu'il reste aujourd'hui trop violent pour être utilisé en routine pour la synthèse de matériaux à faible valeur ajoutée, nous verrons par la suite qu'il fournit aux matériaux des qualités particulières qui peuvent en faire non pas seulement un procédé simplement compétitif, mais un procédé préférable. Au delà d'une thématique *Génie des Procédés*, qui était au cœur de ma thèse, ma recherche s'est donc poursuivie par une thématique *Matériaux*, afin de mieux appréhender l'ensemble de ce mode de synthèse des matériaux.

Notre approche s'est effectuée en deux temps. Nous avons tout d'abord étudié un système particulier, le système $Ti+C \rightarrow TiC$, pour lequel nous avons déterminé l'ensemble des paramètres de la réaction et réalisé une modélisation 1D. Cette modélisation nous a permis de déterminer les paramètres limitants de la réaction, c'est-à-dire les paramètres critiques, sans la connaissance desquels de grossières erreurs de prédictions peuvent être commises (chapitre 2). Cette première étude a fait l'objet de ma thèse, soutenue en juin 1995. Dans un deuxième temps, nous avons commencé par approfondir nos résultats par un modèle 2D (chapitre 3). Ce travail a été effectué dans la prolongation directe de ma thèse, lors de mon séjour post-doctoral au Japon. Les autres résultats présentés ici ont été obtenus depuis mon entrée au CNRS (octobre 1997). Ces sujets s'interpénétrant dans le temps, nous les présenterons par thématique. Nous avons ainsi développé des outils pour améliorer notre connaissance de certaines propriétés thermo-physiques/thermochimiques, la conductivité (ou la diffusivité) thermique (chapitre 4) et les mécanismes réactionnels (chapitre 5). Nous nous sommes alors ouverts à des systèmes plus complexes, notamment les systèmes de type thermites base Nickel, notamment parce que cet élément peut être utilisé comme un additif de frittage des carbures, et que dans un système complexe de type M-C/NiO-Al, la réaction thermites peut apporter un surcroît de chaleur favorisant également la densification (chapitre 6). Parallèlement, ces réactions thermites sont plus faciles à amorcer que bon nombre d'autres réactions (cha-

pitre 5), et peuvent donc servir de mèche (chapitre 3,4). Enfin, du fait de la présence d'aluminium, les échantillons sont relativement mous avant réaction, et l'on peut ainsi obtenir des échantillons atteignant presque la densité théorique. Nous explorerons donc une nouvelle voie de densification avant réaction, par extrusion hydrostatique à froid. Les échantillons habituellement synthétisés par SHS sont en effet d'une grande dureté, et difficiles à densifier. Nous espérons ainsi obtenir des intermétalliques, des céramiques, ou des composites denses. Ce résultat, apparemment anodin, serait une véritable percée s'il pouvait notamment être étendu aux nanomatériaux. Enfin, nous verrons comment l'extrusion hydrostatique à froid nous permet également d'aborder des aspects fondamentaux concernant les mécanismes et nous terminerons par quelques perspectives (chapitre 7).

Chapitre 2

Etude globale du procédé de synthèse par combustion solide (SHS) : cas du TiC

2.1 Introduction

Le travail présenté dans cette partie s'est déroulé au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions, dirigé d'abord par B. Decomps puis par G. Muratet (UPR1311 CNRS). Il a été entrepris sous la direction de J.-P. Petitet, en étroite collaboration avec J.-M. Lihmann.

Il s'inscrivait dans le cadre de l'étude des procédés d'élaboration des matériaux en conditions extrêmes et avait une double approche, expérimentale et de modélisation, dont le but in fine devait être de comprendre le comportement global du procédé et de déterminer quels étaient les paramètres limitants du procédé, c'est-à-dire les paramètres devant être connus afin de pouvoir prévoir les conditions de la réaction. Dans une perspective industrielle, il était en effet impératif, ne serait-ce que pour des raisons de sécurité, de savoir avec quel degré de fiabilité un changement d'échelle pouvait être effectué. Cependant, pour des raisons pratiques, nous ne nous sommes intéressés dans un premier temps qu'à la description macroscopique du procédé, en étudiant donc sélectivement l'influence de certains paramètres de mise en forme. Il allait de soi que, si un paramètre supplémentaire devait être changé, le comportement de la réaction différerait, et peut-être en dehors des limites de sécurité. Malheureusement, le nombre de paramètres de ce type de réaction est indéfini, ne serait-ce que de par l'approvisionnement en réactifs

(granulométrie et polydispersité, nature des impuretés, compacité, ...). Afin de ne pas imposer la reprise de bout en bout de l'analyse de la réaction dès qu'un paramètre devait varier un tant soit peu, l'un de nos objectifs visait donc à déterminer quels étaient les paramètres ayant la plus grande influence sur la propagation (typiquement pouvant changer la vitesse de la réaction d'un facteur supérieur à 2), d'une part, et de proposer des moyens expérimentaux simples permettant de mesurer ces paramètres rapidement, d'autre part. Ainsi, en cas de doute, une mesure rapide permettait l'utilisation du modèle réalisé dans le cadre de l'étude complète, et vérifier en quelques minutes le comportement global du système. Ce résultat ne serait certes que partiel, puisque l'ensemble de l'étude n'aurait pas été mené dans les mêmes conditions, mais les approximations n'auraient été faites, rappelons-le, que sur les paramètres non-critiques.

2.2 Description phénoménologique

Le procédé peut schématiquement être décrit par trois phénomènes, savoir

1. l'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement
2. le transport de chaleur au sein de l'échantillon
3. la cinétique chimique

Ces trois phénomènes correspondent à la base du procédé. Il faudra bien évidemment ajouter à cette liste d'autres phénomènes si l'étude porte sur une version plus complexe du procédé : perméation du gaz pour les réactions solide-gaz et pour les réactifs à fort taux d'impuretés volatiles, couplage avec le champ électrique ou électromagnétique pour la SHS sous champ ou couplée aux micro-ondes, respectivement, etc. A ces trois phénomènes correspondent des équations qui sous-tendent un certain nombre d'hypothèses (figure 2.1).

En ce qui concerne notre premier phénomène, les échanges avec l'environnement (ce qui, en termes de modélisation, correspond aux conditions aux limites), la chaleur peut transiter par conduction, convection, et rayonnement. On cherche généralement, afin de faciliter la réaction, à minimiser la conduction en minimisant les points de contacts entre l'échantillon et le porte-échantillon ; comme les échanges par convection à pression ambiante sont toujours inférieurs aux échanges par rayonnement dès que la température dépasse 400 °C, et que l'essentiel du procédé se passe au-dessus de 1000 °C, on en vient à ne plus considérer que le rayonnement, dont les termes dépendent d'une constante σ , de l'émissivité du matériau ϵ et de la température du milieu environnant.

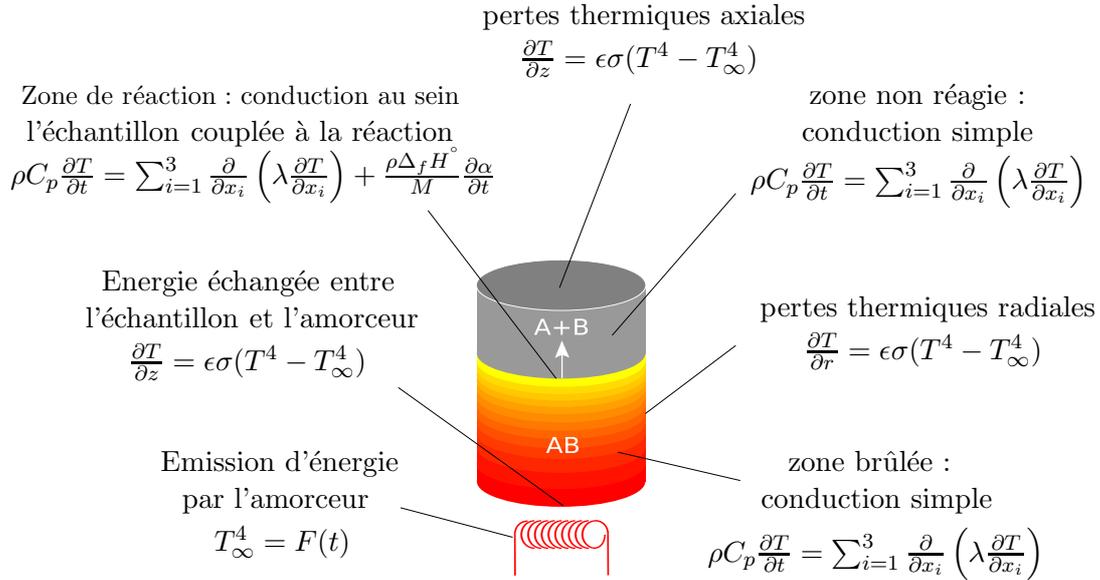


FIG. 2.1 – système d'équations décrivant le procédé SHS selon les simplifications adoptées. Les équations sont ici données dans les coordonnées cylindriques, avec $x_1 = r$, $x_2 = \theta$, $x_3 = z$. Ces trois coordonnées seront réduites à une dans ce chapitre (z , l'axe vertical), à deux dans le chapitre suivant (z et r , le rayon)

Le deuxième phénomène, le transport de chaleur au sein de l'échantillon, est décrit par l'équation de la chaleur, dont les paramètres thermophysiques sont la capacité thermique à pression ambiante C_p , pour les réactifs et les produits, la densité de l'échantillon ρ , et sa conductivité thermique λ . Cette équation comporte un terme source, correspondant à l'exothermicité de la réaction, et dont les paramètres essentiels sont l'enthalpie de formation du produit, $\Delta_f H^\circ$, et bien sûr la cinétique chimique $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ est en elle-même notre troisième phénomène. Peuvent s'y ajouter également d'autres termes, telles que les chaleurs latentes de transition de phase ou de fusion des réactants et/ou des produits.

Enfin, notre troisième phénomène est certainement le plus difficile à appréhender, car il n'existe pas d'équation décrivant correctement dans le cas général la cinétique chimique d'une réaction se déroulant en phase hétérogène, tout simplement parce que la réaction même n'est pas, dans le cas général, limitée par la cinétique chimique, mais par d'autres phénomènes de transport, diffusion en phase liquide, convection en phase liquide, évaporation-condensation, capillarité d'un réactif liquide au sein d'un autre solide (« mouillage réactif »), etc. Tous ces phénomènes peuvent avoir lieu simultanément, et il s'y ajoute même des phénomènes, souvent liés à des impuretés, qui peuvent jouer

temporairement le rôle de barrières de potentiel (cas de l'oxygène à la surface des métaux avant transition de phase solide-solide ou fusion). Dans de telles conditions, et avant d'avoir accès à des méthodes d'investigation *in situ* suffisamment rapides pour suivre l'évolution de la réaction (chapitre 5), il nous a fallu adopter une approximation, et nous supposons que la cinétique chimique obéit à loi dite d'Arrhenius, comportant trois paramètres, un facteur pré-exponentiel, un ordre de réaction, et une énergie d'activation.

2.3 Mesure des paramètres

La littérature comporte heureusement un certain nombre de mesures qui nous permettent de gagner un temps précieux ; les masses molaires et les densités des réactifs ou des produits (massifs) sont donc supposées connues, et nous nous sommes contentés de la mesure de la porosité apparente.

En ce qui concerne les *capacités thermiques*, un problème se posait notamment pour le titane, car celui-ci présente, dans le domaine de température parcouru par le procédé, une transition de phase à 1166K et son point de fusion aux alentours de 1950K. Les capacités thermiques étant la dérivée de l'enthalpie, qui elle-même n'est donc pas une fonction continue en ces points, les mesures expérimentales divergent fortement autour de ces points. Nous pouvons cependant contourner la difficulté en ces points car la somme des capacités thermiques des réactifs (ici Ti et C) est peu différente de la somme de celles des produits (TiC). Même si le carbure de titane est globalement moins étudié que le titane du point de vue thermodynamique, il existe des mesures fiables qui nous permettent ainsi d'avoir un jeu de données complet jusqu'à une température voisine de 1600K [1], au delà de laquelle les valeurs sont extrapolées.

Il existait également dans la littérature des données sur l'*enthalpie de formation* du carbure de titane, mais cependant avec une incertitude qui, sans être scandaleuse, méritait que l'on s'y attarde [2]. En effet, selon les valeurs considérées, la température atteinte par la réaction en conditions adiabatiques pouvait sinon dépasser, du moins atteindre le point de fusion du carbure de titane. Ceci n'était certes pas anodin, puisque le comportement global de la réaction pouvait alors changer, du fait de la densification associée à la fusion. Dans le cas de réactifs de faible pureté, des gaz pouvaient même être piégés, et sous pression du fait même de la température.

Les mesures d'enthalpie de formation peuvent être faites par diverses techniques dont aucune ne peut prétendre à une précision nettement meilleure que le pour cent lorsqu'elles s'appliquent à des produits réfractaires comme le TiC. Les causes d'erreurs

sont multiples, difficiles à maîtriser et expliquent la dispersion des résultats publiés. C'est pourquoi nous avons construit un système utilisant le principe même de la réaction SHS pour mesurer l'enthalpie de la réaction [2]. L'échantillon est placé au sein d'un calorimètre à bloc de cuivre, isolé de l'extérieur, dont l'élévation de température est suivie par deux thermocouples placés symétriquement par rapport à l'échantillon. Cette élévation de température étant due à la réaction mais aussi au système d'amorçage, des mesures à vide ont été faites alternativement aux mesures réelles afin de déduire l'énergie d'amorçage et d'obtenir l'enthalpie de formation seule. Enfin, comme la masse de cuivre est grande devant la masse de l'échantillon, l'élévation globale de température est limitée (inférieure à 30K) ce qui rend les mesures particulièrement aisées. Les mesures donnent une valeur de $129 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ lorsque la réaction se déroule sous argon, $139 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ lorsqu'elle se déroule sous air. En conséquence, la température de combustion doit rester en deçà du point de fusion du carbure de titane, puisqu'elle n'atteindrait que 2900K si la réaction devait se passer en conditions adiabatiques. Cependant, les mesures effectuées sous air montrent bien qu'une réaction annexe, même en apparence négligeable (car on ne détectait pas d'oxyde ni de nitrure sur ces échantillons) peut influencer significativement sur l'exothermicité globale de la synthèse, et il convient donc de rester prudent.

L'énergie d'activation des réactions SHS est généralement déterminée en utilisant une théorie développée dans les années 1970 en URSS et qui consiste à faire varier la température de combustion (T_c) des échantillons en ajoutant des quantités variables de produits inertes (« diluants ») qui vont absorber une partie de la chaleur générée par la réaction et diminuer la vitesse (u) de propagation de la réaction. Cette théorie prévoit que l'énergie d'activation serait proportionnelle à la pente de la droite obtenue quand on représente le logarithme de u/T_c en fonction de $1/T_c$ [3]. Nous avons choisi de ne pas adopter cette théorie, pour plusieurs raisons. (i) Cette théorie utilise comme simplification une conductivité thermique constante, indépendante de la composition et de la température; or il nous semblait certain qu'avec de tels gradients de température cette hypothèse devrait probablement être abandonnée. (ii) D'autre part, il était supposé que les diluants avaient un rôle purement thermique et ne devaient pas influencer sur la cinétique même de la réaction. Or, en 1992, Ohyanagi a démontré que suivant la granulométrie du diluant, en conservant sa pureté et sa nature, on pouvait obtenir des résultats variant du simple au double [4]. (iii) Enfin, sur un même système, étudié par différents auteurs, les vitesses de propagation pouvaient varier d'un facteur 20. Il s'ensuit donc que certaines étapes de la préparation des échantillons ont un rôle prédominant sur la mesure finale de u , donc de u/T_c , donc de l'énergie d'activation, et des variations involontaires dans une série d'échantillon peuvent donc avoir des conséquences importantes. Or parmi ces

variations « involontaires » figure la quantité de diluant. En effet, l'ajout de celui-ci va changer le comportement du mélange lors de la compaction des échantillons, et, soit la porosité sera différente, soit la pression exercée devra être plus importante, changeant ainsi la nature des contacts entre les grains de réactifs. Pour toutes ces raisons, nous avons choisi d'adopter une méthode utilisée pour les systèmes énergétiques (propergols, explosifs, ...) et initialement décrite par Ubbelohde, et qui consiste à laisser tomber un échantillon dans un four préchauffé. L'énergie d'activation est proportionnelle à la pente de la droite représentant le logarithme du temps nécessaire à l'explosion (thermique dans notre cas) en fonction de l'inverse de la température. Cette méthode, qui possède donc en outre l'avantage de la rapidité, nous a donné une valeur pour l'énergie d'activation de $E^*=31,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Une méthode basée sur un principe similaire a depuis été proposée par une équipe israélienne, utilisant une presse dont les mors sont portés à haute température (600-1200 °C).

La *conductivité thermique* est la dernière fonction thermophysique que nous avons mesurée, et son importance fait que la recherche de moyens pour mieux l'appréhender reste toujours d'actualité (chapitre 4). Nous avons tout d'abord entrepris des mesures à basse température, en imposant, de part et d'autre d'un échantillon, un gradient de température fixe. La température la plus élevée était imposée par une tige de cuivre trempant dans de l'eau bouillante, la plus basse par une autre tige de cuivre, creusée afin de contenir de l'acétone, lui aussi en ébullition. L'ensemble étant isolé thermiquement, exception faite de la réserve d'eau chauffée en permanence, la chaleur est donc transmise à la première tige de cuivre (dont la conductivité thermique est très grande devant celle de l'échantillon), traverse l'échantillon, puis est fournie à l'acétone au travers de la seconde tige de cuivre. Si l'on connaît alors à la fois la chaleur latente d'évaporation de l'acétone et le volume introduit, on peut en déduire l'énergie ayant traversé l'échantillon, et, mesurant le temps nécessaire à compléter cette évaporation, la puissance transmise à l'acétone. Si enfin l'épaisseur et le diamètre de l'échantillon sont connus, nous pouvons enfin en déduire quelle est la valeur de la conductivité thermique apparente de l'échantillon. Afin que le résultat obtenu soit rigoureux, il reste à s'assurer de l'influence potentielle de résistances de contact, notamment entre les tiges de cuivre et l'échantillon. Afin de limiter ces résistances, l'échantillon était maintenu entre les deux tiges de cuivre en force, et quatre ressorts dont la compression était contrôlée, assuraient une bonne homogénéité et une bonne reproductibilité de cette force. D'autre part, afin de se soustraire à des résistances de contacts résiduelles, plusieurs mesures successives étaient opérées avec des épaisseurs variables d'échantillon. Dans ces conditions, la conductivité thermique peut être directement déduite de la pente de la droite représentant le temps nécessaire à

l'évaporation en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. L'ordonnée à l'origine de cette droite étant nulle à la fois pour les mesures effectuées sur les réactifs et sur les produits, ces résistances de contact étaient bel et bien négligeables. Les résultats obtenus donnent une valeur de $0,4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour les réactifs, et de $1,07 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour les produits.

Connaître la conductivité thermique à basse température n'est malheureusement pas suffisant. En effet à haute température, la conductivité thermique intrinsèque des réactifs et du produit peut varier, et la porosité des échantillons permet le transfert de chaleur en dehors de la phase dense (négligeable à basse température). Enfin, la structure même des échantillons à l'échelle des grains varie fortement au cours de la réaction, car on passe d'une poudre compactée à une structure en forme d'éponge. Nous avons donc eu recours à des hypothèses provenant d'auteurs travaillant sur les matériaux fortement poreux [5]. Ces travaux nous ont conduits à considérer deux lois différentes, l'une pour les réactifs, l'autre pour les produits, avec un passage progressif de l'une à l'autre. Ces lois tenaient compte notamment des mesures effectuées à basse température, auxquelles s'ajoutaient les variations dues à l'évolution des conductivités thermiques intrinsèques des réactifs et du produit, la variation due à l'influence de la conduction thermique du gaz et au rayonnement au travers des pores, et, enfin, au changement brutal de structure qui accompagne la fusion de l'un des réactifs.

Enfin, l'étude du procédé ne peut pas être complète sans l'*étude de la propagation* proprement dite. L'utilisation de thermocouples $\text{W}_{95}\text{Re}_5/\text{W}_{74}\text{Re}_{26}$ nous a permis d'obtenir l'évolution temporelle de la température en certains points de l'échantillon. Ces thermocouples nous ont également permis une certaine calibration de notre caméra infrarouge qui, par la suite, nous a servi à déterminer à la fois la température de surface de l'ensemble de l'échantillon, mais également la température à cœur par visée au fond de trous pratiqués sur l'échantillon. Nous avons ainsi accès à un certain nombre de caractéristiques du front réactionnel, vitesse de propagation, stabilité, raideur du front (vitesse de chauffe), température de combustion, gradients thermiques longitudinaux et radiaux. Enfin, en dehors de la zone de propagation stable, nous avons accès à une bonne description de l'ignition et de la terminaison de la réaction. En conclusion, en dehors de la vitesse de propagation de la réaction qui sert à la détermination du facteur pré-exponentiel k_0 (cf ci-dessous), nous avons accès à de nombreuses caractéristiques expérimentales de la réaction qui peuvent nous permettre de valider le modèle, et notamment de tester la sensibilité de notre modèle aux différents paramètres qu'il contient.

2.4 Etude de sensibilité

Nous disposons alors de suffisamment d'éléments pour commencer une modélisation. L'ensemble des paramètres nous est désormais connu, hormis l'ordre de la réaction, que nous supposons être égal à 1 dans un premier temps, et le *facteur pré-exponentiel*, k_0 . Nous nous sommes servis, pour déterminer ce dernier, de la vitesse de propagation de la réaction. Obtenue par dichotomie, la valeur de $k_0=30\text{s}^{-1}$ permet en effet de retrouver la vitesse de propagation expérimentale de $4\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, et le modèle donne alors les résultats présentés sur la figure 2.2. Mais comme ce résultat est conditionné par les résultats précédemment obtenus, lorsque nous effectuerons l'étude de sensibilité de ces autres paramètres (conductivité thermique, énergie d'activation, ordre de la réaction), nous commencerons toujours par re-déterminer k_0 , afin que les résultats de cette étude compare des éléments comparables.

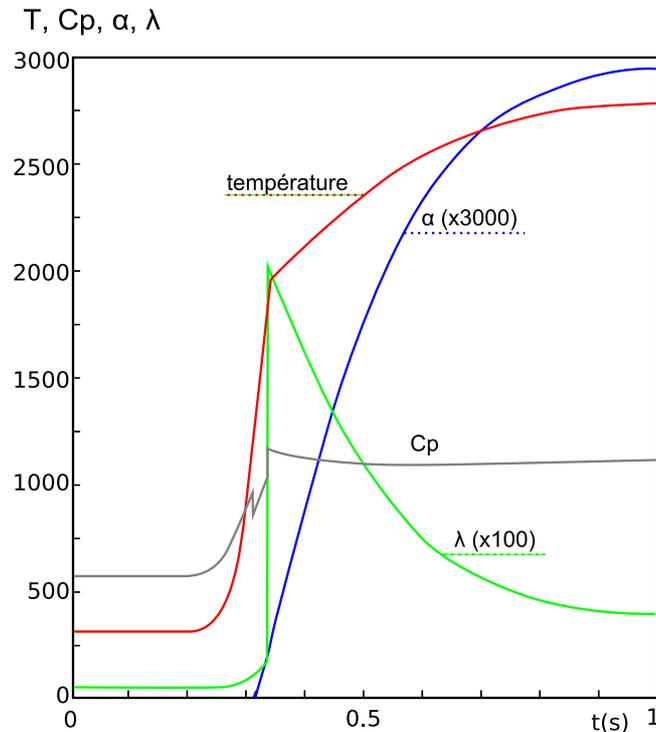


FIG. 2.2 – résultats du modèle 1D — Les températures sont en K, α est sans dimension, les C_p sont en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, et les conductivités thermiques en $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Cette figure représente correctement l'aspect général des courbes de température mesurées tant par thermocouple que par thermographie infrarouge. On observe ainsi une

montée très brutale de la température jusqu'aux alentours de 2000K, soit à peu de chose près la température de fusion du titane (1950K). L'allure de cette courbe a souvent été attribué à une zone de réaction suivie d'une zone de post-combustion, mais nous n'avons jamais pu trouver d'explication à ce soudain ralentissement de la réaction, alors même que la température est à son plus haut. L'explication que le modèle nous apporte ici est que cette rupture de pente est directement liée à la brusque variation de la conductivité thermique lors de la fusion du titane, car le matériau perd alors son caractère pulvérulent pour adopter un caractère plus ou moins continu. De fait, la réaction se produirait, selon notre modèle presque exclusivement dans la deuxième partie, et nous montrons donc ici les limites de modèles de type Boddington, qui associent directement la montée en température avec la réaction : les deux courbes sont ici clairement décalées l'une par rapport à l'autre.

Le premier paramètre dont nous avons testé l'influence fut la *température seuil* de la réaction, c'est-à-dire la température en dessous de laquelle la réaction ne peut se réaliser. Des constatations expérimentales nous avaient conduit à poser cette température comme étant égale à la transition de phase $Ti_\alpha \rightarrow Ti_\beta$, soit 1166K. En supprimant cette contrainte, c'est à dire en appliquant la loi d'Arrhenius quelle que soit la température, nous n'obtenons aucune différence sur les profils obtenus par la modélisation au cours de la phase stationnaire de la réaction. En effet, la raideur du front est telle que l'échantillon passe trop peu de temps en dessous de cette température ; de plus, du fait de la forte non-linéarité de la loi d'Arrhenius, la contribution du temps passé à basse température est toujours négligeable. Ce résultat doit cependant être tempéré lorsque l'on envisage l'étude de l'amorce de la réaction, car alors l'élévation de la température est moins brutale et on peut alors observer des différences mesurables.

Nous avons ensuite entrepris une étude sur l'influence des différentes hypothèses concernant la *conductivité thermique*, en portant notre attention plus particulièrement sur l'influence de la fusion du titane, dont nous avons supposé qu'elle provoque une augmentation brutale de la conductivité thermique. La suppression de cette hypothèse provoque une réduction drastique de l'épaisseur de la zone réactionnelle, qui va à l'encontre des observations expérimentales. En effet, afin de préserver la vitesse de propagation à 4 mm.s^{-1} , le modèle fait croître la valeur de k_0 à 95 s^{-1} ; d'autre part, certaines observations, et notamment une rupture de pente expérimentale et qui s'expliquait naturellement par cette discontinuité de la conductivité thermique, ne trouvent plus son équivalent dans le modèle. Il faudrait alors artificiellement re-crée cette discontinuité dans un autre terme des équations décrivant notre système. Le plus simple serait de l'introduire dans la cinétique de la réaction, mais il semble extrêmement improbable que

l'on observe un soudain ralentissement de la réaction dès lors que l'on franchit le point de fusion du titane. D'autre part, afin de placer nos travaux dans une perspective plus large et de pouvoir les comparer à ceux d'autres auteurs, nous avons testé notre modèle en supposant que la conductivité thermique obéissait à la « loi des mélanges ». Rappelons que cette loi ne peut jamais être appliquée *stricto sensu* aux propriétés de transport, mais qu'elle a souvent été adoptée pour des raisons de commodité, notamment pour des échantillons de faible porosité. Notre expérience montre qu'en aucun cas cette hypothèse ne peut être considérée comme valide pour des échantillons à forte porosité (40% dans notre cas), car le modèle génère alors systématiquement des profils de front très étendus (plus de 12 mm), accompagné de plus par un fort préchauffage en amont du front (sur environ 10 mm). De tous les paramètres, la conductivité thermique nous est apparue comme étant celui influant le plus sur le comportement global de l'échantillon. Ce sera donc sur ce paramètre que devra systématiquement se porter notre attention lorsque le comportement global, macroscopique, de la réaction sera envisagé.

L'*ordre de la réaction* a été modifié pour être porté aux valeurs de 1,5, 2, 2,5, 5 et 10. On constate immédiatement un élargissement considérable de la zone réactionnelle avec une montée beaucoup plus progressive de la température, et une importance accrue de la quantité de produit synthétisée en deçà de la température de fusion. De plus, contrairement à ce qui est observé expérimentalement, la réaction n'est pas complète après les 2-3 mm de la zone réactionnelle, et il reste donc une quantité non négligeable d'imbrûlé. Toutes ces observations nous conduisent donc à conclure que l'ordre de réaction doit nécessairement être faible et l'hypothèse de départ, supposant qu'il soit égal à 1, est donc une bonne approximation.

Enfin, l'*énergie d'activation* a également un rôle immédiat sur la raideur du front. Comme nous observons, à la fois par thermographie infrarouge, par thermocouples et par diffraction des rayons X résolue en temps que, dans le cas des poudres utilisées pour cette étude, la réaction n'est complète qu'en plus d'une seconde, il faut impérativement que l'énergie d'activation de la réaction soit faible, et, contrairement à ce que donnerait un modèle classique (type Boddington), la raideur du front de réaction ne provient donc pas d'une forte énergie d'activation, mais d'une conductivité thermique significativement plus faible en amont du front qu'au sein de la zone réactionnelle.

2.5 Conclusion

D'un point de vue macroscopique, la conductivité thermique, l'ordre de la réaction et l'énergie d'activation sont les paramètres prépondérants de la réaction. A première vue, l'ensemble de cette étude semble indiquer que ces trois paramètres font tous croître l'épaisseur de la zone réactionnelle et qu'il est donc possible de compenser une erreur dans un sens sur l'un par une erreur dans l'autre sens sur l'un des deux autres. En réalité, ceci n'est qu'apparent, car la façon dont ces paramètres influent sur la forme du front de combustion est très différente : la conductivité thermique l'élargit presque uniformément, y compris dans la zone amont du front, zone dite « de préchauffage », contrairement aux deux autres paramètres, qui ne peuvent naturellement exercer leur influence que dans la zone de réaction : une augmentation de l'énergie d'activation raidira la courbe en S — décrivant la température en fonction du temps — mais celle-ci restera régulièrement répartie dans tout le domaine de température, alors que l'ordre de la réaction, lui, tendra à transformer cette courbe asymétriquement, en raidissant la branche basse température et ramollissant la branche haute température.

Nous disposons donc d'un jeu de mesures simples et relativement rapide à mettre en œuvre, permettant de déterminer les paramètres critiques d'une réaction SHS de type solide-solide. Basé sur un lot de poudre particulier de carbone et de titane, le modèle obtenu devrait décrire correctement tout échantillon ne s'éloignant pas trop des conditions générales du modèle : différence de granulométries, présence d'impuretés, faibles variations de densité relative, . . . D'un point de vue microscopique, les choses sont malheureusement beaucoup plus complexes, et feront l'objet d'autres études, notamment sur la cinétique chimique. Cependant, nous pouvons d'ores et déjà poser des limites à la validité de notre modèle : si l'un des paramètres se comporte de manière radicalement différente de celle décrite ici, le modèle devra naturellement être repris moins superficiellement, qu'il s'agisse par exemple de réactions dont le mécanisme réactionnel est incompatible avec les hypothèses formulées ici (nous pensons notamment aux intermétalliques, dont les réactions sont généralement moins exothermiques, et dont la conductivité thermique intrinsèque est beaucoup plus forte), ou même des systèmes similaires, mais dont le comportement à l'échelle micrométrique est très différent pour des raisons diverses, et notamment de granulométrie et d'intimité du mélange des réactifs (nous pensons notamment au co-broyage des réactifs, qui induisent de fortes différences, même en restant dans le système Ti-C).

Chapitre 3

Modélisation 2D du procédé

3.1 Introduction

Ce travail s'est déroulé au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions, à la suite du précédent, en étroite collaboration avec Asdine Aoufi (IR2).

Il s'agissait d'étendre le domaine d'application du modèle établi, c'est à dire de pouvoir utiliser le modèle afin de pouvoir prédire des aspects supplémentaires du front de réaction. Simultanément, puisqu'un certain nombre de caractéristiques expérimentales a été obtenu mais n'a pas servi à l'établissement du modèle (températures en zone d'amorçage et de terminaison, puisque la réaction n'était étudiée qu'en mode stationnaire, gradients thermiques radiaux, rayon de courbure du front réactionnel, . . .), nous avons de nouveaux moyens de vérifier la validité du modèle. Nous n'insisterons pas ici sur les différents aspects de cette validation, qui comporte par ailleurs d'autres éléments non encore présentés, et particulièrement la diffraction X résolue en temps, qui sera décrite ultérieurement.

Nous nous attacherons ici plus particulièrement à décrire quelles sont les différences les plus significatives entre les modèles 1D et 2D, d'une part, mais également à montrer ce que le modèle 2D peut apporter à la compréhension des réactions et à leur utilisation pratique.

3.2 Initiation de la réaction

Si l'on peut négliger les échanges par conduction, les échanges de chaleur entre un échantillon et son environnement peuvent être décrit par deux termes, l'un représentant

la convection, l'autre le rayonnement, suivant l'équation :

$$-\lambda(T, \alpha) \overrightarrow{\text{grad}T} \cdot \vec{n} = h(T - T_{ext}) + \epsilon\sigma (T^4 - T_{ext}^4)$$

le membre de gauche étant le produit de la conductivité thermique de l'échantillon au voisinage de la surface et du produit scalaire du gradient de température ($\overrightarrow{\text{grad}T}$) avec la normale (\vec{n}) à la surface. Cette équation peut être utilisée indifféremment pour l'échauffement de l'échantillon lorsqu'il est placé en face de l'igniteur (i.e. une plaque de graphite), ou pour son refroidissement, sur les autres surfaces. T_{ext} , la température du milieu extérieur, représentera donc la température de ce qu'il y a en vis-à-vis de la surface, c'est à dire soit 298 K, soit la température de la plaque de graphite, selon la surface considérée. Afin que le modèle représente au mieux les conditions expérimentales, nous avons mesuré la température de cette plaque dans les conditions réelles de l'expérience, et nous avons obtenu une montée linéaire en 3 secondes jusqu'à 1800K. La température est alors maintenue constante pendant environ 10 secondes, puis redescend à la température ambiante en 3 secondes également.

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, il est admis que les échanges thermiques se font de manière prépondérante par rayonnement dès lors que la température de la surface excède les 400°C (sous air et à pression atmosphérique). La température de notre système excédant largement cette température, nous ne considérerons que le rayonnement.

3.3 Schéma numérique

Le système présentant des équations fortement non linéaires couplées (équation de la chaleur et cinétique chimique) et dont les paramètres sont variables, il n'existe pas de solution analytique au problème, et, de même que précédemment, nous sommes obligés de passer par une analyse numérique. Le système possède en fait une double raideur, à la fois temporelle, car l'évolution de la température et de la composition chimique au voisinage de la zone réactionnelle est extrêmement rapide, et spatiale, car, toujours au voisinage de la réaction, les gradients de température peuvent atteindre le million de degré par mètre. Si l'on veut éviter des temps de calculs prohibitifs, il n'était pas possible d'adopter un maillage dense et uniforme. Nous avons donc choisi un maillage auto-adaptatif qui se raffinaient au sein de la zone réactionnelle et, schématiquement, nous avons une taille de maille inversement proportionnelle au gradient thermique le long de l'axe vertical, où les gradients sont les plus importants.

La discrétisation spatiale en coordonnées cylindriques a été adaptée d'un modèle de la littérature. Le domaine de calcul est alors un ensemble de cellules quadrangulaires non uniformes, sur lesquelles la divergence des flux de chaleur est intégrée en utilisant le théorème de Green aux surfaces des mailles. Nous aboutissons alors à une matrice penta-diagonale, que nous inversons itérativement par un algorithme classique.

D'un point de vue temporel, afin de suivre de manière fine les évolutions de température, nous utilisons une formule connue par ailleurs pour être bien adaptée aux problèmes raides. Il s'agit d'un schéma implicite du second ordre et à trois niveaux et dont le pas de temps est variable. Un algorithme particulier nous permet de plus de faire varier le pas de temps ; ainsi, lorsque l'on étudie l'amorçage de la réaction, ou le refroidissement de l'échantillon lorsque la réaction est complète, le pas de temps peut atteindre 10^{-1} s, alors qu'il est 100 fois plus faible dès lors que la réaction a lieu.

3.4 Résultats

Le premier résultat du modèle 2D directement observable est l'incurvation du front au cours de la réaction, prévisible du simple fait que les pertes thermiques n'ont lieu qu'en surface, et correspondant bien aux mesures effectuées par thermographie, simultanément en surface et à cœur par l'intermédiaire d'un trou dont la profondeur faisait la moitié du diamètre de l'échantillon. Ce rayon de courbure est cependant nettement moins marqué que celui que nous avons observé lors d'un essai de trempe d'échantillons dans l'eau, probablement parce que la trempe ne se passe pas instantanément : l'eau a besoin d'un certain temps pour pénétrer dans l'échantillon, et la réaction est donc arrêtée en surface bien avant de l'être au cœur de l'échantillon, accentuant de fait le rayon de courbure « naturel » du front de réaction. Il faut en effet plusieurs secondes avant de voir un arrêt complet de la réaction, ce qui est particulièrement long à l'échelle du procédé. Il semble donc naturel de penser que la trempe a lieu plus rapidement en surface qu'à cœur. Nous avons d'ailleurs utilisé ce modèle pour vérifier les effets de la trempe sur le comportement du front. Du fait d'une forte caléfaction aux températures considérées, l'effet de la trempe est assez faible dans la partie chaude de l'échantillon, et s'y fait donc assez progressivement. Avec les dimensions d'échantillon considérées, l'effet de surface de la trempe n'est du reste pas suffisant pour stopper la réaction, et celle-ci n'est efficace que si l'eau peut pénétrer au sein de l'échantillon par capillarité dans la partie froide.

Mais l'intérêt essentiel du modèle est de nous présenter un bilan de la synthèse. La figure 3.1 présente les courbes isochrones de maintien de l'échantillon à haute température

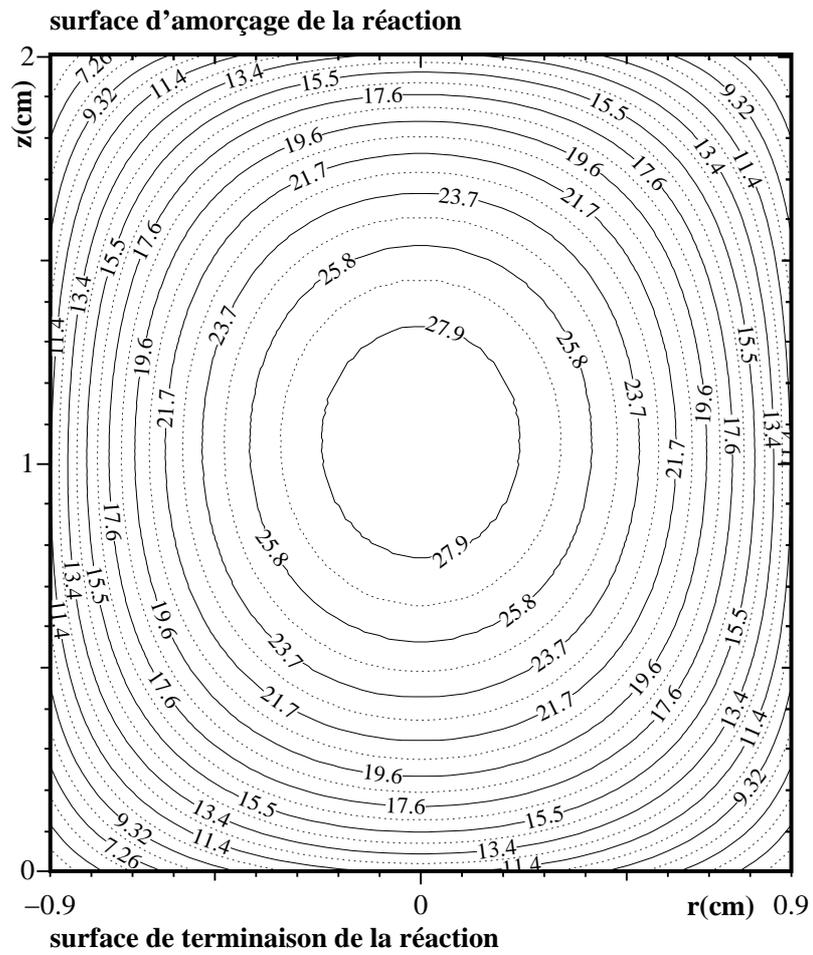


FIG. 3.1 – temps (s) passé au dessus de 1800K en fonction de la position

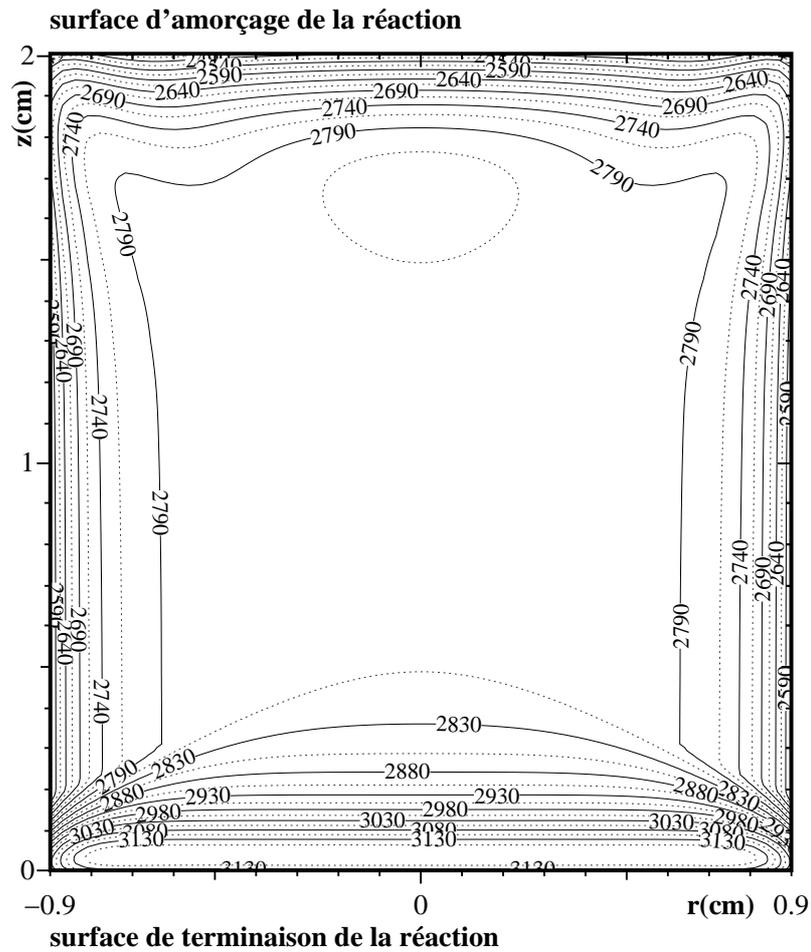


FIG. 3.2 – température (K) maximale atteinte au cours de la réaction, en fonction de la position

(au dessus de 1800K), c'est-à-dire les courbes sur lesquelles le temps de maintien est constant. Nous constatons que la forme décrite par ces courbes sont des ellipses et qu'elles ne semblent pas du tout influencées par l'anisotropie du procédé et donc que seule la distance à la surface la plus proche semble nécessaire pour déterminer ce temps. La figure 3.2 représente la température maximale atteinte, lors de la synthèse. Ainsi que nous l'avions constaté dans le modèle 1D, il existe un léger phénomène de surchauffe au voisinage de la zone d'amorce de la réaction, du fait de l'énergie apportée par le système d'amorçage. La puissance délivrée par celui-ci étant moins importante que celle que peut délivrer la réaction, le temps nécessaire à l'ignition est donc relativement important, et une partie de la chaleur fournie a donc le temps de diffuser au sein de l'échantillon, chaleur qui va s'ajouter à celle induite par la forte exothermicité de la réaction, et provoquer ce phénomène de surchauffe. Ce que n'avait pas prévu le modèle 1D, de par le fait qu'il considérait des échantillons semi-infinis, c'est qu'un phénomène de surchauffe nettement plus marqué se produit également lors de la terminaison de la réaction. Ce phénomène s'explique également par une différence de mode de transmission de la chaleur : au sein de l'échantillon, celle-ci se transmet par conduction, et même si la conductivité thermique est faible, elle permet d'évacuer une grande quantité de chaleur en amont du front. Lorsque l'on approche du bord de l'échantillon, cette chaleur va devoir être évacuée par rayonnement, et même si celui-ci est très efficace aux températures considérées, il reste d'une efficacité bien moindre à celle de la conduction, d'où l'observation de ce point chaud terminal.

La figure 3.3 présente le temps de préchauffage, arbitrairement fixé comme étant le temps passé entre 350 et 1166K. On peut clairement voir que l'épaisseur de la zone thermiquement affectée par les conditions initiales représentent presque le quart de la longueur de l'échantillon, soit 5 mm. Naturellement, cette longueur ne changerait pas si l'échantillon avait été plus long, et son importance relative serait donc moindre. Sur le reste de l'échantillon, où la réaction se produit de manière stable, le temps passé entre ces deux températures est inférieur à 0,1 s, ce qui montre bien la raideur du front (vitesse de chauffe supérieure à 8000 K s^{-1}). Ce résultat est par ailleurs strictement équivalent à celui obtenu par le modèle 1D en conditions stationnaires (figure 2.2).

Enfin, nous nous sommes intéressés à la Température Moyenne de Synthèse (TMS), c'est à dire à la température à laquelle la réaction s'est réellement déroulée. Tel que le modèle a été écrit, cette température peut avoir une valeur quelconque au dessus de la température de 1166K. Nous définissons donc l'intégrale :

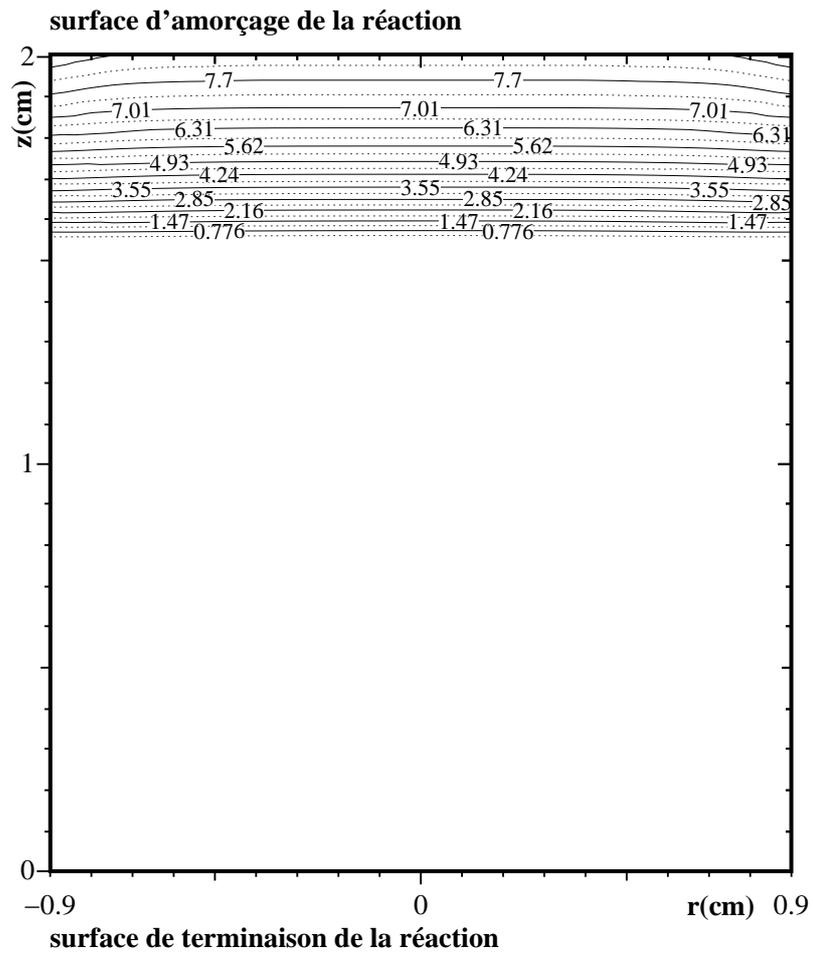


FIG. 3.3 – temps (s) de préchauffage (de 350 à 1166K) en fonction de la position

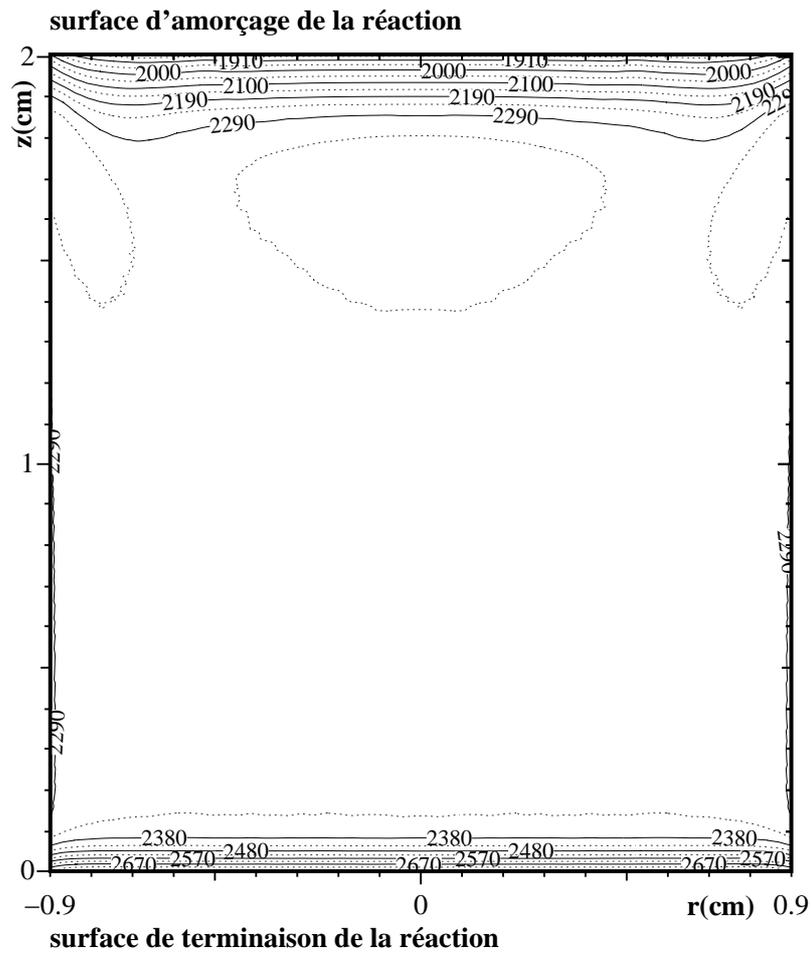


FIG. 3.4 – température (K) moyenne de synthèse en fonction de la position

$$TMS = \int_{t=0}^{\infty} T(t, r, z) \frac{\partial \alpha(t, r, z)}{\partial t} dt$$

dont la valeur est représentée sur la figure 3.4.

Nous observons, de même que précédemment, l'existence d'une zone d'amorçage, qui couvre alors un peu plus du quart de l'échantillon, mais qui peut être schématiquement découpée en deux, la partie la plus proche de la surface (environ un tiers) ayant une température de synthèse inférieure à celle obtenue en conditions stationnaires, le reste la dépassant de près de 50 K. Enfin, nous observons une zone de terminaison, où la température de synthèse est nettement plus élevée. Toutes ces considérations auraient une importance bien plus grande pour des systèmes complexes, notamment si plusieurs composés intermédiaires peuvent apparaître, mais même dans le cas du carbure de titane, dont le diagramme de phase est particulièrement simple, cette surchauffe en fin de réaction peut avoir des conséquences : plusieurs de nos échantillons, dont la synthèse avait été faite sous azote sont recouverts de nitrure de titane dans la zone de terminaison, alors même que ce composé n'est pas détectable sur le reste de la surface. La cinétique chimique a donc été nettement déplacée du fait de cette surchauffe.

3.5 Conclusions

Même si le carbure de titane est un système particulièrement simple et que certaines des considérations ici présentées ne lui sont pas forcément applicables, l'intérêt d'un tel modèle n'est donc plus à démontrer : les conséquences de l'évolution temporelle de la température peuvent avoir, selon les caractéristiques étudiées, des effets très différents. S'il s'agit de densification, le temps de maintien au-dessus d'une température critique va être le phénomène central, et nous avons montré que dans ce cas, s'il s'agit de densification par frittage, l'échantillon se comportera de manière quasi-isotrope, c'est à dire que les propriétés finales ne dépendront pas de la direction de propagation de la réaction. Simultanément, la température maximale atteinte présente une forte anisotropie, et il est donc possible que, notamment dans le cas où une phase fusible est introduite, et de ce simple fait, nous perdions l'isotropie de la densification, qui se fera alors mieux dans les zones d'amorce et de terminaison. D'un point de vue cinétique chimique, nous avons accès aux caractéristiques de zones de préchauffage et de terminaison. Dans certains systèmes, notamment intermétalliques, la réaction peut être amorcée à basse température, et ne s'emballe véritablement que dès lors que l'un des réactifs fond, bien que cela ne soit pas systématique. En ce cas, une bonne connaissance du préchauffage est indispensable,

les propriétés finales des matériaux variant naturellement selon le mode de réaction. L'application d'un tel modèle à ce type de systèmes apporterait donc davantage de renseignements que pour le carbure de titane. La température à laquelle la réaction a lieu peut influencer de même, et de plus avoir un rôle non négligeable sur la volatilisation de certaines impuretés, sur de possibles gradients internes de composition qui ne peuvent guère se relâcher en dehors de la zone de réaction (alors que les contraintes et micro-contraintes sont davantage liées aux phénomènes que nous avons ici associés à une problématique de densification).

A titre plus anecdotique, nous pouvons enfin signaler que ce modèle nous a permis de prévoir le comportement d'un échantillon lorsque deux fronts entrent en collision (cas où l'amorçage de la réaction s'effectue simultanément sur les deux faces opposées de l'échantillon). Une étude expérimentale est en cours sous notre direction en Algérie, à l'université Badji Mokhtar d'Annaba, et les résultats préliminaires semblent indiquer que le modèle prévoit correctement les températures observées, même très au-delà des conditions dans lesquelles ce modèle a été établi.

Cette étude nous amène donc à l'interface se trouvant entre la thématique « génie des procédés » et la thématique « science des matériaux », puisque le modèle peut nous permettre de déterminer quelle partie de l'histoire thermo-chimique va avoir la plus grande influence sur les caractéristiques finales du matériau. Dans les chapitres suivants, nous nous intéresserons plus directement aux propriétés du matériau, mais nous retrouverons à intervalles réguliers divers modèles qui compléteront l'approche expérimentale.

Chapitre 4

Mesure de la diffusivité thermique haute température des échantillons synthétisés

4.1 Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, la conductivité thermique a été identifiée comme étant l'un des paramètres les plus significatifs dans le contrôle de la propagation de la réaction. Pour des raisons pratiques, nous nous intéresserons ici directement à la diffusivité thermique, c'est à dire au rapport de la conductivité thermique et du produit de la densité et de la capacité calorifique :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p}$$

Lors du démarrage de la réaction, la diffusivité thermique a une influence immédiate sur l'amorçage et la propagation de l'onde de réaction : dans un échantillon de forte densité, il peut être très difficile d'amorcer la réaction, du fait d'une diffusion rapide de la chaleur au sein de l'échantillon. La température sera tôt ou tard suffisante, au voisinage de la plaque de graphite pour que la réaction démarre, mais celle-ci se propagera alors dans un échantillon dont la température ne sera plus égale à la température ambiante, et ne sera d'ailleurs plus uniforme. Ceci est souvent le cas des intermétalliques, car la diffusivité thermique intrinsèque des éléments est elle-même très élevée. Dans le cas de

la synthèse des aluminures notamment, ce phénomène est encore accru du fait de la ductilité de l'aluminium, qui permet une forte densité des échantillons avant réaction.

Nous avons vu précédemment qu'il était difficile d'*estimer* la conductivité thermique à haute température, et que cela impliquait l'utilisation d'hypothèses dont la portée exacte est difficile à quantifier. Mais d'un autre côté, la *mesure* des diffusivités thermiques à haute température n'est guère plus aisée. La méthode la plus courante consiste à placer un échantillon dans un four à haute température, sous hélium. Un apport brutal d'une faible quantité de chaleur est alors effectué sur une extrémité de l'échantillon (par un laser généralement) et la diffusion de cette quantité de chaleur est étudiée par pyrométrie sur la face opposée [6]. C'est une méthode longue, nécessitant une atmosphère particulière dont l'influence sur la mesure peut ne pas être négligeable pour les échantillons poreux. Mais surtout, les matériaux produits par SHS sont toujours légèrement hors équilibre thermodynamique, du fait même de la rapidité des réactions. La mesure de la diffusivité ainsi décrite peut donc induire une recristallisation, un frittage, un grossissement de grains, une relaxation de contraintes, de micro-contraintes et de gradients de compositions, et la possible destruction de phases intermédiaires. La valeur mesurée peut donc ne pas être représentative de l'échantillon en conditions de réaction et l'essai que nous avons conduit sur un appareillage du commerce présentait un fort hystérésis, prouvant ainsi la modification de la microstructure. Nous avons donc mis au point une méthode permettant de faire les mesures immédiatement après ou juste avant la réaction, méthode qui a été rendue possible grâce à des instabilités lors de certaines propagations.

4.2 Méthode expérimentale

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons préparés de manière habituelle, qui possédaient une porosité voisine de 40%. Les réactions ont été conduites sous une atmosphère d'azote, et observées par caméra infrarouge couplée à un système de diffraction X résolue dans le temps qui sera décrit dans le chapitre suivant. Les échantillons présentés ici ont tous généré, à des degrés moindres, des points chauds à la fin de la propagation de la réaction, et la diffusion de ce point chaud au sein de l'échantillon, donc en l'absence de réaction, nous a permis de déterminer la diffusivité thermique. Pour ce faire, les profils de température le long de l'échantillon sont déduits de l'image thermographique. Nous en choisissons un arbitrairement, qui représentera les conditions initiales de notre modèle. Dans la succession des thermogrammes suivants, nous ne retiendrons que les températures des extrémités de l'échantillon, qui représenteront les

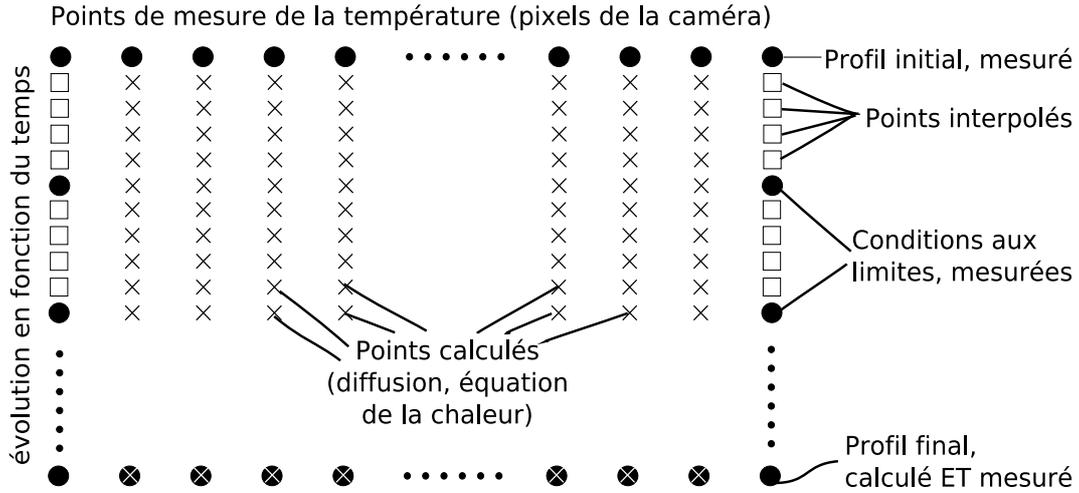


FIG. 4.1 – Principe de la méthode. L’axe horizontal représente l’espace, l’axe vertical le temps. Un premier profil est mesuré (en haut), ainsi que les températures aux bornes du domaine (●) ; entre les pas de temps où des mesures sont faites, les températures aux bornes du domaine sont interpolées (□) ; enfin, l’évolution de la température au coeur du matériau est calculée par l’équation de la chaleur (×). Au bout d’une seconde, le profil calculé est comparé à un deuxième profil mesuré, et la diffusivité thermique est ajustée par dichotomie jusqu’à minimiser la différence entre ces deux profils.

conditions aux limites. Pour l’ensemble des autres points, l’évolution de la température sera supposée pouvoir être décrite simplement par l’équation de la chaleur en une dimension, et dont deux paramètres sont inconnus, l’un étant la diffusivité thermique, α , l’autre représentant les pertes thermiques, ξ . Il s’agit d’un système dont la philosophie est similaire à celle du modèle de Boddington [7], à la différence que les pertes thermiques sont envisagées par rayonnement et non par convection. Le profil thermique calculé après une seconde de diffusion est alors comparé à un autre profil expérimental, obtenu une seconde après, et les deux paramètres, dont la diffusivité, sont alors obtenus par dichotomie, selon une méthode basée sur le nombre d’or, en utilisant la méthode des moindres carrés (voir figure 4.1).

L’équation de la chaleur en 1D s’écrit alors :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \xi \epsilon \sigma (T^4 - T_\infty^4)$$

et est alors discrétisée en utilisant un schéma numérique explicite sur un nombre de

point compris entre 77 et 104 points, selon l'échantillon, correspondant à la dimension de l'image de l'échantillon, en pixels, et un pas de temps de 10^{-4} s :

$$T_{n+1}^i = T_n^i + \alpha \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (T_n^{i+1} - 2T_n^i + T_n^{i-1}) - \frac{\xi \Delta t}{\rho C_p r} (T_n^{i4} - 298^4)$$

où les indices et les exposants représentent respectivement le pas de temps et d'espace.

4.3 Diffusivité thermique mesurée après une forte instabilité

L'échantillon à l'origine de la méthode était constitué de mélange graphite-titane mais avec une granulométrie de poudres et une densité défavorables à une propagation stationnaire. Le suivi de la température en fonction du temps, et particulièrement au voisinage de la fin de la réaction, présentait une double élévation de température, un peu comme si la réaction avait tout d'abord traversé l'échantillon, puis, arrivée à l'autre extrémité, était repartie dans l'autre sens (figure 4.2).

Naturellement, un tel comportement serait incompréhensible, à moins d'envisager une réaction de faible intensité (ce qui n'est pas le cas ici) qui, arrivée en bout d'échantillon soit suffisante pour amorcer une deuxième réaction. L'explication de ce qui se passe est en fait beaucoup plus simple, et peut être observée sur la figure 4.3-a : environ 5 secondes après l'allumage de la plaque de graphite, la réaction s'amorce, et, sur près des trois quarts de la longueur de l'échantillon, la propagation semble stable. Elle marque ensuite une pause, mais cependant, la chaleur diffuse au sein de la partie non réagie de l'échantillon si bien que, lorsque la température est finalement suffisante, la réaction se ré-amorce. Comme cette partie de l'échantillon est fortement préchauffée, la réaction s'y propage alors beaucoup plus vite, et atteint des températures beaucoup plus élevées.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.3-a, le point chaud de ce premier échantillon s'étend sur plusieurs secondes, et comme chaque seconde nous offre 25 images et autant d'estimations de la conductivité thermique, nous pouvons donc espérer obtenir une valeur relativement fiable de la diffusivité thermique. Du fait d'une forte hétérogénéité de la température dans l'épaisseur de l'échantillon, les 10 premiers points donnent une valeur significativement plus élevée ($\sim 50\%$), puis la valeur de la diffusivité thermique se stabilise autour de $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ sur une trentaine de points. La façon dont ces estimations sont déterminées, expliquée sur la figure 4.1, donne les résultats présentés sur la figure 4.4 : le profil initial (losanges) est soumis au modèle régissant la diffusion

température(unités arbitraires)

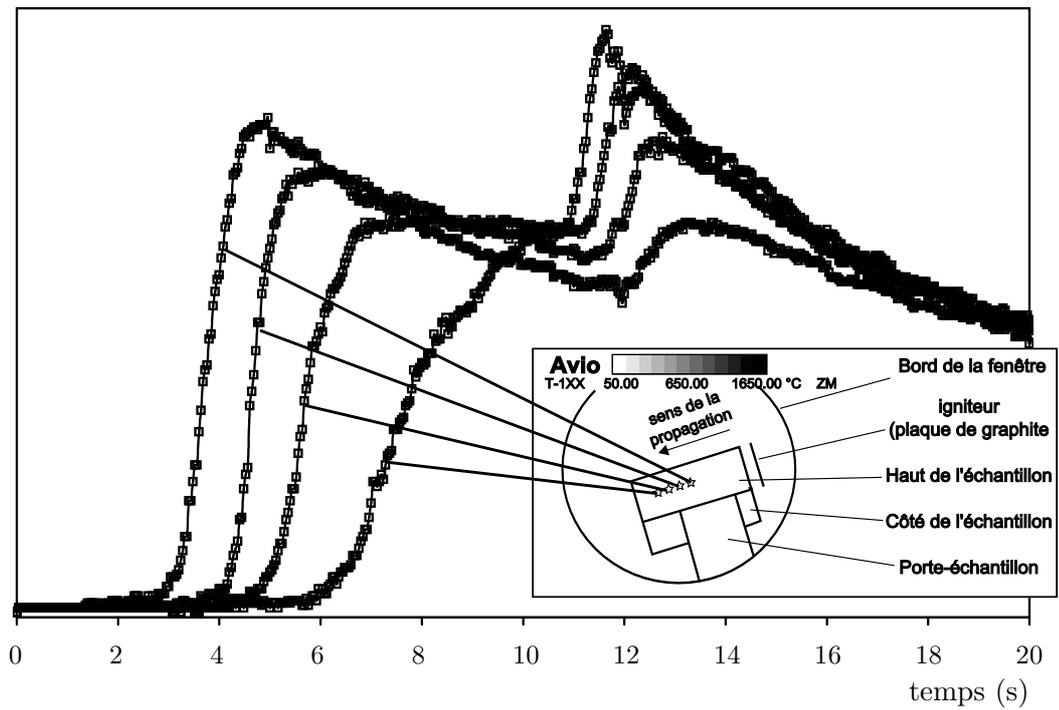


FIG. 4.2 – évolution de la température sur 4 points sur un échantillon ayant subi un point chaud ; le premier pic correspond au passage de la réaction, le second à la diffusion du point chaud

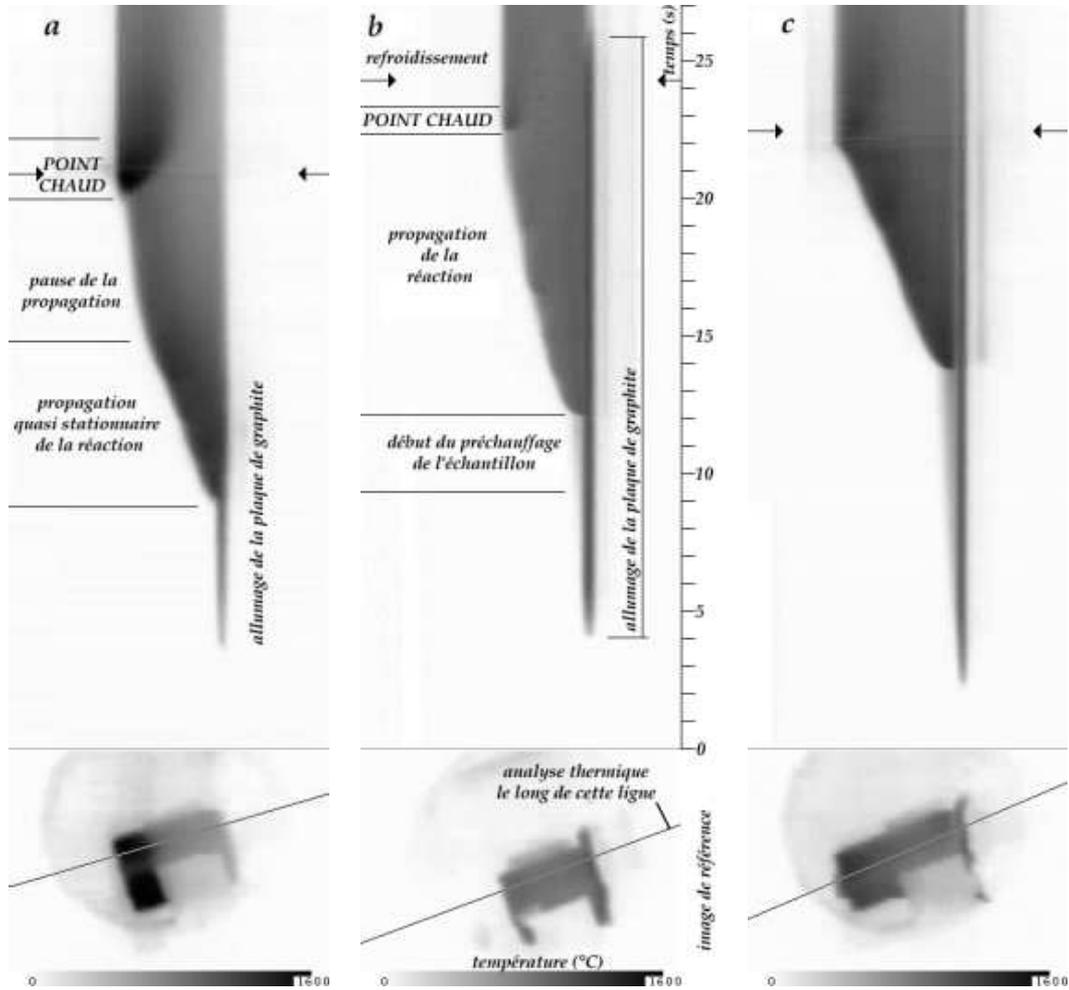


FIG. 4.3 – analyse thermique du front de propagation pour trois échantillons. (a) forte instabilité; (b) faible instabilité; (c) propagation stable. Le bas de chacune des trois figures représente une image de référence, sur laquelle une ligne a été tracée le long de l'échantillon; le haut représente l'évolution du profil de température suivant cette ligne en fonction du temps (pleine échelle, 27s). Les petites flèches dans la partie supérieure indiquent l'instant auquel l'image de référence a été prise.

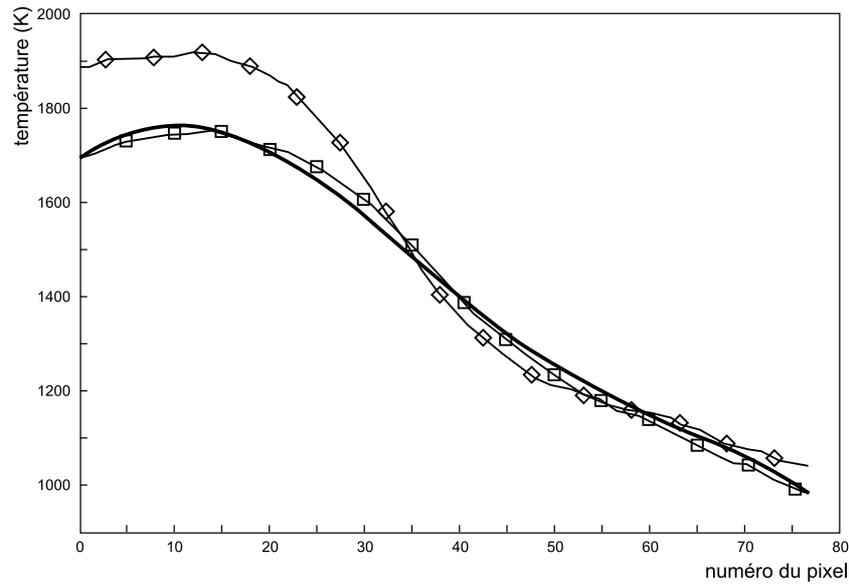


FIG. 4.4 – résultat du calcul, environ 2s après le point chaud. Losanges : profil initial ; carrés : profil final ; trait gras : profil calculé

de la chaleur et produit le trait continu au bout d'une seconde de temps modélisé. La position de ce profil de température obtenu par modèle dépend naturellement de la valeur choisie pour la diffusivité thermique. Cette valeur est optimisée afin de minimiser la différence entre ce profil thermique calculé et la valeur expérimentalement mesurée, représentée par les carrés.

On constate un accord presque parfait entre ces deux dernières courbes, ce qui indique clairement que les hypothèses du modèle sont raisonnables. Le résultat final est donc fiable ; malheureusement, à ce point de notre étude, il n'est pas encore pleinement satisfaisant, puisque la méthode nécessite une instabilité de grande amplitude et ne peut donc être appliquée de manière systématique à tout échantillon synthétisé par SHS. Dans les paragraphes suivants, nous verrons comment lever, au moins partiellement, cette limitation.

4.4 Diffusivité thermique sur une faible instabilité ou sans instabilité

Afin de pouvoir rendre cette méthode plus attractive, nous avons tenté de l'appliquer à des échantillons plus « communs », c'est à dire ne présentant pas une instabilité aussi exceptionnelle.

La figure 4.3-b présente ainsi la propagation de la réaction sur un échantillon dont la différence essentielle du précédent est de comporter 20% de nickel en masse. Le nickel ne participant pas activement à la réaction, il a donc un rôle essentiellement endothermique vis-à-vis de celle-ci, et nous observons donc une diminution sensible de la température. Mais simultanément, la baisse globale de l'exothermicité du système implique une diminution de sa stabilité, et là où la propagation était stable sur plus de la moitié de la longueur de l'échantillon, nous observons maintenant de petites irrégularités ; le profil n'est donc plus lisse, mais présente de petites vaguelettes. Schématiquement, on pourrait dire que nous avons précédemment une unique instabilité de grande ampleur, alors que nous avons maintenant une succession de petites instabilités. La méthode a été appliquée de manière identique à cet échantillon, et nous avons obtenu une valeur significativement plus faible, $9.67 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Une telle différence s'explique en grande partie par des températures plus basses, car nous avons montré que du fait de la grande porosité de nos échantillons, la chaleur peut traverser l'échantillon au travers des pores et donc augmenter la valeur apparente de la diffusivité thermique. L'écart type des mesures est toujours très raisonnable (8%), mais la faible intensité du point chaud limite le nombre de mesures à une quinzaine de points.

Enfin, la figure 4.3-c présente l'analyse thermique d'un échantillon ayant eu une propagation stationnaire. Ainsi que nous l'avons vu précédemment (voir notamment la figure 3.2), un point chaud peut être observé en fin de réaction. Mais celui-ci est encore moins intense que précédemment, et sa « durée de vie » est alors très brève. Nous avons cependant tenté d'appliquer notre méthode à cet échantillon, et nous avons obtenu une valeur de $9.7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Cette valeur, étonnamment basse au vu des températures atteintes est de plus sujette à caution, puisqu'elle s'accompagne d'un écart type de l'ordre de 38%.

4.5 Diffusivité thermique mesurée avant réaction

En ce qui concerne la propagation de la réaction, la diffusivité thermique qui joue le plus grand rôle est cependant celle en amont de la réaction, c'est à dire celle du mélange prêt à réagir. La mesure de cette diffusivité thermique est d'autant plus difficile qu'il est toujours difficile de dire jusqu'à quel point on peut considérer que la diffusion de chaleur s'est faite sans réaction, puisque la réaction peut s'amorcer en phase solide, avant de présenter le caractère autopropagé.

Afin de mesurer la diffusivité thermique avant réaction, nous avons délibérément choisi de limiter le flux de chaleur parvenant à l'échantillon, en augmentant la distance séparant celui-ci de la plaque de graphite. L'élévation de la température se fait alors de manière beaucoup plus progressive et l'échauffement étend alors son domaine d'influence jusqu'au cœur de l'échantillon. Enfin, pour augmenter la qualité des résultats, les profils thermiques lors du chauffage étant plus lents que précédemment, nous intégrons la diffusivité sur une période de 10 secondes au lieu d'une seule. Nous avons pu ainsi monter la température de l'échantillon jusqu'à la valeur moyenne de 870K, soit près de 600°C, sans amorcer la réaction. Une vérification par diffraction des rayons X confirme l'absence de réaction.

La figure 4.5 présente les résultats obtenus. Si l'on néglige l'influence des pertes thermiques (courbe inférieure sur la figure 4.5), nous obtenons une valeur de $10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ à 470K, qui croît progressivement jusqu'aux alentours de $4 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. L'essentiel de la montée s'effectue entre 450 et 500 K, c'est à dire là où le rapport signal/bruit est le plus défavorable ; cette première partie de la courbe est donc sujette à discussion. Au delà de 500 K, et jusqu'aux environs de 800 K, la diffusivité augmente régulièrement de $4 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ à $10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ – ce qui semble raisonnable – mais avec une augmentation significative de la dispersion des résultats, suivie d'une chute de la valeur apparente de la diffusivité au delà de 800 K. Deux explications peuvent être apportées à ce résultat :

- tout d'abord, en négligeant les pertes thermiques, nous avons calculé la borne inférieure des valeurs possibles de la diffusivité thermique. En effet, s'il y a des pertes thermiques, cela signifie nécessairement qu'il y a davantage de chaleur traversant l'échantillon, dont une partie va traverser, et l'autre sortir de l'échantillon ;
- ensuite, la puissance apportée par la plaque de graphite étant limitée, nous approchons progressivement de l'état où les pertes thermiques vont compenser exactement cet apport ; le gradient de température au sein de l'échantillon ne bougera alors plus, et un modèle négligeant ces pertes aura naturellement tendance à fournir

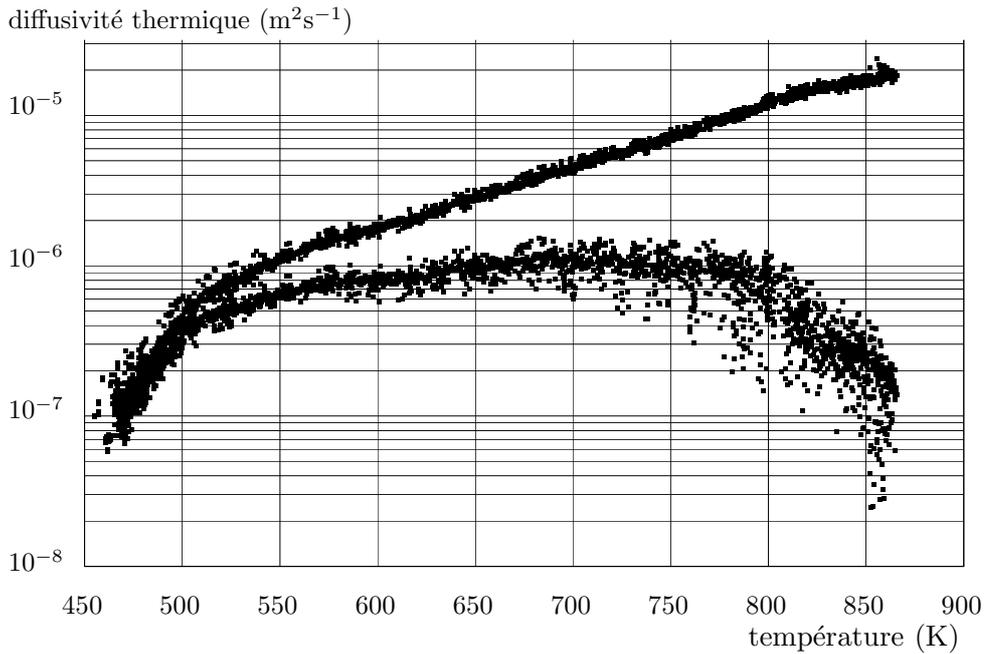


FIG. 4.5 – valeur apparente de la diffusivité thermique en l’absence de réaction, sans tenir compte des pertes thermiques et en optimisant leur valeur

une valeur de la diffusivité tendant vers zéro.

Simultanément, un modèle sans *a priori* sur les pertes thermiques aura tendance à diverger, puisque un profil stationnaire peut provenir soit d’une absence de diffusion et de pertes thermiques, soit d’une grande diffusion et de fortes pertes thermiques. Il va donc se trouver un moment où le bruit aura une influence prépondérante sur le résultat obtenu, et nous avons donc choisi de laisser tout d’abord une totale liberté dans le coefficient des pertes thermiques, puis de limiter sa variation en supprimant les points divergents. Nous obtenons alors une croissance plus régulière, beaucoup moins bruitée (figure 4.5, courbe supérieure), jusqu’à des valeurs extrêmement élevées de la diffusivité thermique. Les valeurs au dessus de 700 K sont également sujettes à caution, essentiellement parce que la méthode des moindres carrés commence alors à donner des valeurs très importantes, mais les résultats semblent fiables en deçà de cette température.

4.6 Conclusions

Une méthode générale de détermination de la diffusivité thermique a donc été validée sur un échantillon présentant une forte instabilité en fin de propagation de la réaction. Cette méthode a ensuite été utilisée pour mesurer la diffusivité sur deux autres échantillons à haute température. Le nombre de points sur lesquels ces dernières mesures ont pu être faites – et, pour le dernier échantillon, l'écart type qui a été mesuré – n'auraient pas permis d'avoir un résultat convaincant si la méthode n'avait auparavant été éprouvée. Des doutes plus substantiels subsistent sur les mesures effectuées avant la réaction, mais nous avons cependant une estimation fiable de la diffusivité entre 300 et 700 K, et une certitude quant à sa forte dépendance vis à vis de la température.

Afin de pouvoir généraliser cette méthode à tout type de réaction, nous sommes en train d'étudier, en collaboration avec l'université Badji Mokhtar d'Annaba (Algérie), le passage d'une réaction SHS d'un échantillon à l'autre. Il pourrait s'agir notamment d'une sorte d'« effet domino », où une réaction SHS nécessitant une faible énergie d'amorçage, mais suffisamment exothermique pour amorcer une deuxième réaction possédant, elle, une énergie d'amorçage plus importante. Dans le cas nous intéressant ici, nous nous intéressons non pas à l'énergie d'amorçage mais à l'exothermicité. Il s'agirait donc de coller à un premier échantillon un deuxième dont la température de combustion soit de 100 à 500 K supérieure. Ceci génèrerait un créneau de température permettant d'appliquer la méthode à tout échantillon. Dans le même ordre d'idée, nous avons déjà mentionné (chapitre 3) l'étude de la collision de deux fronts. L'intensité d'une collision de cette sorte est telle qu'elle pourrait, elle aussi, être utilisée pour mesurer la diffusivité, et même bien au delà de la température de combustion.

Chapitre 5

Etude des mécanismes réactionnels de la synthèse

5.1 Introduction

En dehors de la diffusivité (ou la conductivité) thermique que nous venons d'étudier, nous avons vu que la cinétique de la réaction est le paramètre prépondérant dans la description de la propagation du front de réaction. Jusqu'à présent, nous avons estimé que la cinétique pouvait être décrite par une loi d'Arrhenius simple, et nous avons alors proposé une méthode pour déterminer ses paramètres.

En toute rigueur, une telle loi a été initialement développée pour une catégorie de phénomènes nettement mieux « contrôlés » que ceux étudiés ici : il s'agissait notamment de l'étude de réaction chimiques en solution, c'est-à-dire en milieu dilués, monophasiques et isothermes. Par la suite, la loi d'Arrhenius a été étendue à des domaines non dilués, et notamment des phénomènes de diffusion à l'état solide, mais toujours isothermes et sans changement de phases.

Le modèle que nous avons utilisé jusqu'ici, s'il est commode, n'est qu'une approximation macroscopique, qui ne représente en rien ce qui se passe réellement à l'échelle des réactifs. Nous présentons ici deux outils, dont la vocation est d'être complémentaires, afin de mieux appréhender les phénomènes impliqués lors de la combustion. Le premier est un modèle, certes limité, puisqu'il reste isotherme, mais qui tient compte de la nature des réactifs, le second expérimental, visant à déterminer *in situ* la nature des phases en présence au cœur du front réactionnel.

5.2 Description microscopique de réaction par diffusion à l'état solide

A basse température, et jusqu'à la fusion du titane ($\sim 1950\text{K}$), le schéma réactionnel passe nécessairement par une diffusion à l'état solide. Expérimentalement, la réaction démarre brusquement dès que la température dépasse 1166K , température de la transition de phase $Ti_\alpha \rightarrow Ti_\beta$. Cette transition s'accompagnant d'une forte variation volumique (7%), provoque notamment la rupture des couches d'oxyde présentes à la surface des grains de titane, et supprime ainsi une barrière de potentiel entre les réactifs. La réaction s'emballe alors, atteint puis dépasse rapidement le point de fusion du titane, où le mode réactionnel privilégiera alors un schéma de dissolution-précipitation. L'étude du mécanisme réactionnel par diffusion à l'état solide concernera donc essentiellement l'amorçage de la réaction.

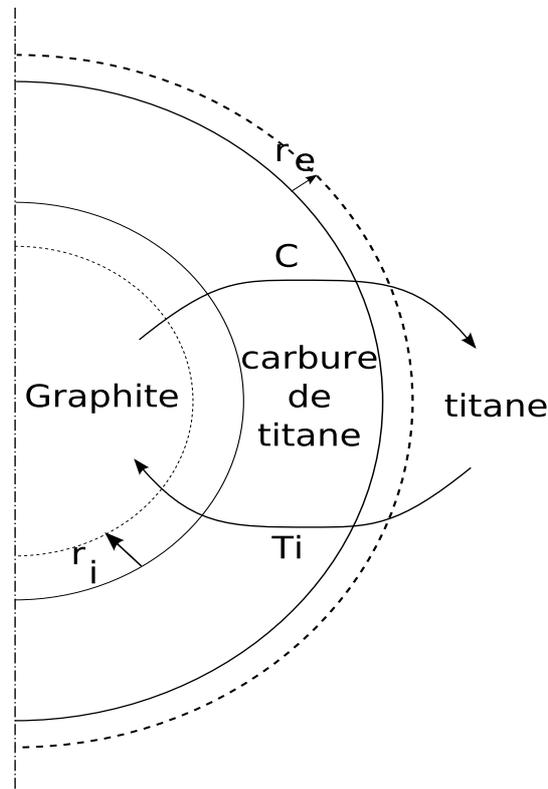


FIG. 5.1 – schéma réactionnel par diffusion à l'état solide

Dans le cas de la synthèse d'autres céramiques, et notamment le carbure de silicium,

il a même été constaté l'existence possible de deux modes de réactions autopropagés, l'un se produisant entièrement en phase solide, l'autre dépassant le point de fusion du silicium et accompagné d'une forte accélération de la réaction. Enfin, certains métaux dont le point de fusion est particulièrement élevé (Ta, W) peuvent participer à des réactions de type SHS sans que leurs points de fusion ne puissent être atteints. L'étude de la réaction à l'état solide présente donc un intérêt certain, même si, dans le cas général, l'essentiel de la réaction de synthèse (et notamment dans le cas du carbure de titane) se passe au delà du point de fusion de l'un des éléments.

Le schéma utilisé est représenté sur la figure 5.1, où un grain de graphite (l'élément non fusible) est entouré de titane, les deux étant séparés par une fine couche de carbure de titane. Des atomes de titane vont rentrer dans le carbure de titane, traverser cette couche pour finalement réagir avec le graphite, faisant varier légèrement le rayon intérieur r_i . Simultanément, du carbone peut rentrer de l'autre côté, traverser dans l'autre sens, jusqu'à venir réagir avec le titane et faire varier le rayon r_e . Selon l'importance relative des coefficients de diffusion, le système privilégiera l'une des deux possibilités, et le cœur de notre système rétrécira si le titane diffuse plus vite que le graphite (*shrinking core model*) ou se videra de son carbone pour donner un trou au centre de chaque grain de carbure (*emptying core model*, ou modèle des sphères creuses). La littérature nous donne un rapport des coefficients de diffusion au moins égal à 1000 en faveur du carbone, jusqu'à 2200 K. Ceci implique que nous pouvons négliger toute diffusion du titane, et que nous devons donc observer nécessairement un modèle de sphères creuses (*emptying core model*).

Nous avons développé un code de diffusion de matière isotherme unidimensionnel en coordonnées sphériques, utilisant un schéma semi-implicite (Crank–Nicholson), et décrivant la diffusion de matière au cœur de la couche de carbure de titane [8]. Comme la solubilité du carbone peut être négligée dans le titane en deçà de son point de fusion, tout le graphite traversant le carbure sert à faire croître l'épaisseur de la couche. Ce phénomène ralentit naturellement la diffusion, mais moins que dans la réalité car nous supposons que le titane est excédentaire. Le gradient de concentration n'est donc jamais nul, et les concentrations en carbone aux bornes du domaine sont voisines de 50 at.% en $R = r_i$ et de 30 at.% en $R = r_e$ et dépendent faiblement de la température.

Ces calculs ont été conduits en fonction de la température, de $T=1200$ à $T=1950$ K, et pour des particules de graphite dont le diamètre initial variait de $r = 1$ à $r = 100\mu m$. L'ensemble de cette étude nous conduit à une loi de la forme :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{6.450 \times 10^{-3} \zeta}{r^2} e^{\frac{T_*}{T}} \alpha^{\frac{\zeta-1}{\zeta}}$$

avec $\zeta = 0.5325$ et $T_* = \frac{E_*}{R} = 53683,46K$. Cette équation est bien entendu différente de celle que nous avons utilisée précédemment, car nous nous étions limités à une approche macroscopique. Cependant, l'approche présentée ici peut ne pas être plus satisfaisante, car nous faisons l'hypothèse d'une réaction qui se produit entièrement à l'état solide, ce qui est loin d'être le cas général. Elle est en tout cas insuffisante dès lors que la température dépassera le point de fusion du titane.

Si l'on représente α en fonction du temps, on constate qu'il suit une loi parabolique très proche d'une racine carrée (courbe puissance ζ), et l'énergie d'activation de la réaction est, il fallait s'en douter, celle de la diffusion du carbone. Enfin, la cinétique de la réaction est inversement proportionnelle au carré du rayon des particules. On constate également que la cinétique n'est pas proportionnelle à une puissance de $(1 - \alpha)$, mais plutôt à $\frac{1}{\alpha}$ ($\alpha^{-0.878}$ pour être exact), ce qui montre bien les limites du modèle cinétique standard que nous avons utilisé précédemment. Cependant, même le modèle présenté ici a ses limites, puisque le titane étant toujours considéré comme excédentaire, les résultats obtenus ne seraient valables *stricto sensu* pour un mélange stœchiométrique que dans les premiers $\sim 80\%$ de la réaction.

Nous avons longtemps cherché une preuve de la réalité de ce mode réactionnel, mais l'observation de porosité au cœur des grains résistait à toute conclusion expérimentale, jusqu'à ce que la réaction fût conduite sous pression d'argon [9]. La figure 5.2 présente deux échantillons de carbure de titane dont la synthèse s'est effectuée sous 70 bars. Pour les deux échantillons, la granulométrie du titane était de $17 \mu\text{m}$, seule la granulométrie du graphite différait, $22 \mu\text{m}$ pour le premier (figure 5.2-a), $7 \mu\text{m}$ pour le second. Il semble évident que ces deux échantillons n'ont pas suivi le même schéma réactionnel, et, du reste, des échantillons similaires ont été également synthétisés à pression ambiante et présentent une morphologie comparable à celle de la figure 5.2-b. Le dernier point sur lequel il convient d'insister concerne les porosités fermées, mesurées par pycnométrie à hélium. Cette mesure donne des valeurs de 7 à 8% sur les échantillons synthétisés à partir des poudres de graphite les plus fines. Lorsque les poudres de $22 \mu\text{m}$ sont utilisées, elle monte à 14% sous pression ambiante, 22% à 70 bars. Du reste, lorsque l'on poli ce dernier échantillon, on observe clairement de petits pores pris dans la matrice de carbure. Or, selon ce que nous avons vu, l'explication la plus simple pour ces fortes valeurs de la porosité fermée serait la manifestation, au moins en partie, du mécanisme de diffusion à l'état solide. Si ce mécanisme n'est que partiel et est suivi par un mécanisme de

dissolution–précipitation, il est compréhensible que la morphologie finale ne diffère que sur l'échantillon de la figure 5.2-a. Un calcul simple montre que si seul le mécanisme des sphères creuses était impliqué, l'échantillon aurait une porosité fermée finale de l'ordre de 27%. Ces deux valeurs sont raisonnablement proches, d'autant qu'il est possible que ce mode réactionnel n'ait pas été dominant sur l'ensemble de la longueur de l'échantillon. Il semble donc sur le modèle des sphères creuses ait trouvé ici sa signature, et la rareté de sa manifestation paraît donc être liée à la fois aux conditions de pression et à la granulométrie.

S'il fallait donc trancher entre les modèles, *emptying core model*, d'une part et *shrinking core model*, d'autre part, nous pencherions immédiatement pour le premier. Cependant, il est nécessaire ici de bien insister : cet échantillon demeure une exception. Dans le cas général, la montée en température est trop brutale pour que la couche de TiC formée soit significative avant que le système n'atteigne le point de fusion du titane ; le matériau trouve alors une voie plus rapide, très certainement suivant un modèle de dissolution–précipitation.

5.3 Diffraction X résolue en temps

Pour l'essentiel des réactions, cependant, une approche telle que celle décrite ci-dessus est infructueuse : les réactions se produisant en mode de dissolution—précipitation nécessiterait des moyens de calculs considérables et une approche théorique bien plus complexe. D'autre part, si le rapport des coefficients de diffusion des deux éléments sont inversé (*shrinking core model*), on ne peut naturellement pas utiliser les mesures de porosité fermée pour trancher entre deux mécanismes réactionnels potentiels.

C'est en 1993 que pour la première fois des chercheurs français, de l'université de Nancy, tentèrent de suivre une réaction de type SHS par diffraction X en temps réel [10]. Au fil des années, le nombre des équipes à se greffer sur ces campagnes expérimentales, conduites d'abord sur la ligne D43 puis sur la ligne H10 du Lure à Orsay, ne cesse de croître. Notre première participation remonte à 1998, où nous nous sommes tout d'abord efforcés d'améliorer la qualité des résultats de la thermographie infrarouge et de son couplage avec la diffraction X, ce qui nous permet aujourd'hui de bénéficier d'outils d'exploitation graphiques des résultats, produisant des images telle que la figure 4.3 ou donnant l'évolution de la température en fonction du temps et/ou de l'espace (figure 4.2).

Lors de la campagne d'expérience de décembre 2000, nous avons transféré l'expérience

sur une autre ligne (bien plus moderne) et, plutôt que de se contenter d'une adaptation, nous avons choisi de re-concevoir entièrement la chambre d'expérience, figure 5.3 [11]. Cette chambre a été réalisée en étroite collaboration entre notre laboratoire et le Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides de l'université de Bourgogne, en associant à ce projet l'essentiel des participants (Nancy, Sevenans-Belfort et responsables de la ligne). Deux chambres sont opérationnelles à longueur d'année (en dehors des rayons X, naturellement), dans chacun de ces deux laboratoires. Les expériences réalisées au LURE sont donc systématiquement pré-étudiées, ce qui nous permet un gain de temps considérable et un taux de réussite en forte augmentation.

Des outils graphiques similaires ont été développés ; ils nous permettent aujourd'hui, quelques minutes après la fin de la réaction, de juger rapidement du succès d'une expérience. Nous présentons figure 5.4, à titre d'exemple, l'évolution du diffractogramme (axe horizontal) en fonction du temps (vertical) de l'échantillon qui nous avait permis les premières mesures de diffusivités thermiques (chapitre 4). On y observe clairement, à 5.68 s un brutal changement, toutes les raies du titane disparaissant. Cette disparition est précédée d'un rapide décalage des raies vers la gauche, attribuable à un rapide préchauffage en amont du front. Les raies caractéristiques du carbure de titane prennent alors le relais, et se décalent vers la droite, signe que la réaction est complète en un temps très bref. Cette rapidité est cependant fortement dépendante de la préparation des échantillons et nous observons parfois, après la disparition des pics du titane, un décalage des pics du carbure vers la gauche, signe d'une réaction qui se poursuit, sur plus d'une seconde. Enfin, à 13.56 s, les pics accusent un soubresaut et se décalent à nouveau légèrement vers la gauche, mais sans changement dans la nature des pics : il s'agit ici de l'arrivée de la deuxième vague de chaleur, telle que nous l'avions observée figure 4.2 et qui, ainsi que nous pouvons le prouver ici n'est accompagnée d'aucune réaction détectable.

Plusieurs systèmes ont ainsi été étudiés, notre intérêt particulier ayant essentiellement porté sur le système Ti+C, étude qui s'est renforcée en 2001 par la participation de nos collègues de Poitiers, et sur le système de type thermitique NiO—Al. Nous avons également participé à l'étude de la synthèse d'aluminures (FeAl , $\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$, NbAl_3) et de siliciures (MoSi_2 , CuSi) à partir de poudre micrométriques nanostructurées, sujet de prédilection de nos collègues de Dijon et Belfort—Sevenans [12], et de céramiques supraconductrices (Cuprates au bismuth, en collaboration avec Nancy et Annecy).

5.4 Conclusions et perspectives

Le modèle tel qu'il a été décrit en ce chapitre n'a pas atteint les limites de ce qu'il pourrait fournir. En effet, les calculs n'ont été conduits que jusqu'à la température de fusion du titane, au delà de laquelle la solubilité du carbone dans le titane métallique cesse d'être négligeable. Comme parallèlement la diffusion de matière s'accélère toujours lors de la fusion, même si l'on ne tient pas compte de la convection, on peut alors prévoir une brutale diminution de l'épaisseur de la couche de carbure par dissolution, accompagnée d'une accélération de la réaction, puisque la distance de diffusion diminue. Mais ce modèle, tel qu'il est construit, ne pourra jamais s'affranchir de l'hypothèse des sphères creuses (*emptying core model*) et ne pourra donc jamais correctement décrire une cinétique chimique de dissolution—précipitation.

Pour traiter le cas général, il faut donc changer d'approche. Un travail est en cours au sein de l'ex-GDR 2391 SC. Ce travail, centralisé sur l'université de Lille—1, permettrait de traiter le cas général de ces réactions, en étudiant à l'échelle atomique la diffusion, pour obtenir les lois cinétiques du mode réactionnel de dissolution—précipitation. De nombreuses données théoriques sont nécessaires, dont certaines assez difficiles à obtenir, comme les énergies superficielles des différents plans cristallographiques des matériaux solides. Selon ce schéma réactionnel, le carbure de titane va croître sur la face de graphite la plus favorable qui jouera le rôle de germe, et le carbone se dissoudra directement dans le titane liquide sur ses autres faces, sera transporté par diffusion dans le liquide, puis se re-précipitera sur le germe. Notons que si ces énergies superficielles sont égales, TiC se précipitera sur toute la surface du grain de graphite et on retrouvera les sphères creuses.

D'un point de vue expérimental, nous disposons désormais d'outils performants pour caractériser ces réactions ; il nous reste à extraire les données pour en déduire une loi cinétique propre, notamment si l'on souhaite injecter cette loi dans un modèle tel que celui décrit dans les chapitres 2 et 3 (aspect phénoménologique macroscopique). De telles études ont déjà été menées, notamment par l'utilisation du modèle de Boddington. Enfin des études sont en cours, notamment afin de comprendre le rôle de certains paramètres préparatoires, l'influence de phases intermédiaires (β du titane observée lorsque de grosses particules de C sont utilisées, la réaction étant alors plus lente, γ du fer lors de la synthèse du FeAl, ...), l'importance de la fusion d'un réactif sur l'amorçage de la réaction (suffisante dans le cas général, mais non systématiques, cas du NbAl₃) dans le but de contrôler la microstructure finale et donc certaines propriétés d'usage (propriétés mécaniques, résistance à la corrosion, ...).

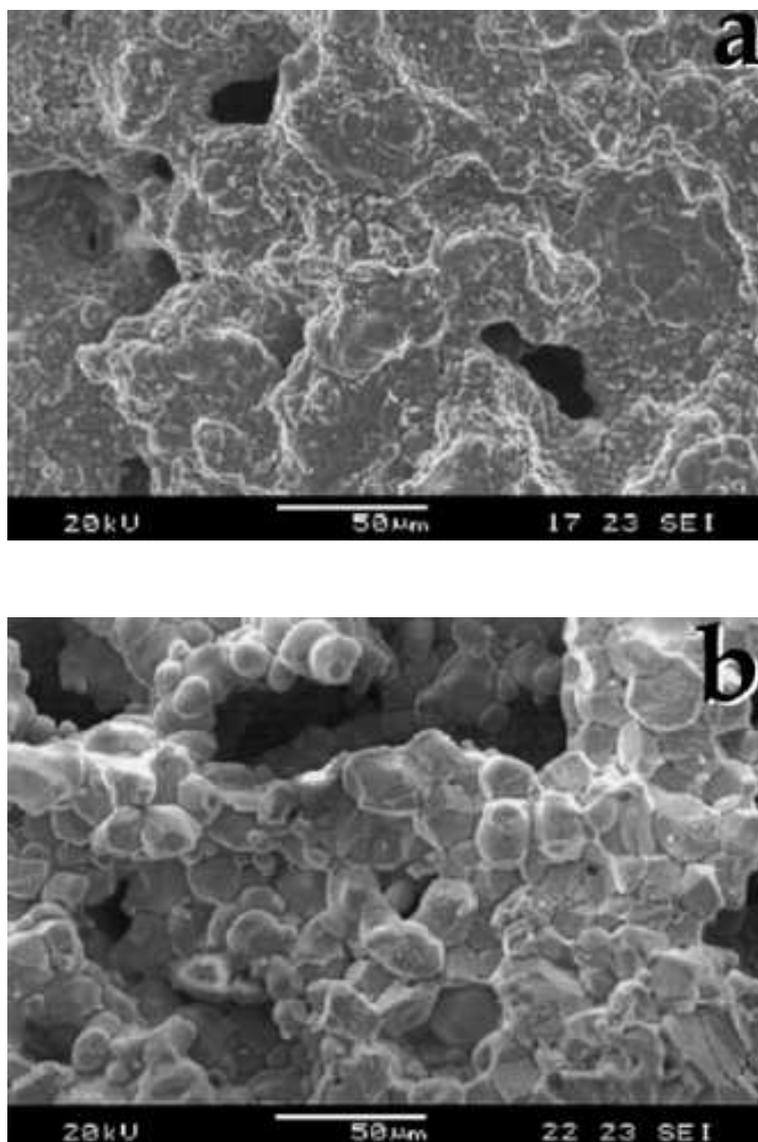


FIG. 5.2 – micrographie d'échantillons réagis sous pression d'argon (70 bars). a- à partir de graphite de 22 μm ; b- à partir de graphite de 7 μm

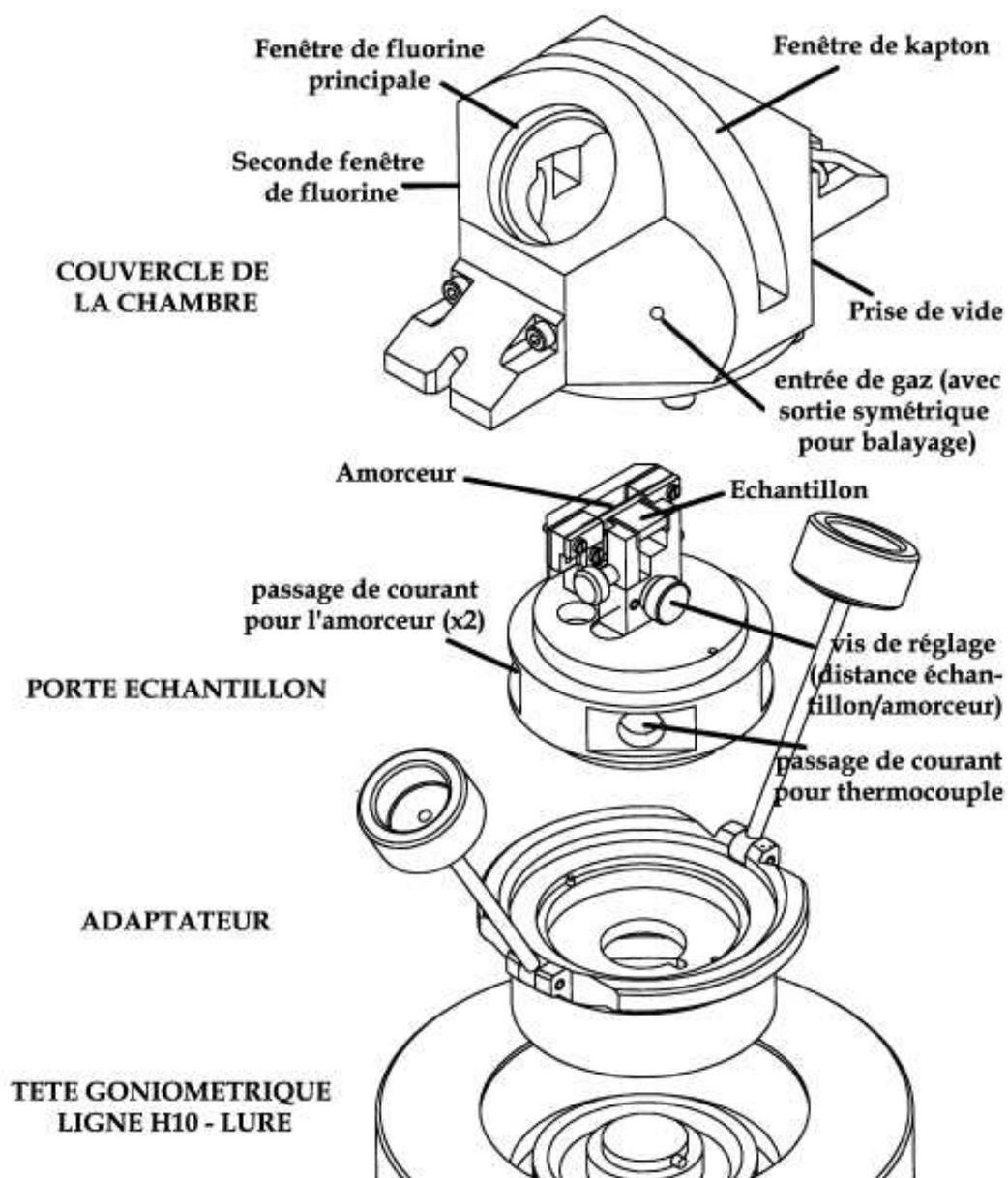


FIG. 5.3 – schéma de la nouvelle chambre expérimentale pour l'étude de réactions SHS par diffraction X en temps réel

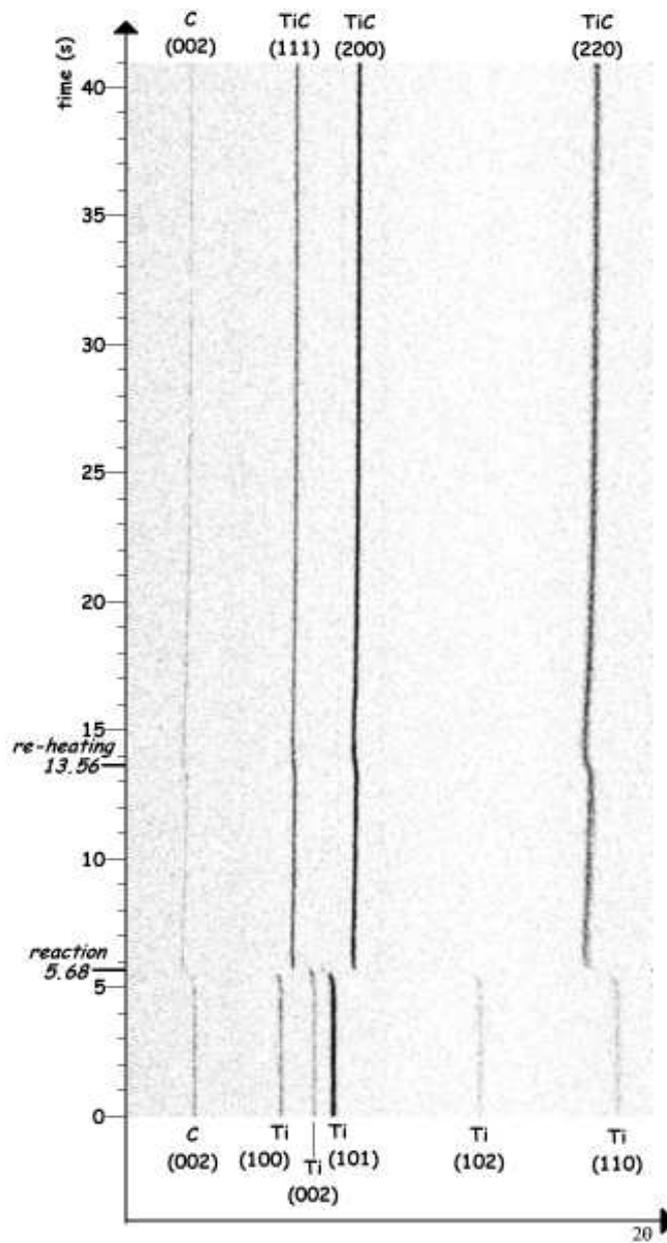


FIG. 5.4 – évolution des diffractogrammes en fonction du temps (25 diffractogrammes/seconde, $80^\circ 2\theta$)

Chapitre 6

Densification des échantillons synthétisés par SHS

6.1 Introduction

Le reproche le plus souvent formulé à l'encontre du procédé SHS tient au fait qu'il n'est généralement pas capable de produire des échantillons denses. Selon le degré d'agglomération des poudres de réactifs, dont la densité varie typiquement de 30 à 70% de la densité théorique, nous obtenons généralement des poudres plus ou moins frittées, dont la tenue mécanique peut certes être éprouvée, mais qui est toujours loin des propriétés obtenues en utilisant les procédés classiques de production de céramiques.

Il a cependant souvent été souligné la structure très particulière des poreux obtenus, tenant du mécanisme réactionnel impliqué. Il est ainsi courant d'observer des porosités dont la taille caractéristique soit significativement plus grande que les grains de matière constitutifs du matériaux. Une telle structure peut ainsi être envisagée pour synthétiser des filtres ou de supports de catalyse.

Augmenter la densité initiale ne suffit malheureusement pas à obtenir des échantillons denses. En effet, lorsqu'une certaine densité est atteinte, l'échantillon regagne de la porosité au passage du front de réaction de part le mécanisme réactionnel même. Simultanément, la réaction devient difficile à amorcer, une densité plus importante entraînant une augmentation de la conductivité thermique, mais pas proportionnellement, du fait de phénomènes de percolation à basse densité. Cette augmentation de la conductivité thermique favorise la dissipation de chaleur dans l'échantillon, et, comme il est nécessaire

d'atteindre une certaine température afin de provoquer l'amorce de la réaction, elle implique le choix de systèmes d'amorçage permettant d'atteindre de fortes valeurs de flux thermiques, ou un amorçage plus long, c'est-à-dire un apport énergétique plus important. On risque ainsi, espérant augmenter la densité, de perdre tout ou partie de l'avantage énergétique du procédé. Nous verrons cependant que nous avons laissé cette voie ouverte pour certaines applications.

Dans le cas général, pour obtenir des propriétés d'usage satisfaisantes, il faut donc poursuivre la densification des échantillons obtenus, en faisant subir à l'échantillon un frittage classique. On perd ainsi certains des avantages du procédé, énergétique comme précédemment, mais également la rapidité du procédé, et sa capacité à produire des poudres nanométriques (dont les grains vont croître au frittage). Les industries céramiques ont même tendance à considérer le procédé SHS comme étant un procédé de synthèse de poudres, impliquant une étape de désagglomération ou de broyage avant frittage, ce qui augmente encore le coût *in fine* de la pièce d'usage.

Le but central de ce chapitre sera donc d'étudier les méthodes envisageables autour du procédé SHS afin d'obtenir des échantillons de céramiques et d'intermétalliques denses, en tirant parti des avantages intrinsèques au procédé SHS, sans passer par une étape de frittage. Soulignons enfin pour terminer que les études décrites dans ce chapitre doivent, pour aboutir, être intimement liées aux études sur le mécanisme réactionnel, qui, comme nous l'avons mentionné, peut avoir des conséquences directes sur la densité des matériaux.

6.2 Additifs de frittage

Le principe du procédé SHS étant, ainsi que nous l'avons déjà souligné, de laisser la réaction s'emballer, l'idée la plus immédiate pour densifier les échantillons est d'ajouter au cœur du mélange un additif qui va favoriser la densification. Ainsi qu'il est bien connu des céramistes, la température et le temps sont deux paramètres essentiels du frittage, et on a ainsi tendance à penser, de prime abord, à des additifs qui vont augmenter la température de combustion, ce qui prolongera le temps durant lequel l'échantillon sera maintenu à haute température. De même, on pourrait penser à effectuer un préchauffage global de l'échantillon, tout en restant en deçà de la température d'amorçage, ce qui devrait, à peu de choses près, augmenter d'autant la température atteinte lors de la combustion. De tels systèmes sont parfois utilisés, [13] mais presque exclusivement pour des réactions peu exothermiques, dans le but de s'assurer de la stabilité de la propagation.

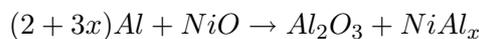
Parallèlement, on peut également penser à placer l'échantillon dans un milieu où les pertes thermiques seraient minimisées, notamment en utilisant des miroirs qui limiteraient les pertes par rayonnement.

Malgré leur bon sens apparent, de tels systèmes ne sont pas développés dans le but de densifier les échantillons, pour deux raisons essentielles : i) d'abord, le gain en température et/ou en temps n'est pas suffisant, ou tout juste, pour obtenir un effet observable ; nous sommes donc loin d'un effet satisfaisant et ii) augmenter la température peut avoir des effets pervers, et notamment une augmentation de la tension de vapeur des réactifs, du produit, ou de certaines impuretés, qui ont alors tendance, au contraire, à augmenter la porosité globale.

Il paraît plus intéressant d'incorporer au mélange réactionnel des additifs dont la présence accélère les mécanismes, notamment diffusionnels, du frittage. Dans le cas du carbure de titane, il est désormais bien connu que la présence de nickel est favorable à la densification (voir par ex [14]), mais l'ajout de ce composant inerte, et dans des proportions qui peuvent être importantes (20% en masse typiquement) a tendance à faire fortement baisser la température de combustion, voire à diminuer la stabilité de la propagation. Nos collègues de Poitiers réalisent de telles expériences, mais essentiellement à partir de poudres co-broyées de titane et de graphite, nettement plus réactives que les mélanges que nous utilisons. En outre, dans leur cas, comme ils désirent préserver la nanostructure de leurs produits, limiter la température de combustion leur permet d'éviter un grossissement de grain excessif.

Dans le cas où l'on envisage la densification de carbure de titane microcristallin, cette diminution de la température de combustion peut cependant devenir un handicap. On pourrait certes associer l'incorporation de nickel à un préchauffage, mais il nous a semblé beaucoup plus intéressant, énergétiquement parlant, de trouver un moyen de produire du nickel par l'intermédiaire d'une autre réaction exothermique, en parallèle à celle conduisant à la synthèse de carbure de titane.

Dans ce but, nous avons entrepris l'étude de la famille de réactions :



où x peut prendre différentes valeurs, 0 si l'on cherche à produire du nickel métallique, $\frac{1}{3}$ pour Ni_3Al , 1 pour $NiAl$, etc.

Ce système possède, on l'aura remarqué, la caractéristique supplémentaire de produire de l'alumine. Les quantités produites semble cependant suffisamment faibles pour

ne pas affecter significativement les propriétés électriques du produit final. Quant aux propriétés mécaniques, l'alumine demeure un produit de choix, dont les propriétés sont proches de celles du carbure de titane, hormis la résistance au choc thermique pour laquelle l'alumine est généralement à éviter. Dans le cas étudié ici, cependant, la nature dispersée de l'alumine devrait éviter un comportement catastrophique ; en outre les autres produits de ce système de réactions (carbure, nickel, intermétalliques) possèdent de très bonnes diffusivités thermiques. Si un échantillon était donc soumis à un choc thermique en surface, la chaleur serait rapidement diffusée au sein de l'ensemble de l'échantillon (en tout cas bien plus rapidement que dans un échantillon d'alumine massif), améliorant ainsi la résistance au choc thermique par diminution de l'intensité locale du choc.

Il est à noter que, si l'on attend des matériaux ainsi produits de très bonnes propriétés thermomécaniques, le coût global du produit fini devrait rester tout à fait raisonnable. En effet, le carbure de titane produit industriellement passe généralement par une carboréduction des oxydes, très énergivore ; le procédé SHS, partant du métal, est donc significativement plus onéreux en réactifs (le titane étant beaucoup plus cher que tous ses oxydes), mais ce surcroît de prix est généralement compensé par le coût énergétique minimal. Les additifs de frittage ici proposés ayant un coût pratiquement négligeable, si nous arrivons à mener à bien la densification de nos échantillons, nous éviterions broyage et frittage, tous deux très gourmands en énergie, et nous rendrions donc le procédé global très intéressant.

Enfin, comme ce système s'accompagne de la présence d'une phase liquide, la densification des échantillons serait grandement facilitée. Il se peut que le frittage naturel ne soit pas suffisant, mais il existe désormais des procédés efficaces de densification sous charge [15].

Les réactions d'aluminothermie sont extrêmement exothermiques ; à titre d'anecdote, pour avoir négligé de calculer la température adiabatique avant d'effectuer nos premiers essais, nous avons en grande partie volatilisé nos premiers échantillons, ce qui n'a pas été sans conséquences pour notre chambre réactionnelle. Dans le cas général, tous nos mélanges réactionnels sont donc préalablement dilués avec de l'alumine dans l'étude des réactions d'aluminothermie en l'absence de $Ti + C$. Utilisant de l'alumine, on évite une complexification supplémentaire du système ; malheureusement, il est alors difficile de déterminer, après réaction, l'origine de l'alumine observée. D'autres diluants sont donc envisagés : TiO_2 , moins stable que Al_2O_3 pourrait être partiellement réduit, soit pour produire TiC sous-stoechiométrique, soit $TiNi$, soit $TiAl$, ... ; ZrO_2 devrait rester intact ;

MgO pourrait réagir avec Al_2O_3 pour donner MgAl_2O_4 ; . . . L'éventail des possibilités est donc très vaste et les produits qui seraient synthétisés semblent prometteurs. Des études de diffraction des rayons X résolues dans le temps, déjà réalisées sur certains échantillons dans le système NiO+Al utilisant l'alumine comme diluant pourraient être étendues à ces autres oxydes.

A titre d'exemple, nous présentons ici quelques résultats sur la synthèse de Ni ($x=0$).

Selon le pourcentage d'alumine introduite en diluant, on observe trois types de comportements macroscopiques : (i) pour les plus fortes concentrations en alumine, l'exothermicité du système devient insuffisante, et, après un début de réaction au voisinage de l'amorceur, on observe une extinction rapide, aucune propagation du front n'est observée; naturellement, lorsque l'on est très proche du point critique on peut avoir un début de réaction, selon l'épaisseur de la zone affectée par la présence de l'amorceur. (ii) pour les faibles concentrations, l'exothermicité sera au contraire très importante, et on observera fusion et/ou ébullition des produits ou des réactifs en cours de réaction; en conséquence, la forme des échantillons est alors complètement perdue et il est parfois difficile de récupérer suffisamment de l'échantillon pour pouvoir l'utiliser. (iii) enfin, pour les concentrations intermédiaires, l'exothermicité est suffisante pour assurer la propagation stable de la réaction, tout en restant suffisamment faible pour assurer le maintien de la forme de l'échantillon. Dans le cas qui nous occupe ici, nous avons constaté une ébullition partielle des échantillons en l'absence de diluant, une fusion au moins partielle en dessous de 30%, un maintien de la forme pour 30 et 40%, et un arrêt de la réaction pour 50%.

A l'amorçage de la réaction, particulièrement lorsque la quantité de diluant était faible, nous avons observé sur certains échantillons un comportement explosif.

Ce phénomène, certainement lié à la très forte exothermicité du système, et probablement à la faible température d'ébullition de l'aluminium, est véritablement associé à l'amorce. Selon les échantillons, soit l'explosion est trop énergétique, auquel cas l'échantillon est détruit et la propagation ne peut donc avoir lieu, soit elle est directement suivie par une propagation dans le reste de l'échantillon qui conserve alors l'essentiel de sa longueur.

Qualitativement, seuls les échantillons comprenant 30 ou 40% d'alumine présentent donc une propagation stationnaire tout en préservant l'intégrité de l'échantillon; cependant, le comportement général de ces deux échantillons est très différent (figure 6.1). On constate expérimentalement une forte différence de température finale, qui résulte à la fois en une différence dans la ségrégation des produits, l'alumine et le nickel étant im-

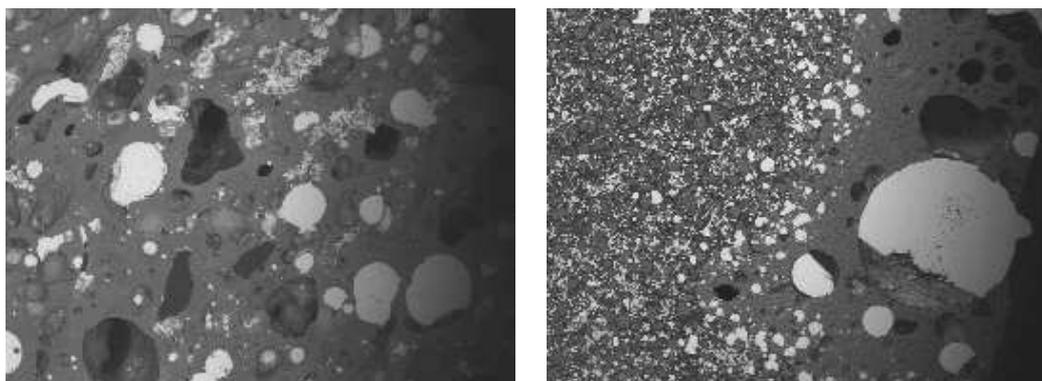


FIG. 6.1 – microstructure des échantillons issus de la réaction $\text{Al} + 3\text{NiO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ni}$. Gauche, 40% de diluant, droite, 30% (x 35). Remarquer qu'en dehors de la surface de l'échantillon, la démixtion est nettement plus prononcée sur l'échantillon de gauche ; en dehors de sa surface (à droite sur la photo), le deuxième échantillon est très peu poreux.

miscibles, mais surtout en une densification sensible de l'échantillon ne comportant que 30% de diluant. De ce fait, bien que le nickel reste probablement liquide assez longtemps (c'est alors l'alumine qui assure le maintien de la structure) la fermeture de la porosité restreint la démixtion pour un domaine restreint de dilution : au delà, la température plus faible limite la densification et permet la séparation des produits par capillarité (figure 6.1, gauche) ; en deçà, l'alumine fond également, favorisant de même la séparation produits par la différence de densité des deux produits et les fortes énergies interfaciales entre eux.

Cette étude étant toujours d'actualité, il n'est naturellement pas possible de tirer des conclusions définitives mais il ressort d'ores et déjà clairement qu'il n'est pas envisageable d'utiliser les réactions thermites seules. Cependant, dans le cas où ces réactions sont utilisées pour produire du nickel destiné à favoriser la densification du carbure de titane, nous aurons la possibilité d'utiliser moins de diluant, puisque la présence du mélange réactif carbone-titane, produisant certes une chaleur importante, mais tout de même plus limitée, servant de « tampon », empêchera dans une certaine mesure l'emballement de la réaction thermite. Le cas échéant, nous pourrions ainsi même bénéficier d'une légère augmentation de température du mélange carbone—titane, favorisant encore un peu plus la densification globale de l'échantillon.

6.3 Influence de parois — système HIP

Le frittage naturel n'est généralement pas suffisant pour atteindre la densification totale des produits. Pour atteindre cet objectif, il serait nécessaire d'utiliser soit une quantité excessive d'additif, résultant généralement en une dégradation des performances des produits, soit une source extérieure de chaleur.

En dehors du frittage naturel, il est également possible de profiter de l'importante chaleur générée pour effectuer un forgeage à chaud, dont l'avantage principal est une moindre dépendance à la mobilité des atomes par diffusion à l'état solide, ainsi qu'une durée significativement plus faible, rendant mineurs les problèmes liés à la déperdition de chaleur en cours de densification. Ces techniques de forgeage ont été utilisées de par le monde sur différents produits et à des énergies très variables. Du côté des fortes énergies, nous pouvons notamment citer les travaux de Tomoshige [16], utilisant un explosif entourant un échantillon compris dans une gaine assurant la transmission pseudo-isostatique de la pression ; dans un domaine de pression plus limité, et donc plus intéressant du point de vue industriel tout en maintenant des conditions de sécurité plus confortables, nous pouvons citer les travaux entrepris à Limoges [15].

En collaboration avec le laboratoire de Métallurgie Physique de Poitiers, nous avons entrepris d'explorer la possibilité de l'utilisation de la compression isostatique à chaud (CIC/HIP), qui est une technique relativement plus douce dans l'application de la pression dans le but de densifier, permettant ainsi de minimiser les contraintes internes (généralement suffisantes, lors de la compression par choc, pour induire des fissures) ; mais le bas niveau énergétique de la méthode impose d'avoir des échantillons relativement mous, et, dans le cas du carbure de titane, quelle que soit la température atteinte, il sera certainement nécessaire de combiner cette technique à l'utilisation d'additif de frittage.

L'étude que nous avons menée sur ces techniques de densification comporte deux aspects, expérimental et de modélisation :

6.3.1 expériences

D'un point de vue expérimental, nous voulions connaître l'influence de la présence de métal sur la propagation de la réaction. Afin de mieux connaître notre marge de manœuvre, nous nous sommes délibérément placés dans l'un des cas les moins favorables en choisissant le cuivre comme matériau pour la gaine entourant l'échantillon [17]. Ce

matériau, possédant une excellente diffusivité thermique, draine en effet la chaleur provenant du front réactionnel avec une grande efficacité, ce qui va naturellement tendre à rallonger la durée de l'ignition de la réaction, et favoriser le préchauffage de l'ensemble ; d'un autre côté, sa température de fusion est relativement faible (pratiquement 2000K en dessous de la température adiabatique de la réaction), ce qui est favorable à une fusion partielle de la gaine.

Afin de multiplier les renseignements obtenus par une seule expérience, nous avons placé un échantillon unique ($L=40$ mm, $\phi=10$ mm) au sein d'un tube de cuivre excentré, c'est à dire dont l'épaisseur de la paroi variait de 0 à 2 mm. Après un amorçage inhabituellement prolongé (près d'une minute, soit de 10 à 15 fois la durée habituelle, ce qui s'explique par le fait que la gaine évacue de la chaleur avant même le début de la réaction) la réaction se propage, mais de manière non stationnaire, sauf sur la fin de l'échantillon, l'essentiel de celui-ci ayant subi un fort préchauffage. Les considérations suivantes seront donc effectuées sur la fin de l'échantillon, là où la propagation est stationnaire.

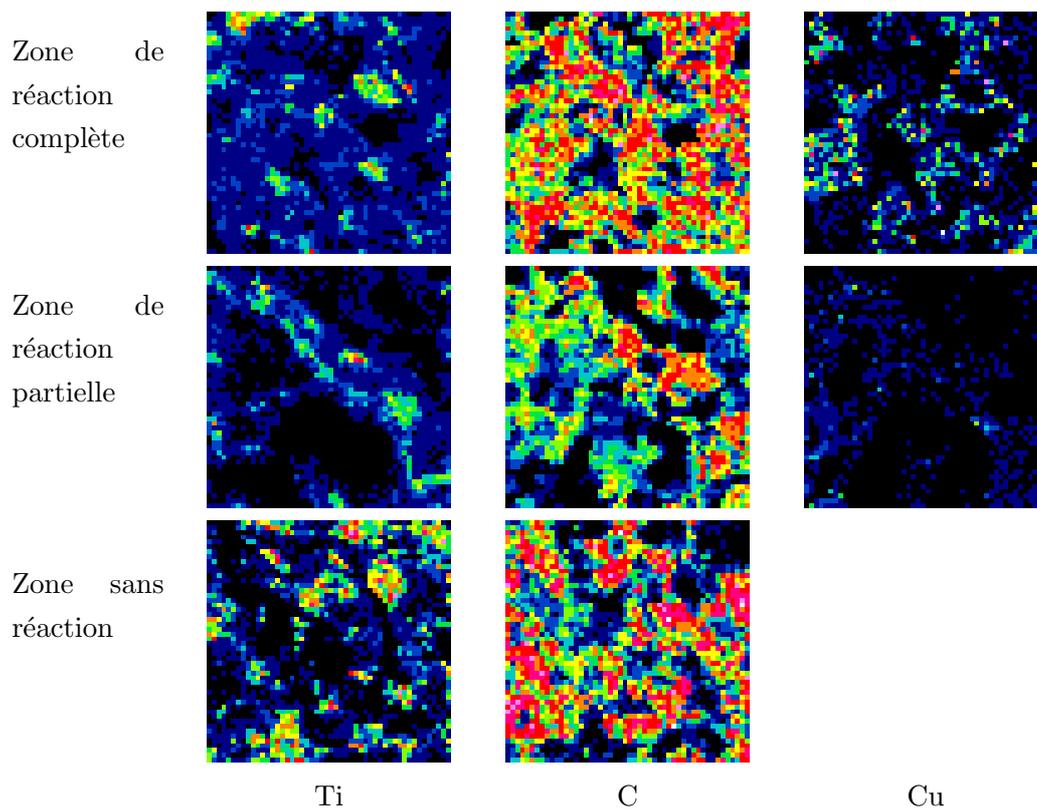


FIG. 6.2 – cartographie élémentaire d'un échantillon réagi au sein d'un tube de cuivre

Du point de vue du métal, on constate que si l'épaisseur du tube est faible, typiquement, inférieure à 0,9 mm, il y a fusion du cuivre, et maintien de sa structure au delà. Du point de vue de la réaction, elle est totale si l'épaisseur est suffisamment faible. Si l'épaisseur est très importante, nous avons un effet de trempe suffisant pour empêcher la réaction ; mais l'essentiel de la coupe de l'échantillon révèle une zone typique d'une réaction partielle où, le titane ayant fondu mais n'ayant pas totalement réagi, révèle au polissage un éclat métallique. Malheureusement, le choix du cuivre comme matériau de gaine ne laisse aucune marge de manœuvre, et ce métal se révèle même un fort mauvais candidat comme matériau transmetteur de pression : en effet, lorsque l'épaisseur de cuivre est suffisante pour ne pas subir de fusion, la trempe est déjà suffisamment efficace pour que la réaction ne soit pas complète. Enfin, on peut observer (figure 6.2) une pénétration du cuivre fondu si et seulement si la réaction est totale. On peut donc supposer que cette pénétration ne se fait qu'en fin de réaction.

De fait, le système ainsi présenté est inapplicable dans les conditions décrites, puisque on n'a jamais simultanément réaction totale et maintien de l'intégrité du tube de cuivre. Il serait donc nécessaire d'utiliser un tube de cuivre plus épais, afin d'éviter sa fusion, mais ayant une influence moindre sur la réaction en évitant sa trempe. Pour ce faire, il faudrait soit que la densité initiale des réactifs soit plus faible, ce qui réduirait la diffusivité thermique du mélange réactif et assurerait ainsi une meilleure isolation du cœur de l'échantillon, soit que le diamètre de l'échantillon soit plus important. Dans les deux cas, nous allons malheureusement à l'encontre de ce que l'on cherche, puisque on ainsi rend la densification plus difficile. On pourrait également envisager un amorçage plus brutal, en utilisant une réaction thermitique par exemple, qui est plus énergétique et démarrant à température plus basse qu'avec un amorceur classique, ce qui nous permettrait de limiter le préchauffage du cuivre. Mais la meilleure solution serait naturellement de changer de milieu transmetteur de pression, de « gaine », et d'en choisir un dont la diffusivité thermique soit plus faible et la température de fusion plus élevée. Cependant, le choix n'est pas aussi trivial que cela, car il faut cependant assurer un ramollissement de cette gaine, afin que la pression exercée à la fin du procédé puisse atteindre l'échantillon.

Un métal qui serait a priori un bon candidat pour une telle application serait le titane, dont la diffusivité thermique est 20 fois plus faible que celle du cuivre et qui possède en outre l'avantage d'éviter toute forme de contamination du produit final. Dans le pire des cas, s'il y a fusion partielle de la gaine, le titane pénétrant à l'intérieur de la matrice de céramique n'altérerait que superficiellement sa stœchiométrie. Pour ces raisons, le titane a donc été envisagé par nos collègues de Poitiers, et c'est naturellement sur ce métal qu'ont portés nos efforts de modélisation.

6.3.2 modélisation

Le modèle présenté ici a été développé avec Armelle Michau. Il ne présente pas de difficulté particulière par rapport à ce qui a été présenté dans le chapitre 3, si ce n'est que le domaine est désormais divisé en deux parties distinctes, la deuxième ne participant pas à la réaction, et ayant à la fois une plus grande diffusivité thermique et une plus grande densité. Il est cependant à noter que, dans la mesure où le pas de temps du calcul est directement proportionnel à la diffusivité thermique, le calcul sera considérablement ralenti si on veut qu'il préserve une certaine précision. La figure 6.3 représente l'état d'avancement de la réaction, trois secondes après l'amorçage, sur des échantillons de 10 mm de diamètre entourés de diverses épaisseurs de métal.

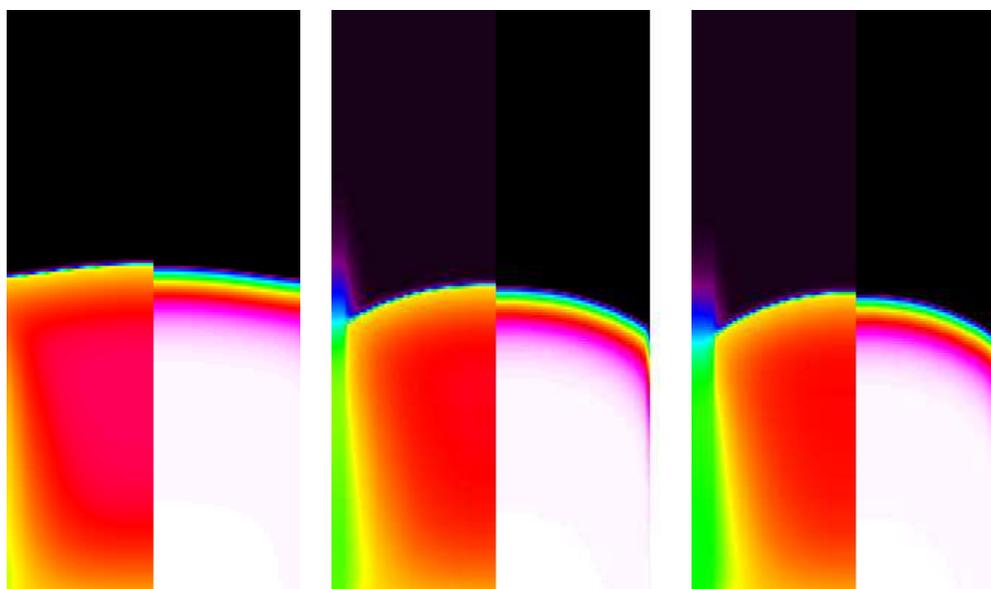


FIG. 6.3 – résultats de modélisation. Gauche : échantillon sans gaine ; centre : gaine de titane de 0,3 mm d'épaisseur ; droite : 0,6 mm d'épaisseur. Sur chaque image, la gauche représente la moitié gauche du profil thermique, la droite représente la partie droite du profil chimique

échelle de température : $T=300\text{K}$ $T=3000\text{K}$
 degré d'avancement de la réaction : $\alpha = 0$ $\alpha = 1$

On constate sur cette figure une diminution de la température maximale, au cœur de l'échantillon, ainsi qu'une augmentation de la courbure du front, et ce malgré le fait que le tube même ait tendance à propager la chaleur en amont du front plus vite que la

réaction même. Parallèlement, on aperçoit un léger ralentissement dans la propagation de la réaction, et, au voisinage de l'interface entre la partie réactive et le tube métallique, l'apparition d'une zone de faible épaisseur, dans laquelle la réaction prend un temps beaucoup plus important avant de s'achever. Nous savons que la réaction ne se produit pas à la même vitesse avant et après la fusion du titane, mais cet effet a été négligé dans notre modèle, de par le fait que, lors de la propagation dans un échantillon habituel, le temps de maintien en deçà de la température de fusion est négligeable. Il convient ici d'apporter une nuance car désormais, au voisinage immédiat du tube métallique, la réaction se produit exclusivement en deçà de la température de fusion du titane ; il est donc possible que, si nous avons surestimé la cinétique de la réaction lorsque le titane est solide, le modèle sous-estime l'épaisseur de la zone non réagie, et une comparaison entre expérience et modèle pourrait s'avérer utile pour raffiner ce dernier.

6.4 Extrusion

Ainsi que nous l'avons déjà souligné, augmenter la densité initiale ne suffit malheureusement pas à obtenir des échantillons denses car au delà d'une certaine densité, l'échantillon regagne de la porosité au cours de la réaction ; de plus, celle-ci devient difficile à amorcer car parallèlement à l'augmentation de la densité, nous avons une augmentation de la diffusivité thermique, et on perd alors tout ou partie de l'avantage énergétique du procédé.

Il existe cependant une variante du procédé SHS, généralement utilisée pour des réactions moins exoénergétiques, et que l'on appelle couramment l'explosion thermique. D'un point de vue pratique, il s'agit de chauffer l'ensemble de l'échantillon jusqu'à la température d'amorçage de la réaction. Énergétiquement parlant, ce procédé est plus gourmand, puisqu'il s'agit de chauffer tout l'échantillon, mais simultanément, les températures atteintes en fin de réaction sont bien supérieures et facilitent ainsi le frittage. Signalons enfin que, pour certaines réactions, on peut atteindre des températures qui sans cela nécessiteraient des investissements lourds.

Cette variante du procédé possède également un grand intérêt pour les composés à structure nanométrique, et dont la réactivité est plus forte. En effet, ces matériaux supportent difficilement le frittage appliqué classiquement aux autres matériaux thermomécaniques, de par la croissance granulaire qui y est associée. L'explosion thermique permet donc en un temps très bref de porter l'ensemble de l'échantillon à haute température tout en nécessitant un apport énergétique limité du fait de cette réactivité

accrue. Une application de la pression à ce moment là permettrait ainsi de densifier les échantillons tout en préservant la nanostructure [18].

Plus généralement, si on veut limiter l'apport énergétique de l'explosion thermique, il est nécessaire d'activer la réaction, mécaniquement ou d'une autre façon, supprimant ainsi une partie substantielle de l'énergie d'activation dans le but de limiter l'apport énergétique nécessaire à l'accomplissement de la réaction. Nous étudions actuellement l'utilisation de l'extrusion hydrostatique, qui permet tout à la fois de densifier l'échantillon de poudre, tout en activant celle-ci, soit par la rupture des grains les plus fragiles (graphite notamment), soit par la suppression de la couche d'oxyde à la surface des grains métalliques. Il a en effet été constaté que de nombreuses réactions ne s'amorcent que soit à la fusion du métal, soit lors d'une transition de phase allotropique de celui-ci. Or, si la fusion peut s'accompagner d'un changement de mode réactionnel (passage d'un mécanisme de diffusion à l'état solide à un mécanisme de dissolution-précipitation), rien de tel n'apparaît lors d'un changement de phase de type solide-solide. Dans les deux cas cependant, du fait d'une variation volumique importante lors du changement de phase, il y a généralement rupture de la couche superficielle d'oxyde (et parfois sa dissolution dans le métal liquide). Il est donc raisonnable de penser que les oxydes, ou, plus généralement, les impuretés présentes en surface des grains, peuvent jouer le rôle d'inhibiteur de la réaction.

L'utilisation de l'extrusion hydrostatique apporte donc une densification, mais avant la réaction proprement dite, soit, de fait, au moment où cette densification est le plus facile à achever : la dureté des produits obtenus rend cette technique virtuellement impossible à appliquer à froid après réaction. L'explosion thermique permet alors d'obtenir des fils, pris dans la gaine métallique nécessaire à l'extrusion (figure 6.4). Il sera cependant possible de retirer cette gaine, généralement en cuivre, soit mécaniquement, soit par dissolution en milieu acide.

Les résultats préliminaires obtenus sont encourageants ; nous avons notamment obtenu des composites céramique—intermétallique dans le système NiO—Al conduisant à une réduction totale du nickel par la formation d'alumine et sans porosité apparente. Nous poursuivons actuellement nos efforts en privilégiant cependant le mode réactionnel lent, par diffusion à l'état solide, afin d'éviter la fusion des réactifs et/ou des produits, dans le but d'éviter toute création de porosité et éventuellement de préserver l'orientation cristalline générée par l'extrusion. Nous pourrions ainsi obtenir des fils, ou tout au moins des échantillons ayant un rapport $\frac{L}{D} \gg 1$, denses, composites de nature intermétallique et céramique, et potentiellement texturés, ce qui représenterait un ensemble assez ex-

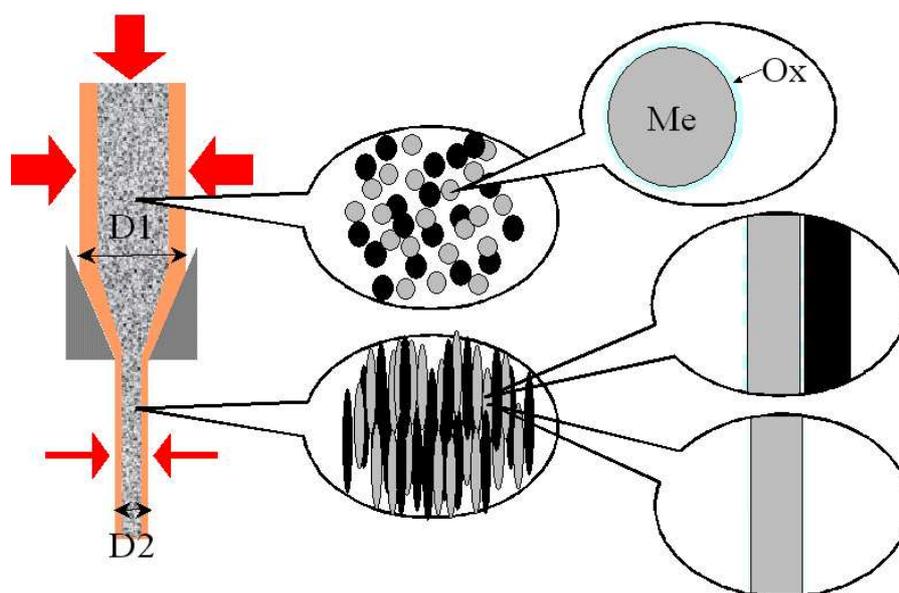


FIG. 6.4 – principe de l’activation par extrusion hydrostatique à froid. L’échantillon est au cœur d’un tube de cuivre, forcé au travers d’une filière en carbure de tungstène par une forte pression hydrostatique. Les grains de métal, généralement recouverts d’une fine pellicule d’oxyde sont ainsi densifiés et déformés plastiquement, provoquant une rupture (ou un affinement) de l’oxyde .

ceptionnel, justifiant pleinement le coût de fabrication.

6.5 Conclusions

Ainsi que nous l’avons vu, de multiples voies sont ouvertes dans le but de densifier les produits des réactions SHS. Naturellement, toutes les voies ne sont pas ouvertes à tous les matériaux, mais nous disposons dès à présent d’un large éventail de méthodes qui toutes ont une action potentiellement intéressante. Il reste que la meilleure méthode sera certainement, *in fine*, selon le matériau considéré et l’application envisagée, une combinaison de ces méthodes. En effet il est fort probable que l’application de chaque méthode indépendamment des autres serait certainement trop exigeante pour être envisageable. Ainsi, si l’on cherche à densifier un échantillon en utilisant exclusivement la pression (HIP), sans additif de frittage, les pressions requises risquent d’être un frein sérieux à l’utilisation de cette méthode. A l’inverse, si l’on compte exclusivement sur un

additif de frittage, les quantités requises risquent d'être nuisibles aux propriétés finales du matériau.

Ainsi, au delà des études décrites dans ce chapitre, de nombreuses perspectives peuvent voir le jour, à l'intersection même de ces études, afin de tirer le meilleur de chaque méthode tout en évitant le pire.

Enfin, des variantes de ces méthodes devront être étudiées. Nous pensons de prime abord à l'explosion sous charge, dans une géométrie proche de celle utilisée en [18], mais également, généralisant la technique de l'extrusion-réaction, à l'utilisation dans un cadre plus large des contraintes anisotropiques pour densifier les matériaux, selon les techniques qu'il m'a été donné d'apprendre lors de mon séjour au Japon.

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

Nous avons volontairement passé sous silence, dans ce qui précède, l'ensemble de nos activités pour lesquelles nous n'étions pas « maître d'œuvre », et notamment tout l'aspect *intermétalliques à structure nanométrique*, dirigé par nos collègues de Dijon et Belfort-Sévenans, et tout ce qui concerne les études de réactivité lors de la synthèse du carbure de titane après co-broyage des réactifs et l'étude de la trempe de ces réactions, ces deux derniers sujets étant dirigés par nos collègues de Poitiers ; il va sans dire que ces sujets, suite à l'engouement actuel vis-à-vis des nanomatériaux sont actuellement très porteurs, mais notre contribution, aussi importante puisse-t-elle être, ne touche pas à l'aspect central de la problématique envisagée, à savoir la corrélation entre la taille des particules et les propriétés macroscopiques (réactivité chimique, propriétés mécaniques, résistance à la corrosion). En ce qui me concerne donc *en propre*, les perspectives suivantes peuvent être dégagées :

1. Le rapprochement que j'effectue vers les activités de Patrick Langlois, CR provenant de l'ex-UPR 211, rattaché au laboratoire depuis l'an 2000 et spécialiste de la mise en forme par extrusion hydrostatique, semble prometteur pour la densification finale de ces matériaux nanostructurés, densification qui demeure toujours difficile, notamment de par leur tendance à un fort grossissement de grains lors de tout traitement thermique.
2. Dans un tout autre ordre d'idée, mais toujours en ce qui concerne les nanomatériaux, l'extrusion hydrostatique peut nous permettre d'appréhender un certain nombre d'aspects fondamentaux qui entrent dans leur élaboration. L'accroissement de la réactivité des matériaux co-broyés a été constatée expérimentalement de longue date ; cependant, il est toujours difficile aujourd'hui de comprendre exacte-

ment à quoi cette sensibilisation du matériau est due, car de nombreux phénomènes entrent en jeu : suppression des couches d'oxydes, diminution des tailles des particules (ou, ce qui est presque équivalent, augmentation du rapport surface/volume), forte concentration de contraintes résiduelles, forte surface de contact entre les réactifs. . . L'extrusion quant à elle présente le même type de phénomènes, à l'exception de la taille des grains. Une étude astucieusement conçue, comparant les résultats obtenus à partir d'un même lot de poudre, subissant un broyage ou une extrusion, devrait donc permettre d'isoler la contribution de la seule taille de grains. Puis, les échantillons extrudés, contrairement aux échantillons co-broyés, peuvent être désagglomérés, puis re-pressés de manière classique afin de voir l'influence des surfaces de contacts ; avant d'être re-pressés, il peuvent être aérés, afin de voir l'influence de couches d'oxydes superficielles ; enfin, ils peuvent être recuits afin de vérifier la sensibilité de la réaction aux contraintes résiduelles. Il devrait donc être possible, grâce à l'extrusion hydrostatique, de séparer les uns des autres les différents phénomènes qui entrent dans le procédé MASHS (Mechanically Activated SHS, procédé qui consiste à effectuer un broyage de courte durée sur les réactifs).

3. Enfin, nous ne pouvons terminer sur l'extrusion sans mentionner les réactions SHS dans les systèmes solide-gaz. Le système que nous envisageons de traiter concerne la synthèse de nitrure d'aluminium, AlN, en faisant réagir directement de l'aluminium sous une pression modérée d'azote. Industriellement parlant, le principal défaut de ce matériau tient à ses impuretés en oxygène, pour lequel l'aluminium possède une grande affinité. Mais de par sa très grande ductilité, l'aluminium permet des réductions de section particulièrement importantes $\frac{D_1}{D_2} \geq 30$, ce qui nous permettrait de partir d'aluminium « massif », à faible rapport surface/volume, et donc à faible teneur en oxygène. Si cette extrusion est alors réalisée directement sous pression d'azote, nous pourrions éviter toute contamination d'oxygène et donc toute présence de couche d'alumine entre les réactifs ; la réduction de section, augmentant le rapport surface/volume dans les mêmes proportions, nous obtiendrions alors un matériau suffisamment réactif pour que la réaction de nitruration se produise dans de bonnes conditions.

En dehors des collaborations nationales, dont il a été abondamment question, nous avons également développé une collaboration forte avec l'Université Badji Mokhtar d'Annaba (Algérie), au sein de laquelle nous poursuivons l'étude de sujets connexes à ceux qui ont été présentés ici et qui ont fait l'objet, pour les années 2003-2005 de quatre thèses algériennes dont nous avons fourni les sujets. Cette forme de collaboration a été répétée

en 2005 ; de plus, l'un des étudiants algériens a obtenu une bourse de l'Agence Universitaire de la Francophonie, ce qui nous permet de travailler beaucoup plus étroitement. Même si nous jouons davantage que dans les autres collaborations le rôle de « maître d'œuvre », les chercheurs locaux n'ayant pas ou peu d'expérience dans le domaine, l'état d'avancement de ces travaux est à l'heure actuelle trop peu avancée pour figurer ici. Enfin, suite à notre participation à un workshop franco-russe co-organisé par l'ISMAN (Russie) et le GDR-2391-SC auquel nous appartenons, nous développons actuellement une collaboration avec cet institut.

Bibliographie

- [1] Y. Touloukian, *Thermophysical Properties of Matter*, the TPRC Data Series, Plenum Press, New York (1972)
- [2] Dominique Vrel, Jean-Marc Lihmann and Jean-Pierre Petitet, *Synthesis of titanium carbide by self-propagating powder reactions. Part I : enthalpy of formation of TiC*, Journal of Chemical and Engineering Data, 40, 280-282, 1995.
- [3] – E. I. Maksimov, A. G. Merzhanov, *Theory of combustion of condensed substances*, Combustion Explosion and Shock Waves, Traduction anglaise de Fizika Goreniya i Vzryva, vol. 2 n° 1 (1966), pp 47-58.
 - A. P. Aldushin, B. I. Khaikin, K. G. Shkadinskii, *Effect of the inhomogeneity of the internal structure of the medium on the combustion of condensed mixtures, interacting through a layer of product*, Traduction anglaise de Fizika Goreniya i Vzryva, vol. 12 n° 6 (1976), pp. 819-827.
 - A. A. Zenin, A. G. Merzhanov, G. A. Nersisyan, *Thermal wave structure in SHS process (by the example of boride synthesis)*, Traduction anglaise de Fizika Goreniya i Vzryva, vol. 17 n° 1 (1981), pp 79-90.
- [4] M. Ohyanagi, T. Yamamoto, M. Koizumi, *Wave velocity and kinetics of TiC combustion synthesis*, communication orale à l'Institut des Mines de Cracovie.
- [5] B. Schulz, *Thermal conductivities of porous and highly porous materials*, High Temperatures-High Pressures, vol 13, n° 6 (1981), pp 649-660.
- [6] – Parker, W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., and Abbott G.L., *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*, J. Appl. Phys., v. 32, pp. 1679-1684, 1961
 - M. Laurent, H. Helali, C. Fort, *Measurement of thermal diffusivity at very high temperatures*, High Temperatures-High pressures, v. 26, No. 3, pp. 317-321 (1994).

-
- I. Philippi, J.C. Batsale, D. Maillet and A. Degiovanni, *Measurement of thermal diffusivities through processing of infrared images*, Rev. Sci. Instrument, 66(1), pp 182-192, (1995).
- [7] – T. Boddington, P.G. Laye, J.R.G. Pude, J. Tipping, *Combustion and Flame*, vol. 47 (1982) p. 235.
- M.-C. Dumez, R.-M. Marin-Ayral, J.-C. Tedenac, *The role of experimental parameters in combustion synthesis of NiAl under high gas pressure*, Journal of Alloys and Compounds. 27 March 1998 ; 268(1-2) : 141-51
- [8] Dominique Vrel, Jean-Marc Lihrmann, Pascal Tobaly, *Contribution of solid-state diffusion to the formation of titanium carbide by combustion synthesis*, Journal of Materials Synthesis and Processing, 2, 3, 179-187, 1994.
- [9] Sylvain Dubois, Nikhil Karnatak, Marie-France Beaufort, Dominique Vrel, *Experimental evidence of the emptying core mechanism during combustion synthesis of TiC performed under isostatic gas pressure*, Journal of Materials Synthesis and Processing, 9 (2001), 5, 253-257.
- [10] – J.-F. Javel, M. Dirand, J. J. Kuntz, F. Z. Nazzik, J.-C. Gachon, *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 247, 72.
- J.-F. Javel, *Suivi par diffraction X en temps réel de la formation par combustion auto-entretenu d'intermétalliques ; cas de composés appartenant aux familles Al-Ni, Al-Ti et Al-Ti-Ni*, thèse de l'université Henri Poincaré - Nancy 1, 3 octobre 1997.
- O. Held, *Etude des réactions de combustion auto-entretenu par diffraction X en temps réel pour différents intermétalliques de la famille Al-Ti-Ni. Elaboration de ces mêmes intermétalliques par broyage mécanique et étude de leur cinétique de cristallisation*, thèse de l'université Henri Poincaré - Nancy 1, 4 novembre 1999.
- F. Bernard, E. Gaffet, M. Gramond, M. Gailhanou, J.-C. Gachon, *Simultaneous IR and time-resolved X-ray diffraction measurements for studying self-sustained reactions*, *Journal of Synchrotron Radiation*, 7, 1, 27-33 (2000)
- [11] D. Vrel, N. Girodon-Boulandet et al., *A new experimental setup for the time resolved x-ray diffraction study of self-propagating high-temperature synthesis*, *Review of Scientific Instruments*, 73, 2, 422-428 (2002).
- [12] – F. Charlot, F. Bernard, E. Gaffet, D. Klein, J.-C. Niepce, *In situ time-resolved diffraction coupled with a thermal IR camera to study mechanically activated SHS reaction : case of Fe-Al binary system*, *Acta Materialia*. 15 Jan. 1999 ; 47(2) : 619-29

-
- V. Gauthier, C. Josse, F. Bernard, E. Gaffet, J.-P. Larpin, *Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process*, Materials Science & Engineering A Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing, 15 June 1999 ; A265(1-2) : 117-28
 - V. Gauthier, F. Bernard, E. Gaffet, C. Josse, J.-P. Larpin, *In-situ time resolved X-ray diffraction study of the formation of the nanocrystalline NbAl₃ phase by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis reaction*, Materials Science & Engineering A Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing, 30 Nov. 1999 ; A272(2) : 334-41.
 - F. Bernard, H. Souha, E. Gaffet, *Enhancement of self-sustaining reaction Cu₃Si phase formation starting from mechanically activated powders*, Materials Science & Engineering A Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing, 2000, A284, 301-306.
 - Ch. Gras, D. Vrel, E. Gaffet, F. Bernard, *Mechanical activation effect on the self-sustaining combustion reaction in the Mo-Si system*, Journal of Alloys and Compounds, 2001, 314, 240-50.
 - [13] – E. I. Santiago, A. V. C. Andrade, C. O. Paiva-Santos, L. O. S. Bulhoes, *Structural and electrochemical properties of LiCoO₂ prepared by combustion synthesis*, Solid State Ionics, Feb 2003 ; 158 (1-2) : 91-102
 - Monica G. Lazarraga, Sankar Mandal, Joaquin Ibanez, J. Manuel Amarilla, Jose M. Rojo, *LiMn₂O₄ -based composites processed by a chemical-route. Microstructural, electrical, electrochemical, and mechanical characterization*, Journal of Power Sources 115 (2003) 315-322.
 - [14] X. H. Zhang, X. D. He, J. C. Han, W. Qu, V. L. Kvalin, *Combustion synthesis and densification of large-scale TiC-xNi cermets*, Materials Letters, Oct. 2002 ; 56 (3) : 183-187
 - [15] A.-L. Dumont, *Composites MoSi₂/Al₂O₃ : élaboration à partir de réactions auto-entretenues (SHS) et caractérisations*, thèse de l'université de Limoges, 19 mars 1999.
 - [16] R. Tomoshige, H. Tanaka, A. Kato, K. Imamura, A. Chiba, *Application of Explosive Shock Compaction to Functionally Graded Materials Produced by SHS Reaction*, International-Journal-of-Self-Propagating-High-Temperature-Synthesis. 2000 ; 8(4) : 487
 - [17] Dominique Vrel, Marie-France Beaufort, Nikhil Karnatak, Sylvain Dubois, *Titanium*

carbide self-propagating high-temperature synthesis in a non-centered copper tube, Journal of Materials Synthesis and Processing, 10 (2002),4, 183-189.

- [18] – Z. A. Munir, F. Charlot, F. Bernard, E. Gaffet, « *One step synthesis and consolidation of nanophase materials* », US Patent N° 6 200 515 B – 13th of March 2001
- S. Paris, C. Valot, L. Gosmain, E. Gaffet, F. Bernard, Z. A. Munir, *Investigation of mechanically activated field-activated pressure-assisted synthesis processing parameters for producing dense nanostructured FeAl* », Journal of Materials Research, Oct. 2003 ; 18 (10) : 2331-2338.