

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département d'Aéronautique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Aéronautique

ELABORATION ET CARATERISATION DE NANOCOMPOSITE AL-Ti POUR L'AERONAUTIQUE

Par

ABADA Abderrahim

:

Devant le jury composé de :

S. BOUKRAA	Professeur,	U. de Blida	Président
S. BERGHEUL	Maître de conférence	U. de Blida	Rapporteur
M. AZZAZ	Professeur	U.S.T.H.B. Alger	Examineur
M. LAGHA	, Maître de conférence	U. de Blida	Examineur
Z. HAMLATI	Maître assistant	U. de Blida	Examineur

Blida, Mai 2010

RESUME

Depuis une trentaine d'années, les matériaux nanostructurés (ou nanométriques) connaissent un intérêt grandissant, en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition.

De nombreuses méthodes d'élaboration des nanomatériaux se sont développées, parmi ces méthodes la mécanosynthèse ou broyage mécanique. La mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 nm) d'un ou de plusieurs éléments afin de produire des matériaux nanométriques.

Les alliages à base d'Aluminium et de Titane ont été très étudiés, car ils présentent un grand intérêt pour les applications structurales à haute température (faible densité, résistance spécifique élevée, meilleure tenue mécanique et plus grande résistance à l'oxydation, et enfin bonne résistance à haute température).

Dans ce travail, nous avons étudié l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$ qui a été élaboré dans un broyeur planétaire, en tenant compte du temps de broyage qui est un facteur d'étude important dans l'évolution structurale du composé.

Des caractérisations ont été réalisées par la DRX, la Microscopie électronique à balayage, les courants de Foucault, la dureté et enfin une étude sur la réaction de notre alliage préparé par mécanosynthèse face à la corrosion.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier infiniment mon dieu tout puissant pour l'aide qu'il m'a apporté pour la réalisation de ce modeste travail. Je remercie mes parents pour le courage et le soutien morale.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur S. Bergheul, maître de conférence à l'Université Saad Dahleb de Blida, qui, en me proposant cette étude, m'a accordé sa confiance. Grâce à son dynamisme et son sérieux, a rendu ce travail fort agréable. Je le remercie pour son soutien et pour m'avoir fait profiter de son expérience et de sa grande compétence. J'ignore comment vous exprimer ma profonde reconnaissance, j'espère que cette étude en sera la preuve.

Je suis honorée de la présence au titre de président de jury de Monsieur M. Boukraa, professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur M. Azzaz, Professeur à l'Université Houari Boumèdiène, pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail.

J'exprime également tous mes remerciements à Monsieur M. Lagha maître de conférence, à l'Université Saad Dahleb de Blida, pour avoir acceptée de critiquer mon travail et d'avoir bien voulu participer au jury.

Je remercie également Madame, Z Hamlati maître assistant, à l'Université Saad Dahleb de Blida, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Enfin, et sans oublier, un grand merci à ma chère Fiancée pour le soutien et le réconfort qu'elle m'a apportés.

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	2
TABLE DES MATIERES	3
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	7
INTRODUCTION	10
 1. PROPRIETES GENERALES DES NANOMATERIAUX	 12
1.1. Introduction	12
1.1.1. Historique	12
1.1.2. Définition	14
1.2. Propriétés	15
1.2.1. Propriétés optiques	16
1.2.2. Propriétés chimiques	16
1.2.3. Propriétés électriques	16
1.2.4. Propriétés magnétiques	16
1.2.5. Propriétés mécaniques	17
1.3. Classification des nanomatériaux	18
1.1.1. Clusters d'atomes de dimension nulle	19
1.1.2. Les films minces et multicouches de 1D ou 2D	19
1.1.3. Matériaux nanophasés	20
1.4. Élaboration des nanomatériaux	20
1.4.1. Élaboration par voie physique	21
1.4.2. Élaboration par voie chimique	21
1.4.3. Élaboration par voie mécanique	23
1.5. La mécanosynthèse	24
1.5.1 Le broyage	25
1.5.2 Facteurs affectant la mécanosynthèse	26
1.5.2.1. Les Types de broyeurs	26
1.5.2.2. L'intensité et la vitesse de broyage	29

1.5.2.3. Le temps de broyage	32
1.5.2.4. Le rapport masse bille/poudre	32
1.5.2.5. L'atmosphère de broyage	32
1.5.2.6. La température de broyage	32
1.5.3. Mécanisme de broyage d'alliages et de composés	33
1.5.4. Types de mélanges	34
1.5.4.1. Le mélange de composés ductiles – ductiles	34
1.5.4.2. Le mélange de composés ductiles – fragiles	35
1.5.4.3. Le mélange de composés fragiles – fragiles	35
1.5.5. La Mécanosynthèse directe par Eric GAFFET	35
1.5.5.1. Mécanisme de formation des nanostructures	36
1.6. Propriétés des éléments Al et Ti et ses alliages	37
1.6.1. Propriétés de l'aluminium	37
1.6.2. Propriétés de titane	38
1.6.3. Propriétés des alliages à base de l'aluminium et titane	39
1.6.4. Application envisagée de l'aluminium et titane	40
1.7. Les alliages à base de l'aluminium et titane	42
1.7.1. Diagramme d'équilibre	42
1.7.2. Structure cristallographique de TiAl et Ti ₃ Al	44
1.8. Mécanosynthèse des alliages Al-Ti	44
 2. TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET DE CARACTERISATION DES ALLIAGES Al-Ti	 48
2.1. Introduction	48
2.2. Élaboration des échantillons	48
2.2.1. Description du broyeur planétaire PM 400	48
2.2.2. Paramètre de broyage	50
2.2.3. La boîte à gants	51
2.2.4. Presse hydraulique	52
2.2.5. Compactage à froid	53
2.3. Paramètres de broyage utilisés	53
2.4. Technique de caractérisation des Alliages Al-Ti	55
2.4.1. La technique de diffraction des rayons X	55

	5
2.4.1.1. Principes généraux	55
2.4.1.2. Localisation des pics de diffraction	58
2.4.1.3. Évaluation des contraintes par la diffraction des rayons X	58
2.4.1.4. Calcul des paramètres de maille	59
2.4.1.5. Calcul de la taille des grains diffractant	59
2.4.2. Microscope Electronique à Balayage	61
2.4.2.1. Principe	61
2.4.2.2. Interaction du faisceau électronique avec l'échantillon	62
2.4.2.3. Contrôle par courant de Foucault	63
2.4.2.4. La profondeur standard	64
2.4.2.5. Diagramme d'impédance normalisé	65
2.4.3. La micro dureté	67
2.4.3.1. Principe de l'essai Vickers	68
2.4.4. Les hyperfréquences	70
3. RESULTATS ET INTERPRETATIONS	74
3.1. Introduction	74
3.2. Evolution de la morphologie des poudres en fonction du temps de broyage	74
3.2.1. Microstructure du $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ pour 6h de broyage	75
3.2.2. Microstructure du $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ pour 12h de broyage	76
3.2.3. Microstructure du $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ pour 24h de broyage	77
3.2.4. Microstructure du $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ pour 48h de broyage	78
3.2.5. Microstructure du $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ pour 100h de broyage	79
3.3. Résultats de contrôle par courants de Foucault	80
3.3.1. Variation de l'impédance	80
3.3.2. Variation de la résistance	81
3.3.3. Variation de l'impédance	82
3.3.4. Variation de la dureté	83
3.4. Les résultats de Diffraction de rayon X (DRX)	83
3.4.1. Evolution structurale de la poudre $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ durant le broyage	83
3.4.2. Paramètre de maille	85
3.4.3. Taille des cristallites	86

4. ETUDE DE LA CORROSION	90
4.1. Généralités	90
4.1.1. Définition de la corrosion	90
4.1.2. Classification des phénomènes de corrosion	90
4.2. Les causes de la corrosion	93
4.3. Les paramètres physiques	94
4.3.1. La température	95
4.4. Introduction aux méthodes de mesure	96
4.5. Principes électrochimiques des méthodes utilisées	96
4.6. Evolution du potentiel en fonction du temps $e = f(t)$	97
4.7. Méthode de Tafel	97
4.8. Méthode de la résistance de polarisation R_p (loi de Stern et Geary)	100
4.8.1. Méthode de calcul	101
4.8.2. Impédance d'une interface électrochimique	102
4.9. Potentiel au repos $E = f(t)$	103
4.10. Méthodes électrochimiques	104
4.10.1. Expérimental	104
4.11. Evolution du potentiel de repos en fonction du temps	104
4.11.1. Cellule électrochimique	104
4.11.2. Préparation de l'électrode de travail	106
4.11.3. L'électrolyte	106
4.11.4. Chaîne de mesure électrochimique	106
4.11.5. Acquisition et traitement des données	108
4.11.6. Paramètres électrochimiques	108
4.12. Les courbes de Tafel $\log I = f(E)$	108
CONCLUSION	112
REFERENCES	114

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Les nanomatériaux	14
Figure 1.2	Les échelles caractéristiques de nanotechnologie vont de 1 à 100	15
Figure 1.3	Variation de la dureté en fonction de $d^{-1/2}$ pour les alliages de Fe, Nb ₃ Sn, Ti- ₂₄ Al- ₁₁ Nb, γ -TiAl, et Ni ₃ Al	17
Figure 1.4	Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité	18
Figure 1.5	Représentation schématique d'une nanostructure 3D, où les grains cristallisés (en noire) sont liés par des joints de grains (en blanc) possédant un ordre topologique et chimique différent	20
Figure 1.6	Le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits	22
Figure 1.7	Déposition chimique en phase vapeur	23
Figure 1.8	Nombre de publications dans le domaine de la mécanosynthèse	25
Figure 1.9	Les différents types de broyeur vertical	27
Figure 1.10	SPEX 8000 mélangeur / broyeur	28
Figure 1.11	Broyeur planétaire Pulverisette P-5	28
Figure 1.12	Schéma du broyeur planétaire	29
Figure 1.13	Broyeur planétaire : Une représentation schématique d'une jarre de broyage en mouvement. Ω est la vitesse angulaire du plateau tournant et ω est la vitesse de rotation de la jarre sur elle-même	31
Figure 1.14	Effet des collisions sur des particules ductiles et fragiles	33
Figure 1.15	Evolution de la poudre élémentaire durant le broyage	34
Figure 1.16	Diagramme d'équilibre	43
Figure 1.17	Structures cristallographiques de TiAl (a) et Ti ₃ Al (b)	44
Figure 2.1	Broyeur planétaire type RETSCH PM400.	49
Figure 2.2	Les jarres et les billes de broyage appropriés dans le PM400.	49
Figure 2.3 (a)	Présentation schématique du mouvement du plateau et des jarres.	50
Figure 2.3 (b)	Mouvement des billes et les poudres à l'intérieur des jarres	50
Figure 2.4	Boîte à gants.	52
Figure 2.5	Presse hydraulique	52
Figure 2.6	La matrice à forme circulaire	53
Figure 2.7	Illustration d'un pic de diffraction	57

Figure 2.8	Illustration de l'effet de distorsion sur les pics de diffraction	59
Figure 2.9	Schéma de Microscope Electronique a Balayage (MEB)	62
Figure 2.10.a	Interaction du faisceau électronique avec l'échantillon.	62
Figure 2.10.b	Poire de diffusion	63
Figure 2.11	Principe des courants de Foucault	64
Figure 2.12	Influences des différents paramètres sur le tracé du diagramme d'impédance normalisé.	66
Figure 2.13	Équipements utilisés lors des mesures de courants de Foucault.	66
Figure 2.14	Empreinte laissée par l'indenteur	67
Figure 2.15	Principe de la dureté.	69
Figure 2.16	Spectre électromagnétique	70
Figure 2.17	La configuration d'une chaîne de mesure du coefficient de réflexion.	71
Figure 3.1	(a) Spectre (EDAX), b) Micrographies des poudres initiales pures	74
Figure 3.2	Morphologie de la poudre $Al_{60}Ti_{40}$ après 6h de broyage	75
Figure 3.3	Analyse moyenne d'une particule de l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$ par EDX après 6h de broyage.	76
Figure 3.4	Morphologie de la poudre de $Al_{60}Ti_{40}$ après 12h de broyage	76
Figure 3.5	Analyse moyenne d'une particule de l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$ par EDX après 12h de broyage.	77
Figure 3.6	Morphologie de la poudre de $Al_{60}Ti_{40}$ après 24h de broyage	78
Figure 3.7	Analyse moyenne d'une particule de l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$ par EDX après 24h de broyage.	78
Figure 3.8	Morphologie de la poudre de $Al_{60}Ti_{40}$ après 48h de broyage	79
Figure 3.9	Analyse moyenne d'une particule de l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$ par EDX après 48h de broyage.	80
Figure 3.10	Morphologie de la poudre de $Al_{60}Ti_{40}$ après 100h de broyage	80
Figure 3.11	Analyse moyenne d'une particule de l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$ par EDX après 100h de broyage.	81
Figure 3.12	Diagramme d'impédance normalisé des échantillons entre 0h et 100h de broyage	82
Figure 3.13	Variation la résistance en fonction du temps de broyage	83
Figure 3.14	Variation de l'impédance en fonction du temps de broyage	84
Figure 3.15	Variation de la dureté	84
Figure 3.16	Les diffractogrammes des poudres du mélange $Al_{60}Ti_{40}$ en fonction du temps de broyage	86
Figure 3.17	Evolution paramètre de maille en fonction du temps de broyage	87

Figure 3.18	Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage	88
Figure 4.1	Structure atomique de l'interface métal-solution	91
Figure 4.2	Biodégradation des matériaux métalliques - Interactions matériau – milieu – microorganismes.	93
Figure 4.3	Courbe de polarisation	98
Figure 4.4	Représentation schématique des courbes intensité- potentiel caractéristique d'une cinétique: d'activation (a), sous contrôle diffusionnel (b) et sous contrôle mixte (c)	98
Figure 4.5	Courbe de polarisation linéaire	100
Figure 4.6	Circuit électrique équivalent à une interface électrochimique	101
Figure 4.7	Evolution du potentiel libre avec le temps	102
Figure 4.8	les électrodes utilisées dans les tests électrochimiques	104
Figure 4.9	Schéma de l'électrode de travail	104
Figure 4.10	Schéma de la chaîne de mesure et la cellule électrochimique.	105
Tableau 1.1	Élargissement de l'application de la mécanosynthèse	24
Tableau 1.2	L'énergie de broyage en fonction de la vitesse de rotation du plateau d'après le modèle de Abdellaoui et Gaffet	31
Tableau 1.3	Présente une comparaison des propriétés de l'alliage à base de TiAl avec celles des superalliages base nickel et des alliages de titane classique.	39
Tableau 2.1	Les conditions de synthèses des produits utilisés	51
Tableau 2.2	Interprétation des paramètres des pics de diffraction	57

INTRODUCTION

L'évolution spectaculaire de la diversité et des performances des matériaux est due à une compréhension et à une maîtrise de plus en plus fines de leur structure. Les systèmes nanostructurés présentent des caractéristiques tout à fait particulières du fait de leur taille réduite.

Les nanomatériaux ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie en raison des applications potentielles extrêmement variées. Ces matériaux, varient sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres, se présentent sous diverses formes selon leur dimensionnalité et sont caractérisés par la présence d'une fraction d'atome ayant un arrangement désordonné appelé joint de grain. La particularité de ces matériaux est qu'ils présentent une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles du matériau massif. La présence des joints de grains est de toute évidence un facteur important pour expliquer ces différences. L'élaboration de ces matériaux repose sur des voies d'élaboration extrêmement variées, entre autres, la Mécanosynthèse.

Cette technique permet d'élaborer des poudres nanostructurées par broyage. Ainsi, malgré les progrès enregistrés dans l'étude des matériaux nanostructurés, l'obtention d'un alliage bien défini nécessite le contrôle d'un certain nombre de paramètres de broyage, ainsi qu'un bon conditionnement des échantillons destinés aux techniques de caractérisation.

Il faut noter que l'utilisation du broyage entraîne l'introduction de déformations et une très grande densité de défauts (dislocations, impureté ou lacunes) dans les grains microcristallins. Notre travail est consacré à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de poudres nanostructurées Al-Ti.

Le développement des avions et des engins spatiaux nécessite de nouveaux alliages présentant des propriétés spécifiques. Ces derniers présentent à la fois une densité nettement plus faible que celle d'un superalliage, une résistance mécanique élevée à haute température, une grande stabilité dimensionnelle et une bonne tenue à l'oxydation.

Il est admis que les alliages Aluminium-Titane présentent :

- Une bonne tenue à la haute température ;
- Un module d'élasticité très élevée ;
- Une densité faible ;
- Une grande résistance à l'oxydation ;
- Une conductivité thermique assez grande.

Notre travail a été scindé en quatre chapitres :

Une étude bibliographique a été menée au premier chapitre, en vue de mieux assimiler les connaissances actuelles sur les nanomatériaux et les différents travaux portant sur les domaines d'applications de la mécanosynthèse.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation qui ont été utilisées dans notre étude.

L'interprétation des résultats expérimentaux tirés de différentes techniques de caractérisation sont présentés dans le troisième chapitre.

Le dernier chapitre, traite le phénomène de corrosion et le comportement de notre alliage part à rapport à ce dernier.

CHAPITRE 1

PROPRIETES GENERALES DES NANOMATERIAUX

1.1. Introduction

Les nanotechnologies englobent toutes les techniques permettant la manipulation et l'élaboration de matériaux à l'échelle du nanomètre (10^{-9} Mètre). C'est un domaine privilégié d'étude en ce début de 21ème siècle, car ses applications potentielles dans l'industrie sont nombreuses et extrêmement variées [1]. En parle de nanoscience. De nanostructures, de nanotubes, de nanotransistors, de nanomatériaux, etc.

De nombreux laboratoires mènent activement des recherches dans ce domaine. Les applications potentielles de ces « nanomatériaux » sont extrêmement variées et intègrent plusieurs domaines ; de l'industrie spatiale, la médecine à la biologie en passant par l'informatique et la création de matériaux robustes et légers à la fois. La mise en œuvre d'objets directement au niveau moléculaire, voire atomique, ouvre des perspectives passionnantes.

Observer la matière et la travailler à l'échelle atomique constitue un horizon fascinant d'innovations prometteuses [2]. En fait, l'idée de manipuler les atomes éléments constitutifs de la matière, est devenue réalité. Le microscope à effet tunnel, mis au point en 1982, a permis ce « zoom dans l'univers de l'atome ». C'est là que, les termes de « nanomatériau » « matériau nanostructuré » sont apparus, la notion de nanomatériau a réellement émergé lorsque les céramistes et métallurgistes ont constaté que l'affinement de la microstructure de leurs matériaux modifiait leurs propriétés. Mais l'étude et l'utilisation de ce qui est désormais appelé de la sorte sont nettement plus anciennes.

1.1.1. Historique

L'histoire des nanomatériaux est indissociable de celle des instruments ayant permis l'observation, la mesure et la manipulation à l'échelle atomique dans la deuxième moitié du XXe siècle.

En 1959 le physicien Richard Feynman prononce son fameux discours sur les nanosciences à la société américaine de physique « *There is plenty of room at the bottom* ». Pour illustrer les enjeux des nanosciences, celui-ci avance la possibilité de faire tenir les 24 volumes de *l'Encyclopedia Britannica* sur une tête d'épingle.

Au début des années 1970, l'invention du principe du *Bottom up* présente une véritable révolution dans l'histoire des techniques. Il consiste à concevoir et fabriquer des structures miniatures en partant du niveau atomique. On peut considérer que c'est ce renversement dans la façon de penser la production des objets, qui marque l'avènement réel des nanomatériaux et les nanotechnologies en général. Apparition de la technique de vectorisation des médicaments, grâce à l'utilisation des liposomes. La première utilisation du terme « nano » était en 1974 par le chercheur de l'université des sciences de Tokyo, le Japonais Norio Taniguchi.

En 1981 le laboratoire IBM de Zurich (Suisse) a inventé le microscope à effet tunnel par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer. Cette invention a été récompensée par l'attribution du prix Nobel. Ce microscope utilise un phénomène quantique, l'effet tunnel, pour déterminer la morphologie et la densité d'états électroniques de surfaces conductrices ou semi-conductrices avec une résolution spatiale pouvant être égale ou inférieure à la taille des atomes ce qui permet non seulement d'observer les atomes sur les surfaces, mais également de les déplacer un par un.

En 1985 trois chercheurs R. Smalley, R. Curl (Rice University, Houston, USA) et H. Kroto (University of Sussex, Grande Bretagne) ont découvert une nouvelle forme de carbone, la molécule de C₆₀ atomes de carbone répartis sur les sommets d'un polyèdre régulier constitué de facettes hexagonales et pentagonales. Les microscopes ont été améliorés et utilisés pour la première manipulation de la matière à l'échelle atomique à la fin des années 1980.

En 1991 la microscope électronique un sous-produit de synthèse qui se présentait comme un dépôt noirâtre dur et filamenteux. Il a découvert dans ce dépôt les nanotubes, qu'il a identifiés comme étant des objets tubulaires fermés en leurs extrémités et constitués de carbone cristallisé. La longueur des nanotubes peut atteindre plusieurs microns alors que leur diamètre est de l'ordre du nanomètre et est typiquement compris entre 1 et 100 nm.

En 1999, c'est la construction d'un nanomoteur de moins de 100 nm et l'abandon progressif de la voie descendante.

1.1.2. Définition

Les matériaux nanostructurés ou nanomatériaux sont par définition des solides dans lesquels un paramètre au moins (orientation du réseau cristallin, composition chimique, densité atomique) varie sur une échelle nanométrique. La définition des nanomatériaux regroupe ainsi des matériaux dont les structures et les propriétés physiques sont très diverses et sont souvent caractéristiques de la technique d'élaboration. Malgré cette diversité, tous ces matériaux partagent 3 caractéristiques fondamentales [3] :

- Des domaines atomiques confinés à moins de 100 nm dans au moins une dimension;
- Une fraction significative d'atomes associés à un environnement interfacial;
- Des interactions entre ces différents constituants.

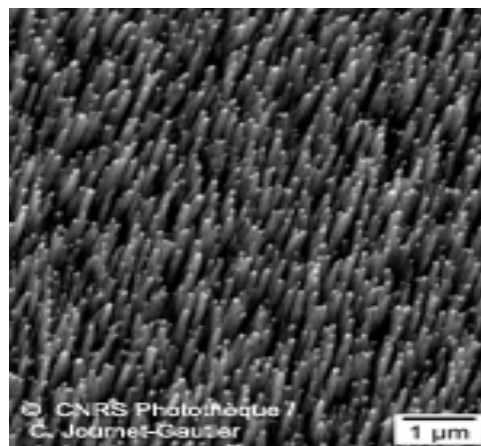


Figure 1.1 : Les nanomatériaux

Les nanotechnologies reposent sur la connaissance et la maîtrise de l'infiniment petit elles constituent un champ de recherche et développement multidisciplinaire impliquent la fabrication de nouveaux matériaux et de nouveaux dispositifs à partir d'outils ou de techniques permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire. Les échelles caractéristiques des nanotechnologies vont de 1 à 100 nanomètres.

Les nanotechnologies sont la formalisation des concepts des procédés issus des nanosciences (sciences qui visent à comprendre les propriétés de la matière à l'échelle nanométrique) en vue de multiple application.

L'unité de référence du monde des nanotechnologies est donc nanomètre (nm). Le préfixe nano vient du grec *nanos* signifie nain. Un nanomètre est une unité de mesure qui équivaut à un milliardième de mètre ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$). Il correspond environ à la taille de 4 atomes de silicium mis côte à côte, à 1/100 de la largeur d'une molécule d'ADN, à 1/50 000 d'épaisseur d'un cheveu humain ou encore à 1/500 000 de l'épaisseur du trait d'un stylo à bille. A de telles dimensions, la matière acquiert des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique, notamment en terme de résistance mécanique (Figure 1.2).

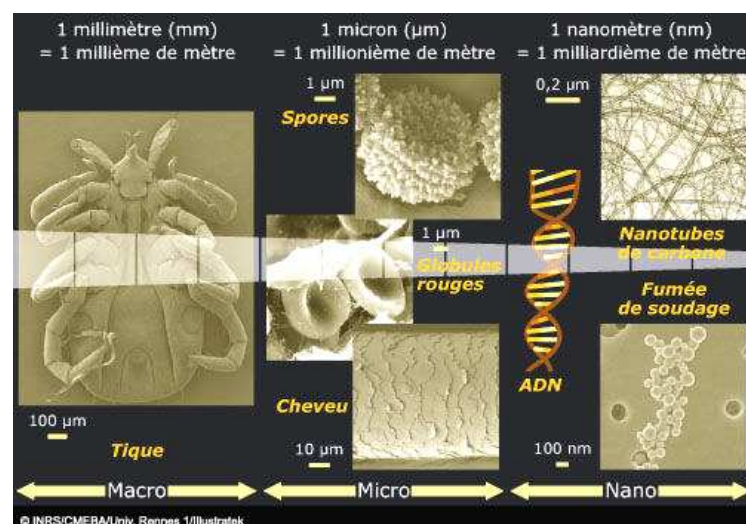


Figure 1.2 : Les échelles caractéristiques de nanotechnologie vont de 1 à 100 nanomètre.

1.2. Propriétés

Un des résultats basiques de la physique et de la chimie du solide est que les propriétés des solides dépendent de la microstructure, la composition chimique, l'arrangement des atomes et de la dimension du solide. Si un ou plusieurs des paramètres cités changent, alors les propriétés du solide changent aussi [4]. De ce fait, les nanomatériaux avec une taille de grains réduite et une haute densité d'interfaces acquièrent des propriétés qui souvent diffèrent de celles des matériaux conventionnels [5].

1.2.1. Propriétés optiques

Dans le domaine optique, la taille réduite des défauts modifie profondément les propriétés optiques, vers plus de transparence. Dans le cas des matériaux ferroélectriques, comme le titanate de baryum la combinaison d'effets dimensionnels (la taille des grains devient inférieure à une taille typique de domaine) et d'effets surfaciques (l'énergie de surface modifie la stabilité des phases) et la température de curie permet de définir une taille de grains optimale pour la permittivité diélectrique [6].

1.2.2. Propriétés chimiques

Les matériaux de taille nanométriques ont des propriétés chimiques qui diffèrent de celles des matériaux massifs [7].

1.2.3. Propriétés électriques

On peut moduler la résistivité des nanocomposites en contrôlant la taille des particules métalliques et la distance entre elles [7]. Les composites préparés par Abeles et al [8] ont trouvé des applications comme résistance dans les circuits électroniques. Un des problèmes fondamentaux les plus étudiés et celui de la transition métal-isolant dans les particules métalliques nanométriques.

1.2.4. Propriétés magnétiques

Parmi les propriétés magnétiques améliorées, l'amélioration du champ coercitif et l'aimantation rémanente dans les alliages nanostructurés lorsqu'en diminue la taille des particules. En effet, l'augmentation de la fraction atomique liée à la surface et/ou interface entraîne un effet de plus en plus important sur les propriétés magnétiques. De même, les propriétés intrinsèques du matériau (aimantation spontanée, anisotropie magnétocristalline) sont fortement influencées par la taille des particules. Récemment, Murali [9] a observé un effet magnétique très élevé dans des nanocomposites à base de grenats de gadolinium.

1.2.5. Propriétés mécaniques

Dans le domaine mécanique, la présence d'une multitude de joints de grains et de région intergranulaire en fraction volumique presque aussi importante que celle des grains eux-mêmes peut conduire, dans les métaux et les céramiques, à une dureté considérablement accrue ou, au contraire, à de très hautes températures à de la superplasticité. C'est l'une des motivations importantes des efforts actuels [7].

➤ La dureté et la résistance mécanique

La relation de Hall- Petch a été utilisée pour expliquer la dépendance de la résistance mécanique et la dureté à la taille de grains pour les matériaux polycristallins conventionnels, où la résistance mécanique (ou dureté) augmente avec la diminution de la taille de grains, et s'énonce :

$$\sigma(\text{ou } H) = \sigma_0(\text{ou } H_0) + k.d^{-1/2} \quad (1.1)$$

Avec :

σ : La contrainte ;

H : La dureté ;

σ_0 et H_0 et k : Sont des constantes ;

d : La taille des grains.

La même équation, mais avec des constantes différentes, peut être utilisée pour expliquer aussi la dépendance de la dureté à la taille de grains pour les matériaux nanocristallins, mais cela jusqu'à une valeur critique qui dépend de la nature du matériau, 'voir figure 1.3) [3].

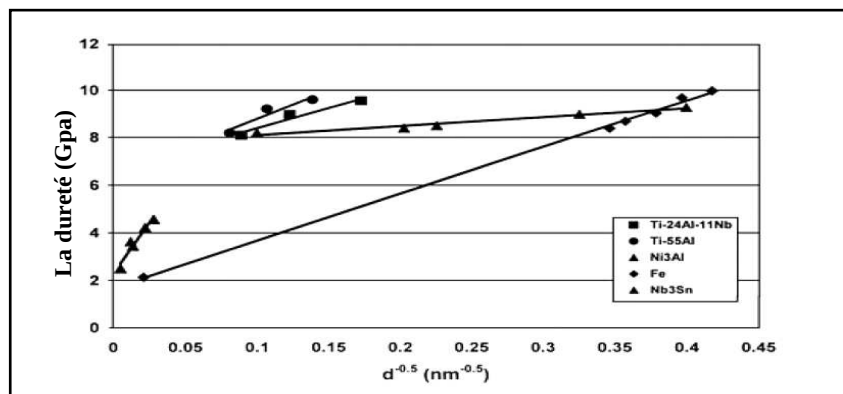


Figure 1.3 : Variation de la dureté en fonction de $d^{-1/2}$ pour les alliages de Fe, Nb₃Sn, Ti-24Al-11Nb, γ -TiAl, et Ni₃Al [3].

➤ *La ductilité*

La ductilité est l'aptitude d'un matériau à subir des déformations plastiques relativement importantes. L'effet de la taille du grain sur la ductilité est bien compris dans le cas des matériaux de taille de grains micrométrique, cependant diverses recherches menées sur les matériaux nanostructurés ont fait promettre une amélioration de la ductilité de composés céramiques et intermétalliques fragiles [5].

➤ *La superplasticité*

La superplasticité est définie par la capacité d'un matériau à être déformé avec une élongation très importante de l'ordre de 100% voire 1000% sans rupture. La superplasticité se produit généralement à des températures supérieures à $0.5 T_f$ (température de fusion) pour des matériaux à faible taille de grains (inférieur à $10 \mu\text{m}$ pour les alliages et $1 \mu\text{m}$ pour les céramiques). Alors que les matériaux nanostructurés issus de techniques de déformation mécanique sévères sont généralement superplastiques à des températures plus basses [10].

1.3. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être regroupés en catégories caractéristiques de la dimensionnalité de la nanostructure. On distingue ainsi sur (figure 1.4), les nanostructures 0-D (clusters d'atomes), 1-D (multicouches monocristallines), 2-D (surcouche polycristalline) et 3-D (matériaux nanophasés) [12].

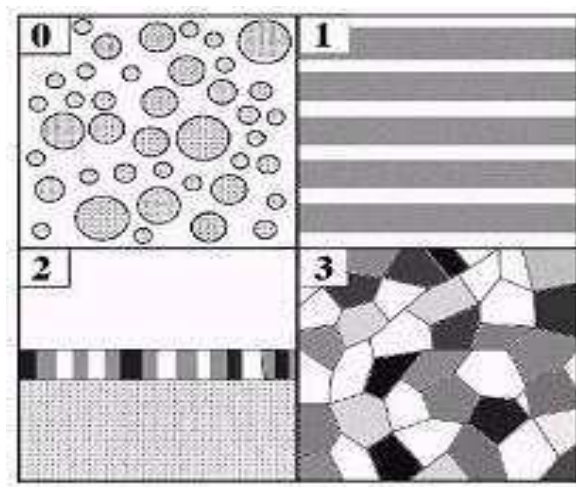


Figure 1.4 : Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité [12].

1.3.1. Clusters d'atomes de dimension nulle

Cette catégorie regroupe les clusters d'atomes ou les nanoparticules généralement obtenus à partir d'une phase vapeur sursaturée. Les tailles des objets obtenus peuvent aller de celle du diamètre à des particules de l'ordre de 100 nm. Le terme cluster est généralement réservé aux particules les plus petites contenant moins de 10^4 atomes ou molécules. L'étude des propriétés chimiques et physiques des clusters revêt un très grand intérêt scientifique dans le sens où elle permet d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques ou moléculaires vers la matière condensée [12].

1.3.2. Les films minces et multicouches de 1D ou 2D

Dans cette catégorie sont regroupés les matériaux à nanocouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur du revêtement formé d'un composé monocristallin (1 dimension), ou polycristallin (2 dimensions). Si on fait croître plusieurs films minces monocristallins d'épaisseurs nanométriques, on parle alors de matériaux multicouches. Ils sont produits par les méthodes classiques d'élaboration de films minces (électrodéposition, « molecular beam epitaxy ») modifiées pour permettre la déposition alternée de matériaux différents.

Leur caractéristique principale est la haute densité d'interfaces. Les multicouches composées de couches monocristallines possédant la même structure cristalline présentent alors aux interfaces un arrangement atomique parfait et sont appelées super réseaux. En dehors de ce cas idéal, l'épaisseur des interfaces sera d'autant plus large que la solubilité mutuelle entre les matériaux de chacune des couches sera grande. Dans certains, il est même possible qu'une 3^{ème} phase interfaciale apparaisse. Les structures multicouches revêtent un intérêt théorique, notamment sur les mécanismes quantiques élémentaires, ainsi qu'un fort intérêt technologique, du fait de leurs propriétés particulières, telles que la magnétorésistance géante [12].

1.3.3. Matériaux nanophasés

Les matériaux nanophasés sont composés de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique de l'ordre de 1 à 100 nm et dans lesquels deux familles d'atomes peuvent être définies (Figure 1.5): (i) les atomes appartenant aux grains cristallisés et (ii) les atomes appartenant aux interfaces et présentant des distributions de voisinages. Selon le matériau et la technique d'élaboration, les joints de grains présentent des épaisseurs variables pouvant aller d'une à plusieurs couches atomiques. Le rapport surface/volume apparaît ainsi d'autant plus important que la taille des grains est petite. Pour des tailles de grains de 100, 10 et 5 nm, la fraction d'atomes localisés aux interfaces est typiquement de 1-2%, 10-15% et 20-30% respectivement [12].

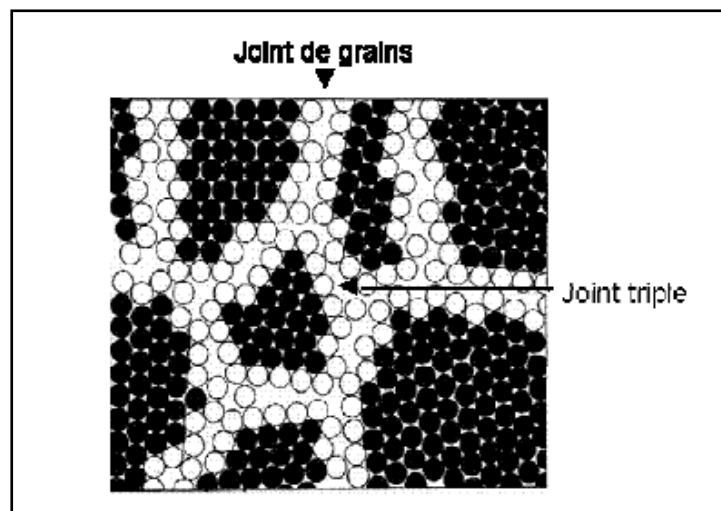


Figure 1.5 : Représentation schématisée d'une nanostructure 3D, où les grains cristallisés (en noire) sont liés par des joints de grains (en blanc) possédant un ordre topologique et chimique différent [4].

1.4. Élaboration des nanomatériaux

L'élaboration des matériaux nanostructurés est devenue une partie importante de la recherche sur les matériaux ces dernières années [13]. Les procédés d'élaboration des nanomatériaux est classée en trois catégories :

1.4.1. Élaboration par voie physique

Différentes méthodes physiques sont actuellement utilisées pour la synthèse et la production de matériaux nanostructurés. La technique d'évaporation de gaz inerte est parmi les techniques les plus couramment utilisées pour la synthèse de métaux et d'oxydes de céramiques nanostructurés. La génération d'amas d'atomes par condensation de phase gazeuse se réalise par évaporation d'un matériau précurseur, un métal ou un composé, dans un gaz maintenu à basse pression, habituellement au-dessous du 1atm. Les atomes ou les molécules évaporés subissent une condensation homogène pour former des amas d'atomes via des collisions avec des atomes de gaz ou des molécules à proximité de la surface de collection. Les amas une fois formés sont récupérés généralement par convection naturelle ou par écoulement forcé [14].

La méthode des dépôts physiques en phase vapeur (PVD) est une autre technique employée pour produire des matériaux nanostructurés aussi bien que des couches minces. Elle consiste à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène. Sur la base de la taille des espèces constituant le dépôt, les espèces qui constituent un dépôt atomistique peuvent être des molécules, des atomes ou des ions ainsi que des nanostructures. Ces espèces se trouvent initialement dans une source du matériau utilisé pour le dépôt qui peut être un solide, un liquide ou un gaz. Peu importe si la source est une poudre, un fil ou un barreau, c'est seulement sa composition chimique et la distribution interne des éléments qui déterminent la composition du dépôt [14].

1.4.2. Élaboration par voie chimique

Parmi les techniques utilisées par voie chimique sont listées ci-dessous.

➤ ***Les procédés sol-gel***

Les procédés sol-gel permettent l'obtention de matériaux sous de très diverses formes tels que les films, fibres, monolithes ou poudres submicroniques (Figure 1.6).

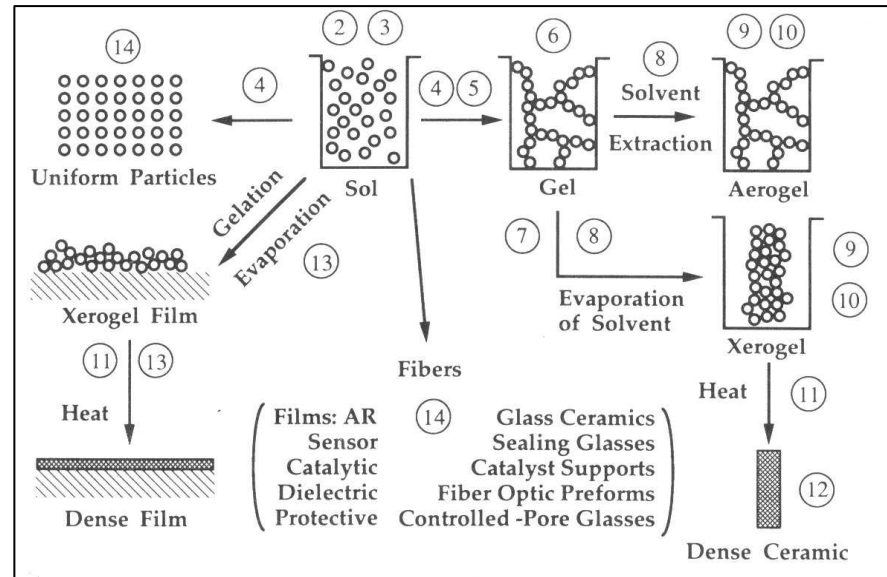


Figure 1.6 : Le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits [15].

Lors de la transition sol-gel, le contrôle de la viscosité permet le tirage de fibres par simple extrusion et selon une technologie voisine de celle utilisée pour les fibres synthétiques. Les méthodes sol-gel permettent également l'obtention de poudres ou de monolithes. Dans ces cas, cela implique l'élimination de la phase liquide interstitielle, constituée principalement d'alcool et d'eau. Cette phase de séchage est cruciale pour le devenir du matériau [15].

➤ *Déposition chimique en phase vapeur*

Le procédé consiste à réaliser un dépôt sur un substrat (quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur) à partir de composés volatils. Ces composés volatils (Figure 1.7) contiennent un ou plusieurs éléments nécessaires à la formation du revêtement. Ainsi, le mélange de ces gaz appelés précurseurs peut se faire dans l'enceinte réactionnelle même ou bien être réalisé avant d'être injecté dans cette même enceinte.

D'une manière générale, deux précurseurs contenant chacun un des éléments à déposer sont utilisés. Un gaz porteur joue le rôle de diluant tout en limitant l'oxydation du dépôt à cause des vapeurs d'eau et de CO₂ toujours présentes en très faibles quantités [16].

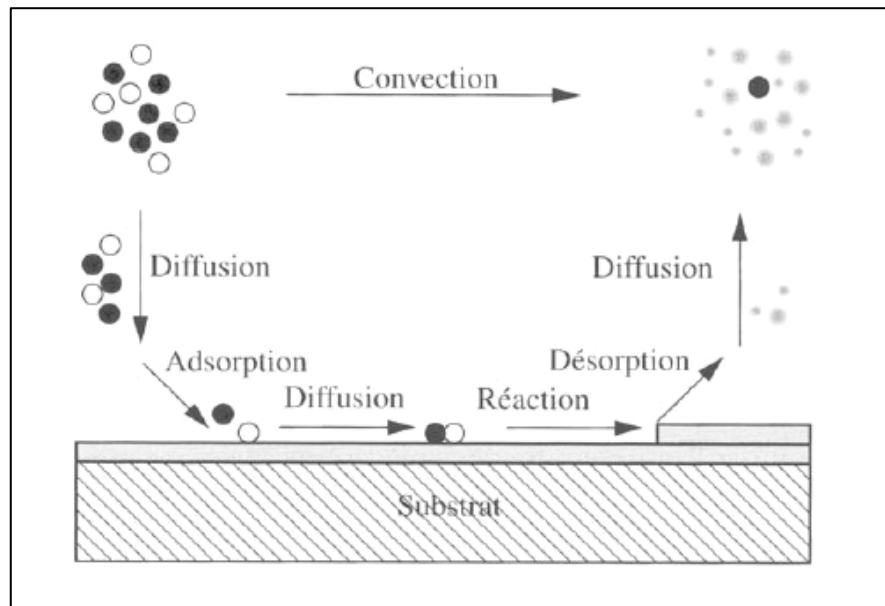


Figure 1.7 : Dépôt chimique en phase vapeur [16].

➤ *Précipitation de particules colloïdales*

La production de nanoparticules à partir d'une solution colloïdale, est basée sur l'interruption d'une réaction chimique entre les composés de la solution à un moment précis. En suite, les systèmes dispersés sont transférés de l'état liquide colloïdal vers l'état nanocristallin. Parmi toutes les méthodes de production de nanoparticules isolées, la méthode de précipitation à partir de solutions colloïdales est caractérisée par une grande sélectivité et donne la possibilité de produire des nanoparticules stabilisées avec une distribution de taille contrôlée [17].

1.4.3. Élaboration par voie mécanique

Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, la technique dite mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm) d'un ou de plusieurs alliages. Elle permet l'obtention de nanoprécipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein d'une matrice.

1.5. La mécanosynthèse

La mécanosynthèse est une technique de la métallurgie des poudres qui permet la production de matériaux homogènes à partir de mélanges de poudres d'éléments purs ou alliés. J.S Benjamin et ces collègues au Paul D. Merrica reaserch Laboratory et INCO ont développé ce procédé en 1966, la technique résulte de longues recherches appliquées sur les superalliages à base de nickel pour la fabrication de turbines à gaz, et puis cette technique a vue son application élargie, voir le tableau suivant [3] :

Tableau 1.1 : Élargissement de l'application de la mécanosynthèse [4].

Année	Application
1966	Développement des alliages ODS à base de nickel
1981	Amorphisation des intermétalliques
1982	Désorganiser des composés ordonnés
1983	Amorphisation de mélanges de poudres élémentaires
1987/88	Synthèse de phases nanocristallines
1989	Synthèse de phases quasi cristalline

La mécanosynthèse décrit le procédé où des poudres sont mélangées (différents métaux et alliages) et broyées ensemble dans un broyeur à haute énergie [4]. Benjamin a décrit le processus de synthèse comme une succession d'événements au cours desquels les particules se fracturent, puis se ressoudent. Ces mécanismes répétés conduisent à la formation de structures lamellaires de plus en plus fines et permettent l'instauration de réactions à l'état solide [12].

On peut résumer les attribues de la mécanosynthèse de la manière suivante [4] :

1. Production de fines dispersions de particules de seconde phase ;
2. Extension de la limite de solubilité ;
3. Raffinement de la taille des grains ;
4. Synthèse de nouvelles phases cristallines et quasi cristallines ;
5. Développement de phases amorphes ;
6. Désorganiser des intermétalliques ordonnés ;
7. Possibilité de synthèse d'alliages difficilement alliable ;
8. Réalisation de réactions chimiques à basse température

La figure 1.8 montre l'intérêt croissant porté par les chercheurs au procédé de la mécanosynthèse [4].

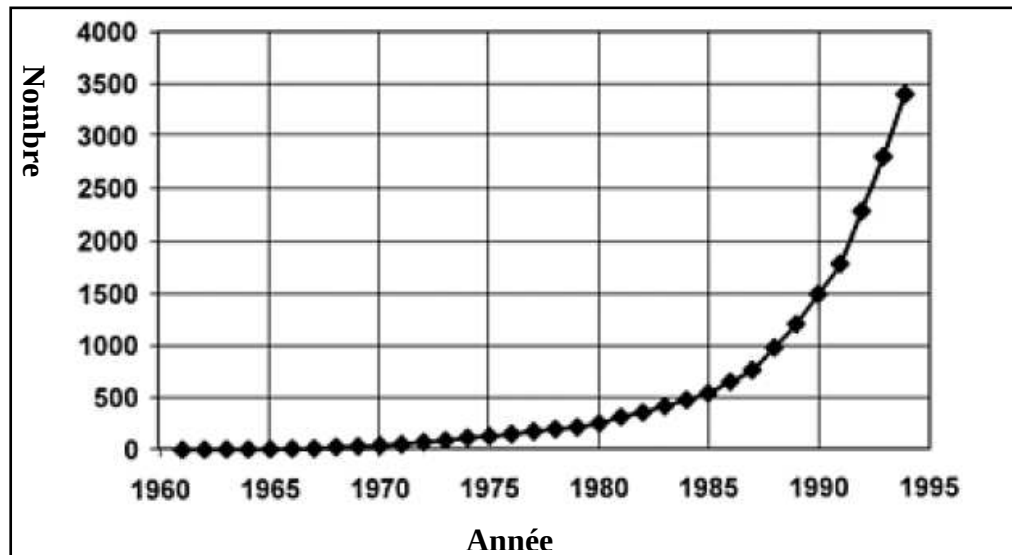


Figure 1.8 : Nombre de publications dans le domaine de la mécanosynthèse [4].

1.5.1. Le broyage

Le broyage mécanique consiste à agiter une jarre contenant des billes d'acier et de la poudre. Cette poudre peut être un mélange de poudres d'éléments purs ou de poudres d'éléments préalliés. Sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes avec la paroi de la jarre, les grains de poudre sont écrasés. Ils sont alors alternativement déformés plastiquement, fracturés et soudés ce qui conduit à la formation d'agrégats, ou particules, dont la taille dépend de la compétition entre les phénomènes de soudage et de fracture. Cette technique permet ainsi l'élaboration de matériaux nanostructurés (alliages, intermétalliques, céramiques, composites), de quasi-cristaux et de composés amorphes. Elle permet de plus la préparation d'alliages ne pouvant pas être obtenus par des techniques conventionnelles. Elle compte parmi les techniques permettant l'élaboration de nouveaux matériaux, dont la complexité contraste avec la simplicité et la rapidité de mise en oeuvre de la technique [12,18].

1.5.2. Facteurs affectant la mécanosynthèse

La mécanosynthèse est affectée par plusieurs facteurs qui jouent un rôle important dans le processus de broyage des matériaux, et il est bien connue que les propriétés des poudres broyées, telles que la taille de grains, le degré de désordre, ou l'amorphisation, dépendent des conditions de broyage, et ces facteurs peuvent être listé comme suit [5] :

- Le type de broyeur.
- L'intensité et la vitesse de broyage.
- Le temps de broyage.
- Le rapport masse bille masse poudre.
- L'atmosphère de broyage.
- La température de broyage.

1.5.2.1. Les Types de broyeurs

L'équipement typique pour réaliser la mécanosynthèse est le broyeur de haute énergie. Tous les types de broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barreaux qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous forme de poudre. Les jarres et les billes ou barres sont construits en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure afin d'éviter la contamination.

Les broyeurs peuvent être classés selon la modalité d'action sur la jarre/bille :

- Attriteur.
- Broyeur planétaire.
- Broyeur vibreur.
- Autres types.

➤ ***Le broyeur attriteur***

Ce type de broyeur est introduit dans l'industrie en 1922. Le broyage prend place par l'action de remuer un agitateur qui a un axe vertical central avec des bras horizontaux, voir (figure 1.8 a). La capacité (volume) de l'attriteur utilisé dans la mécanosynthèse est d'environ de $3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, la vitesse de rotation de l'axe centrale est de l'ordre de 250 tours / minutes avec une fréquence de 4.2 Hz [19].

➤ **Le broyeur vibratoire vertical**

Ce broyeur est utilisé au laboratoire de Van der Waals-Zeeman. Il consiste en une jarre en acier inoxydable avec un fond en acier dur et d'une seule bille en acier dur de 6 cm de diamètre. Ce broyeur est souhaitable pour quelques systèmes spéciaux qui sont très réactifs avec l'atmosphère environnante, la figure 1.8 (b) représente un schéma d'un broyeur vibratoire vertical [19].

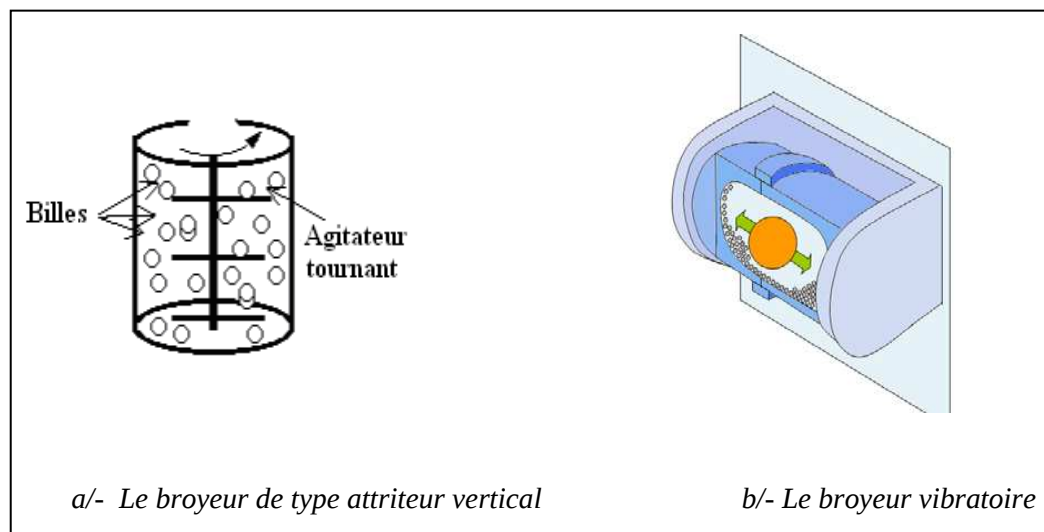


Figure 1.9 : Les différents types de broyeur vertical

➤ **Le broyeur agitateur**

Les broyeurs agitateur tels que les broyeurs SPEX (figure 1.9), broient environ 10 à 20 g de poudre à la fois. La version la plus courante du broyeur possède une jarre bien scellée, contenant des poudres et des billes, qui vibre énergétiquement. Le mouvement de vibration d'aller et venue est combiné avec les mouvements latéraux de la jarre, ce qui fait paraître que la jarre décrit le symbole de l'infini dans son mouvement.

Pendant que la jarre vibre, des impacts de billes se produisent contre l'échantillon et la paroi de la jarre, broyant ainsi l'échantillon. À cause de l'amplitude (environ 5 cm) et de la vitesse (environ 1200 tours / minutes) de la jarre, et la grande vitesse des billes (de l'ordre de 5 m/s) le broyeur agitateur est considéré comme un broyeur à haute énergie [2].



Figure 1.10 : SPEX 8000 mélangeur / broyeur [20]

Le broyeur planétaire est l'un des broyeurs les plus utilisés (figure 1.10), et doit son nom au mouvement de ces jarres. Il broie et mélange des matériaux mous, de dureté moyenne à extrêmement élevée, cassants et fibreux. Il permet également d'effectuer des broyages à sec ou humides. Les forces centrifuges extrêmement élevées des broyeurs planétaires engendrent une très grande énergie de broyage, ces broyeurs sont considérés comme très énergétiques. Un des avantages de ce type de broyeurs est l'aisance de la manipulation des jarres (de 45 à 500ml de volume) [4,21].



Figure 1.11 : Broyeur planétaire Pulverisette P-5 [3].

- **Principe de fonctionnement**

Le broyeur planétaire est constitué de jarres contenant la poudre ainsi que des billes. Ces jarres sont solidaires d'un plateau tournant. Les jarres et le plateau tournent en sens opposé (figure 1.11). Selon la vitesse de rotation, le broyage résulte de deux contributions :

- Roulement des billes sur la paroi interne de la jarre.
- Éjection des billes et chocs sur la paroi opposée ou sur les autres billes, lorsque la force centrifuge due à la rotation du disque excède celle due à la rotation de la jarre sur elle-même [22].

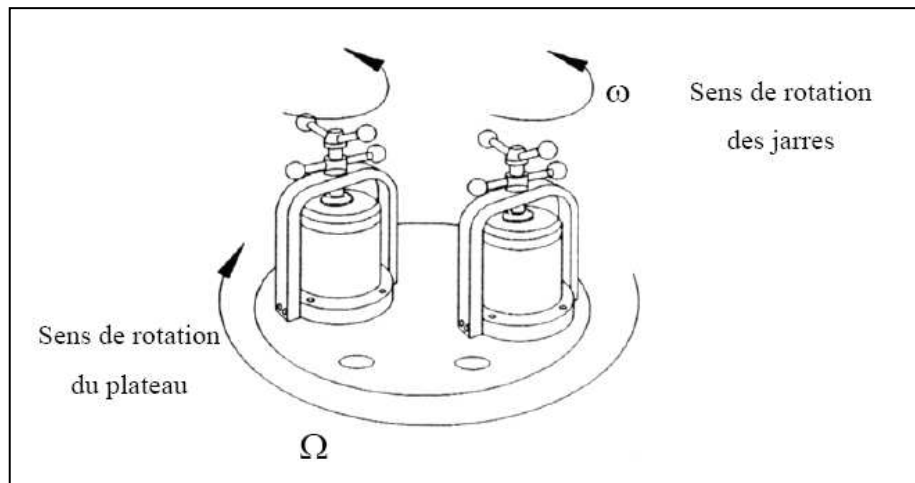


Figure 1.12 : Schéma du broyeur planétaire [22].

1.5.2.2. L'intensité et la vitesse de broyage

Il est couramment observé que la nature du produit dépend d'un paramètre propre au mode de broyage que l'on désigne souvent sous le terme « d'intensité de broyage ». Chen [23] ont étudié de manière systématique l'amorphisation de Ni_xZr_y à l'aide d'un broyeur vertical instrumenté. Dans ce type d'appareil, les oscillations verticales d'un plateau vibrant entraînent la chute d'une bille sur la poudre contenue dans un creuset. Le broyage est donc provoqué essentiellement, dans ce cas, par chocs. Chen [23] ont montré que le paramètre pertinent qui détermine la nature de l'état final est la quantité de mouvement transférée à la poudre par unité de temps et de masse :

$$I = \frac{M_b \cdot V_{\max}}{M_p} \quad (1.2)$$

Où

M_b : La masse de la bille

M_p : La masse de la poudre

$V_{\max}$: La vitesse de la bille lors de l'impact et f la fréquence des chocs.

Antérieurement l'étude sur l'amorphisation de Ni_xZr_y avec un broyeur planétaire instrumenté. Cet appareil fonctionne suivant le principe dont il est possible de découpler la vitesse de rotation du plateau et celle des jarres sur elles-mêmes, ce qui permet d'étudier indépendamment le rôle de ces deux paramètres. En plus de phénomènes de chocs, le contact des billes entre elles ou sur la paroi entraîne également un phénomène de friction dont l'amplitude est fonction de la vitesse de rotation des jarres et du plateau. Abdellaoui [24] ont modélisé le mouvement des billes à l'intérieur de la jarre afin de quantifier la puissance mécanique transmise à l'échantillon.

L'énergie cinétique des billes de broyage est, en première approximation, proportionnelle au carré de la vitesse de rotation Ω^2 du plateau tournant. Dans ce modèle, il est supposé que lors des chocs, l'énergie cinétique soit intégralement transmise à la poudre (choc plastique). La fréquence des chocs f est, quant à elle, proportionnelle à la vitesse de rotation ω des jarres sur elles-mêmes et au nombre de billes, la vitesse de rotation des jarres est la même en valeur absolue que celle du plateau, soit $\Omega = -\omega$ [22].

Le paramètre pertinent est la « puissance de choc injectée », définie comme étant le produit de l'énergie cinétique des billes par la fréquence des chocs :

$$I = E \cdot f \quad (1.3)$$

Où : E : Energie cinétique ; f : Fréquence

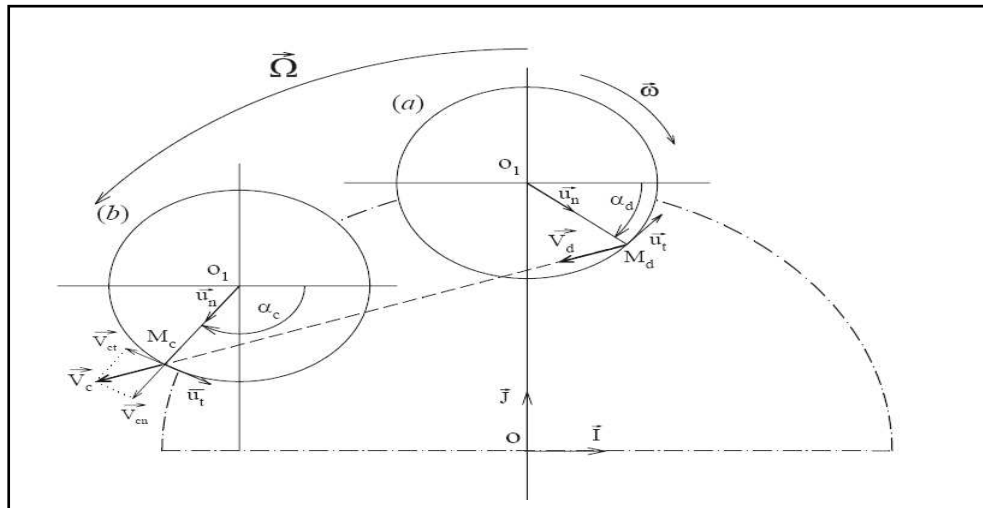


Figure 1.13 : Broyeur planétaire : Une représentation schématique d'une jarre de broyage en mouvement. Ω est la vitesse angulaire du plateau tournant et ω est la vitesse de rotation de la jarre sur elle-même [22].

La figure 1.12 ci-dessus, montre une représentation schématique d'une jarre de broyage au moment où la bille se détache de la paroi interne à la position des billes en moment de décollage M_d , puis à l'instant du premier choc qui survient à la position des billes en moment de collage M_c . Dans un repère relatif à la jarre, la vitesse de la bille peut se décomposer en deux composantes, l'une tangentielle et l'autre normale à la paroi.

En conséquence, au moment du choc, l'énergie cinétique totale mise en jeu peut être décomposée en deux parties :

- L'énergie cinétique de friction E_f proportionnelle au carré de la vitesse tangentielle V_t
- L'énergie cinétique de choc E_c , proportionnelle au carré de la vitesse normale V_n .

Tableau 1.2 : L'énergie de broyage en fonction de la vitesse de rotation du plateau d'après le modèle de Abdellaoui et Gaffet [22].

$\Omega, -\omega$ (rpm)	Energie / choc $E_t = E_c + E_f$ (J)	Fréquence des chocs (Hz)	Puissance totale Injectée (W)	E_f / E_t
200	$1.19 \cdot 10^{-2}$	55.8	0.66	0.88
300	$2.67 \cdot 10^{-2}$	83.6	2.23	0.88

1.5.2.3. Le temps de broyage

Le temps de broyage est l'un des plus importants paramètres de la mécanosynthèse. Habituellement, le temps est choisi afin d'atteindre un état stable entre soudage et fracture des particules. Ce dernier dépend du type de broyeur utilisé, de l'intensité de broyage, du rapport masse bille/masse poudre et de la température de broyage [4].

1.5.2.4. Le rapport masse bille/poudre

Le rapport masse bille/poudre, est une variable importante dans le broyage. Il peut varier d'un rapport de 1 :1 à 1000 :1. Un rapport de l'ordre de 4:1 à 30:1 est le plus communément utilisé dans le cas de jarres de faible capacité, tels que les broyeurs SPEX. Cependant, pour des jarres de grande capacité comme, c'est le cas du broyeur attriteur, un rapport supérieur à 50 :1 est utilisé. Le rapport masse bille/poudre a un effet significatif sur le temps requis pour atteindre des phases particulières [4].

1.5.2.5. L'atmosphère de broyage

La mécanosynthèse se fait sous atmosphère inerte ou sous vide afin de prévenir ou de minimiser l'oxydation ou la contamination des poudres. Cependant, les poudres sont broyées généralement dans des jarres qui ont été remplies avec un gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium, dans des boîtes à gants sous atmosphère contrôlée [4].

1.5.2.6. La température de broyage

La température de broyage est une autre variable importante, et son augmentation durant le broyage est principalement due aux collisions entre billes et parois de la jarre, et des collisions entre billes et la poudre ainsi que les effets de friction. La température atteinte dépend du type de broyeur, des conditions de broyage, du type de poudres broyées et des conditions de transfert de chaleur. La température de la poudre ou des billes peut être très différente des valeurs calculées ou estimées théoriquement [4].

1.5.3. Mécanisme de broyage d'alliages et de composés

Durant les collisions bille-poudre-bille, les particules de la poudre sont soumises à d'importantes déformations. Elles sont aplaties, soudées, fracturées et ressoudées. Les particules ductiles sous l'effet des collisions sont aplaties, alors que les particules fragiles se fragmentent et s'affinent (voir figure 1.13) [25].

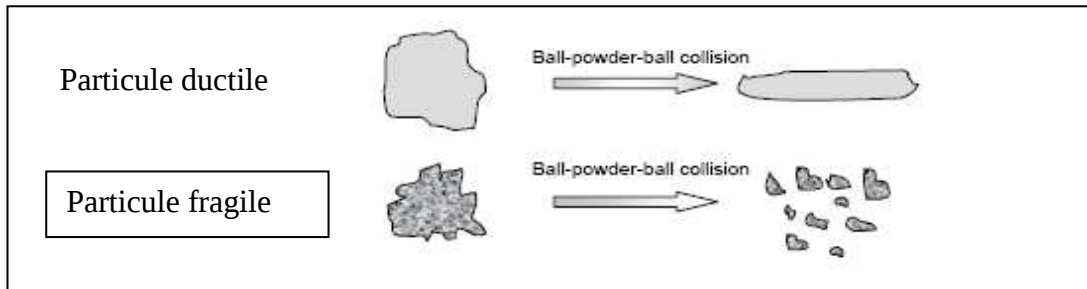


Figure 1.14 : Effet des collisions sur des particules ductiles et fragiles [23].

La compétition entre le phénomène de soudage (avec déformation plastique et agglomération) et fractures (réduction de taille) continue à travers le processus, menant à la fin à une structure homogène et affinée [25]. Ces mécanismes répétés conduisent à la formation de structure de plus en plus fines dans lesquelles prennent place des relations à l'état solide jusqu'à l'obtention du produit final qui a une composition proche de celle du mélange initial.

➤ ***Le stade initial***

Les particules à ce stade forment des couches composites à partir des constituants du départ, qui peuvent varier de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. Des fragments de poudres de départ qui n'ont pas été soudés peuvent aussi exister et la composition chimique des particules varie significativement d'une particule à une autre [25].

➤ ***Le stade intermédiaire***

A ce stade les particules composites sont constituées de lamelles qui s'affinent de plus en plus. Les processus de fracture et de soudage sont importants à ce stade, la composition chimique des particules de la poudre est toujours non homogène à ce stade [25].

➤ *Le stade final*

Les particules deviennent de plus en plus fines et la composition des particules individuelles converge vers la composition globale du mélange de poudres de départ. La précipitation des phases est maintenant possible. À ce stade du broyage, la dureté des particules atteint le niveau de saturation (figure 1.14). [25].

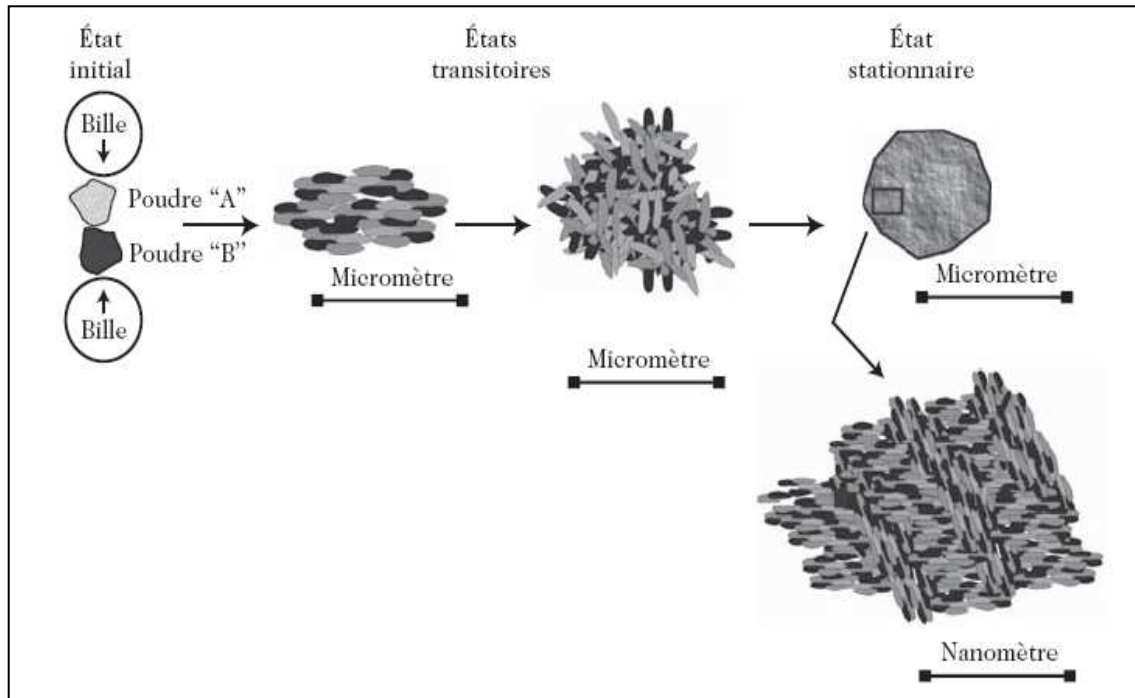


Figure 1.15 : Evolution de la poudre élémentaire durant le broyage [10]

1.5.4. Types de mélanges

Grâce à la mécanosynthèse, on peut élaborer plusieurs types de mélanges. À titre d'exemple, des mélanges de mêmes natures ou différents sont comme suit :

1.5.4.1. Le mélange de composés ductiles – ductiles

La combinaison de composés ductiles - ductiles est idéale pour la mécanosynthèse. Benjamin [44] a suggéré qu'au moins 15% de la poudre doit être ductile afin d'achever le processus.

Benjamin [44] ont été les premiers à décrire le mécanisme de mécanosynthèse d'un système composé de deux différents éléments ductiles. Il a été observé que dans le premier stade de la mécanosynthèse les particules ductiles s'aplatissent par microforgeage et se soudent entre elles et forment ainsi une structure composite lamellaire. La poursuite du broyage accentue l'écroutissage et la fragmentation des particules et finalement les lamelles de couches soudées s'entremêlent [4].

1.5.4.2. Le mélange de composés ductiles – fragiles

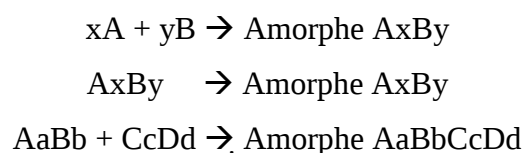
Au stade initial du broyage, les particules ductiles de la poudre s'aplatissent et les particules fragiles se fragmentent et tendent à être occluses par les constituants ductiles. Par la suite, les particules ductiles s'écroutissent en formant des lamelles qui s'affinent et s'entremêlent. Lors de la continuation du broyage, l'espace interlamellaire décroît et les particules fragiles se dispersent uniformément quand elles sont insolubles dans la matrice ductile [4].

1.5.4.3. Le mélange de composés fragiles - fragiles

Comme il a été mentionné précédemment le mélange intime des particules de poudre se produit par soudage et fracture. Pour cela, il pourrait être pensé que la mécanosynthèse ne peut se produire que dans le cas de systèmes constitués de plusieurs composés fragiles et sans la présence d'aucun élément ductile. Cependant durant le broyage d'éléments fragiles, il a été observé que les composés les plus fragiles se fragmentent et sont occlus dans les composés les moins fragiles [4].

1.5.5. La Mécanosynthèse directe par Eric GAFFET [26]

La mécanosynthèse directe est donc un procédé mécanique permettant l'obtention de poudres constituées du matériau souhaité dont la caractéristique essentielle par rapport aux autres procédés plus classiques est l'aspect nanostructural. Pour mémoire, nous rappelons que l'amorphisation par mécanosynthèse est aussi possible selon les schémas :



Dans toute mise en oeuvre de la mécanosynthèse, différentes étapes sont à considérer en ce qui concerne le matériau produit pour une durée donnée de broyage. Cette évolution comporte différents aspects, une évolution macroscopique (caractérisable par microscopie optique ou microscopie électronique à balayage) et une évolution microstructurale.

Cependant pour ces deux évolutions, il faut distinguer une phase transitoire et un régime stationnaire à partir duquel les caractéristiques macroscopiques et structurales ne vont plus évoluer : un équilibre dynamique s'instaure alors.

1.5.5.1. Mécanisme de formation des nanostructures

Les grains de dimension nanométrique ont été observés dans presque tous les alliages de métal pur, intermétalliques et autres alliages obtenus par mécanosynthèse. La taille minimale de grains atteinte est de l'ordre de 5 à 50 nm, cette variation est due aux conditions de broyage et à la nature des matériaux broyés. Il apparaît que la synthèse des nanostructures par mécanosynthèse est un phénomène omniprésent et qu'il est possible d'obtenir des nanostructures à partir de tous les matériaux, cependant il n'y a pas eu beaucoup de recherches détaillées pour expliquer pourquoi et comment la taille nanométrique de grains est obtenue.

Hellstern [27] ont étudié l'évolution de formation de nanostructures dans l'alliage (Al-Ti) durant le broyage mécanique par les techniques de microscopie électronique à transmission (MET). Il a été reporté à partir des observations faites que les déformations étaient localisées dans les bandes de cisaillement dans le premier stade de mécanosynthèse. La continuation du broyage augmentée la densité de dislocation.

Li et Al [28] ont aussi proposé un modèle d'affinement de grains durant le broyage. Ils ont noté que la taille de grains dans le premier stade de mécanosynthèse suit la relation suivante [4]:

$$d = k \times t^{-2/3} \quad (1.4)$$

Où:

d : La taille de grains.

t : Le temps de broyage.

k : Une constante. [10]

1.6. Propriétés des éléments Al et Ti et ses alliages

1.6.1. Propriétés de l'aluminium

L'aluminium est un élément chimique de symbole Al et de numéro atomique 13. C'est un métal argenté et malléable. Il est remarquable par sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. En fait, il est très oxydable, mais à l'air, il forme une couche de quelques micromètres d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) imperméable qui protège le reste du métal. On parle alors d'une protection cinétique.

La masse volumique de l'aluminium est de 2700 kg/m^3 . L'utilisation de l'aluminium s'impose donc dans les domaines de la construction aéronautique et du transport. Grâce à la couche d'oxyde qui se forme en surface, les alliages d'aluminium résistent à la corrosion. On peut rendre cette couche protectrice d'oxyde plus épaisse par anodisation. Par contre, dans les milieux corrosifs les alliages d'aluminium peuvent subir les effets de la corrosion. Pour des conditions données, la sévérité de l'attaque dépend de l'alliage utilisé et de son état.

La conductibilité électrique de l'aluminium commercialement pur atteint 62 % de celle du cuivre. Par ailleurs, la masse volumique du cuivre est plus élevée que celle de l'aluminium. Un conducteur en aluminium, dont la masse est inférieure à celle d'un conducteur en cuivre, s'échauffe moins. L'aluminium a une température de fusion relativement basse, l'environ 660° . Il en résulte une facilité de fusion qui présente un avantage certain pour les opérations de fonderie. L'aluminium est très ductile, on peut aisément le mettre en forme à l'état solide, par déformation plastique [29].

1.6.2. Propriétés de titane

Le titane possède des propriétés mécaniques importantes pour une masse volumique relativement faible et un point de fusion élevée. Il se caractérise notamment par de grandes résistances à la traction, à la fatigue, au fluage et une bonne résistance vis-à-vis de l'oxydation et de la corrosion au-dessous de 400°C. Il existe aussi différents alliages de titane présentant des propriétés améliorées et conservant leurs caractéristiques mécaniques jusqu'à des températures voisines de 600°C [30].

L'ensemble de ces propriétés a historiquement fait du titane un métal très prisé par les industries aérospatiale et aéronautique, à savoir:

- Les avions : pièces de suspension, raidisseurs, éléments de transmission de train d'atterrissage, boulonneries, rivets...etc.
- Les hélicoptères : cloisons, planchers, pare-feu, moyeux de rotor, rouets de compresseur.
- Les réacteurs : disques de compresseurs, ailettes, aubes, entretoises, brides, cartes...etc.

Les principales caractéristiques du titane et ces alliages sont principalement dus à leurs:

1. Faible masse volumique (4.5 g/cm^3) soit environ 60% de celle de l'acier.
2. Excellente tenue à la corrosion, notamment dans l'eau de mer ou le corps humain par formation d'une couche naturelle d'oxyde de titane de quelques nanomètres d'épaisseur.
3. Caractéristiques mécaniques élevées jusqu'à 600°C.
4. Mise en œuvre facile.
5. Coefficient de dilatation légèrement inférieur à celui de l'acier et égal à 50% de celui de l'aluminium.
6. Faible conductibilité thermique.

1.6.3. Propriétés des alliages à base de l'aluminium et titane

Les alliages à base de Ti-Al comprennent trois composés principaux : Ti_3Al , $TiAl$ et $TiAl_3$. La comparaison de propriétés de ces trois composés avec les alliages de titane et les superalliages base nickel est montrée dans le tableau suivant 1.3.

Tableau 1.3 : Présente une comparaison des propriétés de l'alliage à base de $TiAl$ avec celles des superalliages base nickel et des alliages de titane classique.

propriété	alliage de titane classique	Ti_3Al	$TiAl$	$TiAl_3$	superalliages base nickel
densité (g/cm^3)	4,5	4,1-4,7	3,7-3,9	3,37	8,3
point de fusion ($^{\circ}C$)	~1600	1600	1460	1350	~1400
module d'élasticité (GPa)	96-110	110-145	176	166	206
limite d'élasticité (MPa)	380-1150	700-990	400-630	160	80-1200
résistance à la traction (MPa)	480-1200	800-1140	450-700	---	1250-1450
allongement à rupture (%)	10-20%	2-7%	1-5%	---	3-5
limite au fluage ($^{\circ}C$)	538	815	1038	---	1095
résistance à l'oxydation ($^{\circ}C$)	539	649	1038	---	1095
structure cristallographique	H.c.p/B.c.c	$D0_{19}$	$L1_0$	$D0_{22}$	F.c.c/ $L1_2$

On peut constater, de ce tableau que le module d'élasticité et la résistance à l'oxydation du composé Ti_3Al sont meilleurs que ceux de l'alliage de titane classique et du composé $TiAl$, sa densité est presque la moitié de celle de superalliage base nickel. Quant à l'alliage $TiAl_3$, sa densité est la plus basse parmi ces matériaux, mais son point de fusion est trop bas, il est très fragile à la température ambiante.

Seul le composé $TiAl$ attire beaucoup d'attention, en particulier ces dernières années, beaucoup de progrès significatifs ont été observés sur son utilisation dans le domaine aéronautique et automobile. Il apparaît que les alliages à base de $TiAl$ seront des matériaux très prometteurs pour une utilisation à haute température.

1.6.4. Application envisagée de l'aluminium et titane

Les alliages Al-Ti constituent une nouvelle classe de matériaux de structure pour des applications très variées [31] : spatiales, automobiles, aéronautiques, etc. Dans le domaine spatial, la réalisation de projets tels que les avions hypersoniques permettrait de développer et d'explorer l'espace en réduisant les coûts d'accès aux orbites basses. Ces avions hypersoniques peuvent être conçus pour décoller et atterrir comme les avions conventionnels et seraient réutilisables, ce qui permettrait de réduire leur coût. Pour augmenter les performances du véhicule, il faut des matériaux plus légers. Il semble donc que la mise au point de matériaux légers et résistants en température soit l'une des conditions majeures à l'aboutissement de ce projet.

Concernant les applications dans les moteurs aéronautiques, on cherche à développer des turbines petites et efficaces, ceci implique un rapport poussé/masse plus élevé. Les alliages à base de TiAl offrent des potentialités intéressantes dans les pièces rotatives des turboréacteurs en raison de leur faible densité et de leur bonne tenue en température. Leurs propriétés de résistance sont bien supérieures à celles d'autres alliages de structure mécanique lorsque la densité du matériau devient un critère important.

Ces propriétés mécaniques exceptionnelles constituent la force motrice de nombreux programmes de recherche et développement, d'autant que l'emploi d'alliages de titane et de superalliages base nickel est limité en température. Les dépôts de revêtements réfractaires céramiques permettraient d'augmenter encore la température d'emploi des alliages de titane et superalliage base nickel. Cependant, le véritable saut technologique dans le domaine aéronautique et spatial résiderait dans l'emploi des composés intermétalliques à base de TiAl.

Dans les turboréacteurs, les performances de machines dépendent du rapport poussée/masse, ces pièces sont soumises à des températures élevées. Pour améliorer les performances, le concept de masse est donc l'un des premiers critères à prendre en compte. En effet, dans les pièces tournantes une grande partie de la charge mécanique est générée par les forces centrifuges, ces pièces sont alors le siège de contraintes mécaniques directement corrélées à leur masse et à la vitesse de rotation. A ces contraintes s'ajoutent les contraintes thermiques, car les pièces sont soumises à des températures très élevées.

Les modes d'endommagement sont toutefois propres à chaque type de pièces. Les disques sont soumis à des endommagements mixtes fatigue - fluages, la connaissance des vitesses de propagation est aussi une donnée importante à maîtriser dans un souci de sécurité, les effets d'environnement (oxydation et corrosion) constituent en outre, un facteur bien souvent aggravant pour la durée d'utilisation de ces composants.

Pour répondre à ces fortes sollicitations mécaniques et thermiques, il serait possible, dans certaines pièces, de substituer aux superalliages à base nickel des composés intermétalliques en TiAl si ces matériaux n'étaient pas désavantagés par leur faible ductilité et ténacité. C'est pourquoi une partie importante des recherches porte essentiellement sur l'amélioration de leurs propriétés mécaniques. Les composés intermétalliques à base de TiAl présentent des résistances mécaniques intrinsèques insuffisantes pour être utilisés dans les pièces tournantes très sollicitées, mais pourraient trouver des applications dans certaines pièces fixes structurales dans lesquelles la masse mise en jeu est un critère important. La compréhension et la modélisation des phénomènes conduisant à l'endommagement devraient permettre à ces matériaux très innovants de trouver des applications industrielles.

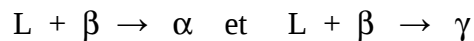
Le composé TiAl fascine également les industriels de l'automobile qui cherchent des matériaux résistants à la température pour les composants rotatifs et alternatifs des moteurs fonctionnant à grandes vitesses. Ces alliages sont aussi attractifs par leur faible densité et leur haute conductivité thermique. La résistance spécifique à la traction ainsi qu'à la fatigue de grand nombre de cycles des alliages à base de TiAl à haute température est supérieure à celles des matériaux conventionnels de l'automobile tels que l'acier réfractaire austénitique et les superalliages base nickel. Pour répondre à ces exigences, de nouveaux matériaux sont indispensables pour réduire la masse et assurer une tenue à haute température supérieure à celles de l'acier austénitique ou des superalliages base nickel. Les dimensions des dispositifs pourraient également être réduites par l'emploi des composés intermétalliques.

L'obstacle majeur à l'emploi des alliages à base de TiAl dans les applications est leur difficulté de mise en forme. La voie de la métallurgie des poudres associée à la compression isostatique à chaud apparaît à l'heure actuelle comme très prometteuse pour l'élaboration de pièces préformées.

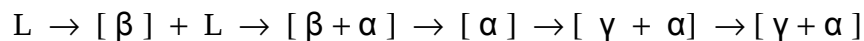
1.7. Les alliages à base de l'aluminium et titane

1.7.1. Diagramme d'équilibre

La figure 1.15 représente le diagramme d'équilibre Ti-Al [31]. On peut constater dans le diagramme que les alliages à base de TiAl correspondent à un domaine de composition comprise entre 35-65% (en at.%) d'Aluminium à 25°C, et peuvent comporter soit les deux phases γ (TiAl) et α_2 (Ti₃Al), soit une seule phase γ . D'après le diagramme de phase Ti-Al, deux transformations péritectiques existent au voisinage de la composition équiatomique :

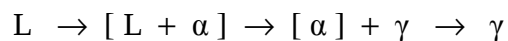


Pour des alliages TiAl riches en titane, la phase primaire qui cristallise à partir du liquide est la phase β . Le chemin de solidification est le suivant :



Au cours de la solidification, la phase β devient instable et se transforme en phase α à une température voisine de 1100°C .

Pour des alliages de composition comprise entre 49 et 55 %at. d'aluminium, la phase primaire est α . La solidification et les transformations des alliages dans ce domaine suivent la séquence comme suit :



Les alliages monophasés se caractérisent par une plasticité très limitée, la plus part des études portent donc sur les alliages plus riches en titane qu'en aluminium de quelques pourcentages. La seconde phase α_2 permet de contrôler et varier la microstructure, et les alliages biphasés présentent de bonnes propriétés. Ce sont les alliages de composition comprise entre 43-49 %at. d'aluminium qui sont étudiés et développés le plus souvent.

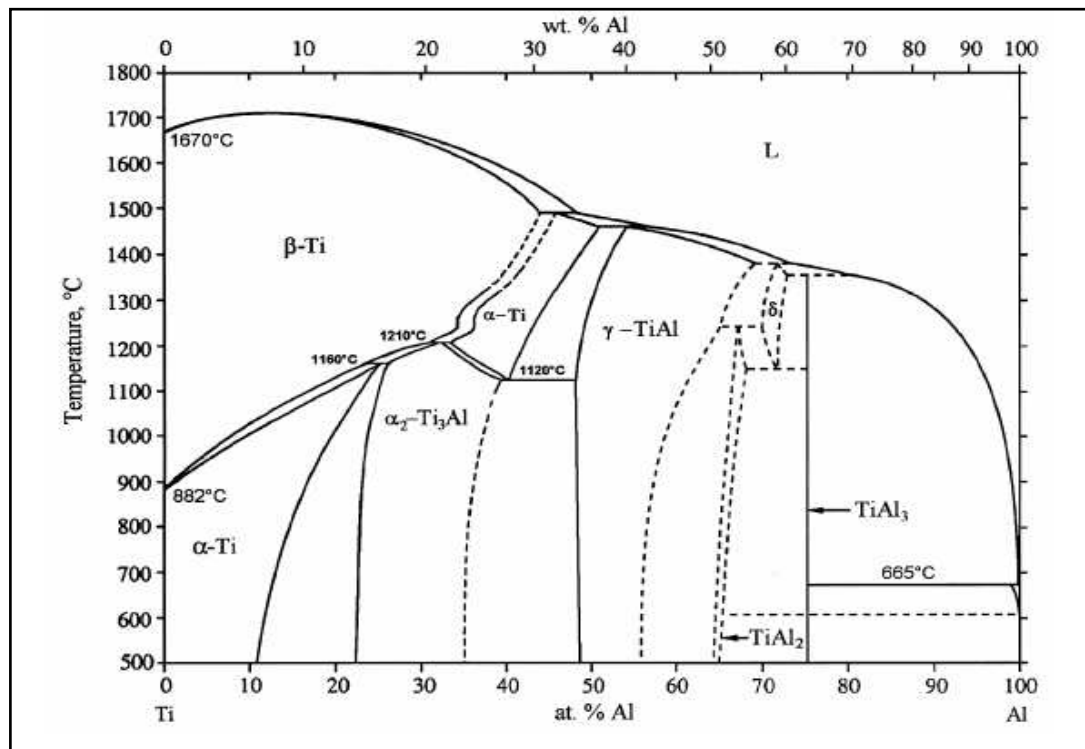


Figure 1.16 : Diagramme d'équilibre

On peut résumer le diagramme d'équilibre Al-Ti comme suit :

- Le titane fond à 1730°C ; il présente deux formes allotropiques (α et β), le passage de l'une à l'autre se produisant à 880°C.
- L'aluminium fond à 660°C.
- à 1430°C, réaction suivant le schéma : β (48 %Al) + L(55%Al) $\rightarrow$ γ (50% Al).
- à 1350°C, réaction suivant le schéma : γ (72%Al)+L(78% Al) $\rightarrow$ δ (75% Al).
- à 1250°C, réaction suivant le schéma : β (42 % Al)+ γ (49%Al) $\rightarrow$ α (45%Al).
- à 800°C :
 - la solubilité de l'aluminium dans le titane α peut atteindre 38%
 - le domaine de stabilité de la phase γ s'étend de 51% à 58% Al.
 - la composition atomique en Al de la phase δ peut évaluer de 74% à 76%
 - la composition de l'alliage à 70% Al est : 25 % γ – 75% δ .
 - la composition de l'alliage à 80 %Al est : 82% δ – 18% L.

1.7.2. Structure cristallographique de TiAl et Ti₃Al

Les alliages biphasés à base de TiAl sont principalement constitués de deux phases : phase γ (TiAl) et phase α_2 (Ti₃Al). Les figures 1.16 (a) et (b) montrent les structures cristallines de γ et α_2 . La phase γ (TiAl) possède une structure tétragonale à faces centrées. Elle reste ordonnée jusqu'au point de fusion (1460°C environ). Les paramètres cristallins du TiAl sont : $a=0,397-0,401\text{nm}$, $c=0,404-0,408\text{nm}$, et sa tétragonalité $c/a=1,02$, qui croît légèrement avec l'augmentation de la composition d'aluminium [24].

Concernant le Ti₃Al, il s'ordonne selon la structure hexagonale. Les paramètres de maille sont : $a = 0,579\text{nm}$, $c = 0,467\text{nm}$, mais les paramètres de α désordonné sont: $a = 0,295\text{nm}$, $c = 0,467\text{nm}$.

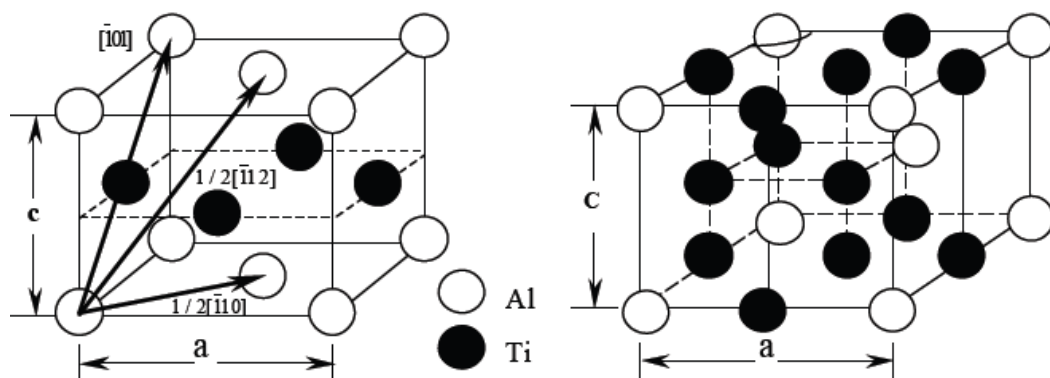


Figure 1.17 : Structures cristallographiques de TiAl (a) et Ti₃Al (b)

1.8. Mécanosynthèse des alliages Al-Ti

De nombreuses techniques d'élaboration des poudres Aluminium - Titane ont été mises au point. Cependant, la technique la plus simple et la plus économique est la mécanosynthèse. De nombreuses équipes se sont penchées sur différents paramètres, afin d'étudier les changements tant structuraux, physiques ou mécaniques de ces alliages, à l'instar des : conditions de broyage, cinétique de formation, nature du milieu, etc.

N.Forouzanmehr, F.Karimzadeh and M.H. Enayati [32] ont élaboré les nanocomposites $\text{Al}_{50}\text{Ti}_{50}$ par broyage mécanique à partir de 10g de poudre. La mécanosynthèse a été réalisée dans un broyeur planétaire de type : (Pulverisette Fritch type5), sous atmosphère contrôlée d'argon. Quand au rapport de la masse bille/poudre, il est de 10 :1, le diamètre des billes utilisé est de 20 mm et leur nombre étant égale à 4. La vitesse de rotation des jarres est estimée à 300 t/min, le broyage s'est déroulé à température ambiante.

Les structures des poudres obtenues par broyage mécanique sont caractérisées par diffraction à rayons X (DRX) en fonction des différents temps de broyage. Comme résultats, les auteurs [32] ont retrouvé tous les pics attendus des phases de Titane (hcp) et d'Aluminium (fcc). Après 10h de broyage, l'intensité des pics du Titane et de l'Aluminium diminue et leur largeur augmente due aux déformations induites lors du broyage. Ce n'est qu'après 40 heures que la structure amorphe s'est formée.

En outre, l'évolution microstructurale des particules a été étudiée en fonction du temps de broyage par l'utilisation d'un microscope à transmission. Ils observent la formation d'une couche de structure composite tout à fait au début du processus de mécanosynthèse. Une étude du comportement thermique de l'alliage obtenu par mécanosynthèse a été aussi entreprise.

Par contre, F.Zhang, L.Lu and M.O.Lai [33] ont élaboré les nanocomposites $\text{Al}_{75}\text{Ti}_{25}$ par un broyage mécanique (mécanosynthèse) à partir de 20g d'un mélange de poudre d'Al et de Ti. La mécanosynthèse a été effectuée dans un broyeur planétaire (Pulverisette Fritch type 5), la vitesse de broyage utilisée est égale à 200 tours/minute.

Afin d'obtenir de meilleurs résultats, les chercheurs [33] ont procédé [33] au mélange préalable de l'alliage dans un mélangeur pendant 3 heures avant le début de broyage, c'est la première fois qu'une telle approche est utilisée. Le rapport de la masse bille/poudre utilisé est égal à 20 :1. Les jarres et les billes utilisées sont en acier inoxydable, afin d'éviter de probables contaminations. Les structures des poudres obtenues par le broyage mécanique ont été caractérisées par la diffraction des rayons X (DRX) en fonction des différents temps de broyage. Delà, les auteurs [33] ont pu calculer les paramètres de mailles, la taille des cristallites et enfin le degré de déformation.

Afin d'étudier, la stabilité thermique des poudres nanostructurales consolidées préalablement à une température élevée, un analyseur thermique différentiel STA 1500 a été utilisé. Comme résultats, les auteurs [33] remarquent que les réactions thermiques des échantillons obtenus après 1 et 5 heures de broyage sont similaires. Par contre, les chaleurs absorbées pendant la fusion sont différentes. Enfin, pour les échantillons obtenus après 10, 15 et 20 heures de broyage, ils constatent l'apparition de quatre (04) pics caractéristiques, trois des quatre pics sont de réaction exothermique.

V.Jacop, J. Mishurda, A. Frefer, R. Baccino, F. Moret, C. Suryanarayana and F.F. Froes [34] ont élaboré l'alliage nanocomposite ternaire $Ti_{47}Al_{05}Cr_{03}$ par broyage mécanique à partir de 5g d'un même mélange.

La mécanosynthèse a été effectuée dans un broyeur vibrant de type SPEX avec des billes en acier de diamètre 4.76 mm sous une atmosphère d'argon. Le rapport massique bille/poudre utilisé était égal à 10 :1. Des durées de broyage allant de 6 minutes à 4 heures ont été étudiées.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que les poudres broyées sont constituées de particules aplaties dont la taille décroît avec le temps de broyage jusqu'à quelques micromètres. La poudre initiale présente une structure biphasée. Les analyses par microsonde électronique montrent une distribution homogène du titane dans chaque phase, néanmoins quelques régions présentent un léger pourcentage de titane et de chrome supérieur. Ces régions correspondent certainement à la phase TiAl.

Les images du MET en champ sombre ont montré que la taille des cristallites n'est pas homogène dans la poudre initiale. La taille des cristallites décroît après 6 minutes de broyage. Pour des durées supérieures, aucun affinement n'a été observé. Les observations au MET des poudres 2 et 4 heures ont été difficile à observé à cause de l'instabilité de la structure.

Enfin, Y. Liu and W.Liu [35] se sont intéressé à l'élaboré les nanocomposites $\text{Al}_{50}\text{Ti}_{50}$ par mécanosynthèse en utilisant des jarres et des billes (diamètre 10 mm) en acier inoxydable, le rapport de la masse bille/poudre utilisé est égal à 5 :1, le temps de broyage est compris entre 5 et 20 heures avec des paliers de 5 heures. L'opération s'est déroulée sous une atmosphère d'argon. Les auteurs remarquent la présence et la formation du Ti_3Al après seulement 15 heures de broyage.

Du point de vue structural, les micrographies SEM montrent qu'après 20 heures les poudres sont complètement agglomérées, le comportement de densification de l'alliage $\text{Al}_{50}\text{Ti}_{50}$ change significativement lorsque la température augmente, on assiste aussi à une augmentation de la taille des cristallites et l'apparition d'un certain nombre de porosités résiduelles.

L'étude de la diffraction à rayon X montre la présence de trois phases : la phase gamma TiAl , la phase alpha Ti_3Al et enfin la phase Al_2O_3 .

CHAPITRE 2

TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET DE CARACTERISATION DES ALLIAGES Al-Ti

2.1. Introduction

Ce chapitre présente, dans une première partie, les conditions d'élaboration des échantillons. La seconde partie est consacrée aux techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des poudres, à titre d'exemples : la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse EDX, les diffractions de rayon X qui nous renseignent sur l'état magnétique des échantillons, les courants de Foucault et la technique d'hyperfréquence qui nous informe sur la capacité d'absorption du matériau.

2.2. Élaboration des échantillons

2.2.1. Description du broyeur planétaire PM 400

Pour notre étude, nous utilisons le broyeur planétaire type PM 400 (Figure 2.1). C'est un broyeur constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dispose de quatre jarres (Figure 2.2) tournant autour de leur axe dans le sens opposé au mouvement du plateau (Figure 2.3 a et b). Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des chocs et des frottements de billes sur les parois des jarres. Ce procédé particulièrement efficace permet d'obtenir des poudres nanostructurées métastables.

En effet l'énergie d'impact des billes lors du broyage dépend des paramètres d'opérations, spécialement de la vitesse de rotation des jarres et du plateau. Il faut noter que parmi ces paramètres, la vitesse du disque exerce la plus significative influence sur la force radiale qui accentue la déformation. Pour notre étude, l'utilisation du broyeur planétaire P 400 n'est pas fortuite.

Ce modèle de broyeur est muni d'un index de rotation permettant de contrôler la vitesse de rotation. Plusieurs études ont été effectuées pour modéliser la fréquence de chocs, le type de chocs ainsi que la quantité d'énergie associée afin de définir les conditions opératoires sur le résultat final. Les études effectuées sur la mécanique de ce système ont conduit à la détermination des paramètres physiques tels que la fréquence de choc, la puissance ou encore le taux d'énergie de choc. Différents types de jarres et de billes sont disponibles; agate, nitrure de silicium, oxyde de zirconium, acier chromé, acier inoxydable et carbure de tungstène.



Figure 2.1 : Broyeur planétaire type RETSCH PM400.



Figure 2 2 : Les jarres et les billes de broyage appropriés dans le PM400.

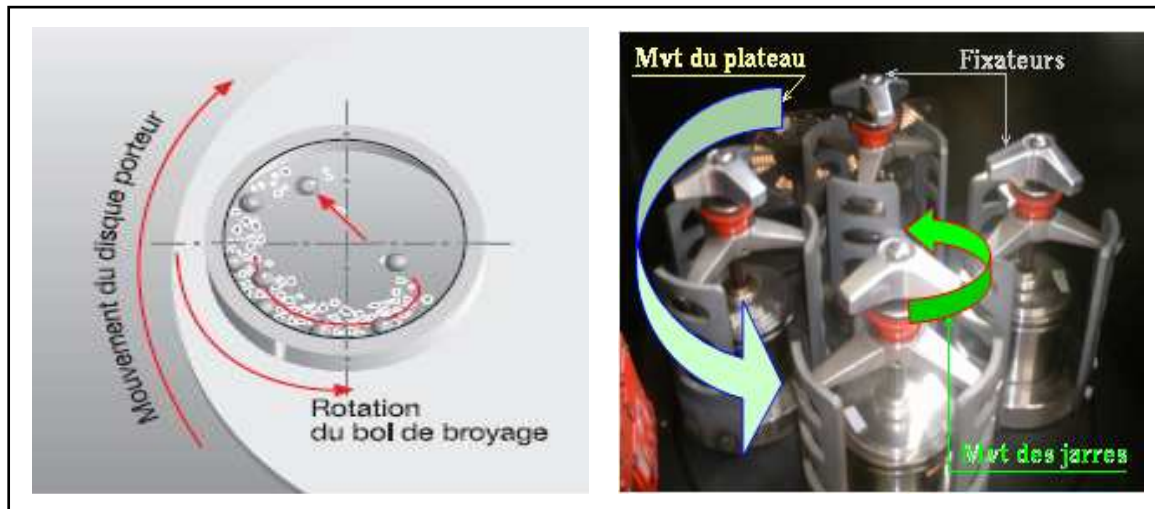


Figure 2.3 (a) : Présentation schématique du mouvement du plateau et des jarres.

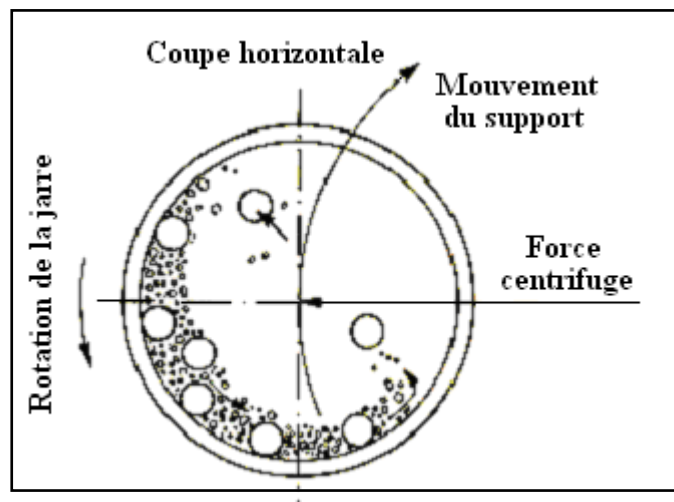


Figure 2.3 (b): Mouvement des billes et les poudres à l'intérieur des jarres

2.2.2. Paramètre de broyage

L'alliage à étudier est le ($\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$) obtenu par mécanosynthèse. L'élaboration des échantillons s'est faite dans les mêmes conditions de broyage. Pour chaque échantillon, 10 g de mélange de poudres élémentaire sont placés dans les jarres en acier chromé d'un volume de 250 ml. Huit billes (08) en acier chromé d'un diamètre de 20 mm sont également placées dans les jarres. Nous avons utilisé un rapport R.B.P. de 25 :1.

Le rapport R.B.P étant défini comme suit :

$$\text{R.B.P} = \text{Masse des billes} / \text{Masse des poudres}$$

Les jarres sont ensuite fermées hermétiquement. Il fut savoir que toutes ses opérations sont réalisées au sein d'une boîte à gants. Une fois ces opérations terminées, les jarres sont solidement fixées sur le plateau du broyeur. Tous les broyages ont été effectués avec une vitesse de rotation de 250 tours par minute.

La synthèse de l'alliage $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ a été réalisée à partir d'un mélange de poudres d'élément pur d'Aluminium et de Titane. La structure et les propriétés des échantillons synthétisés ont été étudiées après différentes durées de broyage. Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous les conditions de synthèses de nos poudres.

Tableau 2.1 : Les conditions de synthèses des produits utilisés

Jarres et billes	Nombres des billes	Atmosphère de travail	Masse bille/ poudre	Vitesse de broyage (tr/mn)	Temps de broyages (h)
Aciers	08	Argon	25/1	250	0,6,12,24, 48, 100

2.2.3. La boîte à gants

Ce montage a été mis au point au sein du laboratoire de mécanique de l'USTHB. Il se compose d'un sac, d'une bouteille d'argon, d'une paire de gants et d'une pompe à vide. Les poudres récupérées après chaque temps de broyage sont stockées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon afin d'éviter toute contamination, voir figure 2.4.



Figure 2.4 : Boite à gants.

2.2.4. Presse hydraulique

La poudre obtenue après broyage est compactée pour obtenir des échantillons massifs pour chaque temps de broyage. Le compactage à température ambiante avec une presse hydraulique de marque CARLZEISS-JENA de capacité maximale de 40 MPa, (Figure 2.5).



Figure 2.5 : Presse hydraulique

2.2.5. Compactage à froid

Opération qui peut s'effectuer soit par pressage à sec, soit, dans les cas difficiles, par addition d'un lubrifiant ou par pressage humide. Le compactage humide est bien adapté aux céramiques et surtout aux oxydes. Avantage du compactage humide : gain considérable sur la température ou le temps de frittage.

Dans notre cas, la poudre est compactée dans une matrice de forme circulaire de diamètre intérieur de 13 mm (Figure 2.6). Le compactage est réalisé à l'aide de l'aspiration de l'air piégé entre la matrice et la poudre introduite, afin de donner une répartition uniforme des grains. Une pression de 2,5 GPa est utilisée pendant 1h. Les pastilles obtenues sont conservées dans la boîte à gants sous atmosphère d'argon pour éviter toutes contaminations.



Figure 2.6 : La matrice à forme circulaire

2.3. Paramètres de broyage utilisés

Pour les besoins de nos travaux, nous avons tenu compte de plusieurs paramètres de broyage, à l'instar de :

- L'énergie du broyeur : Dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [36]. L'énergie du broyeur nous donne un autre paramètre important : la vitesse de broyeur. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation).

- La nature des billes et les jarres : Les billes sont en acier traité, leur dimension et leur nombre ont une influence sur l'efficacité du broyage [37-39]
- Le rapport masse bille/poudre : Il a une influence sur la formation des phases. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1. Avec la croissance de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [37-39]. Le degré de remplissage de la jarre avec les billes est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus. Un taux optimal de remplissage est estimé entre 50 - 60% du volume de la jarre [37-39].
- L'atmosphère : L'atmosphère de broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz internes sont utilisés comme l'argon ou l'hélium afin d'éviter la contamination. Il a été remarqué que les gaz internes produits lors du broyage peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais peuvent être aussi « emprisonnés » dans le composé final [40].
En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage, la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Argon, Hélium, ou Hydrogène) ou humide (des composées organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz interne).
- Temps de broyage : C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage [39].
- Broyage continu ou séquentiel : Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu par un broyage avec des pauses [41].
- La température : de broyage a aussi une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente, mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide [37-38]. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre les différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [42].

La contamination est le grand défi de la mécanosynthèse, car elle est toujours présente sous une forme ou une autre. Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres, citons :

- Les billes et les jarres : Provoquent une contamination par le fer. Cette dernière dépend de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [37-38].
- Les poudres broyées : C'est la nature de ces poudres, leur dimension et leur type (fragile, ductile) [43].
- L'atmosphère de broyage : Provoque une réaction avec la poudre broyée et favorise l'apparition de produits indésirables
- Agents du contrôle du processus : Généralement ce sont des produits organiques ajoutés en proportion de 1 à 5% en masse aux poudres broyées. Ils forment ainsi des produits incorporés dans le composé final [37-38].
- Température de broyage : C'est la température atteinte lors des différents broyages. Un temps de broyage adéquat est nécessaire.
- Temps de broyage: C'est le temps estimé nécessaire à obtenir une taille de particule désirée et/ou la formation de l'alliage souhaité.

Une méthode de réduction de la contamination sans trop diminuer le rendement des broyeurs est proposée dans la référence [44].

2.4. Technique de caractérisation des Alliages Al-Ti

Les caractérisations structurale et physique des nanomatériaux réclament à la fois des moyens « classiques », mais aussi des techniques spécifiques adaptées à leurs tailles. Pour une meilleure caractérisation des échantillons, ont a utilisées :

2.4.1. La technique de diffraction des rayons X

2.4.1.1. Principes généraux

Un matériau est en général un polycristal formé d'une multitude de grains, chacun d'entre eux étant en fait un monocristal constitué d'un empilement régulier d'atomes. Cet empilement peut être décrit par des ensembles de plans cristallins définis par une distance

d_{hkl} qui dépend des indices de MULLER. Cette distance d_{hkl} est mesurable par diffraction des rayons X grâce à la loi de BRAGG. Dans le cas d'un matériau polycristallin constitué d'un très grand nombre de grains par rapport à la dimension de faisceau incident, il y aura toujours une famille de plans $\{hkl\}$ donnant lieu à une diffraction : on obtient donc simultanément les faisceaux susceptibles de diffracter sous forme de cônes de demi-angle au sommet 2θ (un cône par famille de plans $\{hkl\}$).

La diffraction des rayons X (DRX) est une diffusion cohérente des photons X du faisceau incident (photons) secondaires de même longueur d'onde que les photons primaires) sur les électrons des atomes du réseau périodique de la même analyse. Chaque atome du matériau constitue alors une source secondaire de photons X en phase avec les photons primaires.

C'est donc la structure atomique (positions relatives des atomes) du matériau qui est analysée par cette technique. L'une des caractéristiques de la DRX est qu'il s'agit d'une technique non destructive ne prenant en compte que les couches superficielles. La pénétration du faisceau est d'ordre de quelques microns à quelques dizaines de microns pour les matériaux industriels polycristallins dans les conditions de laboratoire. La surface irradiée est souvent de l'ordre du mm^2 . La technique de DRX est donc particulièrement intéressante pour l'investigation structurale des matériaux polycristallins. Il existe plusieurs paramètres qui servent à décrire un pic de DRX : la position angulaire du pic, la largeur du pic la hauteur nette du pic, le bruit de fond... (Figure 2.7)

La caractérisation par la DRX de l'état microstructural d'un matériau polycristallin repose donc directement sur les relations entre la forme du pic de diffraction et la microstructure d'une part, le déplacement de la position angulaire d'un pic pour une famille de plans $\{hkl\}$ est directement lié à la variation de la distance interréticulaire Δd , et à la déformation homogène macroscopique du matériau. L'élargissement et la forme du pic sont en relation étroite avec la distribution de la déformation et la taille des domaines cohérents de diffraction, donc avec l'état microstructural des matériaux cristallins (Tableau 2.2).

Tableau 2.2 : Interprétation des paramètres des pics de diffraction.

Paramètre du pic	Information Renvoyées
Position du pic	Aberrations géométriques de l'appareillage Composition moyenne du volume diffractant Contraintes macroscopiques du volume diffractant
Intensité du pic	Cristallinité et répartition des phases Distribution des orientations des domaines cohérents
Élargissement et forme du pic	Élargissement instrumental Distribution de compositions chimiques

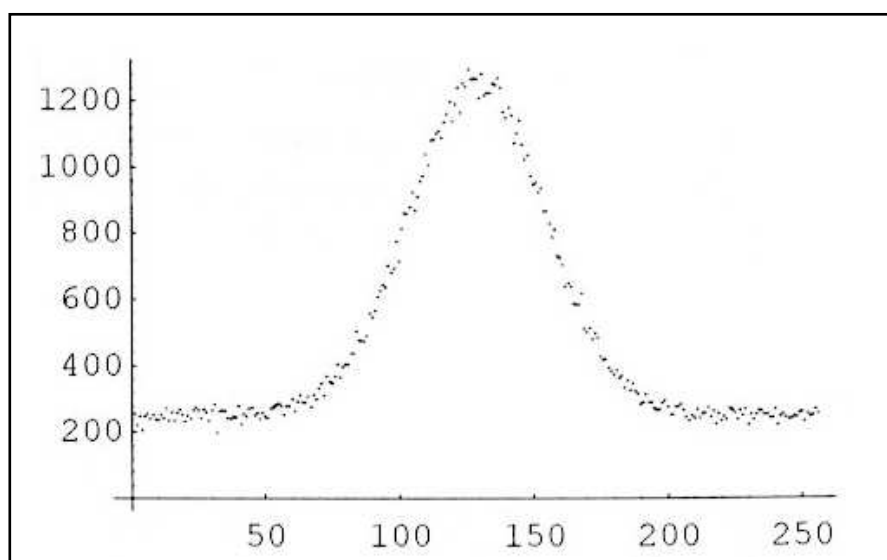


Figure 2.7 : Illustration d'un pic de diffraction

Un matériau polycristallin parfaitement cristallisé correspondra à un profil de pic de DRX symétrique et extrêmement fin. Dans la pratique, un matériau contient toujours des défauts, le pic de diffraction est donc élargi par rapport à l'état idéal. La DRX est la contribution simultanée d'un grand nombre de domaines cohérents qui n'ont pas la même orientation cristallographique. D'autre part, le pic de diffraction n'intègre pas les informations de tous les domaines cohérents du volume analysé. Seuls ceux qui sont favorablement orientés pour respecter les conditions de BRAGG contribuent au pic de diffraction quel que soit le matériau, polyphasé ou monophasé.

Il faut souligner que la DRX permet de décrire un état microstructural du matériau principalement par les écarts à la régularité des arrangements atomiques (effets mécaniques, effets chimiques, etc.)

2.4.1.2. Localisation des pics de diffraction

Avant tout calcul, nous devons recueillir les déplacements des pics de diffraction. Parmi les plus utilisées, on retrouve les méthodes numériques qui consistent à appliquer des fonctions de lissage ou d'interpolation qui sont ajustables, ce qui leur confère une capacité importante à interpoler la majorité des pics. Par la suite, la localisation ainsi que l'élargissement deviennent faciles à déterminer. On citera :

- Méthode du maximum.
- Méthode du milieu de la corde.
- Méthode parabolique.
- Méthode de lissage par une fonction profil.

2.4.1.3. Évaluation des contraintes par la diffraction des rayons X

Le principe de l'évaluation consiste à utiliser la distance interréticulaire d de ces plans $\{hkl\}$ comme jauge de déformation (Figure 2.8). Cette distance d est liée à la position 2θ du pic de diffraction enregistré par la loi de BRAGG [45] :

$$\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (2.1)$$

Où : λ : La longueur d'onde du faisceau de rayons X.

La déformation moyenne est calculée grâce à la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (2.2)$$

Où :

d_0 : Distance interréticulaire du matériau libre de contraintes.

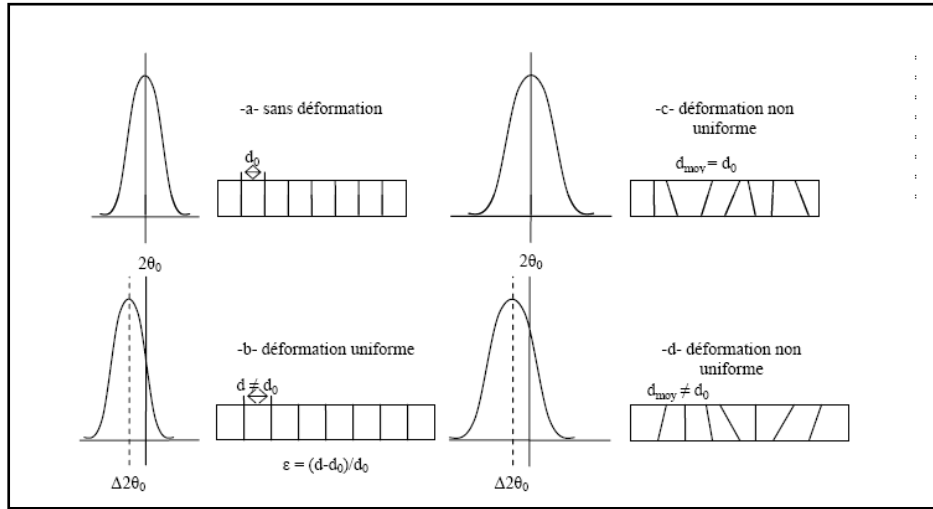


Figure 2.8 : Illustration de l'effet de distorsion sur les pics de diffraction.

2.4.1.4. Calcul des paramètres de maille

Pour chaque type de structure cristalline, la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h,k,l) des plans diffractant correspond, permet de calculer les paramètres de maille moyens. Par exemple, le paramètre de maille des matériaux de structure cubique est relié aux indices (h,k,l) et à la position des pics $d_{h,k,l}$ par la relation suivante :

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.3)$$

On peut donc calculer pour chaque pic de diffraction, le paramètre de maille correspondant. On en déduit ensuite un paramètre de maille moyen.

2.4.1.5. Calcul de la taille des grains diffractant

Lorsque l'on étudie des matériaux nanocristallins, on observe un élargissement des pics de diffraction qui est dû à la taille nanométrique des grains diffractant. Il existe toutefois une autre source d'élargissement. En effet, les contraintes internes peuvent également, induire une modification de la forme ou/et des déplacements des pics de diffraction.

Il existe différentes formules pour déterminer la taille des grains en tenant compte ou non des effets de contraintes. Les formules les plus utilisées sont la formule de Scherrer et la formule de Williamson - Hall. La formule de Scherrer est la plus simple à utiliser et donne un ordre de grandeur, sous-estimé, car les contraintes sont négligées, de la taille des grains diffractant. Le diamètre moyen d des grains diffractant est donné par la formule suivante :

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (2.4)$$

Où :

k : La constante de Scherrer ($k = 0,9$) ;

λ : La longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

θ : L'angle de diffraction ;

β : La largeur intrinsèque du pic de diffraction considéré.

L'élargissement intrinsèque d'un pic de diffraction est calculé à partir de sa largeur à mi-hauteur B et de l'élargissement instrumental b du diffractomètre [46]. La largeur à mi-hauteur due seulement à l'échantillon peut être déterminée avec la relation suivante, pour des pics de type gaussien [33] :

$$B_{1/2}^2 = \beta_{1/2}^2 + b_{1/2}^2 \quad (2.5)$$

Où :

$B_{1/2}^2$ est la largeur mesurée

$\beta_{1/2}^2$ est la largeur vraie due à l'échantillon

$b_{1/2}^2$ est la largeur introduite par l'appareillage

La largeur vraie, dans le cas de la mécano-synthèse, peut être déterminée par l'utilisation d'un échantillon étalon en l'occurrence l'échantillon de départ.[47]

2.4.2. Microscope Electronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Il est couplé à un système de microanalyse (EDX) de marque EDAX (Figure 2.9), sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ fait du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

Toute nature de matériaux est envisageable (métalliques, polymères, ou céramiques) il sera cependant parfois préférable de les revêtir d'une couche conductrice pour améliorer la qualité de l'image de bonne qualité ne prend que quelques minutes et il est souvent de faire un grand nombre d'observations en une heure de manipulation.

Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40, mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60. Les observations ont été réalisées au laboratoire des sciences et génies des matériaux Du département de mécanique de l'université Houari Boumediene (USTHB), sur un JEOL (XL 630) doté d'un analyseur à rayon X. [48]

2.4.2.1. Principe

Le microscope électronique à balayage n'est pas un microscope conventionnel, dans le sens optique du terme, avec formation d'une image stigmatique par une lentille objectif. Sa technique de formation d'image est proche de celle utilisée en télévision, avec formation d'une image séquentielle. Dans un M.E.B, le faisceau d'électrons balaie l'échantillon [49]. Il est constitué généralement par :

- Système de déflexion balayage.
- Objectif.
- Préparation sur porte-objet goniométrique.
- Détecteur d'électrons à scintillateur.
- Détecteur d'électrons rétrodiffusés à semi-conducteur.
- Spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie.

- Mesure du courant absorbé.
- Électronique de commande, d'exploitation et de visualisation des images et spectres.

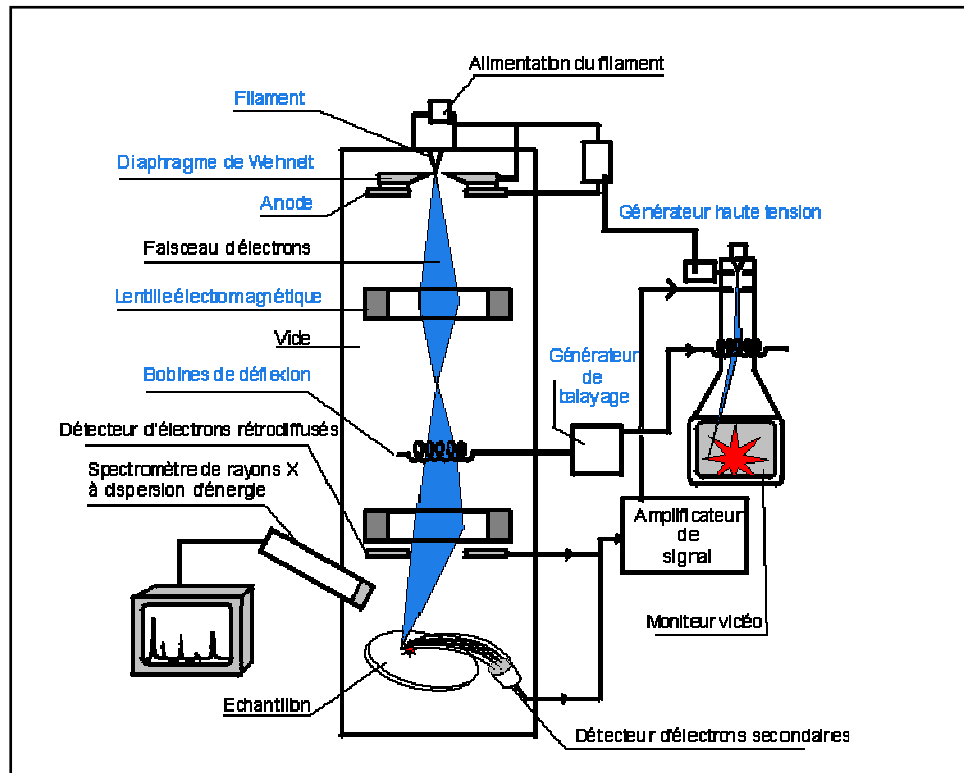


Figure 2.9 : Schéma de Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

2.4.2.2. Interaction du faisceau électronique avec l'échantillon

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon est représentée de façon schématique sur la Figure 2.10.(a) et la poire de diffusion obtenue sur la figure 2.10.b.

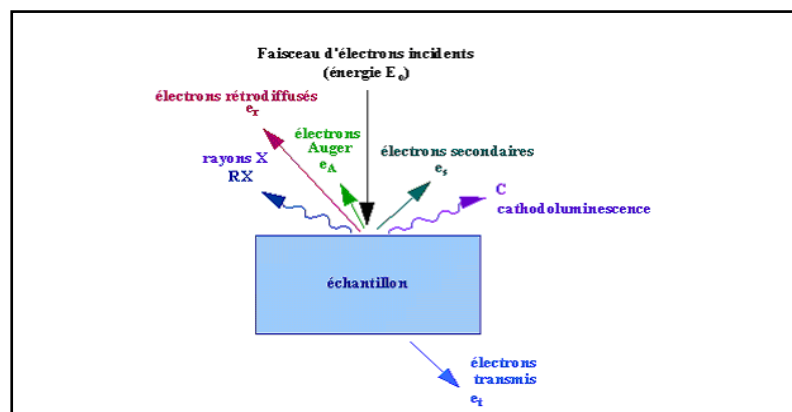


Figure 2.10.a : Interaction du faisceau électronique avec l'échantillon.

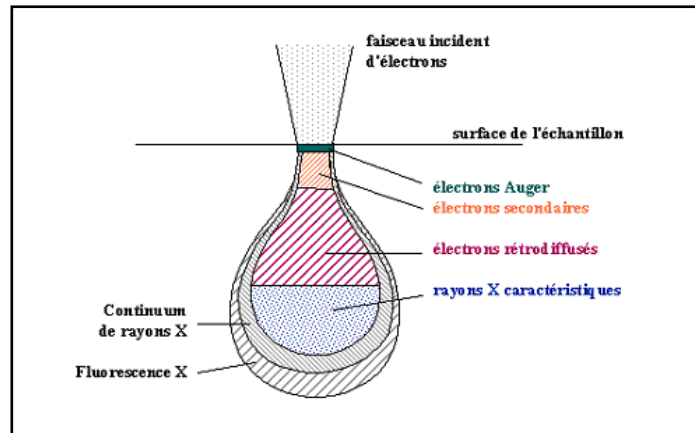


Figure 2.10.b : Poire de diffusion [49].

2.4.2.3. Contrôle par courant de Foucault

L'industrie aéronautique a besoin de technique de contrôle non destructive rapide pour réduire le temps d'inspection tel que l'emploi de matrice de sondes à courants de Foucault qui permet d'augmenter la vitesse d'inspection avec une plus grande résolution par rapport aux sondes conventionnelles et permettent aussi de suivre le profil de la pièce à inspecté.

On appelle courants de Foucault, les courants induits dans un matériau conducteur par une variation de flux d'induction magnétique, figure (2.11). Ces courants tourbillonnaires créent un flux magnétique de manière à réduire celui qui leur a donné naissance par variation de l'induction. Le contrôle par courants de Foucault est basé sur la création de courants électriques dans le matériau à contrôler et sur l'observation de leur comportement.

Par application d'un champ magnétique variable situé près d'un matériau conducteur, les courants de Foucault sont créés. Ce sont des boucles fermées de courants induits circulant dans des plans perpendiculaires au flux magnétique. Ils circulent parallèlement aux spires de la bobine et au plan de la surface [50].

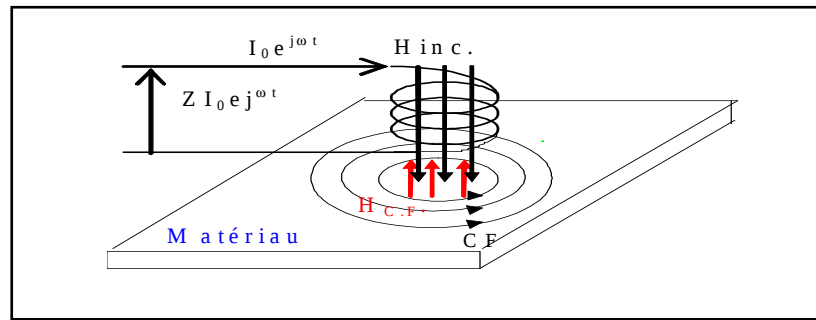


Figure 2.11 : Principe des courants de Foucault [50].

2.4.2.4. La profondeur standard

La profondeur de pénétration standard est la profondeur à laquelle la densité des courants de Foucault diminue de 37 % de leur densité à la surface, elle dépend de la résistivité du matériau, de sa perméabilité, et de la fréquence

$$\delta = 50 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r f}} \quad (2.6)$$

Où :

f : La fréquence de contrôle (du signal traversant le capteur) en hertz ;

μ_r : La perméabilité magnétique relative (sans unités) ;

ρ : La résistivité électrique en microhm-centimètres.

Cette relation permet de déduire la pénétration des courants dans les matériaux. En outre, les courants de Foucault subissent un déphasage qui est fonction de la profondeur dans le matériau [50].

$$\beta = \frac{x}{\delta} = \frac{x}{50 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r f}}} \quad (2.7)$$

Où :

x : Distance par rapport à la surface de la pièce en mm.

Lorsque la fréquence augmente, la profondeur de pénétration diminue. Dans ce cas, les courants de Foucault classique circulent de plus en plus en surface du matériau (l'effet de peau). Le choix de la fréquence dépend essentiellement de la profondeur à contrôler [50].

2.4.2.5. Diagramme d'impédance normalisé

L'interprétation des résultats du contrôle par courants de Foucault classique est obtenue indirectement en connaissant la valeur de l'impédance du capteur à tout moment du contrôle. Un capteur à courants de Foucault sans la présence d'un échantillon à contrôler possède une valeur d'impédance Z_0 (dite à vide), la présence du conducteur modifie la valeur de l'impédance du capteur. Le tracé de la partie inductive en fonction de la partie résistive donne le diagramme d'impédance, qui est l'outil indispensable pour l'interprétation des résultats pour le contrôle non destructif par courant de Foucault. Le tracé de la courbe donnant L/L_0 en fonction de $R/L_0 \omega$ donne le diagramme d'impédance normalisé [50].

a. Variation des paramètres dans le diagramme d'impédance

Il est possible, par le diagramme d'impédance normalisé Figure 2.12, d'analyser la variation physico-chimique de l'échantillon. Tous les paramètres du matériau (dimension, caractéristiques électriques où magnétique) permettent une représentation semi-circulaire à mesure qu'ils augmentent ou qu'ils diminuent [50]:

- Pour des caractéristiques constantes de l'échantillon (conductivité électrique, perméabilité magnétique et dimensions) une augmentation de la fréquence de contrôle fera descendre le point d'efficacité vers le bas du diagramme.
- Une augmentation de la résistivité (étant donné les autres paramètres constants) entraîne une augmentation de la résistance à la circulation des courants de Foucault, d'où le point d'efficacité se déplace vers le haut du diagramme.
- Si la perméabilité relative est supérieure à l'unité, la composante réactive du capteur se trouve amplifiée, le diagramme se décale vers le haut.
- Une diminution du facteur de remplissage entraîne une diminution du rayon du demi-cercle.

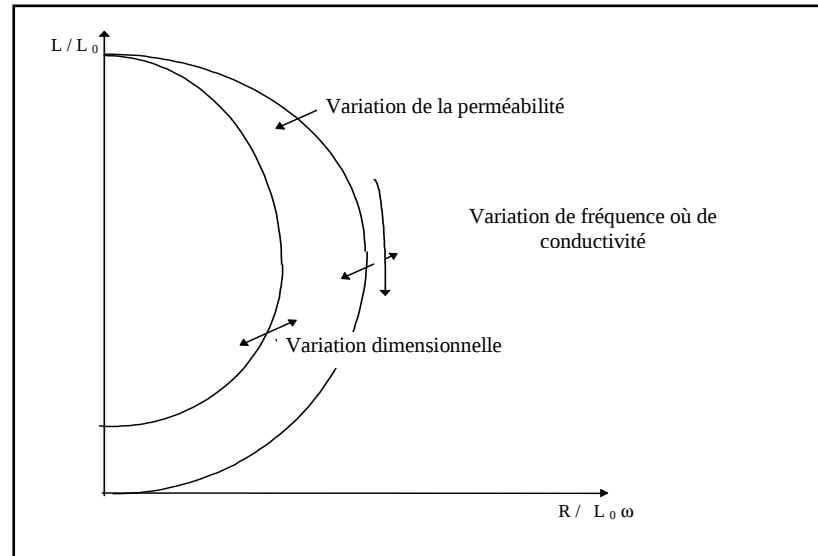


Figure 2.12 : Influences des différents paramètres sur le tracé du diagramme d'impédance normalisé.

b. Chaîne de mesure des courants de Foucault

Les mesures de courants de Foucault ont été effectuées sur des échantillons compactés. L'équipement utilisé comporte un mesureur d'impédance, une sonde ou une bobine de mesure et une interface GPIB, l'acquisition des données a été faite à l'aide d'un logiciel informatique Figure 2.13.

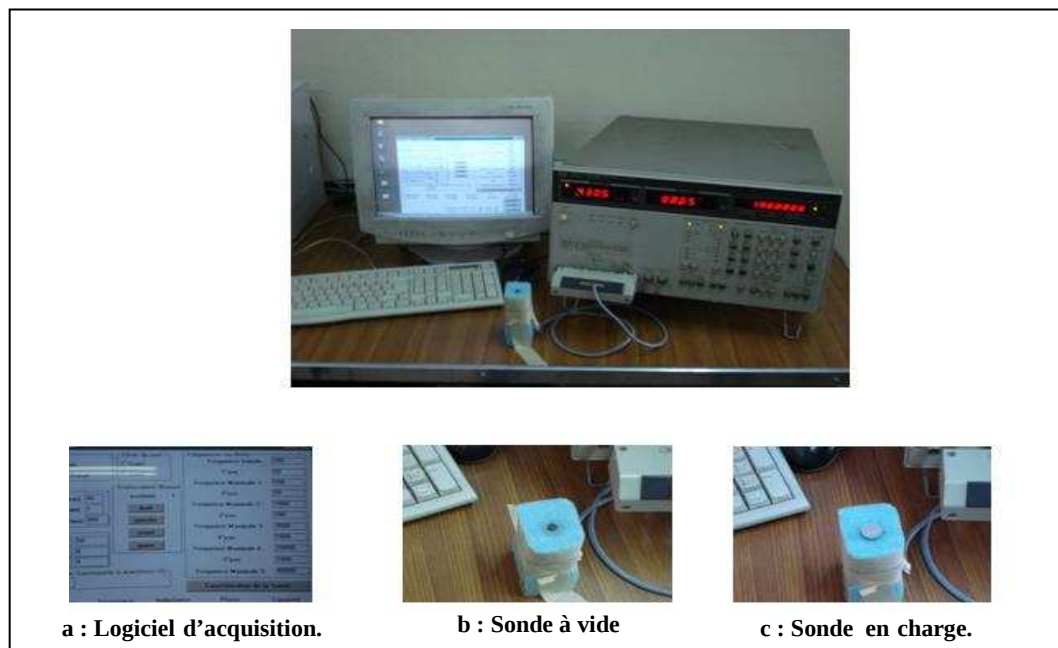


Figure 2.13 : Équipements utilisés lors des mesures de courants de Foucault.

2.4.3. La micro dureté

La dureté est une propriété d'un matériau qui est simple à mesurer et permet de différencier et de décrire les matériaux et leur état physique en cours de processus. La dureté (figure 2.16) se définit comme la résistance d'un matériau à l'empreinte d'un corps plus dur. Conformément à cela, la plupart des tests de dureté conventionnels impliquent l'utilisation d'un pénétrateur dur (par exemple, en diamant) qui est pressé à la verticale dans la surface de l'échantillon.

La recherche de solutions technologiques pour réaliser des mesures à faible charge et détecter des déplacements de quelques micromètres tout en assurant un positionnement précis de la pointe d'indentation, sur un intervalle de température allant de l'ambiante jusqu'à 1200 °C, permet à ces moyens d'essais de réaliser des mesures sur des revêtements de faible épaisseur.

Plusieurs moyens d'indentation sont disponibles à l'office pour répondre aux besoins de la caractérisation micromécanique pour des applications thermomécaniques dans le secteur aérospatial, mais peuvent répondre à une demande issue du milieu industriel (industries métallurgiques, secteur automobile, industrie des matériaux réfractaires, industrie du verre....) [51].

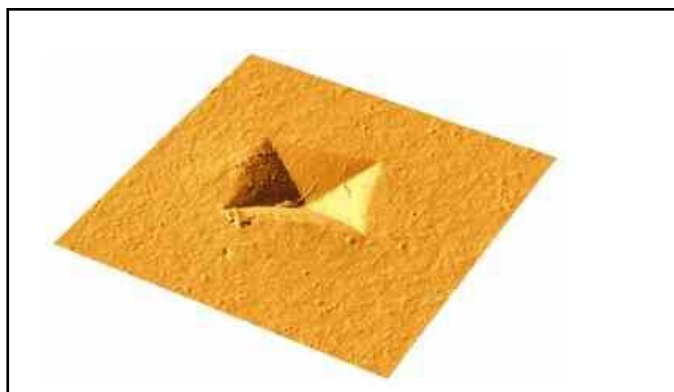


Figure 2.14 : Empreinte laissée par l'indenteur [51].

Le principe de la micro indentation consiste à appliquer un pénétrateur en pyramide de quelques micromètres de côté sur le matériau à caractériser (test de dureté Vickers) et à enregistrer simultanément l'effort exercé en fonction du déplacement. Les courbes d'indentation obtenues permettent d'accéder au module d'élasticité local.

La mesure de l'empreinte laissée par l'indenteur permet de mesurer la dureté à l'échelle du micromètre. À haute température, il est également possible de déterminer des caractéristiques liées au fluage des matériaux. Particulièrement intéressant pour caractériser les revêtements, les applications sont nombreuses dans le domaine des traitements de surfaces, dans la mise au point de nouveaux matériaux, pour atteindre les propriétés mécaniques de matériaux dans des conditions proches de leur température de service.

D'autre part, la technique d'indentation à haute température permet d'analyser le comportement mécanique de matériaux, notamment de revêtements, à l'aide de calculs par éléments finis. La recherche de lois de comportement mécanique en fonction de la température à l'échelle locale est désormais possible, afin de caractériser de faibles quantités de matière (revêtements, précipités, traitements de surface, matériaux composites....).

2.4.3.1. Principe de l'essai Vickers

La méthode la plus communément utilisée dans les laboratoires de tests est le test de dureté Vickers (figure 2.1). Le pénétrateur utilisé dans cette technique est un diamant pyramidal à base carrée comprenant des angles à facettes de 136° . L'avantage de la géométrie de ce pénétrateur est que la loi de la résistance proportionnelle prévaut. C'est-à-dire que la force de test appliquée est directement proportionnelle à la région de l'empreinte, rendant une valeur de dureté Vickers fondamentalement indépendante de la force de test choisie. Une dépendance mineure de la force appliquée existe pour les profondeurs d'empreinte très petites, mais les raisons de cela sont autres [51].

La valeur de dureté Vickers est calculée avec la formule :

$$H_v = \frac{0,102 F}{A} \quad (2.8)$$

Où :

F : Représente la force appliquée ;

A : Région de la surface de contact A de l’empreinte qui en résulte après avoir retiré le pénétrateur.

La région est calculée à partir de la diagonale médiane d de l’empreinte (d = voulant dire la moyenne des deux diagonales mesurées d1 et d2).

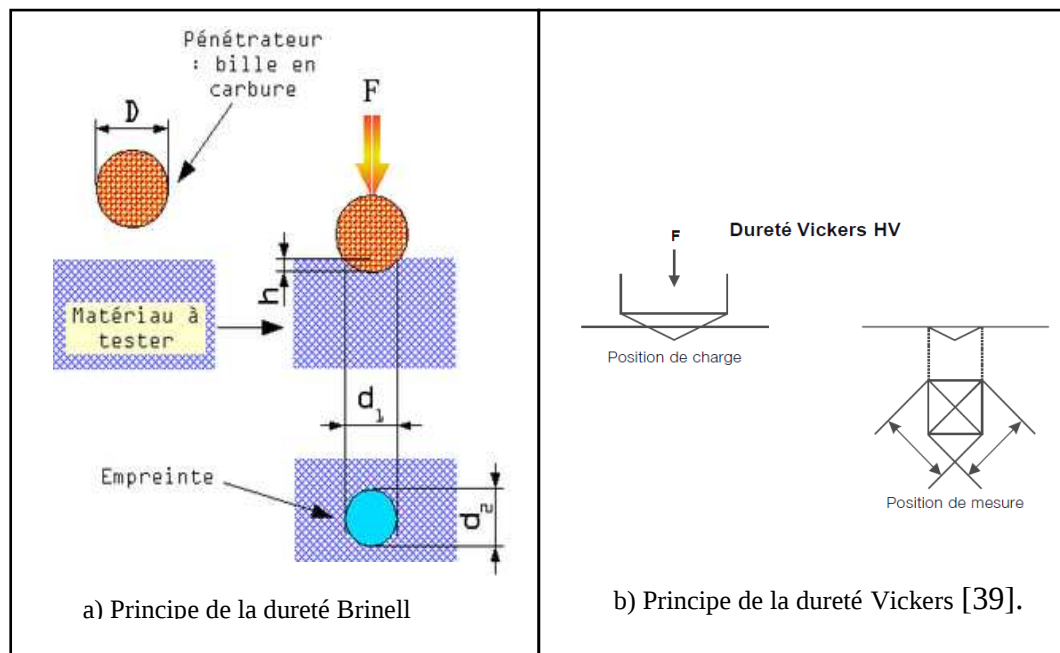


Figure 2.15 : Principe de la dureté.

Remarques :

- Dans notre travail, nous avons utilisé l’essai de Vickers.
- Les mesures ont été faites avec une charge de 200 g pendant 10s. Chaque valeur est la moyenne de deux mesures.
- Les essais de micro dureté ont été effectués au niveau du C.S.C (Centre de Soudage et de Contrôle)

2.4.4. Les hyperfréquences

On appelle hyperfréquences ou micro-ondes les bandes de fréquences pour lesquelles les dimensions géométriques des dispositifs mis en jeu sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde associée à l'onde électromagnétique. La fréquence f d'une onde électromagnétique (figure 2.16) est liée à sa longueur d'onde λ dans le vide (air) par la relation [52] :

$$\lambda \cdot f = c \quad (2.9)$$

Où :

$c = 3 \cdot 10^8$ m/s.

λ la longueur d'onde.

f La fréquence.

Le vocable « hyperfréquences » englobe donc toutes les fréquences s'étendant approximativement de 300 MHz à 300 GHz. Le mot « micro-ondes » est la traduction littérale de l'anglais microwave, le terme spécifiquement français étant hyperfréquences [52].

❖ Les micro-ondes dans le spectre électromagnétique.

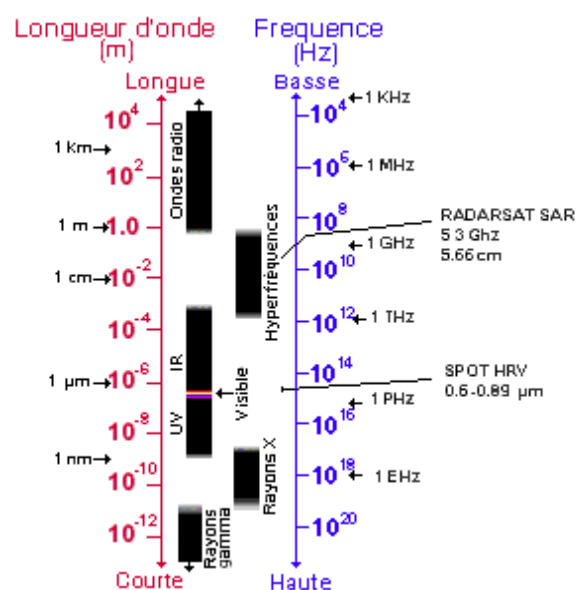


Figure 2.16 : Spectre électromagnétique [7].

Une onde électromagnétique est composée d'un champ électrique et d'un champ magnétique sinusoïdaux. Les micro-ondes se situent dans les fréquences allant de 300 MHz à 300 GHz ce qui correspond à des longueurs d'onde d'1 m à 1 mm. Dans le spectre elles se situent dans les hyperfréquences, entre les ondes radios (10^8 Hz) et l'infrarouge (10^{12} Hz). Elles ont de nombreuses applications, par exemple le téléphone portable, le radar, le four à micro-ondes et le satellite

❖ Les guides d'ondes

Un système constitué d'une couche diélectrique d'épaisseur d , d'indice de réfraction n_1 , séparée de deux milieux diélectriques d'indices $n_2 < n_1$ par des dioptries plans constitue un guide d'onde optique. Les différents modes se propagent de la même manière que dans un guide plan micro-ondes (les conditions aux limites sont par contre un peu plus compliquées). L'onde étant totalement réfléchi (phénomène de réflexion totale), l'atténuation est beaucoup plus faible que dans le domaine micro-ondes. [52]

❖ Système d'analyse

Pour mesurer l'évolution du coefficient de réflexion en fonction de la taille des grains, nous avons utilisé une micro-onde en réflexion (hyperfréquences) avec un banc hyperfréquence PM7000X schématisé sur la Figure 2.17. Ce dispositif est disponible à l'institut d'aéronautique de Blida. Il comporte un guide d'onde rectangulaire et une série de composants hyperfréquence à bande X pour une gamme de fréquences allant de 8.2 GHz à 12.5GHz.

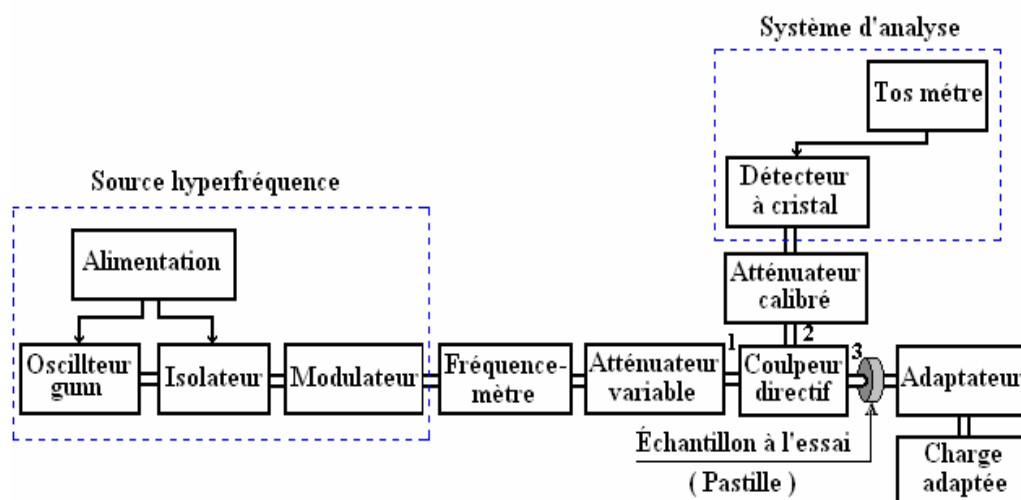


Figure 2.17 : La configuration d'une chaîne de mesure du coefficient de réflexion.

❖ Principe de fonctionnement du coupleur directif

Le coupleur directif est un composant hyperfréquence passif, c'est un dispositif à quatre accès constitué de deux guides d'ondes rectangulaires identiques, il existe des ouvertures dans la paroi commune aux deux guides qui permettent un transfert de la puissance de guide principale au guide secondaire, pour notre application nous utilisons le coupleur directif avec uniquement de la puissance réfléchie.

L'échantillon à mesurer est placé à l'extrémité d'un guide d'onde, ce dernier est placé en contact avec la face plane du matériau. Pour mesurer la réflexion d'un échantillon, le signal hyperfréquence (puissance générée par la source) est introduit par le premier accès, l'échantillon à l'essai est connecté au troisième accès et le signal réfléchi est détecté au deuxième accès. Le coefficient de réflexion R est défini par le rapport de l'onde réfléchie à l'onde incidente sur l'échantillon à l'essai :

$$|R| = \frac{P_r}{P_i} \quad (2.10)$$

La mesure du coefficient de réflexion nécessite de connaître les puissances P_3 et P_2 . La source hyperfréquence génère de la puissance hyperfréquence à 9 GHz, 9.5 GHz et 10 GHz, cette puissance pénètre dans le coupleur directif par l'accès P_1 . À la sortie nous retrouvons la puissance P_3 incidente sur l'échantillon à l'essai et la puissance P_2 réfléchie sur l'échantillon respectivement, le détecteur à cristal signale le niveau de puissance P_2 .

Pour évaluer la puissance P_3 sur l'échantillon à l'essai, nous remplaçons l'ensemble (échantillon, adaptateur, charge adaptée) par le court circuit qui réfléchit la puissance P_3 totale et son niveau est signalé à l'accès 2 par le détecteur à cristal. L'échantillon à l'essai absorbe la quantité de puissance (la puissance hyperfréquence) $P_3 - P_2$, cette différence permet de définir le coefficient de réflexion du matériau par l'équation :

$$20 \log_{10}|R| = [20 \log_{10} (P_r - P_i)] \quad (2.11)$$

Le coefficient de transmission en fonction de coefficient de réflexion est donné par :

$$T = 1 + R \quad (2.12)$$

Avec R : le coefficient de réflexion

T : le coefficient de transmission

CHAPITRE 3

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

3.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales et mécaniques d'un alliage de structure granulaire élaboré par broyage mécanique (Mécanosynthèse). La matrice de cet alliage est constituée d'Aluminium et l'élément d'addition étant le Titane.

Cette étude permet l'étude de l'influence de la dimension de la taille des grains sur certaines propriétés de l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$. L'alliage de structure granulaire $Al_{60}Ti_{40}$ a été élaboré par broyage mécanique d'un mélange de poudres d'aluminium et titane purs. Le broyage effectué dans les conditions énoncées dans le chapitre II a été prolongé jusqu'à 100 h.

3.2. Évolution de la morphologie des poudres en fonction du temps de broyage

La morphologie des particules de poudre a été observée par un microscope électronique à balayage de marque JEOL (XL30) doté d'un analyseur à rayon X.

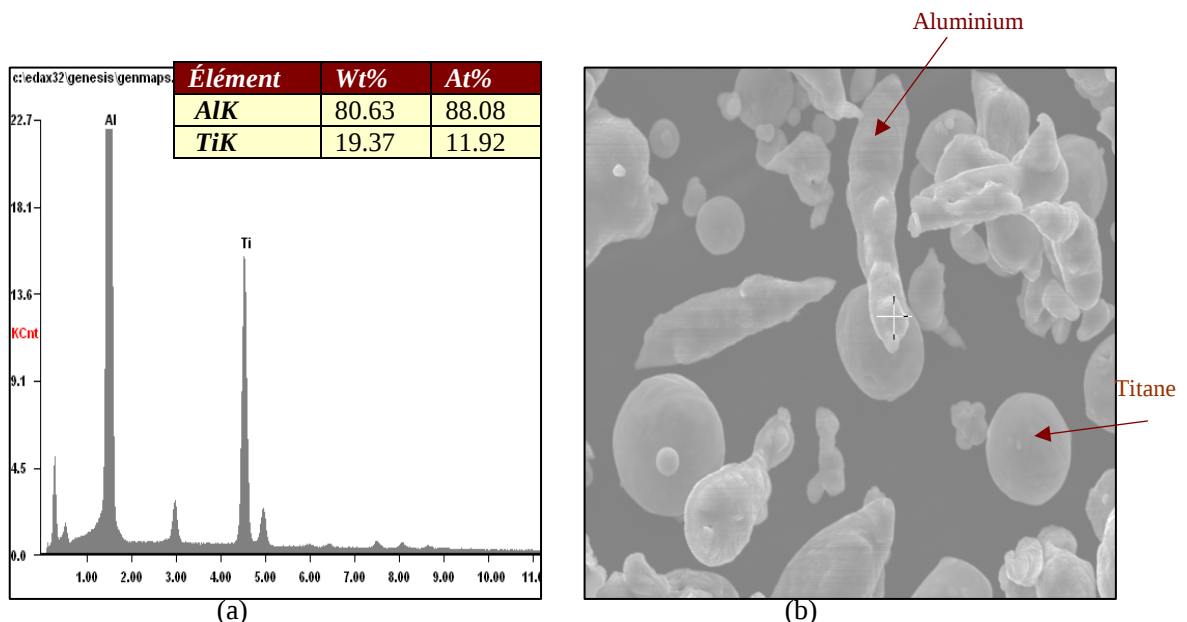


Figure 3.1 : a) Spectre (EDAX), b) Micrographies des poudres initiales pures

La figure 3.1 montre la morphologie des poudres Al et Ti à 0 h, ces résultats sont confirmés, par EDAX (analyse par dispersion d'énergie de rayon X).

Pour la poudre d'Al, nous remarquons la présence d'une structure arborescente formée de particules de forme moyenne. Pour la poudre de Ti, on distingue la présence d'une structure sphérique. L'analyse EDAX réalisée sur la poudre AlTi à 0 heure (avant le broyage) révèle les quantités d'Aluminium et de Titane présentes dans l'alliage. Cette composition est différente de celle de départ $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$. Cette différence peut être attribuée à l'inhomogénéité de la poudre analysée.

3.2.1. Microstructure du $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ pour 6 h de broyage

Après 6 heures de broyage, la figure 3.2 d'un agrandissement de 500 et 1000 représente la morphologie de l'alliage $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ obtenu.

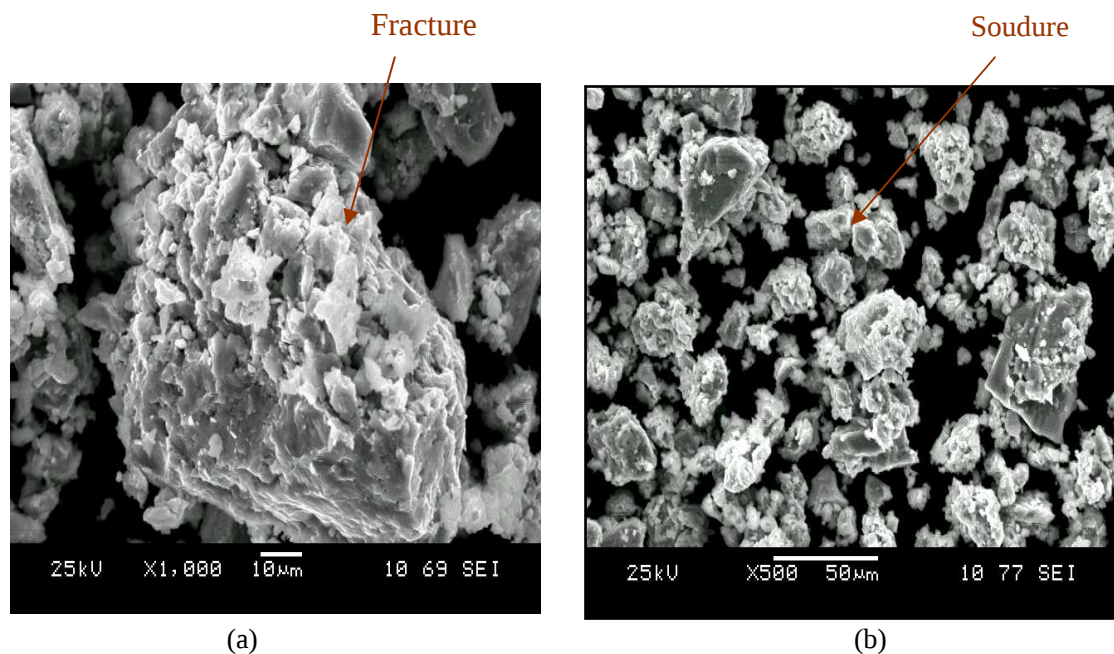


Figure 3.2 : Morphologie de la poudre $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ après 6 h de broyage.

Nous remarquons la présence d'agglomérats de petites particules ayant la forme plate et anguleuse. Les grains ont parfois une forme sphérique, qui peut être due aux chocs des billes durant le broyage. L'existence de la différence de taille est liée aux phénomènes de la mécanosynthèse à savoir : fracture (figure 3.2.a) et soudage (figure 3.2.b). La figure 3.3 présente l'analyse EDAX d'une particule à 6 heures de broyage. On remarque qu'au niveau des particules la composition atomique des éléments d'Aluminium et de Titane est différente de celle de départ $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$. Pour cela, nous pouvons conclure que l'alliage n'est pas encore formé complètement (figure 3.3).

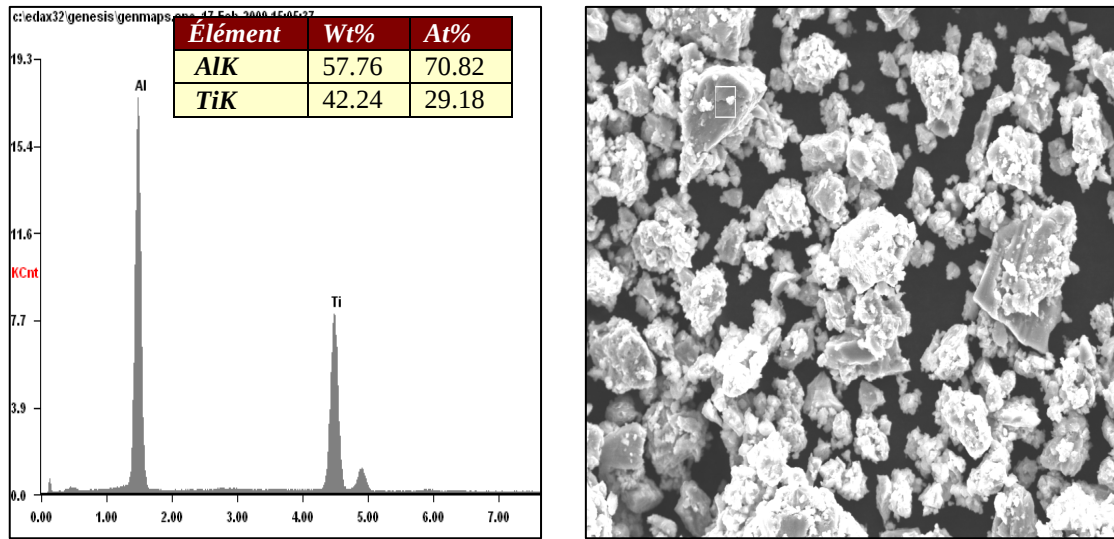


Figure 3.3 : Analyse moyenne d'une particule de l'alliage $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ par EDX après 6 h de broyage.

3.2.2. Microstructure du $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ pour 12 h de broyage

La microstructure de l'alliage $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ après seulement 12 heures de broyage est représentée sur la figure 3.4.

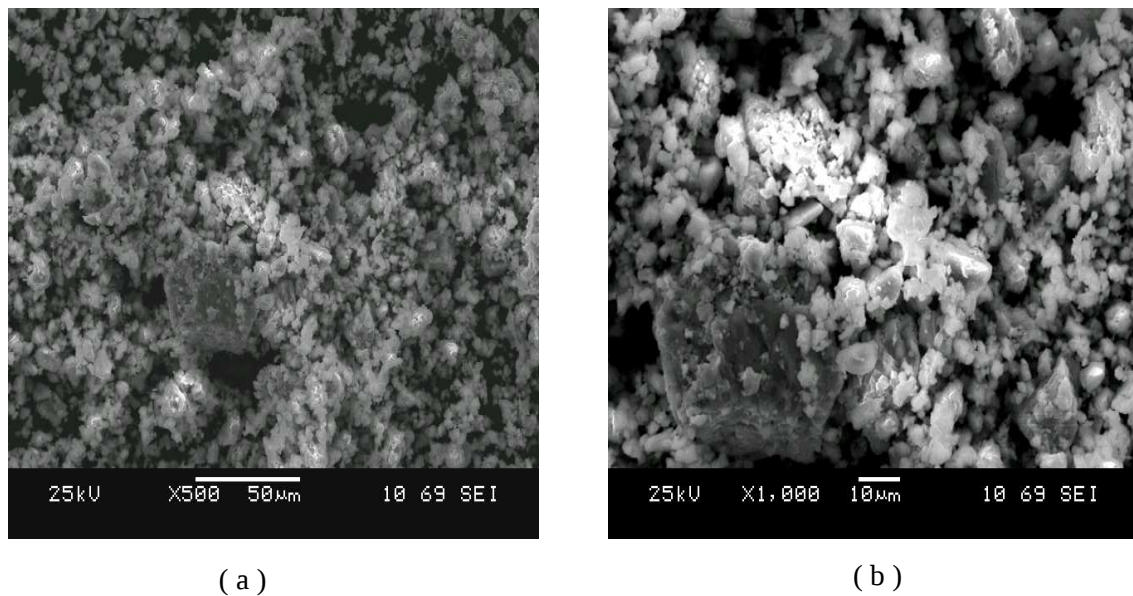


Figure 3.4 : Morphologie de la poudre de l'alliage $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ après 12 h de broyage.

L'état du mélange est représenté par la figure (3.4a), en augmentant l'agrandissement (figure 3.4 b), on remarque une prédominance de la forme sphérique avec approximativement une même taille moyenne issue des événements de soudage et de rupture. Cette taille qui varie d'un micron à quelques microns issus de la défragmentation répétée de la poudre (2-3 μm). L'analyse EDAX d'une particule après 12 h de broyage (figure 3.5) montre une répartition qui n'a pas encore atteint le pourcentage idéal d'aluminium et de Titane.

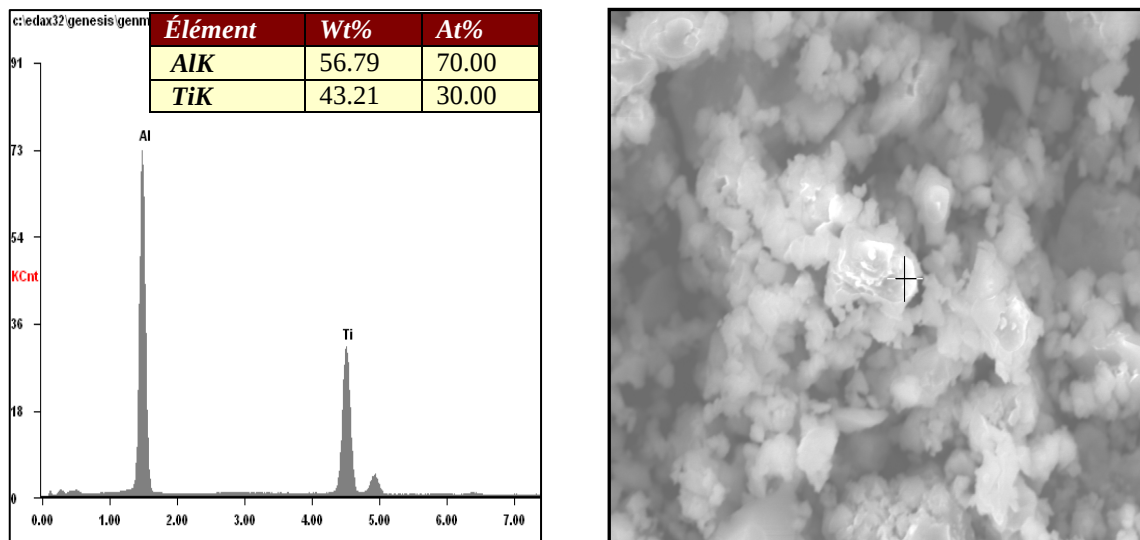


Figure 3.5 : Analyse moyenne d'une particule de l'alliage $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ par EDX après 12 h de broyage.

3.2.3. Microstructure du $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ pour 24 h de broyage

La figure 3.6.a représente l'état des poudres du mélange $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ après 24 h de broyage.

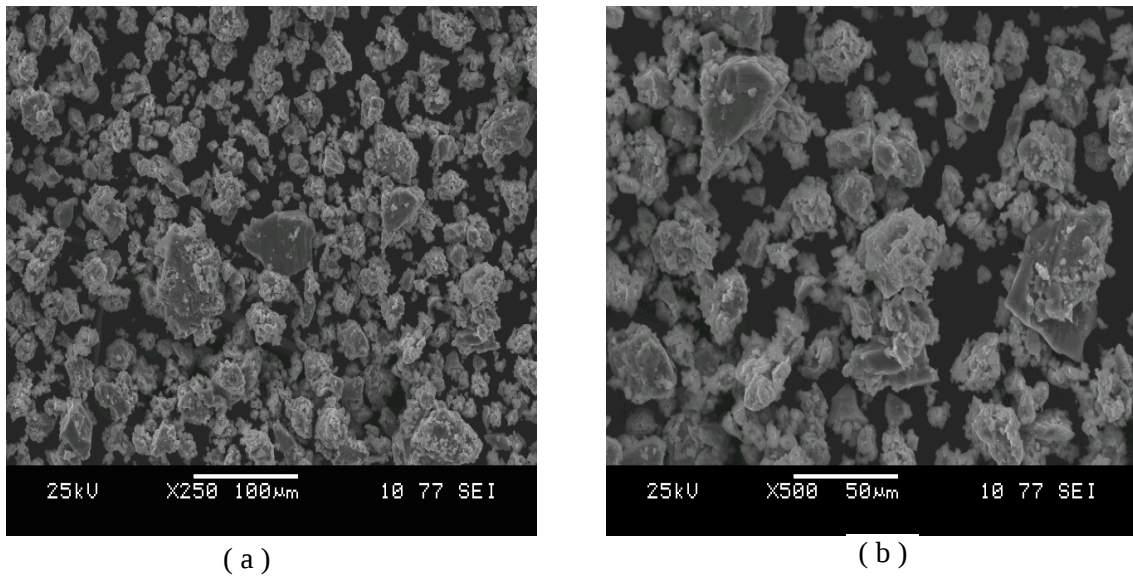


Figure 3.6 : Morphologie de la poudre de Al₆₀ Ti₄₀ après 24 h de broyage

La morphologie observée est semblable à celle d'après 6 heures de broyage. Un agrandissement plus important est nécessaire pour voir l'évolution de la poudre sur la figure 3.6.b, on remarque la présence de particule de forme arrondie avec une taille comprise entre 50 µm et 100 µm . Il est clair qu'à ce stade la prédominance du phénomène de soudage est très importante. L'analyse moyenne d'une particule après 24 heures de broyage (figure 3.7), nous renseigne sur la présence de pourcentage de fer, Nickel et de cuivre. Cette présence de nouveaux éléments est due à la contamination par les outils de broyage (jarre, billes).

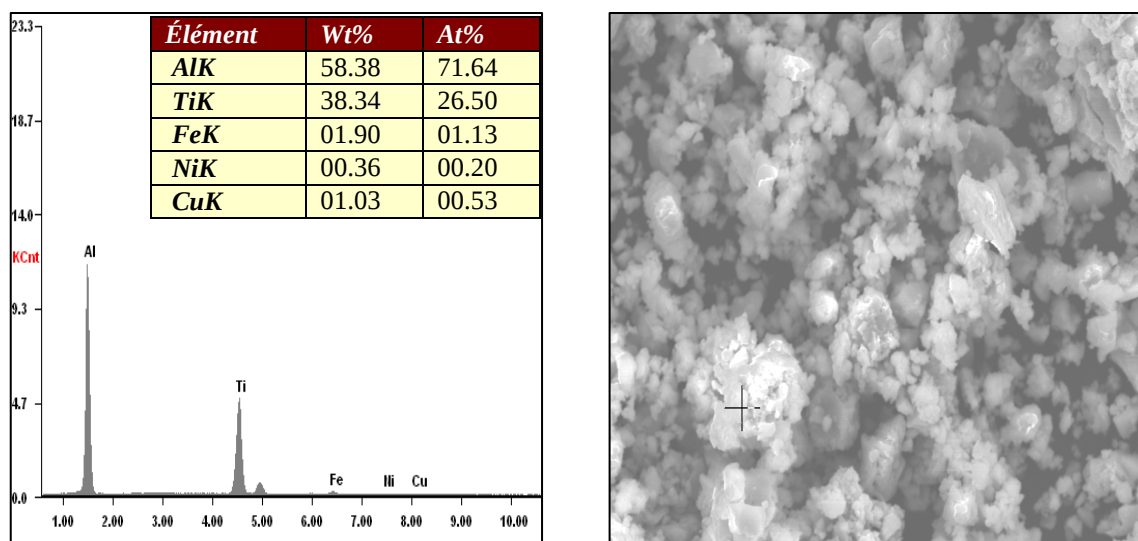


Figure 3.7 : Analyse moyenne d'une particule de l'alliage Al₆₀ Ti₄₀ par EDX après 24 h de broyage.

3.2.4 Microstructure du $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ pour 48 h de broyage

Après 48 heures de broyage, la morphologie de la poudre d'alliage $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ est comme représentée sur la figure 3.8 (a,b)

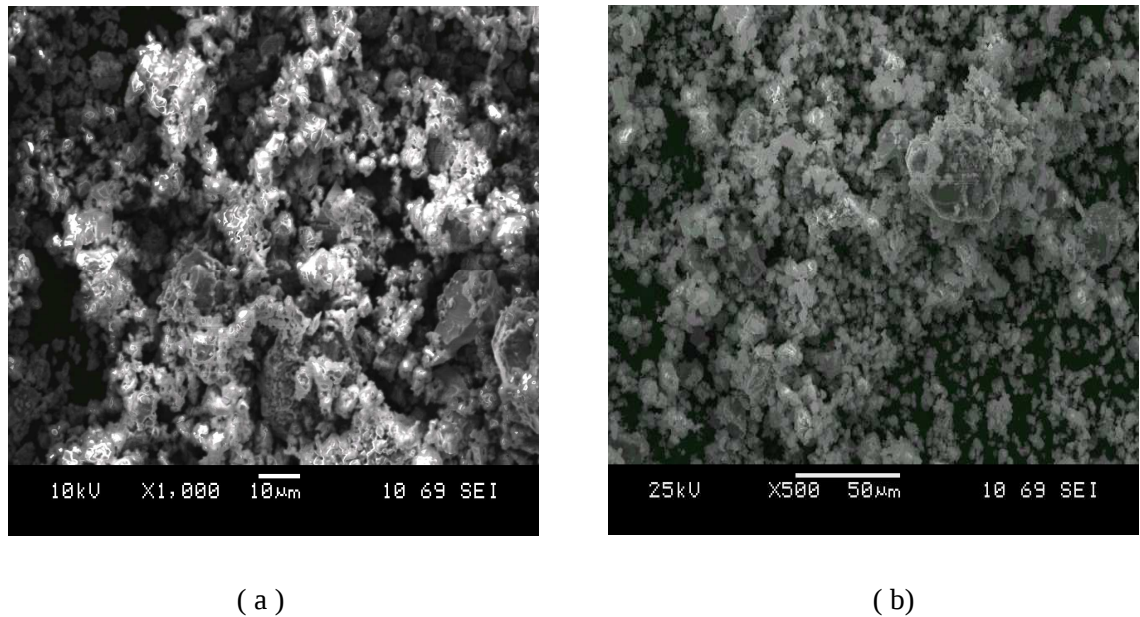


Figure 3.8 : Morphologie de la poudre de $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ après 48h de broyage

On remarque que les particules sont disposées en chaîne ou sous forme d'agrégats. Nous remarquons aussi que la taille de ces dernières a énormément diminué en raison de la prédominance de la fracture sur le soudage. L'analyse moyenne d'une particule par dispersion d'énergie de rayon X (EDAX) a permis de mettre en évidence, les rapports massiques atteints (58%Al et 38%Ti) qui sont pratiquement identiques à ceux de notre Alliage. Ceci s'explique par le début du processus de formation de notre solution solide et de la diffusion du Titane dans la matrice de l'Aluminium. L'analyse par EDAX a permis aussi de constater une augmentation appréciable du fer, du cuivre et du nickel (figure 3.9).

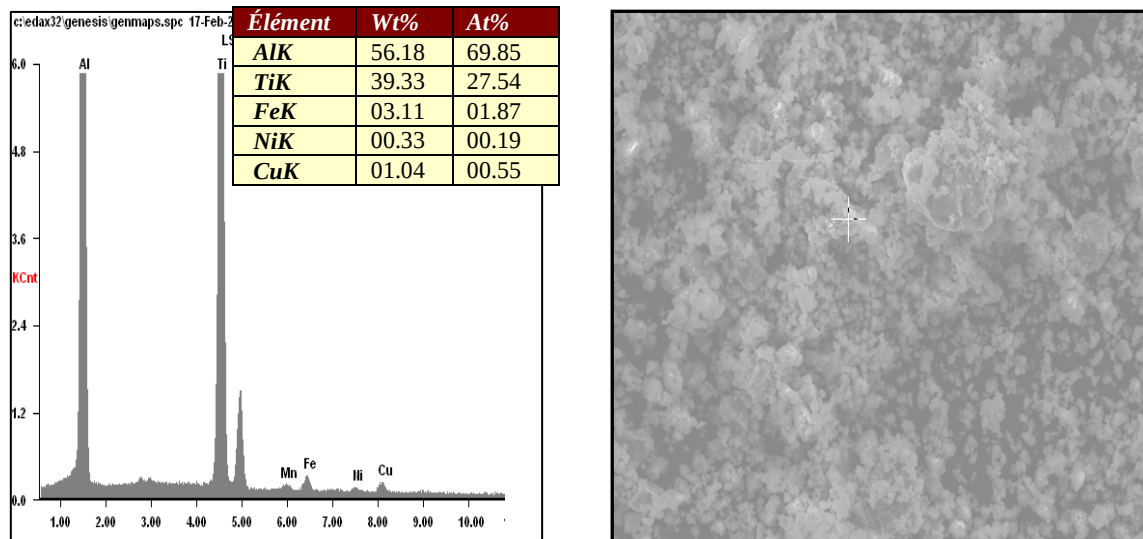


Figure 3.9 : Analyse moyenne d'une particule de l'alliage $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ par EDX après 48 h de broyage.

3.2.4. Microstructure du $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ pour 100 h de broyage

Après 100 heures de broyage, la figure 3.10 représente la morphologie des poudres de l'alliage $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$.

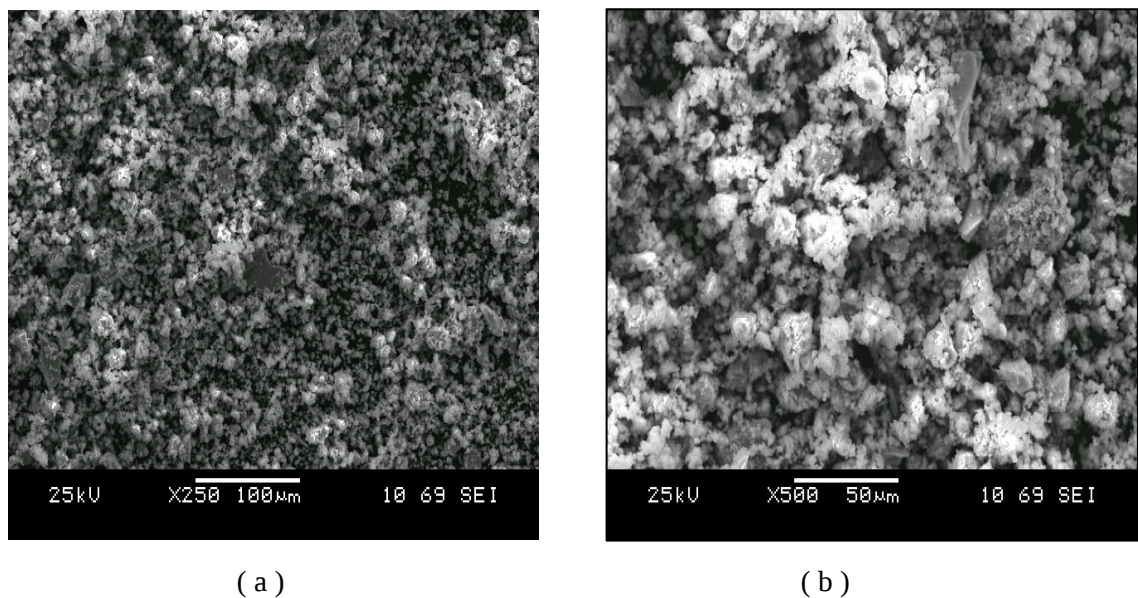


Figure 3.10 : Morphologie de la poudre de $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ après 100h de broyage

On remarque le même enchevêtrement des particules qu'après 48 heures. La forme des particules est toujours irrégulière. La prédominance du processus de fracture devient de plus en plus importante. L'analyse EDAX montre que la contamination par le Fer, le Nickel et le Cuivre est croissante.

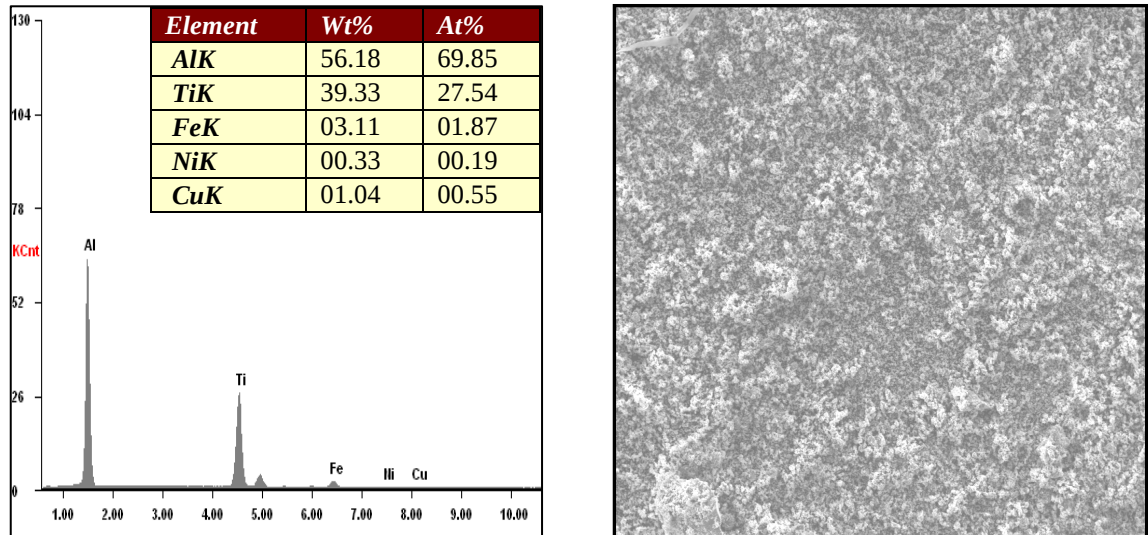


Figure 3.11 : Analyse moyenne d'une particule de l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$ par EDAX après 100h de broyage.

3.3. Résultats de contrôle par courants de Foucault

Les courants de Foucault sont une technique électromagnétique basée sur l'émission-réception magnétique sur un matériau conducteur ; tout changement structural engendre une variation de la réponse magnétique qui est due à la variation de profondeur de pénétration de ce champ magnétique (intensité et fréquence).

Plusieurs représentations de cette réponse peuvent être exploitées, dans notre cas les mesures s'effectuent sur la variation d'impédance de la bobine d'excitation, alors tout changement de la structure, composition chimique, changement microstructurale engendrera une variation de l'impédance. Dans notre cas, la sonde nous permet d'avoir l'impédance Z , l'inductance L et la résistivité.

3.3.1 Variation de l'impédance

On remarque par la figure 3.12 que les trajectoires des courants de Foucault obtenues sont différentes pour chaque temps de broyage, finalement, chaque variation correspond à un état microstructurale différent. L'allure des impédances des figures 3.12 (a) et 3.12 (b) est identique à celle d'un matériau microstructural. Par contre les figures 3.12 (c) et (d) représentent un comportement particulier de l'impédance, car, on remarque que la courbe n'a pas tendance à se refermée.

Après 12 heures de broyage, notre alliage se comporte comme un conducteur, on assiste à un échange d'énergie permanent entre le capteur et notre matériau. Au-delà de cette heure, il y a une saturation.

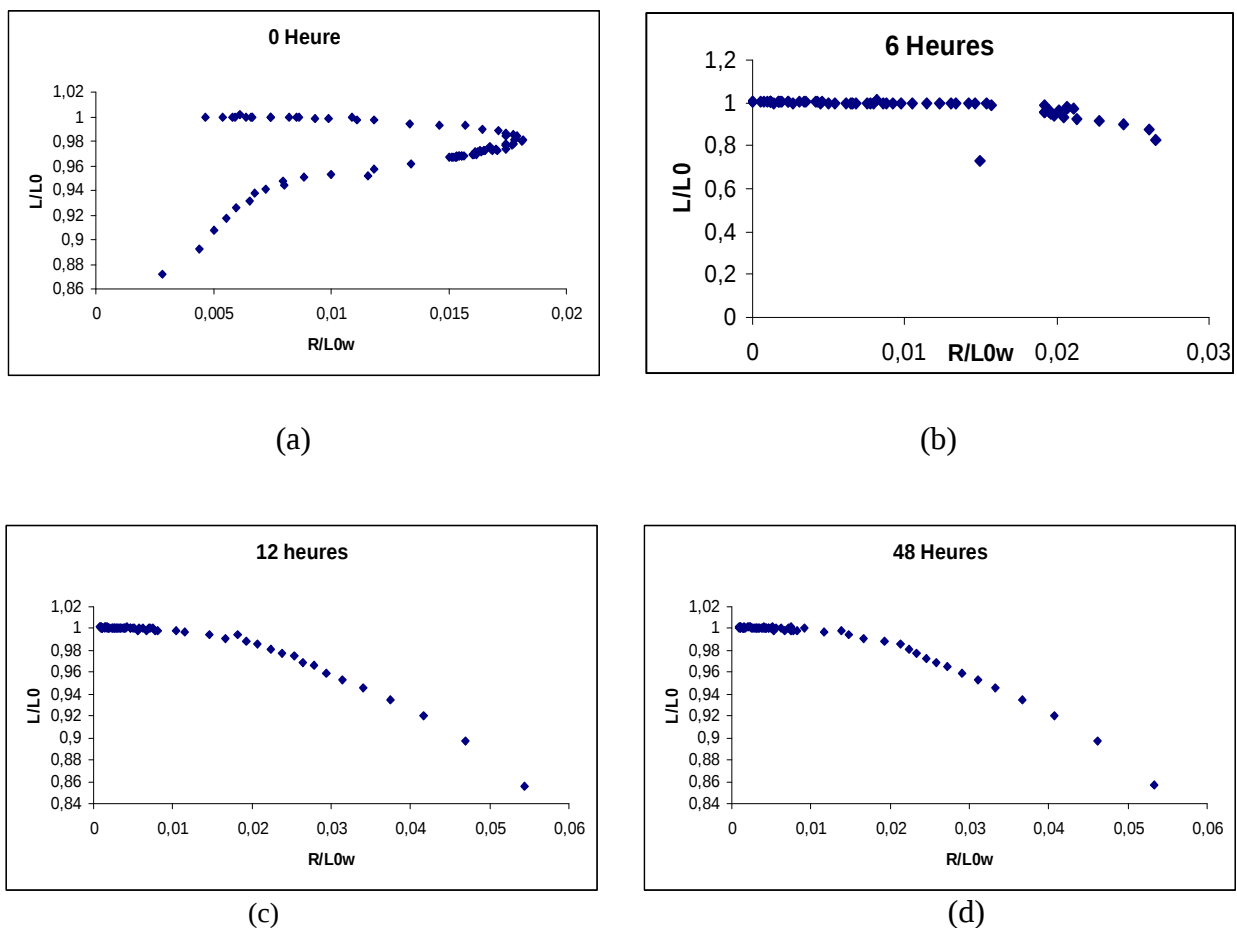


Figure 3.12 : Diagramme d'impédance normalisé des échantillons

3.3.2 Variation de la résistance

La figure 3.13 représente l'évolution de la résistance R en fonction du temps de broyage. Les courbes ont la même allure pour différentes fréquences. En outre, on remarque que plus la fréquence augmente plus la profondeur de pénétration diminue.

La résistance R représente les pertes par effet joule. Finalement, plus le temps de broyage augmente plus la partie résistive a tendance à diminuer. C'est-à-dire que plus la taille des particules diminue plus, les pertes par effet joule sont minimales.

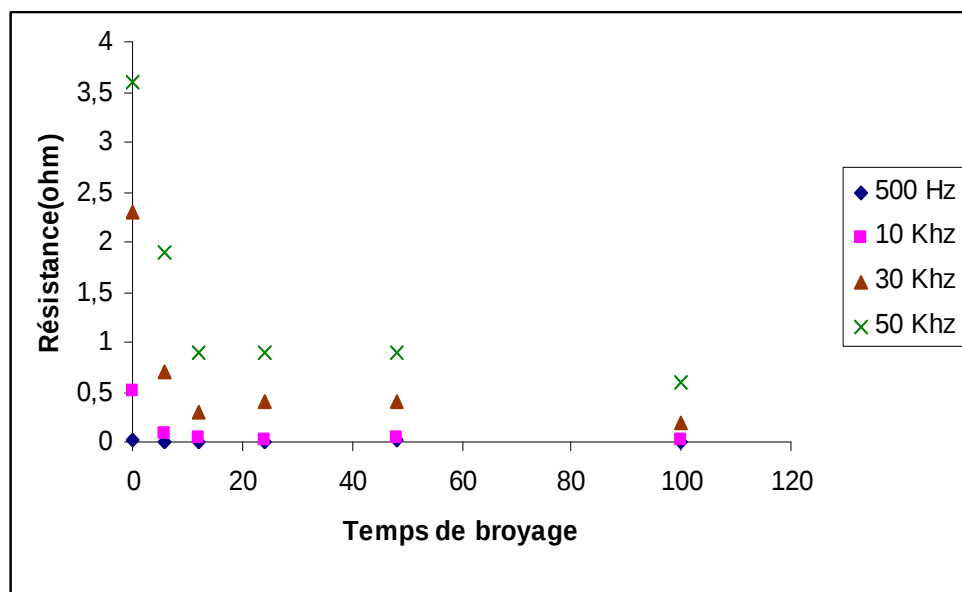


Figure 3.13 : Variation la résistance en fonction du temps de broyage

3.3.3 Variation de l'impédance

La figure 3.14 représente l'évolution de l'impédance de la bobine en fonction de temps du broyage. On remarque que le maximum de l'impédance est atteint après seulement 12 heures de broyage. Cette augmentation est certainement due à création de courant de Foucault à la surface des pastilles. En outre, cette variation des propriétés du matériau (conductivité) est liée à la formation de nouveaux alliages (Al_2Ti_3 et Al_3Ti_2).

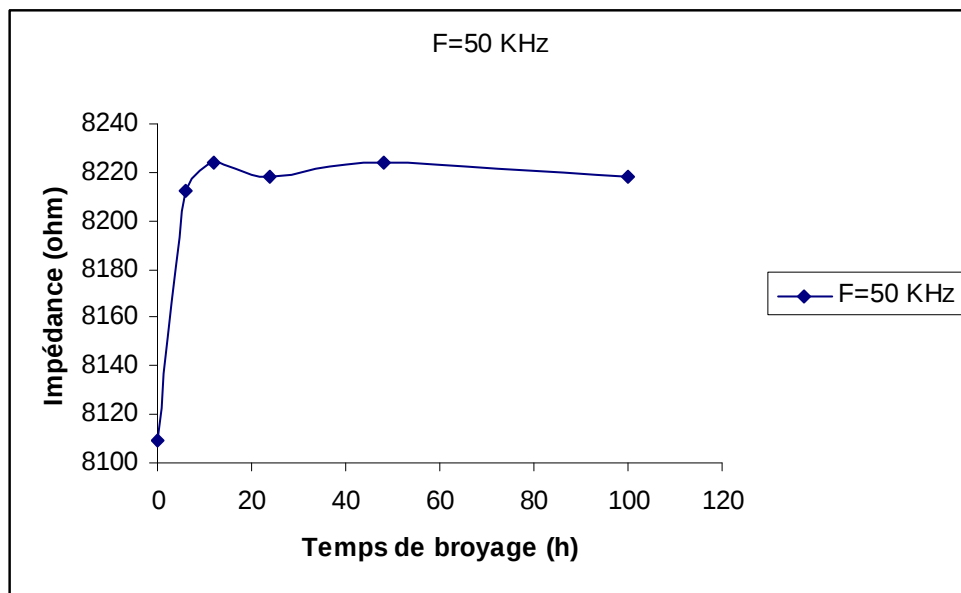


Figure 3.14 : Variation de l'impédance en fonction du temps de broyage

3.3.4 Variation de la dureté

La figure 3.15 représente l'évolution de la microdureté en fonction du temps de broyage. On constate une augmentation graduelle de cette dernière jusqu'à 48 heures de broyage pour enfin se stabiliser au-delà. Cette augmentation ne peut être attribuée qu'à la diminution de la taille des cristallites la formation de contraintes internes lors du broyage et enfin la formation de nouveaux alliages à l'instar de l' Al_2Ti_3 et du Al_3Ti_2 .

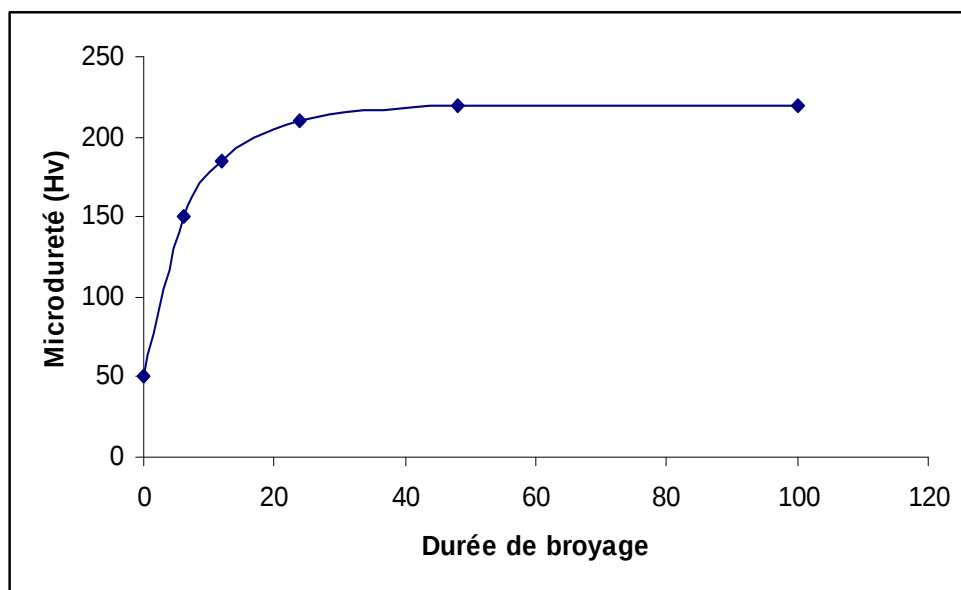


Figure 3.15 : Variation de la dureté en fonction du temps de broyage

3.4. Les résultats de Diffraction de rayon X (DRX)

L'analyse par diffraction de rayons X nous a permis de distinguer deux observations communes à tous les échantillons, à savoir :

- Le déplacement des pics vers les petits angles.
- L'élargissement des pics à mesure que le temps de broyage augmente.

3.4.1. Évolution structurale de la poudre $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ durant le broyage

La figure 3.16 montre la cinétique de formation de l'alliage $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ à différents temps de broyage. Nous remarquons qu'une réaction se produit au fur à mesure que le temps de broyage augmente : les pics correspondants au titane diminuent en intensité jusqu'au moment où ils disparaissent complètement.

On remarque aussi l'élargissement et la diminution en intensité des pics d'aluminium au fur à mesure que le temps de broyage augmente. Ce phénomène est dû aux déformations induites lors du broyage et la formation progressive de notre alliage.

Après 48 heures de broyage, soit une fois que la solution est obtenue, les pics correspondants au titane ont complètement disparu. Des temps de broyage plus longs n'amènent pas de changement significatif aux positions des pics du diffractogramme.

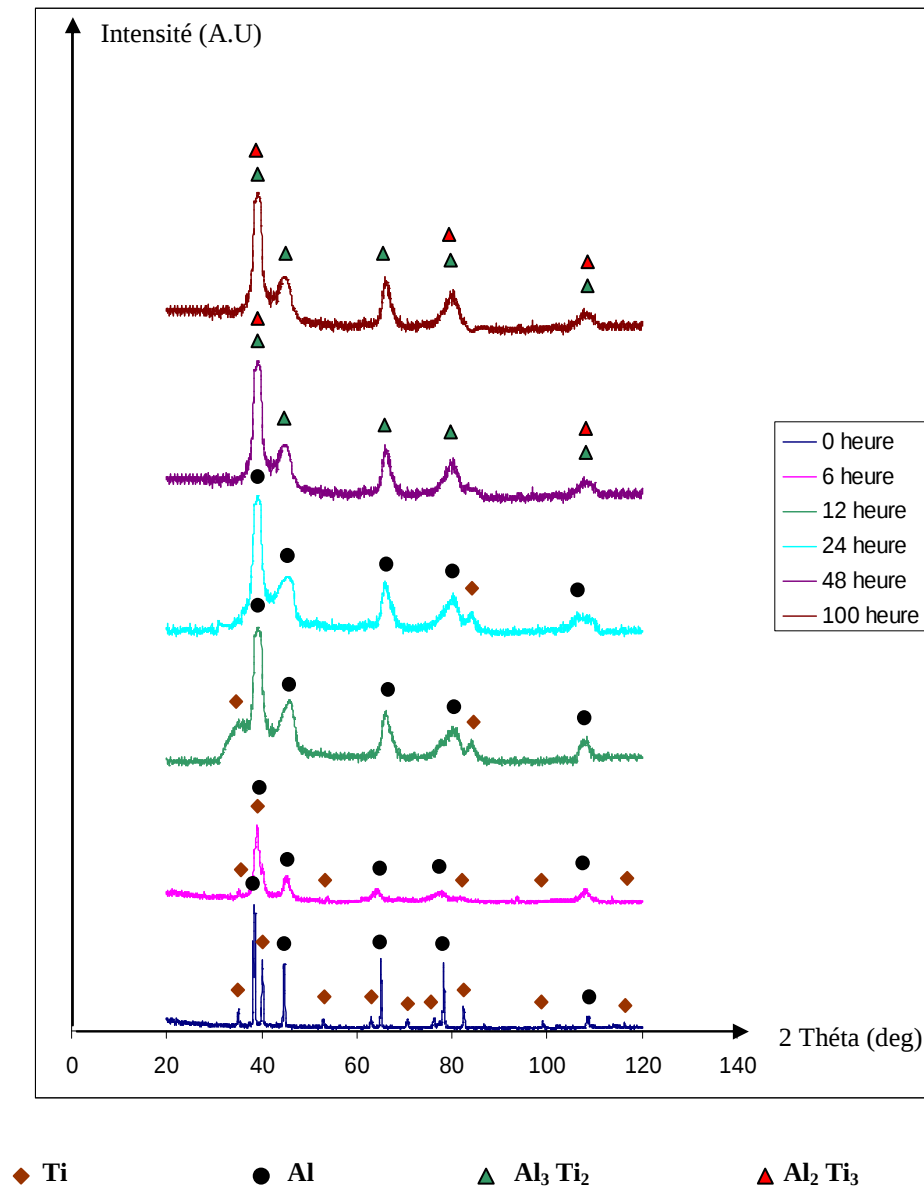


Figure 3.16 : Les diffractogrammes des poudres du mélange Al60Ti40 en fonction du temps de broyage

4.2. Paramètre de maille

Il est admis que le processus de broyage provoque une grande compression ou dilatation de la maille, ce qui fait que les atomes se retrouvent alors placés en dehors de leur position d'équilibre. Ceci témoigne de la grande quantité d'énergie emmagasinée par la poudre durant le broyage [7].

La figure 3.17 montre l'évolution du paramètre de maille de l'alliage $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ en fonction de temps de broyage, nous remarquons deux tendances :

- la première comprise entre 6 h et 12 h de broyage ou en assiste à une évolution rapide du paramètre de maille, elle est due à la diffusion du titane dans la matrice d'aluminium et aussi probablement aux nombreuses déformations induites au cours du broyage.
- La seconde phase plus stable est comprise entre 24 h et 100 h de broyage. Elle correspond à la formation de notre alliage.

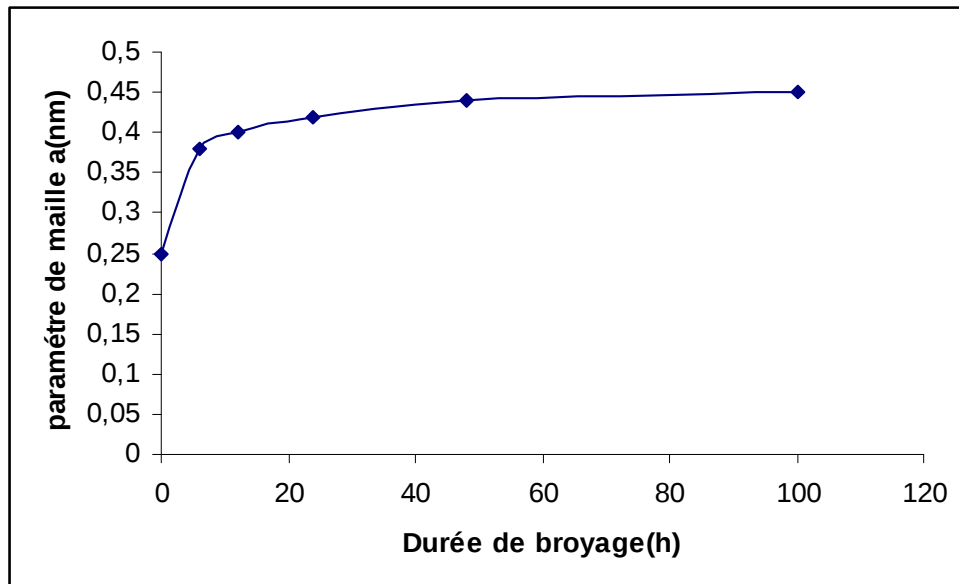


Figure 3 17 : Évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage

3.4.3. Taille des cristallites

L'évolution de taille moyenne des grains de mélange $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ en fonction du temps de broyage est montrée sur la figure 3 18.

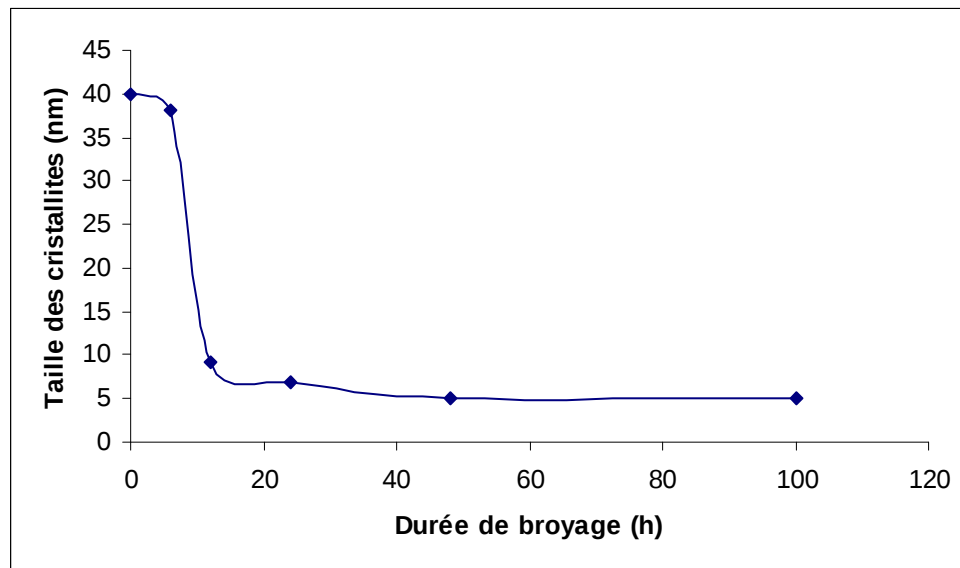


Figure 3 18 : Évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage

Dès les premières heures de broyage, on observe la diminution rapide de la taille des cristallines de 41 nm à 37 nm après seulement 6 heures de broyage. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, la taille des grains de nos échantillons tend vers une valeur constante de l'ordre 5 nm.

3.4.4. les Hyperfréquence

Les nanomatériaux contiennent une fraction importante des atomes situés aux limites des grains, fraction qui peut leur donner des propriétés intéressantes qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif.

Contrairement aux métaux usuels, l'affinement de la taille de particules pendant la mécanosynthèse, s'accompagne par des effets de surface qui dans les nanomatériaux, ne peuvent pas être négligés. Cet effet de surface est caractérisé par un arrangement désordonné, une densité importante et une composition chimique différente.

C'est ce phénomène de confinement qui confère à nos alliages cette faculté d'absorption des ondes électromagnétiques[52].

L'échantillon à tester est placé à la sortie du guide d'onde, sa surface est exposée à une énergie hyperfréquence de 9.4 KHz. Afin de s'assurer que toute réflexion produite est due uniquement à l'échantillon, ce dernier est renforcé par une charge adaptée (qui assure une absorption totale de l'énergie hyperfréquence).

La Figure 3.19 montre l'évolution de coefficient de réflexion en fonction du temps de broyage. On constate que le coefficient de réflexion diminue au fur et à mesure de l'augmentation du temps de broyage. A 9.4 KHz le coefficient de réflexion atteint la valeur 0.774 après 100 heures de broyage. Cette diminution est probablement liée à la diminution de la taille des particules.

Le coefficient de réflexion dépend de la nature de la matière mais aussi de la longueur d'onde.

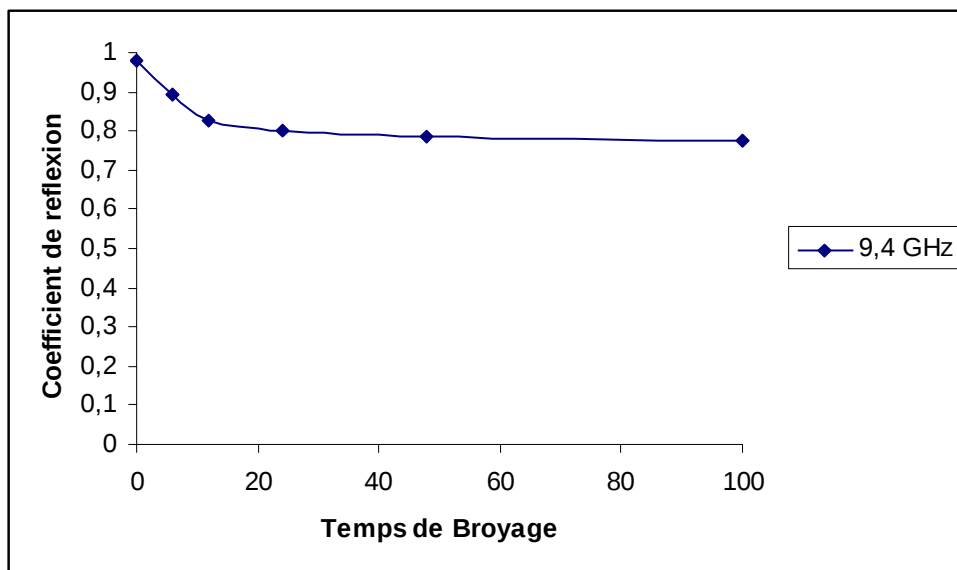


Figure 3.19 : Évolution du coefficient de réflexion en fonction du temps de Broyage

CHAPITRE 4

ETUDE DE LA CORROSION

4.1. Introduction

Les moyens de transport et en particulier les avions, sont soumis à des environnements très sévères au cours de leur exploitation. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par second [53].

L'étude des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux, qui comporte à la fois des notions de chimie et de physique. La corrosion est un problème industriel important qui dépend des aspects chimiques et mécaniques de l'environnement et peuvent causer la défaillance de structure d'avion sans avertissement.

4.1.1. Définition de la corrosion

La corrosion peut être définie comme la détérioration d'une matière, en général un métal, qui résulte de sa réaction avec son environnement. Ou encore comme le résultat de l'action d'origine chimique ou électrochimique exercée par le milieu ambiant sur un métal ou un alliage, est très générale; elle correspond en fait à des phénomènes d'allures très différentes [54].

4.1.2. Classification des phénomènes de corrosion

Il existe plusieurs façons pour la classification des différents types de corrosion dont on peut citer: [54]

- **Caractérisation suivant l'aspect :** Corrosion uniforme, corrosion localisée.
- **Caractérisation suivant le mode d'action du milieu :** Corrosion entre deux métaux différents, corrosion par frottement, corrosion sous tension.
- **Caractérisation suivant les phénomènes physiques concernés :** La corrosion électrochimique, la corrosion chimique, la corrosion sèche.

Dans notre travail on s'intéressera à la corrosion électrochimique et à la corrosion uniforme.

- **La corrosion uniforme** : Forme de corrosion distribuée plus ou moins uniformément sur la surface d'une matière [55].
- **La corrosion électrochimique** : La corrosion électrochimique implique la réunion des conditions suivantes :
 - ***Existence d'une dissymétrie physique ou chimique*** dans le système métal/solution, cette dissymétrie, parfois difficile à mettre en évidence, et qui se traduit par une différence de potentiel, peut avoir des origines très variées.
 - ***Présence d'un milieu conducteur***: (en général liquide) au contact des parties métalliques.
 - ***Circulation d'un courant électrique***: entre deux parties du métal, l'une étant l'anode, l'autre la cathode.

En l'absence d'une de ces conditions, il n'y aura pas de corrosion électrochimique [54].

La nature électrochimique de la corrosion est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière. On sait en effet que cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules [56].

La phase métallique solide comprend ainsi (figure 4.1) :

- Des ions métalliques Mn^{+} disposés suivant un empilement compact rigide, c'est le réseau cristallin.
- Des électrons de conduction e^{-} , libres de se déplacer n'importe où dans le volume du métal. Ces électrons libres se comportent comme un gaz baignant les ions immobiles du réseau cristallin. Ce sont eux qui confèrent à la phase métallique les propriétés d'emploi usuelles des métaux, et en premier lieu leur très grande conductibilité électrique.

La phase aqueuse est un liquide, c'est-à-dire un empilement compact fluide qui comprend :

- Des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés.
- Des ions positifs (cations) ou négatifs (anions) : c'est la mobilité de ces ions qui confère à l'eau sa conductibilité électrique.

Les ions métalliques M^{n+} , sont des constituants à la fois de la phase métallique et de la phase aqueuse. À l'interface entre les deux phases, ils peuvent donc passer indifféremment d'une phase à l'autre. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques, et donc à un courant électrique passant d'une phase à l'autre (Figure 4.1 a).

Les électrons libres ne sont pas par contre des constituants de la phase aqueuse. Un électron libre ne peut donc pas passer directement dans cette phase. Il ne peut le faire que s'il est fixé sur une des particules élémentaires de la phase aqueuse. Cette particule verra alors sa charge électrique diminuée d'une charge élémentaire. En termes de chimie, cette opération correspond à une réduction de l'espèce chimique correspondante. Là encore, ce transfert de charges électriques correspond à un courant électrique circulant d'une phase à l'autre (figure 4.1 b).

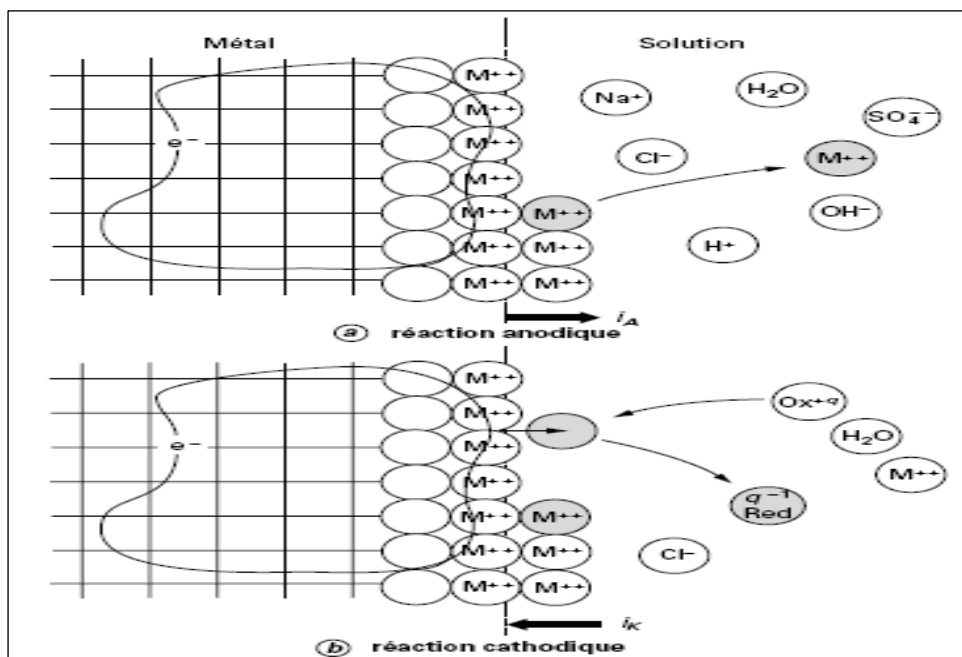
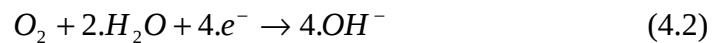


Figure 4.1 : Structure atomique de l'interface métal-solution. [56]

On aura de ce fait deux réactions simultanées la réaction anodique correspondant à l'oxydation du métal en espèce soluble :



La réaction cathodique correspond à la réduction d'une espèce de ce milieu; en milieu naturel, il s'agit de l'oxygène dissous s'il est présent :



Ou des ions d'hydrogène provenant de la dissociation électrolytique dans les milieux désaérés:



4.2. Les causes de la corrosion

L'étude du phénomène de corrosion commence en premier lieu par la compréhension des différents paramètres qui régissent ce processus, ces paramètres diffèrent selon leurs origines et leur mode d'influence sur le phénomène et sa vitesse de propagation, on peut les classifier selon trois catégories distinctes:

- Le milieu entourant le métal (acidité, composition chimique, bactérie, ...etc.).
- Les paramètres physiques régissant le milieu (P, T, ...etc.).
- La composition du métal.

➤ **Le milieu**

La présence d'un milieu conducteur de courant représente une des trois conditions nécessaires pour l'existence du phénomène de corrosion, les propriétés chimiques et physiologiques de ce milieu ont une influence directe sur la vitesse de corrosion qui change avec la moindre modification dans la composition de ce milieu, et parmi les paramètres les plus influents, on peut citer:

- *Les acides*
- *Les sels*
- *L'oxygène dissout*
- *Les bactéries*

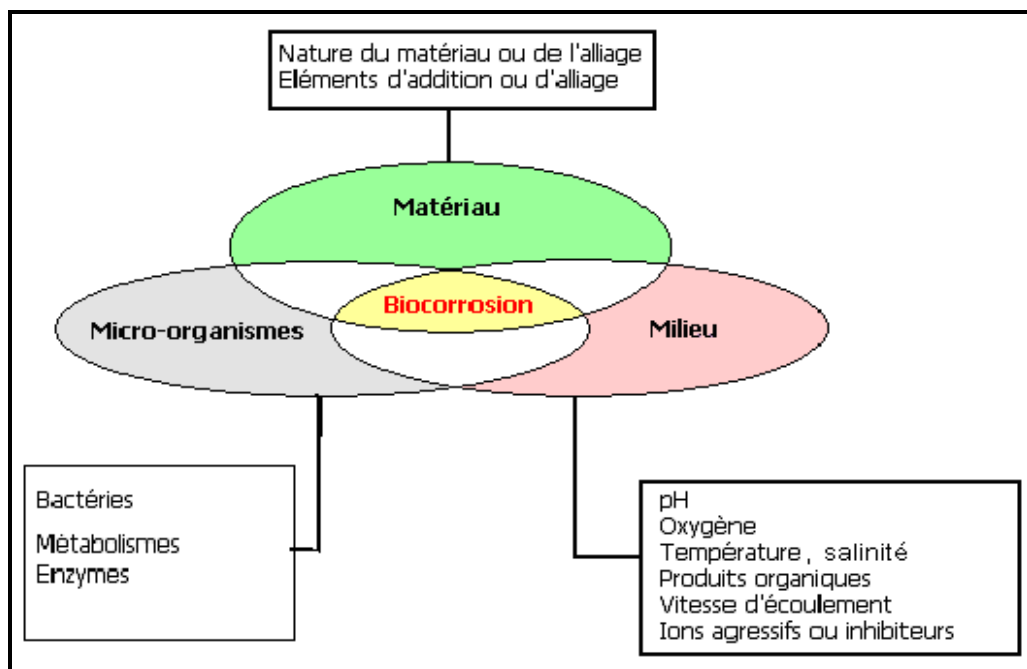


Figure 4.2 : Biodégradation des matériaux métalliques - Interactions matériau – milieu – microorganismes.

4.3. Les paramètres physiques

Les paramètres physiques régissant le milieu où se passe la corrosion, joue un rôle important au point où la moindre modification des conditions induit à une modification de la vitesse de corrosion ainsi que les mécanismes de ce phénomène, parmi ces paramètres on peut citer le pH, la température, la pression, la vitesse d'écoulement,...etc. On s'intéressera particulièrement au pH et à la température.

4.3.1. La température

D'une façon générale, l'élévation de température augmentera la vitesse de réaction, à moins que cette élévation de température n'agisse sur un autre facteur de corrosion. Par exemple, l'abaissement de solubilité de l'oxygène dans l'eau, lorsque la température augmente, est un cas où la corrosion se ralentit par manque d'oxygène.

Notons que l'hétérogénéité qui donne naissance à une différence de potentiel peut être d'origine thermique, des thermopiles ainsi constituées peuvent provoquer des corrosions importantes. De telles corrosions peuvent apparaître dans des échangeurs lorsque des différences de température importantes existent entre l'entrée et la sortie baignées dans le même électrolyte. [54]

Quand la corrosion est contrôlée par la diffusion de l'oxygène, la vitesse de corrosion double ou triple approximativement pour chaque augmentation de 30°C de la température. La vitesse de corrosion augmente exponentiellement avec la température selon la formule d'Arrhenius exprimant la vitesse de réaction en fonction de la température.

$$V_{\text{corr}} = A.e^{(-E_a/R.T)} \quad (4.4)$$

Avec :

V_{corr} : Vitesse de corrosion en ($A.m^{-2}$)

E_a : Energie d'activation du processus de dissolution du métal en ($J.mol^{-1}$)

A : Facteur pré exponentiel

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue

Dans un récipient, laissant l'oxygène s'échapper, la vitesse de corrosion augmente avec la température jusqu'à 80°C et chute ensuite à une valeur nettement plus faible. Cette diminution est liée à la solubilité de l'oxygène. Alors que, dans un système clos, l'oxygène ne peut pas s'échapper et la vitesse de corrosion continue à augmenter avec la température jusqu'à ce que tout l'oxygène soit consommé. Cependant, quand la réaction de corrosion est contrôlée par le dégagement d'hydrogène, l'augmentation de la vitesse de corrosion double pour chaque intervalle de 30°C.

4.4. Introduction aux méthodes de mesure

On ne peut prendre précisément conscience de l'ampleur des dégâts causés par la corrosion qu'en présence d'un outil performant de mesure de la vitesse de dégradation, cette outil permettra du même coup l'évaluation de l'efficacité des mesures prises pour la lutte anti corrosion.

Il existe une variété de méthodes pour le mesure de la vitesse de corrosion telle que les méthodes classiques: perte de mass, perte d'épaisseur, ou par des méthodes électrochimiques se basant sur les paramètres électriques (courant, potentiel, résistance), telle que le calcul de la résistance de polarisation ou le tracé des droite de Tafel ou l'impédance du système. [57]

Les méthodes les plus simples pour les mesures nous donnerons le taux d'évolution du phénomène de corrosion, alors que les plus performants et évoluées pourront nous donné les mécanismes de ce phénomène dans les moindres détails.

On s'intéressera dans ce chapitre aux méthodes électrochimiques de mesure en commençant par deux méthodes stationnaires: la résistance de polarisation et les droites de Tafel et finissant par une méthode transitoire qui est l'impédance.

4.5. Principes électrochimiques des méthodes utilisées

Les méthodes électrochimiques sont couramment utilisées pour examiner le comportement des métaux vis-à-vis de la corrosion. Elles sont connues pour la richesse d'informations qu'elles sont susceptibles de fournir telles que : le potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion, etc.

Les méthodes de la cinétique électrochimique sont basées sur l'exploitation de la relation fondamentale établie par Butler – Volmer. Dans le cas d'une réaction sous contrôle de transfert de charge pur. Cette relation peut être donnée, pour un couple mixte, constitué d'un métal en présence d'un oxydant dans une solution donnée, par l'expression (4.5).

$$i = I_{cor} \cdot \left[e^{\frac{2,3(E-E_{cor})}{ba}} - e^{\frac{2,3(E-E_{cor})}{bc}} \right] \quad (4.5)$$

$$\text{Avec } \begin{cases} ba = \frac{2,3 R T}{\alpha n_a F} \\ bc = \frac{2,3 R T}{\beta n_c F} \end{cases} \quad (4.6)$$

$$(4.7)$$

Où :

Ba : Pente anodique

bc : Pente cathodique.

F : Constante de faraday (96500 c/mole).

T : Température absolue (K°).

α, β : Sont les coefficients de transfert de charge anodique et cathodique respectivement.

n_a, n_c : Représentent le nombre des électrons échangés à l'anode et à la cathode respectivement.

4.6. Evolution du potentiel en fonction du temps $e = f(t)$

Cette tension exprime la différence de potentiel entre la solution et le métal. Le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, il est défini par rapport à l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation (i_a) et de réduction (i_c) qui se produisent à la surface du matériau lorsqu'il est immergé dans la solution.

La détermination de cette tension est indispensable avant chaque mesure électrochimique, son évolution dans le temps fournit une indication sur les aptitudes de l'échantillon à la réactivité ou à la passivité et traduit la cinétique d'évolution du matériau vers un état stationnaire, tout dépend des conditions expérimentales.

4.7. Méthode de Tafel

Cette méthode utilise les portions de la courbe [$i = f(E)$], éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire les portions pour lesquelles $E \gg E_{cor}$ (domaine anodique) où $E \ll E_{cor}$ (domaine cathodique). L'équation de Butler –Volmer peut être simplifiée.

➤ Pour la branche anodique ($E \gg E_{cor}$) :

$$i_a = I_{cor} \left[e^{\frac{2,3(E-E_{cor})}{b_a}} \right] \quad (4.8)$$

$$\text{Avec } \begin{cases} E - E_{cor} = a + b \cdot \log(i) & (4.9) \\ \eta_a = a + b \cdot \log(i) & (4.10) \end{cases}$$

Où :

η_a : polarisation.

a : l'ordonnée à l'origine.

➤ Pour la branche cathodique ($E \ll E_{cor}$) :

$$i_c = -I_{cor} \left[e^{\frac{-2,3(E-E_{cor})}{b_c}} \right] \quad (4.11)$$

$$E - E_{cor} = a' + b' \cdot \log(i') \quad (4.12)$$

$$\eta_b = a' + b' \cdot \log(i') \quad (4.13)$$

Les équations (4.10) et (4.13) représentent la loi de Tafel sous sa forme simplifiée et indiquent que la courbe [$\log(i) = f(E)$] doit présenter une partie linéaire appelée couramment « droite de Tafel », cette dernière permet de visualiser la tension de transfert et aussi de déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodique et cathodique jusqu'au potentiel de corrosion ($E = E_{cor}$), comme il est illustré sur la représentation potentiodynamique (figure 4.3).

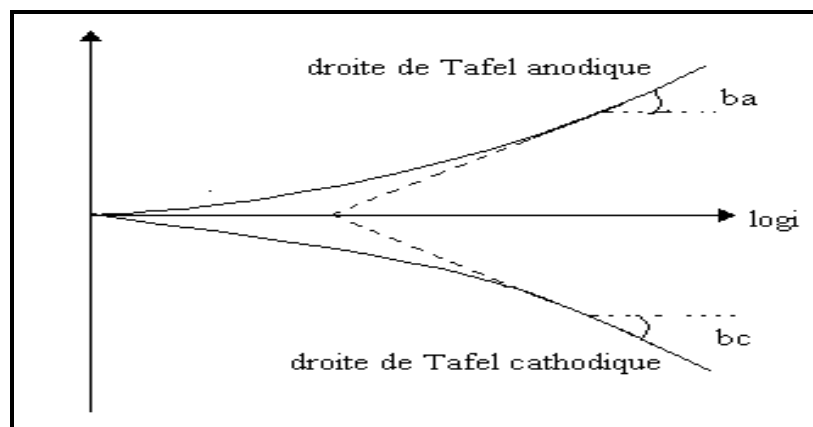


Figure 4.3 : Courbe de polarisation [56]

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...).

Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction.

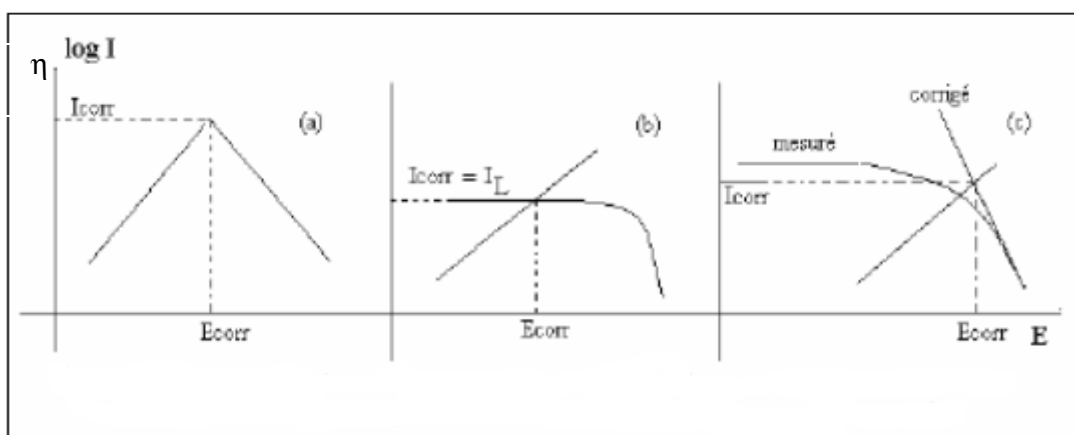


Figure 4.4 : Représentation schématique des courbes intensité- potentiel caractéristique d'une cinétique: d'activation (a), sous contrôle diffusionnel (b) et sous contrôle mixte (c) [56]

4.8. Méthode de la résistance de polarisation R_p (loi de Stern et Geary)

Cette méthode consiste à mesurer la pente de la courbe de polarisation $E = f(i)$ au voisinage du potentiel de corrosion (voir la figure 4.5). Cette pente a la dimension d'une résistance désignée par le nom de résistance de polarisation R_p .

La méthode de résistance de polarisation utilisée pour la détermination des taux de corrosion instantanés des métaux est tout le temps revue ainsi que les lois fondamentales de la cinétique chimique qui gouvernent cette technique, le but de ces mises à jour est de faire face aux facteurs d'erreur telle que les hautes amplitudes de tension d'excitation, les grandes vitesses de scan, les polarisations inadéquates, les hautes résistances de solution, la présence de réactions d'oxydoréduction parasites, etc. [57]

En pratique, on impose à l'électrode de travail un balayage de potentiel alternativement anodique et cathodique de très faible amplitude ($-5 \leq E - E_{cor} \leq 5$), autour du potentiel de corrosion. La résistance de polarisation peut être déterminée par la loi de Stern et Geary (3.11) obtenue par un développement limité de 1^{er} ordre de l'expression de Butler–Volmer lorsque $E - E_{cor}$ tend vers zéro.

$$\Delta i = I_{cor} \cdot \left[1 + \frac{2,3 \Delta E}{ba} - 1 + \frac{2,3 \Delta E}{bc} \right]$$

D'où on aura :

$$\frac{\Delta i}{\Delta E} = 2,3 \cdot I_{cor} \cdot \left[\frac{1}{ba} + \frac{1}{bc} \right] \quad (4.14)$$

Donc

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p = \frac{ba \ bc}{2,3 \cdot I_{cor} \cdot (ba + bc)} \quad (4.15)$$

Cette méthode a l'avantage d'être rapide et de considérer l'interface métal/solution au voisinage immédiat du potentiel de corrosion, ce qui évite toute modification de l'état de surface au cours de la détermination de la résistance de polarisation, en réduisant ainsi les phénomènes de transport et en négligeant les chutes ohmiques.

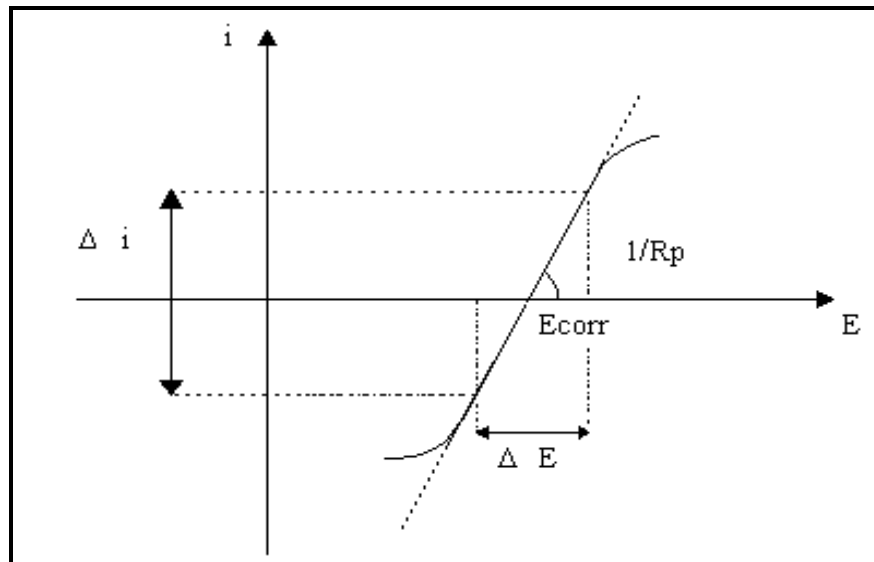


Figure 4.5: Courbe de polarisation linéaire.[56]

4.8.1. Méthode de calcul:

L'impédance Z est définie, selon la loi d'ohm, par le rapport entre le courant et la tension :

$$Z = \frac{E}{I}$$

(4.16)

Une perturbation sinusoïdale de faible amplitude de potentiel en fonction de la fréquence, induit un courant sinusoïdal déphasé d'un angle par rapport à ce potentiel, selon les équations suivantes :

$$E = E_o \cdot \sin(\omega t) \quad (4.17)$$

$$I = I_o \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.18)$$

Où :

E_o : Amplitude maximale du signal.

I_o : Amplitude maximale du signal résultant

ω : Pulsation (rad /seconde).

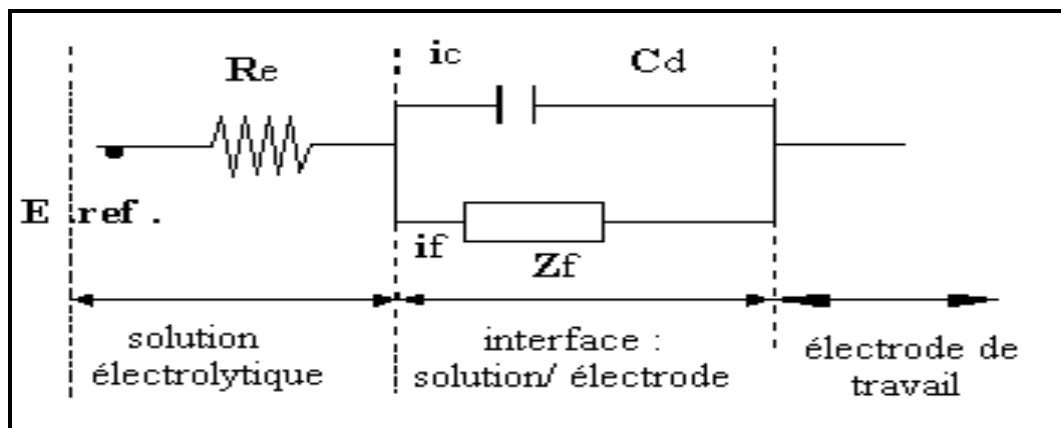
φ : Angle de déphasage entre la tension et le courant

t : Temps (seconde).

L'analyse vectorielle fournit une bonne méthode de description de l'onde en termes d'amplitude et donc l'impédance peut être représentée dans le plan cartésien ou polaire.

4.8.2. Impédance d'une interface électrochimique

Une interface électrochimique est assimilée, au regard de son comportement, à un circuit électrique équivalent comprenant une impédance caractérisée exclusivement par un effet capacitif et un effet résistif (figure 3.4). Ce circuit équivalent doit refléter effectivement, par ses composantes et son comportement, la réponse de l'interface électrochimique, à une excitation électrique identique.



Re: Résistance de la solution - Ic: Courant capacitif (ou de charge). - If: Courant faradique. -
- Cd: Capacité de la double couche - Zf: Impédance faradique.

Figure 4.6: Circuit électrique équivalent à une interface électrochimique [58]

- Le condensateur Cd, traduit l'effet capacitif dû à la double couche électrochimique, de part et d'autre de l'interface électrode/solution.
- L'impédance faradique, Zf, traduit la contribution électrochimique du système (transfert de charge, transport de matière ou adsorption-désorption) dans la réponse électrique observée.

En négligeant l'effet de l'état de surface, l'impédance faradique (Zf) a pour expression théorique :

$$\frac{I}{Z_f} = \frac{\partial I}{\partial E} + \sum \frac{\partial I}{\partial \theta_i} \frac{\Delta \theta_i}{\Delta E} + \sum \frac{\partial I}{\partial C_j} \frac{\Delta C_j}{\Delta E} \quad (4.19)$$

Où :

E: potentiel électrochimique.

I : le courant total traversant l'interface, fonction des constantes de vitesse K_i

θ_i : la fraction de surface occupée par l'espèce i.

C_j : la concentration de l'espèce j.

Le premier terme de l'expression théorique correspond à la réaction interfaciale (transfert de charge), le second terme à l'adsorption tandis que le troisième terme est relatif au transport de matière.

On se limite ici à présenter le cas d'un système électrochimique simple régi par le processus d'activation, donc l'impédance faradique est remplacée par une résistance de transfert R_t . Les valeurs des composants de ce circuit (R_e , C_d , R_t), peuvent être déterminées à partir des diagrammes de Nyquist ou de Bode [59].

4.9. Potentiel au repos $E = f(t)$

Un métal plongé dans une solution, le potentiel libre E_{cor} évolue en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur stationnaire, le temps mis pour atteindre cette valeur peut être très long ceci est illustré sur la figure (10). E_{cor} prévoit la tendance du métal à passer en solution, plus E_{cor} est négatif plus il tend à se dissoudre.

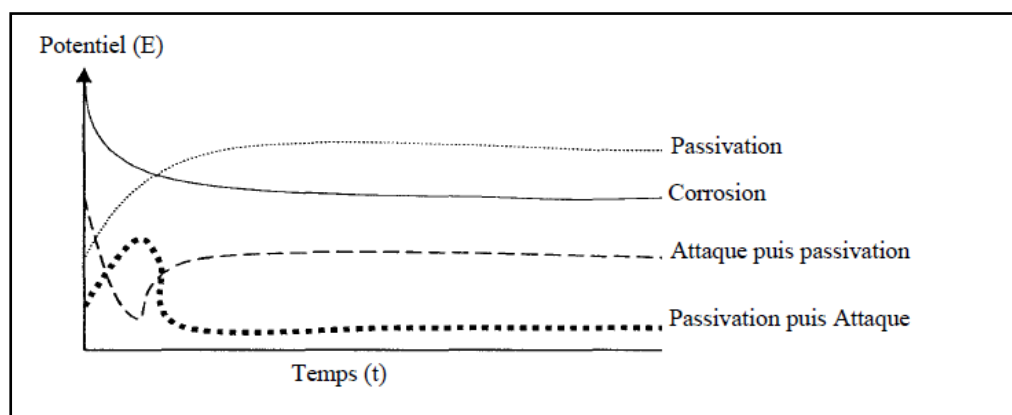


Figure 4.7 : Evolution du potentiel libre avec le temps

4.10 Méthodes électrochimiques

Pour la caractérisation du comportement électrochimique du métal vis-à-vis de la corrosion, dans un milieu considérée, nous avons opté pour l'emploi des méthodes électrochimiques.

4.10.1. Expérimental

Afin de caractériser le comportement électrochimique de l'alliage Al-Ti et de connaître la vitesse dans laquelle se corrode, un essai de corrosion a été effectué au niveau du laboratoire d'électrochimie au sein de l'institut de chimie industrielle (université de Blida). L'expérience a été faite pour des différents temps de broyage (0 heures, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h, 100 h).

4.11 Evolution du potentiel de repos en fonction du temps

On s'intéresse à :

- Tracer et déterminer la résistance de polarisation linéaire
- Tracer la courbe de polarisation et déterminer les constantes (B_c , B_a) de Tafel

4.11.1. Cellule électrochimique

Des essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule électrochimique à double paroi de capacité de 250 ml. On utilise dans ces tests électrochimiques une cellule à trois électrodes L'électrode de travail : est un disque en Al-Ti), de $0,5 \text{ cm}^2$ de section.

- La contre électrode : est une grille en platine de $4 \times 4 \text{ cm}^2$, placé vis- vis de l'électrode de travail.
- L'électrode de référence : est une électrode au calomel saturé ECS (+0.24 V/ENH).

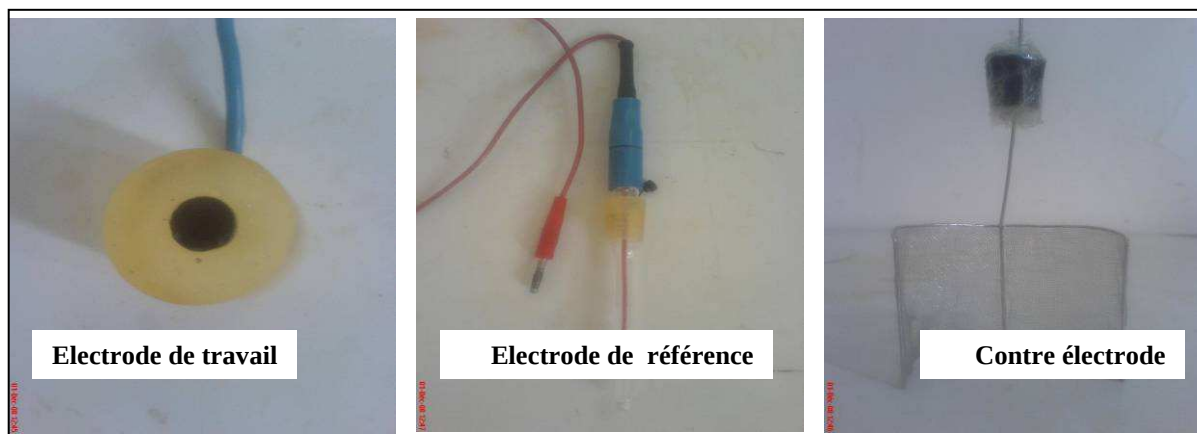


Figure 4.8 : les électrodes utilisées dans les tests électrochimiques

4.11.2. Préparation de l'électrode de travail

Une pièce métallique en Al-Ti de forme circulaire, est soudée par un fil conducteur, l'ensemble est enrobé d'une résine thermodurcissable à base de méthacrylate de méthyle. La section de la surface alliage Al-Ti exposée au milieu corrosif est de 0.5 cm^2 . La figure 4.9 décrit le schéma de l'électrode de travail.

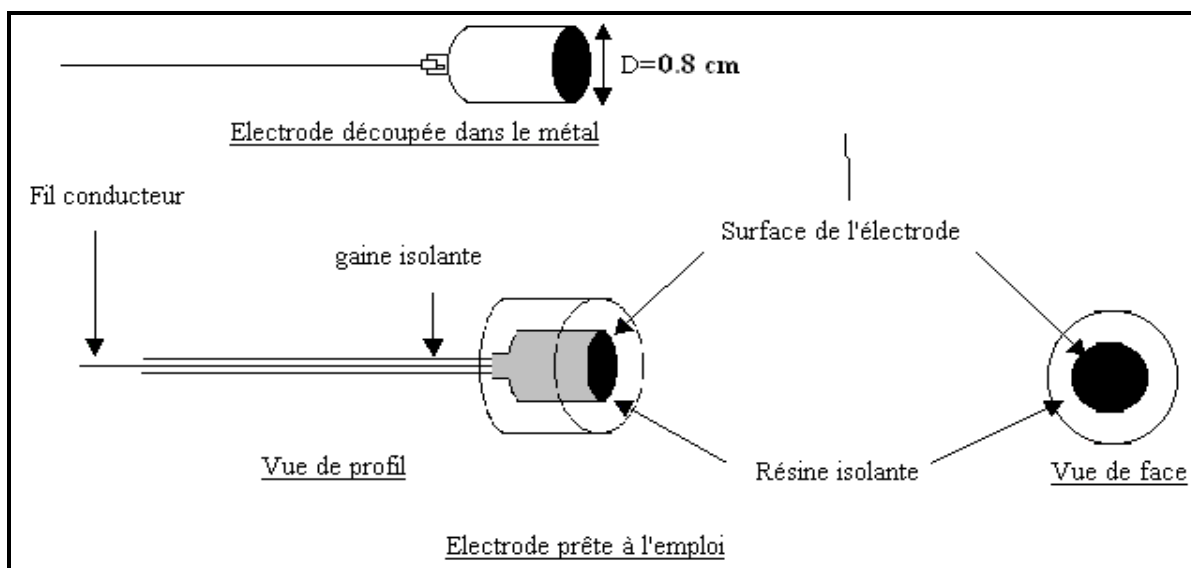


Figure 4.9 : Schéma de l'électrode de travail.

L'ensemble des essais a été effectué sur une surface propre. Avant chaque essai, la préparation de la surface de l'électrode de travail comportait un polissage mécanique en étapes successives à l'aide d'un papier émeri de granulométrie décroissante allant de 280 à 1200 mesh.

4.11.3 L'électrolyte

La mesure de la vitesse de corrosion par les méthodes électrochimiques utilisées a été effectuée dans une solution acide. La solution HCL utilisé est de molarité de 0.1.

4.11.4. Chaîne de mesure électrochimique

La chaîne de mesure utilisée pour l'ensemble des techniques (résistance de polarisation R_p , droites de Tafel et impédance électrochimique) est schématisée par la figure 4.10.

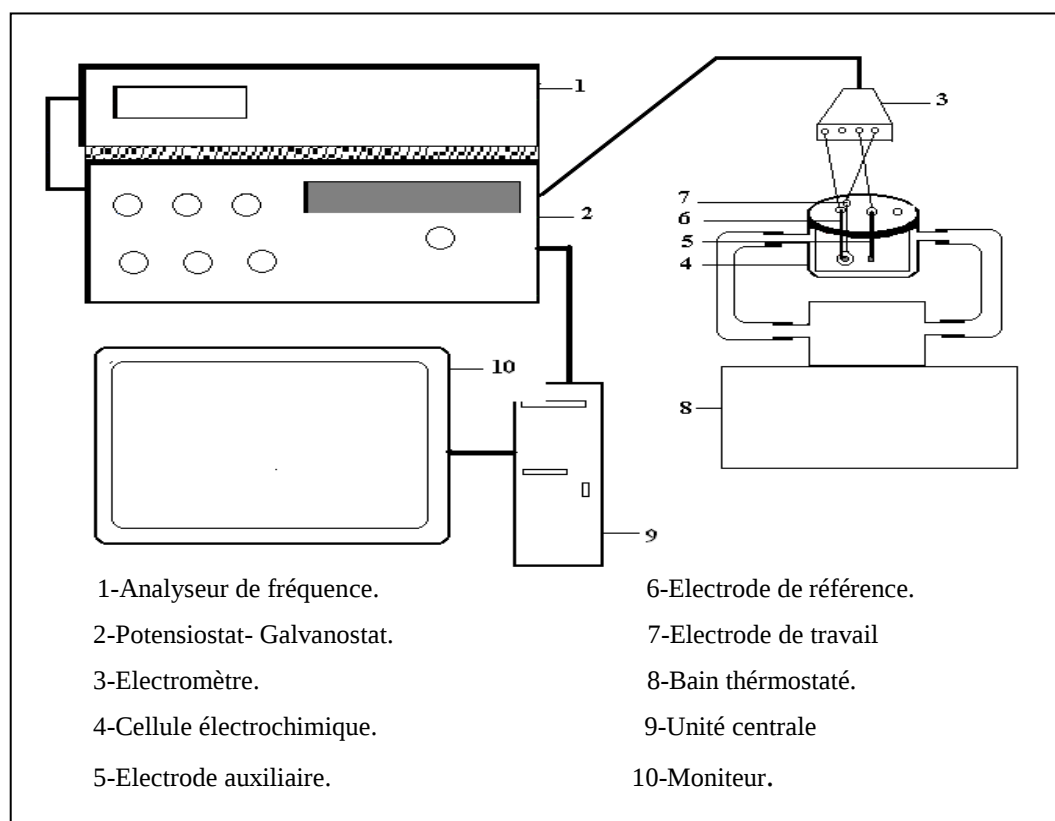


Figure 4.10 Schéma de la chaîne de mesure et la cellule électrochimique [51].

Cette chaîne de mesure Figure 4.10 comprend :

- Un potentiostat / Galvanostat EG& G (PAR 273A) muni d'une carte d'interface.
- Un analyseur de fréquence EG& G (type 5210).
- Un micro-ordinateur.
- Une cellule électrochimique thermostatée à trois électrodes figure 4.11.

La cellule électrochimique à double paroi est reliée au bain thermostat par une circulation d'eau afin de contrôler la température de la solution.



Figure 4.11 Chaîne de mesure



Figure 4. 12 : Cellule électrochimique

4.11.5. Acquisition et traitement des données

Deux types de logiciels pilotent la chaîne de mesure à travers deux cartes d'interface:

- Le logiciel de corrosion Soft CorrIII. Ce logiciel permet entre autres d'effectuer des mesures par la technique de la résistance de polarisation linéaire et celle des droites de Tafel.
- Le logiciel POWER SUITE : Ce logiciel permet l'acquisition des données et leur traitement pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique (EIS).

4.11.6. Paramètres électrochimiques

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques à une température de 25°C. La vitesse de balayage est de 1 mV/s.

4.12. Les courbes de Tafel $\text{Log } I = f(E)$

Le Logiciel SOFT CORRIII a été utilisé pour tracer les courbes de $I = f(E)$, tel que
 E : la tension (mV) ; I : le courant (uA)

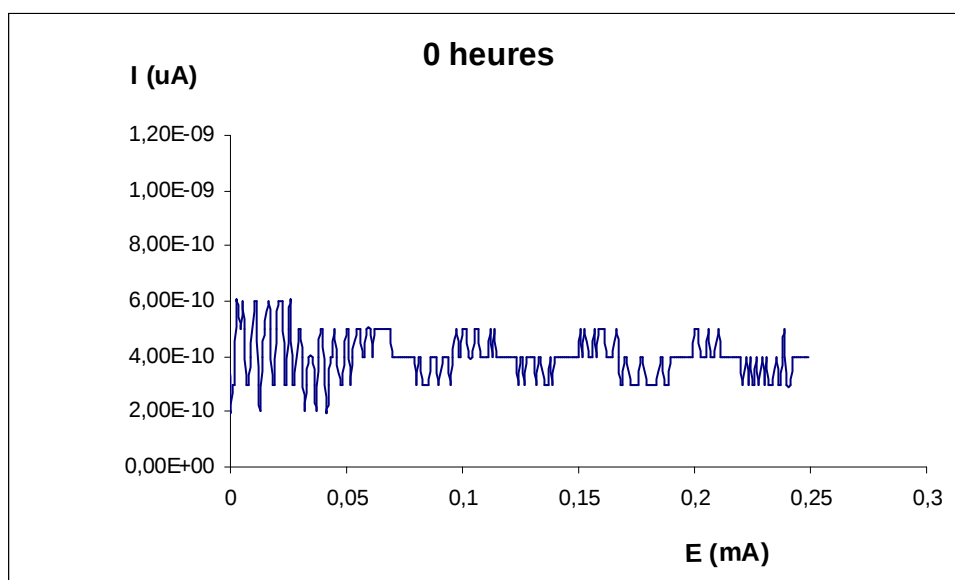


Figure 4.12 : Evolution du potentiel en fonction de courant pour 0 h de broyage

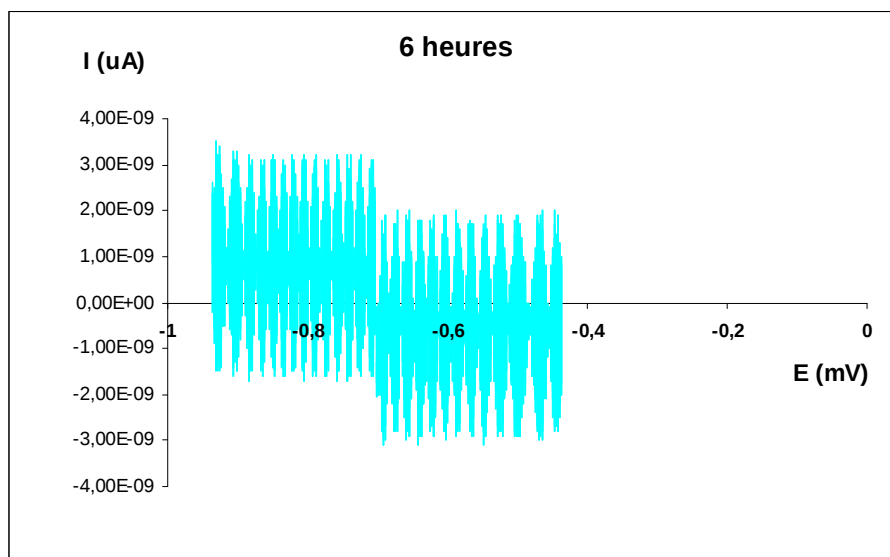


Figure 4.13 : Evolution du potentiel en fonction de courant pour 6 h de broyage

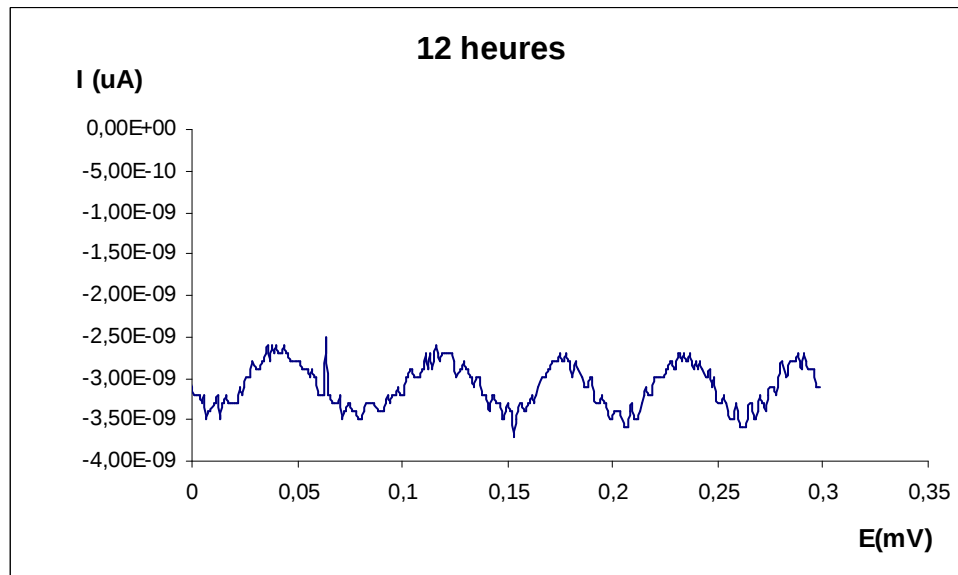


Figure 4.14 : Evolution du potentiel en fonction de courant pour 12 h de broyage

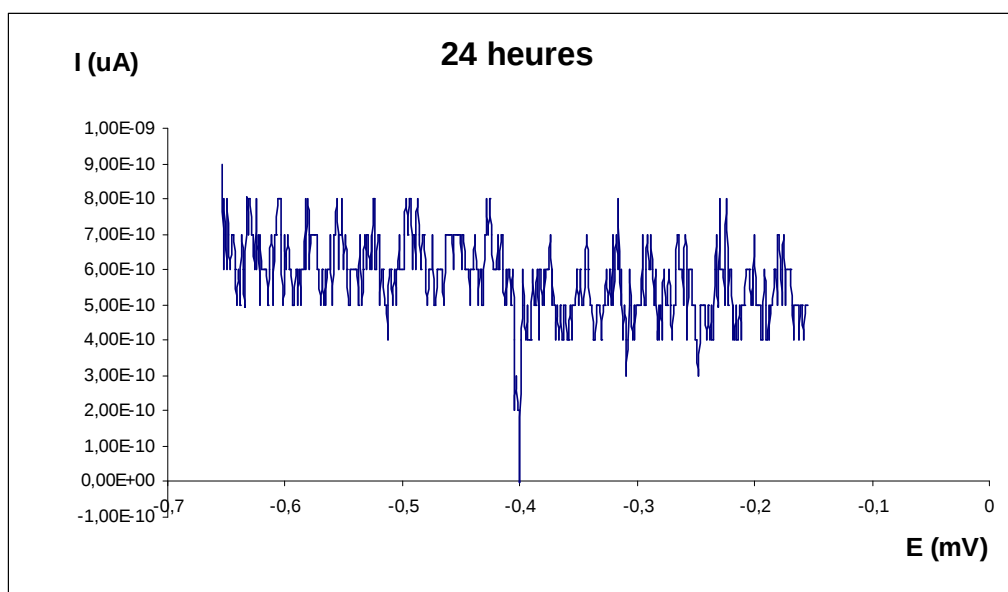


Figure 4.15 : Evolution du potentiel en fonction de courant pour 24 h de broyage

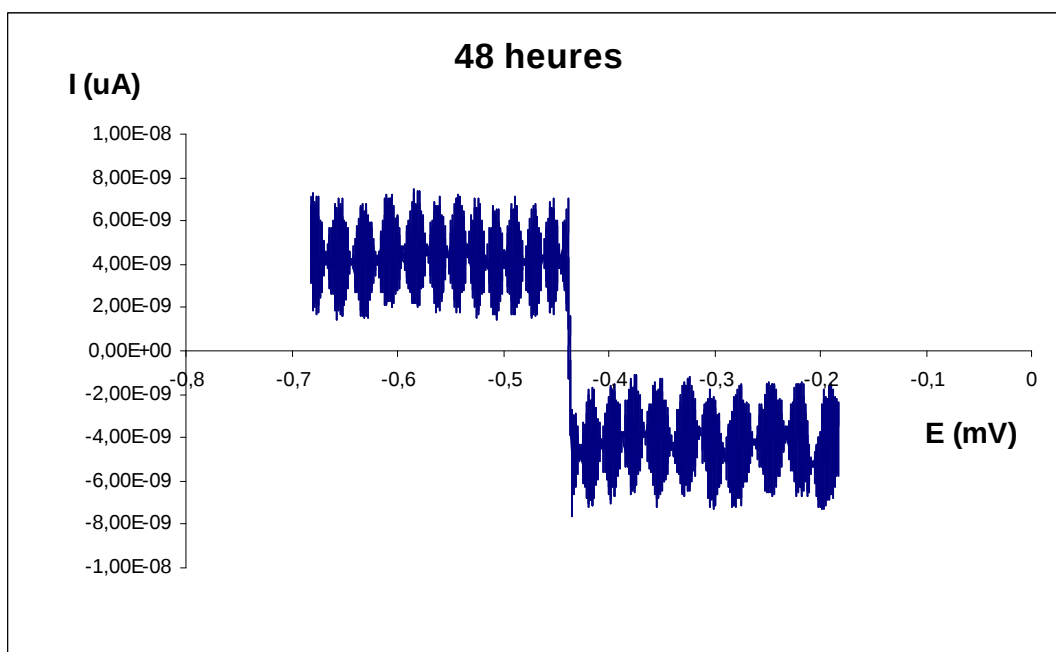


Figure 4.16 : Evolution du potentiel en fonction de courant pour 48 h de broyage

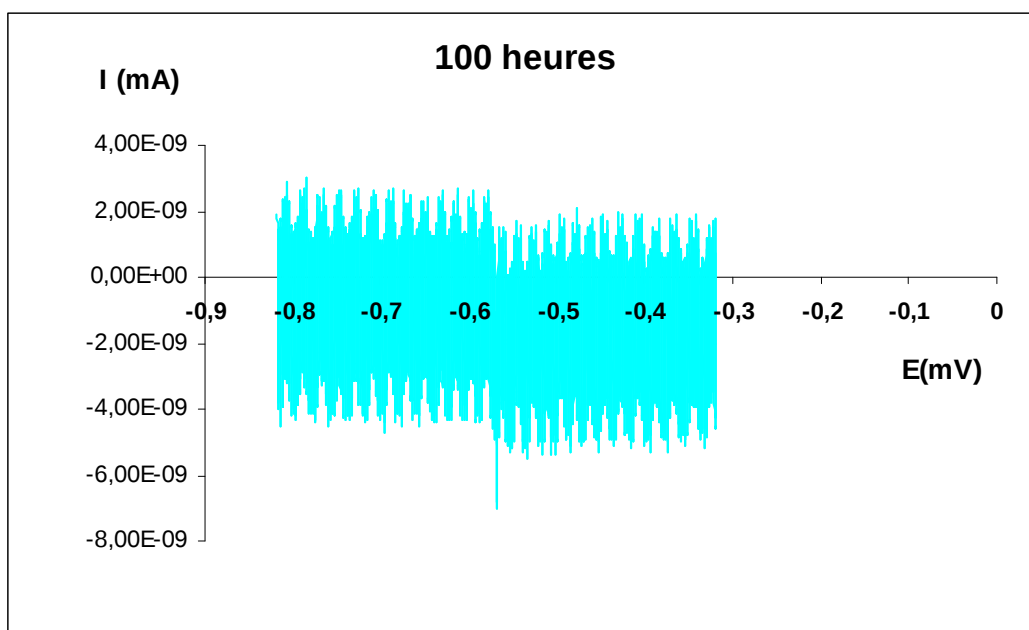


Figure 4.17 : Evolution du potentiel en fonction de courant pour 100 h de broyage

Les figures représentent les courbes de polarisation potentio-dynamique de matériaux élaborés à différent temps de broyage, dans une solution HCl pH=1. Ces courbes montrent que l'intensité de courant est très faible de l'ordre du nano ampère d'où la vitesse de corrosion est quasiment faible. Ce résultat était prévisible du fait de la présence de couche d'oxyde très résistante d'oxyde très résistante. Le matériau élaboré est un alliage à base d'Aluminium et de Titane qui développe des couches externes d'oxyde respectivement Al_2O_3 et TiO_2 .

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La mécanosynthèse est une technique de broyage à haute énergie utilisée pour obtenir des alliages à travers des réactions à l'état solide. La mécanosynthèse consiste fondamentalement en des chocs répétés qui produisent des fractures et des soudures à froid des particules de poudre capturée entre les billes de broyage.

Les alliages Al-Ti sont des matériaux très prometteurs pour leurs utilisations à haute température (exemple le domaine de l'aéronautique et de l'automobile).

Le premier objectif de notre étude est d'élaborer l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$ par mécanosynthèse. Pour cela, nous avons utilisé :

- Rapport masse bille/poudre égale à 25 :1;
- Temps de broyage compris entre 6, 12, 24, 48 et 100 Heures.

Concernant la caractérisation, plusieurs techniques ont été utilisées :

- Diffraction à rayon X (DRX) ;
- Microscopie électronique à balayage (MEB);
- Courants de Foucault ;
- La microdureté ;
- La corrosion.

Pour les résultats obtenus:

- Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) de nos échantillons, nous a permis de voir que les compositions chimiques sont proches de la composition normale, et permet de mettre en évidence, un changement de morphologie et de la taille des particules de poudres en fonction du temps de broyage.
- Les résultats obtenus par DRX, ont permis d'observer les étapes de la formation de l'alliage et étudier l'évolution de la taille des cristallites ainsi que le paramètre de maille au cours du temps de broyage. Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, la taille des cristallites diminue et tend vers une valeur constante de l'ordre 5.34 nm.

- La technique des courants de Foucault montre que :
 1. La création de courant de Foucault à la surface des pastilles est due à la variation des propriétés structurales et magnétiques de nos échantillons.
 2. Les pertes par l'effet joule sont faibles pour notre matériau.
- L'évolution de la microdureté en fonction du temps de broyage est identique à celle obtenue par la mesure d'impédance. Une augmentation est pratiquement de (15% à 24 heures de broyage)
- L'étude du comportement électrochimique de notre Alliage Al-Ti sous différents temps de broyage et aux conditions utilisées montre que notre alliage est passif.

En perspective :

- Pour l'étude du comportement électrochimique, il faut penser à l'avenir à prévoir d'autre solution d'attaque et pourquoi ne pas augmenter la durée de broyage.
- Varier la composition de nos échantillons en rajoutons d'autres éléments afin d'améliorer les propriétés existantes.
- Utiliser d'autres techniques de caractérisation pour pouvoir approfondir et étendre cette étude.
- Travailler aussi sur les paramètres de broyage : (RBP, milieu, vitesse de broyage, etc..)

Références bibliographiques

- [1] Gilles Le Marois et Dominique Carlach « les nanomatériaux au coeur de la galaxie nano », dans les Nanotechnologies, les Annales des Mines, « réalités industrielles », Février 2004.
- [2] Discours du 29 Décembre, devant l’American Chemical Society, 1959.
- [4] C.Suryanarayana « Mechanical alloying and milling », Marcel Dekker, 2004.
- [5] J. Dutta & H. Hofmann: « Nanomaterials » Ecole fédérale polytechnique de Lausanne, 2005.
- [6] Komarnei S, « Nanocomposites », Journal Materials Chemistry, V2, n°12, 1992 pp 1219- 1230.
- [7] Bergheul S, « Contribution A l’Etude Des nanocomposites A Bases de Fer, Elaboration et caractérisation » Thèse de Doctorat, Université De Blida.
- [8] Abeles B, Sheng. P, Coutts M.D and Arie.Y « Structural And Electrical Propriétés Of Granular Metal-Films”, Advantage Physics, V24, 1975, pp407-461.
- [9] Murali S,” Assembling Nanoparticules And biomacromolecules Using Electrostatic interactions”, Pure Applications Chemistry, V74, n° 9, 2002, 1621-1630.
- [10] C. Bréchnac P. Houdy M. Lahmani « Nanomaterials and Nanochemistry » Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [11] E. Du Tremolet de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker «Magnetism Fundamentals», Springer Science, Inc, 2005.
- [12] H. Guérault « Thèse de doctorat » soutenue le 28 Janvier 2000 l’Université du Maine
- [13] H.Nalwa, «Nanostructured Materials and Nanotechnology » Academic Press , 2002.
- [14] J.Peng « thèse de doctorat » soutenue le 10 juillet 2006, l’École nationale supérieure d’arts et métiers.
- [15] A.Gaudon « thèse de doctorat » soutenue le 09 Décembre 2005, l’Université de Limoges
- [16] T.Haure « thèse de doctorat » soutenue le 14 novembre 2003 l’Université de Limoges
- [17] A.I. Gusev, A.A. Rempel « Nanocrystalline Materials », Cambridge International science Publishing, 2004.

- [18] R. Lardé, « thèse de doctorat » soutenue le 17 mai 2005 l'Université de Rouen.
- [19] M. S El-Eskandarany « Mechanical alloying for advanced material » Noyes Publications, 2001.
- [20] C. Suryanarayana «Mechanical alloying and milling» Elsevier Science Ltd, 2001.
- [21] Site officiel de retsch www.retsch.com.
- [22] S.Desperz « thèse de doctorat » Soutenue le 9 juillet 2004 l'Université des Sciences et Technologies de Lille.
- [23] L.Reyes russi « Master of science in mechanical engineering » University of Puerto Rico, 2007.
- [24] Abdelalaoui M., “ transition de phase sous Chocs mécanique : Mécanosynthèse du système Magnétique Fe-Si » Thèse de Doctorat en Chimie des Matériaux, Paris VI, (1992) pp72-75.
- [25] Suryanayana, Nanocrystalline materials, International Mater. Reviews, vol 40(1995) 41-64
- [26] Gaffet. E and Yousfi.L. “Crystal to non-equilibrium phase transition induced by ball-milling”, mat. Sci. For. 88-90(1992).pp51-58
- [27] Hellstern. E, Fecht H.J., Fu Z. and Johnson W.L., “ Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and A/Ru”, J.Appl. Phy.65
- [28] J. Sort, Surinach, J.S. Munoz, M. D. Baro, J. Nogué, Improving the energy of hard magnetic materials, Phys. Rev. B 65(2002)174420
- [29] Wikipédia, l'encyclopédie libre
- [30] Cristophe EVEN (conception, élaboration et caractérisation d'un matériau composite à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone) l'université de bordeaux I N° d'ordre : 2323 novembre 2000.
- [31] K. Suzuki, J. M. Cadogan, Random, magnetocrystalline anisotropy in two-phase nanocrystalline systems, Phys. Rev. B, 58(1998)2730-2739
- [32] Study on Solid-state reactions of nanocrystalline Ti-Al syntheized by mechanical alloying N.Forouzanmehr, F.Karimzadeh and M.H. Enayati
- [33] Study of Thermal stability of mechanically alloyed Ti-75% Al powders.F.Zhang F.Zhang, L.Lu and M.O.Lai
- [34] Jacop, J. Mishurda, A. Frefer, R. Baccino, F. Moret, C.Suryanarayana and F.F. Froes

- [35] Mechanical alloying and spark plasma sintering of the intermettallic compound Ti50Al50. Yaodong Liu and W.Liu
- [36] S. Chu, S.A. Majetich, M.Huang, R.T. Fingers, synthesis and magnetic Behavior of $\text{SmCo}_{5(1-x)}\text{Fe}_x$, J.Appl.Phys.93(2003)8146-8148
- [37] Suryanayana, Nanocrystalline materials, International Mater. Reviews, vol 40(1995) 41-64
- [38] S. C. Tjiong, H.Chen, Nanocrystalline materials and coating. Mater. Sci. Eng. R45 (2004)1-88
- [39] K.Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, Mater. Sci. Eng. R16 (1996)161-221
- [40] J. Sort, Surinach, J.S. Munoz, M. D. Baro, J. Nogué, Improving the energy of hard magnetic materials, Phys. Rev. B 65(2002)174420
- [41] G. Herzer, Nanocrystalline Soft magnetic alloys, dans : Hand book of magnetic materials, vol.10, edited by K. H. J. Buschow (1997)415-462
- [42] R.Alben, J. J. Becker, M. C. Chi, Random anisotropy in amorphous ferromagnets, J. Appl. Phys, 49(1978)1653-1658
- [43] K. Suzuki, J. M. Cadogan, Random, magnetocrystalline anisotropy in two-phase nanocrystalline systems, Phys. Rev. B, 58(1998)2730-2739
- [44] A. Hernando, M. Vazquez, T. Kulik, C. Prados, Analysis of the dependence of spin-spin correlations on the thermal treatment of nanocrystalline materials, Phys. Rev. B, vol 51,No.6(1995)3581-3586
- [45] R.Fabbro, J. Fournier, P. Ballard, D. Devaux, and J. virmont, J. Appl. Phys .68, 775(1990)
- [46] Y. Sano, M Kimura, M. obata, N. Mukai, A. sudo, S. Shima, Proceedings of the 6th international conference on Nuclear engineering(ICONE-6), Mai 1998
- [47] I. C. Noyan, J. B. cohen, “ Residual stress Measuremant by diffraction and interpretation” Springer, New York, 1987
- [48] D.E.Newbury.” Advanced Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum Press (1986)
- [49] J. P. Eberhart « Analyse structurale et chimique des matériaux », Paris, éditions Dunod, 1997.
- [50] Nondestructive Testing Handbook second Edition (volume Four Electromagnetic testing) eddy current, flux leakage and microware non-destructive testing American society for nondestructive testing

- [51] Wikipédia, l'encyclopédie libre
- [52] Paul-François Combes et Raymond COMPAGNE (circuit passifs hyperfréquence) techniques de l'ingénieur, traité électronique, n° : E 1401
- [53] Jaques LECONTE – Tuyauteries protection contre la corrosion – Technique de l'ingénieur, traité Génie Mécanique – A830.
- [54] Glossary of Corrosion – Related Terms – NACE International 2002.
- [55] Jean – Louis CROLET, Gérard BERANGER – corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages – Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques – M150.
- [56] Houria Hamitouche " Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques tensioactifs synthétisés à partir de coupes pétrolière dans lutte contre la corrosion interne des pipelines".
- [57] Robert G.Kelly –John R. Scully- Electrochemical Techniques in corrosion Science and Engineering- Marcel Dekker. Inc - 2002.
- [58] Claude GABRIELLI - Méthodes électrochimiques – Mesures d'impédance – Techniques de l'ingénieurs – traité Analyse et caractérisation – PE 2210