

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB - BLIDA
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT D'AERONAUTIQUE



PROJET DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en aéronautique

Option : Propulsion

Thème:

Etude phénoménologique et aspects théoriques
du procédé de mécanosynthèse

Réalisé par :

M. GHOUL Amine.

Proposé par :

M. BERGHEUL Said.

M. BOUNEDER Mohamed.

M. REZOUG Tahar.

Promotion 2003

Présentation du mémoire

Présentation du mémoire

La mécanosynthèse ou encore 'mechanical alloying' est née aux Etats Unis vers les années 70 et a connu un essor considérable ces dernières années depuis la découverte de l'amorphisation à l'état solide et en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux et plus généralement aux matériaux métastables. La mécanosynthèse se définit comme un procédé de synthèse de matériaux par broyage à sec ou en présence d'un agent de contrôle du procédé, de mélange de poudre d'éléments purs ou prés alliés dans un broyeur à haute énergie. Cette technique s'ajoute ainsi à la panoplie des moyens d'études de la métastabilité.

Le chapitre I est une étude bibliographique des différents travaux portant sur la mécanosynthèse et ces domaines d'application citant ainsi une définition précise de celle-ci, le contexte du procédé, les différentes techniques d'élaboration et les différents types de matériaux obtenus par cette technique.

Le second chapitre est consacré à l'étude des paramètres physiques pilotant les transformations de phases par mécanosynthèse. Les résultats numériques des modélisations numériques supportées par les résultats expérimentaux documentés dans la littérature montre que le paramètre physique pilotant les transformations de phases par mécanosynthèse est la puissance de choc injectée et non pas l'énergie ou la fréquence de choc comme il a été assumé au cours des dernières années. De même, ils montrent que les transformations de phases cristal / amorphe se produisent dans une fenêtre de puissance injectée de choc.

Le chapitre III représente quant à lui le traitement mathématique ainsi que la modélisation numérique du mouvement dans deux types de broyeur à savoir le broyeur planétaire et le broyeur horizontal, représentant d'une manière détaillée la cinématique de mouvement des billes ou des barreaux dans le broyeur au cours du processus de broyage.

Le quatrième chapitre, étant le plus maigre de par le manque de connaissances qui se traduit par le manque d'ouvrages portant sur tout ce qui est du traitement thermique de la mécanosynthèse, traite sur le phénomène d'augmentation de la température ainsi que ces effets pendant le processus et donne des modélisations pour le calcul de la température de contact au point d'impact des billes.

Introduction générale	2
Chapitre I Introduction et synthèse bibliographique	
1.1. Définition	5
1.2. Contexte et évolution	6
1.3. Elaboration par mécanosynthèse	8
1.4. Types de broyeurs	9
1.4.1. Broyeur type « Attriteur »	9
1.4.2. Broyeurs Vibratoires	10
1.4.3. Broyeur Horizontal	12
1.4.4. Broyeur Planétaire	13
1.5. Paramètres de broyage	15
1.5.1 Influence de l'intensité de broyage	15
1.5.2. Influence de la température	16
1.5.3. Influence de l'atmosphère de broyage	17
1.5.4. Influence de la charge	17
1.6. domaine d'application de la mécanosynthèse	18
1.7. Matériaux Polyphasés	19
1.7.1 Nanocomposites Métal-Oxyde	19
1.7.2. Nanocomposites Métal-Carbure	20
1.7.3. Nanocomposites Métal-Sulfure	20
1.8. Matériaux Monophasés :Intermétalliques, Solutions solides sursaturées, Phases hautes températures, Disiliciures	21
1.9. Phases Amorphes	22
1.10. Applications Magnétiques	23
1.11. Conclusion	24
Chapitre II Physique de la Mécanosynthèse	
II.1. Introduction	26
II.2. Physique de la mécanosynthèse dans un broyeur planétaire	27
II.2.1. Résultats numériques du traitement mathématique	27
II.2.2. Application au composé intermétallique $Ni_{10}Zr_7$	31
II.2.3. Effet de l'énergie cinétique de choc, de la fréquence choc et de la puissance de choc	35

II.2.3.1. Effet de l'énergie cinétique	35
II.2.3.2. Effet de la fréquence choc	37
II.2.3.3. Effet de la puissance de choc	38
II.3. Différentes approches de transformations de phases hors équilibre	39
II.3.1. Amorphisation par Fusion Locale (Analogie avec la Trempe Rapide)	39
II.3.2. Transformation de phases sous l'effet des déformations plastiques	41
II.3.3. Diffusions Thermique et Athermique (Analogie avec les Effets de l'irradiation)	44
II.3.4. Amorphisation par diffusion à travers les Multicouches	45
II.3.5. Amorphisation par Affinement de Taille des Cristallites	45
II.5. Conclusions	47

Chapitre III Traitement mathématique du processus de mécanosynthèse

III.1. Broyeur planétaire	50
III.1.1. Etude cinématique du mouvement des billes au cours du broyage	50
III.1.1.1. Modélisation	50
III.1.1.2. Calcul de la vitesse absolue de la bille avant son décollage	51
III.1.1.3. Calcul de l'accélération absolue de la bille avant son décollage	52
III.1.1.4. Calcul de la condition de décollage de la bille	53
III.1.1.4.1. Application du principe fondamentale de la dynamique	53
III.1.1.4.1.1. Dans un repère fixe	53
III.1.1.4.1.2. Dans un repère lié à la bille	54
III.1.1.4.2. Principe fondamental de la dynamique relatif au moment de Décollage	54
III.1.1.4.2.1. Expression de l'accélération absolue et de la réaction de la jarre dans la base vectorielle	54
III.1.1.4.2.2. Condition de décollage de la bille	55
III.1.1.4.2.3. Condition de non décollage	55
III.1.1.5. Calcul de la vitesse de décollage, de l'accélération de décollage et de la position de décollage de la bille	56
III.1.1.5.1. Amplitude de la vitesse de décollage et de l'accélération de décollage de la bille	56
III.1.1.5.2. Expression analytique de la vitesse de décollage et de la position de décollage de la bille dans le repère cartésien	56

III.1.1.6. Equation de mouvement de la bille après l'événement de décollage et recherche du point de collage	58
III.1.1.6.1. Equation du mouvement	58
III.1.1.6.2. Recherche du point de collage	59
III.1.2. Calcul de l'énergie cinétique de choc, de la fréquence de choc et de la puissance injectée de choc	60
III.1.2.1. Calcul de l'énergie cinétique de choc	60
III.1.2.1.1. Expression de la vitesse de choc dans la base (\vec{u}_p, \vec{u}_a)	60
III.1.2.1.2. Energie cinétique de choc et énergie cinétique de friction	61
III.1.2.2. Calcul de la fréquence de choc	61
III.1.2.3. Calcul de la puissance de choc injectée	63
III.1.3. Modélisation numérique	63
III.2. Broyeur horizontal	65
III.2.1. Vitesse et accélération absolues d'un point M de la surface intérieure du Cylindre	65
III.2.2. Calcul du mouvement d'un barreau dans un broyeur horizontal modifié au cours de la mécanosynthèse	67
III.2.2.1. Vitesse et accélération absolues du barreau avant l'instant de décollage	67
III.2.2.2. Condition de décollage du barreau	68
III.2.2.3. Condition de non décollage du barreau	69
III.2.2.4. Calcul du mouvement du barreau après l'étape de décollage	69
III.2.2.5. recherche de la position d'impact	70
III.2.3. Calcul de l'énergie cinétique de choc, de la fréquence de choc et de la puissance de choc	71
III.2.3.1. Calcul de l'énergie cinétique de choc	71
III.2.3.2. Calcul de la fréquence de choc	72
III.2.3.3. Calcul de la puissance de choc	72
III.2.4. Modélisation numérique	72
Chapitre VI Traitement thermique du processus de mécanosynthèse	
VI.1. Introduction	75
VI.2. Modèle et analyse	75

VI.3. Température de contact pendant l'impact	76
VI.3.1. 1 ^{er} modèle	78
VI.3.1.1. 1 ^{ère} approche	78
VI.3.1.2. 2 ^{ème} approche	84
VI.3.2. 2 ^{ème} Modèle	85
VI.4. Exemples	86
VI.4.1. 1 ^{er} Exemple	86
VI.4.2. 2 ^{ème} Exemple	87
VI.5. Conclusions	88
Conclusion	90
Annexe 1 Fonction d'erreur (erf, erfc, ...)	92
Annexe 2 La transformation de Laplace	97
Annexe 3 Utilisation de la fonction de Green	100
Références bibliographiques	104

Introduction générale

Introduction générale

A la fin des années 60 aux Etats-Unis un certain J.S.BENJAMIN qui travaillait pour l'International Nickel Company a braqué ses projecteurs sur un ancien procédé qui était le mélange de poudres métalliques pour faire des alliages, et c'est grâce à ses travaux qu'est née la perspective de synthétiser des alliages par broyage à haute énergie ou aucune réaction chimique n'était visée, donnant ainsi naissance à un procédé auquel G. Le Caer attribua le néologisme français " mécanosynthèse ".

Le but des lors était de produire des alliages d'oxydes complexes à dispersion forcées (ODS) et ou l'application commerciale était centrées sur le développement des superalliages ODS à base nickel, à base fer, à base aluminium et sur les alliages réfractaires.

Néanmoins, cette découverte qu'était la mécanosynthèse n'a pas connue un bon développement au cours de la décennie qui suivi et ce n'est que depuis les années 80 suite au travaux de Yermakov et al. et de C.C.Koch et al. que cette discipline connue un essor considérable, depuis qu'ils aient mis l'accent sur les potentialités de la mécanosynthèse dans le domaine de l'amorphisation à l'état solide suite à quoi on observa un phénomène d'inflation de la littérature relative aux transitions de phases induites par mécanosynthèse. (actuellement trois articles scientifiques sont publiés par jour dans ce domaine).

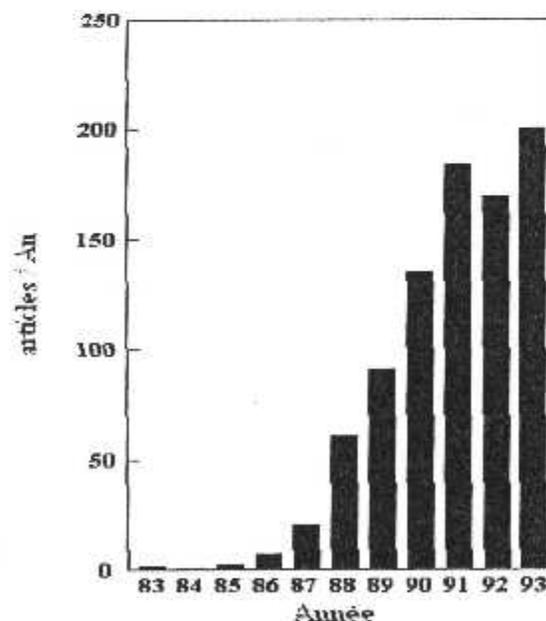


Figure 1 : Inflation de la littérature portant sur le domaine de la mécanosynthèse. *

* d'après : E. Gaffet , N. Malhouroux-Gaffet, M. abdellaoui et A. Malchère, revue de métallurgie/CIT - science et génie des matériaux (soumis à - octobre 1993).

Depuis une trentaine d'année, des nouvelles méthodes de synthèse ont permis l'élaboration de toutes sortes d'alliages et de composées cristallins métastables ainsi que celle de matériaux mal connus jusqu'alors, tels les alliages métalliques amorphes. Elles ont aussi jouées un rôle décisif dans la découverte ou dans la mise au point de matériaux nouveaux tels que les matériaux multicouches ou les nanocristaux. La mécanosynthèse compte parmi ces nouvelles méthodes depuis la fin des années 80. Elle est devenue en effet un moyen d'élaboration de matériaux nanocristallins, le plus souvent sous la forme de poudres constituées de particules microniques à grains nanométriques, et plus généralement une technique d'élaboration de matériaux métastables.

Les applications de la mécanosynthèse dans le domaine des sciences des matériaux se classe suivant deux grands axes. Le premier axe fait l'objet des applications structurales. Le deuxième lui, moins développé que le premier, fait l'objet des applications magnétiques.

Dans le domaine des applications structurales, la mécanosynthèse a été utilisé pour l'élaboration des nanocomposites métal-oxyde, métal-carbure et métal-sulfure, l'élaboration des carbures et des siliciures, la formation des solutions solides sursaturées et la formation des phases hautes températures et des intermétalliques.

En plus des applications structurales ci-dessus mentionnées, la mécanosynthèse a connu un grand essor dans le domaine d'élaboration de phases amorphes à l'état solide et la formation de nanoparticules. Outre ces applications structurale, un aspect spécifique de la mécanosynthèse se manifeste par ses potentialités dans le domaine d'élaboration des matériaux magnétiques et essentiellement dans le domaine de l'élaboration des aimants permanents de type « hyper durs » (coercivité ~ 30 kOe (24 kA/cm)).

Des matériaux correspondant à la première phase historique de la mécanosynthèse (dite mécanosynthèse de premier génération) sont actuellement produits industriellement par INCO alloys international et en service actuellement (encore sous forme de prototypes se sont l'alliage MA754 (Ni - ODS) utilisé par General Electric sur le F404 pour une vanne depuis 1979 et la MA956 (Fe - ODS) pour le même appareil et la même société dans la chambre de combustion du réacteur). En développement, il faut noter l'alliage MA6000 (γ' - ODS) utilisé sur un hélicoptère pour une application de type pale de turbine pour fonctionnement à haute température non refroidie et enfin l'alliage léger AL-9052 (Al- 4% Mg + oxyde / Carbure) dont la densité est d'environ 95% de celle de l'alliage 5083, alliage déjà utilisé.

Chapitre I

Introduction et synthèse bibliographique

Chapitre I

Introduction et synthèse bibliographique

I.1. Définition

La mécanosynthèse est un procédé permettant l'élaboration de matériaux sous forme de poudres monophasées ou polyphasées, sous l'effet d'une succession de chocs mécaniques sur des particules à l'intérieur d'un conteneur.

Cette technique, découverte au début des années 1970, a permis par des chocs successifs créés à l'intérieur des broyeurs du type «Attriteur» ou «Horizontal» d'obtenir des poudres constituées des matériaux composites souhaités.

Quatre éléments sont nécessaires pour élaborer des matériaux par mécanosynthèse :

- Des poudres élémentaires ou pré-alliées constituant le produit à élaborer,
- Un moyen de choc: des billes ou des barreaux suivant la technique adoptée,
- Un type de mouvement permettant des chocs successifs: chocs aléatoires par les palettes (cas des « Attriteurs ») ou mouvement de collage-décollage (cas des broyeurs planétaires, broyeurs horizontaux et vibratoires),
- Un container dans lequel se fait la mécanosynthèse (des jarres dans le cas des broyeurs planétaires; des cylindres dans le cas des broyeurs horizontaux, Attriteurs et verticaux (vibratoires à une dimension) et enfin des cellules dans le cas des broyeurs vibratoires à 1D type « Spex ».

Se basant sur ces différents éléments nécessaires pour réaliser une mécanosynthèse, différents types de broyeurs ont été développés. Ces méthodes seront plus amplement expliquées dans ce qui va suivre en complément à une approche générale de la mécanosynthèse et de ses applications.

1.2. Contexte et évolution

Depuis une trentaine d'années, de nouvelles méthodes de synthèse ont permis l'élaboration de toutes sortes d'alliages et de composés cristallins métastables ainsi que celle de matériaux mal connus jusqu'alors, tels les alliages métalliques amorphes.

Elles ont aussi joué un rôle décisif dans la découverte ou dans la mise au point de matériaux nouveaux tels que les matériaux multicouches ou les nanocristaux. La mécanosynthèse compte parmi ces nouvelles méthodes depuis la fin des années 1980 [15,54,76]. Elle est devenue en effet un moyen d'élaboration de matériaux nanocristallins, le plus souvent sous la forme de poudres constituées de particules microniques à grains nanométriques, et plus généralement une technique d'élaboration de matériaux métastables.

Véritable moyen pour mélanger et combiner des solides jusqu'à l'échelle atomique, elle se définit comme un procédé de synthèse par cobroyage, en général à sec, de mélange de poudres d'éléments purs ou alliés dans un broyeur à haute énergie.

Les broyeurs à haute énergie les plus utilisés en laboratoire comportent un (ou plusieurs) conteneur (s) dans lequel est placée la charge constitué de la poudre et des billes. Les caractéristiques de la charge (ex : nombre, taille, densité des billes, quantité de poudre) varient selon les moyens (ex : broyeurs vibrants, rotatifs, planétaires) qui sont mis en œuvre pour l'agiter. Dans de tels broyeurs, les billes sont en majorité, ou toutes, en mouvement relatif permanent avec des vitesses relatives de quelques m/s lors des chocs et des fréquences de chocs de quelques centaines de hertz.

Les matériaux de broyage sont le plus souvent en acier, mais les contraintes expérimentales rendent parfois nécessaire l'utilisation d'autres matériaux tels que le carbure de tungstène ou la zirconie. Le rapport de la masse des poudres à la masse des billes est compris entre 1/5 et 1/50 pour les broyeurs de laboratoire. Les poudres sont en général broyées sous une atmosphère neutre, avec de l'argon par exemple.

Les broyeurs à haute énergie diffèrent des broyeurs moins énergétiques traditionnellement employés dans l'industrie pour pulvériser toutes sorte de matériaux, à sec ou en milieu humide. Des broyeurs à basse énergie sont parfois utilisés en mécanosynthèse mais les temps de broyage sont alors de l'ordre de quelques centaines à un millier d'heures [65] au lieu de quelques heures à quelques dizaines d'heures pour des broyeurs à haute énergie.

Prises par petits paquets entre billes ou entre bille et paroi de jarre, des particules de poudres sont fracturées et les divers fragments sont ressoudés entre eux. Ces événements successifs provoquent un échange permanent de matière (particules) au cours de la mécanosynthèse. Ils sont d'égale importance pour assurer un mélange convenable des éléments broyés. Au cours du broyage de mélange de poudres d'éléments ductiles A et B, les particules subissent de très grandes déformations [33]. Les chocs répétés produisent alors une morphologie en lamelles alternées de A et B. ce type de structure a été observé jusqu'à l'échelle nanométrique et joue un rôle important dans la mécanosynthèse d'alliages d'éléments immiscibles dans les conditions d'équilibre, tels par exemple Fe et Cu que cette technique est une des rares à allier dans tout le domaine de concentration [75].

Signalons aussi que cette morphologie lamellaire, formée après un broyage court, peut faciliter l'élaboration ultérieure d'alliages d'éléments à températures de fusion très différentes.

Ainsi, la mécanosynthèse ne se ramène pas au seul broyage considéré comme une opération de réduction de la taille des particules, la taille moyenne des particules après broyage pouvant d'ailleurs être égale ou supérieure à la taille moyenne des particules de la poudre de départ. Dans ce contexte qui mêle activités traditionnelles et mécanosynthèse, cette dernière peut apparaître comme une technique rudimentaire dont la simplicité de mise en œuvre contraste avec la complexité bien plus grande des techniques utilisées en général pour élaborer les matériaux évoqués plus haut.

Cette nouvelle méthode de synthèse et ces matériaux ont de ce fait éveillé la curiosité de nombreux chercheurs puisque de l'ordre de 1400 articles leur ont été consacrés, la plus grande partie depuis 1990. Bien sûr, il ne faut pas ignorer ni la part due au faible coût des broyeurs de laboratoire ni celle due à l'obtention rapide de résultats dans cette profusion de travaux. Divers matériaux à propriétés mécaniques, magnétiques et catalytiques améliorées ont fait l'objet de publications ou de dépôt de brevets.

Les applications du broyage à haute énergie ne se réduisent pas à la seule mécanosynthèse définie ci-dessus. Le broyage peut également être utilisé pour réduire la taille moyenne des grains de plusieurs ordres de grandeur sans transformer les structures des phases en présence.

La plupart des broyeurs utilisés en mécanosynthèse ont été conçus pour broyer des poudres pendant des durées courtes, inférieures à l'heure, et non pour effectuer des synthèses qui demandent des durées de broyage de plusieurs heures à plusieurs dizaines d'heures. Les

conditions de broyage ne peuvent être contrôlées en permanence, de façon précise et donc ne peuvent pas être éventuellement modifiées pour optimiser les diverses étapes de la synthèse. Des progrès récents ont cependant été effectués grâce à de nouveaux broyeurs ou à des broyeurs instrumentés qui permettent en particulier la détermination de diagrammes dynamiques indispensables pour la compréhension et la modélisation des phénomènes de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique [37,69]. Ces diagrammes donnent la nature des phases en fonction des paramètres tels que la température et l'intensité du broyage [2,25]. La complexité des phénomènes mis en jeu explique qu'il n'existe que peu de modélisation du broyage [27,52] et pas du tout de modélisation globale. Différents types de broyeurs sont et seront nécessaires pour répondre à l'ensemble des besoins expérimentaux ou de production.

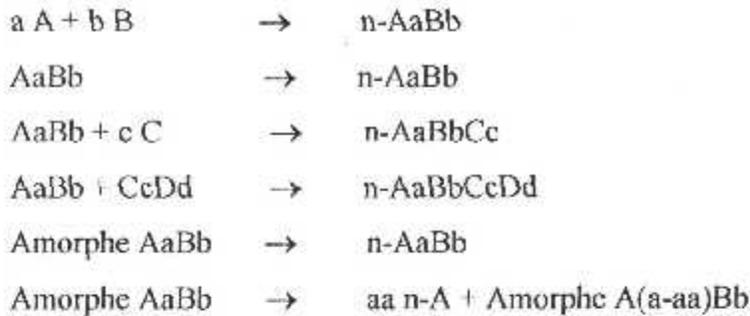
Les mécanismes qui gouvernent, à l'échelle atomique, le soudage de surfaces fraîchement créées ou l'action des agents de broyage sur l'équilibre fracture-soudage sont encore mal connus. Toutes sortes de caractéristiques et de propriétés d'alliages et de composés élaborés par mécanosynthèse à partir de mélanges de poudres des éléments constitutifs ont été publiés dans la littérature. Les différentes étapes qui permettent d'aboutir à un état final stationnaire, le plus souvent chimiquement homogène, n'ont cependant pas été étudiées avec autant de soin. Il faut mentionner qu'une poudre n'atteint pas nécessairement un état d'équilibre dynamique unique au cours du broyage ou de la mécanosynthèse [58].

Tout cela montre bien que des mécanismes fondamentaux restent encore à élucider. Des travaux récents permettent cependant de mieux comprendre comment des éléments pourtant immiscibles s'allient, grâce à la compétition incessante entre déplacements atomiques forcés par le cisaillement et sauts activés thermiquement, quand ils sont soumis à des cisaillement répétés [9].

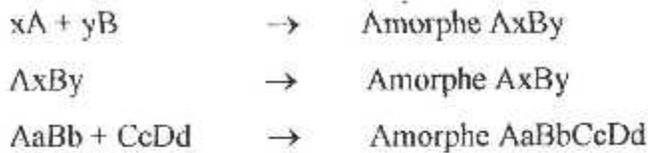
1.3. Elaboration par mécanosynthèse

La mécanosynthèse est donc un procédé mécanique permettant l'obtention de poudre constituées du matériaux souhaité dont la caractéristique essentielle par rapport aux autres procédés plus classique est l'aspect **nanosstructural** (noté dans ce qui va suivre n-matériau), ce sont des NanoMatériaux.

Différentes voies de mécanosynthèse peuvent être considérées à savoir [36] :



Ainsi que l'amorphisation par mécanosynthèse qui elle ce fait selon les schémas suivants :



Dans toute mise en œuvre de la mécanosynthèse, différentes étapes sont à considérées en ce qui concerne le matériau produit pour une durée donnée de broyage. Cette évolution comporte différents aspect, une évolution macroscopique (caractérisable par microscopie optique ou par microscopie électronique à balayage) et une évolution microstructurale. Cependant pour les deux évolutions, il faut distinguer une phase transitoire, et un régime stationnaire à partir duquel les caractéristiques microscopiques et structurales ne vont plus évoluer : un équilibre dynamique s'instaure alors.

I.4. Types de broyeurs

I.4.1. Broyeur type « Attriteur ».

Dans ce type de broyeur, les billes sont activées par des palettes liées à un arbre central vertical tournant. La capacité des Attriteurs utilisés dans le domaine de la Mécanosynthèse varie de $3.8 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3$. La vitesse de rotation de l'arbre vertical central atteint 250tr/min (4.2Hz) [12].

La Figure 3 représente une vue détaillée des différentes parties actives d'un attriteur [19]. La zone d'opération (1) est cylindrique avec un diamètre intérieur D et une hauteur H . Les surfaces latérales sont refroidies avec de l'eau froide circulant dans une enveloppe (2). Les billes sont activées par des barreaux/palettes cylindriques (4) liés à un arbre vertical central (3). La fréquence de l'arbre central est f et le diamètre des billes est d .

La modélisation et la simulation du processus de Mécanosynthèse dans un broyeur Attriteur sont reportées pour la première fois par D.R. Maurice et T.H. Courtney [62]. Un peu plus tard, R.W. Rydin et al. [68] ont développés une étude cinématographique du processus de Mécanosynthèse.

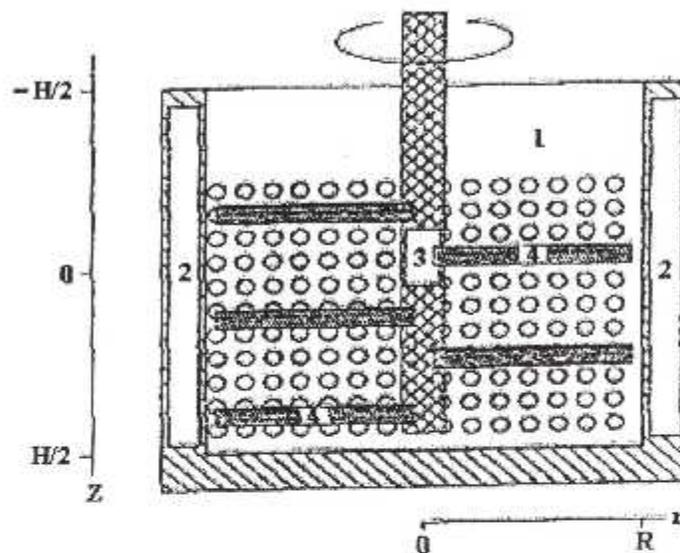


Figure 1: Broyeur Attriteur (d'après [19]).

1.4.2. Broyeurs Vibratoires.

Le Broyeur vibratoire 1-D (Figure 4a) est constitué d'un cylindre vertical dans lequel sont mises « n » billes de même diamètre. Le cylindre constituant le corps du Broyeur est fabriqué du même matériau que celui des billes. Les billes bougent seulement dans la direction verticale sans friction ni rotation. Le Cylindre vibre d'une façon harmonique dans la direction verticale [50].

Le modèle à 2-D consiste en une jarre cylindrique remplie avec des billes de diamètres égaux à la longueur de la jarre (Figure 4b).

Le modèle à 3-D consiste en une jarre cylindrique remplie avec des billes. Dans ce modèle, les billes peuvent bouger dans les trois directions (Figure 4c et 5). Ces Broyeurs vibratoires à 3-D sont largement utilisés aux U.S.A [46].

Les travaux de Y.Chen et al. [26] et P.Matteazzi et al. [61] ont permis respectivement de modifier des modèles existant ou de créer des modèles de grandes capacité permettant de mieux contrôler les paramètres de Mécanosynthèse à savoir la fréquence et l'énergie de chocs.

Le mouvement des billes au cours du broyage, dans un Broyeur vibratoire (figure5) a été analysé, par simulation sur ordinateur, par H.Hashimoto et al.[50,51], en utilisant des modèles à 1,2 et 3 dimensions.

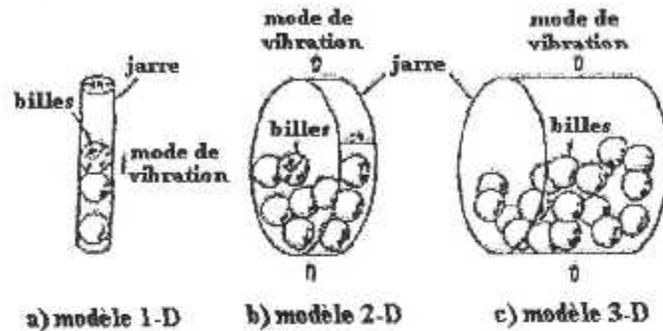


Figure 2: Broyeur Vibratoire [50].

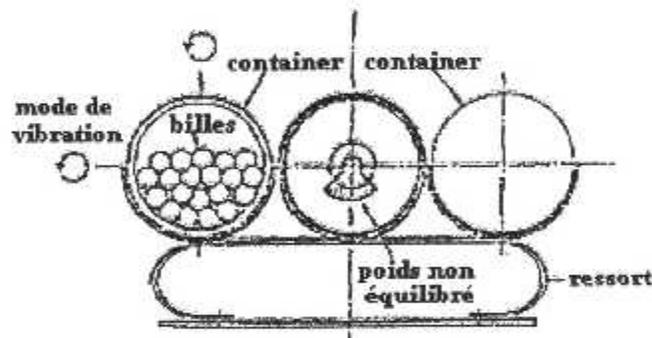


Figure 3: Broyeur Vibratoire industriel [50].

Les vitesses moyennes d'impact sont estimées en fonction des rapports « masses des billes/masses des poudres ». Dans leurs modèles, les auteurs [50,51] assument que :

- 1) le stockage de l'énergie d'impact des billes, due à la microcompaction des particules de poudres, peut être vue comme le stockage d'énergie due à une viscosité imaginaire attribuée aux billes et à la jarre.
- 2) L'élasticité des particules de poudre est ignorée.

Cette modélisation permet de substituer le mouvement de billes élastiques, au cours du broyage de poudres métalliques, par le mouvement de billes viscoélastiques dans une jarre viscoélastique vibrante.

Un modèle de Kelvin (Figure 6) a été utilisé pour approximer les billes viscoélastiques. Le ressort représente le caractère élastique des poudres, par contre l'amortisseur représente la viscosité imaginaire attribuée aux billes et à la jarre au cours du broyage.

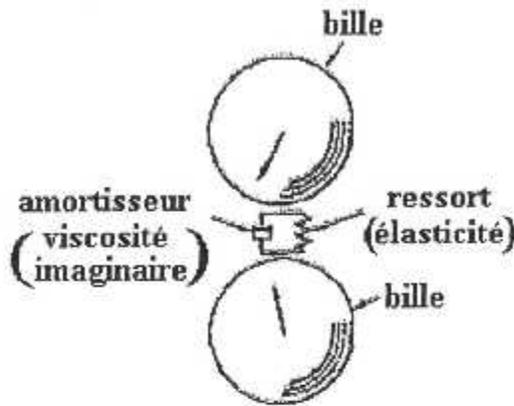


Figure 4: Modèle de collision viscoélastique (modèle de Kelvin) [50]

1.4.3. Broyeur Horizontal.

Dans un tel type de broyeur (figure 5), les poudres et les billes (parfois on utilise des barreaux à la place des billes) sont mises dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre. Le cylindre tourne autour de son axe central à une vitesse de rotation inférieure à une vitesse critique qui correspond au collage des billes (ou des barreaux) contre la surface intérieur du cylindre.

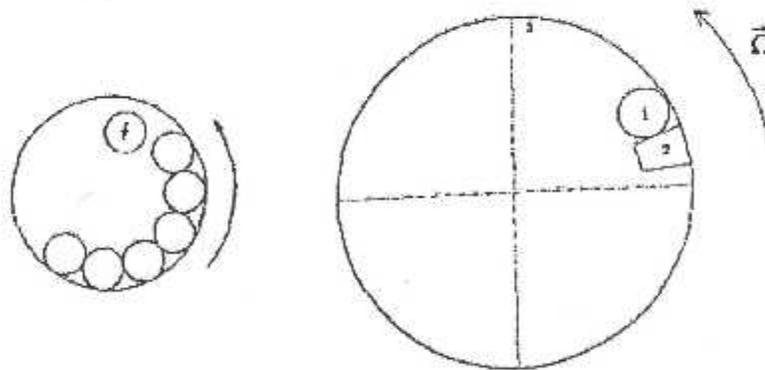


Figure 5: Broyeur Horizontal [3,62].

Les broyeurs horizontaux permettent de traiter une grande quantité de poudre typiquement 1 tonne de poudre avec un ajout de 10^6 bille-10 tonnes. Le diamètre d'un tel appareil est de deux mètres [46,69]. Cependant, ce broyeur, bien adapté à la production industrielle, l'est nettement

moins pour les études de recherches et développement. Pour ces dernières, un broyeur horizontal modifié a été mis en place avec des dimensions de laboratoire [3].

Les broyeurs horizontaux ont été modifiés pour être plus efficaces et plus adaptés à l'échelle du laboratoire. En effet, A.Calka et al. [21] ont utilisé des électro-aimants localisés autour de la surface du cylindre pour commander le mouvement des barreaux de la façon voulue.

M. Abdellaoui et al. [3] ont essayé d'optimiser le broyeur horizontal pour avoir des performances plus meilleures que celles données par un broyeur horizontal conventionnel. Ainsi, deux palettes sont usinées sur la surface intérieure du cylindre. Ces deux palettes ont pour objectif d'actionner les barreaux ou les billes (par analogie avec les palettes dans un broyeur attriteur) au lieu d'être soumis seulement à l'action des forces centrifuges dues à la rotation du cylindre. Cette configuration permet d'étudier avec plus de précision le mouvement d'un barreau au cours du broyage, pour différentes vitesses de rotation du cylindre. La trajectoire du barreau, l'énergie cinétique de choc, la fréquence de choc et la puissance injectée de choc sont données en fonction des caractéristiques physiques du broyeur et des conditions du broyage.

1.4.4. Broyeur Planétaire

Les broyeurs planétaires sont les broyeurs ayant connu au cours des cinq dernières années les développements les plus importants. Dans un tel type de broyeur, les jarres sont fixées sur des satellites tournants, lesquels sont montés sur un plateau tournant lui aussi. Deux types de broyeurs planétaires sont commercialisés jusqu'à ce jour à savoir les broyeurs planétaires « Pulvérisette Fritsch P5 » (figure 8) et les broyeurs planétaires « Pulvérisette Fritsch P7 ».

Dans ces deux machines, les vitesse de rotation des satellites (sur lesquels sont fixées les jarres) et du plateau sont mécaniquement couplées. En effet, $\omega_v = -1.25 \Omega_p$ dans le cas du broyeur planétaire « Pulvérisette Fritsch P5 » [20,59] avec ω_v , la vitesse de rotation des jarres et Ω_p , la vitesse de rotation du plateau.

La vitesse de rotation du plateau est opposée à celle des jarres (celle des satellites). Les deux machines « P5 » et « P7 » diffèrent par les valeurs des diamètres de leurs plateaux qui valent 244.4 mm dans le cas du broyeur planétaire « P5 » [20,59] et 150 mm dans le cas du broyeur planétaire « P7 » [37,39]. Le diamètre des jarres est variable, il vaut 40 mm d'après [37,39] et 64.4 mm d'après [20,59].

Pour pouvoir étudier les paramètres pertinents du broyage à savoir la fréquence, l'énergie et la puissance injectée de choc, une possibilité de variation indépendante des vitesses de rotation du plateau et des satellites est nécessaire.



Figure 6 : Vue d'ensemble du broyeur planétaire « Pulvérisette Fritsch P5 ».

Partant sur ce principe, deux broyeurs planétaires nommés G5 et G7, ayant respectivement les mêmes diamètres de plateau que les broyeurs planétaires « Pulvérisette Fritsch P5 » et « Pulvérisette Fritsch P7 », ont été construits par l'atelier du Centre d'Etude de Chimie Métallurgique- CECM-CNRS-Vitry/seine, sur une idée développée par E. Gaffet [47].

Les vitesses de rotation du plateau et des satellites varient d'une façon indépendante de 0 à 800 tr/min.

Pour avoir la possibilité d'étudier l'effet de la température sur le produit de la Mécanosynthèse, un système de chauffage a été mis en place sur le broyeur planétaire G7 [37,47].

Malgré l'inflation de la littérature portant sur les résultats expérimentaux obtenus par l'utilisation des broyeurs planétaires dans le domaine de la Mécanosynthèse, un nombre limité d'approches de calcul, pour corréler le produit final et les paramètres physiques et cinétiques du broyage dans ce type de broyeur, était développé jusqu'à présent.

1.5. Paramètres de broyage

La mécanosynthèse comme tout procédé physique possède des paramètres et des facteurs influençant, au cours du broyage, sur la nature et l'état du produit obtenu. Cependant, on peut distinguer des paramètres relatifs au broyage lui-même, d'autres relatifs au broyeur et enfin, certains relatifs aux poudres utilisées.

En ce qui concerne le broyeur, on parlera des matériaux constituant les containers ainsi que les billes (ou barreaux), en insistant sur :

- la dureté qui va implicitement affecter la puissance de choc par un facteur d'efficacité. Il faut toutefois noter qu'un matériau très dur (type CW) est efficace en terme d'efficacité de transfert de choc, mais s'abrase très rapidement. Ce phénomène peut entraîner une contamination très importante.
- Le rapport nombre de billes / masse de poudre qui est explicitement relié à la fréquence de choc.
- La masse des billes qui joue sur la puissance de choc.
- La vitesse de rotation des plateaux et des jarres.

Pour ce qui est de la nature de la poudre, on soulignera :

- La nature des poudres utilisées au départ du broyage. L'état initial de la poudre n'aura pas d'effet sur la nature du régime stationnaire, par contre un effet important sera à noter sur les régimes transitoires.
- la dureté relative de la poudre par rapport à celle des billes et des parois du conteneur qui va affecter la taille finale des cristallites.

Pour ce qui concerne le broyage en lui-même, il faut définir le type du broyeur utilisé, aussi noter les effets de la nature des gaz qui est non négligeable et ce même pour des gaz de composition très proche ou réputés neutres par rapport au produit broyé, sans oublier le facteur température.

1.5.1 Influence de l'intensité de broyage

Sous le terme d'intensité de broyage, on considère des paramètres ajustables propres au broyeur tels que la vitesse de l'arbre d'un attriteur, la vitesse de rotation du plateau d'un broyeur planétaire ou encore l'amplitude des mouvements d'un broyeur vibratoire.

Eckert et al. montrent que le résultat du broyage de Nickel et de Zirconium dépend de la vitesse des bille du broyeur planétaire. En effet une vitesse trop faible n'amène aucune réaction à l'état solide, une énergie cinétique de l'ordre de 30 mJ/bille conduit à la formation d'une phase amorphe alors qu'une énergie cinétique supérieure à 45 mJ/bille montre le développement d'une phase intermétallique.

1.5.2. Influence de la température

Les température atteintes dans la jarre de broyage peuvent passer à 100 K voir à 350 K au dessus de la température ambiante d'après ce qu'a observé C.C. Koch [55] mais on a aucune idée pour l'instant de la température que peut atteindre localement un grain de poudre au cours d'un impact. Ce qui semble prouver, d'après R.B. Schwarz [71], que la mécanosynthèse est une accumulation de processus de solidification rapide.

Cependant, il est impératif de préciser l'existence de deux températures bien distinctes qui sont la température locale au niveau du grain et la température moyenne du système.

- *température locale*

cette température est difficile à mesurer directement en raison de son caractère microscopique. Elle est fonction de l'énergie cinétique des billes de broyage.

Malgré tout, certains auteurs ont essayer d'en déterminer des valeurs aussi précise que possible, soit directement par des mesures infrarouges, soit indirectement en utilisant la connaissance des températures des transformations de phase ou des coefficients de diffusion.

On peut citer le modèle élaboré par A.K. Bhattacharya & E. Arzt [17], qui prend en compte l'augmentation de la température d'une particule après l'impact entre deux billes, ainsi que la dissipation thermique entre deux choc successifs.

- *température moyenne*

excepté pour les broyeur opérant avec une seul bille, la majeure partie de l'énergie consommée dans le dispositif est transformée en chaleur par friction des billes entre elles ou avec la paroi de la jarre. De ce fait, la température moyenne augmente et devrait pouvoir être modélisée.

La nature des composés obtenus après broyage peut être modifiée en fixant la température du système. L'élévation volontaire de la température des jarre évite dans certains cas

l'amorphisation de poudre alors que sa diminution permet de contrôler la cinétique de formation des composés.

I.5.3. Influence de l'atmosphère de broyage

Avant toute chose, il ne faut pas omettre le fait que l'atmosphère de broyage compte parmi les principales sources de contamination des alliages pendant le processus de mécanosynthèse.

La plupart des études de mécanosynthèse sont effectuées sous argon ou plus rarement sous vide, du fait de la haute réactivité des poudres à l'oxygène. Néanmoins, en travaillant sous d'autres types d'atmosphère, un broyage réactif (ou mécano-chimique) peut être réalisé, conduisant à la formation de composés spécifiques.

Il semble bien que l'argon soit un bon environnement pour un broyage ou une atmosphère propre est nécessaire alors que l'hélium est utilisé dans des cas très précis ou un échange thermique particulier est essentiel. En revanche, en présence d'azote, la mécanosynthèse peut devenir réactive ou limiter l'amorphisation.

L'air est très souvent éliminé des processus de broyage pour des raisons d'oxydation des poudres sauf dans le cas où un broyage réactif est désiré.

De plus en plus de liquides sont utilisés lors du broyage de matériaux afin de diminuer voire d'éliminer la contamination des poudres due à l'usure des éléments du broyeur. Parmi les nombreuses substances chimiques utilisées, on peut citer le toluène, l'heptane, le cyclohexane, le méthanol ou l'acide stéarique. Elles permettent aussi d'éviter une agglomération très importante des poudres entre elles et avec les billes et donc de faciliter la récupération du matériau après broyage.

I.5.4. Influence de la charge

Le rapport de masse entre les billes et le matériau à broyer est l'un des paramètres essentiels influant sur le nombre de collisions des billes et des grains de matière.

Aikin et al. trouvent, après un broyage du système Cu-Nb, que la probabilité de soudage des particules est multipliée par 20 lorsque le rapport de masse passe de 100/1 à 50/1 et le temps nécessaire à une complète réaction est divisé par 7. Ceci est dû à un plus petit nombre de particules et une plus grande énergie absorbée par particule durant une collision.

Le tableau suivant, extrait d'un article de Chen et al.[26], permet de visualiser rapidement les caractéristiques des différents types de broyeur.

	Attriteur	Broyeur planétaire	Broyeur vibrant	
			Pulvérisette 0	Spex
Nombre de billes	> 1000	5 ~ 12	1	4 ~ 10
Diamètre de billes (mm)	2 ~ 10	10 ~ 20	20 ~ 70	~ 10
Mouvement des billes	Roulement	Roulement/choc	Choc	Choc
Vitesse des billes (m/s)	0 ~ 0.8	2.5 ~ 4	0.14 ~ 0.24	< 3,9
Energie cinétique (10^{-2} J/bille)	< 1	1 ~ 40	0.3 ~ 3	< 12
Fréquence de choc	> 1000	~ 100	15 ~ 50	200
Puissance (W/g/bille)	< 0.001	0.01 ~ 0.8	0.005 ~ 0.14	< 0.24
T moyenne de jarre (°C)	150	50 ~ 120	< 35	60
ΔT microscopique maximum ²	< 1	287	< 1	170
T maximum de la jarre (°C)	150	300	35	230
Atmosphère	gaz	gaz	Gaz ou vide	gaz

I.6. domaine d'application de la mécanosynthèse

au début des années 1970, la mécanosynthèse a permis grâce à des chocs successifs créés à l'intérieur des broyeur de type attriteur ou broyeur de type horizontal d'obtenir des poudres constituées du matériaux composite métallique souhaité. Partant d'un état initial composé de poudres base Al ou Ni (matrice du matériau) et des poudres d'oxyde et/ou de carbure, les sollicitations mécaniques successives avaient pour rôle d'homogénéiser physiquement les constituants initiaux et peu ou pas du tout de synthétiser des phases.

Suite à la découverte de la mécanosynthèse par J.S. Benjamin, aucune réaction chimique n'était visée par ce procédé. En utilisant un attriteur, J.S. Benjamin [15] a pu élaborer des superalliages à base de Nickel renforcés par des dispersoïdes d'oxyde.

Les poudres de Nickel avaient une taille de 4 à 7 μm avant broyage. Les dispersoïdes sont à base d'oxyde de thorium (Th) et d'oxyde d'yttrium de 10 à 50 nm de taille. Le produit final obtenu se présente sous forme de poudre composite homogène avec des tailles de particules relativement

grandes et libres de toute contamination notable. Après la mise en forme à froid, l'extrusion et le traitement thermique, le produit final présente une haute contrainte à la rupture à une température de 1037°C.

Depuis les années 1980, suite aux travaux de Yermakov et al. [80] et de C.C. Koch et al. ayant montré la potentialité de la mécanosynthèse dans le domaine de l'amorphisation à l'état solide, E. Gaffet démontre qu'il y a une nette augmentation de la littérature relative aux transitions de phases par mécanosynthèse [46].

Les applications de la mécanosynthèse dans le domaine des sciences des matériaux se classent suivant deux grands axes. Le premier axe fait l'objet des applications structurales. Le deuxième axe, moins développé que le premier, fait l'objet des applications magnétiques.

Dans le domaine des applications structurales, la mécanosynthèse a été utilisée pour l'élaboration des nanocomposites Métal-Oxyde, Métal-Carbure et Métal-Sulfure, l'élaboration des carbures et des siliciures, la formation des solutions solides sursaturées et la formation des phases hautes températures et des intermétalliques [72].

En plus des applications structurales mentionnées ci-dessus, la mécanosynthèse a connu un grand essor dans le domaine d'élaboration de phases amorphes à l'état solide et la formation de nanoparticules. Outre ces applications structurales, un aspect spécifique de la mécanosynthèse se manifeste par ses fortes potentialités dans l'élaboration des matériaux magnétiques et essentiellement dans le domaine de l'élaboration des aimants de type «hyper durs».

1.7. Matériaux Polyphasés.

1.7.1 Nanocomposites Métal-Oxyde

La formation de nanocomposites Métal-Oxyde par mécanosynthèse a été faite suivant deux voies. Au début des années 1970, suite à la découverte de la mécanosynthèse par J.S. Benjamin, les nanocomposites Métal-Oxyde ont été élaborés par introduction de dispersoïdes d'oxydes préformés au sein de la matrice du matériau à l'étape du broyage. Dans cette voie de mécanosynthèse dite « Mécanosynthèse de première génération » s'inscrivent les travaux de J.S. Benjamin et al. qui ont appliqué la mécanosynthèse pour l'élaboration de nanocomposites à base d'aluminium et de titane renforcées par des dispersoïdes à base d'oxydes réfractaires [16].

Après cela, une étude a été faite au niveau des variations de la limite d'élasticité et de la contrainte maximale en fonction de la teneur en dispersoïdes pour des nanocomposites obtenues par mécanosynthèse et par méthode conventionnelle SAP (Sintered Aluminium Product) [13]. Les contraintes limites obtenues pour ces composites avec des teneurs de 2,75 à 5,4 % volumiques de dispersoïdes d'alumine et de carbone sont supérieures ou égales à celles obtenues pour les composites élaborés par les méthodes conventionnelles (SAP) contenant une teneur de 11,5 % volumiques de dispersoïdes.

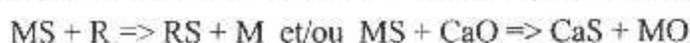
De même, ces poudres nanocomposites présentent à la fois des conductivités électriques et des limites d'élasticité à basses et à hautes températures plus élevées que celles correspondant aux nanocomposites élaborées par SAP. Cette amélioration des propriétés des poudres nanocomposites élaborées par mécanosynthèse par rapport à celles élaborées par SAP est liée d'une part, à l'équiaxialité et aux petites tailles des dispersoïdes, et d'autre part à leur distribution homogène dans le matériau de base [56].

I.7.2. Nanocomposites Métal-Carbure

Sur la même base que pour les nanocomposites Métal-Oxyde, la mécanosynthèse a été appliquée pour l'élaboration de nanocomposites Métal-Carbure. Les travaux de D.G. Morris et al. [64] et J.S. Benjamin et al. [14] sont de bons exemples pour illustrer ce type d'application. En effet, D.G. Morris et al. ont élaboré des composites Fe-35 % at. Al avec une distribution de 1,9 % at. de C sous forme de graphite. Les poudres initiales de Fe et Al ont des tailles de grain inférieures à 150 μm . Après les différentes opérations spéciales (broyage, compactage à froid et sous vide, préchauffage et compactage à chaud), le composite obtenu présente des fortes duretés avec une ductilité modérée (2 %). Cette ductilité est plus faible que celle des alliages Fe-Al à même concentration en Al et même taille de grains. Cette baisse de ductilité est liée à la fragilité induite par la mise en solution du carbone.

I.7.3. Nanocomposites Métal-Sulfure

Sur la même base que pour les nanocomposites Métal-Oxyde et Métal-Carbure, les nanocomposites Métal-Sulfure ont été élaborés par mécanosynthèse suivant la réaction [46]:



où, à titre d'exemple MS = FeS, WS₂, Cu₂S, CcS, PbS, ZnS et R = Al, Mn, Fe, Si.

I.8. Matériaux Monophasés : Intermétalliques, Solutions solides sursaturées, Phases hautes températures, Disiliciures

Les deux dernières décades ont connu le développement d'une nouvelle génération d'alliages avancés, élaborés par des techniques loin de l'équilibre, appelés « **Matériaux Nanocristallins** ». Leurs propriétés géantes sont liées à leurs petites tailles de grain (moins de 10 nm) et la densité volumique élevée des joints de cristallites et des interfaces (plus de 50 % de leur volume est formé par les joints de grains) [74]. Ces matériaux dits « Nanocristallins » ont des applications diverses dont beaucoup sont impossible à accomplir par des matériaux élaborés par les méthodes conventionnelles.

L'un des apports des nanocristaux est leur forte potentialité dans le domaine du stockage de l'hydrogène. En effet, des calculs récents ont montré que le rapport Hydrogène/Métal augmente d'une façon considérable avec la diminution de la taille des particules. Ceci est lié au fait que les sites des atomes d'hydrogène sont associés aux joints de grains.

L'élaboration des nanocristaux par mécanosynthèse avait été restreintes aux métaux bcc et hcp. Les métaux à structure cfc sont prétendus être pour un stockage effectif de l'énergie de déformation. Par là, ils empêchent la réduction de leur taille de grain à des valeurs nanométriques. Contrairement à cette idée, J. Eckert et al. [30] ont montré la possibilité d'élaborer des nanocristaux à partir de métaux cfc en utilisant les bonnes conditions énergétiques. Ainsi, des poudres nanocristallines d'Al, Cu, Ni, Pd, Ph et Ir de structure cfc et de tailles variables entre 6 et 22 nm ont été synthétisées par mécanosynthèse à partir de poudres élémentaires de tailles initiales variables entre 50 et 100 μm . Les tailles minimales atteintes sont fonction de la température de fusion et du module de Young.

Les intermétalliques ont été eux aussi élaborés par mécanosynthèse ces dernières années. Les composés intermétalliques ordonnés présentent de grands intérêts dus à leurs hautes températures de fusion, leurs basses vitesses d'auto-diffusion, leurs grands modules de Young et leurs aptitudes à mémoriser ces propriétés à hautes températures. Cependant, ces matériaux présentent un comportement fragile pour les basses températures et ceci limite leurs usage. Les faibles ductilités des intermétalliques ordonnés sont liées à des facteurs intrinsèques telles que les faibles symétries cristallines et des facteurs extrinsèques telles que les structures des joints de cristallites et la ségrégation des impuretés aux joints de grains.

Des études récentes sont focalisées sur l'amélioration de la ductilité des intermétalliques ordonnés. Plusieurs techniques ont été utilisées pour accomplir cette tâche. La mécanosynthèse s'est révélée la technique la plus adéquate pour accomplir ce type d'application.

Vu la densité des travaux portant sur l'apport de la mécanosynthèse dans le domaine des nanomatériaux, C.C. Koch [55] a essayé, en s'appuyant sur les travaux récents publiés dans la littérature, de montrer l'évolution structurale des nanocristaux élaborés par mécanosynthèse, leur stabilité thermique et leurs application industrielles.

Outre l'aspect nanostructural des matériaux créés par mécanosynthèse, un aspect important est la formation de phases cristallines hors équilibre, du type solution solide sursaturée, composé intermétallique haute température, phases haute pression etc.

Plusieurs travaux récents ont montré une large sursaturation chimique induite Par mécanosynthèse. A titre d'exemple nous pouvons citer le cas de sursaturation du Fe dans le Cu (cfc) jusqu'à 27% massique [42]. Un exemple récent de sursaturation chimique par mécanosynthèse est reporté par M. Abdellaoui et al. [5] dans le cas du système Fe-Si ou la sursaturation du Si dans le Fe atteint 27,5% atomique. Les mêmes auteurs [3] montrent que cette limite de sursaturation peut être étendue jusqu'à 37 5% atomique en opérant avec des puissances injectées de chocs plus élevées que celles reportées dans [5].

Autre que le domaine des matériaux métalliques, la mécanosynthèse s'est étendue au domaine de l'élaboration des carbures.

1.9. Phases Amorphes

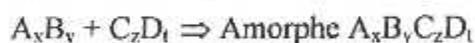
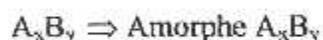
Les alliages amorphes sont largement étudiés pour leurs propriétés physiques et métallurgiques liées à l'absence de l'ordre à grande distance. Leur élaboration est obtenue par trempe rapide qui permet de court-circuiter le mouvement des atomes à grande distance et par suite le processus de cristallisation, ou encore par recuit isotherme de multicouches à l'état solide. Cependant il a été montré que les systèmes à amorphiser doivent posséder une chaleur de mélange négative [71]. Ainsi on comprend bien que l'élaboration d'alliages amorphes par trempe rapide ou par recuit isotherme de multicouches est sélective du fait qu'elle est restreinte à des systèmes d'éléments donnés pour des domaines de compositions chimiques donnés.

Ces différentes limitations sont résolues par la découverte de la découverte de la mécanosynthèse comme procédure d'élaboration de phases amorphes. En effet, en plus de sa

parfaite adaptation aux systèmes miscibles de chaleurs de mélanges négatives, cette technique s'est montrée capable de synthétiser des alliages amorphes homogènes à partir des systèmes non miscibles ayant des chaleurs de mélanges positives et ce à partir de poudres élémentaires. On cite à titre d'exemple l'amorphisation des systèmes non miscibles Cu-Fe [42,57,79], Cu-Ta [35], Si-Sn et Si-Zn [40], Cu-W [44] et Cu-V [35]. De même l'élaboration, par mécanosynthèse, de phases amorphes à partir d'éléments purs a été montrée pour plusieurs cas. on cite à titre d'exemple l'amorphisation du Si pur [40,41] et de Ge pur [38]. De plus, contrairement aux compositions chimiques ponctuelle des phases amorphes obtenues par trempe rapide, la mécanosynthèse permet l'élaboration de phases amorphes dans de larges domaines en composition. Un aspect important de la mécanosynthèse est d'obtenir la même phase amorphe en partant d'un état initial constitué de poudre élémentaires ou pré-alliées.

L'obtention de phases amorphes par mécanosynthèse a été souvent le résultat d'interactions entre les billes, les parois des jarres et les poudres élémentaires, cependant des études récentes ont montré que les phases amorphes peuvent être le résultat d'interactions entre des barreaux et les poudres élémentaires dans le cas d'un broyeur horizontal.

Une revue récente [45] permet d'énumérer l'ensemble des système nanocristallins et amorphes élaborés par mécanosynthèse suivant la réaction suivantes :



I.10. Applications Magnétiques

Après la découverte, en 1983, de la phase $Nd_2Fe_{14}B$ comme étant une phase magnétique dure présentant des propriétés magnétiques importantes, il a fallu plusieurs années pour se rendre compte que d'autres phases peuvent être adaptées à la constitution d'aimants permanents. Pour posséder de hautes valeurs d'aimantation à saturation, ces phases doivent avoir une concentration élevée en Fe (ou cobalt) et contenir des éléments appartenant à la famille des terres rares. Comme tous les diagrammes binaires ont été essayés sans aucun succès (avec une exception pour le système Sm-Co), les recherches de nouveaux candidats pour les aimants permanents ont été détournées vers les systèmes ternaires.

Tous les travaux portant sur l'élaboration d'aimants permanents par mécanosynthèse ont montré qu'un recuit de courte durée (entre 15 minutes et 1 heure au maximum) à des températures moyennes de 700-900°C est nécessaire pour porter les faibles valeurs de l'aimantation à saturation et la coercitivité des alliages bruts de mécanosynthèse à des valeurs bien supérieures à celles correspondant aux alliages élaborés par les techniques conventionnelles y compris la trempe rapide. Cette amélioration est due à une augmentation de la taille des particules des valeurs nanométriques à des valeurs micrométriques souhaitables pour l'obtention d'aimants permanents à propriétés intéressantes.

Les exemples d'élaboration d'aimants permanents par mécanosynthèse sont nombreux. A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de L. Schultz et al. portant sur l'élaboration d'aimants permanents microcristallins à base de Nd-Fe-B ($\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$) [70].

I.11. Conclusion

Par sa capacité à broyer des matériaux à l'échelle nanométrique et à obtenir des alliages avec des densités particulièrement hautes, il semblerait que la mécanosynthèse ait fait apparaître des propriétés que les autres méthodes ne pouvaient donner. Ainsi, les améliorations mécaniques ou encore les caractères magnétiques nouveaux des alliages obtenus par mécanosynthèse ont donné l'élan nécessaire pour intéresser les scientifiques et pour fournir une littérature importante mais encore trop restrictive. L'avenir de la mécanosynthèse repose en partie sur les possibilités de production, dans des conditions bien contrôlées, de poudres destinées à être consolidées pour aboutir à des matériaux difficiles à préparer par d'autres méthodes ou qui conservent certaines des propriétés des cristallites nanométriques des poudres broyées, tels par exemple des composés intermétalliques à propriétés mécaniques améliorées. Ces poudres rendent plus aisée la réalisation de toutes sortes d'études des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux produits par broyage ou par mécanosynthèse, propriétés qui peuvent alors être comparées à celles de matériaux nanostructurés produits par toutes sortes d'autres méthodes.

Enfin, une meilleure compréhension des phénomènes pourrait aussi venir d'autres techniques qui utilisent l'énergie mécanique pour élaborer les mêmes types de matériaux métastables que la mécanosynthèse, par exemple le calaminage, l'hypercorroyage voire même la mécanofusion.

Chapitre II

Physique de la Mécanosynthèse

Chapitre II

Physique de la Mécanosynthèse

II.1. Introduction

Le broyage des poudres élémentaires ou pré-alliées se traduit par un transfert d'énergie des outils de broyages (billes et paroi des jarres) vers les poudres broyées. Les résultats d'une telle procédure d'élaboration sont nombreux. Dans le chapitre I, nous avons montré les différentes applications de la mécanosynthèse.

Ainsi, vu sa flexibilité, il est raisonnable que ce procédé d'élaboration bénéficie de plus d'études détaillées. Cependant, ils existent des lacunes considérables dans les connaissances de base relatives à la mécanosynthèse, illustrées par le nombre réduit de travaux qui ont essayé de prévoir le produit final en fonction des conditions de broyage ou de montrer les paramètres physiques pilotant les transformations de phase par mécanosynthèse.

En effet, N. Burgio et al. [20] ont essayé de corréler le produit final de broyage et les conditions opératoires de broyage dans un broyeur planétaire « Pulvérisette Fritsch P5 ». De même, ils ont essayé d'étudier l'effet de la masse des billes, du diamètre des billes et du nombre des billes sur le produit final de broyage.

D. R. Maurice et T. H. Courtney [62] ont essayé de faire des approches de modélisation des interactions poudres – outils de broyage pour plusieurs types de broyeurs utilisés dans le domaine de la mécanosynthèse. Ainsi, se basant sur la théorie d'impact de Hertz dans le cas des chocs élastiques, ils ont essayé d'estimer le vitesse d'impact, la durée d'impact, la pression d'impact et le volume de poudres affecté par le choc en fonction des caractéristiques physiques des billes (diamètre, module d'élasticité, densité, etc.) et cinématique du broyeur (vitesse de rotation). Dans les travaux ci-dessus mentionnés [62], trois types de broyeurs sont étudiés : un broyeur Attriteur « Szegvari », un broyeur vibratoire tel que le broyeur Spex et un broyeur horizontal. Le calcul des paramètres pertinents ci-dessus mentionnés (vitesse d'impact, durée d'impact et pression d'impact) a été basé sur une estimation très approximative et non précise de la vitesse absolue des billes [62].

D'après M. Abdellaoui [1], dans l'approche de calcul faite par N. Burgio et al. [20], la fréquence de choc est mal calculée, car la fréquence de choc doit être donnée par l'inverse de la période d'un cycle qui dépend bien évidemment des vitesses de rotation de la jarre et du plateau, mais qui dépend aussi des caractéristiques physiques du broyeur. La vitesse de

rotation relative peut donner une information sur la condition de décolage, mais elle ne peut en aucun cas exprimer la fréquence de choc.

Dans l'approche faite par M. Magini [59], la fréquence de choc n'est pas du tout considérée, et seule l'énergie cinétique dissipée, calculée par la différence des énergies potentielles avant et après le choc, est considérée. Comme les conditions réelles (la surface courbée de la jarre est recouverte d'une couche de poudres) sont différentes de celles utilisées par M. Magini,

Il est estimé, d'après M. Abdellaoui [1], que l'énergie cinétique dissipée dépend du matériau lui-même (dépend du coefficient de viscosité C_r reporté par Hitoshi Hachimoto et al. [51] et des conditions de broyages.

Ce même auteur [1] assume que le taux d'énergie réellement dissipée dans le matériaux sous forme de défauts n'est pas clairement déterminée jusqu'à maintenant. Et pense que l'énergie cinétique dissipée ne peut en aucun cas être le seul paramètre des transitions de phases induites par mécanosynthèse.

En effet, les sollicitations mécaniques imposées par la mécanosynthèse ne sont pas des sollicitations statiques (du type traction ou compression), mais elles sont des sollicitations dynamiques qui interviennent par leurs énergies et leurs fréquences de choc et par conséquent le taux de défauts cristallins créés dans les poudres ne peut être en fonction que de la puissance de choc qui est le produit des deux paramètres.

Ainsi, on se focalisera dans ce chapitre, sur l'énergie cinétique de choc, la fréquence de choc et la puissance de choc dissipée dans les poudres sans tenir compte, pour une première approximation, du taux réel d'énergie cinétique dissipée et montrer le (ou les) paramètre (s) physique (s) qui pilote (ent) les transformations de phase par mécanosynthèse [4,7].

II.2. Physique de la mécanosynthèse dans un broyeur planétaire

II.2.1. Résultats numériques du traitement mathématique

Les détails du traitement mathématique, développé au cours de ce mémoire, du processus de mécanosynthèse dans les broyeurs planétaires sont donnés dans le chapitre III. Les calculs numériques sont appliqués aux deux broyeurs planétaires G5 et G7. Ces deux broyeurs ont les mêmes dimensions de plateau que les broyeurs planétaires FRITSCH commercialisés sous le nom de « Pulvérisette FRITSCH P5 » et « Pulvérisette FRITSCH P7 ».

Les vitesses angulaires Ω du plateau et ω des jarres sont mécaniquement couplées dans le cas des broyeurs planétaires P5 et P7, avec $\omega = -1.25 \Omega$ dans le cas du broyeur planétaire P5. Ceci ne nous permet pas, bien évidemment d'étudier, d'une façon indépendante la variation de l'énergie, de la fréquence et de la puissance de choc en fonction de la vitesse angulaire Ω du plateau ou la vitesse angulaire ω des jarres.

Pour cette raison, les broyeurs G5 e G7 ont été fabriqué, sur la base d'une idée développée par E. Gaffet, de manière à avoir une variation indépendante des vitesses de rotation Ω du plateau et ω des jarres. Ainsi, les deux vitesses Ω et ω sont découplées. De plus, un vrai contrôle des vitesses de rotation du plateau et des jarres, durant la mécanosynthèse, est assuré par des tachymètres ultrasonores.

Les diamètres des plateaux des broyeurs planétaires G5 et G7 sont respectivement $132 \cdot 10^{-3}$ m et $75 \cdot 10^{-3}$ m. Le rayon des jarres est égale à $21 \cdot 10^{-3}$ m, le rayon et la masse des billes sont respectivement égaux à $7.5 \cdot 10^{-3}$ m et 14 g. 5 billes sont utilisées pour faire le calcul de l'énergie cinétique de choc, la fréquence de choc et de la puissance de choc.

Les Figures 1, 2 et 3 donnent les variations de l'énergie de choc, de la fréquence de choc et de la puissance de choc en fonction des vitesses de rotation du plateau et des jarres.

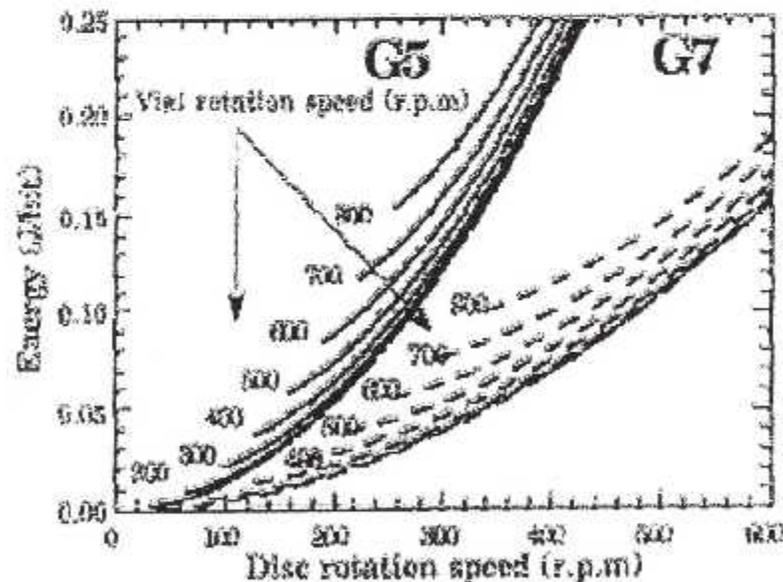


Figure 1 : Variation de l'énergie cinétique de choc dissipée dans les poudres en fonction des vitesses de rotation du plateau et des jarres (lignes continues : broyeur G5, lignes discontinues : broyeur G7). Les vitesses de rotation des jarres sont indiquées au début des courbes respectives [6,7]. (abscisse : vitesse de rotation du plateau (tr/mn), ordonné : énergie cinétique de choc (J/choc), paramètre : vitesse de rotation des jarres (tr/mn)).

D'après les Figures ci-dessus mentionnées, l'énergie cinétique de choc et la puissance de choc augmentent avec les vitesses de rotation du plateau, alors que la fréquence de choc décroît rapidement, pour des vitesses de rotation allant de 0 à 250 tr/mn, pour atteindre un minimum puis croît presque d'une façon linéaire en fonction de la vitesse angulaire du plateau. Par ailleurs, il est à noter que pour une vitesse donnée du plateau, l'énergie cinétique de choc, la fréquence de choc ainsi que la puissance de choc augmentent en fonction de la vitesse angulaire des jarres.

Pour le broyeur planétaire G5, respectivement G7, les performances maximales en terme d'énergie de choc, de fréquence de choc et de puissance de choc, sont respectivement de 0.9 et 0.3 joules/choc, 90.7 et 92.4 hertz et 80.2 et 28 watts, pour des vitesses de rotation du plateau et des jarres égales à 800 tours/min.

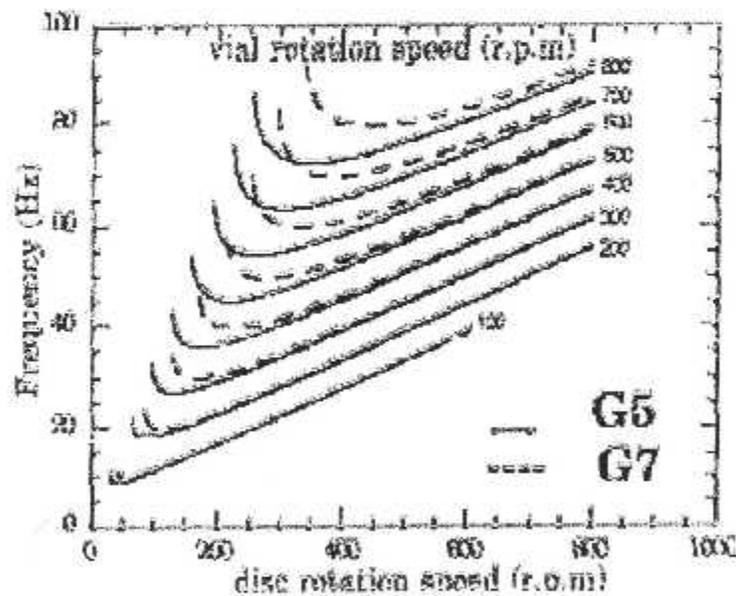


Figure 2 : Variation de la fréquence de choc en fonction des vitesses de rotation du plateau et des jarres (lignes continues : broyeur G5, lignes discontinues : broyeur G7). Les vitesses de rotation des jarres sont indiquées à la fin des courbes respectives [6,7]. (abscisse : vitesse de rotation du plateau (tr/mn), ordonné : fréquence de choc (Hz), paramètre : vitesse de rotation des jarres (tr/mn)).

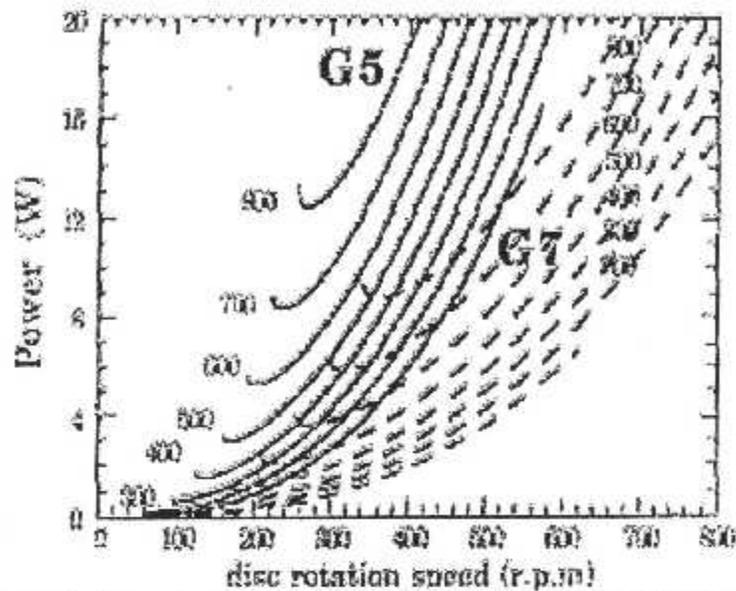


Figure 3 : Variation de la puissance de choc injectée dans les poudres en fonction des vitesses de rotation du plateau et des jarres (lignes continues : broyeur G5, lignes discontinues : broyeur G7). Les vitesses de rotation des jarres sont indiquées au début des courbes respectives (broyeur G5) et sur les courbes respectives (broyeur G7) [6,7]. (abscisse : vitesse de rotation du plateau (tr/mn), ordonné : puissance de choc (W), paramètre : vitesse de rotation des jarres (tr/mn)).

Comme pour avoir un décolage, à chaque vitesses des jarres correspond une vitesse de rotation minimale du plateau, les courbes 1, 2 et 3 ne commencent pas à partir d'une vitesse de plateau nulle, mais à partir de la vitesse qui correspond aux conditions de décolage. La Figure 4 montre la vitesse minimale de rotation du plateau pour avoir le décolage à une vitesse de rotation donnée de la jarre.

La Figure 4 montre également la variation du rapport d'énergie de friction / énergie de choc en fonction des vitesses de rotation du plateau et des jarres.

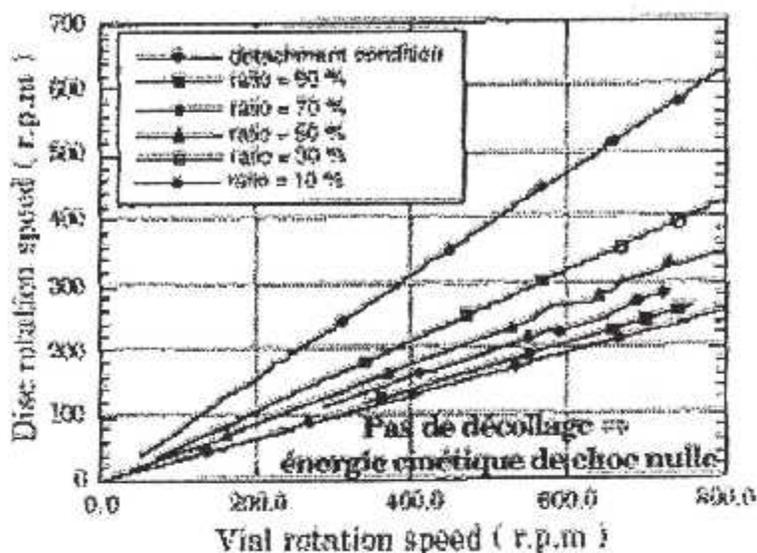


Figure 4 : La ligne la plus basse (cercle) montre la vitesse minimale de rotation du plateau pour avoir le décollage de la bille en fonction de la vitesse de rotation des jarres. Les courbes supérieures montrent la variation du rapport énergie de friction / énergie de choc en fonction des vitesses de rotation du plateau et des jarres. Ces résultats sont relatifs au broyeur planétaire G5. (abscisse : vitesse de rotation des jarres (tr/mn), ordonné : vitesse de rotation du plateau (tr/mn)).

II.2.2. Application au composé intermétallique $Ni_{10}Zr_7$

E. Gaffet et al. [48] ont utilisé les broyeurs G5 et G7 ci-dessus mentionnés pour étudier l'effet des conditions de broyage sur le produit final dans le cas du composé intermétallique modèle $Ni_{10}Zr_7$.

Dans les travaux [48], 10 g de morceaux de rubans obtenus par trempe sur roue et fournis par P. Ochin et A. Dezellus (CECM – CNRS) (les dimensions de ces rubans sont de 8 mm x 10 mm x 50 μ m) de composition nominale $Ni_{58.8}Zr_{41.2}$ (en pourcentage atomique), correspondant au composé intermétallique $Ni_{10}Zr_7$, sont introduit dans un conteneur cylindrique en acier trempé de 45 ml de volume. Cette procédure est réalisée dans une enceinte remplie d'argon purifié. Chaque conteneur est chargé avec 5 billes d'acier de 1.5 cm de diamètre et 14 grammes de masse. Les conteneurs sont scellés dans l'enceinte avec des joints en Téflon et la mécanosynthèse se réalise dans une atmosphère d'argon.

L'état stationnaire est atteint après 48 heures de broyage. Les structures des rubans obtenus par trempe sur roue sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). L'analyse des spectres de DRX confirme que la structure des rubans correspond au composé intermétallique $Ni_{10}Zr_7$. Pour les échantillons broyés, une méthode numérique « Programme

ABFit» est utilisée pour analyser les spectres de diffraction des rayons X et obtenir la position et la largeur à mi hauteur des différents pics. Les phases cristallines prises en compte sont celles qui correspondent aux phases d'équilibre du diagramme de phase du système Ni - Zr.

Les auteurs [48] montrent que la formation d'une phase amorphe pure est obtenue en opérant avec les conditions de broyage illustrées dans le Tableau 1. Dans ce Tableau, nous reportons les conditions expérimentales de broyage (Ω la vitesse de rotation du plateau et ω la vitesse de rotation des jarres d'après [48]) et l'énergie de choc calculée E_c , la fréquence de choc calculée f , la puissance de choc calculée P et l'énergie cinétique calculée E_{cc} (déduite du traitement mathématique – chapitre III) correspondant aux points expérimentaux a, b, c, d et e pour le broyeur planétaire G5 et a', b', c' et d' pour le broyeur planétaire G7 indiqués sur la figure 5.

Tableau 1 : *Energie cinétique de choc calculée, fréquence de choc calculée, puissance de choc injectée et énergie cinétique cumulée correspondant aux conditions expérimentales de broyage, illustrées dans la figure 5 par les points a, b, c, d et e pour le broyeur planétaire G5 et a', b', c', et d' pour le broyeur planétaire G7, conduisant à la formation de la même phase amorphe pure [5].*

Broyeur planétaire G5						
Points expérimentaux (figure 5)	ω (tr/mn)	Ω (tr/mn)	E_c (10^{-3} J/choc)	F (Hz)	P (W)	E_{cc} (kJ)
a	127	380	194	29.5	5.7	988
b	127	410	226	31.2	7.0	1215
c	250	380	195	35.3	6.9	1191
d	250	410	227	37.0	8.4	1448
e	350	380	198	41.3	8.2	1413
Broyeur planétaire G7						
Points expérimentaux (figure 5)	ω (tr/mn)	Ω (tr/mn)	E_c (10^{-3} J/choc)	F (Hz)	P (W)	E_{cc} (kJ)
a'	127	500	109	36.3	3.9	682
b'	250	500	109	42.0	4.6	796
c'	250	600	157	47.5	7.5	1289
d'	350	500	112	48.1	5.4	931

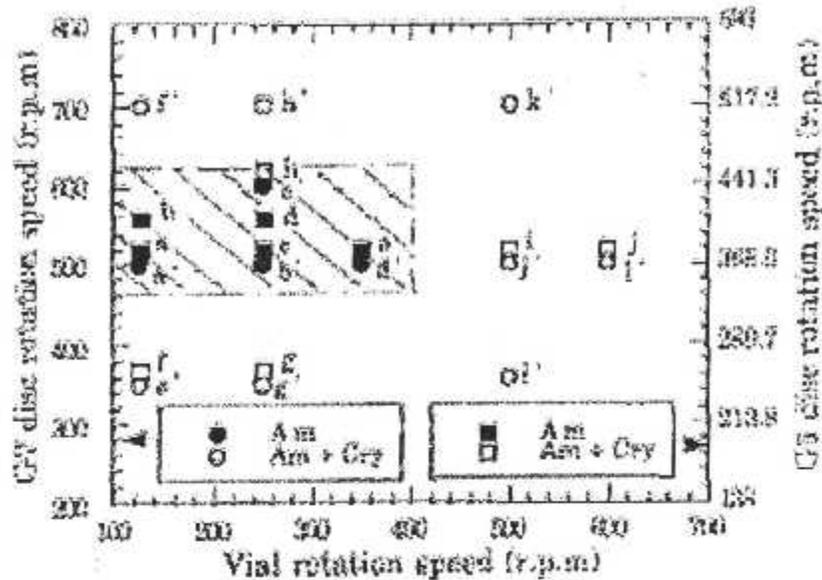


Figure 5 : Superposition des structures des produits finaux correspondant à la mécanosynthèse à la température ambiante du composé intermétallique $Ni_{10}Zr_7$ par le moyen des deux broyeur planétaires G5 et G7. la vitesse de rotation du plateau Ω_{G7} (cercle) est rapportée suivant l'axe gauche des Y, la vitesse de rotation du plateau Ω_{G5} (carré) est rapportée suivant l'axe droit des Y [5]. Sur l'axe des abscisses est rapporté le vitesse de rotation des jarres.

La figure 5 montre une superposition des structures des produits finaux correspondant à la mécanosynthèse à la température ambiante du composé intermétallique $Ni_{10}Zr_7$ par le moyen des broyeur planétaire G5 et G7. la vitesse de rotation du plateau Ω_{G7} , correspondant au broyeur planétaire G7, est rapportée suivant l'axe gauche des Y, la vitesse de rotation du plateau Ω_{G5} , correspondant au broyeur planétaire G5, est rapportée suivant l'axe droit des Y.

Les vitesse de rotation Ω_{G5} sont choisies de manière à satisfaire la condition :

$$(\Omega_{G7})^2 R_{G7} = (\Omega_{G5})^2 R_{G5} \quad (2)$$

Les auteur [48] assument que cette condition exprime une énergie cinétique de choc approximative équivalente entre les deux broyeurs. Néanmoins, en tenant compte de l'hypothèse de G. Martin et al. [60] Qui montre que la puissance de choc injectée par les billes dans la poudre, en utilisant un broyeur planétaire, est proportionnelle à $m.r.R.\Omega^2.\omega$ (avec m la masse d'une bille, R et r les rayon, respectivement, du plateau et de la jarre et Ω et ω les vitesse de rotation, respectivement, du plateau et de la jarre), l'expression d'équivalence approximative des d'énergie cinétique de choc donnée par [48] correspond à une équivalence

de puissance, d'après l'expression donnée par [60] lorsqu'on manipule avec le même rayon de jarre, la même vitesse de rotation de jarre et la même masse des billes.

Tableau 2 : *Energie cinétique de choc calculée, fréquence de choc calculée, puissance de choc injectée et énergie cinétique cumulée correspondant au conditions expérimentales de broyage, illustrées dans la figure 5 par les points f, g, h, i et j pour le broyeur G5 et e', f', g', h', i', j', k' et l' pour le broyeur G7, conduisant à la formation d'un mélange d'une phase amorphe et d'une phase cristalline [5].*

Broyeur planétaire G5						
Points expérimentaux (figure 5)	ω (tr/mn)	Ω (tr/mn)	E_c (10^{-3} J/choc)	F (Hz)	P (W)	E_{cc} (k J)
.f	127	260	91	22.9	2.1	361
.g	250	260	93	28.9	2.7	464
.h	250	456	280	39.5	11.1	1909
.i	500	380	206	50.8	10.5	1808
.j	600	380	214	57.6	12.4	2132
Broyeur planétaire G7						
Points expérimentaux (figure 5)	ω (tr/mn)	Ω (tr/mn)	E_c (10^{-3} J/choc)	F (Hz)	P (W)	E_{cc} (k J)
.e'	127	350	53	28.0	1.5	258
.f'	127	700	212	47.3	10.0	1732
.g'	250	350	55	34.0	1.9	322
.h'	250	700	213	53.0	11.3	1951
.i'	500	357	68	51.5	3.5	608
.j'	500	500	118	57.7	6.9	1181
.k'	500	700	220	68.0	15.0	2583
.l'	600	500	125	64.7	8.1	1397

J. Eckert et al. [31] ont élaboré des poudres amorphes, par mécanosynthèse, à partir de poudres élémentaires de Ni – Zr. La mécanosynthèse a été réalisée à l'aide d'un broyeur planétaire conventionnel type « Fritsch pulvérisette 5 ». les intensités techniques de broyage utilisées sont 3,5 et 7. Les auteurs [31] montre que pour l'intensité de broyage 5, une phase amorphe pure est formée, pour les concentrations allant de 30 à 83 % at.- Ni. La durée de

broyage nécessaire pour achever le processus d'amorphisation est de 60 heures. Pour l'intensité de broyage 7 et pour cette même durée de broyage, les auteurs [31] montrent la formation d'une phase intermétallique pour des compositions allant de 66 à 75 % at. - Ni. Pour l'intensité de broyage 3, cette durée de broyage, qui est de 60 heures, n'était pas suffisante pour achever le processus d'amorphisation.

II.2.3. Effet de l'énergie cinétique de choc, de la fréquence choc et de la puissance de choc

Ce qui suit portera sur l'étude de l'effet de l'énergie cinétique de choc, de la fréquence choc et de la puissance de choc sur le produit final.

on appellera 'paramètres physiques pilotant les transformation de phase par mécanosynthèse' tout paramètre qui, lorsque sa valeur est maintenue constante d'un type de machine à un autre, permet d'obtenir la même phase, quelque soit la machine utilisée pour accomplir la mécanosynthèse. A une valeur constante du rapport masse des billes sur masse de l'échantillon et à une durée de broyage permettant d'atteindre l'état stationnaire, les paramètres pertinents de la mécanosynthèse ne sont pas autres que l'énergie cinétique de choc, de la fréquence choc et de la puissance de choc. On va ainsi voir, dans ce qui suit lequel de ces trois paramètre est celui qui pilote la transformation de phase indépendamment de tout autre paramètre quelque soit la machine utilisée.

II.2.3.1. Effet de l'énergie cinétique

Ainsi, dans un premier temps, on va voir s'il y a un recouvrement entre les domaines d'énergie cinétique de choc correspondant à la formation des même phases amorphes par les deux broyeurs G5 et G7. en d'autres termes, on va voir si la formation d'une même phase correspond à une même valeur d'énergie cinétique de choc quelque soit la machine utilisée. Se fondant sur les résultat de calcul du traitement mathématique du processus de mécanosynthèse dans un broyeur planétaire, il est rapporté dans la figure 6 les énergies cinétiques de choc calculées correspondants aux conditions expérimentales de broyage, illustrées dans la figure 5 par les points a, b, c, d et e pour le broyeur G5 et a', b', c' et d' pour le broyeur G7, conduisant à la formation des mêmes phases amorphes [48].

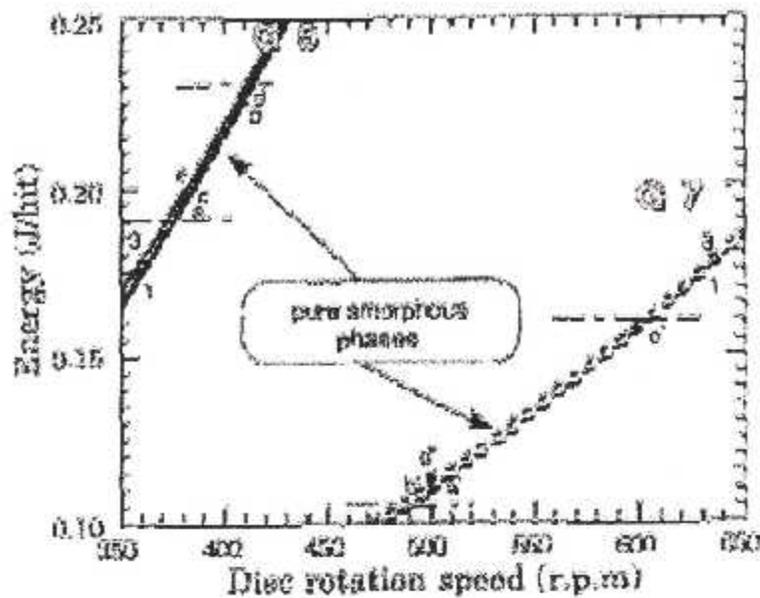


Figure 6 : Energies cinétiques de choc calculées correspondant aux conditions expérimentales de broyage, illustrées dans la figure 5 par les points a, b, c, d et e pour le broyeur G5 (losange) et a', b', c' et d' pour le broyeur G7 (cercle), conduisant à la formation des mêmes phases amorphes reportées dans les travaux de [48]. Les vitesses de rotation des jarres correspondant aux courbes 1, 2 et 3 sont, respectivement, égales à 150, 250 et 350 tours/min [4,5] (abscisse : vitesse de rotation du plateau (tr/mn), ordonné : énergie cinétique de choc (J/choc)).

Les énergies cinétiques de choc calculées conduisant à la formation de phases amorphes dans le cas du broyeur planétaire G5 (losange) varient de $194 \cdot 10^{-3}$ à $227 \cdot 10^{-3}$ J/choc. Dans le cas du broyeur planétaire G7 (cercle), Les énergies cinétiques de choc calculées conduisant à la formation des mêmes phases amorphes que celles formées par le broyeur G5 varient de $109 \cdot 10^{-3}$ à $157 \cdot 10^{-3}$ J/choc.

Comme il est montré sur la figure 6, il n'y a aucun recouvrement entre les deux domaines d'énergies cinétiques de choc correspondant à la formation des mêmes phases amorphes par les broyeurs G5 et G7. si l'énergie cinétique de choc est le seul paramètre pilotant les transformations de phases par mécanosynthèse, comme il a été assumé par [11,12 et 13], les mêmes phases amorphes formées, soit à l'aide du broyeur planétaire G5 ou du broyeur planétaire G7, doivent correspondre à la même valeur d'énergie cinétique de choc, indépendamment des caractéristiques physiques et cinématique du broyeur utilisé. Comme cette condition n'est pas satisfaite, ceci signifie que, pour le moment, l'énergie cinétique de

choc prise en compte séparément ne peut en aucun cas être l'unique paramètre indépendant qui pilote les transformations de phases par mécanosynthèse.

II.2.3.2. Effet de la fréquence choc

Les fréquences de choc calculées correspondants aux conditions expérimentales de broyage, illustrées dans la figure 5 par les points a, b, c, d et e pour le broyeur G5 et a', b', c' et d' pour le broyeur G7, conduisant à la formation de phases amorphes sont reportées sur la figure 7. Comme il a été souligné dans le cas de l'énergie cinétique de choc, il n'y a pas de recouvrement entre les deux domaines de fréquence correspondant à la formation des mêmes phases amorphes obtenues par les deux broyeurs. Néanmoins, un chevauchement étroit est noté pour les fréquences correspondant aux limites des domaines de phases amorphes. Ainsi il est clair que même si l'énergie cinétique de choc et la fréquence de choc ont des influences sur le résultat final de broyage, elles ne peuvent en aucun cas être considérées comme des paramètres indépendants pilotant les transformations de phases par mécanosynthèse.

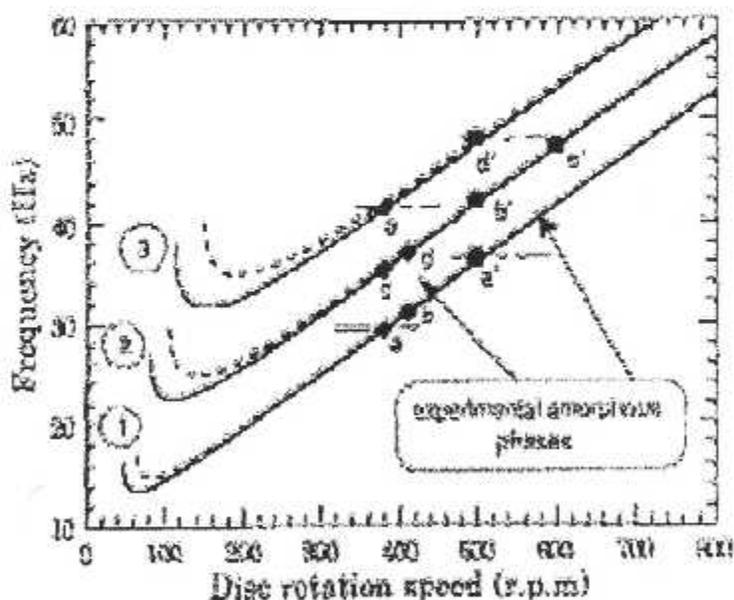


Figure 7 : Fréquences de choc calculées correspondant aux conditions expérimentales de broyage, illustrées dans la figure 5 par les points a, b, c, d et e pour le broyeur G5 (losange) et a', b', c' et d' pour le broyeur G7 (cercle), conduisant à la formation des mêmes phases amorphes. Les vitesses de rotation des jarres correspondant aux courbes 1, 2 et 3 sont, respectivement, égales à 150, 250 et 350 tr/mn [4,5] (abscisse : vitesse de rotation du plateau (tr/mn), ordonné : fréquence de choc (Hz)).

II.2.3.3. Effet de la puissance de choc

Voyons maintenant l'effet de la puissance injectée de choc sur le produit final de la mécanosynthèse. Les puissances de choc calculées correspondant aux conditions expérimentales de broyage, illustrées dans la figure 5 par les points a, b, c, d et e pour le broyeur G5 et a', b', c' et d' pour le broyeur G7, conduisant à la formation de phases amorphes sont reportées sur la figure 8. Se fondant sur cette figure, on peut dire qu'il y a presque un recouvrement parfait entre les domaines de puissance de choc conduisant à la formation des mêmes phases amorphes en utilisant les broyeurs planétaire G5 et G7. de plus si on reporte sur la figure 8 les puissances de choc correspondant aux conditions expérimentales de broyage, illustrées dans la figure 9 par les points f, g, h, i et j pour le broyeur G5 et e', f', g', h', i', j', k' et l' pour le broyeur G7, conduisant aux formations de mélanges d'une phase amorphe et d'une phase cristalline (tableau 2), on remarquera que toutes les valeurs des puissances de choc correspondant aux points expérimentaux ci-dessus indiqués se situent à l'extérieur du domaine de puissance de choc correspondant à la formation de phases amorphes pures (limité par les deux épaisses lignes discontinues)

Ainsi, on pourra conclure que ni l'énergie cinétique de choc ni la fréquence de choc, pris en compte séparément, ne peut gouverner le produit final de la mécanosynthèse et que la puissance de choc injectée pour un rapport masse des billes sur masse de poudre donné et une durée de broyage capable d'atteindre l'état stationnaire, est le seul paramètre physique pilotant les transformation de phase par mécanosynthèse.

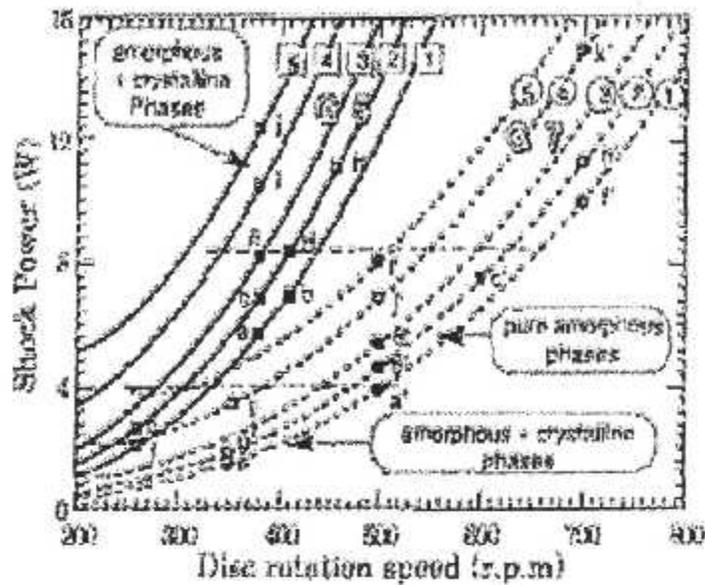


Figure 8 : Puissances de choc calculée correspondant aux conditions expérimentales de broyage, illustrées dans la figure 5 par les points a, b, c, d et e pour le broyeur G5 (carré) et a', b', c' et d' pour le broyeur G7 (cercle), conduisant à la formation de phases amorphes pures et les puissances de choc correspondant aux conditions expérimentales de broyage, illustrées dans la figure 5 par les points f, g, h, i et j pour le broyeur G5 (carré) et e', f', g', h', i', j', k' et l' pour le broyeur G7 (cercle), conduisant aux formations de mélange d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. Les vitesses de rotation des jarres correspondant aux courbes numérotées 1,2,3,4 et 5 reportée sur la figure sont respectivement égales à 150, 250, 350, 500 et 600 tr/mn [4,5]. (abscisse : vitesse de rotation du plateau (tr/mm), ordonné : puissance injectée de choc (W)).

II.3. Différentes approches de transformations de phases hors équilibre

Suite à la découverte de la Mécanosynthèse comme moyen d'élaboration des phases hors équilibre, les approches traitant les mécanismes de transformation des phases induites par Mécanosynthèse se sont succédées :

II.3.1. Amorphisation par Fusion Locale (Analogie avec la Trempe Rapide)

A.Y. Yermakov et al. [80] assument qu'en plus du mécanisme de fragmentation, les déformations plastiques sévères mènent à l'apparition de zones microscopiques fondues qui se refroidissent rapidement et induisent la formation des phases amorphes par le même mécanisme que les phases amorphes formées par trempe rapide.

J.Eckert et al. [31] ont élaborés des poudres amorphes à partir de poudres élémentaires de Ni-Zr. La Mécanosynthèse a été assurée par un broyeur planétaire « conventionnel » type « Pulvérisette Fritsch P5 ». Trois conditions de broyage correspondant aux intensités de réglage 3, 5 et 7, indiquées par le constructeur, ont été utilisées. Ces conditions de broyage correspondent respectivement à des énergies cinétiques de choc de $1.4 \cdot 10^{-2}$, $2.9 \cdot 10^{-2}$ et $4.9 \cdot 10^{-2}$ joules / choc [31].

Les auteurs [31] montrent que, pour l'intensité de broyage 5, une phase amorphe est formée pour les compositions allant de 30% at. à 83% at. en Ni. La durée de broyage nécessaire pour achever l'amorphisation est de 60 heures. Pour l'intensité de broyage 7, pour la même durée de broyage (60 heures), les auteurs montrent la formation d'une phase intermétallique pour les concentrations en Ni allant de 66 à 75% at. Pour l'intensité de broyage 3, la durée de broyage de 60 heures n'est pas suffisante pour amorphiser les poudres cristallines élémentaires.

Les auteurs [31] assument que l'élévation de température au cours de la Mécanosynthèse joue un rôle très important sur la structure des phases induites par broyage. Ils estiment qu'une cristallisation partielle peut se produire durant la Mécanosynthèse à haute intensité (intensité 7 équivalente à une énergie cinétique de choc de $4.9 \cdot 10^{-2}$ joules/choc). En effet, d'après les auteurs [31], la cristallisation et/ou l'obtention du composé intermétallique pour l'intensité 7 n'est pas induite simplement par broyage mais elle doit être le résultat d'un chauffage excessif durant la Mécanosynthèse. Pour valider ce point de vue, les auteurs calculent l'élévation de température des poudres durant la Mécanosynthèse. Se fondant sur la procédure de calcul proposée par R.B. Schwarz et al. [71], ils assument que les particules de poudres sont déformées par un cisaillement localisé au cours de leur piégeage entre les billes ou les billes et la surface de la jarre à l'instant du choc. La contrainte normale développée est donnée par :

$$\sigma_n = \rho_b V_s V_r$$

où $\rho_b = 8.54 \text{ g cm}^{-3}$ est la densité des billes (en acier), $V_s = 5800 \text{ ms}^{-1}$ est la vitesse de propagation d'une onde longitudinale dans l'acier et $V_r = 2.5, 3.6$ et 4.7 ms^{-1} respectivement pour les intensités 3, 5 et 7 est la vitesse relative des billes. La durée du processus de

cisaillement est donné par : $\Delta t = \frac{2d}{V_s}$

où $d = 10^{-2} \text{ m}$ est le diamètre des billes.

Le flux d'énergie dissipée dans la surface de cisaillement est donné par : $F = \sigma_n V_r$

l'élévation de température ΔT induite par le flux d'énergie dissipée dans la surface de cisaillement pendant la durée de temps ΔT est donnée par :

$$\Delta T = F \sqrt{\frac{\Delta t}{\pi K_0 \sigma_p C_p}}$$

où σ_p et C_p sont respectivement la densité et la chaleur spécifique des poudres.

Se fondant sur le procédé de calcul, les auteurs [31] obtiennent des élévations de température de $\Delta T = 80, 167$ et 287 °C respectivement pour les intensités 3, 5 et 7. Ces valeurs de températures sont dues seulement aux collisions individuelles et doivent être par suite additionnées aux températures globales des jarres qui sont de l'ordre de 50, 80 et 120°C respectivement pour les intensités 3, 5 et 7.

Ainsi, les auteurs [31] estiment que les températures des poudres peuvent atteindre 130, 247 et 407°C respectivement pour les intensités 3, 5 et 7.

Comme un recuit isotherme à 400°C pendant 5 minutes des poudres amorphes, obtenues en opérant avec l'intensité 5, est suffisant pour produire une cristallisation partielle avec un spectre de diffraction des rayons X similaire à celui des poudres intermétalliques $Ni_{70}Zr_{30}$ obtenues en opérant avec l'intensité de broyage 7, les auteurs [31] concluent que l'élévation de température au cours de la Mécanosynthèse avec l'intensité de broyage 7 est suffisamment élevée pour engendrer la cristallisation des phases amorphes formées.

II.3.2. Transformation de phases sous l'effet des déformations plastiques

R.M. Davis et al. [28] ont élaboré des solutions solides à partir d'un mélange de poudres élémentaires fragiles de Si et de Ge (Ge-72% at. Si). La mise en solution solide est achevée après 8 heures de broyage. Les poudres obtenues après broyage présentent un caractère ductile. Les auteurs [28] pensent qu'un chauffage localisé peut augmenter la plasticité des matériaux broyés. Cependant, des procédés de calcul destinés à prévoir les élévations de température aussi bien au niveau du massif qu'au niveau microscopique n'approuve pas cette hypothèse. En effet, en utilisant la procédure de calcul de Schwarz mentionnée ci-dessus, les élévations de température ont été estimées à $\Delta T = 10.1$ K pour le Ge et $\Delta T = 6.57$ K pour le Si. Vu que la procédure de calcul de Schwarz est une méthode destinée à estimer l'élévation de température à l'échelle du massif, les auteurs [28] ont essayé une méthode qui estime les élévations de température à l'échelle microscopique. Cette méthode [23] considère le chauffage à un niveau microscopique comme étant le résultat du frottement de glissement. Ainsi, les systèmes, dont lesquels un corps en contact avec un autre corps sous une

surface limitée bouge sur cette surface avec une vitesse constante, sont traités. L'élévation de température à l'échelle microscopique est donnée dans ce cas par :

$$\Delta T = \frac{fWV_r}{4.24J(K_1 + K_2)}$$

où $f = 0.6$ est le coefficient de frottement, W le chargement, V_r la vitesse de glissement, l la demi longueur de la surface de contact, J l'équivalent mécanique du chauffage et K_1 et K_2 les conductivités thermiques des deux corps en contact. Pour le Si/Ge, avec K_{Si} et K_{Ge} égales respectivement à 149 et 56.2 J/m.K.s et $l = 0.025 \cdot 10^{-6}$ m, l'élévation de température est de l'ordre de $\Delta T = 4.32K$.

Ainsi, les auteurs [28] montrent que ces valeurs calculées de température ne sont pas en accord avec les valeurs mesurées. En effet, P.J. Miller et al. [63], en utilisant un radiomètre avec une résolution temporelle d'une microseconde, observent une élévation de température de l'ordre de 400 à 500°C au cours de l'impact de cristaux de NaCl. Les auteurs [28] assument que l'état complexe de contraintes dans les poudres impactées peut présenter d'autres explications. En effet, lorsque deux particules se heurtent et rebondissent après le choc, une contrainte élastique peut être emmagasinée dans la zone de contact et peut amorcer un courant de diffusion susceptible de mener à l'état ductile des poudres après broyage.

R.B. Schwarz et al. [71] ont élaborés des poudres amorphes de $Ni_{32}Ti_{68}$ et $Ni_{45}Ti_{55}$ à partir de poudres élémentaires ou d'intermétalliques cristallins $NiTi_2$ et $Ni_{45}Ti_{55}$. Les auteurs [71] assument que l'amorphisation est attribuées à un processus autre que la formation de zones locales fondues suivie d'une solidification rapide de ces zones fondues en phases amorphes comme cela a été assumé par A.Y. Yermakov et al. [80]. Les auteurs [55,71] assument que l'amorphisation par Mécanosynthèse, à partir d'un mélange de poudres élémentaires cristallines, est attribuée à une réaction d'interdiffusion à l'état solide au niveau des joints de cristallites entre les polycristaux et que la cinétique de cette réaction est contrôlée par l'excès de défauts cristallins induits par les déformations plastiques. Par ailleurs, l'amorphisation par Mécanosynthèse, à partir d'intermétalliques cristallins est attribuée à l'accumulation de défauts cristallins qui augmente l'énergie libre de l'intermétallique cristallin jusqu'à ce qu'elle devienne supérieure à l'énergie libre de la phase amorphe de même composition.

J.L. Brimhal et al. [18] ont utilisés les mécanismes proposés par R.B.Schwarz et al. [55,71] pour décrire la formation de phases amorphes sous irradiation à partir de composés intermétalliques. Les auteurs [18] assument que la concentration de défauts introduite sous l'effet de l'irradiation engendre une transformation spontanée vers l'état amorphe. En effet, à

cette concentration de défauts, $G_c + \Delta G_d > G_a$ où G_c est l'énergie libre de l'intermétallique cristallin, ΔG_d est l'augmentation de l'énergie libre du composé intermétallique du aux défauts cristallins produit par irradiation et G_a est l'énergie libre de la phase amorphe. J.L. Brimhal et al. [18] montrent que les composés intermétalliques ayant un domaine de composition étroit autour de la stœchiométrie tendent à se transformer en phases amorphes sous l'effet de l'irradiation, par contre les composés possédant une large solubilité tendent à rester à l'état cristallin. Cette différence de comportement est attribuée [18] à la faible augmentation de l'énergie libre ΔG_d pour une concentration de défauts donnée, pour les composés possédant une large solubilité reflétée par leur habilité d'exister dans un état loin de la stœchiométrie parfaite.

R.B.Schwarz et al. [71] assument que, bien que l'amorphisation se réalise par des mécanismes différents, la durée du broyage nécessaire pour avoir une phase totalement amorphe est pratiquement la même quelque soit l'état initial des alliages à synthétiser.

Il a été montré que si le degré de désordre, introduit par Mécanosynthèse ou par irradiation dans des composés intermétalliques, dépasse une certaine valeur limite ou si l'énergie élastique de déformation emmagasinée dans le composé augmente son énergie libre à une valeur supérieure à l'énergie libre de la phase amorphe, la transformation de phase de l'état cristallin à l'état amorphe aura lieu. Par contre, si le composé désordonné a une énergie libre inférieure à celle de la phase amorphe, aucune transformation de phase de l'état cristallin à l'état amorphe n'est possible.

Se fondant sur cette idée, H. Bakker et al. [8] assument que si on trouve un système pour lequel l'énergie libre de la solution solide est inférieure à celle de l'état amorphe, la transformation de phase de l'état cristallin à l'état amorphe n'aura pas de chance de se réaliser. Deux composés intermétalliques correspondent bien à cette condition. Le premier est V_3Ga , composé stable jusqu'à 1300°C qui se transforme pour les températures supérieures en une solution solide de Ga dans V avec une structure cc qui atteint le liquidus pour des hautes températures ($\approx 1700^\circ C$). Après 40 heures de broyage, l'intermétallique V_3Ga se transforme en une solution solide de Ga dans V avec une structure cc. L'augmentation de la durée de broyage ne mène pas à l'amorphisation et les auteurs [8] estiment qu'après la formation de l'alliage désordonné aucun emmagasinage d'énergie dans le matériau n'est possible et la transition de phase de l'état cristallin à l'état amorphe ne se produit pas.

Les résultats du broyage du composé Nb_3Au , qui présente les mêmes transformations à hautes températures que le composé V_3Ga , montrent une transformation du composé Nb_3Au en une solution solide de Au dans Nb avec une structure cc ainsi formée.

Les auteurs [8] assument que l'emmagasinage d'énergie dans les composés intermétalliques, par broyage ou par irradiation, se fait sous forme de création de désordre atomique. Ce désordre peut ou ne peut pas conduire à l'amorphisation, suivant la valeur relative des énergies libres de la solution solide désordonnée et de l'état amorphe. Comme dans le cas des composés V_3Ga et Nb_3Au de structure A15, une solution solide désordonnée de structure cc se produit, dans le diagramme d'équilibre, en dessous de la ligne du solidus, ceci montre que l'énergie libre de cette solution solide est inférieure à celle de l'état amorphe. Ainsi, l'énergie de choc induite par Mécanosynthèse peut être emmagasinée dans les deux composés intermétalliques pour les transformer de la structure stable A15 à la solution solide désordonnée de structure cc. Mais le degré de désordre de cette dernière n'est pas aussi important pour la faire basculer à l'état amorphe.

II.3.3. Diffusions Thermique et Athermique (Analogie avec les Effets de l'irradiation).

P. Bellon et G. Martin [10,11] rapportent sur la stabilité relative des phases hors équilibre sous sollicitations extérieures. En effet, ils assument que lorsqu'un composé est maintenu dans une configuration loin de l'équilibre par une force extérieure dynamique, les propriétés d'équilibre du système ne peuvent plus être prévues par la minimisation des potentiels thermodynamiques classiques (énergies libres de Gibbs Helmholtz).

Ainsi, ils assument que le problème doit être traité, suivant le modèle de cinétique d'Ising, avec deux dynamiques d'échange concurrentes : saut (ou diffusion) activé thermiquement et saut (ou diffusion) atomique forcé (athermique). Par l'utilisation des équations maîtresses, les auteurs [10,11] étudient la stabilité relative sous irradiation de plusieurs structures ordonnées. Les auteurs [10,11] montrent que, sous irradiation, les sauts balistiques engendrent des transitions indépendantes de l'état du système (des transitions relatives à des dynamiques à températures infinies). La vitesse de tels sauts est proportionnelle au produit de la vitesse de remplacement des sections de croisement et du flux d'irradiation.

Ainsi, la vitesse de transition est maintenant la somme de deux termes, le premier est la vitesse de transition thermique et le deuxième est la vitesse de transition balistique. Les transitions thermiques connectent seulement les états "premier voisins" par contre les sauts balistiques connectent plusieurs états ensemble. Se fondant sur ces modèles de calcul, les auteurs [10,11] établissent un diagramme de phase dynamique en fonction de la température d'irradiation, de la concentration des éléments irradiés et d'un paramètre considérant l'intensité

d'irradiation comme étant le rapport de la fréquence de permutation forcée des paires A - B par la fréquence de permutation thermique des paires A - B.

Ainsi, le produit final est assumé être le résultat d'une compétition entre les sauts activés thermiquement (diffusion classique) et les sauts atomiques forcés (effet balistique).

II.3.4. Amorphisation par diffusion à travers les Multicouches.

J. S. Benjamin et al. [16] assument qu'au cours de la mécanosynthèse, les poudres A - B se déforment pour donner des agglomérats de multicouches A - B, tout à fait comme les multicouches préparées pour l'amorphisation par réactions de diffusion à l'état solide, avant qu'un mélange (mixing) significatif et réel ne se produise.

A. R. Yavari et al. [77, 78] ont essayé de donner des justifications thermodynamiques et cinétiques de l'amorphisation par mécanosynthèse de couples d'éléments A - B ayant des chaleurs de mélanges ΔH_{mix} largement négatives, proches de zéro ou positives et ceci par analogie avec l'amorphisation à l'état solide des multicouches.

Les auteurs [77,78] assument que si dans le cas de l'amorphisation à l'état solide des multicouches par diffusion induite par un recuit isotherme, le couple d'éléments A - B doit posséder une grande chaleur de mélange négative ΔH_{mix} et une forte dissymétrie entre les coefficients de diffusion ($D_B \gg D_A$), dans le cas de la mécanosynthèse, les déformations intenses et les grandes densités de défauts sont suffisantes pour respectivement accélérer l'interdiffusion et augmenter relativement les énergies libres des poudres élémentaires ou des intermétalliques par rapport à l'énergie libre de la phase amorphe et favoriser par suite le processus d'amorphisation.

P. J. Desré et al. [29] ont montré qu'un gradient de concentration élevé dans la couche amorphe, formée dans le système de multicouche, supprime la force motrice thermodynamique nécessaire pour l'écroulement du composé intermétallique. Ce gradient de concentration s'aplatit avec la croissance de l'épaisseur de la couche amorphe et la force motrice de cristallisation se rétablit pour des épaisseurs supérieures à une certaine épaisseur critique x_c .

II.3.5. Amorphisation par Affinement de Taille des Cristallites

Les travaux publiés dans la littérature, portant sur l'élaboration des matériaux par mécanosynthèse, montrent que, presque dans la majorité des cas le broyage s'accompagne d'une diminution des tailles de cristallites et d'une augmentation de paramètre de maille. Nous

citons en particulier les travaux de E. Gaffet et al. sur le Si [47], Ge [38], Ge-Si [43], Si (Sn-Zn) [40], Cu-W [44] et Cu-Fe [42]. D'après leurs travaux, E. Gaffet et al. assument que lorsque la dimension des cristallites atteint une première valeur critique, une expansion du paramètre cristallin est observée. De même, en dessous d'une deuxième valeur critique le réseau ne peut plus se dilater et bascule vers l'équivalent de la phase liquide à la température de broyage, soit en première approximation vers une phase amorphe. L'origine de ces différentes étapes est interprétée par E. Gaffet et al. comme étant une façon de compenser l'énergie de surface par l'énergie de volume quand l'énergie de surface devient prédominante par rapport à l'énergie de volume en dessous de la première valeur de taille critique. Le mécanisme proposé par E. Gaffet et al. suit le chemin inverse du chemin réactionnel traditionnellement expliqué dans le cas de la théorie classique de germination croissance. Ainsi, E. Gaffet et al. assument que pour compenser l'énergie de surface, la particule à nombre d'atomes constant doit augmenter en dimension, ce qui revient à dilater le réseau atomique. E. Gaffet et al. assument qu'une telle dilatation ne peut s'étendre à l'infini et que le système va essayer de se stabiliser soit vers une phase haute température ou vers une phase amorphe. Ainsi la transition de phase de l'état cristallin à l'état amorphe est attribuée à une instabilité cristalline et une expansion de réseau en dessous d'une certaine taille critique.

Cette explication peut être analogue à celle proposée par A R. Yavari et al. [77,78]. En effet, si nous supposons que la phase amorphe ne possède pas un gradient de concentration et enlevons le terme d'élévation d'énergie libre du système due au gradient de concentration, l'énergie libre sera

$$\Delta G_N = 24 \sigma r^2 + 8\rho\Delta G_{pc}r^3.$$

avec $24 \sigma r^2 (> 0) = E_s$ (énergie de surface) et $8\rho\Delta G_{pc}r^3 (< 0) = E_v$ (énergie de volume). Supposons que nous arrivons à diminuer le rayon du cristallite jusqu'à ce que l'énergie libre du système devient égale à zéro ($24 \sigma r^2 = 8\rho\Delta G_{pc}r^3$). Dans ce stade, le système devient instable mais pas encore métastable. Il va essayer dans une première étape d'augmenter son énergie de volume et ce en se dilatant. Si la diminution de la taille du cristallite est tellement importante de façon à ce qu'on atteigne le rayon critique où $\Delta G_N > 0$ et $d\Delta G_N/dr = 0$, le système devient complètement métastable et "bascule" vers l'état amorphe. En effet, ce rayon critique correspond, dans la théorie classique de germination - croissance, à une taille critique en dessous de laquelle la matière est encore liquide sous forme de motifs amorphes et au dessus de laquelle ces motifs liquides amorphes se transforment en un germe cristallin qui va essayer par la suite de croître sa taille pour atteindre un niveau d'énergie libre plus stable.

II.5. Conclusions

Tout au long de ce chapitre, nous avons évoqué les champs d'application de la mécanosynthèse, les différentes machines utilisées pour accomplir cette opération, la simulation des paramètres physiques qui sont estimés gouverner les transformations de phases en fonction des caractéristiques physiques et cinématique de ces machines et enfin les différentes approches proposées pour expliquer les origines physiques des transformations de phase induites par mécanosynthèse.

Toutes les explications sont en accord sur le fait que l'amorphisation et toutes autres transformations de phases sont issues d'une élévation de l'énergie libre du système broyé. Cette élévation d'énergie libre a été présumée être une fonction directe de l'énergie élastique de déformation emmagasinée au cours du broyage et que cette dernière est proportionnelle à l'énergie de choc [8,20,31,59,62,77].

Il est affirmé par [1] que cette estimation de l'énergie élastique emmagasinée n'est valable que dans le cas des sollicitations statiques (Traction, compression, torsion ou cisaillement). Ils assument que la mécanosynthèse est une sollicitation dynamique qui intervient par une énergie de choc et une fréquence de choc. Elle peut, à la limite, être assimilée à une sollicitation dynamique conventionnelle telle que la sollicitation de fatigue. Néanmoins, la mécanosynthèse diffère de la fatigue par le fait que, pour une sollicitation de fatigue le matériau est sollicité durant toute la période du cycle par contre dans le cas de la mécanosynthèse, le matériau subi des chocs répétés et n'est sollicité que pendant une période de temps inférieure à la durée d'un cycle et est donnée par la période de collision (de l'ordre de 10^{-5} sec d'après [32]).

Ainsi, dans la première partie du chapitre II, se fondant sur des résultats expérimentaux de broyage d'un système modèle $Ni_{10}Zr_7$, obtenues par E. Gaffet et al. [48], et par modélisation cinématique des broyeurs planétaires et simulation numérique du mouvement d'une bille individuelle au cours d'un cycle de broyage (chapitre III), sont étudiés les paramètres physiques qui gouvernent les transitions de phases par mécanosynthèse. Pour montrer l'universalité et la transposition de ces paramètres physiques gouvernant les transformations de phase par mécanosynthèse.

On a évoqué par la suite les différentes approches traitant les mécanismes de transformations de phases loin de l'équilibre induites par mécanosynthèse.

On remarquons que toutes les explications font intervenir l'effet direct ou indirect des fortes densités de défauts, créés au cours de la mécanosynthèse. Ainsi, le produit final de la

mécanosynthèse se présente comme étant le résultat d'une compétition entre : l'élévation de l'énergie libre des particules (effet directe des fortes densités de défauts) qui les oblige à se stabiliser soit en phase haute température soit en phase amorphe et ce suivant le niveau d'élévation de leur énergie libre, et l'élévation de température (due à une transformation adiabatique du travail de déformation, de la contrainte de compression ou de la contrainte de cisaillement, en énergie calorifique) qui tend à cristalliser les particules amorphes précédemment formées ou à minimiser leur énergie libre par un processus de relaxation par diffusion.

Chapitre III

Traitement mathématique du processus de mécanosynthèse

Chapitre III

Traitement mathématique du processus de mécanosynthèse

III.1. Broyeur planétaire.

III.1.1. Etude cinématique du mouvement des billes au cours du broyage

III.1.1.1. Modélisation

La figure 1 montre la position d'une bille à un instant 't' matérialisée par le point 'M'. Nous donnons dans ce qui suit une description des caractéristiques techniques du broyeur, des jarres et des billes :

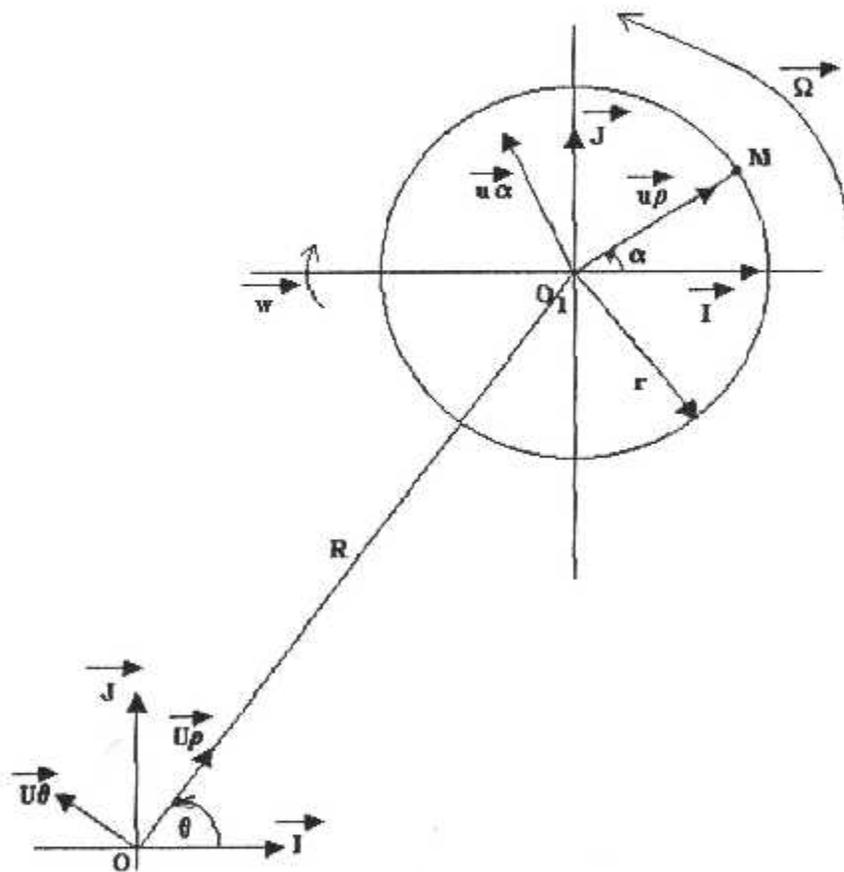


Figure 1 : Géométrie du plateau et de la jarre vue de dessus [4,7].

Avec :

R : rayon du plateau

r : rayon de la jarre

r_b : rayon de la bille

m : masse de la bille

M : un point matériel représentant la bille à un instant 't'.

$\theta = \Omega t$: angle de rotation du plateau avec $\vec{\Omega} = \Omega \vec{K}$, la vitesse angulaire de rotation du plateau

$\alpha = -\omega t$: angle de rotation de la jarre avec $\vec{\omega} = -\omega \vec{K}$, la vitesse angulaire de rotation de la jarre

Les référentiels $(O, \vec{I}, \vec{J}, \vec{K})$ et $(O_1, \vec{I}_1, \vec{J}_1, \vec{K}_1)$ adoptés pour faire le traitement mathématique sont des référentiels cartésiens avec 'O' le centre du plateau et O_1 le centre de la jarre. Le rayon du plateau est pris comme étant la distance entre le centre du plateau et le centre de la jarre tel que $R = OO_1$. La vitesse de rotation des jarres est opposée à celle du plateau.

Pour faire les calculs, l'expression des coordonnées de la bille dans une base cylindrique est parfois souhaitable. Les vecteurs utilisés pour la recherche des coordonnées cylindriques forment des bases orthonormées directes tel que :

$$\vec{U}_\rho // \vec{R} \quad \text{et} \quad \vec{U}_\theta \perp \vec{U}_\rho, \quad \vec{u}_\rho // \vec{r} \quad \text{et} \quad \vec{u}_\alpha \perp \vec{u}_\rho$$

Ainsi, d'après la figure 1, la position vectorielle de la bille à un instant 't' peut être exprimée comme suit :

$$\vec{OM} = \vec{OO_1} + \vec{O_1M} = R\vec{U}_\rho + r\vec{u}_\rho \quad (1)$$

III.1.1.2. Calcul de la vitesse absolue de la bille avant son décollage

D'après la figure 1, la position de la bille matérialisée par le point 'M' est donnée par :

$$\vec{OM} = [R \cos \theta + r \cos \alpha] \vec{I} + [R \sin \theta + r \sin \alpha] \vec{J} \quad (2)$$

Sa vitesse absolue \vec{V}_a est donnée par la dérivé rapport au temps du vecteur \vec{OM} , donnée par l'équation (1) ou l'équation (2), et ce comme suit

$$\vec{V}_a = \frac{dR}{dt} \vec{U}_\rho + R \frac{d\vec{U}_\rho}{dt} + \frac{dr}{dt} \vec{u}_\rho + r \frac{d\vec{u}_\rho}{dt} \quad (3)$$

Ainsi comme les deux rayons R et r, respectivement du plateau et de la jarre, sont constants dans le temps, l'expression de la vitesse absolue de la bille est simplifiée comme suit :

$$\vec{V}_a = R \frac{d\vec{U}_\rho}{dt} + r \frac{d\vec{u}_\rho}{dt} \quad (4)$$

Or comme, $\vec{U}_\rho = \cos \theta \vec{I} + \sin \theta \vec{J}$ et $\vec{u}_\rho = \cos \alpha \vec{I} + \sin \alpha \vec{J}$, la nouvelle expression de l'équation (4) sera :

$$\vec{V}_a = R \frac{d\theta}{dt} [-\sin \theta \vec{I} + \cos \theta \vec{J}] + r \frac{d\alpha}{dt} [-\sin \alpha \vec{I} + \cos \alpha \vec{J}] \quad (5)$$

et comme, $\frac{d\theta}{dt} = \Omega$ et $\frac{d\alpha}{dt} = -w$, l'expression finale de la vitesse absolue de la bille est donnée par :

$$\vec{V}_a = R\Omega[-\sin\theta\vec{I} + \cos\theta\vec{J}] - r w[-\sin\alpha\vec{I} + \cos\alpha\vec{J}] \quad (6)$$

$$\text{et comme, } \vec{U}_\theta = -\sin\theta\vec{I} + \cos\theta\vec{J} \text{ et } \vec{u}_\alpha = -\sin\alpha\vec{I} + \cos\alpha\vec{J} \quad (7)$$

La vitesse absolue de la bille peut être exprimée en fonction de ses coordonnées cylindriques de la façon suivante :

$$\vec{V}_a = R\Omega\vec{U}_\theta - r w\vec{u}_\alpha \quad (8)$$

ou encore comme la somme de deux produits vectoriels tels que :

$$\vec{V}_a = \vec{\Omega} \wedge R\vec{U}_\theta + \vec{w} \wedge r\vec{u}_\alpha \quad (9)$$

L'expression finale de la vitesse absolue de la bille \vec{V}_a dans le repère cartésien $(O, \vec{I}, \vec{J}, \vec{K})$ ainsi que son amplitude sont données comme suit [4]:

$$\vec{V}_a = [-R\Omega\sin\theta + r w\sin\alpha]\vec{I} + [R\Omega\cos\theta - r w\cos\alpha]\vec{J} \quad (10)$$

$$\|\vec{V}_a\|^2 = (R\Omega)^2 + (r w)^2 - 2Rr\Omega w\cos(\theta - \alpha) \quad (11)$$

III.1.1. 3. Calcul de l'accélération absolue de la bille avant son décollage

L'accélération absolue $\vec{\gamma}_a$ de la bille matérialisée par le point 'M', obtenue par la dérivée de sa vitesse \vec{V}_a par rapport au temps, est donnée par :

$$\vec{\gamma}_a = \frac{d\vec{V}_a}{dt} \quad (12)$$

$$\vec{\gamma}_a = \frac{d\left\{[-R\Omega\sin\theta + r w\sin\alpha]\vec{I} + [R\Omega\cos\theta - r w\cos\alpha]\vec{J}\right\}}{dt} \quad (13)$$

Après développement et simplification, l'expression de l'accélération dans le repère cartésien est donnée par [4]:

$$\vec{\gamma}_a = [-R\Omega^2\cos\theta - r w^2\cos\alpha]\vec{I} + [-R\Omega^2\sin\theta - r w^2\sin\alpha]\vec{J} \quad (14)$$

L'expression (14) peut être exprimée suivant les vecteurs \vec{U}_θ et \vec{u}_α donnant une meilleure représentation de l'accélération absolue de la bille et ce comme suit :

$$\vec{\gamma}_a = -R\Omega^2\vec{U}_\theta - r w^2\vec{u}_\alpha \quad (15)$$

L'amplitude de l'accélération absolue est donnée par [4]:

$$\|\overline{\gamma}_a\|^2 = (R\Omega^2)^2 + (r\omega^2)^2 + 2Rr\Omega^2\omega^2\cos(\theta - \alpha) \quad (16)$$

L'expression (15) est illustrée par la figure 2.

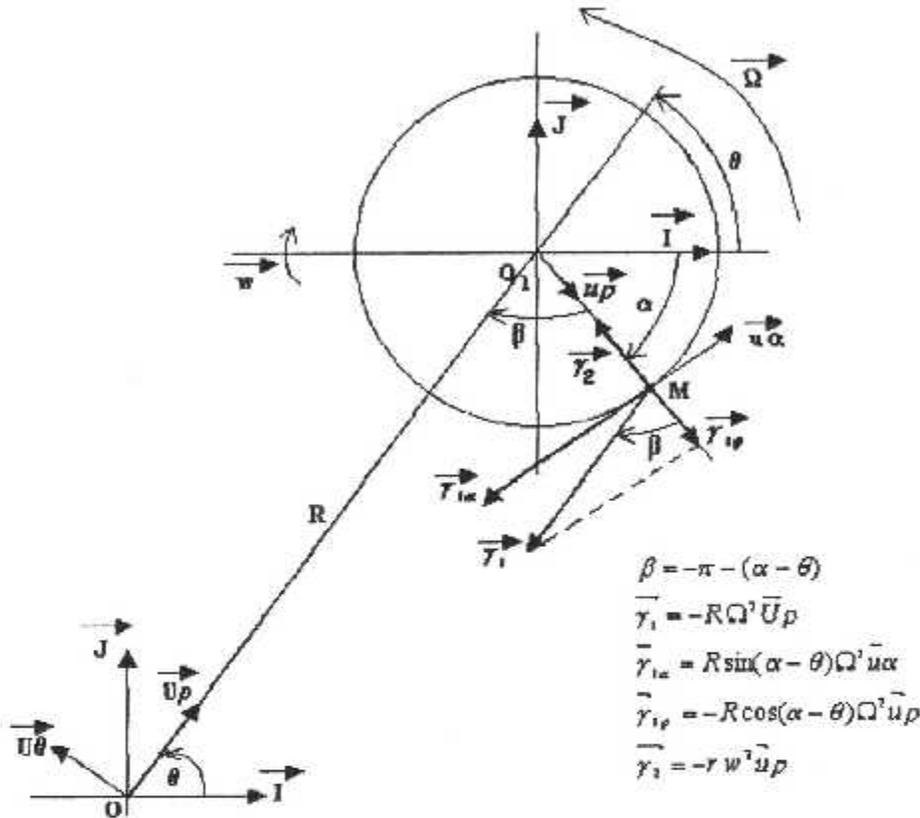


Figure 2 : Décomposition de l'accélération absolue $\overline{\gamma}_a$ de la bille avant l'instant de décollage dans la base $(\overline{U}_\rho, \overline{u}_\rho)$ [4,7].

III.1.1.4. Calcul de la condition de décollage de la bille

III.1.1.4.1. Application du principe fondamentale de la dynamique

III.1.1.4.1.1. Dans un repère fixe

D'après le principe fondamental de la dynamique (PFD), la somme des forces extérieures appliquées à la bille est égale au produit de son accélération absolue par sa masse. Les forces physiques extérieures appliquées à la bille sont son poids (action de la pesanteur) et la réaction de la jarre (principe de l'action - réaction). Le poids de la bille est négligeable devant la réaction de la jarre. De plus, les deux effets n'agissent pas suivant la même direction. Ainsi nous restreignons les forces extérieures appliquées à la bille à la réaction de la jarre. Ceci permet d'exprimer le PFD appliqué à la bille comme suit :

$$\overline{F}_1(\text{réaction de la jarre}) = m \overline{\gamma}_a \quad (17)$$

III.1.1.4.1.2. Dans un repère lié à la bille

Dans un référentiel fixé à la bille, cette dernière est considérée comme fixe. Ainsi, elle doit être soumise à deux forces opposées : \vec{F}_1 la réaction de la jarre et \vec{F}_2 tel que la somme vectorielle des \vec{F}_1 et \vec{F}_2 est égale à un vecteur nul. D'après l'équation (17), la force \vec{F}_2 a un sens opposé à celui de l'accélération ($\vec{F}_2 = -m \vec{\gamma}_a$). En d'autres termes, elle est dirigée vers l'extérieur et non pas vers le centre de la jarre. D'où la notions de force centrifuge qui sert à coller la bille contre les parois de la jarre.

III.1.1.4.2. Principe fondamental de la dynamique relatif au moment de décollage

Le PFD exprimé dans le repère lié à la bille et exprimé en fonction de la réaction de la jarre se traduit de nouveau par :

$$\vec{F}_1 \text{ (réaction de la jarre)} - m \vec{\gamma}_a = \vec{0} \quad (18)$$

La résolution de l'équation (18) peut être facilement faite en exprimant l'accélération absolue de la bille et la réaction de la jarre en fonction de leur coordonnées cylindriques dans la base vectorielle $(\vec{u}_\rho, \vec{u}_\alpha)$ liée à la jarre.

III.1.1.4.2.1. Expression de l'accélération absolue et de la réaction de la jarre dans la base vectorielle $(\vec{u}_\rho, \vec{u}_\alpha)$

D'après l'équation (15), l'accélération absolue $\vec{\gamma}_a$ peut être décomposée en deux composantes $\vec{\gamma}_1$ et $\vec{\gamma}_2$ tel que :

$$\vec{\gamma}_1 = -R \Omega^2 \vec{U}_\rho \quad (19-a)$$

$$\vec{\gamma}_2 = -r \omega^2 \vec{u}_\rho \quad (19-b)$$

D'après la figure 2, la composante $\vec{\gamma}_1$ peut être décomposée dans la base $(\vec{u}_\rho, \vec{u}_\alpha)$ en deux composantes $\vec{\gamma}_{1\rho}$ et $\vec{\gamma}_{1\alpha}$ tel que :

$$\vec{\gamma}_{1\rho} = R \Omega^2 \cos[-\pi - (\alpha - \theta)] \vec{u}_\rho \quad (20-a)$$

$$\vec{\gamma}_{1\alpha} = R \Omega^2 \sin[-\pi - (\alpha - \theta)] \vec{u}_\alpha \quad (20-b)$$

Les expressions (20-a) et (20-b) peuvent être simplifiées à :

$$\vec{\gamma}_{1\rho} = -R \Omega^2 \cos(\alpha - \theta) \vec{u}_\rho \quad (21-a)$$

$$\vec{\gamma}_{1\alpha} = R \Omega^2 \sin(\alpha - \theta) \vec{u}_\alpha \quad (21-b)$$

Ainsi, l'expression finale de la composante $\vec{\gamma}_1$ dans la base $(\vec{u}_\rho, \vec{u}_\alpha)$ est :

$$\vec{\gamma}_1 = \vec{\gamma}_{1\rho} + \vec{\gamma}_{1\alpha} = -R \Omega^2 \cos(\alpha - \theta) \vec{u}_\rho + R \Omega^2 \sin(\alpha - \theta) \vec{u}_\alpha \quad (22)$$

La combinaison des équations (22) et (19-b) donne l'expression de l'accélération absolue dans la base $(\vec{u}_\rho, \vec{u}_\alpha)$:

$$\vec{\gamma}_a = -R \Omega^2 \cos(\alpha - \theta) \vec{u}_\rho + R \Omega^2 \sin(\alpha - \theta) \vec{u}_\alpha - r \omega^2 \vec{u}_\rho \quad (23-a)$$

$$\vec{\gamma}_a = [-R \Omega^2 \cos(\alpha - \theta) - r \omega^2] \vec{u}_\rho + R \Omega^2 \sin(\alpha - \theta) \vec{u}_\alpha \quad (23-b)$$

La réaction de la jarre peut être décomposée dans la base $(\vec{u}_\rho, \vec{u}_\alpha)$ comme :

$$\vec{F}_1 = \vec{F}_{1\rho} + \vec{F}_{1\alpha} \quad (24)$$

III.1.1.4.2.2. Condition de décollage de la bille

En tenant compte de la décomposition de l'accélération absolue et de la réaction de la jarre dans la base $(\vec{u}_\rho, \vec{u}_\alpha)$, l'équation (18) peut être écrite sous forme d'un système de deux équations de la façon suivante :

$$\vec{F}_{1\rho} - m [-R \Omega^2 \cos(\alpha - \theta) - r \omega^2] \vec{u}_\rho = \vec{0} \quad (25-a)$$

$$\vec{F}_{1\alpha} - m [R \Omega^2 \sin(\alpha - \theta)] \vec{u}_\alpha = \vec{0} \quad (25-b)$$

Pour avoir le décollage de la bille de la surface intérieure de la jarre, d'après le principe de l'action réaction, la composante radiale de la réaction de la jarre doit s'annuler, ainsi l'équation (25-a) du système précédent doit s'écrire :

$$-m [-R \Omega^2 \cos(\alpha - \theta) - r \omega^2] \vec{u}_\rho = \vec{0} \quad (26)$$

La simplification de cette équation donne :

$$\cos(\alpha - \theta) = -\frac{r \omega^2}{R \Omega^2} \quad (27)$$

Ainsi, l'équation (27) donne la condition de décollage de la bille de la surface intérieure de la jarre [4].

III.1.1.4.2.3. Condition de non décollage

Mettons nous dans le cas limite ou $(\alpha - \theta) = -\pi$. dans ce cas, le vecteur \vec{u}_ρ va être égal au vecteur $(-\vec{u}_\rho)$. Ainsi la décomposition de $\vec{\gamma}_1$ donne :

$$\vec{\gamma}_{1\rho} = R \Omega^2 \vec{u}_\rho \text{ et } \vec{\gamma}_{1\alpha} = \vec{0}$$

L'expression de l'accélération absolue sera alors réduite à : $\vec{\gamma}_a = (R\Omega^2 - r\omega^2)\vec{u}_\rho$.

Supposons que $r\omega^2 > R\Omega^2$, dans ce cas l'accélération absolue sera toujours centripète par rapport au centre de la jarre et la bille sera toujours soumise à une force centrifuge non nulle. Bien évidemment, d'après le principe d'action et de réaction, la réaction de la jarre \vec{F}_{1p} ne peut jamais être nulle et le décollage ne peut guère se réaliser.

III.1.1.5. Calcul de la vitesse de décollage, de l'accélération de décollage et de la position de décollage de la bille

III.1.1.5.1. Amplitude de la vitesse de décollage et de l'accélération de décollage de la bille

Pour avoir l'amplitude de la vitesse absolue de la bille au moment du décollage, il suffit de remplacer $\cos(\alpha - \theta)$ par sa valeur donnée par l'équation (27) dans l'équation (11) donnant l'expression de l'amplitude de la vitesse absolue de la bille avant l'instant de décollage. Ainsi en tenant compte du rayon r_b de la bille, l'équation (11) sera :

$$\|\vec{V}_a\|^2 = (R\Omega)^2 + (r - r_b)^2 \omega^2 [1 + 2\omega / \Omega] \quad (28)$$

De même, pour avoir l'amplitude de l'accélération absolue de la bille au moment de décollage, il suffit de remplacer $\cos(\alpha - \theta)$ par sa valeur donnée par l'équation (27) dans l'équation (16) donnant l'expression de l'amplitude de l'accélération absolue de la bille avant l'instant de décollage. Ainsi l'équation (16) sera :

$$\|\vec{\gamma}_a\|^2 = (R\Omega^2)^2 - [(r - r_b)\omega^2]^2 \quad (29)$$

III.1.1.5.2. Expression analytique de la vitesse de décollage et de la position de décollage de la bille dans le repère cartésien $(O, \vec{I}, \vec{J}, \vec{K})$

L'expression analytique de la vitesse absolue de la bille, avant l'instant de décollage, dans le référentiel cartésien $(O, \vec{I}, \vec{J}, \vec{K})$, est donnée par l'équation (10). La condition de décollage est valable quelque soit les valeurs des angles α et θ . pour simplifier le problème, nous supposons que le premier décollage se fait à une position $\theta = \frac{\pi}{2}$ (cette valeur est arbitraire et elle pourrait prendre d'autres valeurs) [4].

D'après l'équation (27), la connaissance de l'angle θ nous donne la valeur de l'angle α correspondant au décollage. Cette valeur est donnée par l'équation suivante :

$$\sin(\alpha_d) = -\frac{r^* w^2}{R\Omega^2} \quad (30)$$

avec : $r^* = r - r_b$

La position de la bille au moment du décollage est donnée par la figure 3.

En tenant compte des valeurs des angles α et θ au moment du décollage, la vitesse absolue de décollage \vec{V}_d de la bille aura l'expression suivante :

$$\vec{V}_d = [-R\Omega - r^* w \frac{r^* w^2}{R\Omega^2}] \vec{I} - r^* w \cos(\alpha_d) \vec{J} \quad (31)$$

Cette vitesse peut être décomposée en deux composantes \vec{V}_{dx} suivant l'axe des "X" et \vec{V}_{dy} suivant l'axe des "y" tel que :

$$\vec{V}_{dx} = [-R\Omega + r^* w C] \vec{I} \quad (32-a)$$

$$\vec{V}_{dy} = -[r^* w (1 - C^2)^{0.5}] \vec{J} \quad (32-b)$$

avec $C = \sin(\alpha_d) = -\frac{r^* w^2}{R\Omega^2}$

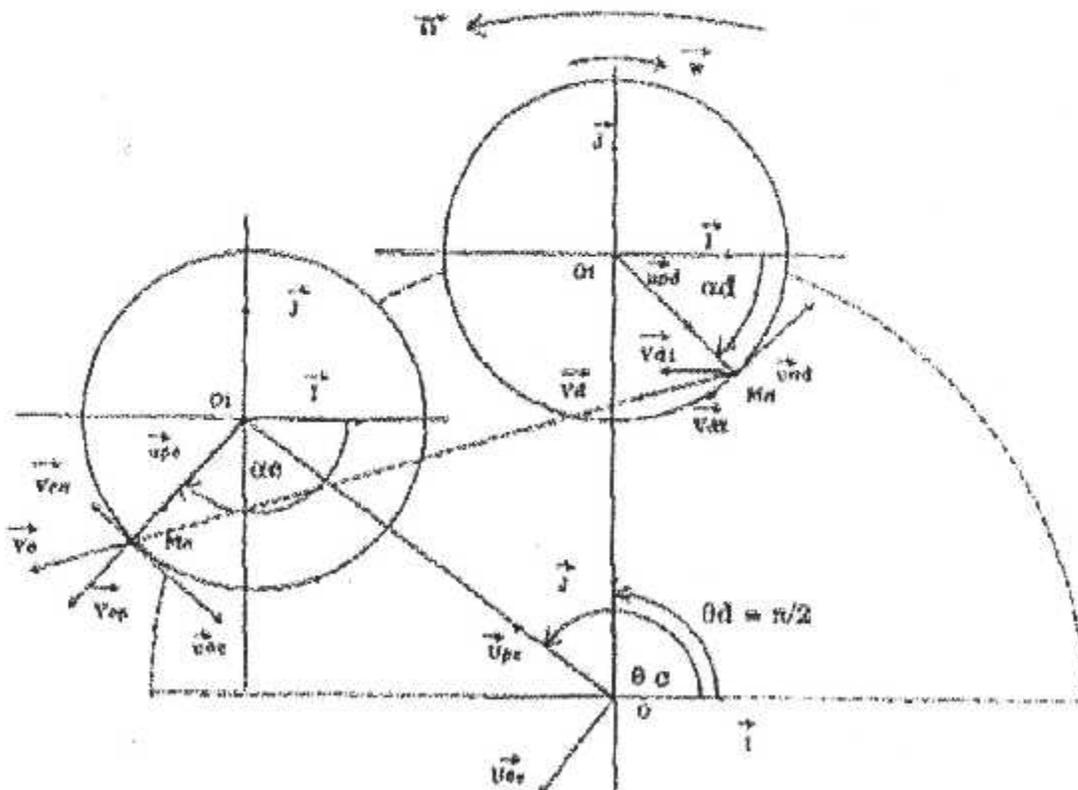


Figure 3 : Mouvement de la bille entre le point de décollage (supposée à $\theta = \frac{\pi}{2}$) et le point de collage [4,7].

Avant l'instant de décollage, la position de la bille était donnée par l'équation (2). En tenant compte des valeurs des angles α et θ au moment du décollage, l'expression \overline{OM}_d de la position de la bille à ce moment sera donnée par l'équation suivante :

$$\overline{OM}_d = r' \cos(\alpha_d) \vec{I} + [R + r' \sin(\alpha_d)] \vec{J} \quad (33)$$

Cette position peut être décomposée en deux composantes \overline{OM}_{dx} suivant l'axe des "X" et \overline{OM}_{dy} suivant l'axe des "y" tel que :

$$\overline{OM}_{dx} = r' (1 - C^2)^{0.5} \vec{I} \quad (34-a)$$

$$\overline{OM}_{dy} = (R + r' C) \vec{J} \quad (34-b)$$

III.1.1.6. Equation de mouvement de la bille après l'événement de décollage et recherche du point de collage

III.1.1.6.1. Equation du mouvement

Après le moment de décollage, la bille n'est soumise qu'à l'effet de son poids. Elle est assimilée à un projectile lancé avec une vitesse initiale qui est sa vitesse de décollage. Si on ne néglige pas son poids, sa trajectoire doit être une parabole dans le plan vertical (M_d, \vec{V}_d, \vec{K}) et ses coordonnées initiale et finale suivant l'axe "Z" vont être différentes. En négligeant l'effet du poids devant la réaction de la jarre, comme on l'a fait jusqu'à maintenant, la bille va être assimilée à un projectile lancé avec une vitesse initiale suivant une direction rectiligne dans un plan horizontal. Son mouvement sera alors un mouvement rectiligne uniforme de vitesse initiale \vec{V}_d et de position initiale \overline{OM}_d précédemment calculées. Son équation de mouvement à un instant "t" après l'événement de décollage est donnée par :

$$\overline{OM} = x \vec{I} + y \vec{J} = \vec{V}_d t + \overline{OM}_d \quad (35)$$

Le mouvement de la bille peut être décomposé suivant l'axe des "X" et l'axe des "Y" comme suit :

$$x \vec{I} = \vec{V}_{dx} t + \overline{OM}_{dx} = [(-R\Omega + r' w C)t + r' (1 - C^2)^{0.5}] \vec{I} \quad (36-a)$$

$$y \vec{J} = \vec{V}_{dy} t + \overline{OM}_{dy} = [-(r' w (1 - C^2)^{0.5})t + (R + r' C)] \vec{J} \quad (36-b)$$

III.1.1.6.2. Recherche du point de collage.

La position angulaire initiale θ_0 du plateau a été prise égale à $\frac{\pi}{2}$. Elle correspond à la position initiale de la bille après décollage. Sa position angulaire θ à un instant "t" après l'événement de décollage sera donnée par [4]:

$$\theta = \frac{\pi}{2} + \Omega t \quad (37)$$

Par ailleurs, la position d'un point "p" quelconque de la jarre est donnée par :

$$\vec{OP} = [R \cos(\theta) + r' \cos(\alpha)]\vec{I} + [R \sin(\theta) + r' \sin(\alpha)]\vec{J} \quad (38)$$

Cette position est indiquée, au moment de collage, par le point "M_c" de la figure 3. Elle peut se décomposer en deux composantes OP_x suivant l'axe des "X" et OP_y suivant l'axe des "Y" tel que :

$$OP_x = [R \cos(\theta) + r' \cos(\alpha)] \quad (39-a)$$

$$OP_y = [R \sin(\theta) + r' \sin(\alpha)] \quad (39-b)$$

A l'instant de collage, les coordonnées de la bille données par les équations (36-a) et (36-b) doivent être égales aux coordonnées d'un point de la jarre données par les équations (39-a) et (39-b). Ainsi, la collision de la bille avec la jarre aura lieu lorsque $x = OP_x$ et $y = OP_y$. La résolution de cette condition est faite avec des moyens informatiques [4].

La résolution numérique consiste à :

- 1) Incrémenter la valeur du temps par un intervalle de temps Δt d'une microseconde.
- 2) Calculer la valeur de θ donnée par l'équation (37).
- 3) Varier l'angle α de 0 à -2π , par incrémentation de sa valeur d'un intervalle angulaire négatif $\Delta\alpha$ de -0.001 degré (la valeur de l'intervalle angulaire $\Delta\alpha$ est négatif pour avoir un sens de rotation des jarre opposé à celui du plateau).
- 4) Calculer la valeur des ordonnées OP_x , OP_y , x et y .

Si la condition : $x = OP_x$ et $y = OP_y$ est satisfaite, nous obtenons à la fois les valeurs des coordonnées x et y du premier point de collage et la valeur du temps de vol "t" de la bille de l'instant de décollage à l'instant de collage.

III.1.2. Calcul de l'énergie cinétique de choc, de la fréquence de choc et de la puissance injectée de choc

III.1.2.1. Calcul de l'énergie cinétique de choc

L'énergie cinétique de choc dépend seulement de la vitesse de choc. Comme le mouvement de la bille est supposée rectiligne et uniforme, la vitesse de collage ou de choc \vec{V}_c est égale à la vitesse de la bille au cours de son mouvement. Celle-ci est égale à la vitesse de décollage. D'où $\vec{V}_c = \vec{V}_d$.

L'expression de l'énergie cinétique de choc E_c est donnée par :

$$E_c = \frac{1}{2} m \|\vec{V}_c\|^2 = \frac{1}{2} m \|\vec{V}_d\|^2 \quad (40)$$

La vitesse de choc \vec{V}_c n'est pas forcément perpendiculaire à la surface de la jarre. Elle présente, en général, un angle avec celle-ci. Ainsi, l'effet de choc peut être interprété comme étant la superposition de deux effets : effet de choc et effet de friction. L'effet de choc provient de la composante normale de la vitesse de choc par contre l'effet de friction provient de la composante tangentielle. Pour calculer l'énergie cinétique de choc E_{cc} et l'énergie cinétique de friction E_{cf} , il faut exprimer la vitesse de choc dans la base $(\vec{u}_\rho, \vec{u}_\alpha)$.

III.1.2.1.1. Expression de la vitesse de choc dans la base $(\vec{u}_\rho, \vec{u}_\alpha)$

La vitesse de choc est exprimée dans le référentiel cartésien en fonction des vecteurs \vec{I} et \vec{J} . Pour exprimer la vitesse de collage dans la base $(\vec{u}_\rho, \vec{u}_\alpha)$, il suffit d'exprimer les vecteurs \vec{I} et \vec{J} en fonction des vecteurs \vec{u}_ρ et \vec{u}_α . Ceci revient à résoudre le système suivant :

$$\vec{u}_\rho = \cos(\alpha)\vec{I} + \sin(\alpha)\vec{J} \quad (41-a)$$

$$\vec{u}_\alpha = -\sin(\alpha)\vec{I} + \cos(\alpha)\vec{J} \quad (41-b)$$

$$\text{de l'équation (41) on obtient : } \vec{I} = (\vec{u}_\rho - \sin(\alpha)\vec{J}) / \cos(\alpha) \quad (41-c)$$

En substituant la valeur de \vec{I} donnée par l'équation (41-c) dans l'équation (41-b) on aura l'égalité suivante :

$$\vec{u}_\alpha = -\frac{\sin(\alpha)}{\cos(\alpha)}(\vec{u}_\rho - \sin(\alpha)\vec{J}) + \cos(\alpha)\vec{J}$$

La résolution de cette équation donne l'expression du vecteur \vec{J} tel que :

$$\vec{J} = \sin(\alpha)\vec{u}_\rho + \cos(\alpha)\vec{u}_\alpha \quad (42-a)$$

En substituant l'expression de \vec{J} dans l'équation (41-c), on obtient l'expression du vecteur \vec{I} comme suit :

$$\vec{I} = \cos(\alpha)\vec{u}_\rho - \sin(\alpha)\vec{u}_\alpha \quad (42-b)$$

L'expression de la vitesse de choc est donnée par l'équation (31). La substitution des vecteurs \vec{I} et \vec{J} par leurs expressions données par les équations (42-a) et (42-b) donne :

$$\vec{V}_c = [-R\Omega + r^*w(-w^2r^*/\Omega^2R)]\{\cos(\alpha)\vec{u}_\rho - \sin(\alpha)\vec{u}_\alpha\} - r^*w\cos(\alpha)\{\sin(\alpha)\vec{u}_\rho + \cos(\alpha)\vec{u}_\alpha\} \quad (43-a)$$

$$\vec{V}_c = [(-R\Omega + r^*wC)\cos(\alpha) - r^*w(1-C^2)^{0.5}\sin(\alpha)]\vec{u}_\rho - [(-R\Omega + r^*wC)\sin(\alpha) + r^*w(1-C^2)^{0.5}\cos(\alpha)]\vec{u}_\alpha \quad (43-b)$$

La composante normale \vec{V}_{cp} de la vitesse est donnée par [4]:

$$\vec{V}_{cp} = [(-R\Omega + r^*wC)\cos(\alpha) - r^*w(1-C^2)^{0.5}\sin(\alpha)]\vec{u}_\rho \quad (44-a)$$

La composante tangentielle \vec{V}_{ca} de la vitesse est donnée par :

$$\vec{V}_{ca} = -[(-R\Omega + r^*wC)\sin(\alpha) + r^*w(1-C^2)^{0.5}\cos(\alpha)]\vec{u}_\alpha \quad (44-b)$$

III.1.2.1.2. Énergie cinétique de choc et énergie cinétique de friction

L'énergie cinétique de choc est donnée par la composante normale de la vitesse de choc.

Elle est donnée par :

$$E_{cc} = \frac{1}{2}m\|\vec{V}_{cp}\|^2 \quad (45)$$

L'énergie cinétique de friction est donnée par la composante tangentielle de la vitesse de choc. Elle est donnée par :

$$E_{cf} = \frac{1}{2}m\|\vec{V}_{ca}\|^2 \quad (46)$$

Les composantes normale et tangentielle de la vitesse de choc sont illustrées dans la figure 3 [4,7].

III.1.2.2. Calcul de la fréquence de choc

La fréquence de choc est le nombre de choc ou de collision par seconde. Ainsi, la connaissance de la trajectoire de la bille du point de décollage jusqu'au point de collage est nécessaire pour le calcul de la fréquence de choc. La période "T" d'un cycle est décomposée en deux parties "T₁" et "T₂" avec "T₁" le temps de vol de la bille du point de décollage au point de

collage et " T_2 " la durée de collage de la bille contre la surface intérieure de la jarre jusqu'au second moment de décollage. Le temps de vol " T_1 " de la bille est donnée par résolution numérique. En d'autre termes, il est égal au temps " t " qui correspond à la satisfaction de la condition du premier collage $x = OP_x$ et $y = OP_y$.

La figure 4 montre la position de la bille pour avoir le second décollage.

La position du second décollage correspond à la condition suivante :

$$-m[-r \dot{w}^2 + R\Omega^2 \cos(-\pi + (\theta - 2\pi - \alpha))\vec{u}_\rho] = \vec{0} \quad (47-a)$$

L'équation (47-a) peut être simplifiée comme :

$$\frac{r \dot{w}^2}{R\Omega^2} = \cos(-3\pi + \theta - \alpha) \quad (47-b)$$

Les angles α et θ correspondent aux positions angulaires du plateau et de la jarre au second moment de décollage. Ils sont exprimés, sur la figure 4, par les angles α_{d2} et θ_{d2} . Ils sont donnés par les équations suivantes :

$$\theta = \theta_c + \Omega T_2$$

$$\alpha = \alpha_c - w T_2$$

Avec θ_c et α_c (figure 4), les valeurs des angles θ et α correspondant au premier collage. Ainsi, elle sont données par la résolution numérique ci-dessus expliquée et correspondent à la satisfactions de la condition de collage $x = OP_x$ et $y = OP_y$.

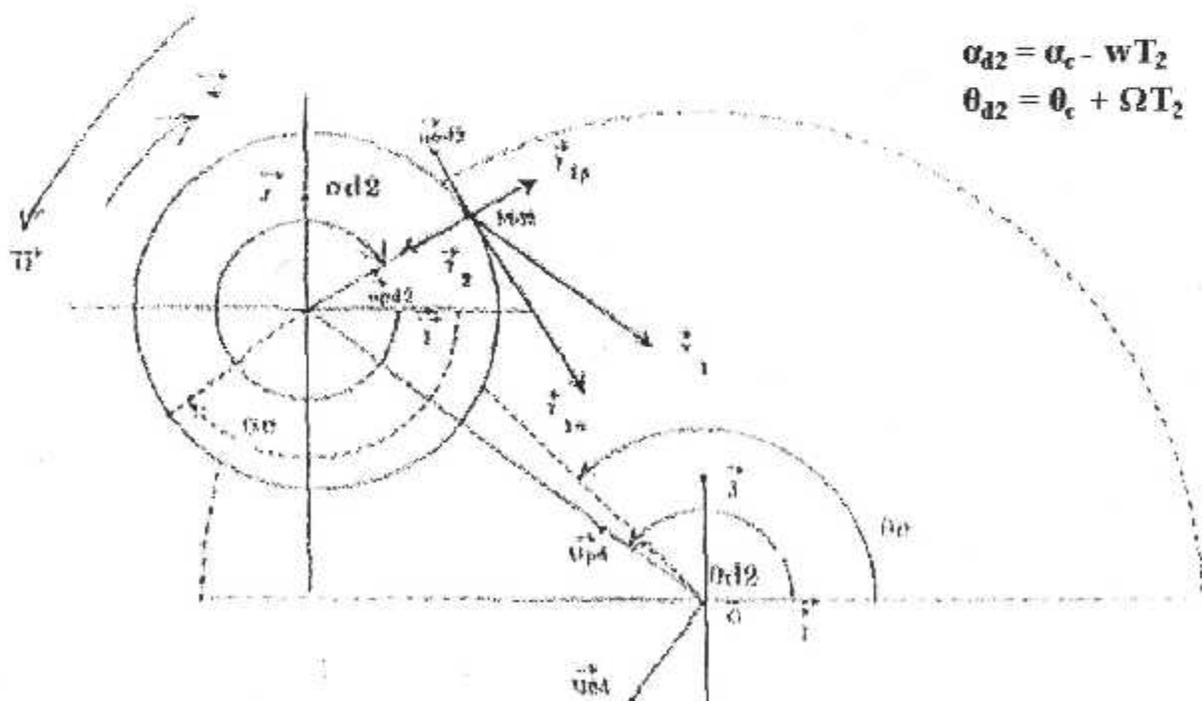


Figure 4 : Position de la bille pour avoir le second décollage [4,7].

Pour calculer la période de temps " T_2 ", on doit substituer les angles α et θ par leurs expressions, données par les équations (48-a) et (48-b), dans l'équation (47-b). le résultat de cette substitution donne :

$$T_2 = \frac{\text{Ar cos}(r \cdot w^2 / R\Omega^2) + 3\pi - (\theta_c - \alpha_c)}{\Omega + w} \quad (49)$$

La fréquence f est donnée par l'inverse de la période " T " du cycle [4] :

$$f = \frac{1}{T_1 + T_2} \quad (50)$$

Cette fréquence de choc correspond à une bille. Ainsi, en opérant avec un nombre de bille supérieur à 1, la fréquence de choc est égale au produit du nombre de billes utilisées par la fréquence de choc correspondant à une bille, ci-dessus calculée. Cette valeur de fréquence doit être corrigée par un facteur inférieur ou égal à 1 lié au remplissage de la jarre.

III.1.2.3. Calcul de la puissance de choc injectée

La puissance de choc injectée est donnée par :

$$P = \frac{\Delta E_c}{\Delta t} = \frac{1}{T} \int_0^T dE_c = f E_c \quad (51)$$

L'énergie de choc cumulée dissipée dans le matériau pendant une durée de broyage est égale au produit de la puissance injectée ci-dessus calculée par la durée de broyage.

III.1.3. Modélisation numérique

Les résultats de calcul donnent une vitesse de décollage de la bille de :

$$V_b = [(W_p R_p)^2 + W_v^2 (R_v - \frac{d_b}{2})^2 (1 - \frac{2W_v}{W_p})]^{1/2} \quad (52)$$

ou R_p désigne la distance entre le centre du plateau et le centre de la jarre et R_v la distance entre le centre de cette dernière et un point 'P' de la surface intérieure de la jarre. W_p et W_v les vitesses angulaires absolues respectives du plateau et de la jarre

L'énergie cinétique de choc est alors donnée par :

$$E_b = \frac{1}{2} m V_b^2 \quad (53)$$

N. Burgio [20], en s'appuyant sur une résolution graphique, assument que la bille aura un nouveau collage avec la jarre lorsque la valeur de l'angle α , qui représente l'angle entre les

vecteurs R_p et R_v , est de 360° . Ainsi la vitesse de la bille après collision, donnée par la vitesse absolue du point de la jarre ayant les mêmes coordonnées, est donnée par :

$$V_s = [(W_p R_p)^2 + W_v^2 (R_v - \frac{d_b}{2})^2 + 2W_p W_v R_p (R_v - \frac{d_b}{2})]^{1/2} \quad (54)$$

Ce même auteur [20] assume qu'après un nombre de chocs successifs, la bille doit minimiser son énergie cinétique E_b jusqu'à atteindre son énergie cinétique E_s donnée par sa vitesse après collision par :

$$E_s = \frac{1}{2} m V_s^2 \quad (55)$$

L'énergie dissipée dans le matériau sera donnée par la différence entre ces deux énergies d'avant et d'après collision comme suit :

$$\Delta E_b = E_b - E_s \quad (56)$$

Comme en pratique on opère avec un nombre de bille supérieure à 1, l'énergie dissipée doit être modifiée par un coefficient ' ϕ_b ' qui tient compte du degré de remplissage des jarres (pour une jarre totalement remplie, autrement dit aucun mouvement n'est possible, $\phi_b = 0$, par contre, dans le cas où la jarre ne contient qu'une seule bille, $\phi_b = 1$) l'expression de l'énergie dissipée sera alors donnée par [20] :

$$\Delta E_b' = \phi_b \Delta E_b \quad (57)$$

et la puissance dissipée par un nombre de billes ' N_b ' dans le matériau sera [20] :

$$P = \phi_b \Delta E_b' N_b f_b \quad (58)$$

Avec f_b la fréquence de choc de la bille, donnée par :

$$f_b = \frac{K(W_p - W_v)}{2\pi} \quad (59)$$

Cette approche de calcul est prometteuse, néanmoins, elle reste incomplète sur certains points importants. En effet, l'évaluation de l'énergie consommée ne peut pas être évaluée par la différence des énergies cinétiques de la bille avant et après collision. Ceci est dû à deux facteurs, le premier est que le taux d'énergie consommée dépend du matériau lui-même (facteur de viscosité dans [50,51]). Le deuxième facteur est que, la quantité de mouvement de la bille avant le choc est très petite par rapport à la quantité de mouvement de la jarre. Son effet est

alors considéré comme une petite perturbation de l'équation de la conservation des quantités de mouvement qui peut être exprimée par :

$$\mathbf{M}_v \overline{\mathbf{W}}_v + \mathbf{M}_b \overline{\mathbf{W}}_b = (\mathbf{M}_v + \mathbf{M}_b) \overline{\mathbf{W}}_v \quad (60)$$

Cette équation ne veut pas forcément dire que la diminution de la quantité de mouvement de la bille est consommée entièrement par le matériau tout seul, mais elle se divise en deux parties, l'une consommée par le matériau (dépend du facteur de viscosité [50,51]) et l'autre transformée et dissipée par effet joule dans la jarre et ou les poudres. Ceci met aussi en question l'idée de D.R. Maurice et T.H. Courtney [62] qui pensent que l'énergie élastique de déformation est entièrement transformé d'une façon adiabatique en élévation de température. La mise en question de cette idée est supportée par les valeurs controversées des élévations de températures reportées dans la littérature. Ce facteur va être l'objet du chapitre qui suit.

III.2. Broyeur horizontal

Dans cette partie, on présentera, d'une façon analogue au traitement mathématique réalisé dans le cas des broyeurs planétaire, un traitement mathématique du processus de mécanosynthèse dans le cas des broyeurs horizontaux [1,3].

III.2.1. Vitesse et accélération absolues d'un point M de la surface intérieure du cylindre.

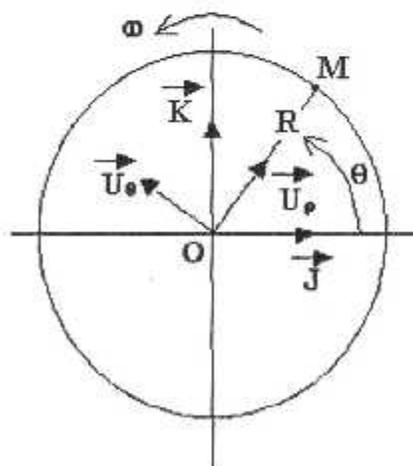


Figure 5 : Géométrie du broyeur horizontal vu de côté [1].

La figure 5 donne la modélisation d'un broyeur horizontal où $\vec{\omega}$ est la vitesse de rotation du cylindre avec $\vec{\omega} = \omega \vec{I}$, θ est l'angle de rotation du cylindre avec $\theta = \omega t$,

$(O, \vec{I}, \vec{J}, \vec{K})$ est un référentiel cartésien avec \vec{I} le vecteur parallèle à l'axe de rotation du cylindre et (O, \vec{J}, \vec{K}) le référentiel cartésien qui matérialise la surface de base du cylindre et en fin $(O, \vec{U}_\rho, \vec{U}_\theta)$ un référentiel cylindrique.

Se fondant sur la figure 5, la position du point 'M' de la surface intérieure du cylindre est donnée par :

$$\vec{OM} = R\vec{U}_\rho = R[\cos \theta \vec{J} + \sin \theta \vec{K}] \quad (61)$$

La vitesse absolue \vec{V}_a du point 'M' est donnée par la dérivée par rapport au temps du vecteur \vec{OM} , elle est donnée par l'expression suivante :

$$\vec{V}_a = \frac{d\vec{OM}}{dt} = \frac{d[R(\cos \theta \vec{J} + \sin \theta \vec{K})]}{dt} \quad (62-a)$$

$$\vec{V}_a = \frac{dR}{dt} [\cos \theta \vec{J} + \sin \theta \vec{K}] + R \frac{d\theta}{dt} [-\sin \theta \vec{J} + \cos \theta \vec{K}] \quad (62-b)$$

comme $\frac{dR}{dt} = 0$ et $\frac{d\theta}{dt} = \omega$, l'expression de la vitesse absolue se simplifie à :

$$\vec{V}_a = R\omega [-\sin \theta \vec{J} + \cos \theta \vec{K}] \quad (62-c)$$

comme $\vec{U}_\theta = -\sin \theta \vec{J} + \cos \theta \vec{K}$, la vitesse absolue peut s'écrire comme [1] :

$$\vec{V}_a = R\omega \vec{U}_\theta \quad (62-d)$$

L'accélération absolue $\vec{\gamma}_a$ de la bille est donnée par la dérivée, par rapport au temps, de sa vitesse absolue \vec{V}_a . Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\vec{\gamma}_a = \frac{d\vec{V}_a}{dt} = \frac{dR\omega \vec{U}_\theta}{dt} \quad (63-a)$$

comme R et ω sont constant, l'expression (63-a) peut s'écrire comme suit :

$$\vec{\gamma}_a = R\omega \frac{d[-\sin \theta \vec{J} + \cos \theta \vec{K}]}{dt} \quad (63-b)$$

$$\vec{\gamma}_a = R\omega \frac{d\theta}{dt} [-\cos \theta \vec{J} - \sin \theta \vec{K}] \quad (63-c)$$

comme $\vec{U}_\rho = \cos \theta \vec{J} + \sin \theta \vec{K}$ et $\frac{d\theta}{dt} = \omega$, l'expression finale de l'accélération absolue est

donné par [1] :

$$\vec{\gamma}_a = -R\omega^2 \vec{U}_\rho \quad (63-d)$$

III.2.2. Calcul du mouvement d'un barreau dans un broyeur horizontal modifié au cours de la mécanosynthèse

Le broyeur horizontal qui va servir par la suite pour faire les calculs des paramètres pertinents de la mécanosynthèse a été conçu sur la base d'une idée de E. Gaffet et réalisé à l'atelier du CECM-CNRS Vitry Sur Seine. Ce broyeur a été modifié sur une idée proposée par M. Abdellaoui. La figure 6 montre une vue détaillée du broyeur horizontal modifié dont les différentes parties indiquées sont :

- 1 : corps du broyeur ou cylindre.
- 2 : palette pour assurer le mouvement du barreau.
- 3 : barreau qui sert comme outil de broyage et remplace les billes utilisées dans le cas des broyeur planétaire.
- 4 : deux couvercles sur lesquels sont encastrées les deux palettes (une palette par couvercle)

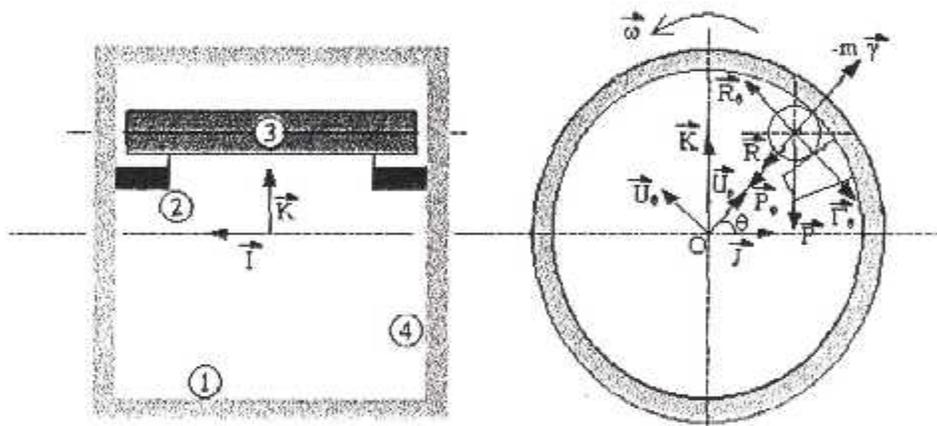


Figure 6 : Dessin d'ensemble du corps du broyeur horizontal modifié (vu de face en coupe et vu de gauche)[1].

III.2.2.1. Vitesse et accélération absolues du barreau avant l'instant de décollage.

Avant l'instant de décollage, le barreau est amené en mouvement par les deux palettes (2) solidaires au couvercle (4). Ainsi il est solide au cylindre et est considéré comme un point matériel de la surface intérieure de celui-ci. Sa vitesse absolue et son accélération absolue sont donnée, respectivement, par les équations (62-d) et (63-d).

III.2.2.2. Condition de décollage du barreau

D'après le principe fondamental de la dynamique (PFD), la somme des forces extérieures appliquées au barreau est égale au produit de son accélération absolue par sa masse. Les forces physiques extérieures appliquées au barreau sont son poids (action de la pesanteur) et la réaction de la jarre (principe de l'action – réaction) (figure 6).

Ceci permet d'exprimer le PFD comme suit :

$$\vec{R}_{(\text{réaction du cylindre})} + \vec{P}_{(\text{poids du barreau})} = m\vec{\gamma}_a \quad (64)$$

Dans un référentiel fixé au barreau, ce dernier est considéré comme immobile. Ainsi, il doit être soumis à deux forces opposées : $\vec{F}_1 = \vec{R} + \vec{P}$ et \vec{F}_2 tel que la somme vectorielle de ces deux forces est égale à un vecteur nul. D'après l'équation (64), la force \vec{F}_2 sera donnée par : $\vec{F}_2 = -m\vec{\gamma}_a$. Cette force est dirigée vers l'extérieur et non pas vers le centre de la jarre. D'où la notion de force centrifuge qui sert à coller le barreau contre la surface intérieure du cylindre.

Le PFD exprimé dans le repère lié au barreau en fonction de la réaction du cylindre et du poids du barreau se traduit de nouveau par :

$$-m\vec{\gamma}_a + \vec{R} + \vec{P} = \vec{0} \quad (65)$$

D'après la figure 6, les expressions de la réaction du cylindre et du poids du barreau dans la base $(\vec{U}_\rho, \vec{U}_\theta)$ sont donnés par :

$$\vec{R} = \vec{R}_\rho + \vec{R}_\theta \quad (66-a)$$

$$\vec{P} = \vec{P}_\rho + \vec{P}_\theta \text{ avec } \vec{P}_\rho = -mg \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)\vec{U}_\rho \text{ et } \vec{P}_\theta = -mg \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)\vec{U}_\theta \quad (66-b)$$

L'expression de l'accélération absolue du barreau, de son poids et de la réaction du cylindre dans la base vectorielle cylindrique $(\vec{U}_\rho, \vec{U}_\theta)$ permet de décomposer l'équation 65 en un système de deux équations telles que :

$$\vec{R}_\rho - mg \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)\vec{U}_\rho + mR\omega^2\vec{U}_\rho = \vec{0} \quad (67-a)$$

$$\vec{R}_\theta = -mg \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)\vec{U}_\theta = \vec{0} \quad (67-b)$$

Pour avoir le décollage du barreau de la surface intérieure du cylindre, d'après le principe de l'action – réaction, la composante radiale de la réaction du cylindre \vec{R}_ρ doit s'annuler alors que l'action tangentielle \vec{R}_θ de la palette continue toujours à équilibrer la composante tangentielle du poids du barreau \vec{P}_θ .

Ainsi l'équation (67-a) sera réduite à :

$$-mg \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta_d\right) \vec{U}_\rho + mR\omega^2 \vec{U}_\rho = \vec{0} \quad (68)$$

La simplification de cette équation donne :

$$\sin \theta_d = \frac{R\omega^2}{g} \quad (69)$$

En tenant compte du rayon 'r' du barreau, l'équation (69) sera donnée par :

$$\sin \theta_d = \frac{(R - r)\omega^2}{g} \quad (70)$$

L'équation (70) donne l'angle θ de décollage du barreau de la surface intérieur du cylindre pour un vitesse de rotation ω du cylindre.

III.2.2.3. Condition de non décollage du barreau

Mettons nous dans le cas limite ou $\theta = \pi/2$. Dans ce cas le vecteur \vec{U}_ρ va être égale au vecteur \vec{K} et l'équation (67-a) sera donnée par :

$$\vec{R}_\rho + m(R\omega^2 - g)\vec{K} = \vec{0} \quad (71)$$

Supposons que, $R\omega^2 > g$, dans ce cas puisque la force centrifuge ne peut jamais être nulle, d'après d'action et de réaction, la réaction du cylindre \vec{R}_ρ ne peut jamais être nulle aussi et le décollage ne peut guerre être réalisé. Ainsi lorsque la vitesse de rotation du cylindre est supérieur à une valeur limite égale à $\sqrt{g/R}$, le barreau reste collé contre la surface intérieur du cylindre et aucun mouvement de choc n'est possible. Par conséquent, la fréquence ainsi que l'énergie cinétique de choc seront nulles. Ainsi, il est mis en évidence que les broyeurs horizontaux sont rentable, seulement dans une gamme de vitesse de rotation contrairement aux broyeurs planétaires.

III.2.2.4. Calcul du mouvement du barreau après l'étape de décollage

Avant l'instant de décollage, le barreau est amené en mouvement par les deux palettes (2) solidaires au couvercles (4) (figure6). Arrivant à la position angulaire θ donnée par l'équation (70), le barreau décolle de la surface intérieur du cylindre avec une vitesse absolue donnée par :

$$\vec{V}_d = -(R - r)\omega \sin \theta_d \vec{J} + (R - r)\omega \cos \theta_d \vec{K} \quad (72-a)$$

La vitesse de décollage peut être décomposée en deux composantes \vec{V}_{dy} suivant l'axe des Y et \vec{V}_{dz} suivant l'axe des Z telle que :

$$\vec{V}_{dy} = -(R-r)\omega \sin \theta_d \vec{J} \quad \text{et} \quad \vec{V}_{dz} = (R-r)\omega \cos \theta_d \vec{K} \quad (72-b)$$

La position de décollage est donnée par :

$$\vec{OM}_d = (R-r)[\cos \theta_d \vec{J} + \sin \theta_d \vec{K}] \quad (73-a)$$

La position de décollage peut être décomposée en deux composantes \vec{OM}_{dy} suivant l'axe des Y et \vec{OM}_{dz} suivant l'axe des Z telle que :

$$\vec{OM}_d = (R-r)[\cos \theta_d \vec{J} + \sin \theta_d \vec{K}] \quad \text{et} \quad \vec{OM}_{dz} = (R-r) \sin \theta_d \vec{K} \quad (73-b)$$

Après l'instant de décollage, le barreau est soumis uniquement à l'action de la pesanteur. Il est assimilée à un projectile lancé avec une vitesse initiale qui est sa vitesse de décollage. La trajectoire de son centre de gravité doit être une parabole dans le plan (O,Y,Z) de base $(\vec{O}, \vec{J}, \vec{K})$. Son mouvement sera décomposé en un mouvement rectiligne uniforme de vitesse initiale \vec{V}_{dy} et de position initiale \vec{OM}_{dy} précédemment calculées et un mouvement accéléré de vitesse initiale \vec{V}_{dz} , de position initiale \vec{OM}_{dz} et d'accélération $\vec{g} = g \vec{K}$.

La position vectorielle du barreau (position de son centre de gravité), après l'instant de décollage, est donnée par :

$$\vec{OM} = Y\vec{J} + Z\vec{K} \quad (74-a)$$

avec :

$$Y = (R-r) \cos \theta_d - (R-r)\omega \sin \theta_d t \quad (74-b)$$

$$Z = -\frac{1}{2}gt^2 + (R-r)\omega \cos \theta_d t + (R-r) \sin \theta_d \quad (74-c)$$

La norme du vecteur position \vec{OM} est donnée par :

$$\|\vec{OM}\| = \sqrt{Y^2 + Z^2} \quad (74-d)$$

III.2.2.5. recherche de la position d'impact

Le collage entre le barreau et la surface intérieure du cylindre se fera lorsque la norme du vecteur position \vec{OM} devient égale au rayon fictif $(R-r)$. Ainsi, la condition de collage se traduit par :

$$\sqrt{Y^2 + Z^2} = R-r \quad (75)$$

La solution de l'équation (75) est obtenue d'une façon numérique, par des moyens informatique, comme a été le cas pour le broyeur planétaire. La résolution numérique consiste à :

- Calculer la valeur de l'angle θ_{it} , donnée par l'équation (70), correspondant au moment de décollage
- Incrémenter la valeur du temps par un intervalle Δt d'une microseconde.
- Calculer les coordonnées Y et Z du vecteur position \overrightarrow{OM} (équations 76-b et 76-c).
- Si la condition de collage donnée par l'équation (75) est satisfaite, nous aurons les coordonnées du point de collage ainsi que le temps de vol 't' du barreau.

III.2.3. Calcul de l'énergie cinétique de choc, de la fréquence de choc et de la puissance de choc

la composante $\overrightarrow{V}_{(Y,t)}$ suivant l'axe des Y et $\overrightarrow{V}_{(Z,t)}$ suivant l'axe des Z, de la vitesse absolue \overrightarrow{V} du barreau, à l'instant 't' après son décollage, sont données par :

$$\overrightarrow{V}_{(Y,t)} = \frac{dY}{dt} \overrightarrow{J} = -(R-r)\omega \sin \theta_a \overrightarrow{J} \quad (76-a)$$

$$\overrightarrow{V}_{(Z,t)} = \frac{dZ}{dt} \overrightarrow{K} = [-g t + (R-r)\omega \cos \theta_a] \overrightarrow{K} \quad (76-b)$$

À l'instant de collage, la norme de la vitesse absolue est donnée par :

$$\|\overrightarrow{V}\| = \sqrt{\|\overrightarrow{V}_{(Y,t)}\|^2 + \|\overrightarrow{V}_{(Z,t)}\|^2} \quad (76-c)$$

III.2.3.1. Calcul de l'énergie cinétique de choc

l'énergie cinétique de choc est donnée par [1]:

$$E_c = \frac{1}{2} m \|\overrightarrow{V}\|^2 \quad (77)$$

Avec m la masse du barreau et $\|\overrightarrow{V}\|$ la norme de la vitesse d'impact. l'énergie de choc peut être décomposée, de la même manière que pour le broyeur planétaire, une énergie cinétique de choc suivant une direction perpendiculaire à la surface du cylindre et une énergie de friction suivant une direction tangentielle à la surface du cylindre.

III.2.3.2. Calcul de la fréquence de choc

Après l'instant de collage, le barreau entame un mouvement de roulement sur la surface intérieure du cylindre jusqu'à ce qu'il rencontre de nouveau le système de palette qui l'amène à sa position de décollage. Au cours de son roulement contre la surface intérieure du cylindre, le barreau écrase les poudres élémentaires et introduit par suite une quantité de défaut qui ne va pas être prise en compte pour le moment et ne considérer que l'énergie de choc pour simplifier le problème et mieux comprendre les effets des paramètres un par un. D'ailleurs il peut être montrer que dans le cas des broyeurs horizontaux conventionnelles (sans le système de palettes) on ne peut jamais avoir un décollage et le barreau n'effectue qu'un mouvement de roulement contre la surface du cylindre [1].

Ainsi, dans le cas du broyeur horizontal modifié, la durée de vol du barreau ne peut que nous renseigner sur la durée de roulement de barreau contre la surface intérieure de la jarre et par la suite la fréquence de choc sera donnée uniquement par la fréquence de rotation du cylindre comme suit :

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (78)$$

Avec ω la vitesse de rotation du cylindre en radian/seconde. Lorsqu'on opère avec un nombre de barreau supérieur à 1, nous pouvons considérer pour un première approximation, que la fréquence de choc et le produit de la fréquence de choc correspondant à un barreau par le nombre de barreau.

III.2.3.3. Calcul de la puissance de choc

La puissance de choc injectée est donnée par le produit de l'énergie cinétique de choc par la fréquence de choc. Elle est donnée par [1] :

$$P = f E_c \quad (79)$$

III.2.4. Modélisation numérique

Une première approche du calcul de la vitesse des billes (ou des barreaux) dans un broyeur horizontal est reportée par D.R. Maurice et T.H. Courtney [62], dans leurs calculs, ils traitent le cas où le broyeur tourne à une vitesse juste inférieure à la vitesse critique qui correspond au décollage des billes (ou des barreaux) contre la surface intérieure du cylindre. Cette vitesse correspond à la condition $mg \geq m\gamma$ qui se traduit par $g \geq \omega^2 R$ avec m la masse de la bille (ou du barreau), g la pesanteur, γ l'accélération de la bille (ou du barreau) (égale à

l'accélération d'un point matériel de la surface intérieur du cylindre du broyeur), ω la vitesse de rotation du cylindre et R son rayon.

La vitesse d'impact possède deux composantes, une composante tangentielle V_t suivant l'axe des X et une composante normal V_z suivant l'axe des Z (l'axe de rotation étant pris comme étant l'axe des Y et la condition de décollage correspond au point de coordonnées $x = 0$ et $z = R$).

La composante tangentielle de la vitesse, suivant l'axe des X , est donnée par :

$$V_t = \omega R = \sqrt{g R} \quad (80)$$

La composante normale de la vitesse, suivant l'axe des Z , est donnée par :

$$V_z = \sqrt{2g z} \quad (81)$$

L'amplitude de la vitesse absolue est donnée par [62] :

$$V = \sqrt{V_t^2 + V_z^2} = \sqrt{g R + 2g z} \quad (82)$$

La trajectoire de la bille après décollage est une parabole. On prend une valeur moyenne de position d'impact z égale à $1.5 R$ [62]. Ainsi l'amplitude de la vitesse d'impact est donnée par :

$$V = 2\sqrt{g R} \quad (83)$$

Pour des broyeurs commerciaux de diamètre variable entre 1 et 2 m, la vitesse d'impact varie entre 4.4 et 6.3 m/s [62].

Chapitre VI

Traitement thermique du processus de mécanosynthèse

Chapitre VI

Traitement thermique du processus de mécanosynthèse

VI.1. Introduction

La mécanosynthèse a été bonnement développée au niveau des application industrielle pour la fabrication d'une large gamme de matériaux dont les intermétallique, les ODS, les solutions solides sursaturées ainsi que les matériaux amorphes. Malgré ces progrès, les efforts de recherche pour la compréhension du mécanisme opératoire basique durant le processus de mécanosynthèse ont été très limités. La compréhension du phénomène de dissipation de chaleur durant le processus est l'une d'elles. Il est cependant très probable que l'augmentation de température de la poudre compacte causée par les chocs successifs peut jouer un rôle prépondérant dans le mécanisme opératoire de cette méthode, particulièrement pour ce qui est de la diffusion qui a lieu pendant le procédé.

Cependant, les efforts pour décrire les effets thermiques durant la mécanosynthèse sont souvent basés sur des hypothèses et donc ne représentent pas totalement ce qui se passé pratiquement dans la zone d'impact.

Ce qui suit peut être considéré comme une tentative de fournir, selon différents points de vue, des relations pour le calcul de l'augmentation de la température d'impact, ce qui semblent indiquer, en effet, pendant le processus, qu'une augmentation significative de la température est l'événement probable.

VI.2. Modèle et analyse

Durant le processus de mécanosynthèse, les fragments de particules de poudre se trouvent pris dans la collision entre les billes. Automatiquement des interfaces propres sont mises en contact intime créant des soudure à froid entre les particules et formant ainsi des couches de poudre compactes et aplaties.

La taille des fragments de poudre, contenant une multitudes de particules, est un paramètre qui évolue au cours du processus et qui dépend de l'équilibre entre la rupture et le soudage à froid des fragments de poudre compacte qui par la suite atteint une taille d'état d'équilibre.

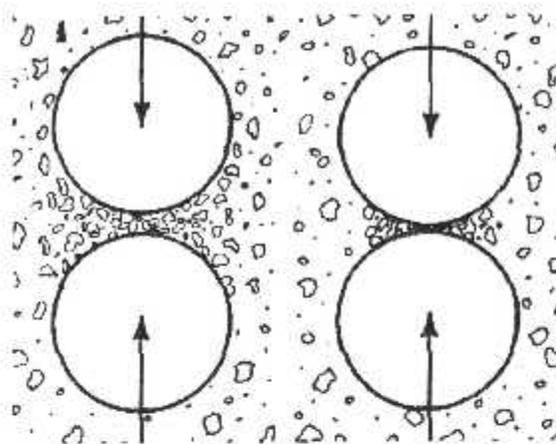


Figure 1 : Cette figure nous montre les fragments de poudre pris dans la collision des billes [34].

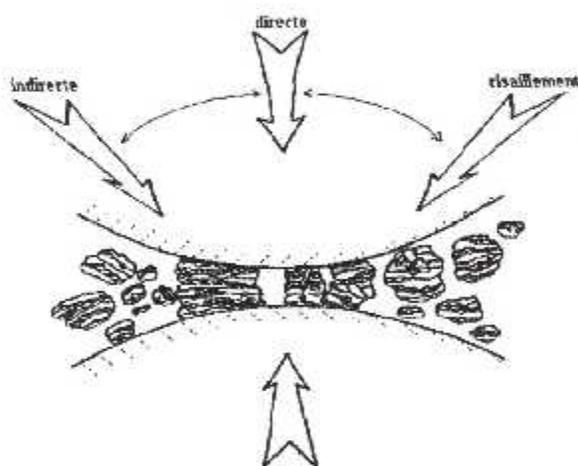


Figure 2 : Fragmentation et coalescence pendant le processus [34].

VI.3. Température de contact pendant l'impact

Avant toute chose, pour modéliser la collision entre les deux billes et la poudre compacte, on doit formuler les deux hypothèses qui suivent :

- Le temps d'impact $\Delta\tau$ peut être approximé en utilisant la théorie hertzienne des impacts élastiques.
- Le flux d'énergie à la surface de la poudre compacte est uniforme sur toute la surface de contact et il est considéré constant pour toute période inférieure à $\Delta\tau$.

Ce sont deux hypothèses sensées du moment où l'impact est modérément et seulement perturbé par la présence d'une toute petite quantité de poudre compacte qui représente une

toute petite surface de contact. La figure 3 représente schématiquement la prise de la poudre compacte entre deux bille pendant la collision ou la poudre est représenté par un disque d'épaisseur t_0 et de rayon r_0 . Ce rayon peut être considéré comme le rayon de la surface de contact des deux billes qui sont en collision élastique.

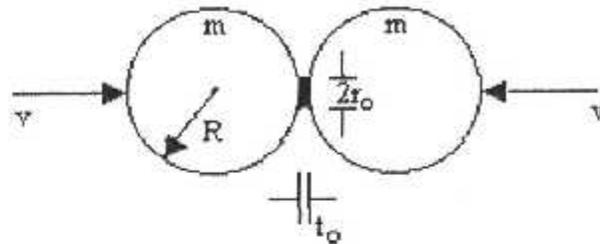


Figure 3 : Représentation schématique la prise de la poudre compacte entre deux bille pendant la collision [17].

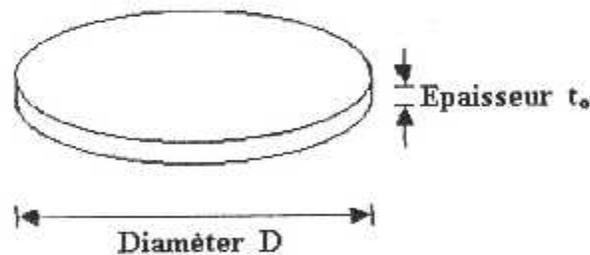


Figure 4 : Représentation schématique de la poudre compacte [49].

L'énergie cinétique est dissipée en déformation élastique pour ce qui est des deux billes et en déformation plastique pour ce qui concerne la poudre compacte [17].

L'énergie cinétique totale de chaque bille est $E = \frac{1}{2} mV^2$, ou m est la masse de la bille et V la vitesse relative de celle-ci au moment de l'impact.

Une analyse, effectuée par D.R. Maurice et T.H. Courtney [62], montre que seule une petite fraction β de l'énergie disponible est utilisé dans le processus de la déformation plastique. Ainsi, ils assument que l'énergie plastique U_p dissipée est totalement convertie en chaleur pendant la collision, avec $U_p = \beta E$. Une quantité équivalente de chaleur Q se manifeste à chaque zone de contact.

La modélisation thermique du processus se fera suivant deux modèle, le premier considère le processus de collision comme un événement discret et que la partie de l'énergie

d'impact que cause la déformation plastique est un flux de chaleur constant durant un temps d'impact fini équivalent à $\Delta\tau$. Le second, considère le flux de chaleur causé par la dissipation de l'énergie plastique agissant instantanément à l'instant $t = 0$.

VI.3.1. 1^{er} modèle

dans cette modélisation on aura à considérer deux approches différentes selon notre volume de contrôle que l'on conjuguera finalement pour avoir notre température de contact.

La première approche considère comme volume de contrôle, pendant la collision, la bille, qui sera assimilée à un corps semi infini, par contre la deuxième prendra compte uniquement de la poudre compacte ou le traitement thermique se fera suivant le modèle d'une fine plaque à une dimension.

VI.3.1.1. 1^{ère} approche :

pour ce qui est de cette approche, comme on l'a vu plus haut, on assimile la bille à un mur semi infini, initialement à température T_0 sur lequel est imposé un flux constant φ_0 . Partant de la pour trouver la température de contact on aura à chercher la réponse à un flux extérieur constant.

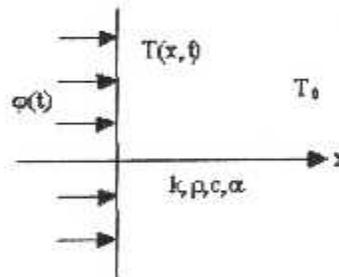


Figure 5 : Modèle du mur semi infini [73].

Réponse à un flux extérieur constant

Il s'agit de déterminer la solution $T(x,t)$ du système [73] :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (1-a)$$

$$-k \frac{\partial T}{\partial x}(0, t) = \varphi_0 \quad (1-b)$$

$$T(x \rightarrow \infty, t) = T_0 \quad (1-c)$$

$$T(x, t = 0) = T_0 \quad (1-d)$$

Dans la mesure où α est une constante (condition d'obtention de 1-a), l'équation de l'énergie peut être écrite en terme de flux :

$$\varphi(x, t) = -k \frac{\partial \Gamma}{\partial x} \quad (2)$$

Et on obtient le système en $\varphi(x, t)$:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \quad (3-a)$$

$$\varphi(0, t) = \varphi_0 \quad (3-b)$$

$$\varphi(x \rightarrow \infty, t) = 0 \quad (3-c)$$

$$\varphi(x, 0) = 0 \quad (3-d)$$

L'application de la transformation de Laplace (annexe 2) nous donne :

$$\int_0^{\infty} e^{-st} \varphi_{xx} dt = \int_0^{\infty} \frac{1}{\alpha} e^{-st} \varphi_t dt \quad (4)$$

Et l'intégration par partie nous donne :

$$\frac{d^2 \varphi^*}{dx^2} = -\frac{1}{\alpha} \varphi(x, 0) + \frac{s}{\alpha} \varphi^* \quad (5)$$

$$\text{Avec : } \varphi(x, 0) = 0 \quad (3-d)$$

On obtient l'équation aux dérivées totales :

$$\frac{d^2 \varphi^*}{dx^2} - \frac{s}{\alpha} \varphi^* = 0 \quad (6)$$

L'utilisation des deux conditions aux limites nous donne :

$$\varphi^*(0, s) = \int_0^{\infty} \varphi(0, t) e^{-st} dt = \int_0^{\infty} \varphi_0 e^{-st} dt = \frac{\varphi_0}{s} \quad (7-a)$$

$$\varphi^*(x \rightarrow \infty, s) = \int_0^{\infty} e^{-st} \varphi(x \rightarrow \infty, t) dt = \int_0^{\infty} e^{-st} (0) dt = 0 \quad (7-b)$$

La forme générale de $\varphi(x, s)$ est :

$$\varphi^*(x, s) = A e^{-x\sqrt{s/\alpha}} + B e^{x\sqrt{s/\alpha}} \quad (8)$$

Le coefficient B est nul d'après la condition (7-b).

La condition (7-a) conduit à la relation :

$$\Lambda = \frac{\varphi_0}{s} \quad (9)$$

D'où :

$$\varphi^*(x, s) = \frac{\varphi_0}{s} e^{-x\sqrt{s/\alpha}} \quad (10)$$

La solution en $\varphi(x, t)$ est donnée par la table de la transformée de Laplace par la relation :

$$\varphi(x, t) = \varphi_0 \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right) \right] \quad t \neq 0 \quad (11)$$

ou encore :

$$\varphi(x, t) = \varphi_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right) \quad (12)$$

Où $\operatorname{erfc}(u)$ désigne la fonction d'erreur complémentaire (voir annexe 1).

La solution en terme de température se déduit immédiatement de (12), en utilisant les conditions (1-c) et (1-d) (qui sont identiques en variable $x/2\sqrt{\alpha t}$) et la loi de Fourier [10]:

$$T(x, t) = T_0 + \frac{2\varphi_0 \sqrt{\alpha t}}{k} \int_{x/2\sqrt{\alpha t}}^{\infty} \operatorname{erfc}(u') du' \quad \text{avec} \quad \frac{\alpha t}{L^2} \ll 1 \quad (13)$$

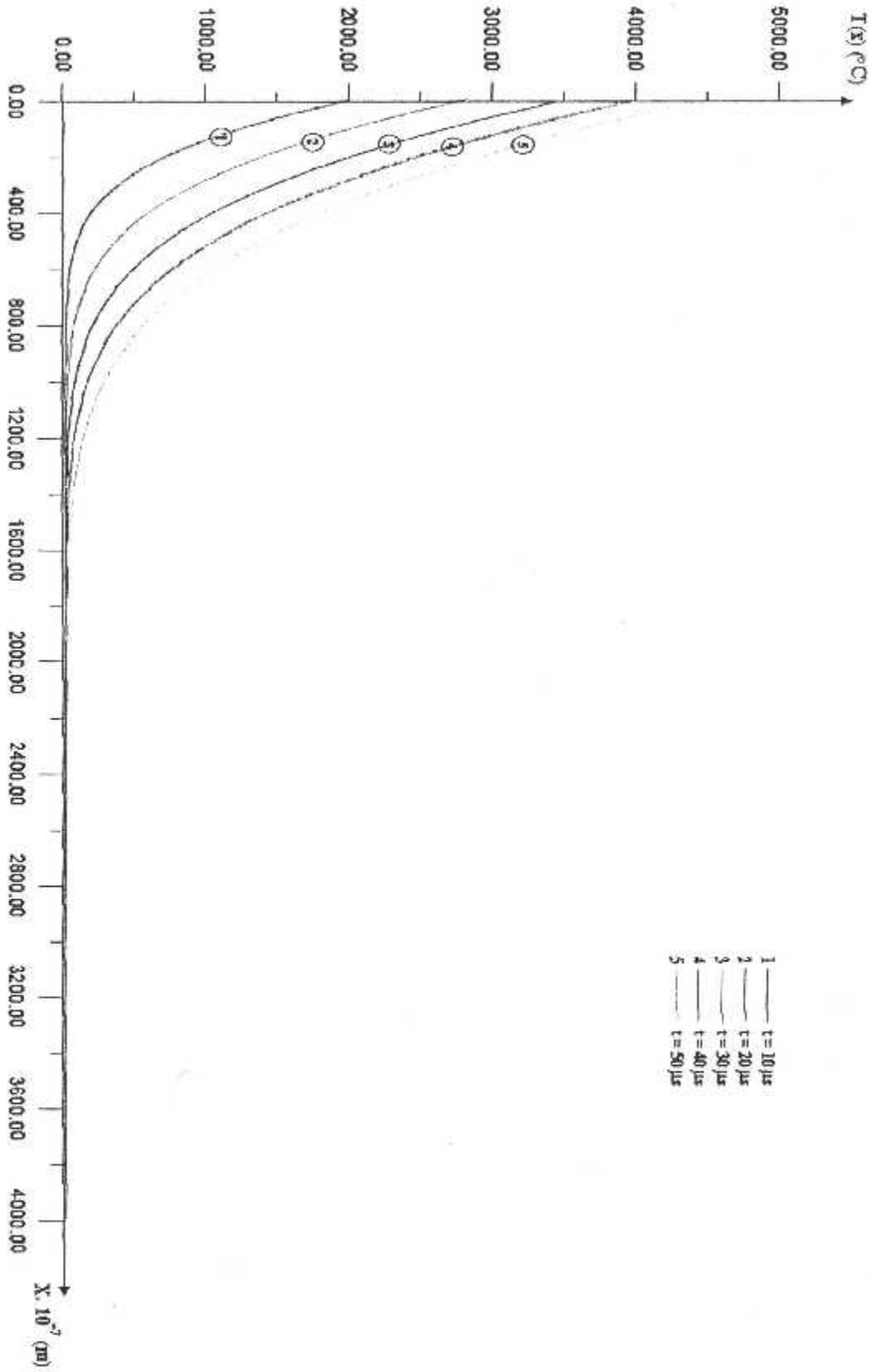
$$\text{Ou : } T(x, t) = T_0 + \frac{2\varphi_0 \sqrt{t}}{\sqrt{k\rho c}} \int_{x/2\sqrt{\alpha t}}^{\infty} \operatorname{erfc}(u') du' \quad \text{avec} \quad \frac{\alpha t}{L^2} \ll 1 \quad (14)$$

Ou enfin :

$$T(x, t) = T_0 + \frac{2\varphi_0 \sqrt{\alpha t}}{k} \operatorname{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right) \quad (15)$$

L'intégrale classique qui apparaît dans l'expression (14) est calculable par le programme de l'annexe 1.

Dans cette expression apparaît encore l'effusivité $\sqrt{k\rho c}$ notée b , qui caractérise la réponse du système aux instants qui suivent immédiatement une perturbation. On constate qu'un système de grande effusivité verra sa température plus faiblement perturbée qu'un système de faible effusivité [73].



Les courbes de la page précédente sont la représentation graphique de l'équation

$$T(x,t) = T_0 + \frac{2\varphi_0 \sqrt{\alpha t}}{k} \operatorname{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right)$$

Qui représente l'allure de la température, en fonction de la variable spatiale (x) et de la variable temporelle (t), dans un corps considéré comme étant semi infini.

Les abscisses représente différents points du corps semi infini, ou le point $x = 0$ représente la paroi. Les ordonnées représente la température du corps considéré en degrés Celsius. Et on a comme paramètre le temps de contact t exprimé en microsecondes.

On remarque que la première des chose qui attire notre attention est le fait que toute les courbes tendent, pour les $x \rightarrow \infty$, vers une valeur qui représente la température ambiante ou autrement dit la température initial du corps.

On remarque aussi que plus le temps de contact et court, moins la température du corps au point de contact et petite.

Ce qui concorde bien avec les hypothèses du modèle du mur semi infini ainsi que la condition limite qui exprime que l'extrémité du corps, de par l'hypothèse de la semi infinité, restera toujours à la température initiale et ne sera pas affectée par le flux de chaleur imposé à la paroi.

Cas de la mécanosynthèse

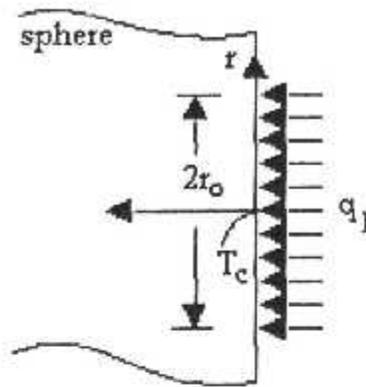


Figure 6 : Assimilation de la sphère à un corps semi infini [17].

Pour revenir à notre cas, comme le montre la figure 6, on modélise le processus de transfert de chaleur dans la surface de contact de la bille par un milieu semi infini avec un flux de chaleur q_1 sur une petite surface circulaire de rayon r_0 .

On peut considéré cette approximation comme raisonnable du fait que la surface de contact pendant l'impact est très petite comparée à la surface de la bille [17].

Initialement à $t = 0$, le flux de chaleur fourni est considéré comme étant constant et valant q_1 donné par la relation suivante :

$$q_1 = \frac{(1 - \delta)Q}{\pi r_0^2 \Delta\tau} \quad (16)$$

Ici, il est assumé que la fraction δ de la chaleur représente l'écoulement produit dans la poudre compact et de ce fait la fraction $(1-\delta)$ celui produit dans la bille. Q représente une quantité moyenne engendrée par le processus de déformation totale après une période $\Delta\tau$.

La température de contact T_c est obtenu par [22] comme suit :

$$T_c = T_0 + \frac{2q_1 \sqrt{\alpha_s \Delta\tau}}{K_s} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} - \text{ierfc} \frac{r_0}{2\sqrt{\alpha_s \Delta\tau}} \right] \quad (17)$$

ou α_s et K_s sont respectivement la diffusivité thermique et la conductivité thermique de la bille et T_0 la température ambiante.

La durée de l'impact $\Delta\tau$ et le rayon de contact r_0 se calculent suivant l'analyse hertzienne par les relations [17]:

$$\Delta\tau = 2.787V^{-0.2} \left(\frac{\rho_s}{E} \right)^{0.4} R \quad (18)$$

$$r_0 = 0.9731V^{0.4} \left(\frac{\rho_s}{E} \right)^{0.2} R \quad (19)$$

Où E et R sont respectivement le module de Young et le Rayon de la bille.

VI.3.1.2. 2^{ème} approche

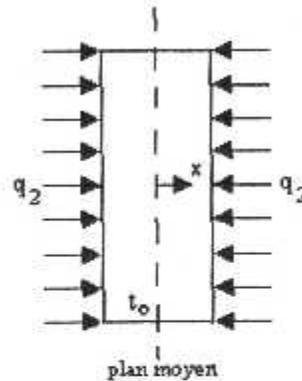


Figure 7 : Assimilation de la poudre compacte à une plaque plane à une dimension [17].

Pour cette deuxième approche, la géométrie de l'écoulement de chaleur dans la poudre compacte peut être modélisé par une plaque plane à une dimension (figure 7) avec un flux de chaleur q_2 sur la surface $x = t_0/2$, donné par la relation :

$$q_2 = \frac{\delta.Q}{\pi r_0^2 \Delta\tau} \quad (20)$$

Pour des raisons de symétrie [17], aucun écoulement de chaleur ne traverse le plan moyen. Pour des raisons de simplification, on néglige les pertes de température à travers les extrémités libres de la poudre compacte, ceux qui, cependant, devraient être petits à cause de la grandeur du rapport $2r_0/t_0$.

La distribution de température, à la fin de l'impact, est donné par l'équation [17]:

$$T(x) = T_0 + \frac{2q_2\Delta\tau}{\rho c_p t_0} + \frac{q_2 t_0}{2K_c} \left[\frac{12x^2 - t_0^2}{6t_0^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{4n^2\pi^2\alpha_c\Delta\tau}{t_0^2}\right) \cos\left(\frac{2n\pi x}{t_0}\right) \right] \quad (21)$$

Où l'indice c se réfère aux quantités connexe à la poudre compacte.

Ainsi, la température de contact en $x = t_0/2$ est donnée par l'équation [17] :

$$T_c = T_0 + \frac{2q_2\Delta\tau}{\rho c_p t_0} + \frac{q_2 t_0}{2K_c} \left[\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{4n^2\pi^2\alpha_c\Delta\tau}{t_0^2}\right) \cos(n\pi) \right] \quad (22)$$

La continuité de la température implique une équivalence entre la température de contact donnée par la relation (17) et celle donnée par la relation (22), ce qui conduit à la relation [17]:

$$\frac{2q_1\sqrt{\alpha_s\Delta\tau}}{K_s} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} - \text{ierfc} \frac{m}{2\sqrt{\alpha_s\Delta\tau}} \right] = \frac{2q_2\Delta\tau}{\rho c_p t_0} + \frac{q_2 t_0}{2K_c} \left[\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{4n^2\pi^2\alpha_c\Delta\tau}{t_0^2}\right) \cos(n\pi) \right] \quad (23)$$

La fraction δ de la chaleur partagée entre la poudre compacte et la bille peut être obtenue par la relation (23), ainsi, le profile de température pourra être déterminé par l'équation (21).

VI.3.2. 2^{ème} Modèle

Jusqu'ici, l'analyse de la température engendrée par l'impact dans la poudre compacte considérait le processus de collision comme un événement discret et que la partie de l'énergie d'impact que cause la déformation plastique est un flux de chaleur constant durant un temps d'impact fini équivalent à $\Delta\tau$.

Considérons maintenant l'approche où le flux de chaleur causé par la dissipation de l'énergie plastique agit instantanément à l'instant $t = 0$, à la surface de contact. Dans ce cas on négligera les effets de la présence de la poudre compacte, de ce fait, on modélisera le système par une source plane instantanée de rayon r_0 dans le plan $z = 0$ à l'instant $t = 0$ (figure.4).

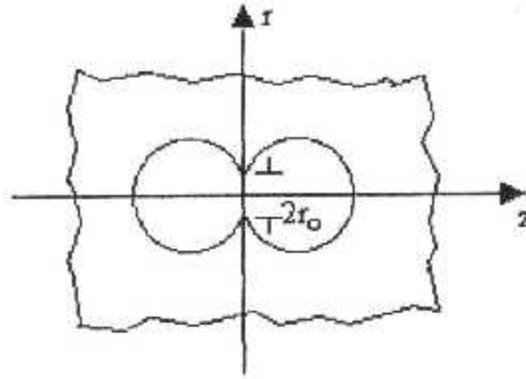


Figure 8 : Assimilation du système à une source plane instantanée [17].

Dans ce cas, la température de contact T_c à la fin de l'impact sera donnée par la relation [22] :

$$T_c = \frac{Q}{2\pi r_0^2 \rho_s c_{ps} \sqrt{\pi \alpha_s \Delta \tau}} \left[1 - \exp\left(-\frac{r_0^2}{4\alpha_s \Delta \tau}\right) \right] \quad (24)$$

ou ρ_s et c_{ps} sont respectivement la densité volumique et la chaleur spécifique de la bille.

La durée de l'impact $\Delta \tau$ et le rayon de contact r_0 se calculent suivant la théorie de hertz sur les impacts élastiques par les relations [17]:

$$\Delta \tau = 2.787 V^{-0.2} \left(\frac{\rho_s}{E} \right)^{0.4} R \quad (18)$$

$$r_0 = 0.9731 V^{0.4} \left(\frac{\rho_s}{E} \right)^{0.2} R \quad (19)$$

Où E et R sont respectivement le module de Young et le Rayon de la bille.

VI.4. Exemples

VI.4.1. 1^{er} Exemple [17]

Une étude expérimentale menée par Miller et al. avec 0.5 Kg de NaCl cristallisé (approximativement 2.45mm x 2.45mm x 1.5mm – 0.2 mg). Se basant sur la mesure infrarouge il a pu estimer la vitesse des billes au moment de l'impact à 18.5 m/s, la durée de l'impact à 30 μ s et la température de contact à l'impact à 550 °C.

Pour ce qui est du calcul, il a utilisé les propriétés thermique du NaCl ainsi que les valeurs suivantes $\alpha_s = 4. 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $C_{ps} = 840 \text{ J/kg.K}$ et $\rho_s = 2150 \text{ kg/m}^3$. il a trouvé que la

valeur du facteur δ était égale à 0.18 ainsi qu'il a estimé la valeur de β à 0.002 pour trouver un température de contact à l'impact égale à 670 °C, ce qui est raisonnable comparé à la valeur trouvée par mesures infrarouges qui elle est égale à 550 °C.

VI.4.2. 2^{ème} Exemple [17]

Ce second exemple représente le broyage de la poudre de Niobium par des billes en acier inoxydable de 8 mm de diamètre se mouvant avec une vitesse relative de 6 m/s, négligeant le calcul de l'énergie plastique de déformation et considérant deux raisonnables valeurs de β , avec une durée d'impact Δt et un rayon de contact r_0 calculés à l'aide des équations (18) et (19) précédentes. Les propriétés thermique de la poudre de Niobium ainsi que celles des billes en acier inoxydable sont données par le tableau 1. La température de contact calculée sur la base de ces valeurs est donnée dans le tableau 2.

Ces températures de contact obtenues par cette formulation sont supérieur aux valeurs obtenues par la méthode de Schwarz et Koch ou encore de Maurice et Courtney, sous les même conditions. Aussi en utilisant l'équation (7) pour estimer la température de contact de cette même expérience on obtient $T_c = 1260$ °C pour $\beta = 0.09$ et $V = 6$ m/s au lieu de $T_c = 668$ °C calculée par l'équation (5).

Tableau 1

Propriétés thermo-physiques.

	Poudre de Niobium	Billes d'acier inoxydable
Conductivité thermique K (J/m.s.K)	57	16.2
Chaleur massique C_p (J/kg.K)	275	50
Masse volumique ρ (kg/m ³)	8570	8000

Tableau 2

Valeurs numériques de la température de contact.

Epaisseur de la poudre compacte $t_0 = 10^{-4}$ m		
Rayon de la poudre compacte $r_0 = 2.63 \cdot 10^{-4}$ m		
	$T_c - T_0$	
	$V = 6$ m/s	$V = 8$ m/s
$\beta = 0.03$	223 °C	396 °C
$\beta = 0.09$	668 °C	1187 °C

VI.5. Conclusions

Les température atteintes dans la jarre de broyage peuvent passer à 100 K voir à 350 K au dessus de la température ambiante d'après ce qu'a observé C.C. Koch [55] mais on à aucune idée pour l'instant de la température que peut atteindre localement un grain de poudre au cours d'un impact. Ce qui semble prouver, d'après R.B. Schwarz [71], que la mécanosynthèse est une accumulation de processus de solidification rapide.

Cependant, il est impératif de préciser l'existence de deux températures bien distinctes qui sont la température locale au niveau du grain et la température moyenne du système.

- *température locale*

cette température est difficile à mesurer directement en raison de son caractère microscopique. Elle est fonction de l'énergie cinétique des billes de broyage.

Malgré tout, certains auteurs ont essayer d'en déterminer des valeurs aussi précise que possible, soit directement par des mesures infrarouges, soit indirectement en utilisant la connaissance des températures des transformations de phase ou des coefficients de diffusion.

On peut citer le modèle élaboré par A.K. Bhattacharya & E. Arzt [17], qui prend en compte l'augmentation de la température d'une particule après l'impact entre deux billes, ainsi que la dissipation thermique entre deux choc successifs.

- *température moyenne*

excepté pour les broyeur opérant avec une seul bille, la majeure partie de l'énergie consommée dans le dispositif est transformée en chaleur par friction des billes entre elles ou avec la paroi de la jarre. De ce fait, la température moyenne augmente et devrait pouvoir être modélisée.

La nature des composés obtenus après broyage peut être modifiée en fixant la température du système. L'élévation volontaire de la température des jarre évite dans certains cas l'amorphisation de poudre alors que sa diminution permet de contrôler la cinétique de formation des composés.

Conclusion

Conclusion

Par sa capacité à broyer des matériaux à l'échelle nanométrique et à obtenir des alliages avec des densités particulièrement hautes, il semblerait que la mécanosynthèse ait fait apparaître des propriétés que les autres méthodes ne pouvaient donner. Ainsi, les améliorations mécaniques ou encore les caractères magnétiques nouveaux des alliages obtenus par mécanosynthèse ont donné l'élan nécessaire pour intéresser les scientifiques et pour fournir une littérature importante mais encore trop restrictive. Car il existe des lacunes considérables dans les connaissances de base relatives à ce procédé, illustré par le nombre réduit de travaux qui ont essayé de prévoir le produit final en fonction des conditions de broyage ou de montrer les paramètres physiques pilotant les transformations de phases par mécanosynthèse.

L'avenir de la mécanosynthèse repose en partie sur les possibilités de production, dans des conditions bien contrôlées, de poudres destinées à être consolidées pour aboutir à des matériaux difficiles à préparer par d'autres méthodes ou qui conservent certaines des propriétés des cristallites nanométriques des poudres broyées, tels par exemple des composés intermétalliques à propriétés mécaniques améliorées. Ces poudres rendent plus aisée la réalisation de toutes sortes d'études des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux produits par broyage ou par mécanosynthèse.

Enfin, une meilleure compréhension des phénomènes pourrait venir d'autres techniques qui utilisent l'énergie mécanique pour élaborer les mêmes types de matériaux métastable que la mécanosynthèse.

Annexe I

Fonction d'erreur (erf, erfc, ...)

Annexe 1

Fonction d'erreur (erf, erfc, ...) [10]

1. Définition :

1.1. Fonction d'erreur

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-u'^2} du' \quad (1)$$

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{\int_0^u e^{-u'^2} du'}{\int_0^{\infty} e^{-u'^2} du'} \quad (2)$$

Avec :

$$\operatorname{erf}(\infty) = 1 \quad (3)$$

et

$$\operatorname{erf}(0) = 0 \quad (4)$$

1.2. Fonction d'erreur complémentaire

$$\operatorname{erfc}(u) = 1 - \operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} e^{-u'^2} du' \quad (5)$$

2. Dérivées et intégrales

$$\frac{d}{du} \operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} \quad (6)$$

$$\int_u^{\infty} \operatorname{erfc}(u') du' = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} - u \operatorname{erfc}(u) \quad (7)$$

$\int_u^{\infty} \operatorname{erfc}(u') du'$ est parfois noté $\operatorname{ierfc}(u)$.

3. Programme de calcul

Le programme qui suit permet, en introduisant la valeur de u , de calculer $\operatorname{erfc}(u)$ ainsi que $\operatorname{ierfc}(u)$.

```

program error function
REAL, PARAMETER :: Pi = 3.1415926535897932384626
real erfc,u,ierfc
write(*,*)'donner la valeur de u'
read(*,*)u
ierfc=((1/sqrt(pi))*(exp(-u**2)))-(u*erfc(u))
write(*,*)'erfc(u)=' ,erfc(u)
write(*,*)'ierfc(u)=' ,ierfc
pause
end

FUNCTION erfc(x)
REAL erfc,x
CU USES gammp,gammq
REAL gammp,gammq
if(x.lt.0.)then
erfc=1.+gammp(.5,x**2)
else
erfc=gammq(.5,x**2)
endif
return
END

FUNCTION gammp(a,x)
REAL a,gammp,x
CU USES gcf,gser
REAL gammcf,gamser,gln
if(x.lt.0..or.a.le.0.)pause 'bad arguments in gammp'
if(x.lt.a+1.)then
call gser(gamser,a,x,gln)
gammp=gamser
else
call gcf(gammcf,a,x,gln)
gammp=1.-gammcf
endif
return
END

FUNCTION gammq(a,x)
REAL a,gammq,x
CU USES gcf,gser
REAL gammcf,gamser,gln
if(x.lt.0..or.a.le.0.)pause 'bad arguments in gammq'
if(x.lt.a+1.)then
call gser(gamser,a,x,gln)
gammq=1.-gamser
else
call gcf(gammcf,a,x,gln)
gammq=gammcf
endif

```

```

return
END

SUBROUTINE gcf(gammcf,a,x,gln)
INTEGER ITMAX
REAL a,gammcf,gln,x,EPS,FPMIN
PARAMETER (ITMAX=100,EPS=3.e-7,FPMIN=1.e-30)
CU USES gammln
INTEGER i
REAL an,b,c,d,del,h,gammln
gln=gammln(a)
b=x+1.-a
c=1./FPMIN
d=1./b
h=d
do 11 i=1,ITMAX
an=-i*(i-a)
b=b+2.
d=an*d+b
if(abs(d).lt.FPMIN)d=FPMIN
c=b+an/c
if(abs(c).lt.FPMIN)c=FPMIN
d=1./d
del=d*c
h=h*del
if(abs(del-1.).lt.EPS)goto 1
11 continue
pause 'a too large, ITMAX too small in gcf'

1 gammcf=exp(-x+a*log(x)-gln)*h
return
END

SUBROUTINE gser(gamser,a,x,gln)
INTEGER ITMAX
REAL a,gamser,gln,x,EPS
PARAMETER (ITMAX=100,EPS=3.e-7)
CU USES gammln
INTEGER n
REAL ap,del,sum,gammln
gln=gammln(a)
if(x.le.0.)then
if(x.lt.0.)pause 'x < 0 in gser'
gamser=0.
return
endif
ap=a
sum=1./a
del=sum
do 11 n=1,ITMAX

```

```

ap=ap+1.
del=del*x/ap
sum=sum+del
if(abs(del).lt.abs(sum)*EPS)goto 1
11 continue
pause 'a too large, ITMAX too small in gser'
1 gamser=sum*exp(-x+a*log(x)-gln)

return
END

```

```

FUNCTION gammln(xx)
REAL gammln,xx
INTEGER j
DOUBLE PRECISION ser,stp,tmp,x,y,cof(6)
SAVE cof,stp
DATA cof,stp/76.18009172947146d0,-86.50532032941677d0,
*24.01409824083091d0,-1.231739572450155d0,1208650973866179d-2,
*-.5395239384953d-5,2.5066282746310005d0/
x=xx
y=x
tmp=x+5.5d0
tmp=(x+0.5d0)*log(tmp)-tmp
ser=1.000000000190015d0
do 11 j=1,6
y=y+1.d0
ser=ser+cof(j)/y
11 continue
gammln=tmp+log(stp*ser/x)

return
END

```

Annexe 2

La transformation de Laplace

Annexe 2

La transformation de Laplace [10]

(Cas d'un système à deux variable x et t)

1. Rappel sur la transformation de Laplace

1.1 Définition

A une fonction $F(t)$ on fait correspondre une transformée de Laplace $f(p)$ par :

$$p \in \mathbb{C} : \quad f(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} F(t) dt \quad (1)$$

Cette transformation est linéaire.

1.2 Quelques propriétés

$f(p)$	$F(t)$
$f(p + k)$	$e^{-kt} F(t)$
$f(p) e^{-kp}$	$F(t - k) \quad k > 0$
$pf(p) - F(0^+)$	$F'(t)$
$\partial f / \partial x(x, p)$	$\partial F / \partial x(x, t)$
$\int_{x_1}^{x_2} f(x, p) dx$	$\int_{x_1}^{x_2} F(x, t) dx$
$f(p)g(p)$	$F(t) * G(t)$ (* : produit de convolution)

1.3 Table des transformée de Laplace de certaines fonctions

$$\theta(p) = \int_0^{\infty} F(t)e^{-pt} dt \quad \text{avec} \quad q^2 = \frac{p}{\alpha}; \quad \alpha = \frac{k}{\rho c} \text{ (diffusivité).}$$

$\theta(p)$	$F(t)$
$1/p$	1
$1/(p^\nu + 1), \quad \nu > -1$	$t^\nu / \Gamma(\nu + 1)$
$1/(p + b)$	e^{-bt}
$\omega/(p^2 + \omega^2)$	$\sin \omega t$
$p/(p^2 + \omega^2)$	$\cos \omega t$
$\exp(-qx)$	$(x/2)(\pi\alpha t^3)^{-1/2} \exp(-x^2/4\alpha t)$
$\exp(-qx)/q$	$(\alpha/\pi t)^{1/2} \exp(-x^2/4\alpha t)$
$\exp(-qx)/p$	$\operatorname{erfc}[x/(2\sqrt{\alpha t})]$
$\exp(-qx)/pq$	$2(\alpha t/\pi)^{1/2} \exp(-x^2/4\alpha t) - x \operatorname{erfc}[x/(2\sqrt{\alpha t})]$
$\exp(-qx)/p^2$	$(t + x^2/2\alpha)\operatorname{erfc}[x/(2\sqrt{\alpha t})] - x(t/\pi\alpha)^{1/2} \exp(-x^2/4\alpha t)$

1.4 Application de la méthode

La méthode consiste :

- A faire subir une transformation de Laplace au système complet d'équations comprenant l'équation de l'énergie (qui devient alors une équation différentielle en x), les conditions aux limites et la condition initiale.
- Résoudre le nouveau système ainsi obtenu dans l'espace transformé.
- Revenir, par une transformation inverse de la solution, à l'espace (x,t) . Deux méthodes sont possibles :
 - Dans un cas favorable utiliser un dictionnaire d'image (voir ce-dessus).
 - Sinon utiliser la formule d'inversion de Mellin.

1.5 Limitation de la méthode

La transformée de Laplace est un outil puissant et performant pour les problèmes instationnaires monodimensionnels (plans, cylindriques et sphériques). Elle peut être utilisée pour résoudre des problèmes bi et tridimensionnels mais son intérêt chute considérablement car l'équation de l'énergie à résoudre après transformation reste une équation aux dérivées partielles en variables spatiales.

Notons que pour des problème monodimensionnels, elle est applicable à des conditions initiales non uniformes suivant la variable d'espace.

Annexe 3

Utilisation de la fonction de Green

Annexe 3

Utilisation de la fonction de Green en conduction instationnaire [10]

1. Définition de la fonction de Green

un problème général à résoudre en conduction instationnaire linéaire (k et h constants, rayonnement exclu ou linéarisé) a une structure du type :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{P(r, t)}{\rho c_p} \quad (1.1)$$

Equation de l'énergie dans laquelle $T(r, t)$ représente le champ de température au point r , à l'instant t ,

$$T(r, t = 0) = T_0(r) \quad (1.2)$$

Condition initiale et conditions aux limites du type :

$$T(r, t) = T_1(r, t) \quad \text{sur } S_1 \quad (1.3)$$

$$-k \nabla T \cdot n_{\text{ext}} = h |T(r, t) - T_2(r, t)| + \varphi_0(r, t) \quad \text{sur } S_2 \quad (1.4)$$

ou S_1 et S_2 représentent deux parties de la surface latérale S ($S = S_1 \cup S_2$) et n_{ext} désigne le vecteur unitaire de la normale dirigée vers l'extérieur de S .

On appelle fonction de Green associée à un tel problème la fonction $G(r, r', t - t')$ solution du système homogène associé à (1) :

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \alpha \nabla^2 G + \delta(r - r') \delta(t - t') \quad (2.1)$$

$$G(r, r', t - t') = 0 \quad \text{si } t < t' \quad (2.2)$$

$$G(r, r', t - t') = 0 \quad \text{sur } S_1 \quad (2.3)$$

$$-k \nabla G \cdot n_{\text{ext}} = h G \quad \text{sur } S_2 \quad (2.4)$$

La fonction de Green représente donc la réponse en température du système (2) constitué par les parties homogènes du système (1) dans le cas où une impulsion de norme unité est appliquée au point r' à l'instant t' . Cette réponse est appelée réponse percussionnelle du système. L'interprétation physique qui vient d'être faite de la solution G du système (2) va être utile par la suite dans la phase de détermination pratique de quelques fonction de Green pour des systèmes particuliers.

Il a été démontré que la solution du système (1) se déduit de la solution G du système (2) et des expressions des termes non homogènes de (1). Soient $T_0(r)$, $T_1(r,t)$, $T_2(r,t)$, $\varphi_0(r,t)$ par la relation explicite :

$$\begin{aligned}
 T(r,t) = & \int_V G(r,r',t) T_0(r') dV' \\
 & + \alpha \int_0^t \int_{S_1} T_1(r',t') (-n_{ext}) \nabla_{r'} \cdot G(r,r',t-t') dS'_1 dt' \\
 & + \alpha \int_0^t \int_{S_2} \left[\frac{h}{k} T_2(r',t') - \frac{\varphi_0}{k}(r',t') \right] G(r,r',t-t') dS'_2 dt' \\
 & + \int_0^t \int_V G(r,r',t-t') \frac{P}{\rho c_p}(r',t') dV' dt'
 \end{aligned} \tag{3}$$

La notation $\nabla_{r'}$ signifie que le gradient est pris par rapport aux composantes du vecteur r' .

Remarque

Si on compare le premier et quatrième terme du membre de droite, il apparaît qu'une condition initiale s'interprète comme une puissance P dissipée à l'instant $t'=0$ uniquement.

En pratique le problème s'est simplifié puisque la difficulté essentielle réside dans la résolution du système homogène (2) qui peut être entreprise par des techniques usuelle (Laplace, etc.)

2. Fonction de Green associée à un milieu fini

on prend à titre d'exemple un mur fini d'épaisseur e , initialement à T_0 , isolé en $x=e$, et auquel est appliqué un flux φ_0 en $x=0$ (figure 1).

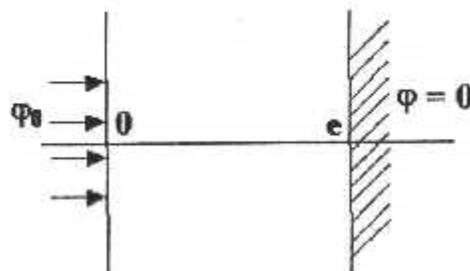


Figure 1 [10].

La fonction de Green $G(x, x', t - t')$ correspond à la réponse à une impulsion unité en x' à l'instant t' , les deux faces du mur étant isolées. Le système équivalent correspond donc à un système infini avec des impulsions identiques en $x' + 2ne$ et $-x' + 2ne$; l'entier n variant de $-\infty$ à $+\infty$.

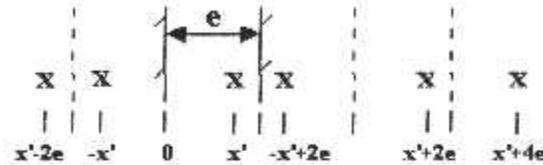


Figure 2 [10].

La fonction de Green est alors (à une dimension, pour simplifier) :

$$G(x, x', t - t') = \frac{1}{2\sqrt{\pi\alpha(t-t')}} \left(\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{(x-x'-2ne)^2}{4\alpha(t-t')}\right] + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{(x+x'-2ne)^2}{4\alpha(t-t')}\right] \right) \quad (4)$$

Cette fonction de Green se met sous une forme plus opérationnelle par décomposition en série de Fourier, soit :

$$G(x, x', t - t') = \frac{1}{e} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \exp\left[-\alpha n^2 \pi^2 (t - t') / e^2\right] \cos\left(\frac{n\pi x}{e}\right) \cos\left(\frac{n\pi x'}{e}\right) \right) \quad (5)$$

La solution du problème est alors [10] :

$$T(x, t) = T_0 + \frac{\alpha\varphi_0}{ke} t + \frac{2e\varphi_0}{k\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha n^2 \pi^2 t}{e^2}\right) \right] \cos\left(\frac{n\pi x}{e}\right) \quad (6)$$

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] M. Abdellaoui, Transition de phases sous chocs mécaniques : Mécanosynthèse du système magnétique Fe-Si, Thèse de doctorat de l'université Paris VI, 1994.
- [2] M. Abdellaoui, The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill-
Mathematical treatment, Acta Metallurgica et Materialia, N°43, 1995.
- [3] M. Abdellaoui & E. Gaffet, 'Powder Metallurgy - World Congress and
Exhibition' (soumis à -), 1994.
- [4] M. Abdellaoui & E. Gaffet, Acta Metallurgica et Materialia, soumis, 1993.
- [5] M. Abdellaoui & E. Gaffet, J. All. Comp., sous presse, 1994.
- [6] M. Abdellaoui & E. Gaffet, Journal de physique IV, colloque C3, supplément au
journal de physique III, Vol. 4291-296, présenté au 36^{ème} colloque de métallurgie de
l'INSTN : 'Changement de phases et microstructures' Saclay-France, Juin22-23, 1993.
- [7] M. Abdellaoui & E. Gaffet, La revue de métallurgie – CIT/Science et Génie des
Matériaux – Septembre 1993, pp.1199, présentée aux journées d'automne 1993,
organisée par 'SF2M-société française de métallurgie et de matériaux', Paris –France,
12-14 Octobre 1993.
- [8] H. Bakker & L.M. Di, Sci. For. Vols.88-90,pp.27-34, 1992.
- [9] P. Bellon, Non-equilibrium roughening in crystals under shear - Application to ball-
milling, Phys. Rev. Lett., N°74, 1995.
- [10] P. Bellon & G. Martin, Sol. Stat. Phen. Vol. 3&4, pp.109-124, 1988.
- [11] P. Bellon & G. Martin, Proc. European workshop on ordering and disordering in
alloys, Edited by A.R. Yavari, Elsevier Applied Science, pp. 172-181, Grenoble –
France, 1991.
- [12] J.S. Benjamin, Annual Reviews Inc., pp.279-299, 1983.
- [13] J.S. Benjamin, Metall. Trans. Vol. 8A, 1977.
- [14] J.S. Benjamin, Metall. Trans. Vol. 12A, 1981.
- [15] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metall.
Trans., N°1, 1970.
- [16] J.S. Benjamin & T.E. Volin, Metall. Trans. Vol. 5, pp.1929-1934, 1974.
- [17] A.K. Bhattacharya & E. Arzt, Température rise during mechanical alloying, Scripta
Metallurgica and Materialia, Vol. 27, pp. 749-754, 1992.
- [18] J.L. Brimhall, H.E. Kissinger & L.A. Charlot, Radiat. Eff. 77, p.237, 1983.

- [19] E.T. Brook-levinson , A.A. Koulesnikov & I.V. Fine, Mater. Sci. Forum. Vols. 88-90 pp.113-120, 1992.
- [20] N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli & F. Padella, Il Nuovo Cimento, Vol.13D N.4, 1992.
- [21] A. Calka & J.S. Williams, Mater. Sci. For. Vols 88-90, pp.787-794, 1992.
- [22] H.S. Carslaw & J.C. Jaeger, Conduction of heat in solids, Second edition, Oxford University Press, London, UK, 1959.
- [23] H.S. Carslaw & J.C. Jaeger, Heat conduction in solids, p. 225, Oxford University Press, New York, 1959.
- [24] P.P. Chattopadhyay, I. Manna, S. Talapatra & S.K. Pabi, A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill, Materials Chemistry and physics, Vol. 68, pp.85-94, 2001, www.elsevier.com/locate/matchmphys.
- [25] Y. Chen, ball-milling induced amorphization in Ni_xZr_y compounds, Phys. Rev. B, N°161, 1993.
- [26] Y. Chen, R. Le Hazif & G. Martin, Mater. Sci. For. Vols. 88-90, pp.35-42, 1992.
- [27] T.H. Courtney, process modelling of mechanical alloying, Scripta Mater. N°34, 1996.
- [28] R.M. Davis & C.C. Koch, Script. Metal., Vol. 21, pp.305-310, 1987.
- [29] P.J. Desré & A.R. Yavari, Phys. Rev. Lett. Vol. 64, p.1533, 1990.
- [30] J. Eckert, J. Mater. Res., Vol.7, N°7, pp. 37-42, 1992.
- [31] J. Eckert, L. Schultz, E. Hellstern & K. Urban, J. Appl. Phys. 64, pp.3224-3228, 1988.
- [32] H.J. Fecht, Nanostruct. Mater. Vol.1, pp.125-130, 1992.
- [33] H.J. Fecht, Nanostructure formation by mechanical attrition, Nanostruct. Mater.,N°6 1995.
- [34] J. Foct, Mécanosynthèse est Nanomatériaux, www.oueba.univ-lille1.fr/Impgm/mecanosynthese, 2003.
- [35] T. Fuknaga, K. Nakamura, K. Suzuki & U. Mizutani, J. Non-Cryst. Sol. 117/118 pp.700-703, 1990.
- [36] E. Gaffet, La mécanosynthèse directe, www.bls.fr/amatech/sciences/mecanosynthese/mecanosynthese.htm, 2003.
- [37] E. Gaffet , Mater. Sci. Eng. A, N°135, pp.291-293, 1991.
- [38] E. Gaffet, Mater. Sci. Eng. A, N° 136, pp.161-169, 1991.
- [39] E. Gaffet, Planetary ball-milling, An experimental parameter phase-diagram, Mater. Sci. Eng. A, N° 132, pp.181-193, 1991.

- [40] E. Gaffet & M. Harmelin, Colloque de physique, Colloque C4, Supplément au N°14, Tome 51, pp.139-150, 1990.
- [41] E. Gaffet & M. Harmelin, J. Less-Comm. Met., N°157, pp.201-222, 1990.
- [42] E. Gaffet, F. Faudot & M. Harmelin, J. All. Comp., N°194, pp.23-30, 1993.
- [43] E. Gaffet, F. Faudot & M. Harmelin, Mater. Sci. Eng. A, N°149, pp. 85-94, 1991.
- [44] E. Gaffet, C. Louison, M. Harmelin & F. Faudot, Mater. Sci. Eng. A, N°134, pp.1380-1384, 1991.
- [45] E. Gaffet, N. MalHouroux & M. Abdellaoui, J. All. Comp., N°194, pp.339-360, 1993.
- [46] E. Gaffet, N. MalHouroux-Gaffet, M. Abdellaoui & A. Malchère, Revue de Métallurgie/CIT – Science et Génie des Matériaux (soumis à). Octobre 1993.
- [47] E. Gaffet & L. Yousfi, Mater. Sci. Forum, Vols. 88-90, p.383, 1992.
- [48] E. Gaffet & L. Yousfi, Mater. Sci. Forum, Vols. 88-90 pp.51-58. 1992.
- [49] J.R. Harris, J.A.D. Wattis & J.V. Wood, A comparison of different models for mechanical alloying, Acta Materialia Vol. 49, pp.3991-4003, 2001, [www.elsevier.com / locate.actamat](http://www.elsevier.com/locate.actamat).
- [50] H. Hashimoto & R. Watanab, Mater. Sci. For., Vols.88-90, pp.89-96, 1992.
- [51] H. Hashimoto & R. Watanab, Mater. Trans. JIM, Vol.31, N°3, pp.219-224, 1990.
- [52] H. Huang, prediction of impact forces in a vibratory mill using an inverse technique, Int. J. of Impact Eng., N°19, p.31, 1997.
- [53] M. Ididov, Recherche bibliographique sur la mécanosynthèse et les alliages à base de cobalt, Institut polytechnique de Sévenane, Université de technologie de Belfort Montbéliard, 1997.
- [54] A. Inoue, Preparation and Novel Properties of Nanocrystalline alloys, Nanostruct. Mater., N°65, 1995.
- [55] C.C. Koch, J. Non-Cryst. Sol. 117/118, pp.670-678, 1990.
- [56] J.B. Kosco, Metall. Trans., Vol.24A, 1993.
- [57] J. Kuyama, K.N. Ishihara & P.H. Shingu, Mater. Sci. For. Vols88-90, pp.521-528, 1992.
- [58] G. Le Caer, Maussbauer investigation of intermixing during ball-milling of $Fe_{0.3}Cr_{0.5}$ and $Fe_{0.5}W_{0.5}$ powder mixtures, Phys. Rev. B, N°54, 1996.
- [59] M. Magini, Mater. Sci. For. Vols 88-90, pp.121-128, 1992.
- [60] G. Martin & E. Gaffet, Colloque de physique, Colloque C4, Supplément au N°14, Tome 51, pp.71-77, 15 juillet 1990.
- [61] P. Matteazzi, D. Basset, F. Miani & G. Le Caer, nanostruct. Mater. 2, p.217, 1993.
- [62] D. Maurice & T. Courtney, Metall. Trans. A, Vol.21A, pp.289-303, 1990.

- [63] P.J. Miller, C.S. Coffey & V.F. Devost, *J. Appl. Phys.*, N°59 (3), p.913, 1986.
- [64] D.G. Morris, *Mater. Sci. Eng.*, Vol.24A, 1993.
- [65] D. Oleszak, Nanocrystalline metals prepared by low-energy ball-milling, *J. Appl. Phys.*, 1996.
- [66] S.K. Pabi, D. Das, T.K. Mahapatra & I. Manna, Mathematical modeling of the mechanical alloying kinetics, *Acta Materialia*, Vol.46, No.10, pp.3501-3510, 1998.
- [67] P. Pochet, Etude expérimental et modélisation des changements de phase sous broyage à haute énergie, Thèse de l'université des sciences et technologies de Lille I, 1997.
- [68] R.W. Rydin, D. Maurice & T. Courtney, *Metall. Trans. A*, Vol 24A, pp.175-185, 1993.
- [69] G.B. Schaffer & P.G. McCormick, *Mater. For.*, N°16, p.91, 1992.
- [70] L. Schultz, *J. Appl. Phys.*, N°61, 1987.
- [71] R.B. Schwarz & C.C. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, N°49 (3), pp.146-148, 1986.
- [72] R. Sundaresen, *Journal of Metals*, Vol.39, N°8, pp.22-27, 1987.
- [73] J. Taine & J.P. Petit, *Transferts thermiques – Mécanique des fluides anisothermes*, Dunod Université, Bordas, Paris, 1989.
- [74] M.L. Trudeau, *Mater. Sci. For.*, Vols. 88-90, 1992.
- [75] A.R. Yavari, Mechanically driven alloying of immiscible elements, *Phys. Rev. Lett.*, N°6, 1992.
- [76] A.R. Yavari, Mechanically prepared nanocrystalline materials, *Mat. Trans.*, N°36, p.228, 1995.
- [77] A.R. Yavari & P.J. Desré, *Mater. Sci. For.*, Vols.88-90, pp.43-50, 1992.
- [78] A.R. Yavari & P.J. Desré, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.65 (20), pp.2571-2574, 1990.
- [79] A.R. Yavari, P.J. Desré & T. Benameur, *Phys. Rev. Lett.* Vol.68, p.2235, 1992.
- [80] A.E. Yermakov, E.E. Yurchicov & V.A. Barinov, *Phys. Met. Metall.*, N°52, p.50, 1981.