

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Institut d'Aéronautique et des Etudes Spatiales

THESE DE DOCTORAT

En Aéronautique

Spécialité : Aéronautique

Propriétés structurelles, morphologiques et mécaniques de l'alliage
TiAlV nanostructuré synthétisé par procédé broyage mécanique.

Par

ABADA ABDERAHIM

Devant le jury composé de :

Mr. REZOUG Taher	Professeur,	U. de Blida 1,	Président
Mr. TRIAA Salim	Professeur,	L'USTHB,	Examineur
Mr. HANINI Salah	Professeur,	U. Medea,	Examineur
Mme. SI AHMED Fatiha	Maître de conférences A,	L'USTHB,	Examineur
Mme. HAMLATI Zineb	Maître de conférences A ,	U. de Blida 1,	Examineur
Mr. BERGHEUL Said	Professeur,	U. de Blida 1,	Rapporteur

Blida, 2021

RESUME

L'objectif de cette recherche est de produire les alliages nanostructurés TiAlV à partir de titane pur, les poudres d'aluminium et de vanadium par la technique de broyage à haute énergie. La Morphologie, propriétés microstructurales et mécaniques de cet alliage en poudre ont été étudiés par un microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et des tests de nano indentation. L'effet du temps de broyage sur les propriétés structurales, morphologiques et mécaniques a été étudié, la diminution de la taille des cristallites de 48,73 nm à 6,02 nm et déformation du taille des grains augmentée de 0,11% à environ 1,5% pendant 80 heures de broyage. Les propriétés mécaniques des matériaux dépendent fortement des microstructures des nouvelles phases d'une solution solide homogène TiAlV de structure cubique dans l'alliage nanostructuré TiAlV.

Mots Clés

Matériaux nanostructurés, Mécanosynthèse, propriété microstructurale et morphologique, propriété mécanique.

ABSTRACT

The aim of this study is to fabricate the Ti50Al40V10 nanostructured alloy from pure titanium, aluminium, and vanadium powders by using a high-energy planetary ball mill with increasing milling time from 10 to 80 h. Morphology, structural, and mechanical properties of this alloy were investigated by a SEM, XRD, and nano-indentation testing. The effect of milling time on structural, morphological, and mechanical properties has been investigated. Microstructural characterisation showed a decrease of average particle size during milling time. Crystallite size decreased from 49 to 6.02 nm and lattice strain increased from 0.15% to about 0.89% during

mechanical alloying. In addition, the mechanical properties of Ti₅₀Al₄₀V₁₀ nanostructured materials were strongly depended on the microstructure and crystallite size of new phases that appear during mechanical milling. Microhardness of the Ti₅₀Al₄₀V₁₀ alloy increases with milling time from 261 to 738 Hv. These changes could be attributed to the crystallite size and the strain variations during milling.

Keywords

Nanostructured materials, mechanical alloying, micro-structural and morphological properties, Nano-indentation

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو صنع سبيكة على شكل $Ti_{50}Al_{40}X_{10}$ ذات بنية نانومترية حيث X يمثل الفاناديوم (V), وذلك باستعمال مسحوق التيتانيوم,الألمنيوم والفاناديوم النقي. لقد قمنا بخلط هذه المساحيق في مطحنة ميكانيكية عالية الطاقة تحتوي على كريات معدنية ولعدة أزمنة مختلفة من 10 إلى 80 ساعة. وقد تم دراسة البنية المورفولوجية والخصائص الهيكلية والميكانيكية لهذه السبائك من خلال اختبار المجهر الإلكتروني، الأشعة السينية واختبار النانوميكانيكي. وفي المرحلة الثانية درسنا تأثير وقت الطحن على هذه الخصائص و من خلال النتائج أظهرت دراسة الخصائص البنيوية انخفاضا في متوسط الحجم للبلورات من 49 إلى 6.02 نانومتر مع زيادة نسبة الضغط الشبكية البلورية من 0.15% إلى حوالي 0.89% أثناء عملية الطحن الميكانيكي. وبالإضافة إلى ذلك، لاحظنا أن الخصائص الميكانيكية للخليط النانومتري $Ti_{50}Al_{40}V_{10}$ يعتمد بشدة على البنية البلورية و حجم البلورات للمواد الجديدة التي ظهرت أثناء الطحن الميكانيكي. وفي ما يخص الخصائص الميكانيكية ل $Ti_{50}Al_{40}V_{10}$ المتمثلة في الصلادة، لاحظنا ازدياد في صلادة السبيكة من 261 إلى 738 Hv. ويمكن أن نفسر هذه التغييرات إلى تغير الحجم البلوري و اختلافات الضغط أثناء الطحن..

الكلمات المفاتيح:

المواد ذات البنية النانومترية, الطحن الميكانيكي, الخصائص المورفولوجية البنيوية; الخصائص الميكانيكية

DEDECACES

*Je dédier ce modeste travail, synonyme de
concrétisation de tous mes efforts fournis
ces six dernières années :*

*À mes très chers parents, ma raison de vivre,
symbole de courage.
et de sacrifice, que Dieu les gardes.*

À ma très chère sœur.

À mes très chers frères.

À mes oncles et mes tantes.

À mes cousins et mes cousines.

À toutes les familles ABADA

À tous mes Amis

ABADA Abderahim

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire des sciences Aéronautique de l'institut d'aéronautique de l'université de Blida 1 et au centre de recherche en technologie industriel (CRTI) de Chéraga Alger sous la direction de **Mr. BERGEUL Said** professeur de l'université de Blida 1. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné à l'égard de mon travail, et les précieux conseils et encouragements qu'il m'a prodigué.

J'adresse mes remerciements à **Mr. REZOUG Tahar**, Professeur de l'université de Blida1 qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury. Je voudrais exprimer ma reconnaissance à **Mme. HAMLATI Zineb**, Maître de conférences A a l'université de Blida1, **Mr. TRIAA Salim**, professeur de l'USTHB Bab Ezzouar, Mme **SI AHMED Fatiha** Maître de conférences A a l'université de l'USTHB Bab Ezzouar et au **Mr Hanini Salah**, professeur de l'université de Médea qui on bien voulu examiner ce travail.

Je remercie **Mr AZZAZ Mohamed**, professeur de l'USTHB, qui m'a permis d'accéder au laboratoire des matériaux pour l'élaboration de mes échantillons, à Mr **YOUNES Abderrahmanne** de CRTI de Chéraga qui m'a permis de faire les caractérisations mécaniques.

Je tiens aussi à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont enfin à tous mes amis du département de l'aéronautique de l'université de Blida 1, et en particulier à **SALHI Merouane**, **YOUNES Abderrahmane**, **AMRI Redha**, et **DILMI Nacer** qui m'ont encouragé durant les années de doctorat.

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	3
DEDECACES	4
TABLE DES MATIERES	5
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	9
INTRODUCTION	12
1. MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS	15
1.1. Introduction	15
1.2. Définition des nanomatériaux	15
1.3. Historique des nanomatériaux	16
1.4. Types de matériaux nanostructurés	16
1.4.1. Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle	19
1.4.2. Couches multiples et Couches simples nanostructurées d'une ou deux dimensions	19
1.4.3. Matériaux nanostructurés ou nanocristallins tridimensionnels	19
1.5. Classification des nanomatériaux	21
1.6. Différents défauts structuraux	22
1.7. Voies de synthèse des nano particules	23
1.8. Élaboration des nanomatériaux	23
1.9. 1.9. Élaboration par mécanosynthèse	26
1.9.1. Généralité sur la mécanosynthèse	26
1.9.2. Historique de la mécanosynthèse	27
1.9.3. Différentes étapes de la mécanosynthèse	28

	1.9.3.1. Stade initial	29
	1.9.3.2. Stade intermédiaire	29
	1.9.3.3. Stade final	29
1.9.4.	Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse	31
1.9.5.	Différent type de broyeurs	33
	1.9.5.1. Broyeurs vibratoires	34
	1.9.5.2. Broyeur horizontal	35
	1.9.5.3. Broyeur à tambour tournant ou broyeur à boulets	35
	1.9.5.4. Broyeurs attriteurs	36
	1.9.5.5. Autres techniques basées sur le choc	37
	1.9.5.6. Broyeur planétaire	38
1.10.	Paramètre de broyage	38
1.11.	Changement de la structure	39
	1.11.1. Mélanges ductiles-ductiles	39
	1.11.2. Mélanges ductiles-fragiles	39
	1.11.3. Mélanges fragiles-fragiles	40
1.12.	Le titane et ses alliages	40
	1.12.1	40
	1.12.2. Les alliages de Titane	41
	1.12.2.1. Classifications des alliages de titane et effets des éléments d'alliages	42
	1.12.2.2. Présentation de l'alliage de titane (TA6V)	43
	1.12.3. Les domaines d'application de titane	44
	1.12.4. Caractéristiques générales de titane	45
1.13.	Propriétés physiques du titane	45
1.14.	Les domaines application	58
1.15.	Caractéristiques générales	50
2.	TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET CARACTÉRISATIONS DES POWDRES NANOSTRUCTURÉES	51

2.1.	Introduction	51
2.2.	Caractéristiques générales des poudres TiAlV	51
2.2.1.	Caractéristiques physico-chimiques	51
2.2.2.	Principales familles d'alliages de titane:	53
2.3.	Techniques d'élaboration	53
2.3.1	Conditions d'élaboration	53
2.3.2	Principe de fonctionnement	57
	2.3.2.1. Pesées des matières premières	58
	2.3.2.2. Atmosphère de broyage	58
	2.3.2.3. Vitesse de broyage	59
	2.3.2.4. Mise en forme des poudres par compaction	60
2.4	Techniques de caractérisation	61
2.4.1	Dispositif expérimental	62
	2.4.1.1. Préparation des échantillons de poudre pour la DRX	64
	2.4.1.2. Détermination de la taille des cristallites	65
	2.4.1.3. Calcul des paramètres de maille	65
2.4.2.	Application de la formule de Scherrer	66
2.5	Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	67
2.5.1.	Principe et description du dispositif	67
2.6.	Caractérisation mécanique	69
2.6.1	Essai de dureté	69
	2.6.1.1. Description du dispositif expérimental	69
2.6.2.	Microdureté Vickers des alliages TiAlV	70
3.	MORPHOLOGIE ET MICROSTRUCTURE DES MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS	72
3.1.	Caractérisation par la diffraction aux rayons-X du TiAlV	72
3.2.	Synthèse et étude microstructurale du TiAlV	78

3.3.	Cartographie de l'alliage TiAlV	82
4.	COMPORTEMENT MECANIQUE DE L'ALLIAGE TIALV NANOSTRUCTURE	84
4.1.	Introduction	84
4.2.	Principe de fonctionnement	84
4.3.	Test de nano-indentation	86
4.3.1.	Détermination de la dureté et du module d'élasticité par nano-indentation	88
4.4.	Résultats obtenus de l'essai de nanoindentation et de la micro- dureté	90
4.4.1.	Visualisation de l'empreinte de la micro-dureté	90
4.4.2	Mesures du Module de Young des alliages (TiAlV)	91
4.4.3	Effet du temps de broyage	94
4.4.4	Effet de la taille de cristallite	95
	CONCLUSION	99
	APPENDICE- Liste des symboles	101
	REFERENCES	103

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure. 1.1	Représentation des quatre types de matériaux nanostructurés, d'après Siegel	17
Figure 1. 2	Proportion des atomes en surface en fonction de la taille de l'agrégat	18
Figure 1 .3	Fraction volumique des joints de grains en fonction de la taille des grains	18
Figure. 1 .4	Représentation schématique d'une nanostructure 3D	21
Figure 1.5	Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB	22
Figure 1.6	Approche ascendante et approche descendante	23
Figure 1.7	Procédé d'évaporation / condensation développé par Gleiter	24
Figure 1.8	Procédé d'évaporation condensation en phase liquide développée par Bigot	25
Figure 1.9	Phénomène du collage-décollage de la poudre durant le broyage	28
Figure 1.10	Mécanismes de soudage et de fracture des particules	29
Figure 1.11	Différents types de broyeurs mécaniques	34
Figure 1.12	Broyeur vibrant	35
Figure 1.13	Broyeur à tambour tournant	36
Figure 1.14	Broyeur attriteur (a) Vertical et (b) Horizontal	37
Figure 1.15	Schématisation d'un broyeur planétaire	38
Figure 1.16	Cristallographie du titane pur en fonction de la température : A : Etat liquide, B : phase β cubique centrée ($a = 3,32 \text{ \AA}$), C : Phase α hexagonale compacte	41
Figure 1.17	Diagramme schématique pseudo-binaire du TA6V	43
Figure 1.18	Diagramme de phase du système binaire Titane-Aluminium	47
Figure 1.19	Composantes de fixation des ailes en TiAl4V	49
Figure 1.20	Pièces en Titane dans les trains d'atterrissages	49

Figure 2.1	Cristallographie du titane pur.	53
Figure 2.2	Broyeur planétaire PM 400	55
Figure 2.3	Différentes jarres et billes	55
Figure 2.4	Photographie des 4 jarres et schématisation de l'action des billes pendant le processus de broyage	56
Figure 2.5	Schéma représentant les forces exercées sur la jarre	57
Figure 2.6	Microbalance en quartz	58
Figure 2.7	Boîte à gants	59
Figure 2.8	Les différentes étapes du broyage mécanique des alliages.	60
Figure 2.9	Presse hydraulique CARLZLEISS-JENA	61
Figure 2.10	<i>Matrice a forme circulaire</i>	61
Figure 2.11	Photographie du diffractomètre de type Philips X'Pert Pro en configuration de Bragg-Brentano	63
Figure 2.12	Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin	63
Figure 2.13	Le porte-échantillon	65
Figure 2.14	Les signaux résultants de l'interaction du faisceau primaire-surface de l'échantillon	68
Figure 2.15	Microscope électronique à balayage	69
Figure 2.16	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau incident et la surface de l'échantillon	69
Figure 2.17	Duromètre INNOVA TEST 9000 (CRTI)	70
Figure 3.1	Diffractogramme X de la poudre initiale utilisé (0h).	73
Figure 3.2	Diffractogrammes aux rayons-X du mélange de poudre de TiAlV durant le broyage mécanique	74
Figure 3.3	Évolution de la taille des cristallites TiAlV en fonction du temps de broyage.	76
Figure 3.4	Évolution la contrainte de réseau du TiAlV en fonction du temps de broyage	77
Figure 3.5	Paramètres de maille de l'alliage TiAlV nanostructuré déterminé à différents temps de broyage.	78

Figure 3.6	Morphologie de la poudre de TiAlV en fonction du temps de broyage: (a) 0 h, (b) et (c) 20h	79
Figure 3.7	Morphologie de la poudre de TiAlV en fonction du temps de broyage: 10 h, (d) 40h, (e) 60 and (f) 80 h.	80
Figure 3.8	Analyse quantitative du TiAlV en fonction du temps de broyage	82
Figure 3.9	Cartographie de l'alliage TiAlV broyé durant le différent temps broyage.	83
Figure 4.1	a) Représentation schématique de la section d'une indentation, b) Courbe d'indentation typique	85
Figure 4.2	a) Schéma du système de nanoindentation, b) empreinte d'indenteur Berkovich.	87
Figure 4.3	Modélisation du contact d'après Oliver et Pharr	89
Figure 4.4	Représente l'empreinte d'indentation Vickers dans les alliages TiAlV.	91
Figure 4.5	Courbe charge – profondeur de l'alliage TiAlV nanostructuré à 10 mN de charge de pointe pendant différent temps de broyage.	92
Figure 4.6	Évolution de la microdureté en fonction du temps de broyage	95
Figure 4.7	Évolution de la microdureté en fonction de la taille de cristallite	96
Figure 4.8	Évolution du module d'Young de l'Alliage TiAlV nanostructuré pendant le temps de broyage	96
Figure 4.9	Évolution de microdureté en fonction de la taille de cristallite	97
Figure 4.10	Comparaison de la microdureté de l'alliage $Ti_{50}Al_{40}V_{10}$ avec $Ti_{90}Al_6V_4$	98
Tableau 1.1	Propriétés mécaniques de divers alliages de titane à température ambiante d'après	46
Tableau 1.2	Propriétés mécaniques de divers alliages de titane à température ambiante d'après [51]	47
Tableau 1.3	Propriétés physiques de l'alliage TiAlV	48
Tableau 2.1	Conditions de broyage des alliages TiAlV au moyen du broyeur planétaire	55
Tableau 3.1	Caractérisation cristalline des différents éléments	74

INTRODUCTION

Depuis plusieurs décennies, les alliages intermétalliques TiAlV font l'objet d'un développement important pour des applications structurales à haute température. À l'origine, ils ont été envisagés, au début des années 80.

L'élaboration des matériaux nanostructurés est devenue une partie importante dans la recherche ces dernières années. L'effet d'affinement de la taille de cristallites, permet d'améliorer les propriétés physico-chimiques et mécaniques de ces matériaux. Les matériaux nanostructurés sont des solides dans lesquels un paramètre au moins, tel que l'orientation du réseau cristallin, la composition chimique ou la densité atomique varie sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres.

De nombreuses méthodes d'élaboration des matériaux nanostructurés ont été développées ces dernières années. Parmi celles-ci, il y a la mécanosynthèse. Cette dernière permet d'envisager une production à l'échelle industrielle en raison de son faible coût de mise en œuvre et la facilité avec laquelle on peut élaborer de grandes quantités de matériaux. Cette technique constitue aujourd'hui un des modes d'élaboration d'alliages amorphes, de composés intermétalliques ainsi que certains systèmes métalliques difficiles à obtenir par des méthodes conventionnelles.

La mécanosynthèse est une technique de la métallurgie des poudres qui consiste à broyer des poudres micrométriques de plusieurs alliages pour les mélanger. Son principe est basé sur le phénomène de soudage et fracture des particules de poudre, le soudage à froid minimise la distance de diffusion entre les atomes des différents composants. Tandis que la fracturation des particules soudées entrave le regroupement des particules favorisant le transfert de l'énergie de collision entre la bille et les particules de la poudre [1].

Les alliages de titane ont été largement utilisés en raison de leur faible module d'élasticité, densité relativement faible, résistance spécifique élevée, bonne biocompatibilité et résistance à la corrosion [1,3].

Les alliages de titane sont de plus en plus utilisés dans de nombreux domaines industriels. Dans le domaine aéronautique, ils sont principalement employés pour des

pièces structurales ou pour des pièces travaillant à haute température (aubes de turbine, mat moteur, ...), ces pièces subissant en service de fortes contraintes en fatigue. Parmi les alliages de titane, le TiAlV représente environ 50% de la consommation en titane métallique dans le monde, puisqu'il présente un très bon compromis entre diverses propriétés. Malgré tout, pour certaines applications il serait intéressant d'augmenter encore ses propriétés de surface, à l'exemple de la résistance à la corrosion en milieu fluoré, ou bien de ses propriétés tribologiques ou mécaniques.

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés mécanique et structurales des poudres nanostructurées de type TiAlV par broyage à haute énergie. L'objectif de notre recherche est donc d'élaborer des Alliages TiAlV et d'améliorer leurs propriétés structurales et mécaniques en variant de temps de broyage 0h à 80h.

L'approche adoptée dans cette étude consiste pour suivre l'évolution des propriétés microstructurales, morphologiques de cet alliage durant toutes les étapes d'élaboration et de trouver une relation entre les propriétés structurales et morphologiques.

Ce manuscrit de thèse s'articule en quatre chapitres:

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique assez générale dans laquelle nous avons présenté quelques notions sur les matériaux nanostructurés, les différentes techniques d'élaboration telle que la mécanosynthèse.

Le second chapitre est consacré des différentes techniques d'élaboration et caractérisation des poudres nanostructurées.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude microstructurale et morphologique des poudres nanostructurées

Le quatrième chapitre sera consacré les propriétés mécanique de l'alliage nanostructurés TiAlVl'effet nano-structurale sur les propriétés mécanique.

CHAPITRE 1

MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS

1.1. Introduction

Depuis les années quatre-vingt, de nombreux travaux ont montré que les matériaux nanostructurés présentaient des caractéristiques physico-chimiques différentes des matériaux conventionnels [4]. Ces matériaux, sous forme de poudres, de pièces massives et de revêtements, sont constitués de cristallites dont la dimension est inférieure à 100 nm. Selon ces paramètres, on distingue, les nano particules, les films minces, les multicouches, les poudres nanostructurées (particules microniques constituées de grains nanométriques), les alliages nanocristallins (nanograins cristallins au sein d'une matrice métallique amorphe) et les clusters dispersés dans la matrice par l'effet de confinement.

Ces matériaux recèlent une proportion atomique importante comprise dans les surfaces (nanoparticules), les interfaces (multicouches, nanocristallins) et aux joints de grains (poudres nanostructurées), où ils présentent une fraction volumique importante qui peut atteindre 20 % pour des cristallites de 10 nm.

1.2. Définition des nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux dans lesquels la principale dimension de la microstructure est de l'ordre du nanomètre, c.-à-d. qu'une ou plusieurs de leurs caractéristiques locales, telles que l'orientation du réseau cristallin, la densité atomique ou la composition chimique varient à l'échelle nanométrique [5]. La notion de nanomatériaux a réellement émergé lorsque les céramistes et métallurgistes ont constaté que l'affinement de la microstructure de leurs matériaux modifiait leurs propriétés [6].

Ce type de matériaux à structure nanométrique, selon la taille des grains, 30 à 50 % du volume est occupé par les joints de grains ou interfaces [7]. Ceci conduit à des propriétés spécifiques, ou à des propriétés différentes de celles des matériaux classiques à grains micrométriques. Ces changements concernent aussi bien les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques et électriques [8].

Ces nouvelles propriétés des nanomatériaux apparaissent grâce à trois effets principaux:

- L'effet de confinement des grains.
- La multiplication des surfaces et interfaces et des propriétés qui leur sont liées.
- L'intensification des interactions entre composants lorsque l'échelle du mélange devient plus faible ; mono-domaine [9].

1.3. Historique des nanomatériaux

Au 20ème siècle, les progrès de la physique permirent peu à peu d'étudier la matière à l'échelle atomique. Ces avancées conduisirent le physicien américain Richard Feynman à encourager dès 1959 les recherches sur des agrégats dont les dimensions sont inférieures au micromètre [10,11].

Feynman était certain que des matériaux formés à partir de tels grains présenteraient des propriétés remarquables. Ainsi fut lancé le développement des nanomatériaux, appelés encore matériaux nano phases. Les recherches furent d'abord menées de manière discrète en URSS et au Japon, puis à la fin des années 80, on commença à fabriquer et à utiliser les matériaux nano phases dans l'industrie. Bien qu'a priori seuls la dimension des agrégats et le nombre d'atomes qui les composent différencient les nanomatériaux des matériaux classiques, formés à partir des mêmes éléments chimiques, il s'avère que c'est tout un ensemble de propriétés qui varient fortement avec la taille des grains [11].

1.4. Types de matériaux nanostructurés

Les matériaux nanostructurés peuvent être classifiés selon différents critères: la dimensionnalité apparaît dans la littérature comme le critère le plus pertinent. Il convient de distinguer 4 grandes classes de nanomatériaux (figure 1.1) en fonction de la dimensionnalité [9,10]:

- **dimension 0** : cette classe de nanomatériaux recouvre les nanoparticules de dimension inférieures à la centaine de nanomètres (des amas d'atomes (\approx milliers) jusqu'à la nano particule ($\approx 10^6$ atomes)).
- **Dimension 1** : nous retrouvons dans les fibres ultrafines, les nanotubes. Le diamètre de ces objets est de quelques dizaines de nanomètres.

- **Dimension 2** : ce sont les dépôts. Nous retrouvons dans cette catégorie les couches simples et multiples modulées selon une ou deux dimensions
- **dimension 3** : les nanomatériaux massifs constituent cette classe. Nous y ajouterons également les poudres microniques nanostructurées essentiellement produites par des procédés mécaniques de type mécanosynthèse.

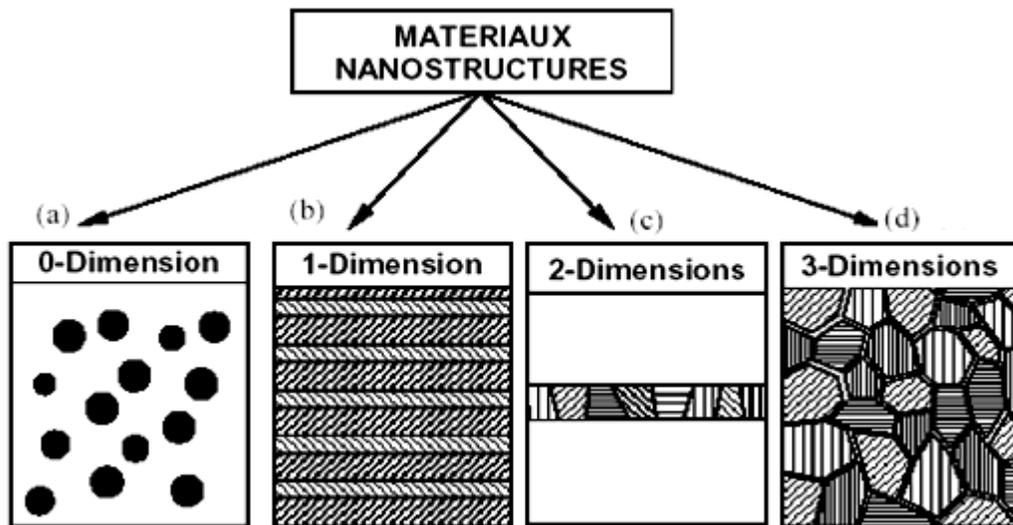


Figure 1. 1: Représentation des quatre types de matériaux nanostructurés, d'après Siegel

(a) nanoparticules ou amas d'atomes, (b) multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique, (c) couches simples nanostructurées, (d) matériaux nanostructurés à 3D [11].

La caractéristique essentielle des nanoparticules repose sur leur très importante surface spécifique. Autrement dit, le rapport particulièrement important « nombre d'atomes en surface / nombre d'atomes total de l'agrégat ». La figure (1.2) permet de réaliser cette spécificité.

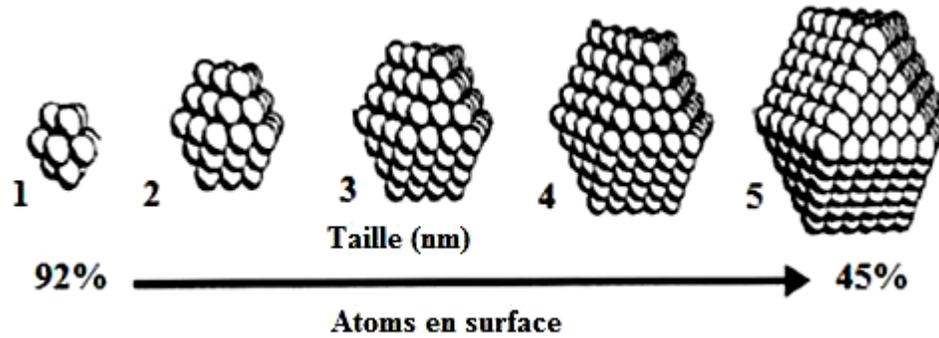


Figure 1. 2: Proportion des atomes en surface en fonction de la taille de l'agrégat [12]

Pour les nanomatériaux massifs (3D), la dimension très petite des cristallites conduit à une fraction volumique très importante des joints de grains, voir figure (1.3).

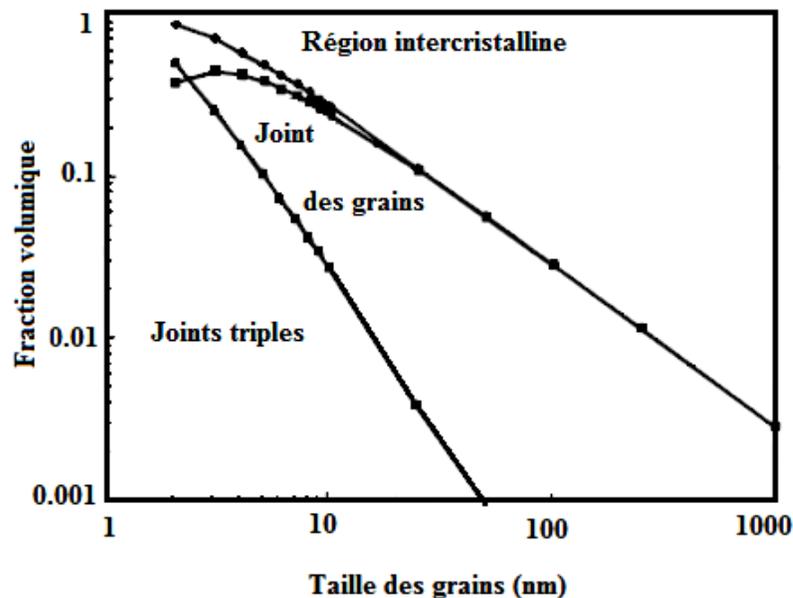


Figure 1. 3: Fraction volumique des joints de grains en fonction de la taille des grains [13].

Une spécificité a été récemment mise en évidence pour ces nanomatériaux. Il s'agit de nano-porosité ou encore de nano-volume libre. Selon les auteurs de cette référence [19], pour trois conditions d'élaboration, une porosité représentant 2 % du volume total a été d tect e. Il est bien évident qu'avec ce nouvel éclairage, les modifications observ es en particulier dans le domaine du comportement mécanique peuvent être expliqu es plus facilement.

1.4.1. Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle

Les amas sont de petites particules isolées contenant moins de 104 atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide (Ferro fluides). Par ailleurs, les nanoparticules sont des systèmes plus importants, composés d'environ 106 atomes. Comme pour les amas, les nanoparticules sont généralement synthétisées à partir de la phase vapeur par un nombre important de techniques physiques (méthode de condensation de gaz inerte). Les procédés sol-gel et de précipitation entre autres permettent de synthétiser plus particulièrement les nanoparticules qui peuvent être, ensuite, insérées dans une matrice polymère ou céramique ou exposées à des atmosphères réactives (exemple l'oxygène) [12].

1.4.2. Couches multiples et Couches simples nanostructurées d'une ou deux dimensions

Un matériau nanostructuré à une dimension (1D) est constitué d'empilements de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique tandis qu'une nano structure à 2 D est constitué d'une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique. Il est important de noter qu'une couche nanométrique aura un comportement quasi bidimensionnel et ses propriétés seront étroitement liées à la nature du substrat et à l'interface (phénomène de mismatch). Les matériaux multicouches sont composés de couches successives présentant aux interfaces un arrangement parfait de couches successives [13]. En raison de leurs propriétés spécifiques, telles que la magnéto-résistance géante, les multicouches revêtent un intérêt fondamental, notamment pour l'étude des mécanismes quantiques élémentaires. En plus, elles trouvent de nombreuses autres applications pratiques dans divers domaines, par exemple l'optique ou la mécanique (capteurs, microprocesseurs pour conduire à des réalisations dites "intelligentes")

1.4.3. Matériaux nanostructurés ou nanocristallins tridimensionnels

Les matériaux nano structurés sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à ~ 50 nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase interraciale avec un arrangement désordonné communément appelé joint de grain [13]. A cause de la taille des grains, une large fraction d'atomes dans ces matériaux est localisée à l'interface. Cette fraction volumique peut s'exprimer par :

$$V_g = 3e / \langle D \rangle \quad (1.1)$$

Où :

- e est l'épaisseur effective moyenne de la zone d'influence du joint de grain ;
- D est la taille moyenne des grains.

Pour une épaisseur e d'environ 1 nm et une taille de 10nm, V_g est d'environ 30%. On distingue généralement une épaisseur de zone intergranulaire variable. Le matériau présente alors une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles du matériau massif.

L'élaboration de ces matériaux à nanograins repose sur des voies d'élaboration extrêmement variées. Parmi ces modes de synthèse, nous pouvons citer la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation), de consolidation des clusters d'atomes ou le traitement thermique d'une phase métastable, la dévitrification partielle d'une phase métallique amorphe, et la mécanosynthèse utilisée sur des alliages intermétalliques.13] .ont synthétisé des poudres nanostructurées de fer par compaction de nanoparticules obtenues à l'aide de la méthode de condensation dans un gaz inerte. La densité mesurée sur des disques est d'environ 75% de la densité du matériau polycristalline. L'étude par spectrométrie Mössbauer a mis en évidence la présence des joints de grains présentant une structure désordonnée, séparant des grains cristallins ayant pour structure la phase cubique centrée (CC).

Les propriétés et la structure des nanograins ne dépendent pas seulement de la composition chimique, de la taille et de la forme des grains, elles dépendent également du mode d'élaboration [9]. Par exemple, l'utilisation de la mécanosynthèse (broyage) ou irradiation à très haute énergie entraîne l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nano grains cristallins séparés par des joints de grains.

La caractéristique commune de ces systèmes est la forte influence des zones interfaciales et superficielles sur les propriétés macroscopiques. L'effet de surface ou interface confère alors au matériau un caractère biphasé. Il devient ainsi nécessaire de comprendre la composition chimique et la structure de la surface ou du joint de grain (nombre de proches voisins et densité). Par ailleurs l'orientation

cristallographique varie d'un grain à un autre [15]. Sur la figure (1.4) est schématisée un modèle de nanostructure 3D composé de grains cristallins séparés par des joints de grains où les grains cristallisés (en blanc) sont liés par des joints de grains (en gris) possédant un ordre topologique et /ou chimique différent.

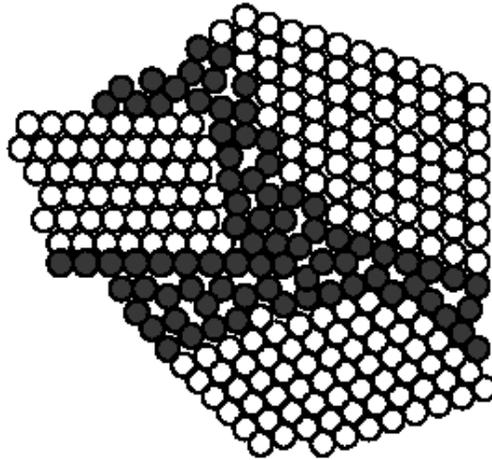


Figure 1. 4: Représentation schématique d'une nanostructure 3D [4].

1.5. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent contenir des phases cristallines, des phases quasi cristallines ou des phases amorphes. La taille des cristallites sont de l'ordre du nanomètre au moins dans une direction. On peut distinguer trois types de matériaux nanostructuré [4]:

- 1- Les lamellaires: ce type de cristaux possèdent une structure nanocristalline, couche par couche dans une seule direction.
- 2- Les filamenteuses: sont des matériaux nanostructurés dans deux des trois directions.
- 3- Les cristallites: est un matériau où la structure est celle des nano-cristaux dans trois directions.

1.6. Différents défauts structuraux

Il existe différents type de défauts selon leur dimension, parmi lesquels on peut citer:

- Défauts de dimension 0: sont des défauts ponctuels, les atomes interstitiels (figure 1.5);
- Défauts de dimension 1: linéaire, par exemple les dislocations.

- Défauts de dimension 2: sont des défauts surfaciques; joint de grain, joint de macle, défaut d'empilement... etc.
- Défauts de dimension 3: sont des défauts volumiques; pores, précipités, macles.

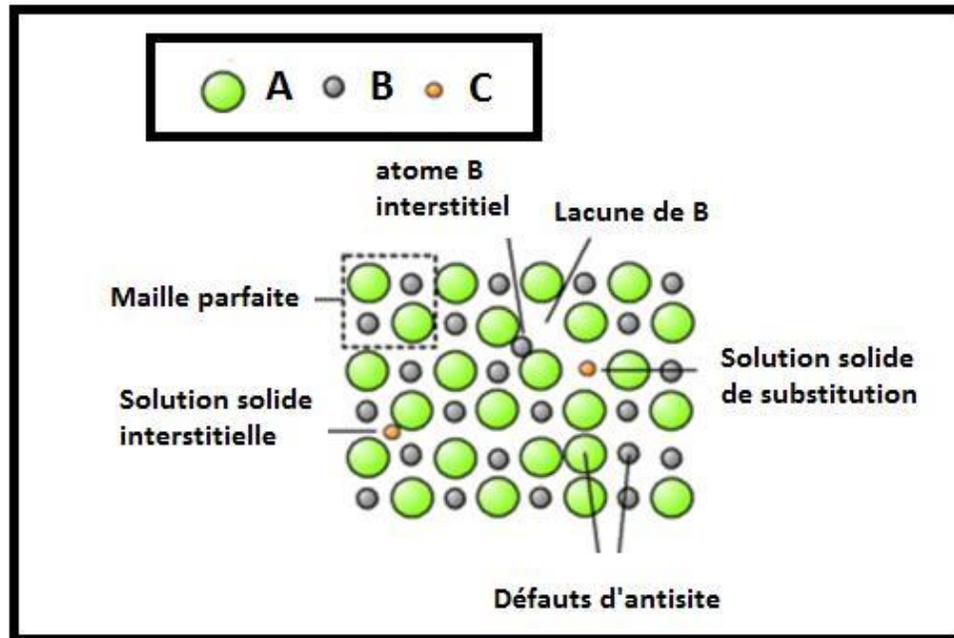


Figure 1. 5: Exemple de défauts ponctuels dans un cristal ordonné AB [4].

Quand la taille des grains devient nanométrique, le type et l'importance relative des défauts changent par rapport à ceux des matériaux polycristallins classiques. A côté des changements d'orientation cristallographie entre grains voisins, les grains des nanomatériaux peuvent différer, les uns des autres, par leur structure atomique et leur composition chimique. Les joints de grain et les joints triples (colonnes de rencontre de trois grains) sont les défauts prédominants du fait de la forte fraction des atomes, qui leur est associée [4].

1.7. Voies de synthèse des nano particules

Il existe deux approches dans l'élaboration des nanomatériaux (figure 1.6). Dans l'approche "bottom-up" typique, la matière est assemblée atome par atome pour former des particules ou des molécules intégrables dans des systèmes plus importants. Dans l'approche "top-down", à l'inverse, on part d'un matériau massif et on le réduit à l'échelle nanométrique. Diverses techniques chimiques et physiques

sont donc disponibles pour élaborer des nanoparticules. Ces différentes méthodes permettent d'obtenir des nanoparticules libres ou enrobées dans une matrice. Dans ce dernier cas, elles sont protégées de l'atmosphère extérieure (de l'oxydation dans le cas des métaux), et on évite leur agglomération en particules plus grosses [15].

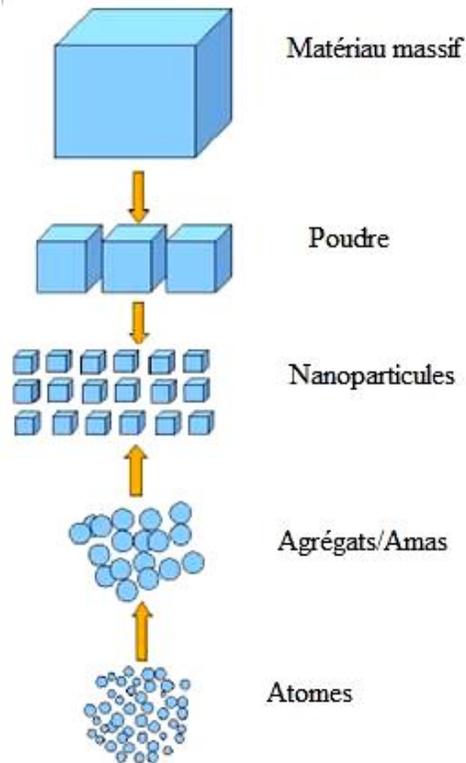


Figure 1. 6: Approche ascendante et approche descendante [16].

1.8. Élaboration des nanomatériaux

Les matériaux nanostructurés sont obtenus par une très large palette de méthodes physiques, chimiques et mécaniques. Pour ces dernières, il s'agit essentiellement de la mécanosynthèse. Pour la production des nanoparticules en grande quantité, la recristallisation des rubans amorphes et le broyage mécanique semblent utilisables [16].

➤ Procédés physiques

Le procédé le plus historique développé par Gleiter est montré dans la figure (1.7)[16]. Il est basé sur l'évaporation d'un matériau en atmosphère partielle et la collecte des nano-agrégats sur un doigt froid.

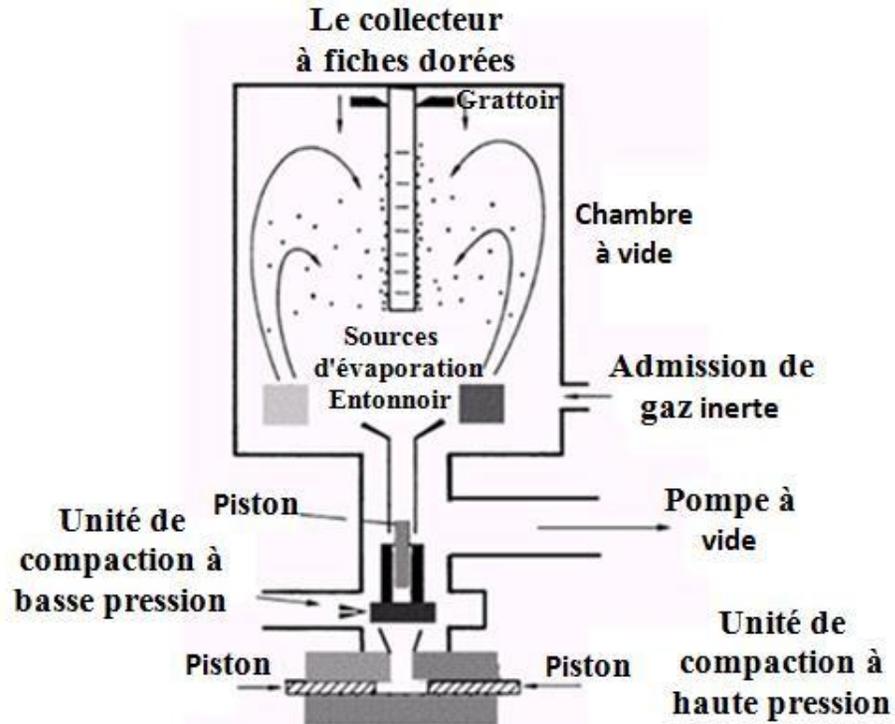


Figure 1. 7: Procédé d'évaporation / condensation développé par Gleiter [16].

La figure (1.8) présente le procédé développé par J. Bigot et repris depuis par Y. Champion (CECM CNRS Vitry)[17]. Il est basé sur le même principe que celui développé par Gleiter avec une variante consistant à condenser les atomes par l'intermédiaire non plus d'une atmosphère partielle d'un gaz (inerte ou réactif), mais dans de l'azote liquide. Ces deux procédés conduisent à l'obtention de nanoparticules.

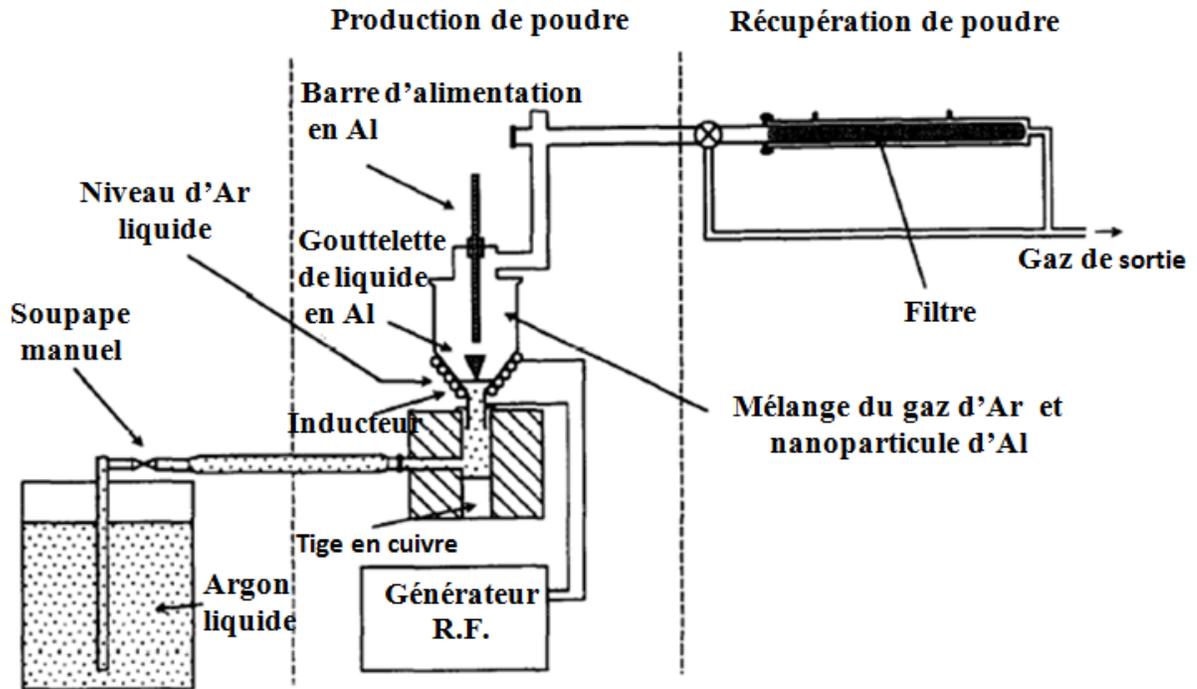


Figure 1. 8: Procédé d'évaporation condensation en phase liquide développée par Bigot [17].

➤ Dépôt physique en phases vapeurs

Les vapeurs sont générées par diverses méthodes (évaporation, pulvérisation, ablation laser ou par faisceau d'ions), elles sont ensuite condensées sous un substrat. Cette méthode demande un vide très élevé [18].

➤ Dépôt chimique en phases vapeurs

Dans cette technique, les espèces gazeuses réagissent chimiquement sur une surface chaude, dans le but de former un nouveau composé [18].

➤ Traitement de conversion par pulvérisation

La méthode implique l'atomisation des précurseurs dans des aérosols et leur dispersion par un milieu gazeux vers un réacteur chauffé où cette solution est évaporée et forme des particules ultrafines ou des couches minces [18,19].

➤ Pulvérisation

C'est une méthode de vaporisation des atomes et clusters (neutres et chargés) par l'action des ions accélérés à grandes énergies [19].

➤ **Ablation laser**

Cette technique utilise des lasers de haute énergie en impulsion pour vaporiser des clusters d'ions de la surface des solides [19].

➤ **Condensation des gaz inertes**

Cela consiste en la volatilisation des monomères, le refroidissement de ces monomères par un gaz inerte froid et la croissance des clusters par l'addition des monomères aux clusters ou par l'agrégation des clusters [19].

➤ **Processus sol-gel**

Cette méthode consiste en la génération d'une suspension liquide (sol) qui est après transformée en un gel visqueux et ensuite en un solide [17].

➤ **Synthèse mécano-chimique**

Dans ce processus, les matériaux sont activés mécaniquement par broyage mécanique dans le but d'induire des réactions chimiques entre eux pendant ou après le broyage [17].

➤ **Cristallisation des rubans amorphes**

Un ruban amorphe est préparé par refroidissement rapide par exemple et est ensuite recuit pour réaliser la recristallisation du solide amorphe [16].

➤ **Broyage mécanique**

Dans cette technique, des poudres élémentaires ou préallées sont déformées plastiquement, mélangées et déformées plastiquement de nouveau [17,18].

1.9. Élaboration par mécanosynthèse

1.9.1. Généralité sur la mécanosynthèse

La mécanosynthèse est une technique de broyage qui permet d'élaborer toute sorte de matériaux (de métalliques à ioniques, cristallins ou non), notamment des matériaux difficiles à synthétiser tels que des solutions solides étendues, des alliages d'éléments immiscibles et des composés métastables [8]. Elle a été développée dans les années 70 afin d'élaborer des nanocomposites à base d'Aluminium (ALCOA) et de Nickel (INCO) pour des applications essentiellement de type mécanique. Elle

consiste à utiliser l'énergie mécanique pour réduire la taille des grains du matériau [8], et permet d'obtenir des nanoparticules ou des particules microniques nanostructurées (la taille des grains est de l'ordre de 10 nm). Cette technique est basée sur la succession de fractures et soudures provoquées lors de chocs mécaniques [18].

L'avantage essentiel de ce procédé est sa versatilité puisqu'il est applicable à tous les types de matériaux (organiques et inorganiques, semi-conducteurs et métalliques). Il présente également l'avantage d'être aisément modulable de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle [18,19].

Le broyage des compacts obtenus à partir de la poudre produite par réduction, atomisation ou électrolyse est également une opération très classique. Il permet également de réaliser le mélange à plusieurs matériaux. Il peut permettre aussi la fabrication des phases hors équilibre telles que des alliages amorphes, des solutions solides étendues et des structures nanocristallines.

Une opération de broyage est la conjonction de plusieurs phénomènes (fracturation, déformation et soudage à froid des particules) dont l'importance relative dépend des propriétés physiques et chimiques de la poudre broyée, du milieu dans lequel le broyage est effectué (vide, gaz, liquide) et des conditions de broyage.

1.9.2. Historique de la mécanosynthèse

La fabrication des alliages à partir des poudres métalliques ou non métalliques est une technique ancienne, mais c'est seulement depuis J. S. Benjamin que l'on s'est rendu compte que le broyage à haute énergie pouvait directement synthétiser des alliages. Cette technique de mécanosynthèse a été développée en premier temps par Benjamin et al [21], à la fin des années soixante.

L'objectif était de réaliser des alliages d'oxydes complexes à dispersions forcées (ODS = renforcement par dispersion d'oxyde). L'application commerciale était centrée sur le développement des superalliages et alliages ODS à base de nickel, de fer, ou d'aluminium. Au début des années 70, la mécanosynthèse permet par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur de broyeurs de type attriteur ou broyeur de type horizontal d'obtenir des poudres constitutives du matériau composite métallique souhaité [21].

L'élaboration des matériaux par mécanosynthèse nécessite la présence de quatre éléments essentiels [5]:

1. Des poudres élémentaires ou préallées constituant le produit à élaborer,
2. Un moyen de choc : des billes ou des barreaux suivant la technique adoptée,
3. 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),
4. 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 une dimension type "spex".

1.9.3. Différentes étapes de la mécanosynthèse

Durant le broyage les particules sont aplaties, fracturées puis soudées (collage-décollage), le collage-décollage sont les événements de base dans l'élaboration des alliages nanostructurés par mécanosynthèse (figure 1.9).

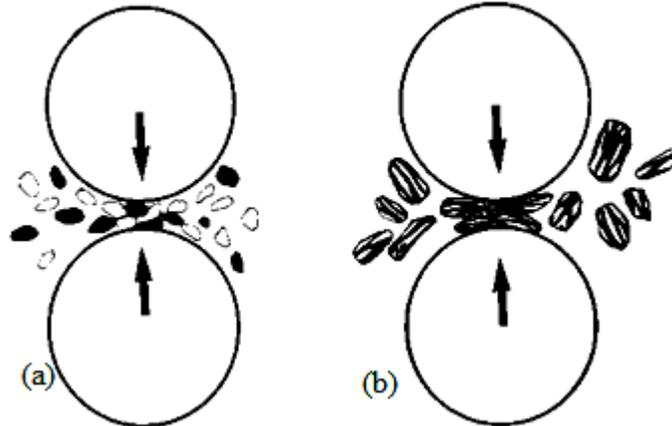


Figure 1. 9: Phénomène du collage-décollage de la poudre durant le broyage [5].

L'évolution de la mixture des poudres passe par différents stades représentés sur la figure (1.10)[6].

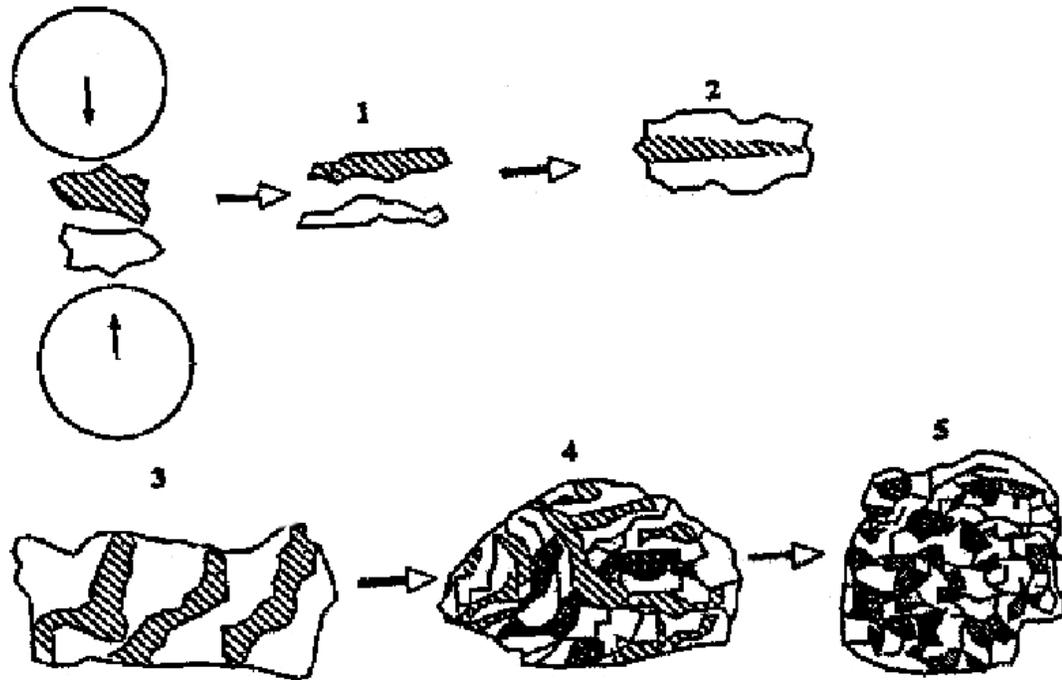


Figure 1. 10: Mécanismes de soudage et de fracture des particules [5].

1.9.3.1. Stade initial

Durant ce stade, des particules de poudres sont aplaties par la force de compression due à la collision des billes puisque le matériau est généralement doux à ce stade. Le micro forgeage entraîne un changement de la forme des particules individuelles, des clusters ou agglomérats de particules. Pour les systèmes ductiles-ductiles, une structure lamellaire avec une séparation claire entre les différents éléments se développe au début du broyage [5].

1.9.3.2. Stade intermédiaire

Le changement significatif qui se produit durant ce stade est mis en évidence par la différence de la morphologie des particules par rapport à celle du stade initial. Le processus de soudage est important et la déformation plastique conduit à la formation de structure lamellaire dans le cas du mélange ductiles-ductiles. Les processus de fracture et de soudage sont dominants à ce stade (orientation aléatoire des lamelles). Ainsi, le phénomène de fracture entraîne la diminution de l'épaisseur des lamelles et des dislocations peuvent prendre place. La composition chimique de la poudre est toujours non homogène à ce stade [19].

1.9.3.3. Stade final

Un affinement considérable et une diminution de la taille des grains sont évidents à ce stade. La microstructure paraît plus homogène à l'échelle macroscopique que celle des stades précédents. Aucune structure lamellaire n'est observée et l'alliage est déjà formé. Ce dernier à une composition identique à celle du mélange initial dont la taille des grains est de l'ordre de quelques nanomètres.

Ce stade est caractérisé par un équilibre entre les processus de fracture et de soudage. Sachant que les forces de liaisons des particules de poudre sont plus fortes lorsque la taille des grains est faible, les déformations ne sont plus possibles, car elles nécessitent une grande force pour fracturer les particules. Ce cas peut être bien décrit par la relation de HALL-Petch [22].

$$\sigma = \sigma_0 + kD^{-1/2} \quad (1.2)$$

Où

σ : contrainte minimale nécessaire pour déformer plastiquement un matériau,

σ_0 : contrainte initiale;

K: constante dépendant du matériau;

D: taille moyenne des grains.

En se basant sur ces différents éléments nécessaires pour réaliser une mécanosynthèse, différents types de broyeurs ont été développés. Lors du broyage, les particules de poudre s'écrasent entre billes-billes où billes-parois des jarres puis s'allongent sous l'effet de la pression.

L'énergie transférée à la poudre au cours des chocs produit des déformations importantes accompagnées du phénomène de durcissement et d'élévation de la température locale. Cette élévation peut être significative et favorise certaines transformations. Il a été montré l'existence de deux seuils énergétiques au cours des chocs billes-billes ou billes-parois. Le premier se présente comme étant le minimum nécessaire pour amorphiser un système donné et le deuxième comme étant un maximum au-delà duquel le système se recristallise partiellement (fracture et soudure). Ces mécanismes répétés conduisent à la formation de structures de plus en plus fines dans lesquelles prennent place des relations à l'état solide jusqu'à l'obtention du produit final qui a une composition proche de celle du mélange initial [23].

1.9.4. Paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

- Énergie du broyeur

Elle dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [24]. L'énergie du broyeur nous donne un autre paramètre important: la vitesse de broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et font croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation) [8].

- Nature des billes et des jarres
- Elles dépendent du type d'acier des billes, leur dimension et leur nombre qui influencent l'efficacité du broyage [7,19].
- Rapport masse bille/masse poudre

Le rapport masse bille/masse poudre influe sur la formation des phases dans les poudres broyées, et peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. La croissance de ce rapport peut réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [8,19].

- Degré de remplissage

Le degré de remplissage de la jarre avec les billes est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume de la jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes [8,19].

- Atmosphère

L'atmosphère dans laquelle se poursuit le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes (Ar, He) sont utilisés pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N₂ ou H₂ pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc. [8].

Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans le composé final [26]. En

fonction de la nature de l'atmosphère de broyage, la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère du gaz inerte).

- Temps de broyage

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage [19].

- Broyage continu ou séquentiel

Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu par un broyage avec des pauses [26]. L'utilisation des agents de contrôle du processus peut conduire à une taille de cristallites déterminée par la régulation des processus de soudage à froid, mais avec des effets contaminants sur la poudre finale [8].

- Température

La température du broyage a aussi une influence sur l'état final du produit. Une température élevée engendre une augmentation de la taille des cristallites, mais réduit les contraintes et la solubilité à l'état solide [8]. La température varie pendant le processus de broyage ; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [27].

- Contamination

Elle est le grand défi de la mécanosynthèse, parce qu'elle est toujours présente. Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres :

- Les billes et les jarres
- Contamination en fer, dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [8,24].

- Les poudres broyées, la nature de ces poudres, la dimension des particules, le type de poudre (fragile, ductile) [28].
- L'atmosphère de broyage, réaction avec la poudre broyée et obtention des produits in désirés.
- Les agents de contrôle du processus, généralement des produits organiques ajoutés en proportion de 1 à 5 % massiques aux poudres broyées qui forment des produits incorporés dans le composé final [8].
- La température de broyage.
- Le temps de broyage.

Une méthode de réduction de la contamination sans trop diminuer le rendement des broyeurs est proposée dans la référence [29].

1.9.5. Différent type de broyeurs

Un broyeur peut être décrit simplement comme une enceinte fermée contenant des éléments broyants (généralement des billes d'acier ou des galets) animés d'un mouvement de rotation ou de vibration (figure 1.11). Le mouvement des éléments broyant et de la charge de poudre diffère d'un broyeur à un autre, en fonction de la cinématique des billes prises individuellement, des mouvements de masses et de l'importance relative de l'impact, du cisaillement: de l'attrition et de la compression appliquées sur les particules de poudres.

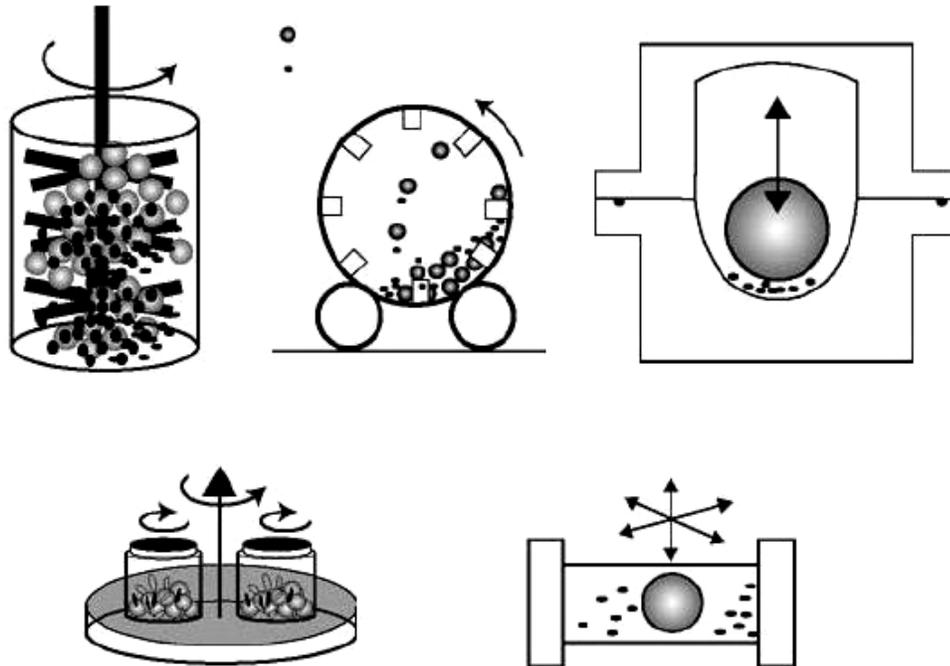


Figure 1. 11: Différents types de broyeurs mécaniques [19].

1.9.5.1. Broyeurs vibratoires

Le principe de ce broyeur est basé sur un mouvement vibratoire à haute fréquence d'un cylindre contenant la poudre et les billes. [28]. Ce dernier peut traiter une certaine quantité de poudre dans un temps relativement court (figure 1.12). Ce broyeur se présente le plus souvent sous la forme d'un cylindre à axe horizontal animé d'un mouvement vibratoire. Les mouvements des billes et des particules de poudre dépendent de nombreux facteurs, dont la fréquence et l'amplitude de vibration, la courbure des parois de l'enceinte, etc. Les forces d'impact dépendent également de la masse des éléments broyant. Un broyage très énergétique peut être obtenu en utilisant des fréquences élevées et des amplitudes faibles. Les billes utilisées sont généralement plus petites que dans un broyeur à tambour. Ces broyeurs très énergétiques sont très efficaces pour produire des alliages à l'état solide et des métaux renforcés par dispersion d'oxydes.

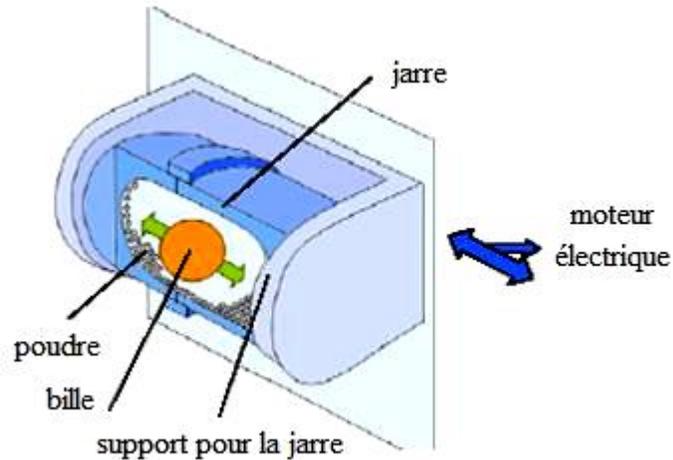


Figure 1. 12: Broyeur vibrant [30].

1.9.5.2. Broyeur horizontal

Dans un tel type de broyeur les poudres et les billes (on utilise parfois des barreaux, à la place des billes), sont mis dans un cylindre de diamètre supérieur à un mètre en général. Le cylindre tourne autour de son axe central à une vitesse de rotation inférieure à la vitesse critique qui correspond au collage des billes (ou des barreaux) contre la surface intérieure du cylindre. Les broyeurs horizontaux permettent de traiter une grande quantité de poudre de l'ordre de 1 tonne avec un ajout de 106 billes (avec une masse de 10 tonnes). Cependant, ce broyeur est aussi bien adapté à la production industrielle que pour la recherche et le développement.

1.9.5.3. Broyeur à tambour tournant ou broyeur à boulets

Ces broyeurs sont des tambours tournants cylindriques à axe horizontal (figure 1.13). Le mouvement des billes à l'intérieur de l'enceinte dépend de la vitesse de rotation (généralement quelques dizaines de tr/min). Elles peuvent soit rouler en rangées parallèles le long de la paroi en écrasant la poudre contre celle-ci, soit tombé en chute libre sur les autres billes et les particules au fond du tambour. Des arêtes peuvent être placées à l'intérieur de la cuve pour favoriser l'entraînement des billes et de la poudre. Les billes ont généralement un diamètre de 6 à 25 mm pour un diamètre de broyeur compris entre 1,2 et 1,8m.

Les durées de broyage sont plus longues que dans un attriteur ou un broyeur vibrant, mais la productivité est nettement supérieure- Ces broyeurs permettent

habituellement de broyer des métaux, en utilisant un adjuvant destiné à empêcher l'agglomération par soudage et à limiter l'oxydation.

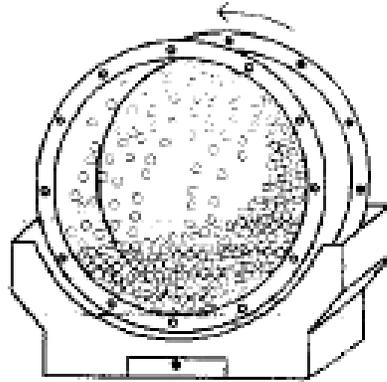


Figure 1. 13: Broyeur à tambour tournant [29].

1.9.5.4. Broyeurs attriteurs

Les broyeurs de ce type sont constitués d'une cuve cylindrique munie d'un arbre tournant vertical sur lequel sont fixés des bras horizontaux entraînant les billes dans leur mouvement (Figure 1.14). Le broyage s'effectue par impact et par cisaillement. Les Attriteurs utilisent des billes plus petites (quelques millimètres) et des vitesses de rotation (de l'arbre) nettement plus grandes (60 à 400 tr/min) que les broyeurs à tambour.

Pour les matériaux durs (céramiques, carbures ou métaux durs), les attriteurs sont plus efficaces que les broyeurs tournants ou vibrants. Dans des mélanges de carbure de tungstène et de cobalt utilisés pour la fabrication d'outils coupants, ils permettent d'obtenir rapidement une poudre très fine ($<1\mu\text{m}$) avec une excellente répartition du cobalt. Ces broyeurs peuvent aussi être utilisés pour broyer des poudres métalliques sous atmosphère inerte, par exemple pour réaliser la mécanosynthèse, mais ils sont dans ce cas nettement moins intéressants d'un point de vue économique que les gros broyeurs tournants ou vibrants.

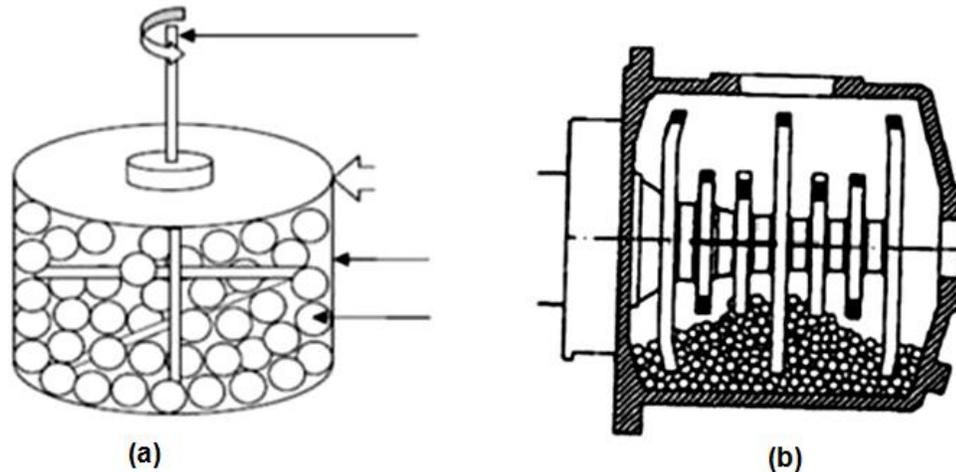


Figure 1. 14: Broyeur attriteur (a) Vertical et (b) Horizontal [1].

1.9.5.5. Autres techniques basées sur le choc

a) Procédé Coldstream

Dans ce procédé, le matériau à pulvériser est entraîné par un jet de gaz et projeté à grande vitesse sur une cible fixe. La poudre obtenue est tamisée et les particules grossières sont réintroduites dans l'enceinte pour subir un nouvel impact sur la cible. La détente adiabatique des gaz à la sortie de la buse créant un effet de refroidissement très important (supérieur à l'énergie générée par le choc).

Le Coldstream est utilisé pour pulvériser des matériaux durs, abrasifs et coûteux comme le carbure de tungstène, les alliages de tungstène, le molybdène, les aciers à outils, le béryllium...etc. Il permet de transformer rapidement une poudre grossière en une poudre inférieure à un micron. Les avantages de ce procédé sont la simplicité, le faible coût d'utilisation et la basse température qui limite l'oxydation. Pour des matériaux plus classiques, l'utilisation de ce procédé peut être justifiée pour la production de poudres plus fines que celles commercialement disponibles en partant de poudres atomisées.

b) Broyeurs à marteau et à barreaux

Ces broyeurs sont utilisés dans l'industrie de la métallurgie des poudres pour broyer de grosses quantités de frittés qui sont des produits intermédiaires dans la production de poudre métallique par réduction de leurs oxydes. Les broyeurs à marteau et à barreaux permettent de broyer des poudres dont la taille varie entre 150

à 200 μm tout en limitant l'écroutissage et la densification, ce qui est favorable pour conserver une bonne compressibilité.

1.9.5.6. Broyeur planétaire

Les broyeurs planétaires sont des broyeurs ayant connu au cours des onze dernières années les développements les plus importants. Dans de tels types de broyeurs, connus comme broyeurs centrifuges, les jarres dans lesquelles on met les billes sont fixées sur des satellites tournants qui sont montés sur un plateau tournant lui aussi. Les jarres tournent avec une vitesse angulaire Ω_1 , le plateau tourne quant à lui avec une vitesse angulaire Ω_2 . Dans ce type de broyeur, la vitesse angulaire du plateau est opposée à celle des satellites.

L'échantillon utilisé dans un broyeur planétaire est mis dans les jarres sous forme de poudres puis on rajoute les billes et on ferme les jarres. Les broyeurs planétaires les plus utilisés dans les laboratoires sont de type Fritch pulvérisette P5 et P7 [29](figure 1.15). Les deux broyeurs fonctionnent selon le même principe. Dans ces deux machines, les vitesses de rotation des satellites (sur lesquels sont fixés les jarres) et des plateaux sont mécaniquement couplées. La seule différence entre les deux broyeurs (P5 et P7) réside dans leurs capacités et leurs vitesses de rotation.

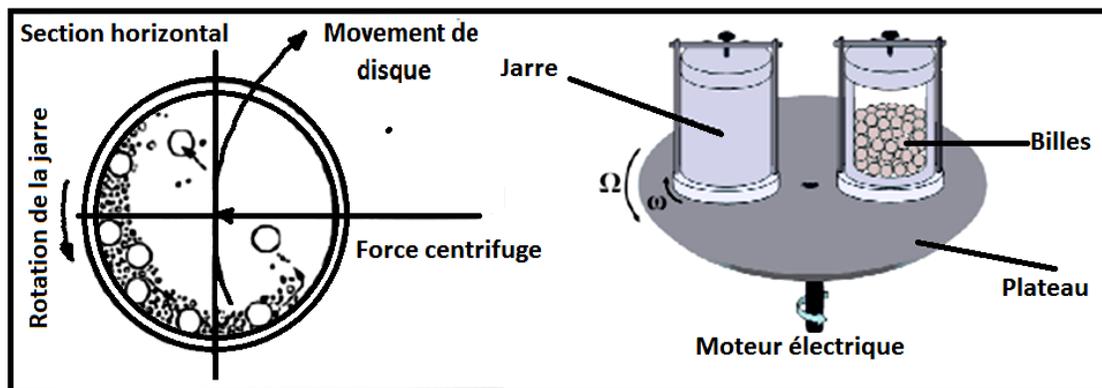


Figure 1. 15: Schématisation d'un broyeur planétaire [31].

1.10. Paramètre de broyage

Les poudres de départ et celles obtenues après broyage dépendent de nombreux paramètres tels que:

- L'intensité du broyage qui est un paramètre critique en mécanosynthèse, car elle mesure l'énergie de broyage qui est directement proportionnelle à la puissance générée durant le processus de broyage.

- L'un des problèmes cruciaux en mécanosynthèse est la contamination. Cette dernière peut être liée aux outils de broyage (nature des billes et des jarres), à l'atmosphère dans laquelle se fait le broyage (l'argon ou l'azote). Pour minimiser cette contamination, différents matériaux peuvent être utilisés comme outils selon la nature des poudres étudiées et les jarres préparées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants.
- L'utilisation des différents types de broyeurs peut conduire à différents mécanismes et cinétiques de formation pour le même mélange. De plus, l'énergie de broyage, qui varie selon les vitesses de rotation des jarres, joue un rôle important dans la formation des alliages et la nature des poudres finales.
- Le rapport de la masse des billes à celle de poudres est un paramètre important en mécanosynthèse. En effet, plus le rapport est grand, plus il s'avère néfaste pour le processus de broyage. Le rapport le plus utilisé est compris entre 10/1 et 20/1.

1.11. Changement de la structure

La structure et la taille des particules des poudres broyées dépendent des propriétés mécaniques des poudres initiales. On distingue trois types de mélanges de poudres.

1.11.1. Mélanges ductiles-ductiles

Le broyage de poudres ductiles-ductiles conduit à la formation d'une structure lamellaire alternée des éléments de départ durant les premières heures. Au cours du broyage, les déformations plastiques réduisent les différences entre les lamelles jusqu'à ce qu'elles ne soient plus détectables. Le broyage prolongé conduit à l'homogénéisation de la taille des particules.

1.11.2. Mélanges ductiles-fragiles

Durant le broyage, les particules fragiles sont fragmentées et les fragments formés se mélangent aux particules ductiles. Une fine dispersion de la phase fragile dans la matrice ductile est réalisée si les particules fragiles ne sont pas solubles dans la matrice.

1.11.3. Mélanges fragiles-fragiles

Dans ce type de mélange, on s'attend à ce que le broyage ne conduise qu'à une réduction de la taille des particules. Cependant certains cas des solutions solides d'éléments fragiles ont pu être élaborés.

1.12. Le titane et ses alliages

Le titane et ses alliages sont largement utilisés, en raison de leurs propriétés intéressantes, en particulier leur excellente résistance à la corrosion du fait d'une grande inertie chimique, associée à une faible densité comparativement à l'acier [30, 31]. Ils possèdent de plus de bonnes caractéristiques mécaniques ainsi que des températures de fusion relativement élevées [30-34]. De fait, ce sont des matériaux qui trouvent de larges applications dans les domaines aéronautique et spatial ainsi que dans l'industrie automobile, spécialement l'alliage Ti6Al4V. On les utilise également dans les réacteurs chimiques en raison de leur inertie vis-à-vis de nombreux milieux agressifs tels que les milieux chlorurés [35,42]. De plus, grâce à leur biocompatibilité avec les tissus humains, les alliages de titane constituent des matériaux de choix en orthopédie et en implantologie (prothèse de la hanche, implants dentaires, visserie chirurgicale,...) [43,46]. Tant dans l'eau de mer que dans le corps humain, son excellente tenue à la corrosion est due à la formation d'une couche naturelle autopassivante et autorégénérante d'oxyde de titane de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur [36, 44].

1.12.1. Titane pur

Le titane pur est un métal de la colonne IVB de la classification périodique des éléments, présentant deux structures cristallographiques différentes, la phase α et la phase β , stables respectivement à basses et à hautes températures (Figure. 1.16) (La phase α est stable à température ambiante). La structure cristalline est de type

hexagonal compact de paramètres de maille à 25°C : $a = 2,950 \text{ \AA}$, $c = 4,680 \text{ \AA}$, $c/a = 1,587$.

Au cours du chauffage, la transformation allotropique du titane se produit à 882°C, ce qui correspond au passage de la phase α à la phase β . Cette dernière phase, de réseau cristallin cubique centré ($a = 3,32 \text{ \AA}$ à 900°C), subsiste jusqu'à la fusion à 1670°C. La température $T_{\beta} = 882^\circ\text{C}$ à laquelle a lieu la transformation allotropique $\alpha \leftrightarrow \beta$ est appelée "transus β ". La température exacte de transformation est largement influencée par les éléments substitutifs et interstitiels. Elle dépend donc fortement de la pureté du métal.

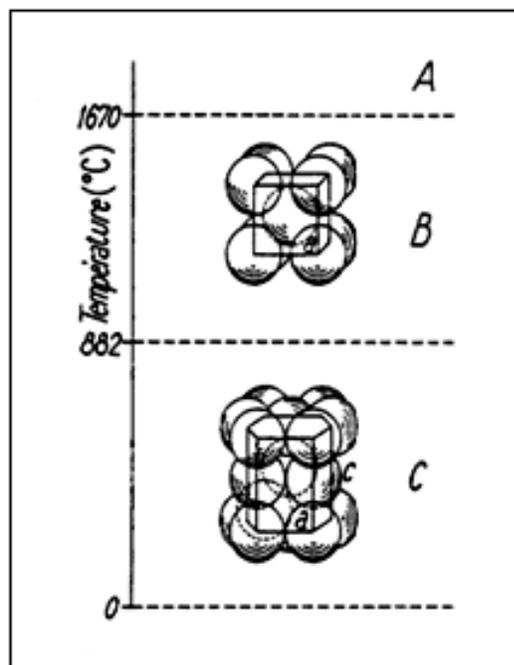


Figure 1.16 : Cristallographie du titane pur en fonction de la température : A : Etat liquide, B : phase β cubique centrée ($a = 3,32 \text{ \AA}$), C : Phase α hexagonale compacte ($a = 2,95 \text{ \AA}$; $c = 4,68 \text{ \AA}$; $c/a = 1,587$) [31].

1.12.2. Les alliages de Titane

Le titane est un métal de transition qui peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition (en substitution ou en insertion dans le réseau selon la nature de ceux-ci). Ces éléments agissent sur la transformation de

phase en influençant le domaine de stabilité ainsi que les cinétiques de germination et de croissance de l'une ou l'autre des phases α ou β .

Le titane et ses alliages présentent une valeur ajoutée pour le concepteur étant donné leurs bonnes propriétés physiques (masse volumique faible, bon comportement à haute température, etc...) notamment le Ti6Al4V qui est le plus utilisé dans le domaine aéronautique. Par contre, du point de vue de l'usineur, c'est un matériau difficile à usiner à cause de ses propriétés physicochimiques (faibles conductivité thermique, réactivité chimique) et d'autres phénomènes qui leur sont associés (usure rapide des outils, broutage, température élevée). Pour cela, le choix d'un outil performant est crucial, avec comme principale exigence, de posséder une dureté à chaud élevée. A l'heure actuelle, les outils carbures revêtus et non revêtus présentent un bon compromis durée de vie/prix. D'ailleurs la plupart des fabricants les préconisent pour l'usinage du titane et de ses alliages.

1.12.2.1. Classifications des alliages de titane et effets des éléments d'alliages

L'addition d'un élément d'alliage fait apparaître dans le diagramme un domaine biphasé $\alpha + \beta$. Note que les éléments à faible rayon atomique (C, B, O, H, N) entrent en insertion dans le réseau, alors que les autres forment des solutions solides de substitution. Les éléments d'addition influent différemment sur le diagramme d'équilibre, certains sont alphagènes (ils favorisent le domaine α hexagonal compact), d'autres bêtagènes (ils favorisent le domaine β cubique centré) ou neutres. Les éléments "alphagènes" augmentent les températures de transformation tandis que les éléments "bêtagènes" les abaissent. En outre, ceux-ci sont classés en deux catégories : -les éléments isomorphes qui stabilisent la phase β à la température ambiante, -les éléments eutectoïdes qui donnent naissance à des composés intermétalliques. Les éléments β eutectoïdes tels que le fer, le chrome, le manganèse, etc., donnent naissance à des composés intermétalliques définis. Les éléments β isomorphes tels que le molybdène, le vanadium, etc., donnent naissance à une solution solide continue en phase β .

Il est alors possible de classer les alliages de titane dans différentes classes selon la nature de leur composition chimique:

- Les alliages α contiennent une forte majorité d'éléments alphas et présentent, à température ambiante, quasiment 100% de phase α ,
- Les alliages β et quasi β sont constitués principalement de la phase β stable ou métastable,
- Les alliages α et β contiennent à la fois les phases α et β à température ambiante. Remarquons que le titane commercialement pur est en fait un alliage α , car il contient toujours des impuretés telles que le fer, et des éléments interstitiels : carbone, oxygène, azote et hydrogène [45].

1.12.2.2. Présentation de l'alliage de titane (TA6V)

L'alliage considéré dans l'étude est le Ti6AlV4 (ou TA6V). Le bon compromis entre résistance mécanique et ténacité, en plus de sa faible densité (4,42 g/cm³) et son excellente résistance à la corrosion en fait l'un des plus utilisés dans divers domaines d'application (industrie chimique, aérospatiale, biomédicale ...). Il s'agit de pièces forgées, usinées ou matricées.

La composition de l'alliage est de 6% en poids d'aluminium et 4% en poids de vanadium, et des éléments résiduels. Nous avons représenté sur la (figure 1.17) un schéma du diagramme de phase pseudo-binaire du Ti-6Al-4V.

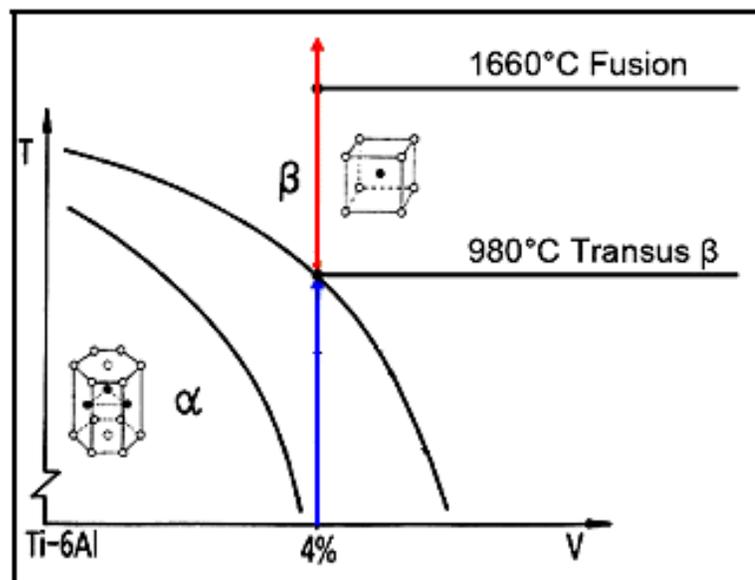


Figure 1.17 : Diagramme schématique pseudo-binaire du TA6V [45].

A une température ambiante, le TA6V est biphasé α (HCP) + β (CC) avec un très faible pourcentage de phase β . Au cours du chauffage lent, il y a

dissolution de la phase α , et la fraction de phase β augmente pour être égale à 1 aux températures supérieures à la température de transus $T\beta$. Cette valeur, de l'ordre de 980-1000°C, est fonction de la composition de l'alliage et est très sensible aux teneurs en éléments résiduels, notamment l'oxygène. Au-delà de la température $T\beta$, seule la phase β est présente. Elle est de structure cubique centrée de paramètre $a = 3,192 \text{ \AA}$ (ce paramètre est inférieur à celui du titane pur du fait de la contraction induite par le vanadium dont le paramètre de maille est plus petit que celui du titane). La température de fusion du TA6V se situe vers 1660°C et sa température d'ébullition est autour de 3285°C [45].

1.12.3. Les domaines d'application de titane

Le titane est un matériau encore relativement peu employé à ce jour. En effet, sa consommation mondiale en 2000 est estimée à environ 50 à 60 000 t, maximum 100 000 t. Son prix moyen est assez élevé. Il est d'environ 18 euros/Kg, soit 2 fois celui du nickel, 8 fois celui de l'aluminium et 12 fois celui de l'acier inoxydable. Malgré cela, ses applications sont relativement diversifiées et concernent de nombreux secteurs dont les principaux sont :

- L'énergie, la chimie, la pétrochimie (environ 48 %) : l'off-shore, les usines de dessalement et de production de chlore, de chlorate et d'urée, les échangeurs de chaleur, les papeteries, les vannes, les pompes, la robinetterie, etc.
- L'aéronautique civile (environ 35 %) et l'aéronautique militaire (environ 7 %) : pièces de moteur, turbines d'hélicoptère, pièces de structure d'aéronef, éléments de train d'atterrissage, boulonnerie.
- Les sports et loisirs (environ 5,5 %) : les équipements de golf, queues de billard, raquettes de tennis, turbines de jet-ski et pièces de cycles.
- Le médical (environ 1,5 %) : les prothèses de hanches, de rachis, de genoux, articulaires, buccales et dentaires, les tiges fémorales, agrafes, vis, crochets, pivots, plaques, etc.
- Le bâtiment (environ 1 %) : matériau de surface.
- Divers (environ 2 %) : la lunetterie (monture), l'horlogerie (boîtier), pièces de voiture de compétition (soupape, ressort, culbuteur, bielle, axe de transmission), le militaire (blindage, canon léger, fusil d'assaut), les machines

à très grande cadence (éléments de manutention), coutellerie, instruments de musique (flûte), l'industrie navale (éléments de bateaux, de sous-marins) [50], etc.

1.12.4. Caractéristiques générales de titane

Les principales caractéristiques remarquables du titane et de ses alliages sont les suivantes : faible masse volumique (4,5 g/cm³), soit environ 60 % de celle de l'acier,

- excellente tenue à la corrosion, notamment dans l'eau de mer ou le corps humain par formation d'une couche naturelle autopassivante et autorégénérante d'oxyde de titane de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur,
- Caractéristiques mécaniques élevées jusque 600 °C et jusqu'aux températures cryogéniques,
- Mises en œuvre et transformation à partir des techniques existantes de moulage; mise en forme et d'usinage, bien que nécessitant parfois des précautions particulières,
- Amagnétisme (pas d'interférence par les implants lors d'examen IRM et RMN),
- Coefficient de dilatation légèrement inférieur à celui de l'acier et égal à 50 % de celui de l'aluminium,
- faible conductibilité thermique,
- faible module d'Young (100 GPa,) assez proche de celui de l'os,
- Absence ou faible caractère allergique au contact de la peau,
- Propriété bactériostatique, par exemple sur implant dentaire,
- Biocompatibilité, notamment avec le titane pur.

1.13. Propriétés physiques du titane

Les propriétés physiques du titane sont résumées dans le tableau 1.1, comparativement à d'autres matériaux.

Tableau 1.1 : Propriétés physiques du titane comparé à d'autres matériaux [46]

Propriétés	Mg	Al	Ti	Fe	Cu
Masse volumique (g/cm³)	1,74	2,70	4,51	7,86	8,94
Module d'élasticité (GPa)	45	70	110	210	120
Point de fusion (°C)	650	660	1670	1535	1084
Conductivité thermique à 20°C (W/m .°C)	146	240	16,7	71	380
Résistivité électrique x 10⁻⁸ (Ω.m)	4,4.	2,68	47,8	10	1,7
Coefficient de dilatation x 10⁻⁶ (m/°C)	25,7	24,6	8,5	11,9	16,4
Magnétisme	Non	Non	Non	Oui	Non

➤ Propriétés mécaniques/Erosion

La couche d'oxyde très adhérente et dure explique la longévité de pièces en titane soumises aux chocs de particules en suspension dans les fluides. Cet effet est amplifié par la capacité qu'à cette couche de se régénérer.

➤ **Résistance et ductilité**

Le titane est considéré comme un métal ayant une résistance mécanique importante et une bonne ductilité dans les conditions standard de température. Sa résistance spécifique (rapport résistance à la traction / densité) surclasse l'aluminium et l'acier.

➤ **Usure et grippage**

Jusqu'à ce jour, aucune solution satisfaisante n'a encore été mise au point. Des tentatives ont porté principalement sur l'oxydation, la nitruration, la boruration et la carburation. On se heurte à de nombreuses difficultés technologiques de réalisation et d'adhérence. Ajoutons que les traitements de surface du titane, modifiant la nature ou la structure de la surface, ne sont à employer qu'avec la plus grande prudence et après une étude approfondie de leurs influences ; ils ont généralement un effet néfaste plus ou moins prononcé sur la résistance et la fatigue.

L'alliage de titane Ti6Al4V est à ce jour le meilleur alliage de titane dans le sens où ses propriétés mécaniques de résistance et de ductilité obtiennent le meilleur compromis comme on peut le voir sur le tableau 1.2 :

Tableau 1.2: Propriétés mécaniques de divers alliages de titane à température ambiante d'après [51]

Alliages	Limite élastique [MPa]	Résistance maximale [MPa]	Allongement après rupture [%]
Ti pur (grade 2)	448	552	18
Ti6Al4V	855	930	12
Ti6Al4V (ELI=grade23)	758	827	12
Ti6Al2Sn4Zr2Mo	910	1006	10
Ti6Al2Sn4Zr6Mo	1269	1345	1
Ti3Al8V6Cr4Zr4Mo	1241	1330	7
Ti15V3Al3Cr3Sn	1200	1275	6

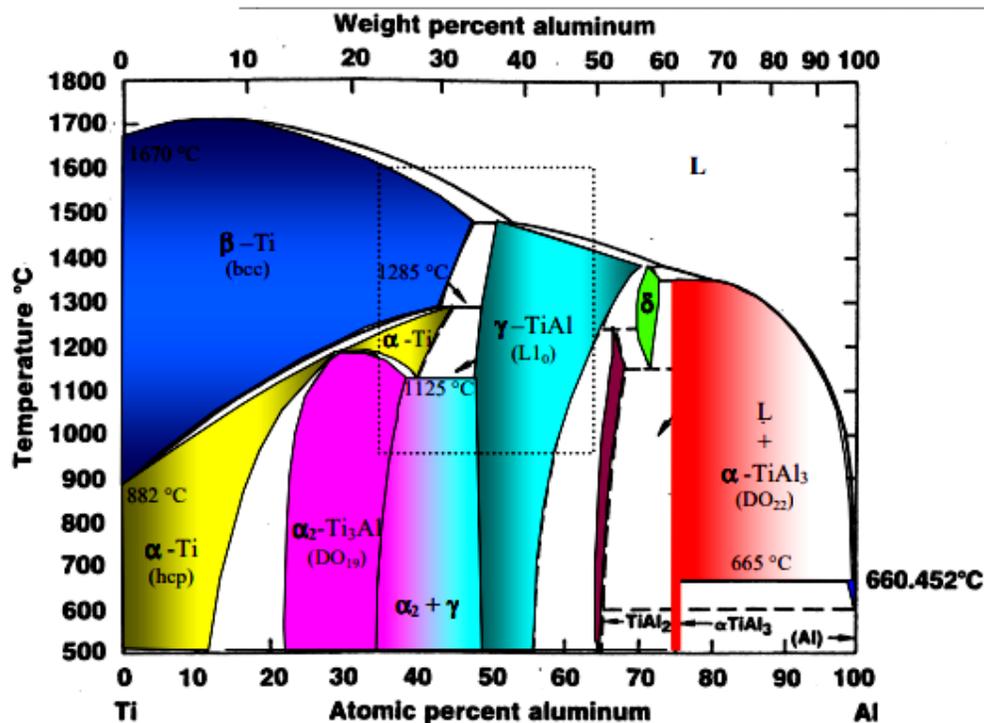


Figure 1.18 Diagramme de phase du système binaire Titane-Aluminium [46]

Il est montré à la (figure 1.18) qu'une concentration de 6 % d'aluminium correspond au niveau de saturation d'aluminium en dissolution dans la maille avant de causer une précipitation d'alumine de titane dans l'alliage. De plus, on sait que 15 % de vanadium est nécessaire afin de maintenir une phase β stable à basse température dans le système binaire de titane vanadium [53]. La présence de phase β est possible par ségrégation lorsque la diffusion thermique est activée. Comme indiqué plus haut, la diffusion permet au vanadium de se concentrer au contour des plaquettes α et de faire précipiter la phase β lorsque la concentration est suffisante.

Domaines d'application (industrie chimique, aérospatiale, biomédicale ...). Le Tableau 1.3 résume quelques-unes de ses propriétés physiques de l'alliage TiAlV [46].

Propriété	Valeur
Modules d'Young (GPa)	110-140
Limite d'élasticité (MPa)	800-1100
Dureté (Hv)	300-40
Résistance maximale à la traction (MPa)	900-1200
Allongement à la rupture (%)	13-16
Ténacité (MPa \sqrt{m})	33-110
Masse volumique (kg /m³)	4430
Conductivité thermique (Wm⁻¹K⁻¹)	7
Capacité thermique massique (Jkg⁻¹K⁻¹)	530
Température de transformation allotropique (°C)	995°C

1.14. Les domaines application

Le titane est un matériau encore relativement peu employé à ce jour. En effet, sa consommation mondiale en 2000 est estimée à environ 50 à 60 000 t, maximum 100 000 t. Son prix moyen est assez élevé. Il est d'environ 18 euros/Kg, soit 2 fois celui du nickel, 8 fois celui de l'aluminium et 12 fois celui de l'acier inoxydable. Malgré cela, ses applications sont relativement diversifiées et concernent de nombreux secteurs dont les principaux sont :

- L'énergie, la chimie, la pétrochimie (environ 48 %) : l'off-shore, les usines de dessalement et de production de chlore, de chlorate et d'urée, les échangeurs de chaleur, les papeteries, les vannes, les pompes, la robinetterie, etc.
- L'aéronautique civile (environ 35 %) et l'aéronautique militaire (environ 7 %) : pièces de moteur, turbines d'hélicoptère, pièces de structure d'aéronef, éléments de train d'atterrissage, boulonnerie. figure 1.19. et figure 1.20.

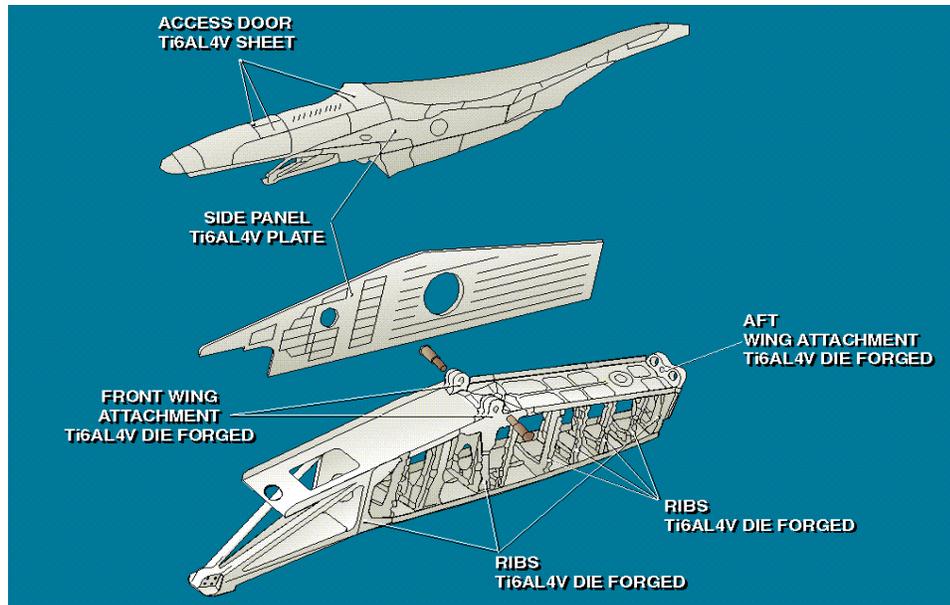


Figure 1.19 Composantes de fixation des ailes en TiAl4V

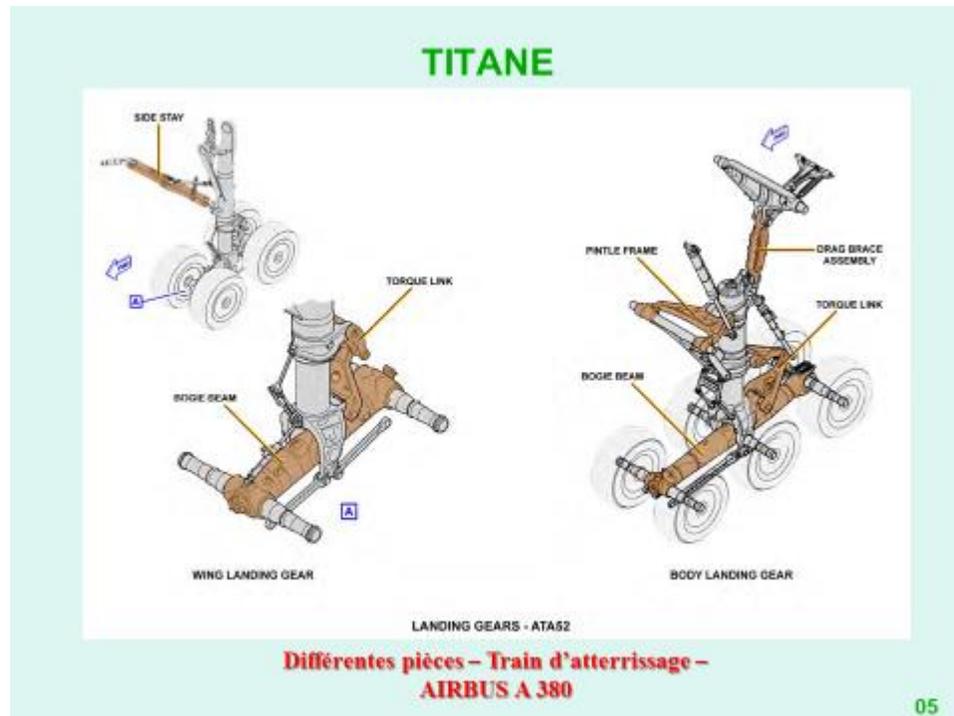


Figure 1.20 Pièces en Titane dans les trains d'atterrissage

- Les sports et loisirs (environ 5,5 %) : les équipements de golf, queues de billard, raquettes de tennis, turbines de jet-ski et pièces de cycles.\
- Le médical (environ 1,5 %) : les prothèses de hanches, de rachis, de genoux, articulaires, buccales et dentaires, les tiges fémorales, agrafes, vis, crochets, pivots, plaques, etc.
- Le bâtiment (environ 1 %) : matériau de surface.
- Divers (environ 2 %) : la lunetterie (monture), l'horlogerie (boîtier), pièces de voiture de compétition (soupape, ressort, culbuteur, bielle, axe de transmission), le militaire (blindage, canon léger, fusil d'assaut), les machines à très grande cadence (éléments de manutention), coutellerie, instruments de musique (flûte), l'industrie navale (éléments de bateaux, de sous-marins) [47]. etc.

1.15. Caractéristiques générales

Les principales caractéristiques remarquables du titane et de ses alliages sont les suivantes :

- Faible masse volumique (4,5 g/cm³), soit environ 60 % de celle de l'acier,

- Caractéristiques mécaniques élevées jusque 600 °C et jusqu'aux températures cryogéniques,
- Mise en œuvre et transformation à partir des techniques existantes de moulage; mise en forme et d'usinage, bien que nécessitant parfois des précautions particulières.
- Amagnétisme (pas d'interférence par les implants lors d'examen IRM et RMN).
- Coefficient de dilatation légèrement inférieur à celui de l'acier et égal à 50 % de celui de l'aluminium.
- Faible conductibilité thermique.
- Faible module d'Young (100 GPa,) assez proche de celui de l'os.
- Absence ou faible caractère allergique au contact de la peau.
- Propriété bactériostatique, par exemple sur implant dentaire.
- Biocompatibilité, notamment avec le titane pur.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES D'ÉLABORATION ET CARACTÉRISATIONS DES POUDRES NANOSTRUCTURÉES

2.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les conditions d'élaboration (technique de mécanosynthèse) des poudres nanostructurées TiAlV ainsi que les méthodes utilisées pour leur caractérisation. L'évolution de la morphologie, l'étude microstructurale durant le processus de broyage et les différents mécanismes observés au cours de la formation des solutions solides, ont été observées par microscopie électronique à balayage. La cinétique de formation de l'alliage considérée et l'évolution des paramètres de maille au cours du broyage ont été étudiées à l'aide de la diffraction des rayons X.

De nombreuses techniques ont été utilisées pour synthétiser les nanomatériaux tels que: la condensation gazeuse, les procédés chimiques, la méthode sol gel, la solidification rapide, l'électrodéposition et la mécanosynthèse [47]. L'avantage de la mécanosynthèse, par rapport aux autres techniques d'élaboration, réside dans la simplicité de sa mise en œuvre et la possibilité de produire des quantités importantes de poudres à l'état solide et à une température ambiante.

Cette méthode représente l'étape principale de la synthèse, car elle permet de surmonter les problèmes associés à la grande différence entre les températures de fusion des composants ainsi que l'évaporation non désirée qui pourrait se produire pendant la fusion et la coulée. En outre, la mécanosynthèse permet de synthétiser des matériaux nanostructurés avec des propriétés uniques.

2.2. Caractéristiques générales des poudres TiAlV

2.2.1. Caractéristiques physico-chimiques

a) Poudres de Titane

Le titane est un métal présentant deux structures cristallographiques différentes et stables : la phase α à basse température et la phase β à haute température.

b) Propriétés du titane

Les propriétés remarquables du titane :

- Sa masse volumique est environ 60 % de celle de l'acier.
- Sa tenue à la corrosion est exceptionnelle dans de nombreux milieux tels que l'eau de mer ou l'organisme humain.
- Ses caractéristiques mécaniques restent élevées jusqu'à une température d'environ 600°C [48] et restent excellentes jusqu'aux températures cryogéniques.
- Il est non magnétique.
- Son coefficient de dilatation, légèrement inférieur à celui de l'acier et à la moitié de celui de l'aluminium.

Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition (en substitution ou en insertion dans le réseau selon la nature d'éléments).

Le titane est souvent utilisé sous forme d'alliage.

- Certains augmentent le domaine de stabilité de la phase α . Ils sont alors appelés alphasènes ;
- D'autres accroissent celui de la phase β , allant même jusqu'à stabiliser cette dernière complètement à la température ambiante : ce sont les éléments bêtasènes ;
- Les derniers enfin sont indifférents de ce point de vue : on les appelle les éléments neutres.

Les éléments alphasènes augmentent la valeur de T_{β} et les éléments bêtasènes baissent cette dernière.

Les critères de résistance sont globalement proches de ceux qui améliorent la ténacité :

- Les structures α sont sensibles à la corrosion sous contrainte;
- Les structures β ont une bonne résistance;
- Les alliages α - β ont une sensibilité croissante avec la teneur en aluminium contrecarrée par l'addition d'éléments β -gènes.

2.2.2. Principales familles d'alliages de titane

Le titane présente deux formes cristallines distinctes : - une phase α , avant 882 °C, soudable et présentant une bonne résistance à chaud, - une phase β , au-dessus de 882 °C, malléable et susceptible de mise en solution avec possibilité de durcissement structural.

a) Transformations de phase

Le titane non allié possède, à la température ambiante, une structure cristalline hexagonale compacte appelée phase α ($a_\alpha = 2,950 \text{ \AA}$, $c_\alpha/a_\alpha = 1,587$). Au cours du chauffage, la transformation allotropique du titane intervient à 882°C, qui correspond au passage de la phase α à la phase β . Cette dernière est de réseau cristallin cubique centré ($a_\beta = 3,32 \text{ \AA}$ à 900°C). La température à laquelle a lieu la transformation allotropique est appelée « transus β ». La Figure 2.1 illustre la transformation allotropique du titane pur.

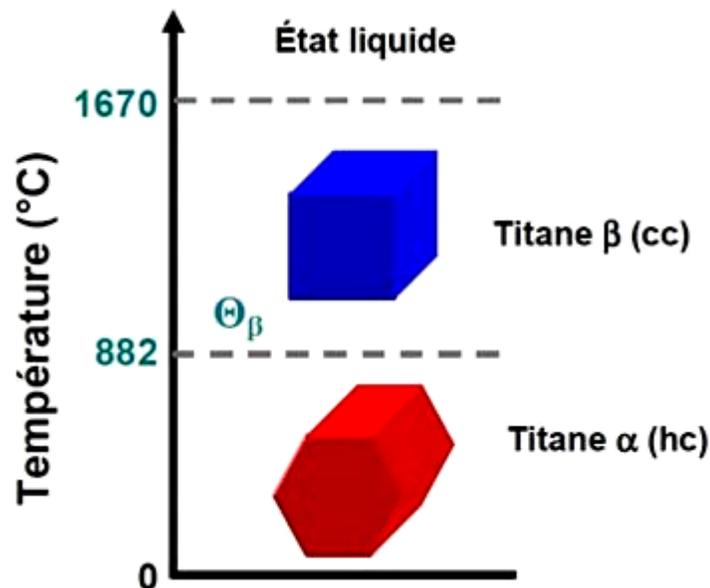


Figure 2.1 : Cristallographie du titane pur.

2.3. Techniques d'élaboration

2.3.1. Conditions d'élaboration

L'élaboration des poudres nanostructurées a été réalisée dans un broyeur planétaire RETSCH PM 400 (figure 2.2) au niveau du laboratoire des Sciences et de Génie des Matériaux (LSGM/USTHB). Il est équipé de deux jarres en carbure de tungstène (figure 2.3).

L'élaboration a été effectuée par cycle de 20 min de broyage à 300 tr/min, suivi de 10 min de repos afin d'éviter une élévation trop importante de la température à l'intérieur de jarres. L'alliage TiAlV a été synthétisé à partir d'un mélange de poudres d'éléments purs Ti, Al et V.

Pour chaque échantillon, 16 g d'un mélange de poudres élémentaires qui contient du Ti, Al et V sont placées dans les jarres avec six billes en acier chromé d'un diamètre de 20 mm. La granulométrie moyenne et la pureté de la poudre pure utilisée dans cette étude sont : (80 μ m, 99,5% pour la poudre de Ti, 80 μ m, 99,5% pour Al et 100 μ m, 99,98% pour la poudre de V, respectivement).

Le choix des billes et des jarres utilisées (en acier chromé) a été fait de façon à réduire le problème de contamination due aux chocs billes-poudre et poudre-parois de la jarre. La capacité de la jarre a été choisie de manière à réduire la contamination par l'oxygène.

Nous avons élaboré une série de 06 échantillons pour des temps de broyage de 0 h, 10 h, 20 h, 40 h, 60 h, et 80 h. Tous les broyages ont été effectués avec une vitesse de rotation du plateau de 300 tours par minute et par cycles de 15 minutes. Un cycle est constitué de 15 mn de broyage suivi de 15 mn de pause, c'est pour éviter un échauffement trop important des jarres. Les paramètres d'élaborations sont résumés sur le tableau 2. 1.

Nous avons utilisé un rapport masse bille / masse poudre (R.B.P), sachant que :

$$\text{RBP} = (\text{Masse des Billes}) / (\text{Masse poudre}) \quad (2.1)$$

Dans notre cas RBP= 1:12. Les jarres sont ensuite fermées. Une fois toutes ces opérations terminées, les jarres sont solidement fixées sur le plateau du broyeur.



Figure 2.2: Broyeur planétaire PM 400.



Figure 2.3: Différentes jarres et billes

Les paramètres d'élaborations sont résumés sur le tableau 2. 1.

Tableau 2.1. Conditions de broyage des alliages TiAlV au moyen du broyeur planétaire

Vitesse de broyage en tours par minute (tr/mn)	300tr /mn
Capacité de la jarre en acier chromé (ml)	250ml
Diamètre des billes en acier chromé D (mm)	20 mm
Différentes durées de broyage utilisées en heures (h)	0, 10, 20, 40, 60, 80h
Taille moyenne des particules de la poudre de Titane de départ (μm)	99.5 μm
Taille moyenne des particules de la poudre d'Aluminium de départ (μm)	80 μm
Taille moyenne des particules de la poudre de Vanadium de départ (μm)	99 μm
Masse totale de poudre utilisée dans une jarre (g)	16g
Rapport de masse billes-poudre	12 :1

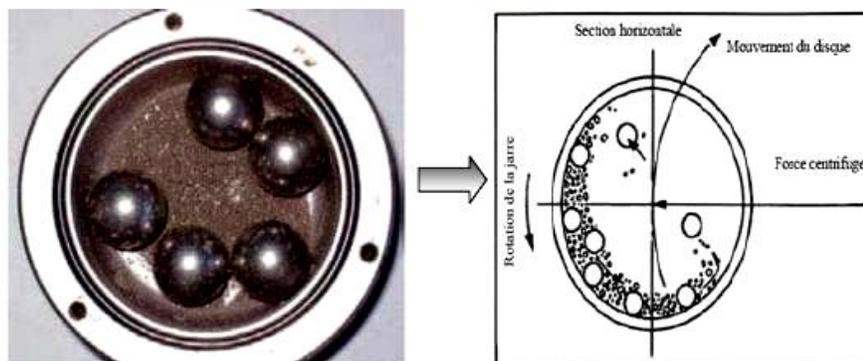
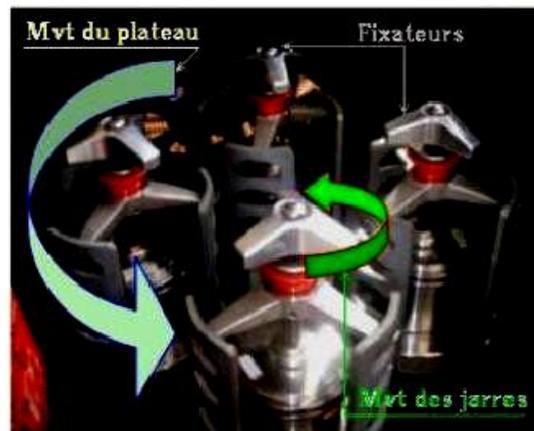


Figure 2.4 : Photographie des 4 jarres et schématisation de l'action des billes pendant le processus de broyage

La puissance injectée de choc (P) peut être calculée en utilisant la formule ci-après

$$P = m_b R_j R_p \omega \Omega^2 (W/g) \quad (2.2)$$

Où :

- m_b : la masse des billes(g) ;
- R_j : le rayon des jarres(mm) ;
- R_p : le rayon du plateau tournant (mm) ;
- ω : la vitesse de rotation des jarres ;
- Ω : la vitesse de rotation du plateau tournant.

2.3.2. Principe de fonctionnement

Le broyeur planétaire PM 400 est équipé d'une roue qui tourne avec une vitesse angulaire Ω sur laquelle deux récipients de broyage tournent autour de leurs axes symétriques (figure 2. 4), avec une vitesse ω dans la direction opposée. Les forces exercées sur la bille dans le récipient de broyage sont les suivantes:

- Les forces centrifuges vers le centre de la roue et vers le centre du récipient de broyage.
- Le frottement résultant des interactions entre la bille et le pourtour du récipient.
- La gravité.

Chaque fois que deux billes de broyage entrent en collision, elles coincent des particules de poudre, et grâce aux phénomènes physiques décrits ci-dessus, la fragmentation de la poudre prend effet (figure 2. 5).

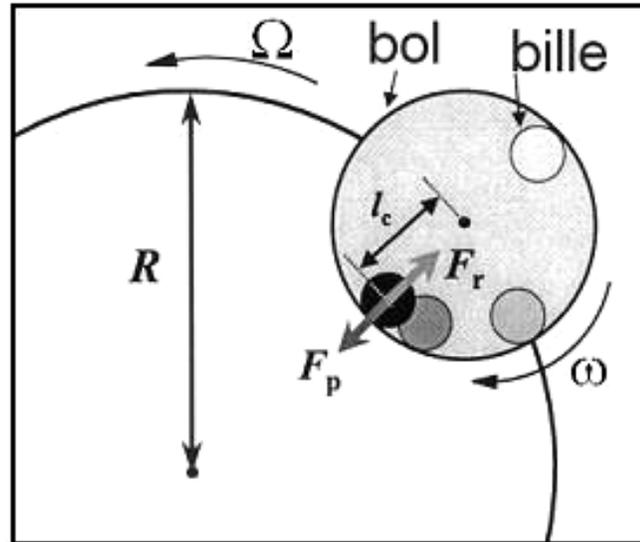


Figure 2. 5: Schéma représentant les forces exercées sur la jarre [50].

Avec :

F_r : Force centrifuge due à la rotation du plateau,

F_p : Force centrifuge due à la rotation du bol,

Ω_1 : La Vitesse de rotation du plateau,

Ω_2 : La Vitesse de rotation des jarres

2.3.2.1. Pesées des matières premières

La pesée des matières premières ou bien les précurseurs se fait à l'aide d'une microbalance (Figure 2. 6), en se basant sur les critères de pureté, granulométrie et aussi les proportions stœchiométriques de la composition souhaitée à élaborer. Nous devons utiliser des poudres de qualité commerciale et de granulométrie moyenne inférieure à $100\ \mu\text{m}$ et de pureté supérieure à 99 %. La masse totale de la quantité de poudre (mélange de Ti, Al et de V) selon les différentes proportions est de 16 g.



Figure 2. 6: Microbalance en quartz.

2.3.2.2. Atmosphère de broyage

Pendant l'opération du broyage, les différentes fractures et soudures produisent de nouvelles surfaces facilement contaminables par l'atmosphère qui existe à l'intérieur des jarres. Cependant, la manipulation des poudres à l'intérieur d'une boîte à gants (Figure 2. 7) sous une atmosphère d'argon permet d'éviter tous types de contamination (par exemple l'oxygène) lors la réaction de la mécanosynthèse.

Cette boîte à gants est une enceinte fermée contenant deux orifices pour fixer les gants qui servent à manipuler les outils utilisés à cette opération. Elle est munie d'une entrée qui sert à injecter l'argon et d'une sortie reliée à une pompe primaire [50,51].

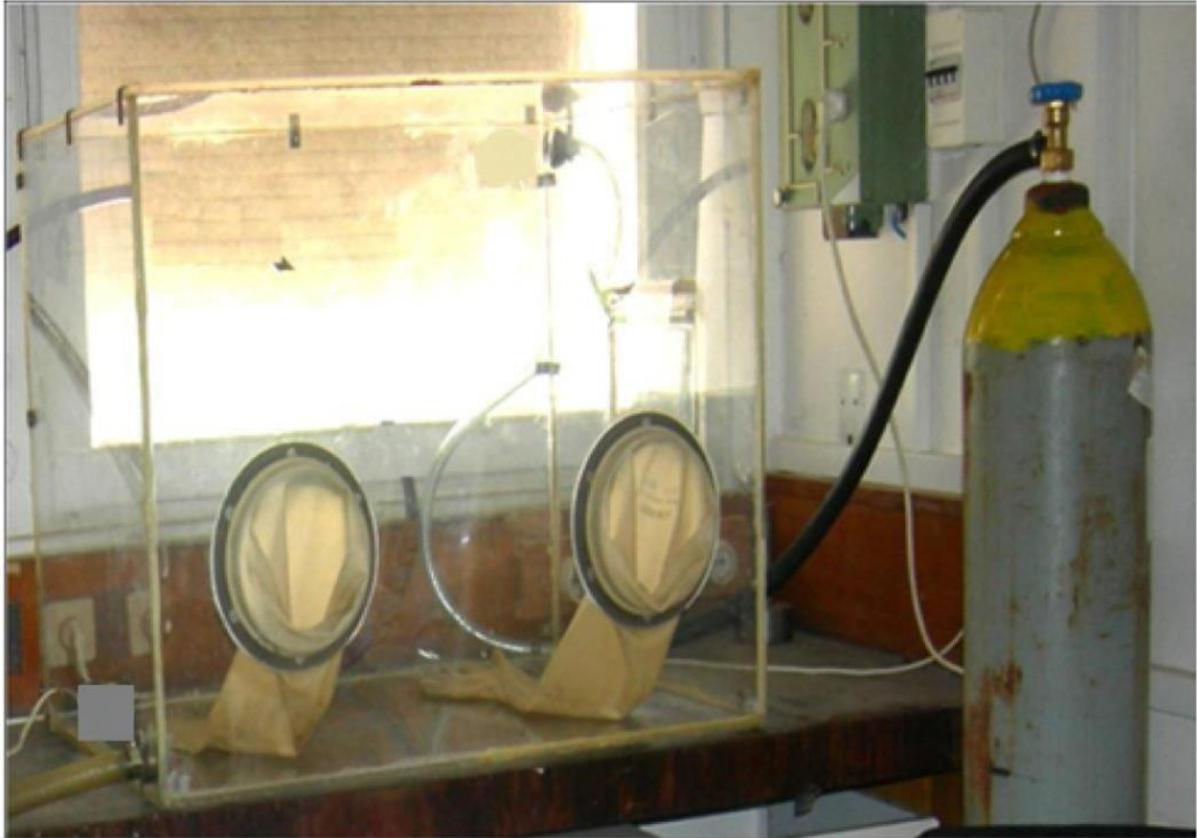


Figure 2. 7: Boîte à gants.

2.3.2.3. Vitesse de broyage

Dans notre étude, nous avons utilisé une vitesse de rotation du plateau Ω égale à 300trs/min et une vitesse des jarres ω égale à 500 trs/min avec un rapport de multiplicité égale à (-2). Notons que le signe négatif (-) signifie que le sens de rotation du plateau est inverse à celui des jarres.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons mentionné les différentes conditions de synthèse des poudres nanostructurées (TiAlV).

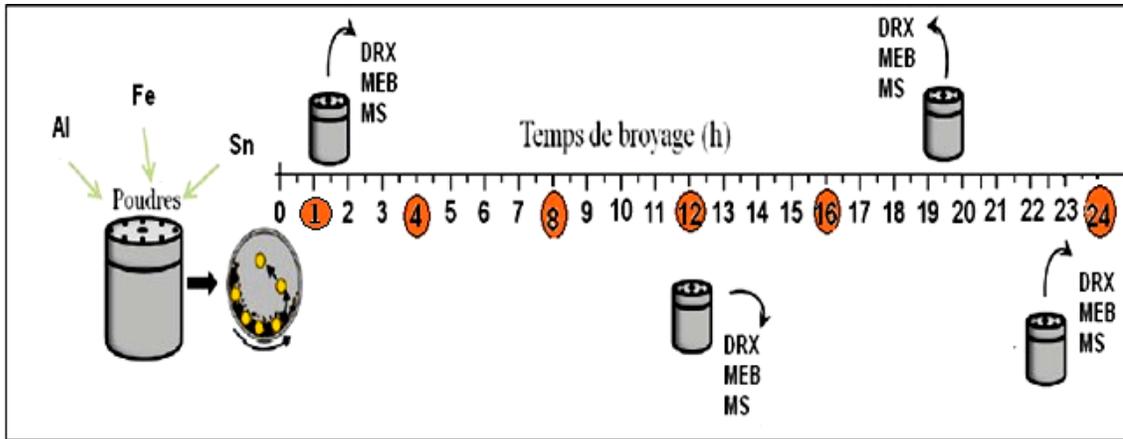


Figure 2.8 : Les différentes étapes du broyage mécanique des alliages.

2.3.2.4. Mise en forme des poudres par compaction

C'est la dernière étape de l'élaboration (le compactage à froid), elle est aussi réalisée en deux étapes : en premier lieu, on met 2g de poudres dans une matrice en acier inoxydable de forme circulaire de 13mm de diamètre (Figure 2.10) avant de les mettre dans la presse hydraulique et effectuer un pompage primaire à l'aide d'une pompe pour réarranger les grains avant le compactage. On exerce ensuite sur la poudre une pression de 2GPa pour une durée de 1 heure (le choix de la pression et de la durée de compaction est optimal et approuvé par les travaux effectués ultérieurement [52]).



Figure 2.9 : Presse hydraulique
CARLZEISS-JENA



Figure 2.10 : Matrice à forme circulaire

2.4. Techniques de caractérisation

Les paramètres clés qui entrent en jeu lors des processus de broyage sont la taille et la morphologie des particules. Il existe différentes techniques de calcul de la taille des particules et d'obtention des paramètres microstructuraux. Dans cette section, seront présentées succinctement les différentes techniques d'analyse employées dans ce travail. De la morphologie initiale des particules dépendront les mécanismes défragmentation. L'utilisation d'images des particules est donc nécessaire pour comprendre et identifier les mécanismes de fragmentation et d'agglomération. Pour ce travail, la microscopie électronique à balayage a été utilisée.

Afin d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans les alliages étudiés, la diffraction de rayons X a été utilisée. Une autre méthode largement utilisée pour la vérification de la formation des alliages par broyage mécanique est la spectrométrie Mössbauer qui sonde l'environnement des atomes de fer.

Avec cette technique, il est possible d'établir le type d'alliage obtenu ordonné ou désordonné, de déterminer si l'échantillon compte un mélange de phases avec plusieurs compositions sous une seule phase. Les propriétés physiques d'une particule évoluent lorsque l'on réduit la taille des grains jusqu'à l'échelle nanométrique.

2.4.1. Dispositif expérimental

Pour caractériser la structure des poudres issues du processus de broyage mécanique, nous avons utilisé la diffraction de rayons X. Cette technique d'analyse permet de déterminer la structure des phases cristallisées, les paramètres de maille, la taille moyenne des cristallites de ces phases et éventuellement, leur état de contrainte mécanique.

Les expériences de la diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre du type Phillips X'pert pro disponible au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (figure 2.11). Ce mode de fonctionnement permet de travailler en gardant l'échantillon immobile et faire varier systématiquement la position du tube à rayons X et du détecteur d'un angle θ [53]. Le diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X avec une anticathode en Cuivre (Cu) et d'un filtre pour éliminer la raie $K\beta$ et de sélectionner la raie $K\alpha$ de longueur d'onde = 1.5418 Å.

Il est alimenté par une déférence de potentiel de 45 KV et un courant de 40 mA. Les plans qui peuvent diffracter sont repérés par des positions angulaires 2θ . L'ensemble de l'appareillage est connecté à un ordinateur comportant un programme qui permet de contrôler et de traiter les données de chaque échantillon. Cette technique consiste à éclairer un cristal avec un faisceau de rayons X sous un angle d'incidence θ . Ce faisceau est diffusé dans toutes les directions par les électrons des atomes du cristal en conservant la même longueur d'onde.

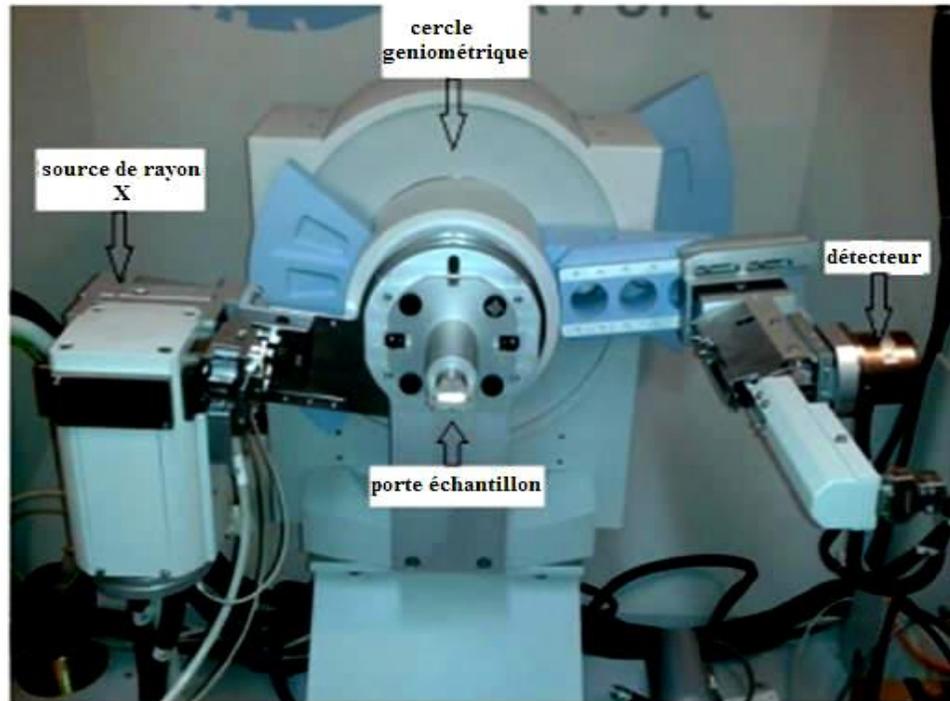


Figure 2.11 : Photographie du diffractomètre de type Philips X'Pert Pro en configuration de Bragg-Brentano

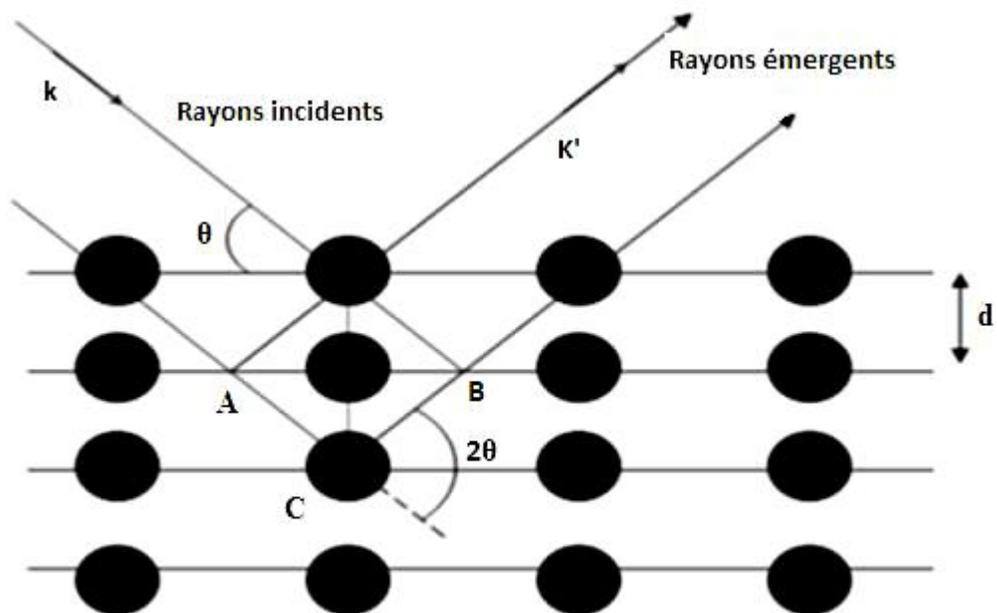


Figure 2.12 : Représentation schématisée d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin [51].

A l'aide de la théorie de diffusion des rayons X [50,51], on obtient la loi de Bragg (Eq. 2.3), donnant les conditions d'interférences constructives (i.e un pic dans le diagramme de diffraction). La figure (2.12) montre que dans des dispositifs de ce type, seuls les plans parallèles à la surface de l'échantillon diffractent. Les différentes réflexions sont régies par la loi de Bragg.

$$2d \sin.\theta = \lambda \quad (2. 3)$$

Avec :

θ est l'angle de Bragg.

λ est la longueur d'onde des rayons X.

d_{hkl} est la distance interréticulaire et (hkl) sont les indices de Miller

2.4.1.1. Préparation des échantillons de poudre pour la DRX

Plusieurs méthodes de préparation de poudre pour l'analyse DRX existent. La poudre peut être disposée dans un porte-échantillon puis mise au niveau de référence. Cette mise à niveau consiste à égaliser la surface, par exemple à l'aide d'une lame de verre. Ce procédé induit une compression de la poudre qui peut favoriser l'orientation des cristaux et influencer sur les résultats DRX. Le porte-échantillon peut être rectangulaire ou circulaire (figure 2.13). L'empreinte dans laquelle est disposée la poudre peut elle aussi être rectangulaire ou circulaire, avec des dimensions variables de 1 à 2 cm. La profondeur de l'empreinte (quelques dixièmes de mm) est choisie pour assurer une absorption quasi-complète d'un faisceau RX perpendiculaire à la surface.

La préparation de la surface a une très grande importance expérimentale [37]

- Eviter de créer une "rugosité de surface" et des "orientations préférentielles" qui modifient les valeurs relatives des intensités diffractées.



Figure 2.13: Le porte-échantillon.

2.4.1.2. Détermination de la taille des cristallites

Dans notre étude, nous avons évalué la taille des cristallites aux différentes étapes de l'élaboration de l'alliage. Il est important de ne pas confondre les cristallites et les particules :

- les cristallites sont les entités élémentaires monocristallines, les domaines de cohérence qui diffractent le faisceau X.
- Les particules sont des blocs constitués parfois d'une seule cristallite, mais souvent de plusieurs cristallites, elles sont alors polycristallines.

Le calcul de la taille des cristallites n'est possible qu'entre certaines limites. Dans cette étude, nous avons utilisé la formule de Scherrer. De plus, la taille calculée dépend des indices du pic choisi, des conditions de préparation de l'échantillon, du mode de détermination de la largeur du pic, de l'appareillage. Le résultat de la détermination de la taille de la cristallite s'est donc à prendre avec précaution. Malgré ces restrictions, ce calcul effectué de manière systématique pour une procédure expérimentale donnée est un bon indicateur des évolutions générales dans des échantillons de même nature, ce qui est le cas des divers échantillons de TiAlV, tous préparés de la même manière et caractérisés par DRX avec des conditions d'acquisition identiques.

2.4.1.3. Calcul des paramètres de maille

Il est bien connu que pour chaque type de structure cristalline (cc, cfc, hcp...), la connaissance de la position de chaque pic et des indices (h, k, l) des plans diffractant associés permet de calculer les paramètres de maille. Dans le cas d'une structure cubique (TiAlV), le paramètre de maille a (nm) est relié aux indices (h, k, l) et à la distance inter réticulaire $d_{h,k,l}$ par la relation suivante :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.4)$$

2.4. 2. Application de la formule de Scherrer

Un des moyens de déterminer la taille de cristallite est d'utiliser la formule de Scherrer [38] qui relie la largeur d'un pic à la taille des cristallites. La formule est la suivante:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.5)$$

Où

D_{hkl} est la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (D),

λ est la longueur d'onde de la radiation monochromatique utilisée (pour la $K\alpha$ du cuivre, $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$),

β est la largeur du pic en radians. Nous avons le choix de travailler soit avec la largeur à mi-hauteur, soit avec la largeur intégrale du pic β_i qui est égale à sa surface divisée par sa hauteur (c'est la largeur d'un rectangle qui a la même hauteur et la même surface que le pic). K est une constante (entre 0.87 et 1) qui dépend du facteur de forme des cristallites. Nous prendrons $K=1$.

La contrainte de la maille (ε) a été calculée pour les mêmes lignes de diffraction en utilisation l'équation suivante [19,70]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan\theta} \quad (2.6)$$

Où :

$\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ (Cu $\text{K}\alpha$),

β est la largeur à mi-hauteur,

θ est l'angle en radians

2.5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée principalement pour observer la morphologie des composés étudiés. Pour effectuer l'étude microstructurale des poudres nanostructurées (TiAlV), nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) disponible au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

Généralement, les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails d'environ $0,1 \text{ m}\mu$ [1]. Cependant, pour des détails plus fins, nous avons besoin de diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas de microscope électronique à balayage, nous n'utilisons pas des photons, mais des électrons dont les longueurs d'onde associées sont beaucoup plus faibles [13]. A l'aide de la microscopie électronique à balayage, nous pouvons suivre l'effet de l'addition de Si sur la morphologie, la taille et la forme des particules ainsi que sur la composition chimique des échantillons [22]. La Figure (2.14) présente les différents types d'électrons émis par l'échantillon. Chaque type d'électron est recueilli sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un ordinateur. Dans ce travail de thèse, deux types de MEB ont été utilisés.

2.5.1. Principe et description du dispositif

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons, générés par une source, balaie la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse, réémet certaines particules [1]. Différents détecteurs permettent de recueillir et d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Les signaux résultant de l'interaction du faisceau incident d'électrons et l'échantillon sont : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger, les rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (Figure 2. 14).

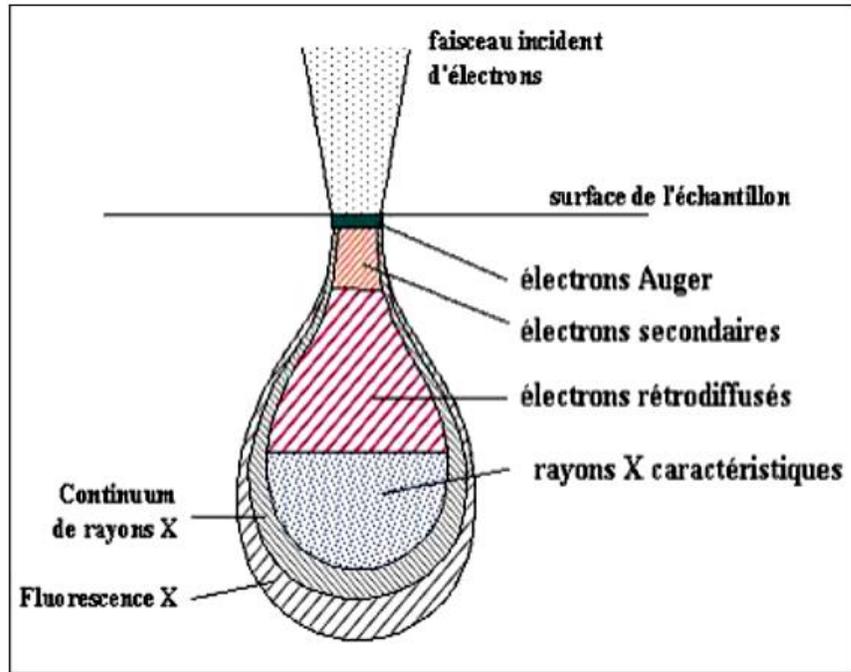


Figure 2. 14 : Les signaux résultants de l'interaction du faisceau primaire-surface de l'échantillon.

Dans ce travail, nous avons utilisé le microscope Philips XL 30 FE-SEM qui peut fonctionner avec trois différents modes ; l'imagerie en électrons secondaires, l'imagerie en électrons rétrodiffusés et la micro-analyse (EDAX) qui nous a permis d'effectuer de la microanalyse en mode global et local. En plus des fonctions d'observation, la microscopie électronique à balayage est équipée d'un spectromètre à rayon d'énergie dispersive (EDX). Lorsque les électrons de hautes énergies frappent un solide, il se produit une émission X caractéristique des éléments présents dans le solide. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse cette émission, on peut obtenir une information sur la composition chimique du point considéré. Parmi l'ensemble des rayonnements électromagnétiques, les rayons X sont caractérisés par des longueurs d'onde comprises entre 0.1 et 100 Å [2].



Figure 2.15 : Microscope électronique à balayage.

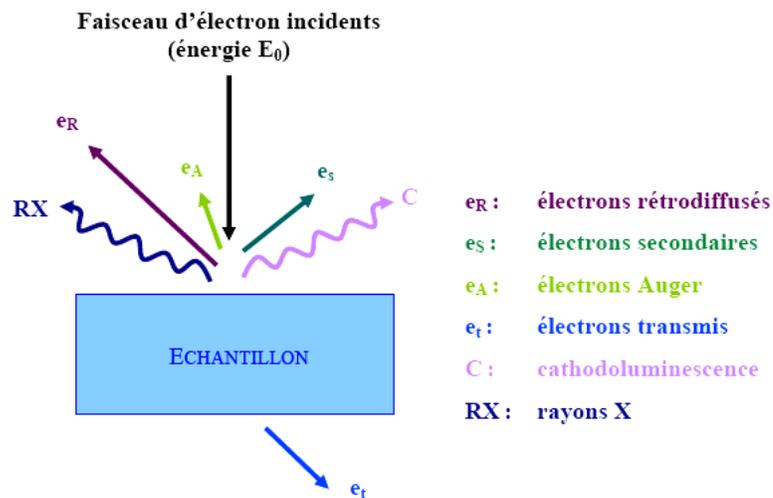


Figure 2.16 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau incident et la surface de l'échantillon.

2.6. Caractérisation mécanique

2.6.1. Microdureté Vickers des alliages TiAlV

2.6.1.1. Description du dispositif expérimental

Dans ce type de caractérisation, nous avons déterminé la dureté le long des joints brasés, le long des échantillons.

2.6.2. Essai de dureté

Dans notre cas nous avons utilisé pour les mesures de microdureté un micro duromètre Vickers. Les profils de la dureté ont été tracés en utilisant un duromètre Vickers de marque INNOVATEST 9000 (figure 2.17) avec une charge de 10kg (Hv10). Les mesures ont été répétées 5 fois afin d'assurer la reproductibilité des résultats obtenus.



Figure 2. 17 : Duromètre INNOVA TEST 9000 (CRTI).

Essais de La nano indentation consiste à réaliser des essais de dureté localisés dont le principe conventionnel est le même que les essais de dureté. (c.-à-d. une pointe rigide de géométrie connue pénètre un matériau sous une charge constante). Cependant, l'avantage consiste dans l'instrumentation des séquences de charge et de décharge en continue, Dans notre étude, nous avons employé l'équipement AGILENT G200 (Figure 2.17) avec un indenter Berkovic, (pyramide à base triangulaire). Les mesures ont été réalisées plusieurs fois sur chaque phase (zone)

avec une charge constante de 100 mN. En employant le modèle d'Oliver et Pharr, le module d'élasticité (Young) 'EIT' et la dureté 'HIT' de chaque zone sont ainsi déduit. à partir de la courbe charge-déplacement. La pente de la tangente à la profondeur maximale caractérisant la partie décharge de la courbe représente la raideur (S), il est relié au module réduit et à l'air de contact (A_c). Donc il est possible de calculer le module d'élasticité du matériau et sa dureté qui n'est que la charge par l'air de contact projetée. Il est à noter que durant la phase décharge le retour de la matière est purement élastique.

CHAPITRE 3

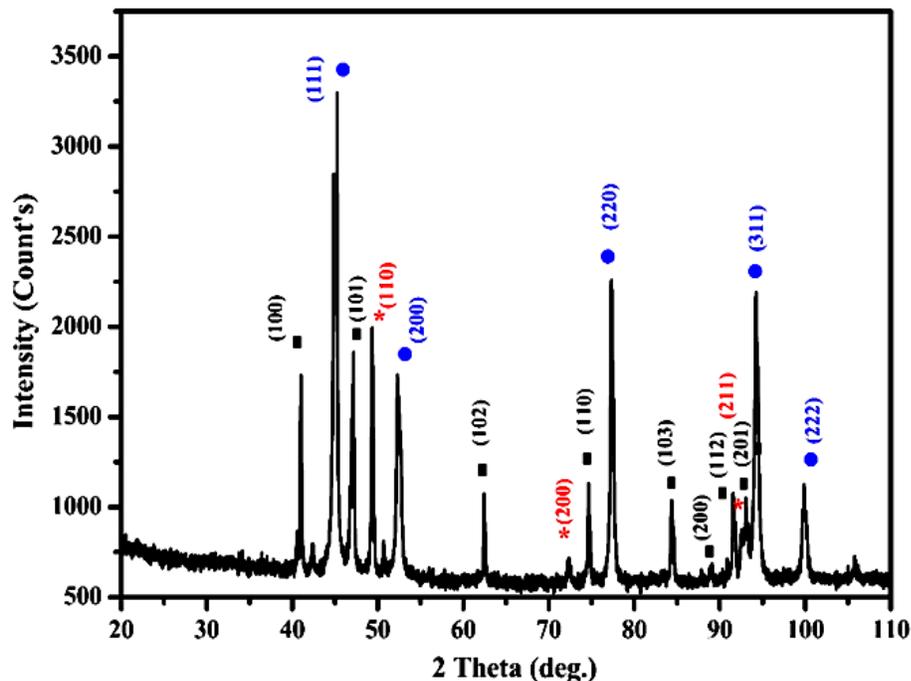
MORPHOLOGIE ET MICROSTRUCTURE DES MATÉRIAUX NANOSTRUCTURÉS

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats des caractérisations morphologiques et microstructurales par diffraction aux rayons-X et microscopie électronique à balayage de la poudre TiAlV obtenue à différents temps de broyage.

3.1. Caractérisation par la diffraction aux rayons-X du TiAlV

La diffraction aux rayons-X est une technique non destructive puissante pour l'identification et l'analyse des phases micro et poly-cristallines des matériaux. Cette technique n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux). Elle permet aussi de suivre l'évolution des phases cristallines dans le temps.

Le mélange préliminaire (temps de broyage = 0h) de la poudre a été analysé par la diffraction aux rayons-X.



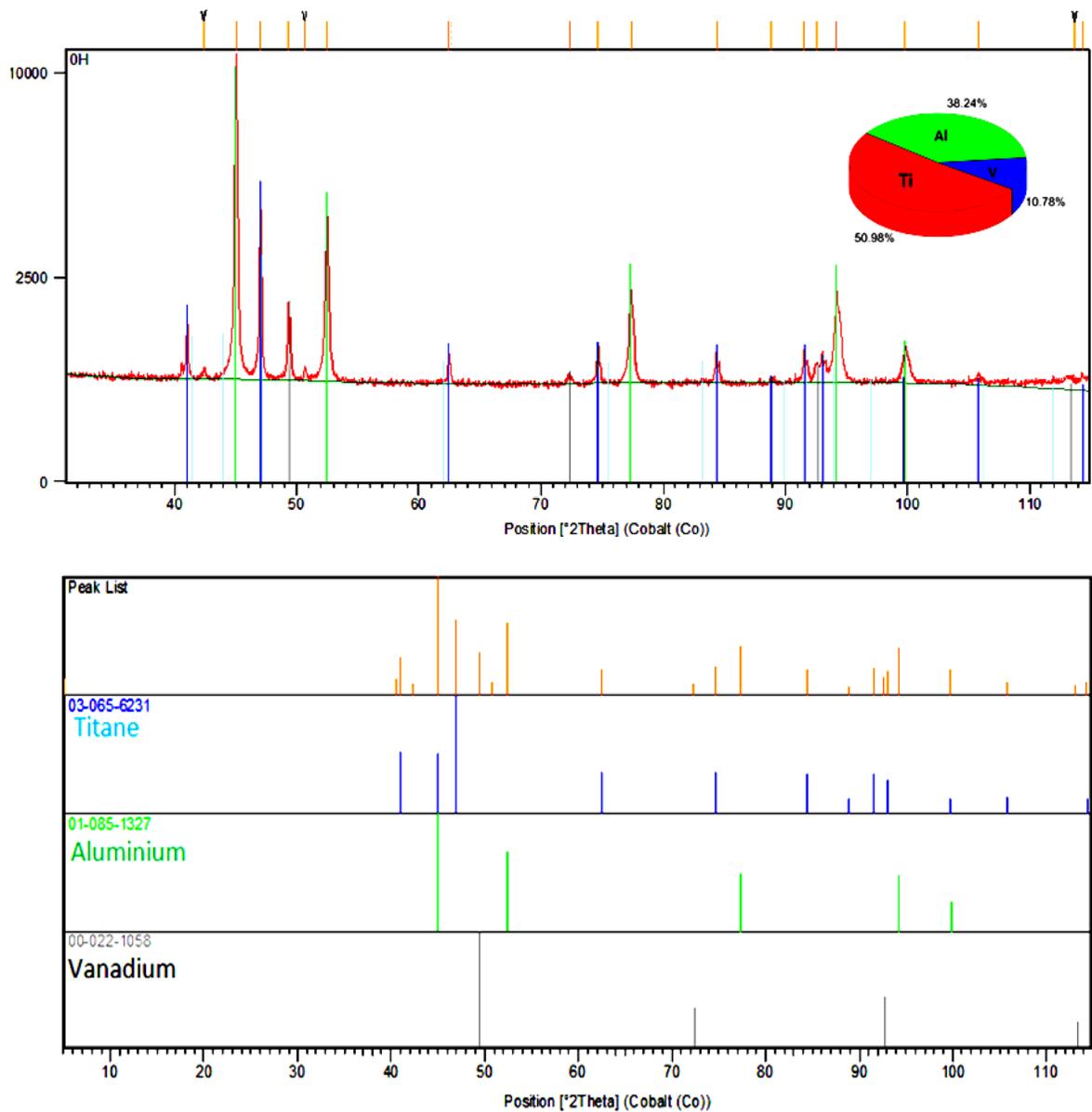


Figure 3. 1: Diffractogramme X de la poudre initiale utilisé (0h).

La figure 3.1 montre les pics de diffraction correspondant à la présence de deux poudres élémentaires dans le mélange de départ signifie que les couples de diffusion sont possibles à savoir TiAlV. L'ajustement des diffractogrammes aux rayons-X devient un peu compliqué à cause du chevauchement des pics de diffraction des différentes phases. Cependant, on peut tout de même distinguer les différents pics par l'affinement des spectres entre les différents éléments. Le tableau 3.1 récapitule les différents paramètres calculés.

Table 3.1 Caractérisation cristalline des différents éléments

Élément	Crystal espace	Paramètre de maille		
		a: nm	c: nm	c/a or α
Ti	Hexagone	0.295	0.468	1.633
Al	Cubique	0.286		
V	Cubique	0.303		

La figure 3.2 représente la superposition des spectres de diffraction des rayons X des poudres nanostructurées TiAlV. Les spectres de diffraction des rayons X ont été analysés par le logiciel X'pert High-Score plus qui permet la visualisation et le traitement des diffractogrammes.

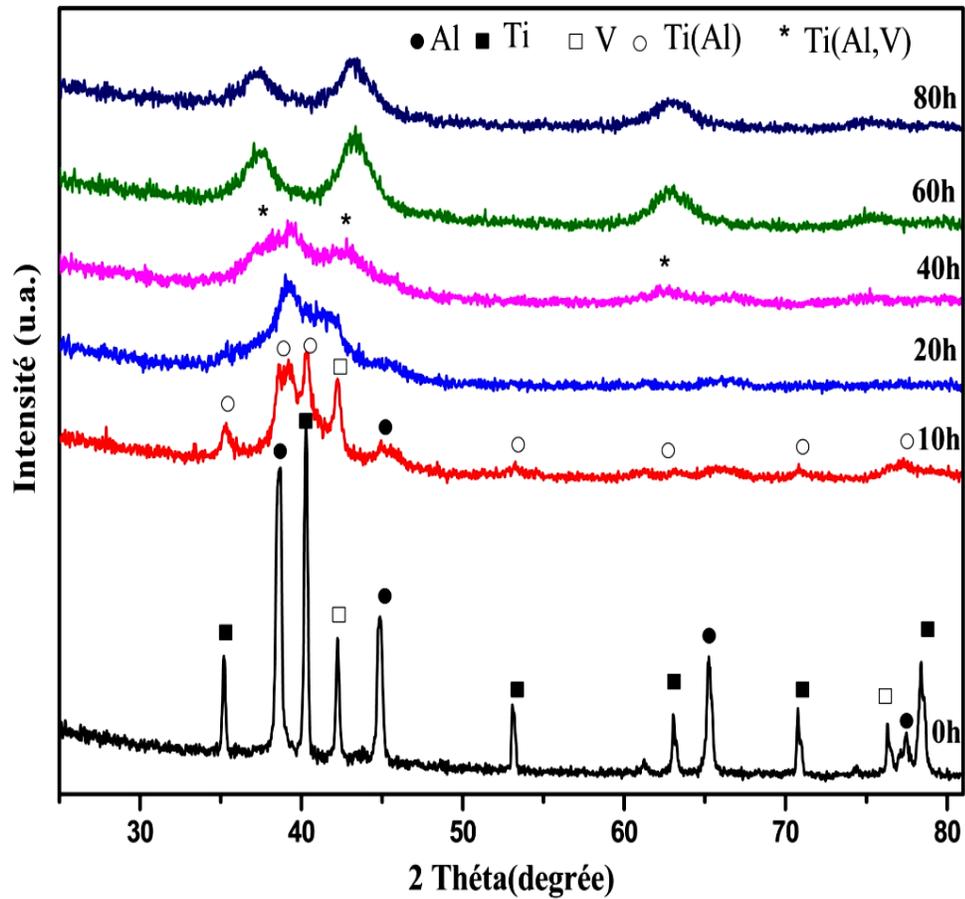


Figure 3.2 : Diffractogrammes aux rayons-X du mélange de poudre de TiAlV durant le broyage mécanique

Le High-Score plus utilise une fonction analytique approximant la fonction Pseudo-Voigt. Il permet, dans un premier temps, de visualiser les diffractogrammes puis procéder à un ajustement de chaque pic par un habillage constitué de gaussiennes et de lorentziennes. Les pics mis en évidence doivent être alors comparés aux fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [60]. Nos expériences ont été réalisées sur une gamme de $2\theta = 20^\circ - 100^\circ$ avec un pas de balayage de 0.02° . Cette gamme est suffisante pour l'identification des différentes phases pouvant exister dans le système ternaire TiAlV.

Les analyses par diffraction de rayon X (DRX) du mélange de poudre broyé à différent temps de broyage (0, 10, 20, 40, 60 et 80 h) sont illustrées sur la figure 3.2. Les schémas DRX de la poudre TiAlV avant broyage mécanique montrent l'apparition de tous les pics de Ti avec structure hcp, Al avec structure cubique et V avec structure cubique. Comme on peut le voir, après 10 h de broyage, le décalage angulaire progressif du pic Ti vers des angles plus élevés est principalement attribué à la formation de Ti (Al) solution solide.

En raison du plus petit rayon atomique de l'aluminium ($1,43 \text{ \AA}$) et d'un point de fusion plus bas (660° C) par rapport au titane ($1,47 \text{ \AA}$). Au début du broyage, le procédé de soudage à froid de particules d'aluminium avec un coefficient de diffusion plus élevé peut se dissoudre facilement dans le titane, formant une solution solide homogène de Ti (Al) [61]. Comme le montrent le DRX de la figure 3.2, jusqu'à 20 h, il existe encore du vanadium pur. Etant donné qu'il a un rayon atomique plus petit que le titane ($V_r = 1,35 \text{ \AA}$, $T_r = 1,47 \text{ \AA}$) et également un coefficient de diffusion inférieur à celui de l'aluminium ($T_m (V) = 1890 \text{ C}$), la formation de la solution solide contenant V prend plus de temps de broyage périodes. Cependant, le diagramme de phase d'équilibre Ti - V indique une solubilité élevée de V dans Ti à température ambiante [62]. Avec un temps de broyage supplémentaire allant jusqu'à 40 h, des soudures et fractures à froid répétées et une forte densité de défauts cristallins et de dislocations ont abouti à une diffusion réussie du V et à la formation de la solution solide de Ti (Al, V) [63]. Après 60 h de broyage, le pic de phase Ti (Al, V) s'élargit et cette solution solide semble s'être partiellement transformée en phase amorphe. Comme Yang et al. [65] ont confirmé avec une augmentation de la teneur en Al de la solution solide

de Ti (Al), la tendance à former une phase amorphe avec un temps de broyage plus court augmente. Compte tenu le DRX, après 80 h [64] de broyage, la structure obtenue devient généralement amorphe.

La taille des cristallites et la déformation du réseau de l'alliage de poudre TiAlV pendant le broyage mécanique sont représentées sur la figure 3.3. Dans la première étape, la taille des cristallites diminue rapidement de 49 à 13,93 nm, cette diminution rapide est due au phénomène de déformation plastique sévère. Cependant, au stade intermédiaire, on note une lente diminution de la taille des cristallites de 13,93 à 6,02 nm; cette petite diminution est due à l'équilibre entre le phénomène de la rupture et de soudage.

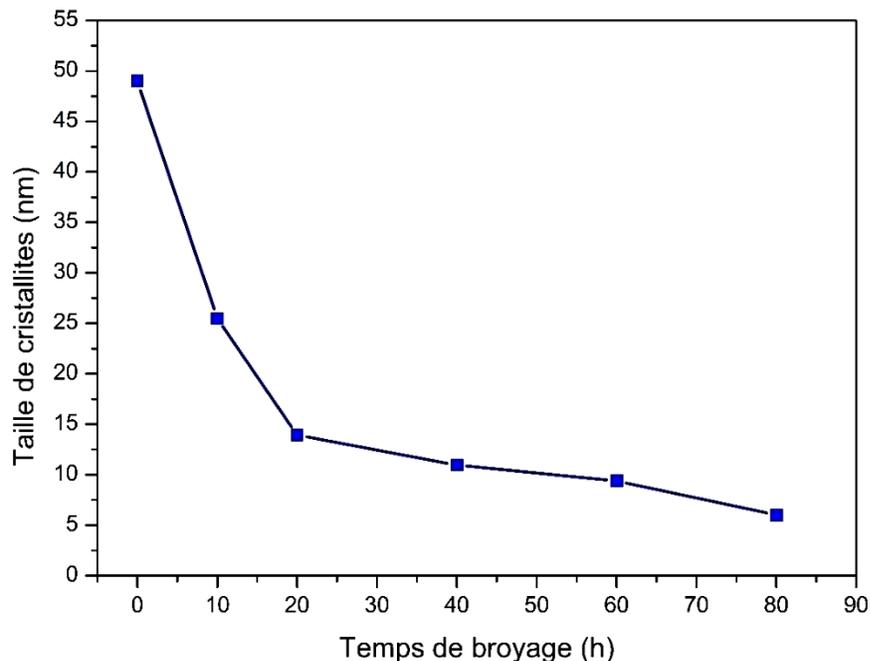


Figure 3.3 : Évolution de la taille des cristallites TiAlV en fonction du temps de broyage.

La figure 3.4 montre l'évolution de la contrainte de réseau en fonction du temps de broyage. La microdéformation augmente de 0,15 à 0,89%; cette élévation est causée par l'écroutissage pendant le broyage mécanique et l'introduction de différents défauts tels que les dislocations, les impuretés et d'autres défauts de réseau [66].

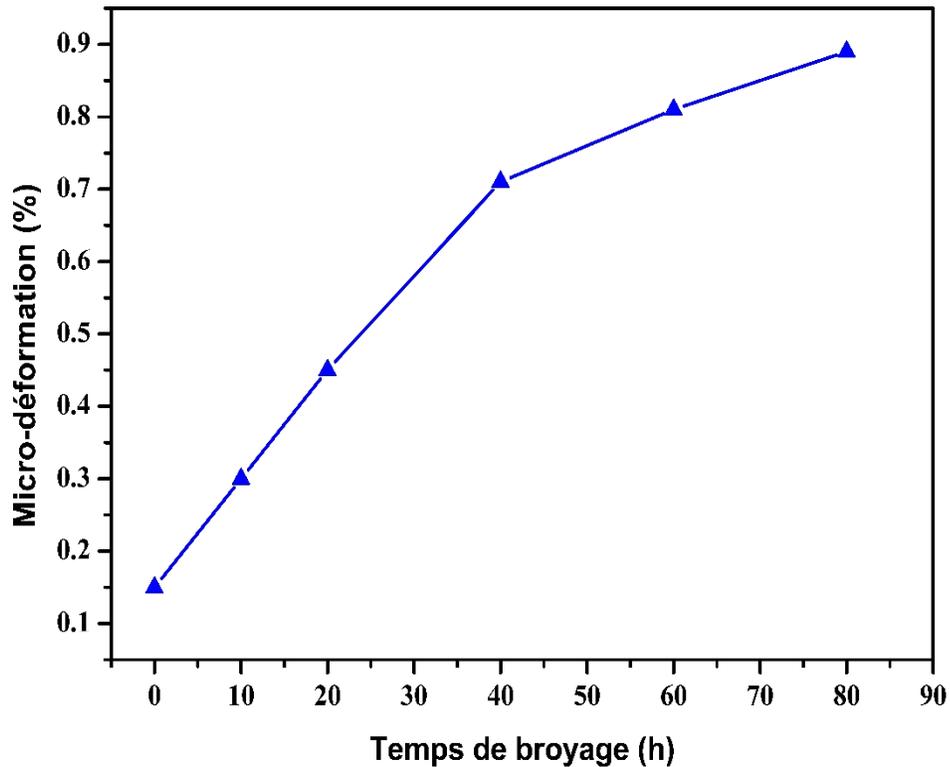


Figure 3.4 : Évolution la contrainte de réseau du TiAlV en fonction du temps de broyage

La figure 3.5 montre L'évolution des paramètres de maille de l'alliage en poudre TiAlV mesurés à différents temps de broyage a montré qu'avant 20 h de broyage, les paramètres de réseau (c) diminuent et (a) restent quasi constants pendant le temps de broyage jusqu'à 20 h. Après 20h de broyage, le paramètre de maille (a) reste presque stable pendant le temps de broyage la quantité d'Al et de V dissous dans le réseau Ti a été estimée.

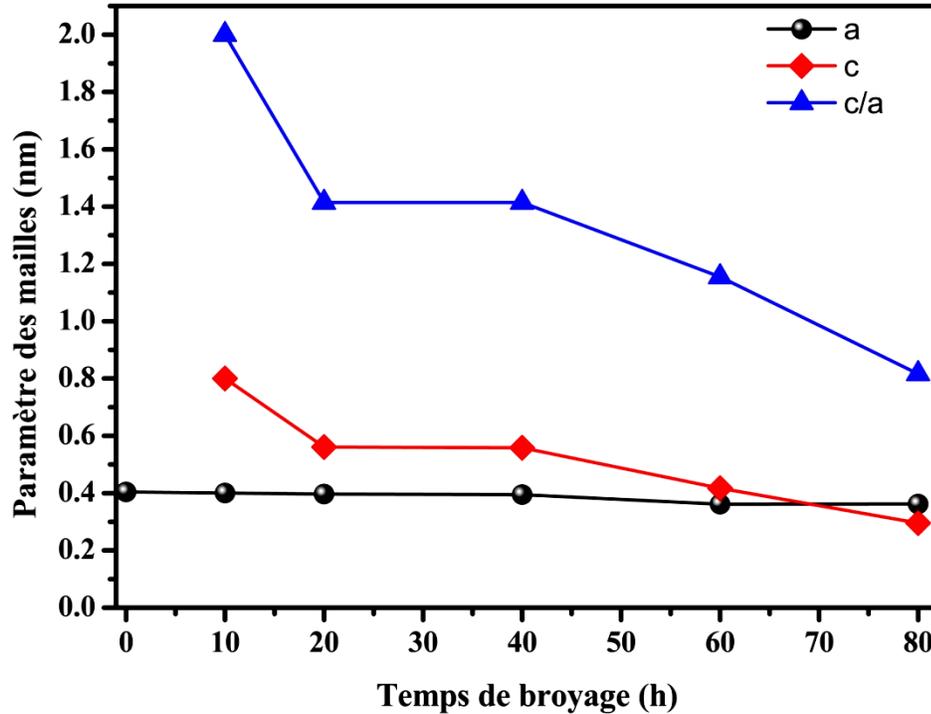


Figure.3.5 : Paramètres de maille de l'alliage TiAlV nanostructuré déterminé à différents temps de broyage.

3.2. Synthèse et étude microstructurale du TiAlV

Des observations au MEB ont été réalisées sur des échantillons de poudre obtenues à différents temps de broyage. Le procédé de broyage est accompagné par des séquences de soudure-fracture qui provoquent des déformations des particules. Le Ti,Al et V de façon plastique avec apparition de particules allongées et de lamelles à cause des collisions entre les billes et la paroi de la jarre.

La figure 3.5 montre la morphologie de la poudre d'alliage mécanique à différents temps de broyage de 0, 10, 20, 40, 60 et 80 heures en utilisant une vitesse constante de 300 tr / min. Il convient de noter sur la Figure 3.6 qu'avec des temps de broyage variables Il est à noter qu'avec le changement du temps de broyage, la taille, les formes et la nature des particules ont été modifiées de manière significative.

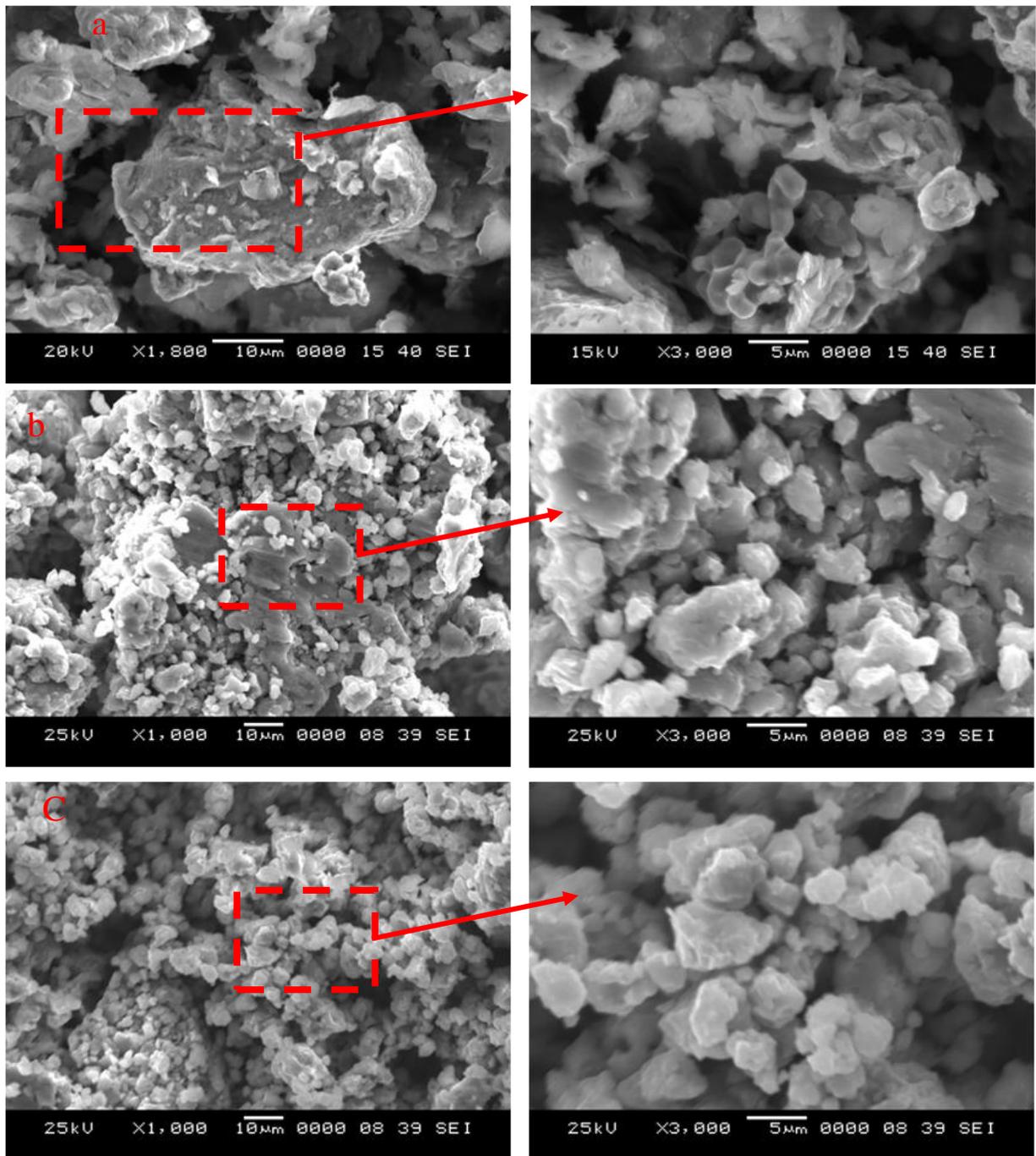


Figure 3.6: Morphologie de la poudre de TiAlV en fonction du temps de broyage: (a) 0 h, (b) et (c) 20h

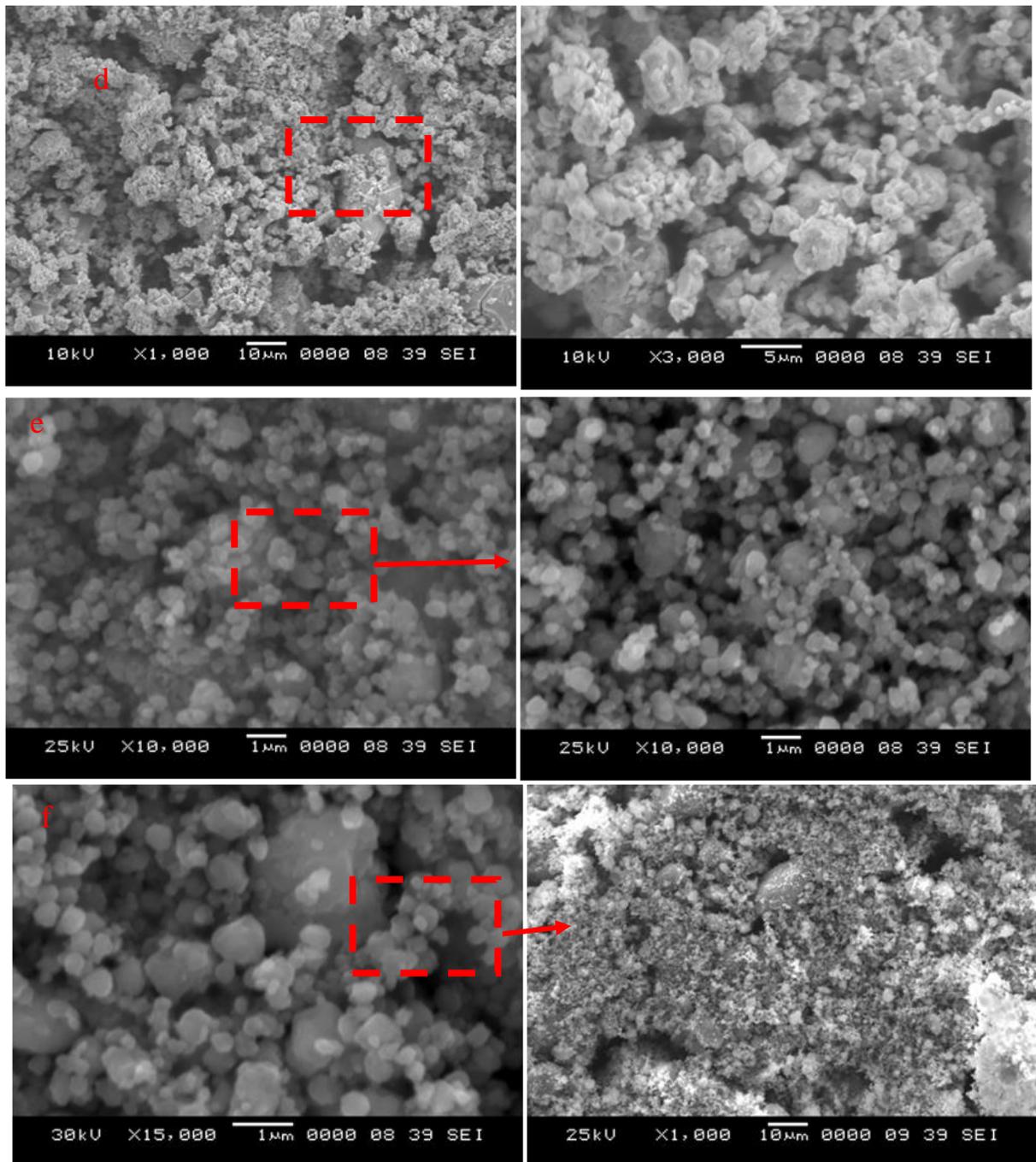


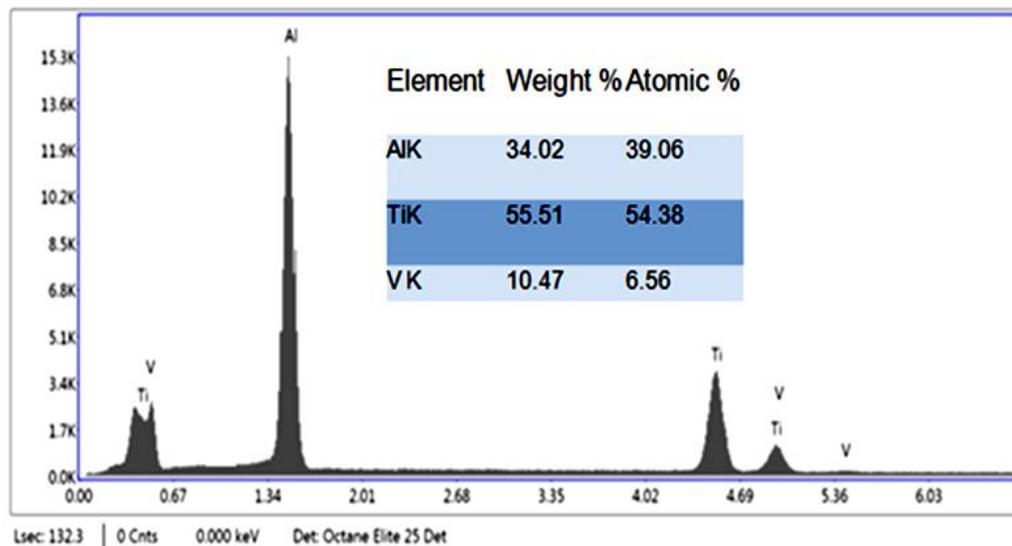
Figure 3.7: Morphologie de la poudre de TiAlV en fonction du temps de broyage: 10 h, (d) 40h, (e) 60 and (f) 80 h.

Ce changement était dû au processus de broyage causé par un phénomène répété de soudure et de fracture. La morphologie du mélange de poudre avant le broyage semble être composé de particules agglomérées à 0 heure a montré une

distribution irrégulière de la taille et de la morphologie des particules; il semble être composé de particules agglomérées. Après 10 h de broyage (Fig. 3.6.b), la particule de poudre a une forme sphérique et irrégulière avec une granulométrie moyenne de l'ordre de 10 μm , tandis que la suite du broyage a affiné la granulométrie, cette réduction est due au processus de fracturation. La taille moyenne des particules en 20 h de broyage est de 5 μm (Fig. 3.6.c).

Après 40 h de broyage représenté sur la figure d, les particules de poudre deviennent homogènes tout en conservant la morphologie granulaire. Après 60 h de broyage illustré sur les Fig. 3.7.f et e, les procédés de fracturation et de soudage à froid sont équilibrés et les particules de poudre sont devenues plus homogènes et nano-particulaires par rapport au broyage précédent.

Les résultats de la microanalyse par énergie dispersive des rayons X (EDS) de la poudre TiAlV montrent la présence des trois éléments Ti, Al et V (figure 3.8). Durant le broyage, la quantité des éléments de mélange varie légèrement et reste proche de celle du mélange de départ. Dans cette figure les poudres possèdent une composition identique à celle du mélange initial.



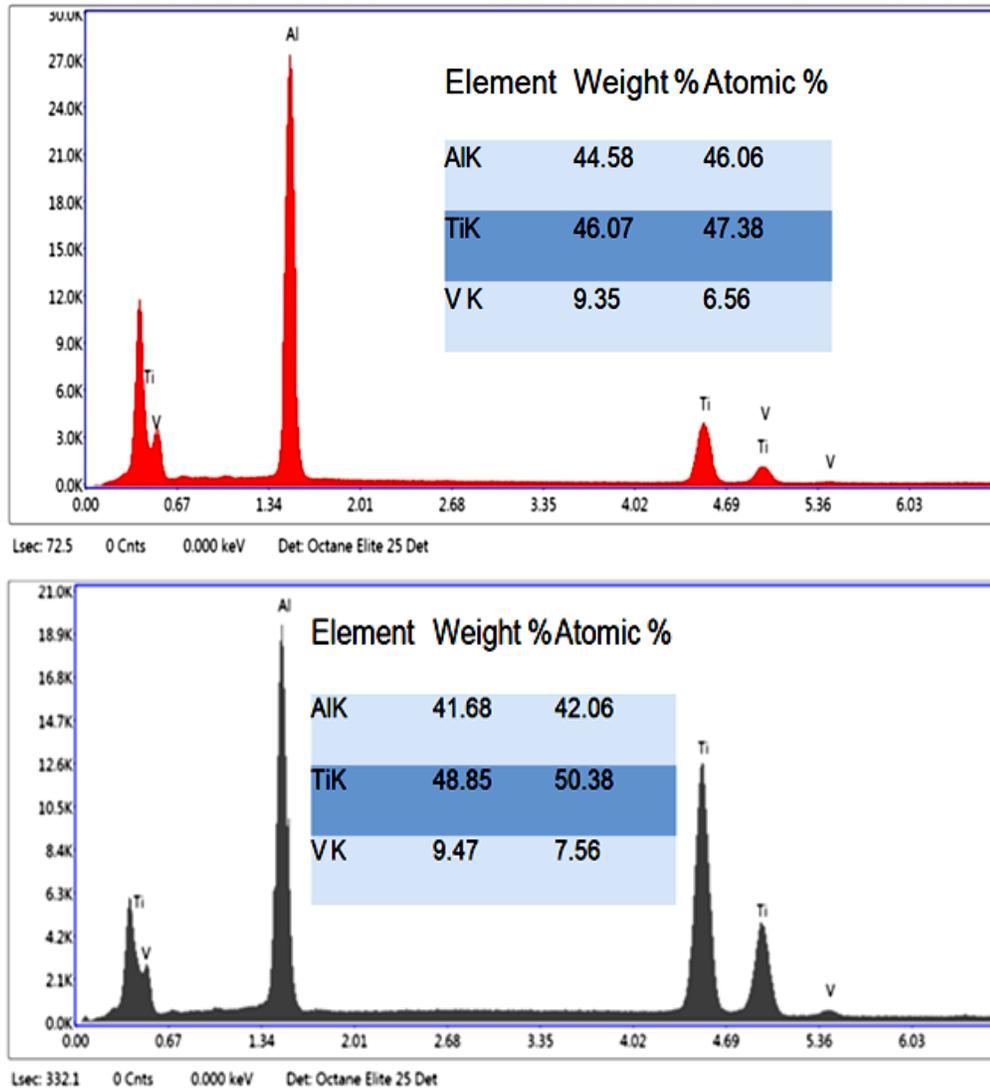


Figure 3. 8: Analyse quantitative du TiAlV en fonction du temps de broyage 0h,40h et 80h

3.3. Cartographie de l'alliage TiAlV

Une étude par EDS a été menée sur les alliages suivant; TiAlV, afin de voir la distribution des différents éléments chimiques Ti, Al et V de chaque alliage. Les figures 3.9, montrent la présence de tous les éléments chimiques présents dans chaque alliage. Des cartographies élémentaires sont été effectuées sur les particules de chaque alliage montrant que ces éléments sont distribués de manière homogène.

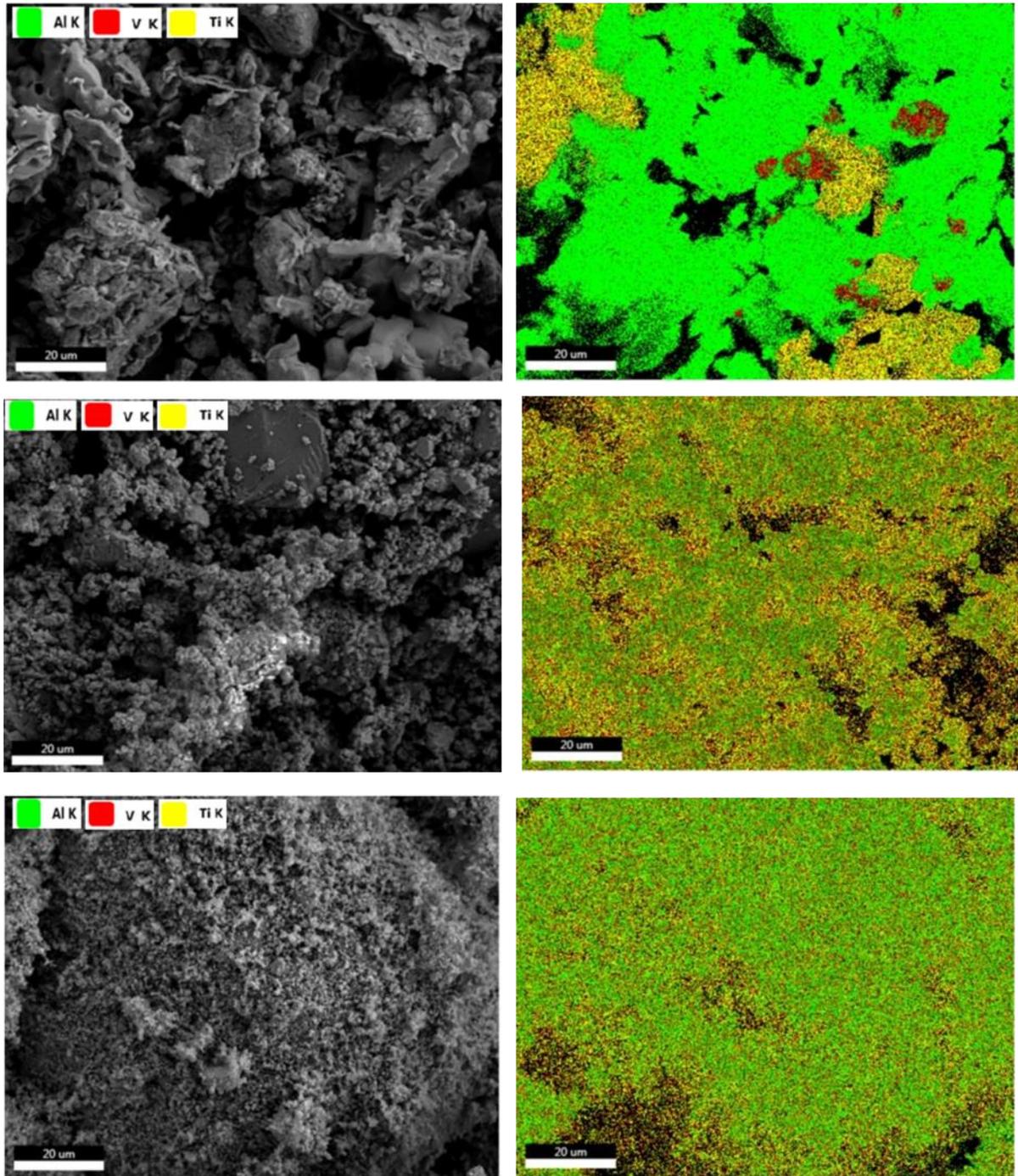


Figure 3. 9: Cartographie de l'alliage TiAlV broyé durant le différent temps broyage, 0h, 40h et 80h

CHAPITRE 4

COMPORTEMENT MECANIQUE DE L'ALLIAGE TIALV NANOSTRUCTURE

Dans ce chapitre, nous avons évalué le comportement mécanique de l'alliage TiAlV nano-structuré durant le broyage en utilisant la technique de Nanoindentation. Cette technique permet de déterminer le module élastique et dureté de cet alliage pendant le processus de la mécanosynthèse.

4.1. Introduction

La nano-indentation est un test d'indentation dans lequel la profondeur de pénétration est mesurée (en nanomètres) en continu lors de l'application de la charge. En dehors de l'échelle de déplacement, la caractéristique distinctive de la plupart des essais de nano-indentation est la mesure indirecte de la zone de contact (zone réelle où se fait le contact indenteur-matériau étudié). Dans les tests d'indentation classiques, la zone de contact est calculée à partir de mesures des dimensions de l'empreinte résiduelle à la surface de l'échantillon après la décharge. Dans les essais de nanoindentation, la surface de contact est déterminée de façon indirecte à partir de la connaissance de la géométrie de l'indenteur et de la profondeur de pénétration.

4.2. Principe de fonctionnement

Au cours d'un essai d'indentation instrumentée, la force ainsi que le déplacement de l'indenteur dans le matériau est continûment enregistrés, puis représentés sur une courbe force-pénétration. Cette courbe d'indentation (Figure 4-1) représente un cycle de charge-décharge, non superposées lorsque l'essai laisse une empreinte permanente en surface. La première partie est la courbe de charge correspondant à la pénétration de l'indenteur. Celle-ci se termine lorsque l'indenteur atteint sa charge maximale P_{max} ou sa pénétration maximale h_{max} . La deuxième partie représente la courbe de décharge. Elle correspond au retrait de l'indenteur. L'analyse d'un cycle permet d'obtenir un grand nombre d'informations. Certaines d'entre elles sont accessibles par simple lecture sur la courbe d'indentation : la profondeur de

pénétration totale h_{max} et la profondeur de l'empreinte résiduelle h_p (h_p pour « permanent depth »).

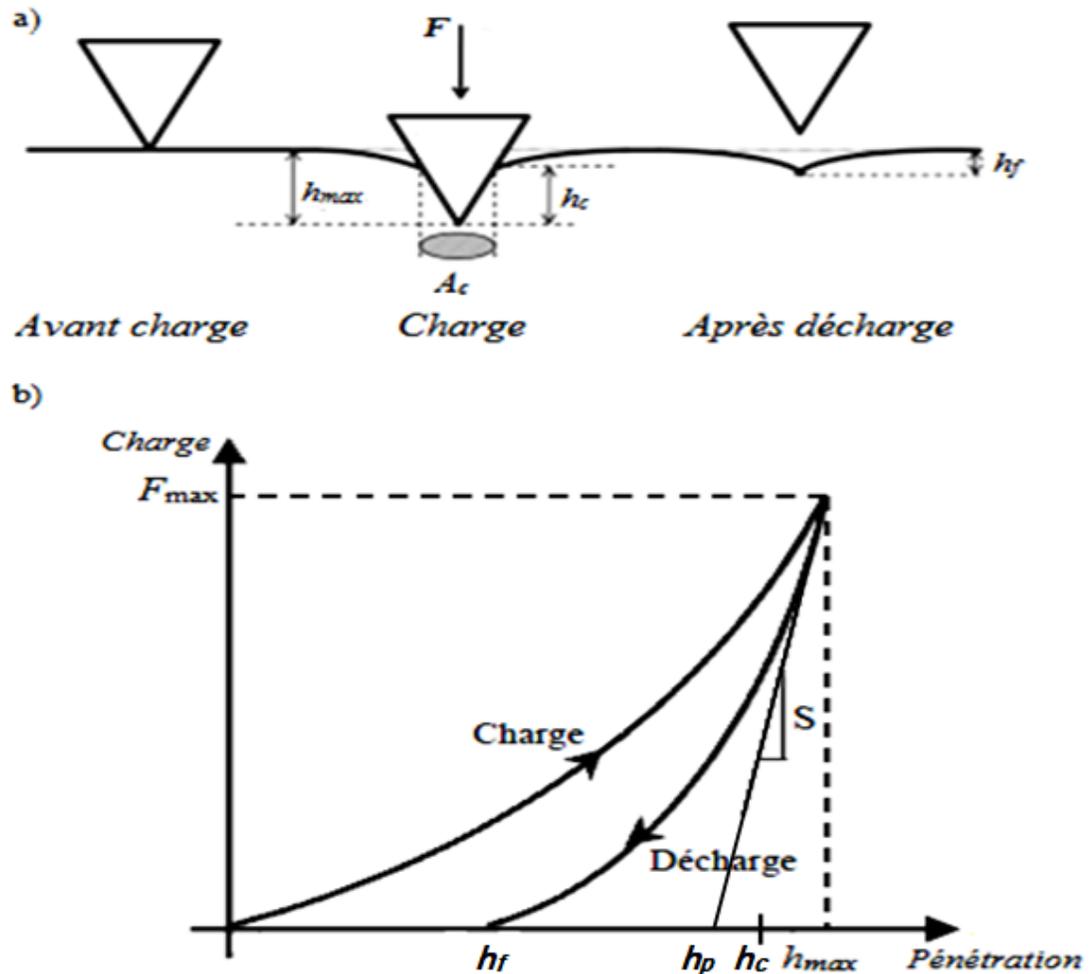


Figure 4.1 : a) Représentation schématique de la section d'une indentation, b) Courbe d'indentation typique.

La courbe d'indentation présente deux parties distinctes. La première partie de charge correspond à l'enfoncement de la pointe d'indentation jusqu'à la pénétration maximale h_{max} , représentant à la fois les contributions élastique et plastique et ne peut donc pas être exploitée directement pour le calcul de la dureté. La deuxième partie de décharge représente le retrait de la pointe d'indentation en laissant une empreinte résiduelle de profondeur h_f . La courbe de décharge représente la

restitution élastique du matériau dont la pente initiale (au début de la décharge) présente la raideur de contact S .

La mesure de la dureté des alliages est une préoccupation importante des métallurgistes, qui a conduit au développement de nombreuses méthodes d'essais dans le but d'accéder à cette propriété. Le type de test utilisé durant ce travail de thèse est le type quasi-statique : un objet – qu'on nomme indenteur - de grande dureté (donc de faible déformabilité, typiquement diamant) et de géométrie connue (cône, sphère, pyramide...) est pressé contre la surface du matériau dont on cherche à déterminer la dureté (l'échantillon). Il s'agit donc de déterminer la résistance à la pénétration locale du matériau étudié.

En fonction de la charge appliquée via l'indenteur, on peut distinguer : la macro-indentation ($>10\text{N}$), la micro-indentation (de $0,1$ à 10N) et la nano-indentation ($<1\text{N}$). Le nom de l'essai (Vickers, Berkovich, Rockwell, etc.) dépend du type d'indenteur utilisé. Le nano-indenteur suit continuellement l'évolution de l'enfoncement de la pointe avec la charge d'indentation au cours des phases de charge et de décharge afin d'observer la réponse plastique et élastique du matériau. Le résultat est une courbe charge-profondeur présentant le cycle charge-décharge appliqué (figure 4.1.b).

4.3. Test de nanoindentation

L'essai de nanoindentation consiste, à enfoncer un indenteur sur la surface d'un échantillon, une pointe (généralement en diamant) supposée indéformable et qui peut avoir différentes formes géométriques (Figure 4-2), Via cette technique pointue on obtient le module d'élasticité et la dureté du matériau. En fait, il existe deux modes de fonctionnement d'un essai d'indentation : en contrôle de force ou en contrôle de déplacement de l'indenteur. Le choix dépend du comportement mécanique et de l'épaisseur de la couche étudiée.

En plus des tests de traction classiques, la caractérisation du comportement mécanique de nos alliages est complétée par des mesures de dureté Vickers sur un microduromètre équipant un microscope.

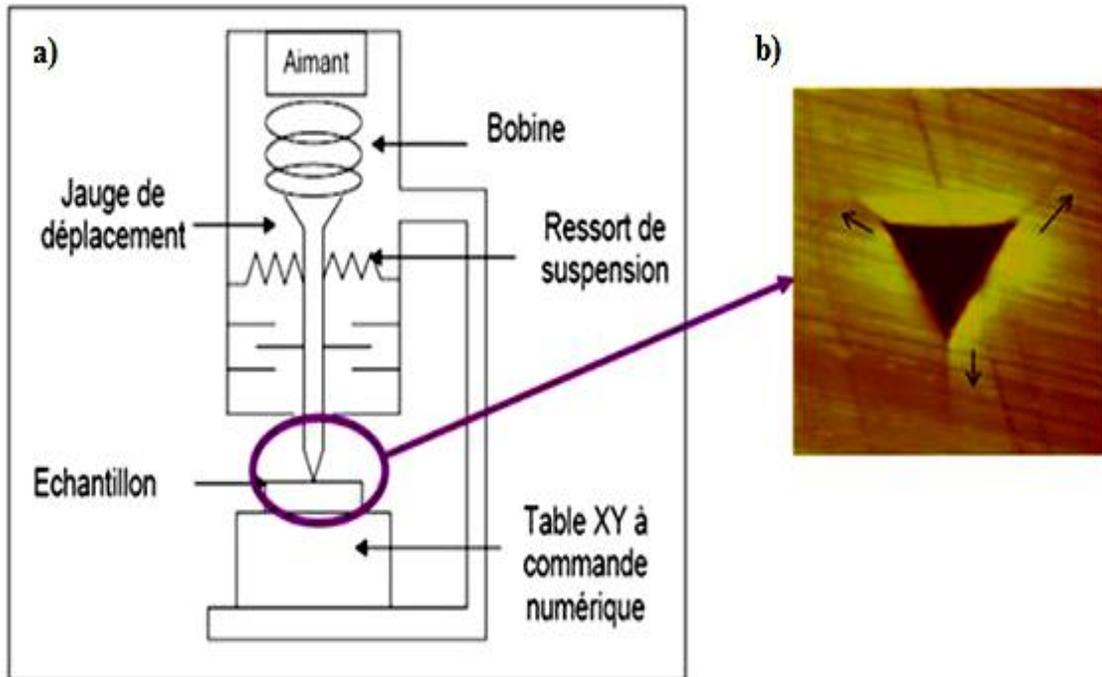


Figure 4.2 : a) Schéma du système de nanoindentation, b) empreinte d'indenteur Berkovich.

Le pénétrateur est constitué d'un diamant ayant la forme d'une pyramide à base carrée dont l'angle au sommet vaut 136° . La dureté Vickers est liée à la longueur de la diagonale de l'empreinte résiduelle (d en mm) et à la charge appliquée (P en kg) par la relation :

$$HV = \frac{2 P \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2} = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (4.1)$$

Le logiciel d'exploitation incorpore la formule précédente si bien qu'à partir de la mesure de la taille de l'empreinte on obtient directement la valeur de la dureté. Le cycle d'indentation utilisé comporte une mise sous charge en 8s, un maintien de 5s à la charge choisie (ici la charge appliquée est comprise entre 1N et 5N), puis enfin une décharge en 4s. Afin d'obtenir une bonne statistique, chaque mesure est répétée 5 fois.

4.3.1. Détermination du module élastique et de la dureté par nanoindentation

La détermination des propriétés mécaniques par indentation était le point d'intérêt de plusieurs chercheurs pendant des décennies. La méthode développée par Oliver et Pharr en 1992 [67] puis revue en 2003 [68], est le modèle d'interprétation de la courbe d'indentation le plus rigoureux actuellement, et qui fait aujourd'hui référence pour tous les appareillages de nanoindentation. À partir des expériences d'indentation réalisées sur six matériaux différents, Oliver et Pharr [67] ont montré que l'hypothèse de la linéarité du début de la courbe de décharge n'est pas satisfaite. Ils suggèrent un modèle prenant en compte les caractéristiques géométriques du contact entre l'indenteur et le matériau. Leur modèle propose de relier la force à la profondeur de pénétration par une loi de puissance (équation 4.2) pour mieux représenter la courbe de décharge et déterminer ainsi la raideur de contact S .

$$F = \alpha(h - h_f)^m \quad (4.2)$$

Ainsi, un simple calcul par dérivation permet d'évaluer la raideur de contact au point de profondeur maximale :

$$S = \left[\frac{\partial F}{\partial h} \right]_{h_{max}} = \alpha \cdot m (h - h_r)^{m-1} \quad (4.3)$$

Avec h , h_r et h_{max} sont respectivement la profondeur, la profondeur résiduelle, et la profondeur maximale d'indentation. α et m sont des constantes déterminées par ajustement en fonction des données expérimentales où l'exposant m varie entre 1,2 et 1,6 en fonction de la géométrie de l'indenteur. Connaissant la raideur de contact, il ne reste que la détermination de l'aire de contact pour l'évaluation de la dureté et le module de Young. Oliver et Pharr ont pris en compte dans leur modèle, la déflexion élastique de la surface sous l'enfoncement de l'indenteur. Une modélisation de la déflexion élastique est illustrée dans la figure 4.3.

De ce fait, la profondeur de contact h_c peut être déterminée à partir de la courbe d'indentation par la relation suivante :

$$h_c = (h_{max} - h_s) \quad (4.4)$$

Avec

Où h_s est la profondeur traduite par la déflexion élastique.

Puisque h_{max} est mesurable expérimentalement, la clé de l'analyse devient h_s . Oliver et Pharr [69,70] supposent que la surface de déflexion qui est à la fois à la limite de contact est suffisamment loin de la zone plastique, d'où la déflexion h_s peut être considérée comme purement élastique.

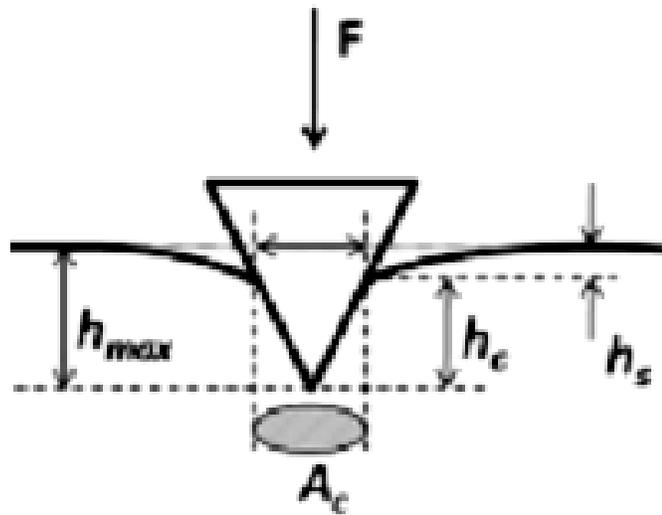


Figure 4.3 : Modélisation du contact d'après Oliver et Pharr.

Le module réduit E_r s'exprime sous la forme :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\beta \sqrt{Ah_e}} \text{ avec } \beta = 1.034 \text{ (indenteur de Berkovich)} \quad (4.5)$$

Le module réduit E_r extrait de l'équation (4.5). Étant donné que le module d'élasticité réduit est une combinaison de l'élasticité du matériau testé et de l'indenteur, nous en déduisons le module d'élasticité (E_{IT}) du matériau à partir de la relation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-v_{IT}^2}{E_{IT}} + \frac{1-v_s^2}{E_s} \quad (4.6)$$

Où les indices IT et s font références aux caractéristiques du matériau et de l'indenteur. Ici l'indenteur est en diamant avec un coefficient de poisson de 0.07 et un module d'Young de 1142GPa.

La dureté d'un matériau a été définie par Meyer comme étant la résistance à la déformation plastique [71]. Elle s'exprime alors par le rapport entre la force maximale appliquée par l'indenteur et l'aire déformée plastiquement. Cette dernière présente éventuellement l'aire de contact, entre l'indenteur et le matériau, projetée sur la surface; une entité qui n'était pas exploitable dans les essais classiques de dureté. Oliver et Pharr [72, 73] ont établi un modèle analytique pour la mesure de dureté par l'indentation instrumentée en exploitant cette grandeur. Ils définissent donc la dureté par l'équation suivante :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (4.7)$$

Où F_{max} est la force maximale appliquée et A_c est l'aire de contact projetée (figure (4.3)).

4.4. Résultats obtenus de l'essai de nanoindentation et de la micro-dureté

4.4.1. Visualisation de l'empreinte de la micro-dureté

La surface résiduelle après indentation est différente pour chaque échantillon et, compte tenu du fait que les expériences ont été menées en utilisant la même charge maximale, cela donne des informations qualitatives sur la dureté de chaque matériau [74]. La figure 4.4 montre les empreintes résiduelles réalisées sur les surfaces de l'alliage TiAlV. Une inspection rapide des empreintes résiduelles révèle que la dureté du matériau non broyé est inférieure à celle du matériau broyé. En effet, l'analyse des données sur la profondeur de pénétration par l'une ou l'autre méthode (Oliver et Pharr) confirme cette constatation.

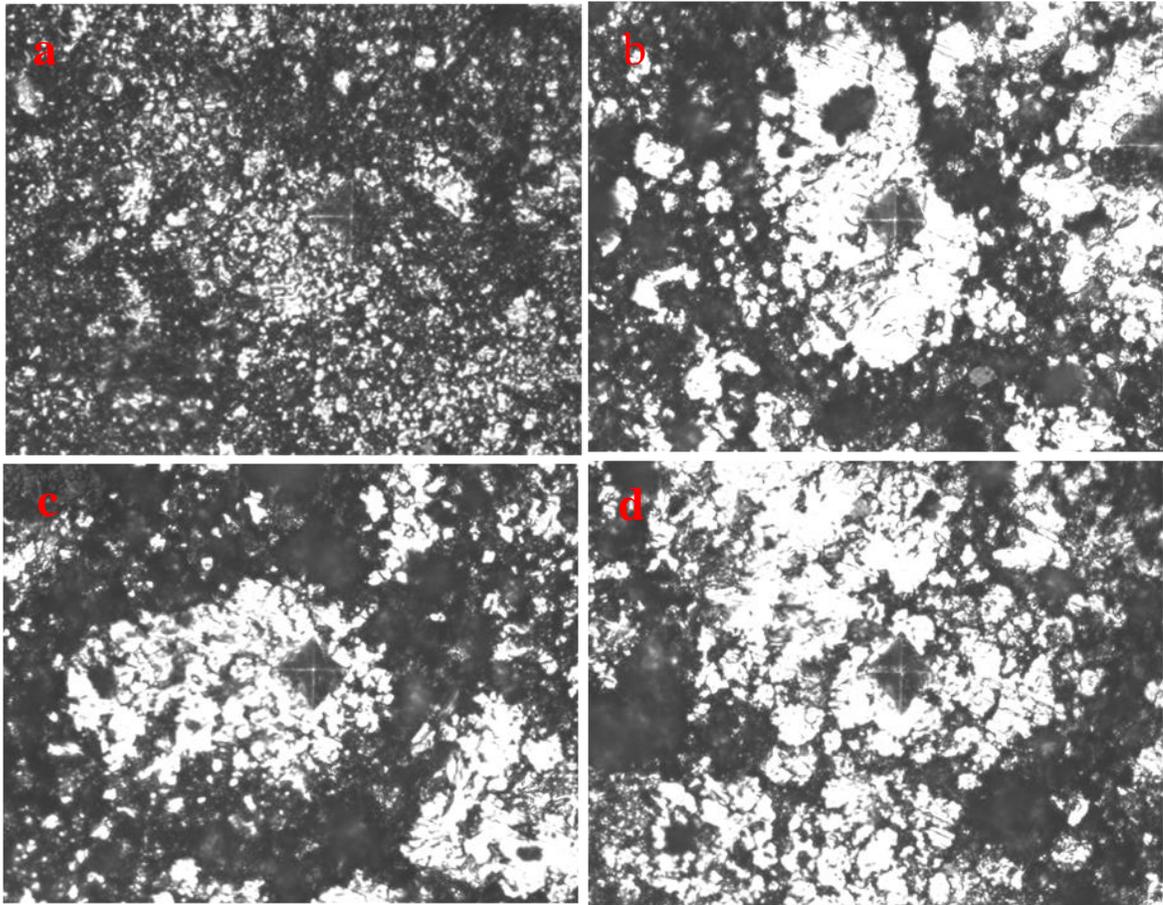


Figure 4.4 :Empreinte laissée par l'indenteur Vickers dans les alliages TiAlV.

4.4.2. Mesures du Module de Young des alliages (TiAlV)

Nous appliquons les différents aspects présentés précédemment pour dépouiller les résultats des essais de nano-indentation sur l'alliage. Ces analyses sont présentées ici pour des essais avec une charge 10 mN pour chaque éprouvette (variante). Les résultats de l'essai de nano-indentation sur l'alliage TiAlV à temps de broyage (0h, 10h, 20h, 40, 60h et 80h) sont présentés sur la figure 4.5. La profondeur d'indentation diminue lors de l'augmentation du temps de broyage. Une faible proportion de fluage est enregistrée à une charge maximale de 10 mN [75]. Lors du déchargement, un retour élastique de 55 à 148 nm est enregistré ce qui correspond à 12 à 40 % du déplacement total de l'indenteur.

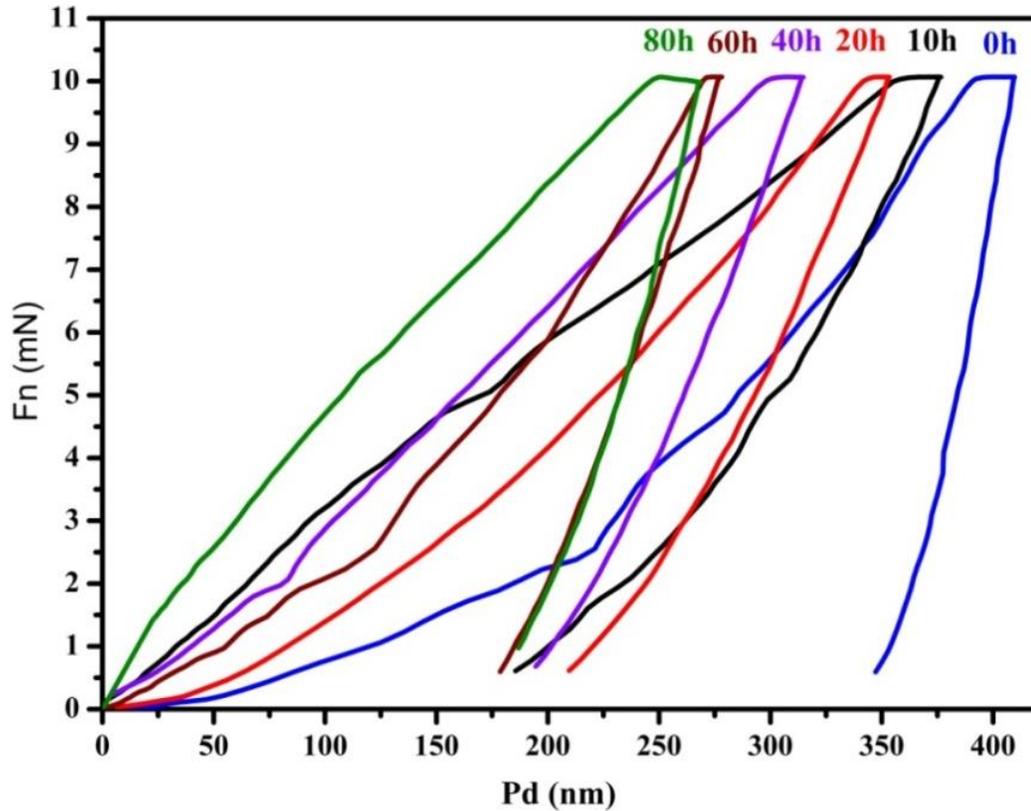


Figure 4.5 : Courbe charge – profondeur de l’alliage TiAlV nano-structuré à 10 mN de charge de pointe pendant différent temps de broyage.

L'analyse des courbes d'indentation est principalement effectuée par la méthode d'Oliver et Pharr présentée sur la figure 4.5. La courbe de déchargement de la courbe de pénétration de la charge peut être ajustée selon l'équation (2.1)[76], où h_p est la profondeur d'indentation permanente, h_c est la profondeur de contact du pénétrateur avec l'échantillon à la force maximale P_{max} , h_{max} est la profondeur d'indentation maximale et m est un paramètre d'ajustement. Les paramètres h_p , h_{max} et h_c sont illustrés sur la Figure 4.1.

$$\frac{P}{P_{max}} = \left(\frac{h - h_p}{h_{max} - h_p} \right)^m \quad (4.8)$$

La rigidité de contact S (voir Figure 4.1) est la pente de l'ajustement pour la partie supérieure de la courbe de déchargement. La raideur de contact S peut être calculée avec l'équation 4.3.

Paramètres	S_{0h}	S_{10h}	S_{20h}	S_{40h}	S_{60h}	S_{80h}
S (mN/nm)	0.2239	0.1617	0.1248	0.1065	0.0920	0.0869

Pour déterminer la profondeur de contact h_c (équation 4.4), nous devons d'abord calculer la profondeur h_s qui est une fonction de la charge maximale, de la raideur de contact S et de la géométrie de la pointe d'indentation :

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (4.9)$$

Paramètres	$h_{c,0h}$	$h_{c,10h}$	$h_{c,20h}$	$h_{c,40h}$	$h_{c,60h}$	$h_{c,80h}$
h_c (nm)	375.41	292.84	271.06	244.10	217.88	216.79

Une fois la profondeur de contact est calculée h_c , nous pouvons calculer l'aire de contact A_c à l'aide de la relation suivante :

$$A_c = 25,4 * h_c^2 \quad (4.10)$$

Paramètre	$A_{c,0h}$	$A_{c,10h}$	$A_{c,20h}$	$A_{c,40h}$	$A_{c,60h}$	$A_{c,80h}$
s						
A_c (nm ²)	3572151.2	2278588.4	1947109.2	1587309. 2	1277676	1265721.6

Le module réduit E_r peut être calculé par l'équation (4.5). E_r est obtenu par la pente de la courbe de déchargement en supposant que le déchargement est purement élastique.

Paramètres	$E_{r,0h}$	$E_{r,10h}$	$E_{r,20h}$	$E_{r,40h}$	$E_{r,60h}$	$E_{r,80h}$
E_r (GPa)	49.33	56.499	72.466	95.095	101.53	122.6

Pour extraire le module d'Young de l'alliage TiAlV testé, il suffit de connaître le coefficient de Poisson de l'alliage TiAlV et les caractéristiques mécaniques de l'indenteur. Pour les expériences suivantes, nous avons supposé $\nu_{IT} = 0,30$ pour le l'alliage TiAlV. Le module de l'alliage TiAlV s'écrit sous la relation suivante :

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_{IT}^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_S^2}{E_S}} \quad (4.11)$$

Paramètres	$E_{IT,0h}$	$E_{IT,10h}$	$E_{IT,20h}$	$E_{IT,40h}$	$E_{IT,60h}$	$E_{IT,80h}$
E_{IT} (GPa)	46.908	54.079	70.393	94.363	101.37	124.92

La nano-dureté H de l'alliage TiAlV s'écrit :

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (4.12)$$

Paramètres	H_{0h}	H_{10h}	H_{20h}	H_{40h}	H_{60h}	H_{80h}
H (MPa)	2818.2	4378.3	5164.2	6233.5	6828.9	7966.9

4.4.3. Effet du temps de broyage

La dureté par indentation de l'alliage TiAlV obtenue avec une pointe Vicker est illustrée à la figure 4.6 où un temps de maintien de 10 s a été appliqué dans tous les tests. On voit sur la figure 4.6 que les propriétés mécaniques des matériaux dépendent fortement aux microstructures. Cependant, la micro-dureté augmente considérablement avec l'augmentation (voir la figure 4.6), la micro-dureté augmente de 250 Hv à 738 Hv. Cette augmentation de la microdureté de l'alliage TiAlV avec la l'augmentation du temps broyage a été attribuée à l'apparition d'une solution solide homogène de la structure cubique de TiAlV.

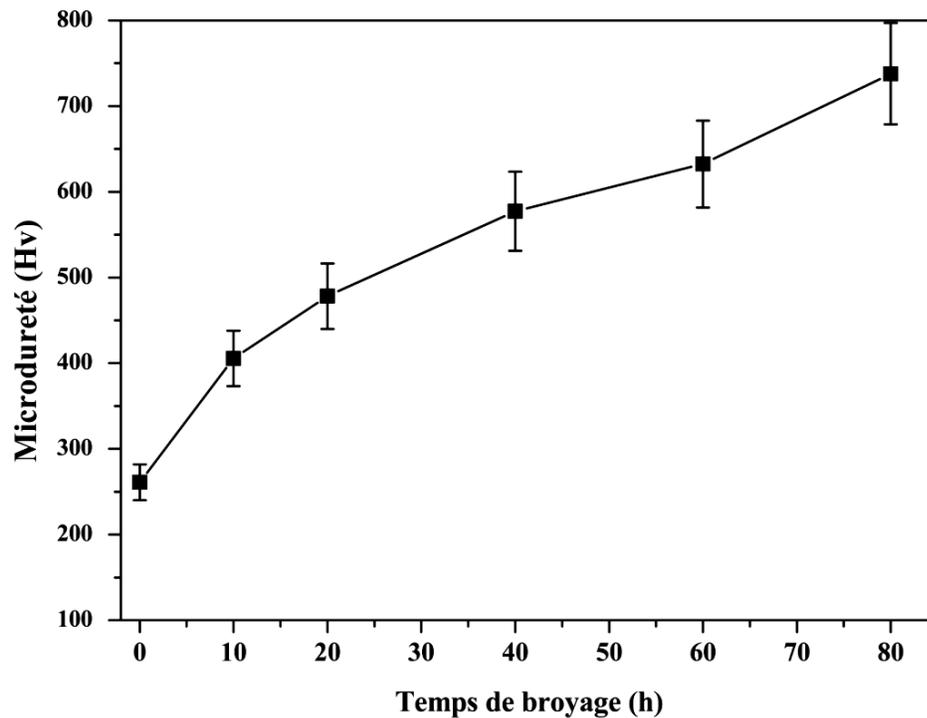


Figure 4.6 : Évolution de la micro-dureté en fonction du temps de broyage

4.4.4. Effet de la taille de cristallite

La figure 4.7 représente l'évolution de la micro-dureté en fonction de la taille de cristallite. On voit sur la figure 4.7 que la micro-dureté dépend fortement de la taille de cristallite. Cependant, la micro-dureté diminue considérablement avec l'augmentation

de la taille de cristallite (voir la figure 4.6), la micro-dureté diminue de 748 à 260Hv. Cette diminution de la microdureté de l'alliage TiAlV a été attribuée à l'effet de la taille de cristallite sur le comportement de l'alliage pendant l'indentation. Selon la relation Hall-Petch, la taille des grains la plus fine se produit dans la résistance des matériaux [77, 78].

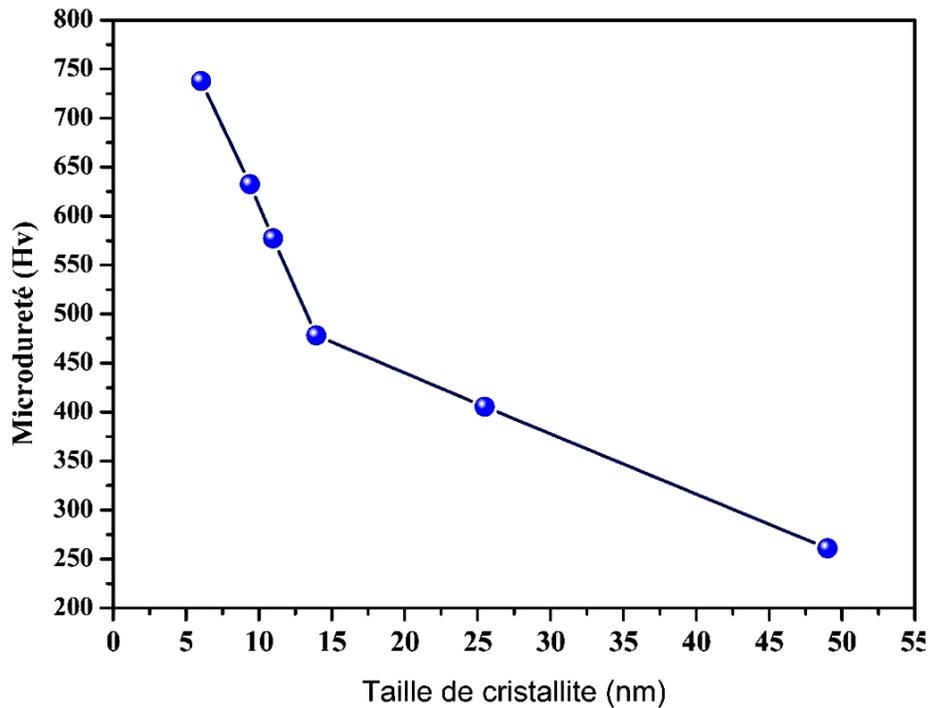


Figure 4.7 : Évolution de la microdureté en fonction de la taille de cristallite.

La figure 4.8 représente la variation de module d'Young en fonction du temps de broyage, nous remarquons que le module de Young est un paramètre essentiel pour caractériser la performance de la surface.

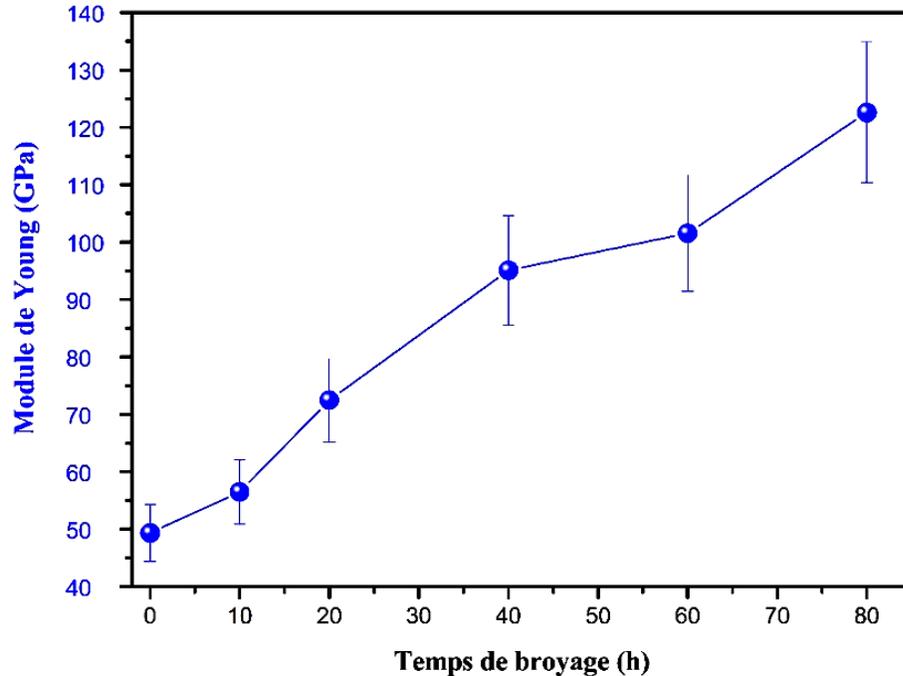


Figure 4.8 : Évolution du module d'Young de l'Alliage TiAlV nanostructuré pendant le temps de broyage.

La valeur de module de Young augmente avec l'augmentation du temps de broyage, cet écart reflète des défauts typiques introduit durant le broyage. La dureté de la surface dépend du module de Young; il est similaire à la tendance observée dans les valeurs de la dureté de nano-indentation en supposant que le module d'élasticité des matériaux étudiés dépend de la charge.

La dureté de la surface dépend du module de Young des échantillons; il est similaire à la tendance observée dans les valeurs de la dureté de nano-indentation en supposant que le module d'élasticité des matériaux étudiés dépend de la charge.

La figure 4.9 montre l'évolution du module d'élasticité en fonction de la taille de cristallite. On constate ainsi qu'elle diminue progressivement, elle passe de 125GPaHv de taille de cristallite 5nm jusqu'à la 50GPAde module de Yong a de taille de cristallite 50nm

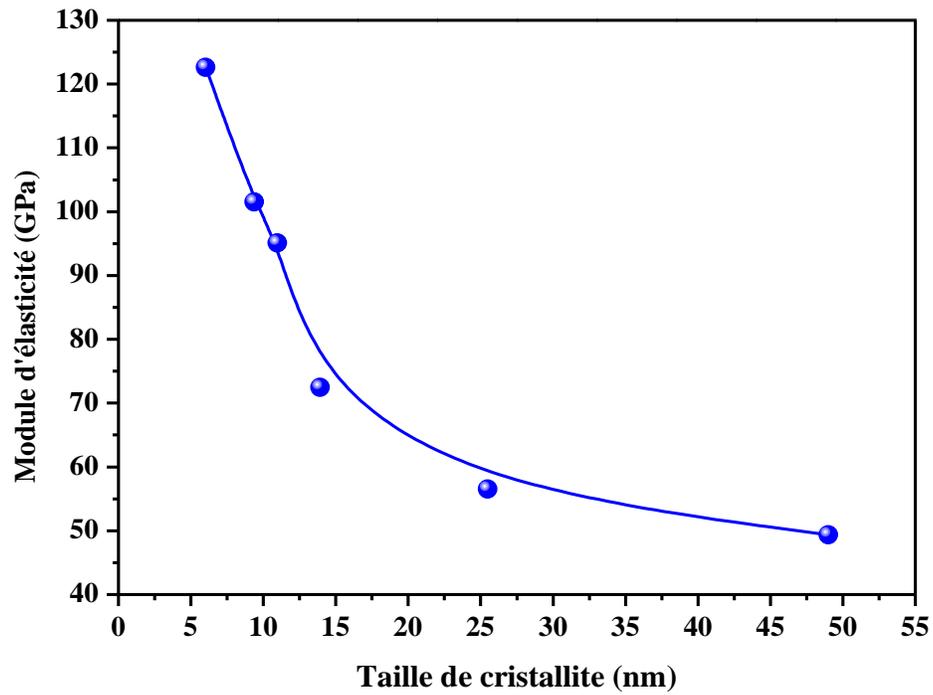


Figure 4.9 : Évolution module d'élasticité en fonction de la taille de cristallite

La figure 4.10. montre une comparaison entre les valeurs de la microdureté de différents alliages par rapport a notre alliage obtenu

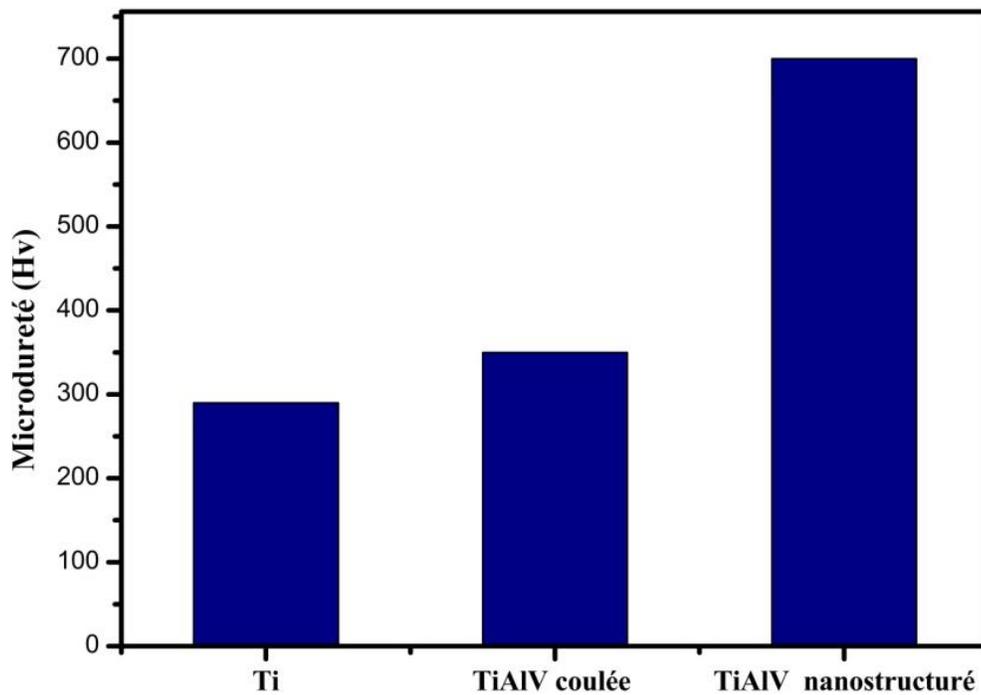


Figure 4.10 : Comparaison de la microdureté entre poudre de titane (pure à 99,98%) et TiAlV coulée et TiAlV par mécanosynthèse.

Ces matériaux sont produits par différents procédés peuvent être vus dans la dureté du titane pure et l'alliage TiAlV moulé et l'alliage TiAlV par mécanosynthèse, Nous remarquons que la microdureté de l'alliage nanostructure TiAlV par mécanosynthèse est nettement plus élevée.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons réussi à élaborer par mécanosynthèse l'alliage $Ti_{40}Al_{50}V_{10}$ nanostructuré par les poudres élémentaires Ti, Al et V, en utilisant un broyeur à haute énergie PM 400 avec différents temps de broyage, en respectant toutes les précautions d'élaboration telles que la vitesse de rotation, le rapport masse/ bille....etc.

Le choix de la mécanosynthèse comme technique d'élaboration a été dicté par la facilité de manipuler avec une quantité importante de poudre et la possibilité d'obtenir une structure nanométrique homogène pour d'éventuelles applications industrielles.

L'affinement de la taille des cristallites a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques et structurales des matériaux. La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (DRX) de ces poudres, nous a permis de suivre leurs morphologies et leur état structural (taille des cristallites, microdéformation, paramètres de mailles, ...etc.), Le comportement mécanique déterminé par la technique de Nanoindentation nous a permis de déterminer les propriétés mécaniques. Ces propriétés, fournissent des informations sur l'état structural des échantillons contrôlés et qui sont confirmés par les méthodes classiques (MEB et DRX).

A partir des résultats de la DRX nous avons constaté que le début de formation de la solution solide d'alliage $Ti_{40}Al_{50}V_{10}$ a été détecté à partir 40h de broyage.

L'étude de la morphologie, nous a permis de montrer que des phénomènes de fragmentation couplés à des phénomènes d'agglomération apparaissent durant le broyage mécanique. Les particules se fissurent puis se cassent suivant la ligne de fissure pour former dans un premier temps des fragments grossiers puis des

fragments plus en plus petits. Le broyage prolongé jusqu'à 40h, conduit à la diminution du diamètre moyen des particules. La poudre semble plus homogène et plus fine, les particules ont une forme équiaxe. L'équilibre entre la fracture et le soudage a été atteint après 60h de broyage.

Les analyses structurales (analyses des tailles des cristallites et des déformations) réalisées en fonction du temps de broyage montrent une diminution rapide de la taille des cristallites ainsi qu'une augmentation des microdéformations. Une origine possible de cette évolution microstructurale serait la création de dislocations au sein des cristallites lors des chocs des billes de broyage avec la poudre.

Les propriétés mécaniques de l'alliage $Ti_{40}Al_{50}V_{10}$ sont fortement dépendantes de la microstructure et de la nature des poudres. L'apparence et la diminution de la taille de cristallites de l'alliage nanostructuré obtenu influent sur la microdureté.

En perspectives, nous envisageons améliorer les paramètres d'élaboration du système $Ti_{40}Al_{50}V_{10}$ en faisant varier les différents paramètres d'élaboration et utiliser ces poudres nanostructurées comme revêtement pour des aciers ordinaires, . Nous envisageons aussi approfondir l'étude de l'alliage $Ti_{40}Al_{50}V_{10}$ en utilisant d'autres techniques plus puissantes telles que le Microscopie Électronique à Transmission (MET) afin de mieux comprendre son mécanisme de formation, une étude de l'effet de la température sur les différentes propriétés ainsi que les transformations de phase qui en résultent lors du chauffage en utilisant une calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

APPENDICE
LISTE DES SYMBOLES

σ	Contrainte minimale nécessaire pour déformer plastiquement un matériau.
σ_0	Contrainte initiale
K	Constantes dépendant du matériau
D	Taille moyenne des grains
Ω	Vitesse du plateau et des jarres
CC	Cubique centrée.
CFC	Cubique a face centrée.
Hc	Hexagonal compacte.
D.R.X	Diffraction aux rayons-X.
M.E.B	Microscope électronique à balayage.
EDS	Analyse dispersive en énergie.
Vg	fraction volumique d'atome
e	L'épaisseur effective moyenne de la zone d'influence du joint de grain
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur.
a	Paramètre de la maille.
C	Paramètre de la maille
λ_x	La longueur d'onde des rayons-X
d_{hkl}	La distance inter réticulaire d'une famille de plan

d_0	La distance inter réticulaire
$\Delta 2\theta$	La variation de position du pic.
$\Delta 2\theta_0$	L'a La variation de position du pic de référence.ngle d'incidence.
ε_x	La déformation de la maille
M.A	Mécanosynthèse (Mechanicalalloying).
Ω_1	Vitesse angulaire du jarre.
Ω_2	Vitesse angulaire du plateau
Fr	Force centrifuge due à la rotation du plateau.
Fp	Force centrifuge due à la rotation du bol.
R.M.B	Rapport masse billes sur masses poudres
D_L	La longueur de diagonal de l'empreinte résiduelle
p	La charge appliquée
H	La dureté
S	La raideur de contact
F_{max}	Force maximale
Ac	L'aire de contact projetée
F	La force à la profondeur de pénétration
H	Profondeur
α et m	Constantes
hc	La profondeur déflexion élastique
hs	La profondeur mesurable expérimentalement.
P_{max}	La force maximale
h_{max}	La profondeur d'indentation maximale
Er	Le module réduit

REFERENCES

1. Gonzalez JEG, Mirza Rosca JC. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications. *J Electroanal Chem* 1999;471:109–15.
2. Mu Y, Kobayashi T, Sumtra M, Yamamoto A, Hanawa T. Metal ion release from titanium with active oxygen species generated by rat macrophages in vitro. *J Biomed Mater Res* 2000;49:283–7.
3. Grafoute M. “Étude Des Propriétés Structurales et Modélisations de poudres Nanostructurées de Fer obtenues par broyage mécanique”, thèse De doctorat, Université Du Maine , (2004).
4. Abdellaoui M, et Gaffet E., “The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill, Mathematical treatment”, *Acta Metall Mater.*, Vol. 43, No. 3, (Mar. 1995), Pp. 1087–1098.
5. Ammouchi, N., “Etude morphologique, microstructurale et magnétique d’un alliage nanostructuré Fe 65 Si 20 Cr 15” thèse de doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda, (2015).
6. Brüning, R., Samwer, K., Kuhrt, C. and Schultz, L., “The mixing of iron and cobalt during mechanical alloying”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 72, No. 7, (Oct. 1992), Pp. 2978–2983.
7. Gaffet, E. et Harmelin M., “Crystal to non Equilibrium Phase Transition Induced by Ball-Milling In Silicon and the Immiscible Si (Sn, Zn) Systems”, *Le J. Phys. Colloq.*, Vol. 51, No. C4, (Jul. 1990), Pp. C4-139-C4-150.
8. Suryanarayana, C., “Mechanical alloying and milling”, *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 46, No. 1, (2001), Pp. 1–184.

9. Fecht, H-J., " Nanostructure formation by mechanical attrition", *Nanostructured Mater.*, Vol. 6, No. 1–4, (Jan. 1995), Pp. 33–42.
10. Siegel, R.W., "Nanostructured materials -mind over matter-", *Nanostructured Mater.*, Vol. 4, No. 1, (Jan. 1994), Pp. 121–138.
11. Siegel, R.W., "Nanostructured materials -mind over matter-", *Nanostructured Mater.*, Vol. 3, No. 1–6, (Jan. 1993), Pp. 1–18.
12. Chang Leroy, L. and Giessen, B.C., "Synthetic Modulated Structures", *Materials Science and Technology Series Academic Press*, Vol.13, No.3, (Mar.1985), Pp. 48-51
13. Gleiter, H., "Nanocrystalline materials", *Prog. Mater Sci.*, Vol. 33, No. 4, (1989), Pp.223-315.
14. Abdellaoui, M. et Gaffet, E., "Transitions de phases sous chocs mecaniques ,mecanosynthese du systememagnetique Fe – Si", université Pierre et Marie Curie (Paris 6).Thèse de doctoat, (1994).
15. Hadaoui, A., "Effets de taille et de concentration sur les propriétés thermiques et rhéologiques des nanofluides", thèse de doctorat,(2010)
16. Gleiter, H., "Nanostructured materials, basic concepts and microstructure", *Acta Mater.*, Vol. 48, No. 1, (2000), Pp.1-29.
17. Champion, Y. et Bigot, J., "Synthesis and structural analysis of aluminum nanocrystalline powders", *Nanostructured Mater.*, Vol. 10, No. 7 , (Jan 1998), Pp.1097-1110.
18. Tjong, S.C.et Chen, H., "Nanocrystalline materials and coatings", *Mater. Sci. Eng. R Reports*, Vol. 45, No. 1, (2004), Pp 1-88.
19. Gaffet, E. et Le Caër, G., "Mechanical Processing for Nanomaterials", *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, Vol. 5, (2004), Pp.91-129.
20. Gaffet, E., Bernard, F., Niepce, J.-C., Charlot, F., Gras, C., Le Caër, G., Guichard JL., Delcroix, P., Mocellin, A. and Tillement, O., "Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis", *J. Mater. Chem.*, Vol. 9, No. 1, (1999), Pp. 305-314.

21. Begin-Colin, S., Wolf, F. and Le Caër, G., "Mécanosynthèse d'oxydes nanocristallins", J. Phys. III, Vol. 7, No. 3, (Mar.1997), Pp.473-482.
22. Alleg, S., Souilah, S. and Suñol, J.J. "Thermal Stability of the Nanostructured Powder Mixtures Prepared by Mechanical Alloying", Application of Calorimetry in a Wide Context- Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry, Chapter 2, Intech Editors, (Jan 2013).
23. Cherdyntsev, V. V., Kaloshkin, S.D., " On the kinetics of phase and structural transformations upon mechanical alloying", Phys Met Metallogr, Vol. 109, No. 5, (May 2010), Pp.492-504. 40. Koch, C.C., "Whittenberger, J.D., " Mechanical milling/alloying of intermetallics", Intermetallics, Vol. 4, No. 5, (1996), Pp. 339-355.
24. Moravej, M., Bailon-Poujol, I., Labrecque, C. and Khole, P. "Characterization of Iron Powder Mixes Prepared with a Compressible Iron Powder" PM16 international conference on powder metallurgy for automotive and engineering industries in pune, India (2016).
25. Kwon, Y.-S., Gerasimov, K, Yoon, S.-K., "Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills", J. Alloys Compd., Vol. 346, (2002), Pp. 276-281.
26. Takacs, L. et McHenry, J.S., "Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills", Journal of Materials Science, Vol. 41, No. 16, (August 2006), Pp.5246–5249
27. Gaffet, E., "Mechanical alloying", Synthesis (Stuttg), Vol.19, (1995), Pp.27 .
28. Michel, D., Gaffet, E. and Berthet, P. "Structure of nanosized refractory oxide powders", Nanostructured Mater., Vol. 6, No. 5–8, (Jan. 1995), Pp. 667-670.
29. Sherif El-Eskandarany, M., "Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials", Noyes Publications, William andrew publishing Norwich, New York, U.S.A. (2001).
30. Suryanarayana, C., Ivanov, E. and Boldyrev, V., "The science and technology of mechanical alloying", Mater. Sci. Eng. A, Vol. 304, (2001), Pp. 151-158.
31. [20] F. Prima, thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Renne (2000). [32] G. Texier, thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes (2005).

32. ZhuoCai, Ty Shafer, Ikuya Watanabe, Martha E. Nunn, Toru Okabe, Electrochemical characterization of cast titanium alloys, *Biomaterials*, 24 (2003), 213-218.
33. I. Gurappa, Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions, *Materials Characterization*, 49 (2002) 73-79.
34. T. Haure, Thèse de Doctorat de l'université de Limoges (2003).
35. Y-Z. Huang, D-J. Blackwood, Characterisation of titanium oxide film grown in 0.9% NaCl at 136 different sweep rates, *ElectrochimicaActa*, 51 (2005) 1099–1107.
36. C- E.B. Marino, L-H. Mascaro, E.I.S. characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media- Dissolution process of the oxide barrier, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568 (2004) 115–120.
37. I. Gurrappa, D-V. Reddy, Characterisation of titanium alloy, IMI-834 for corrosion resistance under different environmental conditions, *Journal of Alloys and Compounds*, 390 (2005) 270– 274.
38. M.M. Khaled , B.S. Yilbas , I.Y. Al-Qaradawi, P.G. Coleman, D. Abdulmalik, Z.S. Seddigi, A. Abulkibash, B.F. Abu-Sharkh, M.M. Emad, Corrosion properties of duplex treated Ti–6Al–4V alloy in chloride media using electrochemical and positron annihilation spectroscopy techniques, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 932–937.
39. Y. Khelfaoui, M. Kerkar, A. Bali, F. Dalard, Electrochemical characterisation of a PVD film of titanium on AISI 316L stainless steel, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 4523– 4529.
40. K. Habib, Laser optical interferometry as NDT methods for cleaner and sustainable desalination plants pitting and crevice corrosion, *Desalination*, 166 (2004) 171-190.
41. M. Li, S. Luo, P. Wu, J. Shen, Photocathodic protection effect of TiO₂ films for carbon steel in 3% NaCl solutions, *ElectrochimicaActa*, 50 (2005) 3401–3406.
42. C. Monticelli, A. Frignani, A. Bellosi, G. Brunoro, G. Trabanelli, The corrosion behaviour of titanium diboride in neutral chloride solution, *Corrosion Science*, 43 (2001) 979-992.

43. E. Almeida, M-R. Costa, N-D. Cristofaro, N. Mora, R. Catala, J-M. Puente, J-M. Bastidas, Titanium passivated lacquered tinplate cans in contact with foods, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol. 40, N°2 (2005).
44. Y. Xie, X. Liu, P- K. Chu, X. Zheng, C. Ding, Bioactive titanium-particle-containing dicalcium silicate coating, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 1950-1953.
45. B-S. Ng, I. Annergren, A-M. Soutar, K-A. Khor, A-E.W. Jarfors, Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement, *Biomaterials*, 26 (2005) 1087–1095.
46. F. Louchet, Modeling strength anomalies in crystalline materials, *Research Signport*, Ed. S. G. Pandalai, India, (1999)
47. Y. Khelfaoui, M. Kerkar, A. Bali, F. Dalard, Electrochemical characterisation of a PVD film of titanium on AISI 316L stainless steel, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 4523– 4529
48. Haddad, A., Zergoug, M., Azzaz, M., Tafat, A.,Bergheul, S., “Monitoring of metal powder by eddy current”, *Int. J. Microstructure and Materials Properties*, Vol. 5, No. 1, (2010), Pp, 3-14
49. E. Gaffet and G.LeCaër. *Broyage Mécanique, Les nanosciences : 2.nanomériaux etnanochimie*Paris, 2006
50. Gaffet, E. et Le Caër, G., “MechanicalMilling”, (2008), Pp. 455-471.
- 51.Xong Goo Yoo, Seang Cho Yu, Won Taekim, materials sciences and engineer A304- 306 (2001), pp 928-931.
- 52.S.Bergheul. *Contribution à l'étude des nanocompositesà base de fer : élaboration etcaractérisation*. PhD thèses, Université de Blida, 2006
- 53.F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, EDP Sciences (2008)
54. *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, 2012. Université Bordeaux 1.
55. Forouzanmehr, N., Karimzadeh, F. and Enayati, M.H., “Synthesis and characterization of TiAl/ α -Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying”, *J. Alloys*

56. Wagih, A., "Mechanical properties of Al–Mg/Al₂O₃ nanocomposite powder produced by mechanical alloying", *Adv Powder Technol.*, Vol. 26, No. 1, (Jan. 2015), Pp. 253–258.
57. F. Brisset, M. Repoux, J. Rust, and F. Grillon. *Microscopie électronique à balayage et microanalyses. Edp Sciences*, 2009.
58. Site de la Société Française des Microscopies. URL www.sfm.fr
59. M. LAMOTH. « Métallographie et techniques d'analyse », chapitre 6, collection campus (1996).
60. N. Boukherroub, Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2015.
61. Xiangkai Zhang, Hanting Ye, Jacob C. Huang, Taiyou Liu, Pinhung Lin, Yaocheng Wu, Mintsang Tsai, Yuchin Liao and Jason S. C. Jang, 'Nano-Scaled Creep Response of TiAlV Low Density Medium Entropy Alloy at Elevated Temperatures', *Materials*, 2020, 13 (36), pp. 1-13
62. Mahboubi, A., Soufiani, F., Karimzadeh, M.H., Enayati, 'Formation mechanism and characterization of nanostructured Ti6Al4V alloy prepared by mechanical alloying', *Materials and Design*, 2012, 37, pp. 152–160.
63. Dutkiewicz, J., Maziarz, W., and Jaworska, L.: 'Structure of nanocrystalline Ti-based alloys obtained by mechanical alloying and ultra high pressure sintering'. *Rev AdvSci* 2008, 18, pp. 264–8
64. Yang, J., Yu, H., Yin, J., Gao, M., Wang, Z., and., Zeng, X.: 'Formation and control of martensite in Ti6Al-4V alloy produced by selective laser melting', *Mater. Des.*, 2016, 108, pp.308–318.
65. Gong, X., Li, H., Kang, S.B., Cho, J.H., and Li, S.: 'Microstructure and mechanical properties of twin-roll cast Mg-4.5Al-1.0Zn alloy sheets processed by differential speed rolling', *Materials and Design*, 2010, 31(3), pp. 1581-1587.
66. Younes, A., Dilmi, N., Khorchef, M., Bouamer, A., Bacha N.A., Zergoug, M., 'Structural and magnetic properties of FeCuNi nanostructured produced by mechanical alloying', *Applied Surface Science*, 2018, 446, pp. 258–265.
67. A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer New-York (2011)
68. J.L. Loubet, J.M. Georges, G. Meille, *Vickers Indentation Curves of elastoplastic materials, Microindentation techniques in materials science and engineering*, American society for testing and Materials, Philadelphia (1986) 72-89

69. H. Hertz, On hardness, *Verh. Ver. Beförderung Gewerbe Fleisses* 61 (1882) 410. Translated and reprinted in English in Hertz's *Miscellaneous Papers*, Macmillan & Co, London (1896)
70. R.B. King. Elastic analysis of some punch problems for layered medium. *Int. J. Solids struct.*, 23(12) (1987) 1657-1664.
71. W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7 (6) (1992) 1564-1583
72. W.C. Oliver, G.M. Pharr, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1564-1583
73. Soufiani A.M., Karimzadeh M., Enayati M.H.: 'Formation mechanism and characterization of nanostructured Ti6Al4V alloy prepared by mechanical alloying', *Mater. Des.*, 2012, 37, pp. 52–16
74. Daswa P., Gxowa Z., Monareng M.J.I., ET AL.: 'Effect of milling speed on the formation of Ti–6Al–4V via mechanical alloying', *IOP Conf. Ser., Mater. Sci. Eng.*, 2018, 43, p. 012030
75. Gong X., Kang S.B., Li S., ET AL.: 'Enhanced plasticity of twin-roll cast ZK60 magnesium alloy through differential speed rolling', *Mater. Des.*, 2009, 30, (9), pp. 3345–3350
76. Gong X., Li H., Kang S.B., ET AL.: 'Microstructure and mechanical properties of twin-roll cast Mg–4.5Al–1.0Zn alloy sheets processed by differential speed rolling', *Mater. Des.*, 2010, 31, (3), pp. 1581–1587
77. Rocha SS, Adabo GL, Henriques GEP, Nobilo MAA. Vickers hardness of cast commercially pure titanium and Ti6Al4V alloy submitted to heat treatment. *Braz Dent J* 2006;17:126–9.
78. Liu ZG, Bacarra B, Gabbitas B, Zhang DL. Production of Ti6Al4V based nanocomposites and their characterization. *J Meta Nano Mater* 2004;20/ 21:376–81