

UNIVERSITE DE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté de Technologie
Département de Génie Mécanique

MEMOIRE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie mécanique

ETUDE DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE DANS LE PROCESSUS DE MECANOSYNTHESE

Par

Djilali ZIDANE

Devant le jury composé de :

Y.BENKHEDDA	Professeur, U.S.D, Blida	Président
A.KELLOU	Professeur, U.S.T.H.B, Alger	Examineur
M.BOUNAZEF	Professeur, U.D.L, Sidi Bel Abbes	Examineur
M.AZZAZ	Professeur, U.S.T.H.B, Alger	Examineur
M.HADJI	Professeur, U.S.D, Blida	Directeur
S.BERGHEUL	Professeur, U.S.D, Blida	Co-directeur

Année universitaire 2012-2013

RESUME

La mécanosynthèse est un procédé mécanique d'élaboration des nanomatériaux, il est basé sur le choc répété des billes contre les particules de poudre élémentaire ou pré-alliée à l'intérieur d'une enceinte étanche.

Nous présentons dans cette étude, l'influence de certains paramètres de broyages (géométriques, dynamiques et thermophysiques) sur la température d'équilibre, qui est intimement liée au processus de diffusion thermique dans la structure cristalline pour la synthèse des poudres d'Al et de Ti dans un broyeur planétaire « type PM 400 ».

Ce travail a pour objectif de corroborer des études expérimentales sur la technique de la mécanosynthèse par des études théoriques, notamment le calcul de la température de contact au point d'impact des billes avec et sans poudre compacte, en présentant deux modèles mathématiques ainsi que le calcul de la température de refroidissement de la poudre, d'autre part un autre modèle mathématique relatif au calcul du phénomène de diffusion des lacunes a été développé.

ABSTRACT

Mechanical alloying (MA) is a ball milling process where particles powder placed in the ball mill is subjected to high energy collision from the balls.

We present in this study, the influence of some geometrical, dynamic, and thermophysical parameters on the equilibrium temperature of milling which is interrelated to thermal diffusion process in crystalline structure to synthesis Al and Ti powders in PM 400 planetary ball mill.

This study aims to corroborate experimental studies in mechanical alloying by theoretical studies, especially the calculation of the contact temperature of balls impact with and without powder by showing two mathematical models, and also the calculation of cooling temperature of the powder, in addition, another mathematical model for computing vacancies of diffusion phenomenon was developed.

ملخص

إن التركيب الميكانيكي أو السحق بطاقة عالية هي طريقة ميكانيكية لتحضير تركيبة تقاس بوحدة النانومتر، تعتمد أساساً على الاصطدام المتكرر للكريات الصلبة بالمواد المراد خلطها (البودرة) داخل نطاق عازل و محكم الإغلاق. نعرض في هذه الدراسة تأثير بعض عوامل السحق (هندسية، ديناميكية، و فيزياء حرارية) على توازن درجة الحرارة التي لها علاقة بالانتشار الحراري داخل الهيكل البلوري لبودرة الألمنيوم و التبتان في السحق الكوكبي من نوع « PM 400 ».

يهدف هذا العمل إلى تأكيد العلاقة المباشرة بين الدراسات التطبيقية والدراسات النظرية ، و لاسيما حساب درجة الحرارة عند نقطة الاصطدام بين الكريات الصلبة بوجود أو انعدام البودرة ، و ذلك بتقديم نموذجين رياضيين، وكذلك بحساب درجة التبريد للبودرة من جهة و من جهة أخرى نموذج آخر رياضي مناسب لحساب انتشار الفراغات في صلب المادة .

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur S. Bergheul, professeur à l'Université Saad Dahlab de Blida pour m'avoir initié à la recherche et fait partager ses connaissances dans le domaine de la mécanosynthèse et son enthousiasme, et qui m'a prodigué aides et conseils tout au long de ce travail.

Je suis honoré de la présence au titre de président de jury de Monsieur Y. Benkhedda, professeur à l'Université Saad Dahlab de Blida.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Mr M.Hadji pour son aide indispensable et pour de nombreuses discussions en vue de la concrétisation de notre travail aux techniques expérimentales.

J'exprime également tous mes remerciements à Monsieur M. Azzaz Professeur à l'USTHB, de m'avoir honoré en acceptant de participer au jury.

Que Monsieur A.Kellou, Professeur à l'USTHB d'Alger et Monsieur M.Bounazef, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbes, qu'ils soient très remerciés d'avoir accepté de rapporter ce travail.

Ce mémoire est dédié à mes parents, mes enfants et ma femme.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.....	15
1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	17
1.1. Introduction des nanomatériaux.....	17
1.2. Définition des nanomatériaux.....	17
1.3. Généralités sur les nanomatériaux.....	18
1.3.1. Propriétés optiques.....	18
1.3.2. Propriétés chimiques.....	18
1.3.3. Propriétés électriques.....	18
1.3.4. Propriétés magnétiques.....	19
1.3.5. Propriétés mécaniques.....	19
1.4. Classification des nanomatériaux.....	19
1.5. Technique d'élaboration des nanomatériaux.....	20
1.5.1. Technique par voie physique.....	20
1.5.2. Technique par voie chimique.....	20
1.5.3. Technique par voie mécanique.....	20
1.6. Mécanosynthèse ou le broyage à haute énergie.....	21
1.6.1. Introduction.....	21
1.6.2. Principe.....	21
1.6.3. Type de broyeur.....	26
1.7. L'effet thermique de la mécanosynthèse.....	28
1.8. Diffusion dans la mécanosynthèse.....	34
1.8.1. Introduction.....	34

1.8.2. Rappels théoriques sur la diffusion.....	36
1.8.3. L'énergie d'activation et la diffusivité.....	40
1.8.4. Conclusion.....	42

2. INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE BROYAGE DANS LE PROCÉDE DE MECANOSYNTHESE.....

2.1. Introduction.....	43
2.2. Le niveau de remplissage des billes dans le procédé de mécanosynthèse.....	43
2.3. Etude cinématique du mouvement de la bille dans un broyeur planétaire.....	45
2.4. Vitesse absolue de la bille avant son décollage.....	46
2.5. Accélération absolue de la bille avant son décollage.....	47
2.6. Condition de décollage de la bille.....	47
2.6.1 Vitesse de décollage et accélération de décollage de la bille.....	48
2.6.2 Détermination de l'angle d'incidence de la vitesse de choc de la bille.....	49
2.6.3 Calcul de la vitesse après collision de la bille.....	49
2.7. Condition de non décollage.....	50
2.8. Fréquence de choc.....	50
2.9. Aspect thermique du processus de mécanosynthèse.....	52
2.10. Modélisation thermique en mécanosynthèse.....	54
2.10.1. Première approche (cas semi-infini).....	54
2.10.2. Deuxième approche (cas plaque plane).....	55
2.10.3. Troisième approche (cas source plane instantanée).....	57
2.11. Conditions de broyage.....	58
2.12. Programme de calcul.....	61
2.13. Influence de la position angulaire du plateau.....	62
2.13.1. Températures de contacts Bille-Bille et Bille-Poudre en fonction de la vitesse de choc.....	62
2.13.2. Températures de contacts Bille-Poudre en fonction de l'angle de rotation.....	64
2.14. Cas particulier $\theta = (0^\circ, 360^\circ)$	
2.14.1. Températures de contacts Billes et Poudre en fonction du sens de rotation.....	65

2.14.2. Variation de la température en fonction de la distance entre le centre du plateau et le centre de la jarre (R).....	66
2.14.3. Variation du Rayon de la jarre (R_j)	67
2.14.4. Variation du nombre de billes dans la jarre (n_b)	69

3. EVOLUTION DE LA DENSITE DES LACUNES DANS LES PARTICULES

DE POUDRE DURANT LA MECANOSYNTHESE.....	71
3.1. Introduction.....	71
3.2. Modèle.....	76
3.3. Influence de certains paramètres de broyage sur la densité des lacunes.....	80
3.3.1. Influence de la température de broyage sur la densité des lacunes.....	80
3.3.2. Influence de la nature du matériau sur la densité des lacunes.....	86
3.3.3. Influence de la fréquence de choc sur la densité des lacunes.....	89
3.3.4. Influence de la densité de défauts surfaciques N_s sur la densité des lacunes.....	91
3.3.5. Influence de l'énergie de collision.....	93
3.4. Conclusion.....	93

4. ETUDE D'UN BROEUR MECANIQUE ET DETERMINATION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE EN MECANOSYNTHESE.....

4.1. Introduction.....	95
4.2. Etude du mouvement de la jarre contenant la charge de poudre et la bille.....	96
4.3. Modèle mathématique du mouvement de la jarre et de la charge de poudre	98
4.3.1. Etude préliminaire.....	98
4.3.2. Étude cinématique du système de broyeur.....	98
4.4. Application numérique aux équations de mouvements du système de broyeur.....	103
4.4.1. Amplitude de déplacement de la jarre et de la bille.....	103
4.4.2. Energie d'impact.....	105
4.4.3. Modèle de conception du système de broyage mécanique.....	106
4.5. Evaluation de la température de broyage appliquée à ce système de broyeur.....	107

4.6. Gradient de température dans la poudre en mécanosynthèse.....	108
4.6.1. Répartition des températures à travers l'épaisseur de la poudre compacte.....	109
4.7. Refroidissement de la poudre compacte durant le procédé de mécanosynthèse.....	110
4.7.1. Expression mathématique de la température de refroidissement.....	111
4.7.2. Courbes de refroidissement.....	116
CONCLUSION	121
ANNEXE A.....	124
ANNEXE B.....	128
REFERENCES.....	129

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1: Représentation schématique d'une nanostructure 2D, où les grains cristallisés (en blanc) sont liés par des joints de grains (en orange).....	17
Figure 1.2: Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité.....	19
Figure 1.3: Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, collages.....	22
Figure 1.4: Taille des grains de poudre d'aluminium, de nickel et de palladium purs en fonction du temps de broyage.....	23
Figure 1.5: Taille limite des grains de poudre de Al, Cu, Ni, Pd, Rh et Ir en fonction de la température de fusion.....	24
Figure 1.6: Evolution en fonction du temps de broyage, de la dureté Vickers du fer pur broyé dans un broyeur planétaire.....	24
Figure 1.7: Evolution de la poudre du fer pur broyé dans un broyeur planétaire en fonction de la dureté Vickers, a) du taux de déformations et b) de la taille des grains	25
Figure 1.8: a) Schéma simplifié d'un broyeur planétaire avec deux (02) jarres montées sur le plateau. b) Mouvements de billes à l'intérieur de la jarre.....	27
Figure 1.9: Puissance de broyage normalisée en fonction du rapport des vitesses de rotation des jarres et du plateau, ω/Ω avec r/R comme paramètre	29
Figure 1.10: Température des billes en fonction du temps de broyage dans le cas d'absence de la poudre dans la jarre pour : 0,1 MPa du gaz d'argon et une charge de billes de 200 g/jarre	30
Figure 1.11: Comparaison de tracé de températures, enregistrées au cours de la mécanosynthèse de $Al_{70}Mg_{30}$ et la	

ligne de fond du sable à la place de la poudre.....	31
Figure 1.12: Courbes obtenues par la calorimétrie de scanner différentiel à la vitesse d'échauffement de 20 K/min et pour différentes durées de broyage.....	33
Figure 1.13: Variation de l'énergie d'activation suivant la direction X pour trois potentiels d'énergie : a), b) et c).....	38
Figure 1.14: Diffusion de la surface, du joint de grain et du réseau cristallin en fonction de l'inverse de la température.....	39
Figure 1.15: Variation de la diffusivité en fonction de la taille cristalline.....	40
Figure 1.16: Variation de la concentration d'atome pour, (a) diffusion stable, et (b) diffusion après fracture des particules de poudre.....	41
Figure 2.1: Géométrie du broyeur planétaire type Retsch PM 400.....	46
Figure 2.2: Décomposition de l'accélération absolue $\vec{\gamma}_a$ de la bille avant l'instant de décollage dans la base $(\vec{U}_\rho, \vec{u}_\rho)$	48
Figure 2.3: Position de la bille pour avoir le second décollage.....	51
Figure 2.4: Représentation schématique de la poudre compacte prise entre deux billes pendant la collision.....	52
Figure 2.5: Représentation schématique de la poudre compacte.....	53
Figure 2.6: Assimilation de la bille à un corps semi-infini.....	54
Figure 2.7: Assimilation de la poudre compacte à une plaque plane à une dimension.....	56
Figure 2.8: Assimilation du système à une source plane instantanée.....	57
Figure 2.9: Taux de remplissage des billes dans la jarre en % pour diamètres : 10 mm, 20 mm, 30 mm et 40 mm.....	59
Figure 2.10: Disposition des billes dans une jarre d'un broyeur planétaire type « PM 400 » : a) cas de diamètre d=10 mm, b) cas de diamètre d=20 mm.....	60
Figure 2.11: Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti en fonction de la vitesse de choc de la bille pour un tour de rotation du plateau du broyeur planétaire «type PM 400 » et pour des diamètres de billes : (d = 10 et 30 mm) ainsi que pour un rapport de vitesse de rotation, $\omega/\Omega = \pm 1.5$	62
Figure 2.12: Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti en fonction de l'angle de rotation du plateau dans le broyeur planétaire «type PM 400 » et pour des diamètres de billes : (d = 10 et 30 mm) ainsi que pour un rapport de vitesse	

de rotation, a) $\omega/\Omega = -1,5$ et b) $\omega/\Omega = +1,5$	64
Figure 2.13: Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti en fonction du rapport de rotation $\omega/\Omega = \pm 1,50$ pour un diamètre des billes $\varnothing = 10$ mm.....	65
Figure 2.14: Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti ainsi que la vitesse de choc des billes, en fonction de la distance entre le centre du plateau et le centre de la jarre pour un diamètre de billes $d = 10$ mm et pour un rapport de vitesses de rotation : a) $\omega/\Omega = -1,50$ et b) $\omega/\Omega = +1,50$	67
Figure 2.15: Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti ainsi que la vitesse de choc des billes en fonction du rayon de la jarre pour un diamètre des billes $d = 10$ mm et pour un rapport de vitesses de rotation : a) $\omega/\Omega = -1,5$ et b) $\omega/\Omega = +1,5$	68
Figure 2.16: Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti en fonction du nombre de billes pour un diamètre $d = 10$ mm et pour un rapport de vitesses de rotation : a) $\omega/\Omega = -1,5$ et b) $\omega/\Omega = +1,5$	69
Figure 2.17: Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti en fonction du nombre de billes pour un diamètre $d = 20$ mm et pour un rapport de vitesses de rotation : a) $\omega/\Omega = -1,5$ et b) $\omega/\Omega = +1,5$	70
Figure 3.1: Défauts ponctuels (lacunes, solutés en insertion et en substitution) et déplacements atomiques associés.....	71
Figure 3.2: Vue d'une coupe transversale de 5 nm de la particule après 9 ns montrant le vide formé par la coalescence de 21 lacunes. Une lacune obscure est aussi visible sur la droite. Plan atomique (111) d'un atome épais, est illustré.....	75
Figure 3.3: Effet de la température de broyage des billes sur le taux d'annihilation des lacunes pour un rapport de vitesses angulaires de la jarre et du plateau $\omega/\Omega = -1,5$: a) cas de poudre d'aluminium et b) cas de poudre de titane.....	81
Figure 3.4: Effet de la température de broyage des billes sur le taux d'annihilation des lacunes pour un rapport de vitesses angulaires	

de la jarre et du plateau $\omega/\Omega=+1,5$: a) cas de poudre d'aluminium et b) cas de poudre de titane.....	81
Figure 3.5: Demi-temps d'annihilation des lacunes et la température de broyage des poudres Al et Ti en fonction de la vitesse de choc des billes.....	83
Figure 3.6: La densité des lacunes en fonction du nombre de collision dans le cas de la poudre d'aluminium à la température, a) 25 °C et b) 124,36 °C.....	84
Figure 3.7: La densité des lacunes en fonction du nombre de collision dans le cas de la poudre titane à la température, a) 25 °C et b) 196,57 °C.....	85
Figure 3.8: Effet de l'énergie d'activation et de migration des lacunes en fonction du temps de leurs annihilations.....	87
Figure 3.9: Densité des lacunes pour les matériaux ayant différentes énergies d'activation et de migration des lacunes : a) 0.8 eV ; b) 0.7 eV et c) 0.6 eV.....	88
Figure 3.10: Annihilation des lacunes pour plusieurs intervalles de collisions.....	89
Figure 3.11: Evolution de la densité des lacunes pour plusieurs intervalles de collisions.....	90
Figure 3.12: Densité des lacunes en fonction de leurs temps d'annihilation pour $N_s = (10^{13}; 5.10^{13}; 10^{14}) \text{ m}^{-2}$	92
Figure 3.13: Densité des lacunes en fonction du temps de broyage pour $N_s = (10^{13}; 5.10^{13}; 10^{14}) \text{ m}^{-2}$	92
Figure 4.1: Schéma du système d'agitation.....	97
Figure 4.2: Modélisation cinématique du broyeur à système bielle-manivelle.....	99
Figure 4.3: Trajectoire du mouvement de la jarre et de la bille.....	101
Figure 4.4: Déplacement de la jarre et de la bille en fonction du temps à la vitesse angulaire, a) 857 tr/min et b) 1000 tr/min	104
Figure 4.5: Vues de face et de profil du système de broyage mécanique.....	106
Figure 4.6: Température de broyage des poudre Al et Ti à la vitesse de la bille, $v=2.9430 \text{ m/s}$	107

Figure 4.7: Température de broyage des poudre Al et Ti à la vitesse de la bille, v=2.5997 m/s.....	108
Figure 4.8: Température de contact en fonction de la demi-épaisseur de la poudre compacte et pour des diamètres de billes 10,20, 30, et 40 mm : a) cas d'Al et un rapport de rotation $\omega/\Omega = -1,5$; b) cas d'Al et un rapport de rotation $\omega/\Omega = +1,5$; c) cas de Ti et un rapport de rotation $\omega/\Omega = -1,5$ et d) cas de Ti et un rapport de rotation $\omega/\Omega = +1,5$	109
Figure 4.9: Refroidissement de la poudre compacte à la température ambiante T_0	110
Figure 4.10: Solution graphique pour l'équation transcendante.....	114
Figure 4.11: Courbes de refroidissement de la poudre compacte d'aluminium en fonction du temps et par rapport à sa demi-épaisseur, a) masse de poudre Al= 216 g et b) masse de poudre Al= 9,45 g.....	118
Figure 4.12: Courbes de refroidissement de la poudre compacte de titane en fonction du temps et par rapport à sa demi-épaisseur, a) masse de poudre Ti= 360 g et b) masse de poudre Ti= 15,75 g.....	118
Tableau 1.1: Caractéristiques de quatre types de broyeurs utilisés en Mécanosynthèse.....	26
Tableau 2.1: Degré de remplissage des bols du broyeur planétaire PM 400.....	59
Tableau 2.2: Propriétés thermophysiques des billes et des poudres.....	61
Tableau 3.1: Valeurs des demi-temps d'annihilations des lacunes.....	82
Tableau 4.1: Paramètres géométriques et dynamiques du broyage.....	103
Tableau 4.2: Les paramètres nécessaires au broyage mécanique.....	106

INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, les nanomatériaux font l'objet d'une considération importante en raison que, cette nouvelle classe de matériaux offre une gamme de propriétés très prometteuses que celle des matériaux classiques à grain micrométrique dues essentiellement à la réduction importante de la taille des grains jusqu'à l'échelle nanométrique.

La particularité de ces matériaux est qu'ils présentent une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles du matériau massif. Par exemple dans le domaine aéronautique, les équipements de génie électrique et magnétique à base de nanomatériaux, en plus de leurs grandes performances, possèdent un volume et un poids très réduit ainsi qu'une stabilité à des hautes températures. C'est un facteur déterminant dans le choix des équipements embarqués.

De nombreuses méthodes d'élaboration de ces matériaux se sont développées et parmi celle-ci la mécanosynthèse ou le broyage à haute énergie. Elle 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 d'élaboration constitue aujourd'hui un des modes d'élaboration d'alliage amorphe de composés intermétalliques ainsi que certains systèmes difficiles à aboutir par des méthodes classiques telle que la fusion-solidification.

Notre travail consiste essentiellement de faire une étude générale sur l'évolution de l'aspect thermique de la technique de mécanosynthèse et son processus de diffusion.

Notre travail a été scindé en quatre chapitres :

Une revue bibliographique a été menée au chapitre 1 en vue de mieux assimiler les connaissances actuelles sur les nanomatériaux, leurs propriétés et leurs modes

d'élaboration, plus précisément la mécanosynthèse. La seconde partie du chapitre 1 porte sur l'évolution des connaissances de la température de broyage à l'intérieur de la jarre par utilisation de moyens électroniques de détection et d'enregistrement et la troisième partie de ce chapitre traite le phénomène de diffusion lié au processus de mécanosynthèse.

Le chapitre 2 est consacré à la détermination de la température de broyage à l'intérieur d'une jarre en se basant sur deux modèles mathématiques de deux billes en collision avec et sans poudre compacte et en tenant compte de certains paramètres de broyage de types géométriques, dynamiques et thermophysiques où le broyeur planétaire utilisé est du type « PM 400 ».

Dans le chapitre 3, nous étudions le phénomène de diffusion des lacunes dans les particules de poudre durant le processus de mécanosynthèse, un modèle mathématique a été adopté afin d'évaluer le taux d'annihilation des lacunes en fonction du temps de broyage et de la température qui, elle même est liée à la vitesse de choc des billes ainsi qu'en fonction des variables thermodynamiques.

Le chapitre 4 donne une étude de modélisation et de conception d'un système de broyeur plus efficace, qui ne consomme pas assez d'énergie durant le broyage de la poudre. La seconde partie de ce chapitre examine l'évolution du gradient de température à travers la poudre broyée et le temps de refroidissement de cette dernière à la température ambiante.

Une conclusion générale résume les résultats obtenus.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction des nanomatériaux

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

1.2. Définition des nanomatériaux

Les matériaux nanostructurés ou nanomatériaux sont par définition des solides dans lesquels un paramètre au moins (orientation du réseau cristallin, composition chimique, (densité atomique) varie sur une échelle nanométrique, comme montre la figure 1.1.

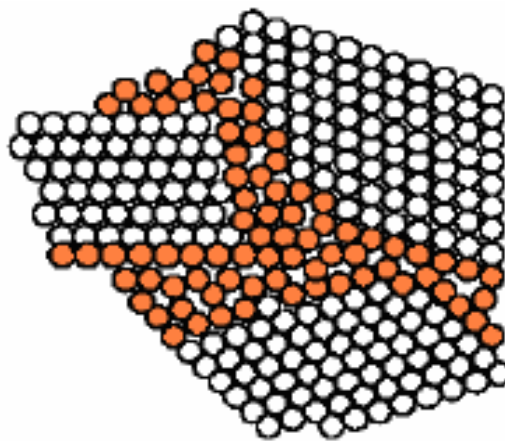


Figure 1.1: Représentation schématique d'une nanostructure 2D, où les grains cristallins (en blanc) sont liés par des joints de grains (en orange).
Source : P.Baviera, S.Harel, H.Garem et M.Grosbras, « Elaboration and structure of nanostructured TiC: A XRD and HRTEM Study », Laboratoire de Métallurgie Physique, vol. 44, N°12, pp. 2721-2727, 2001.

La définition des nanomatériaux regroupe ainsi des matériaux dont les structures et les propriétés physiques sont très diverses et sont souvent caractéristiques de la technique

d'élaboration. Malgré cette diversité, tous ces matériaux partagent 3 caractéristiques fondamentales :

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

1.3. Généralités sur les nanomatériaux

Un des résultats basiques de la physique et de la chimie du solide est que les propriétés des solides dépendent de la microstructure, la composition chimique, l'arrangement des atomes et de la dimension du solide. Si un ou plusieurs des paramètres cités changent, alors les propriétés du solide changent aussi [3]. De ce fait, les nanomatériaux avec une taille de grains réduite et une haute densité d'interfaces acquièrent des propriétés qui souvent diffèrent de celles des matériaux conventionnels [4].

1.3.1. Propriétés optiques

Dans le domaine optique, la taille réduite des défauts modifie profondément les propriétés optiques, vers plus de transparence. Dans le cas des matériaux ferroélectriques, comme le titanate de baryum la combinaison d'effets dimensionnels (la taille des grains devient inférieure à une taille typique de domaine) et d'effets surfaciques (l'énergie de surface modifie la stabilité des phases) et la température de curie permet de définir une taille de grains optimale pour la permittivité diélectrique [5].

1.3.2. Propriétés chimiques

Les matériaux de taille nanométriques ont des propriétés chimiques qui diffèrent de celles des matériaux massifs [6].

1.3.3. Propriétés électriques

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

1.3.4. Propriétés magnétiques

Parmi les propriétés magnétiques améliorées, l'amélioration du champ coercitif et l'aimantation rémanente dans les alliages nanostructurés lorsqu'on diminue la taille des particules.

En effet, l'augmentation de la fraction atomique liée à la surface et/ou interface entraîne un effet de plus en plus important sur les propriétés magnétiques. De même, les propriétés intrinsèques du matériau (aimantation spontanée, anisotropie magnétocristalline) sont fortement influencées par la taille des particules. Récemment, Murali [8] a observé un effet magnétique très élevé dans des nanocomposites à base de grenats de gadolinium.

1.3.5. Propriétés mécaniques

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

1.4. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être regroupés en catégories caractéristiques de la dimensionnalité de la nanostructure. On distingue ainsi sur (figure 1.2), les nanostructures 0-D (clusters d'atomes), 1-D (multicouches monocristallines), 2-D (surcouche polycristalline) et 3-D (matériaux nanophasés) [9].

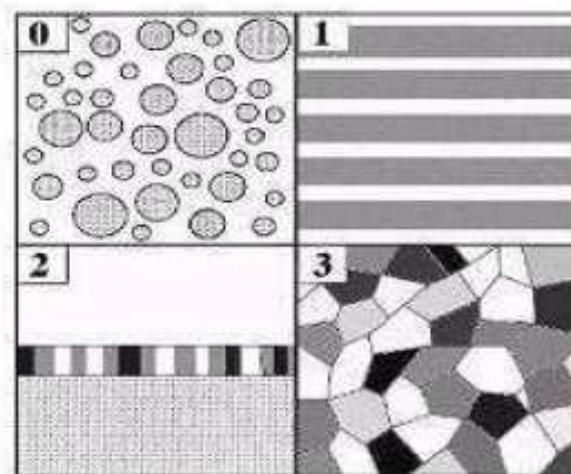


Figure 1.2 : Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité.

Source : H. Guérault, « Propriétés structurales et magnétiques de poudres de fluorures nanostructurées Mf_3 ($M=Fe, Ga$) obtenues par broyage mécanique », Thèse de doctorat, université du Maine, France, 2000.

1.5 Technique d'élaboration des nanomatériaux

Ils sont classés en 3 grandes catégories : voie physique, voie chimique et procédés mécaniques (mécanosynthèse).

1.5.1 Technique par voie physique

L'élaboration des nanoparticules peut être réalisée à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et le matériau est collecté sur une paroi froide.

1.5.2 Technique par voie chimique

Plusieurs techniques de fabrication sont couramment utilisées dans l'industrie. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée.

Les réactions en milieu liquide donnent lieu à des synthèses et sont le plus souvent effectuées à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique, soit par co-précipitation.

Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux (optique, magnétique, électronique, catalyseur, énergie, capteurs...) par le biais de réactions de polymérisations inorganiques.

1.5.3. Technique par voie mécanique

Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, la technique dite mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques qui en général, varie de 1 à 30 μm d'un ou de plusieurs alliages.

C'est la technique dont nous nous sommes basés dans notre étude, pour la réalisation d'une thèse de Doctorat, en s'intéressant particulièrement sur l'aspect thermique de la mécanosynthèse.

1.6 Mécanosynthèse ou le broyage à haute énergie

1.6.1 Introduction

Contrairement au broyage classique utilisé depuis la préhistoire pour réduire en poudre les matériaux, le broyage à haute énergie permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficiles, voire impossibles à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification. Cette nouvelle méthode de synthèse a été développée par J. Benjamin dans les années 60 afin de disperser de très fines particules d'oxydes (O.D.S. = Oxide Dispersion Strengthening) dans une matrice métallique, dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques [10]. A partir des années 80, le broyage à haute énergie connaît un véritable essor. On découvre en effet qu'il permet de synthétiser toutes sortes de matériaux : des alliages amorphes [11-12], des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique, des composés quasicristallins [13-14], des alliages métalliques désordonnés [15].

Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie : on parle de mécanosynthèse "**mechanical alloying**", quand les poudres initiales ont une composition différente de celle(s) d'arrivée, et de "**mechanical milling**", dans le cas contraire.

1.6.2 Principe

La mécanosynthèse ou le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre (figure 1.3). Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline [16].

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

Il est admis, qu'en mécanosynthèse quatre éléments sont nécessaires pour l'élaboration des nanomatériaux, à savoir :

- Des poudres élémentaires ou pré-alliées constituant le produit à élaborer ;
- Un moyen de choc : des billes ou des barreaux suivant la technique adoptée ;

- Un type de mouvement permettant des chocs successifs : chocs aléatoires par des palettes (cas des « Attriteur ») ou mouvement de collage-décollage (cas des broyeurs planétaires, broyeurs horizontaux et vibratoires) ;
- Un conteneur, dans lequel se fait la mécanosynthèse, est constitué de :
 - a) Jarres dans le cas des broyeurs planétaires ;
 - b) Cylindres dans le cas des broyeurs horizontaux ;
 - c) Cellules dans le cas des broyeurs vibratoires 1D type « spex ».

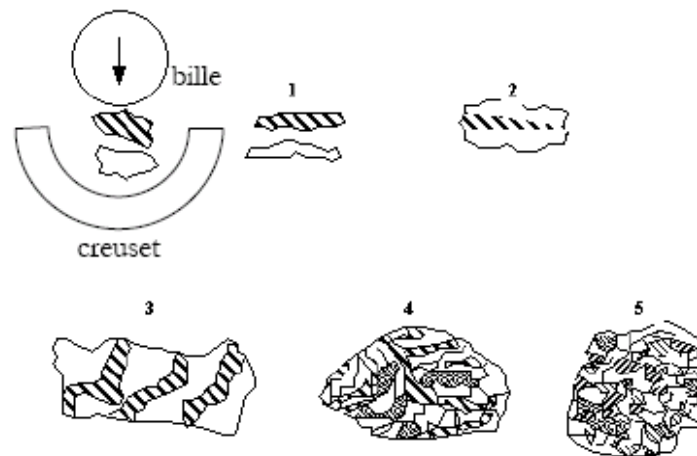


Figure 1.3: Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, collages.

Source : E. Gaffet, F. Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin and O. Tillement, « Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis », *Journal Materials Chemical*, vol. 9, pp. 305-314, 1999.

La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison pour former des sous-joints, et des sous-grains [17-18]. On parle alors de polygonisation des grains. Comme le montre la figure 1.4, on remarque qu'au fur et à mesure de l'augmentation du temps de broyage, la taille des grains a tendance à diminuer [19].

De même en mécanosynthèse, la contrainte minimale σ_p nécessaire pour déformer plastiquement un matériau peut s'écrire selon la loi de Hall-Petch [20] :

$$\sigma_p = \sigma_0 + \frac{k_0}{\sqrt{d}} \quad (1.2)$$

Où :

σ_0 : Limite d'élasticité du monocristal, N/m^2 ;

k_0 : Coefficient qui dépend du matériau;

d : Diamètre du grain, nm.

Lors du broyage, la contrainte de déformation plastique σ_p augmente au fur et à mesure de la diminution de la taille du grain d . Lorsque σ_p devient supérieure à la contrainte appliquée lors des chocs, cette dernière est alors insuffisante pour plastifier le matériau : la taille des sous-grains atteint alors une valeur limite, comprise usuellement entre 6 et 30 nm (figure 1.4). Cette valeur limite dépend aussi de la nature du matériau broyé [21].

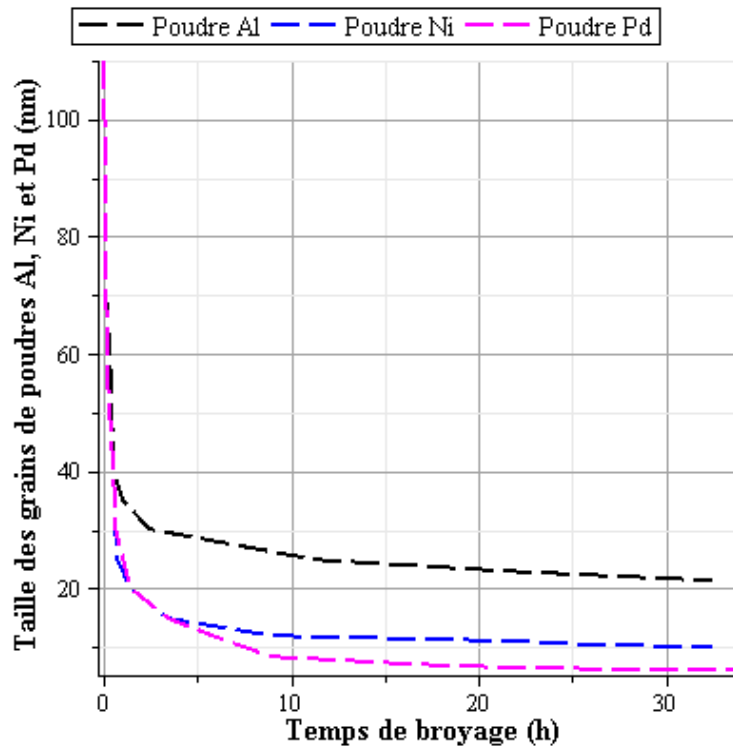


Figure 1.4 : Taille des grains de poudre d'aluminium, de nickel et de palladium purs en fonction du temps de broyage.

Source: J.Eckert, J.C.Holzer, C.E. krill III and W.L. Johnson, « Structural and thermodynamical properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition », Journal of Materials Research, vol. 7, pp.175-176, 1992.

Une autre particularité de la mécanosynthèse, pour les métaux purs, on observe que la taille des grains est une fonction monotone de la température de fusion (figure 1.4).

Sous broyage, le taux de déformation plastique augmente énormément, ce qui entraîne, d'une part, une augmentation considérable de la dureté du matériau avec le temps de broyage (figure 1.6) [22-23]. D'autre part, on constate un stockage important d'énergie

(de l'ordre de 1 à quelques dizaines de KJ/mole), qui ne pourra être libérée que lors de recuits post-broyage [24].

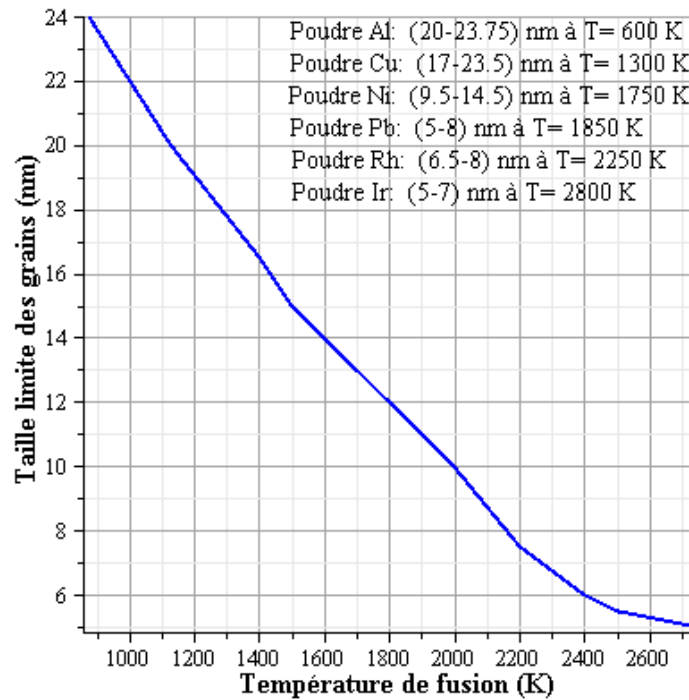


Figure 1.5: Taille limite des grains de poudre de Al, Cu, Ni, Pd, Rh et Ir en fonction de la température de fusion.

Source: J.Eckert, J.C.Holzer, C.E. krill III, and W.L. Johnson, « Structural and thermodynamical properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition », Journal of Materials Research, vol. 7, pp.175-176, 1992.

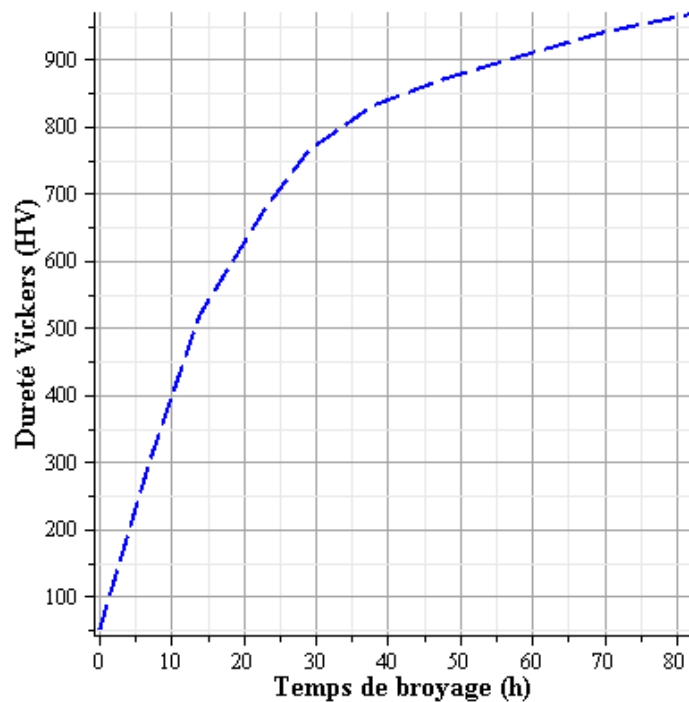


Figure 1.6 : Evolution en fonction du temps de broyage, de la dureté Vickers du fer pur broyé dans un broyeur planétaire.

Source :Y. Kimura and S. Takari, « Microstructural changes during annealing of workhardened mechanically milled metallic powders », Materials Transactions. JIM, vol. 36, pp.289-296, 1995.

Lorsque la taille limite de grains est atteinte, le taux de déformation diminue légèrement du fait des recombinaisons des dislocations lors de la phase de désorientation des (sous)-grains les uns par rapport aux autres, puis se stabilise (figure 1.7) [25-26].

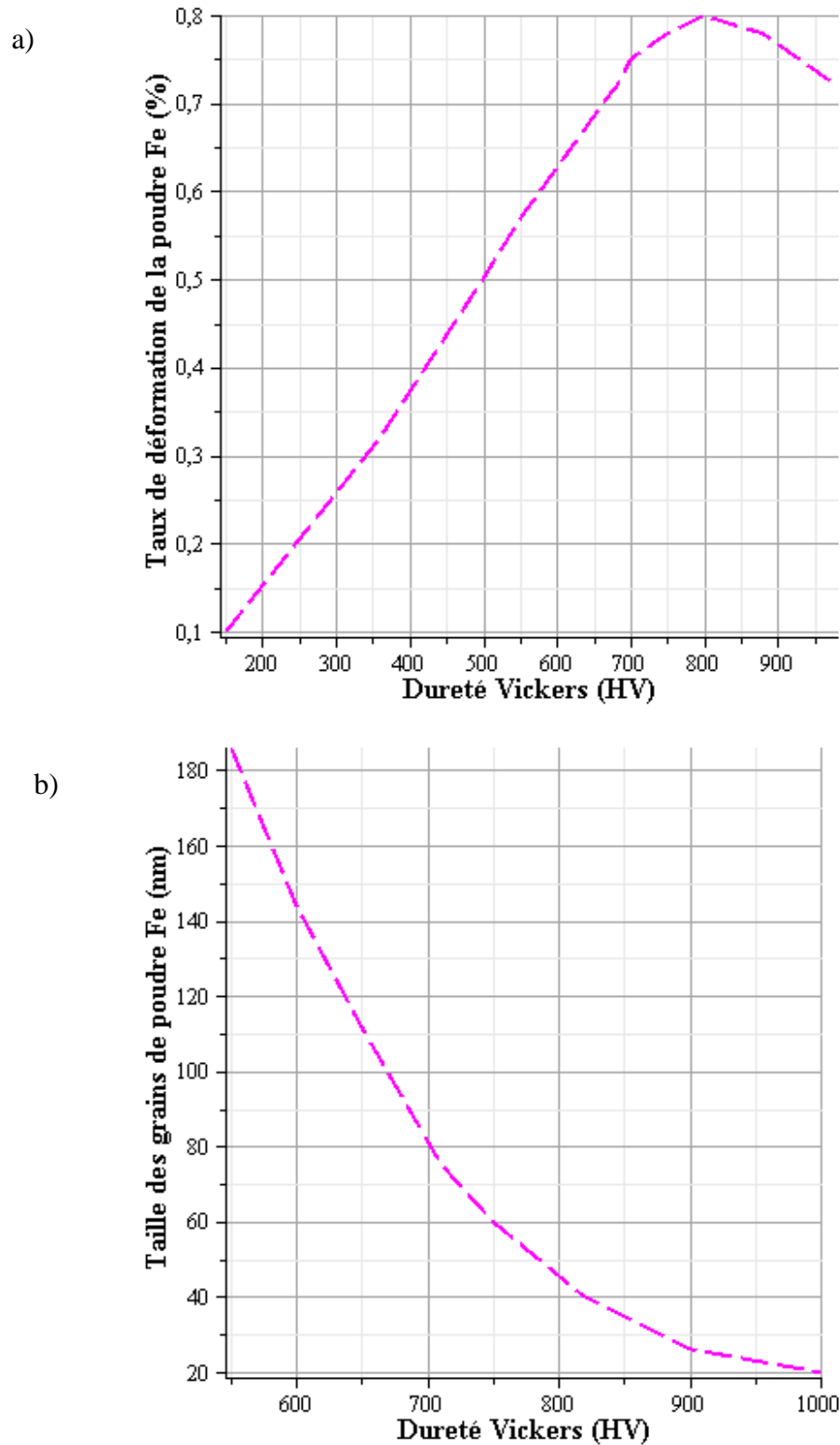


Figure 1.7 : Evolution de la poudre du fer pur broyé dans un broyeur planétaire en fonction de la dureté Vickers, a) du taux de déformations et b) de la taille des grains.

Source: Y.H. Zhao, H.W. sheng and K. Lu, « Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition », Acta Materialia, vol. 49, pp.365-375, 2001.

Après un certain temps de broyage, le matériau atteint un état dit "stationnaire", caractérisé par des propriétés structurales (taille de grains, paramètre d'ordre à courte ou longue distance, concentration d'éléments en solution, taux de matériau amorphisé...) qui ne varient plus. Celles-ci, ainsi que le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, dépendent de la composition chimique du matériau et des conditions expérimentales du broyage. L'état stationnaire semble ne pas dépendre de l'état initial du composé broyé [27-28].

1.6.3 Type de broyeur

Il existe 04 types de broyeurs utilisés dans le procès de mécanosynthèse:

Tableau 1.1 : Caractéristiques de quatre types de broyeurs utilisés en mécanosynthèse.

	Attriteur	Broyeur planétaire	Broyeur vibrant	
			Pulverisette 0	Spex
Nombre de billes	> 1000	5 ~ 12	1	4 ~ 10
Diamètre de billes (mm)	2 ~ 10	10 ~ 20	20 ~ 70	~ 10
Mouvement des billes	Roulement	Roulement / choc	Choc	Choc
Vitesse des billes (m/s)	0 ~ 0,8	2,5 ~ 4	0,14 ~ 0,24	<3,9
Energie cinétique (10^{-2} J/bille)	< 1	1 ~ 40	0,3 ~ 3	< 12
Fréquence de choc	> 1000	~ 100	15 ~ 50	200
Puissance (W/g/bille)	< 0,001	0,01 ~ 0,8	0,005 ~ 0,14	< 0,24
T moyenne de jarre (°C)	150	50 ~ 120	< 35	60
ΔT microscopique maximum (°C)	< 1	287	< 1	170
T maximum de la jarre (°C)	150	300	35	230
Atmosphère	gaz	Gaz	Gaz ou vide	Gaz

Broyeur type Attriteur, broyeur vibratoire, broyeur horizontal et le broyeur planétaire.

Le tableau ci-dessus, extrait d'un article de Chen et al. [29], permet de visualiser rapidement les caractéristiques des différents types de broyeurs.

Concernant notre travail, les études expérimentale et théorique ont été menées sur un broyeur planétaire type « PM 400 » (voir figure 1.8) [30].

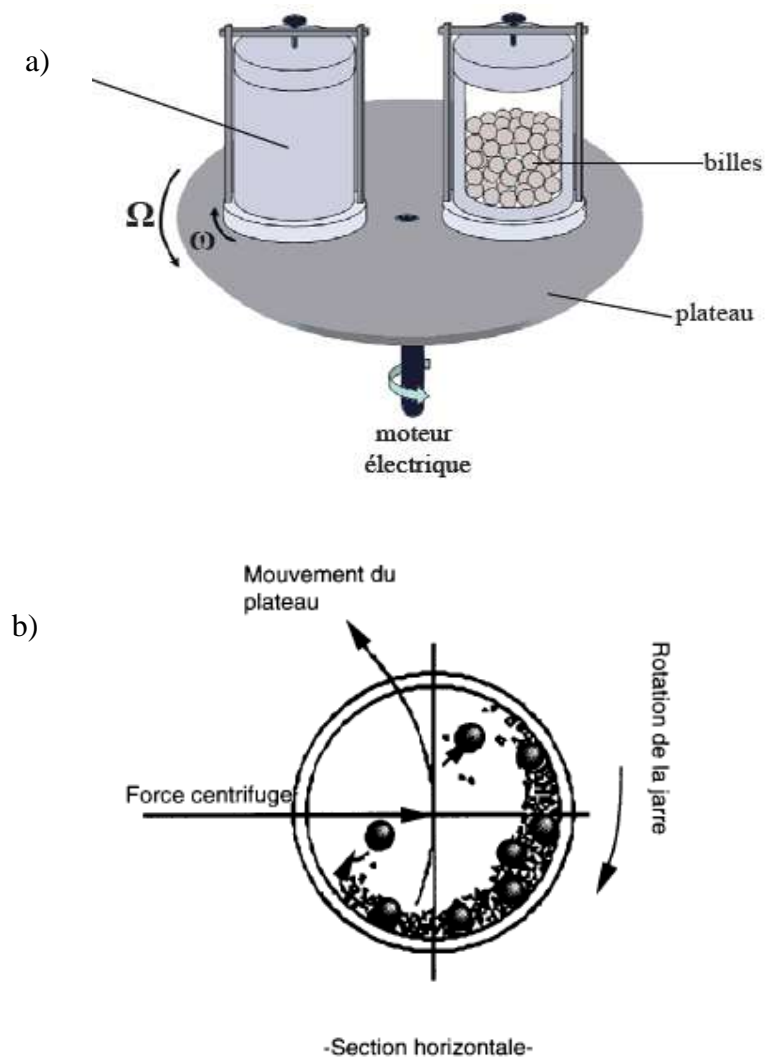


Figure 1.8: a) Schéma simplifié d'un broyeur planétaire avec deux (02) jarres montées sur le plateau et b) mouvements de billes à l'intérieur de la jarre.

Source: C. Suryanarayana, « Mechanical alloying and milling », Progress in Materials Science, vol. 46, pp.1-184, 2001.

1.7 L'effet thermique de la Mécanosynthèse

En mécanosynthèse, la température est nécessaire pour provoquer une diffusion, néanmoins cette dernière ne doit pas être très importante sinon il y'a risque de fusion, c'est le cas des méthodes classiques (fusion-solidification).

L'influence des paramètres de broyage dans le broyeur planétaire, en particulier sa géométrie, le rapport de fréquence de rotation de la jarre et du plateau, et la puissance de choc, jouent un rôle important dans la synthèse des matériaux et l'augmentation de la température. Afin de déterminer la température de broyage au cours du processus de la mécanosynthèse, plusieurs modèles théoriques ont été utilisés pour évaluer cette température [31-32]. L'écoulement du nitrogène liquide et l'échauffement électrique sont des méthodes usuelles pour diminuer ou augmenter la température dans la jarre [33-34]. La température est généralement surveillée au moyen des thermocouples insérés aux parois de la jarre où l'augmentation de la température est due essentiellement aux collisions bille-bille et bille-paroi de la jarre.

J. Schilz et al [35] ont étudié l'évolution des mécanismes de formation dans un broyeur planétaire des alliages thermoélectriques semiconducteurs Si-Ge, Mg₂Si et Mg₂(Si,Sn). D'un point de vue macroscopique, ils estiment que la géométrie du broyeur et le rapport des vitesses angulaires de la jarre et la plate-forme jouent un rôle crucial sur l'efficacité du broyage. Ils ont montré que la puissance de choc des billes en broyage est un paramètre important pour la synthèse des matériaux, elle permet une augmentation de la température dans les jarres, l'élaboration des alliages en poudre peut être ainsi achevée avec un minimum d'énergie. Ils ont trouvé aussi que les broyeurs planétaires sont plus avantageux par leur grande accélération du plateau qui offre une intensité importante de collision des billes.

La même équipe [35] a établi des courbes normalisées de la puissance de broyage en fonction du rapport des vitesses de rotation des jarres et du plateau ω/Ω où le rapport r/R représente les rayons des jarres et du plateau, qui est pris comme paramètre variable. A ce stade, les auteurs ont remarqué que les billes n'ont aucune influence entre elles. Chacune est entraînée par la rotation sans roulement ou sans glissement (condition de non-glissement) par rapport à la position où la bille est éjectée.

Ils ont aussi constaté, d'après la figure 1.9, qu'il y'a moins de choc lors d'une diminution du rapport r/R , ceci est normal puisque l'énergie cinétique de la bille devient petite en diminuant le rayon de la jarre.

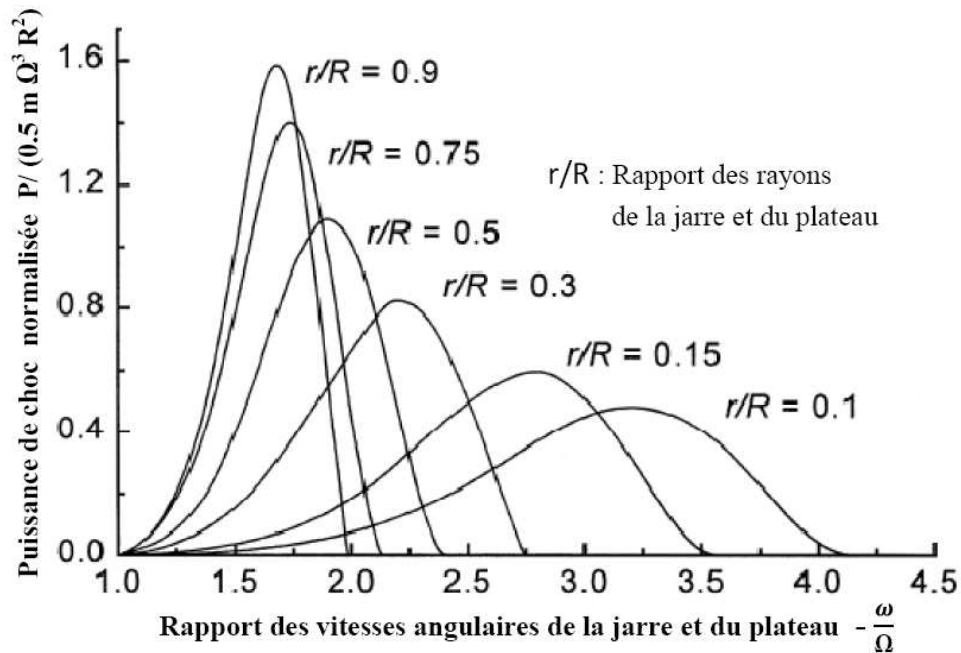


Figure 1.9 : Puissance de broyage normalisée en fonction du rapport des vitesses de rotation des jarres et du plateau, ω/Ω avec r/R comme paramètre.

Source: J. Schilz, M. Riffel, K. Pixius and H.J. Meyer, « Synthesis of thermoelectric materials by mechanical alloying in planetary ball mills », powder technology, vol.105, pp.149-154, 1999.

Par contre, l'équipe de Young-soon et al [36] a utilisé la méthode calorimétrique pour mesurer et enregistrer la température des billes en acier dur inoxydable à l'intérieur de la jarre d'un broyeur planétaire au moyen d'une liaison constituée d'un circuit électrique à deux résistances sensibles placées dans les tuyaux d'eau de refroidissement du broyage. Les mesures ont été faites après que le broyage ait atteint le régime permanent (approximativement 15 min).

A partir de la variation de la température d'eau de refroidissement, l'énergie dissipée peut être calculée ainsi que la température de la paroi interne de la jarre en connaissant la conductivité thermique du matériau de la jarre. Ensuite, une valeur moyenne de la température a été choisie afin de calculer la quantité de chaleur à l'intérieur de la jarre. Finalement, les températures des billes sont calculées en faisant la différence entre la quantité de chaleur du calorimètre et celle calculée à l'intérieur de la jarre. Généralement, cette quantité de chaleur calculée au moyen du calorimètre au profit des billes, est inférieure de 10% à celle accumulée dans la jarre où les billes sont en mouvement de broyage.

Les résultats obtenus par ces auteurs sont illustrés dans la figure 1.10, elle représente la variation de la température des billes en l'absence de poudre, en fonction du temps de broyage pour différents diamètres de billes.

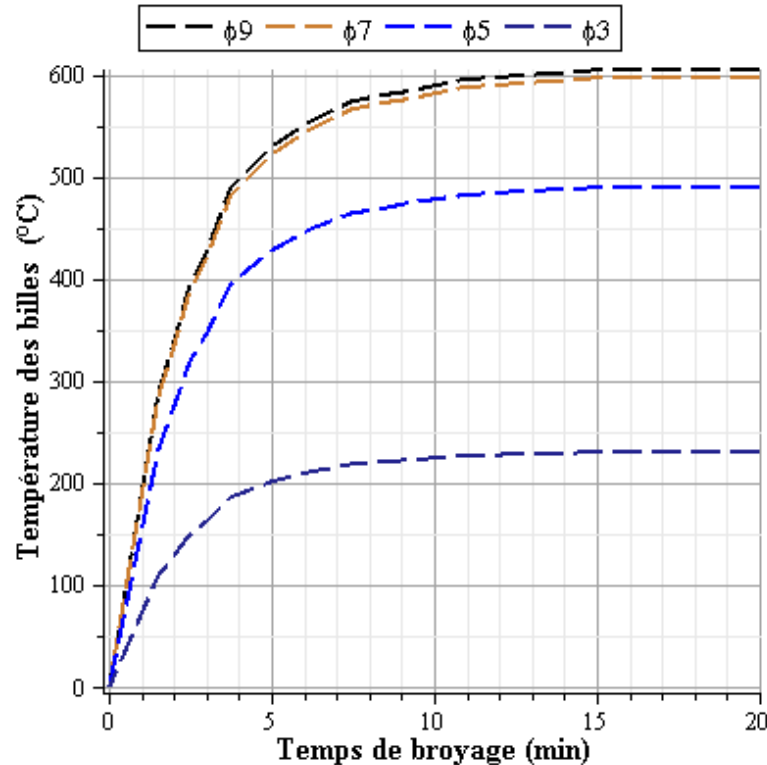


Figure 1.10 : Température des billes en fonction du temps de broyage dans le cas d'absence de la poudre dans la jarre pour : 0,1 MPa du gaz d'argon et une charge de billes de 200 g/jarre.

Source: Y.S.Kwon, B.G.Konstantin and S.K.Yoon, « Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills », Journal of Alloys and compounds, vol. 346, pp.276–281, 2002.

L'allure générale des pentes des courbes de la figure 1.10 montre que 80 % de l'énergie fournie est dépensée pour le réchauffement des billes lors du broyage mécanique. L'élévation de la température est aussi liée à l'augmentation des diamètres des billes.

A l'inverse, quand le mélange de poudre magnésium-nickel (Mg-Ni) a été synthétisé par broyage mécanique par la même équipe. Ces derniers notent la présence d'une structure lamellaire de diamètre 5 mm et d'épaisseur 0,3 mm avec une température des billes en deçà de celle obtenue précédemment. Ce résultat est tout à fait prévisible, puisque les billes après broyage sont revêtues de poudre compacte.

Dans le même contexte, l'équipe coréenne a constaté que l'étape où la température initiale de broyage de l'alliage $Mg_{67}Ni_{33}$ avec les conditions expérimentales suivantes:

- Un temps de broyage de 10 min ;
- Une vitesse angulaire du plateau de 1094 tr/min ;
- Une vitesse angulaire de la jarre 2220 tr/min ;
- Un diamètre de billes égal à 7 mm ;
- Une vitesse de choc de 8,09 m/s ;
- Une pression de 0,1 Mpa d'argon dans la jarre.

Etait de 360 °C en comparaison avec la température de 607 °C obtenue pour les mêmes billes sans la présence de la poudre.

D'autre part, Swati M. Umbrajkar et al [37] ont élaboré la synthèse de l'alliage $Al_{70}Mg_{30}$ par broyage mécanique dans un broyeur planétaire type « Retsch PM 400-MA », plusieurs variations de températures ont été obtenues dans des jarres équipées d'un système de détection sans fil de température afin de surveiller le processus thermique. Un système d'air conditionné est y installé pour refroidir entièrement le broyage. Le produit recueilli est analysé en phase intermédiaire et finale par microscope électronique et par diffraction de rayons X. Les résultats sont donnés dans la figure 1.11, celle-ci représente la variation de la température en fonction du temps de broyage de l'alliage $Al_{70}Mg_{30}$.

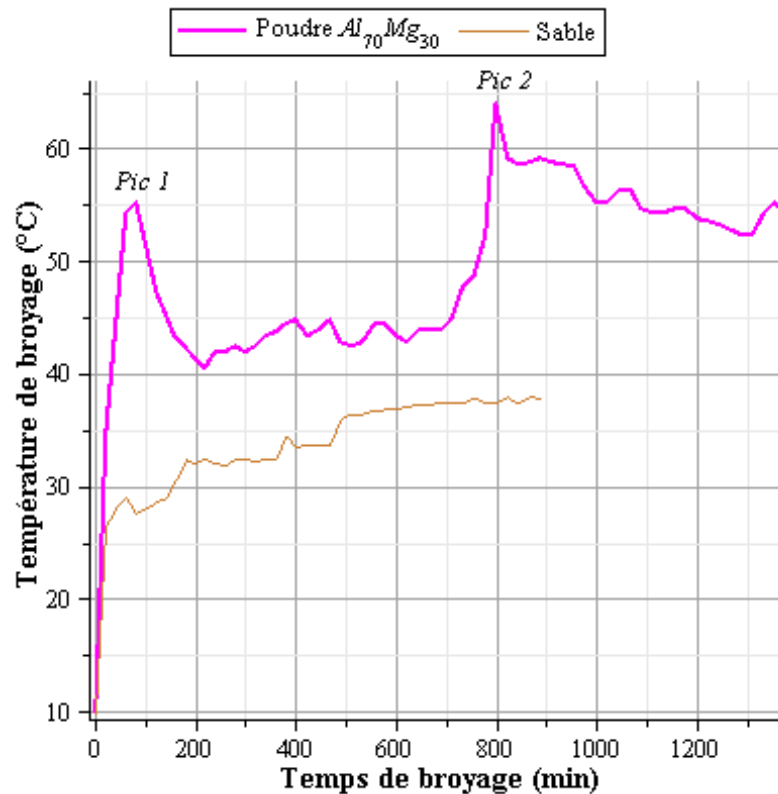


Figure 1.11: Comparaison de tracé de températures enregistrées au cours de la mécanosynthèse de $Al_{70}Mg_{30}$ et la ligne de fond du sable à la place de la poudre.

Source: S.M. Umbrajkar, M. Schoenitz, R. J. Steven and E L. Dreizin, « Effect of temperature on synthesis and properties of aluminium », Journal of Alloys and compounds, vol. 402, pp.70-77, 2005.

De même, sur cette dernière figure, on remarque la présence d'un repère constitué d'une ligne de fond correspondant au broyage du sable. La température du sable augmente rapidement durant les 20 à 30 premières minutes de broyage, au-delà, elle tend à se stabiliser.

Concernant le tracé de la température de l'alliage $Al_{70}Mg_{30}$ synthétisé, on remarque une similitude avec celui du sable. Il se caractérise par une augmentation brusque de la température durant les 20-30 min de broyage.

Les auteurs ont constaté que la température commence à décroître après environ 30 min de broyage à l'identique de celle de la ligne de fond (sable).

Néanmoins, au-delà de 40 min de broyage un pic de température de grande amplitude apparaît, il est représenté sur la figure 1.11 par l'expression « Pic1 », il s'étend sur un intervalle de temps de 20 à 30 min.

L'équipe du professeur M. Umbrajkar a remarqué que ce premier « Pic1 » est :

- Toujours reproductible lors de leurs différentes expériences;
- Son apparition intervient durant la première heure de broyage;
- Il est instantanément suivi par une température constante sur des longues durées de broyage qui peuvent atteindre 11 heures.

Au-delà de 11h de broyage, ils notent la présence d'un deuxième pic indexé « Pic2 »:

- N'apparaît pas systématiquement lors des différentes expériences;
- Sa durée de vie est comprise entre 50 à 60 min.

Après le « Pic2 », la température reste généralement pratiquement constante jusqu'à la fin de l'expérience. En conclusion de leur étude, M. Umbrajkar et al [37] expliquent l'apparition des pics de températures durant le broyage, par les variations des propriétés mécaniques de la poudre synthétisée qui atteint à ce moment là, un taux de dissipation d'énergie important.

Pour pouvoir étudier les écoulements de chaleur de l'alliage $Al_{85}Ni_8Ce_5Co_2$ réalisé par la mécanosynthèse par calorimètre de scanner différentiel (DSC), A. Révész et al [38] ont établi une étude sur l'influence des températures de broyage sur les écoulements.

Les auteurs ont constaté que chaque courbe présente une chaleur exothermique correspondant à une température de valeur 550 K suivie d'un pic endothermique dans l'intervalle 650-750 K (figure 1.12).

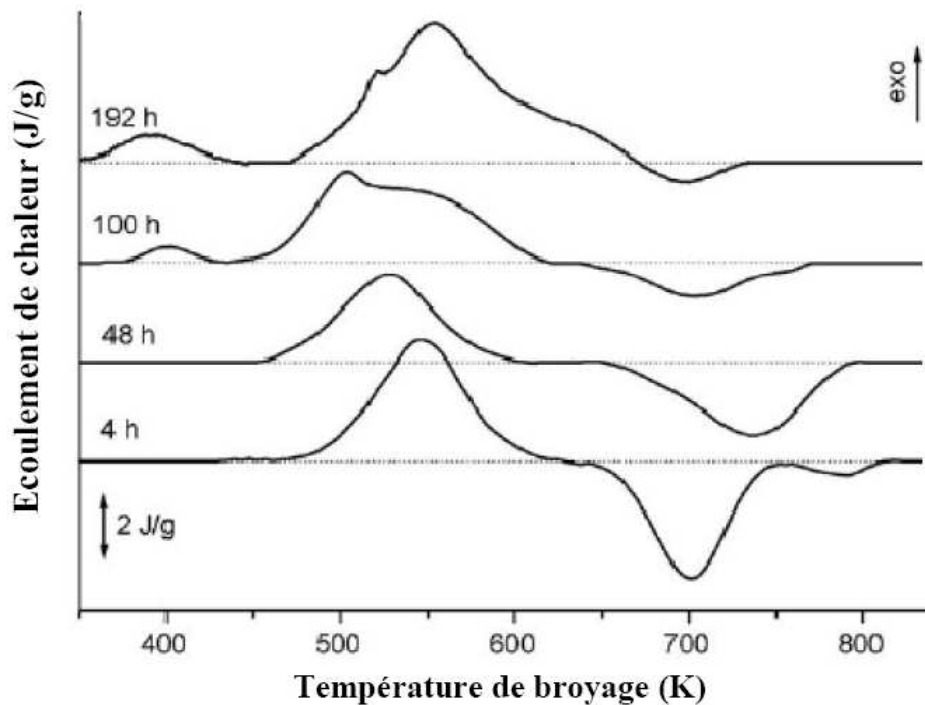


Figure 1.12 : Courbes obtenues par la calorimétrie de scanner différentiel à la vitesse d'échauffement de 20 K/min et pour différentes durées de broyage.

Source : A. Révész, P. Henits and Zs. Kovacs, « High temperature behavior of ball-milled Al-Ni-Ce-Co alloys », Journal of alloys and compounds, vol. 14522, pp.1-4, 2006.

A l'inverse des autres auteurs, A.K.Bhattacharya et E.Arzt [39] ont pu étudier la déformation plastique et ses influences sur le processus de diffusion, où cette dernière est intimement liée à l'élévation de la température de broyage de la poudre au cours de la mécanosynthèse.

Par ailleurs, ces auteurs ont pu, par la suite, proposer une étude théorique sur l'augmentation de la température durant le procès de mécanosynthèse en établissant des modèles mathématiques, en particulier le modèle représentant deux billes en collision avec la poudre compacte entre elles.

Pour l'ensemble de leur étude, les auteurs ont adopté les hypothèses suivantes:

- Le temps d'impact est évalué par la théorie hertzienne des impacts élastiques et qui est de l'ordre 10^{-5} s ;
- Le flux de chaleur à la surface de la poudre compacte est uniforme sur toute la surface de contact, il est considéré comme constant pour des périodes inférieures au temps d'impact ;

- L'énergie cinétique est dissipée en déformation élastique dans les deux billes et en déformation élastique ou plastique pour la poudre compacte ;
- L'énergie cinétique totale de chaque bille est $E_c = 1/2 mv^2$ où m est la masse de la bille et v est sa vitesse relative au moment de l'impact.

En outre, une analyse réalisée par D.R.Maurice et T.H. Courtney [40] montre que seule une petite fraction de l'énergie disponible est utilisée dans le processus de déformation plastique, ainsi, ils assument que l'énergie plastique dissipée est totalement convertie en chaleur pendant la collision, avec $Q = \psi E_c$ qui se manifeste à chaque zone de contact.

1.8 Diffusion dans la mécanosynthèse

1.8.1 Introduction

Deux facteurs importants jouent un rôle dans le processus de la mécanosynthèse, ces derniers sont :

- L'énergie d'activation est liée à la formation des défauts de particules de poudre en broyage ;
- Tailles des particules nanocristallines.

En effet, la théorie de la thermodynamique, la diminution de l'énergie d'activation résulte à une augmentation de la diffusivité à une température constante. De plus, une diminution de l'énergie d'activation est équivalente à une augmentation de la température. Une grande diffusivité peut être obtenue par la présence d'un grand nombre de défauts pendant la mécanosynthèse. En outre, la formation de cristallites de tailles nanométriques pendant le processus répété de soudage et fracture des particules de poudre, favorise la diffusion à travers les nombreux joints de grains formés [41].

Par conséquent, les éléments qui diffusent moins bien peuvent être synthétisés en utilisant cette technique.

La mécanosynthèse s'effectue généralement sous une atmosphère inerte. C'est une technique alternative à la production de poudres céramiques et métalliques.

La plus grande application de cette technique après sa découverte par Schwartz et Koch [42], est destinée à la formation de matériaux amorphes qui présentent actuellement une grande importance dans la branche de la métallurgie de poudre.

Les particules de poudre durant le broyage mécanique sont soumises à une grande énergie de collision [43] qui entraîne soudure et fracture entre elles. Les phénomènes de soudage et fracture permettent aux particules de poudre d'être toujours en contact entre elles. A ce stade, leurs propres surfaces se trouvent à une distance minimale permettant la diffusion.

D'un point de vue microstructural, la mécanosynthèse peut être divisée en trois étapes :

1^{ère} ETAPE:

Les particules de poudre sont soudées entre elles afin de former une structure laminée, la composition chimique du composé formé varie de manière significative.

2^{ème} ETAPE:

La structure laminée est affinée davantage grâce à la multiplication des fractures des particules, l'épaisseur ainsi diminue. La composition chimique des particules de poudre ne reste pas homogène, cette situation résulte de la présence d'une très fine taille cristalline.

3^{ème} ETAPE:

Les structures lamellaires deviennent fines et disparaissent éventuellement dans certains cas. Une composition chimique homogène est atteinte pour toutes les particules. On obtient alors la formation d'un nouvel alliage.

En général, les réactions entre solides entraînent la formation d'une ou plusieurs phases du produit à élaborer. Le taux de réaction est cependant limité.

Il est influencé par la surface de contact initiale et la diffusion à travers les phases du produit [44].

Concernant la mécanosynthèse, la réaction à l'état solide augmente généralement avec la durée de broyage et les différents changements de phases créées durant le processus [45]. Le phénomène répété de fracture et soudage de particules de poudre provoque, l'augmentation des surfaces de réaction.

Dès lors, le taux de diffusion se voit augmenter significativement suite à l'action alternative de la déformation plastique sous des températures relativement faibles.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'énergie d'activation et la taille cristalline des particules de poudre et de prédire la variation de la diffusivité durant la mécanosynthèse.

1.8.2 Rappels théoriques sur la diffusion

La diffusion est un processus fondamental de la mécanosynthèse. Au cours des transformations du processus de diffusion, l'énergie libre de Gibbs diminue d'une quantité importante. A l'équilibre du système:

- La diffusion est stoppée;
- Le potentiel chimique des atomes est le même.

Il existe en général deux mécanismes communs par lesquels les atomes peuvent diffuser à travers le solide. Ils dépendent essentiellement du type de site occupé dans le réseau cristallin :

- Les atomes substitutionnels diffusent généralement par mécanisme vacant (lacune);
- Les petits atomes interstitiels migrent en forçant leurs chemins entre les grands atomes.

Ces mécanismes jouent aussi un rôle dans la formation de nouveaux alliages durant le processus de mécanosynthèse bien que ce dernier s'effectue à une température ambiante.

Le processus de diffusion peut être présenté suivant la formule de la 2^{ème} loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1.1)$$

Où :

- C : Concentration des atomes en solution;
- D_x : Diffusivité par rapport à la direction x;
- D_y : Diffusivité par rapport à la direction y;
- D_z : Diffusivité par rapport à la direction z;
- t : Temps de diffusion.

Lors d'une diffusion homogène :

$$D_x = D_y = D_z = D \quad (1.1a)$$

Finalement, l'équation (1.1) peut s'écrire alors:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (1.2)$$

L'équation (1.2) indique que le taux de diffusion est fonction de la diffusivité D . En général, la diffusivité [46] est une fonction de la température exprimée par l'équation ci-dessous de type Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta Q}{R_0 T}\right) \quad (1.3)$$

Où :

D_0 : Diffusivité du matériau, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;

ΔQ : Energie d'activation, J/mole ;

R_0 : Constante des gaz parfaits, égale à $8,314 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T : Température, K.

Dans le cas d'une dissolution commune de deux systèmes d'éléments, la diffusivité est une fraction de deux diffusivités différentes, D_A et D_B :

$$D = D_A \gamma_B + D_B \gamma_A \quad (1.3a)$$

Avec,

$$\gamma_A = \frac{C_A}{C} \quad (1.3b)$$

$$\gamma_B = \frac{C_B}{C} \quad (1.3c)$$

Où :

C_A : Concentration de l'atome A;

C_B : Concentration de l'atome B.

Durant la diffusion, l'atome interstitiel est déplacé à un interstice adjacent. Pour cela, une grande énergie doit être franchie comme le montre la figure 1.13a. L'augmentation de l'énergie libre est liée à une augmentation de l'énergie d'activation.

Cette même énergie d'activation est égale à la somme des énergies d'activation pour la formation des lacunes et leurs déplacements.

$$\Delta Q = \Delta Q_r + \Delta Q_m \quad (1.5)$$

Où :

ΔQ_r : Energie d'activation pour la création des vacants (lacunes);

ΔQ_m : Energie d'activation pour le déplacement des vacants (lacunes).

Il apparaît que dans la plupart des processus de mécanosynthèse, la température est **probablement un facteur faible, puisque la température engendrée par la collision des billes, est loin d'atteindre la température de diffusion des phases du produit.**

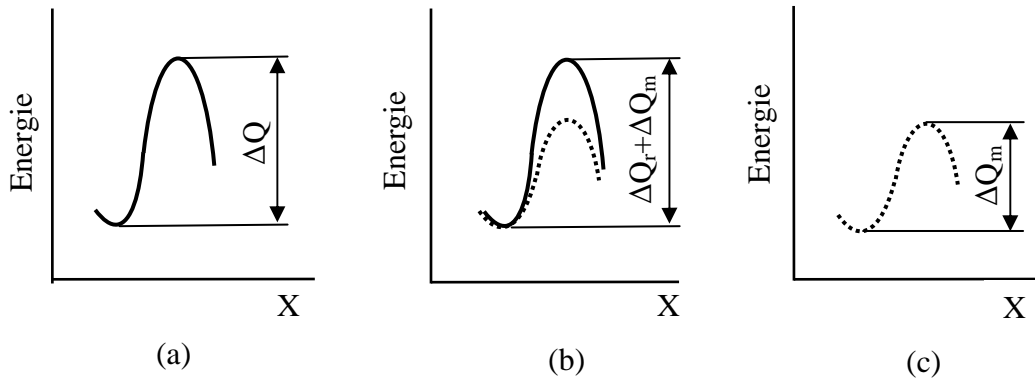


Figure 1.13 :Variation de l'énergie d'activation suivant la direction X pour trois potentiels d'énergie : a), b) et c).

Source: D.A. Porter, K.E. Easterling and M. Sherif, « Phase transformations in metals and alloys », Third Edition, Handbook, pp.1-500, UK, 2009.

Par contre, il existe un autre facteur important (diffusivité), qui a une influence dans les modes de diffusion. En mécanosynthèse, on remarque des grandeurs de la diffusivité le long :

- Du joint de grain (D_b);
- De la surface libre (D_s) ;
- Du réseau cristallin (D_l).

Elles sont classées dans cet ordre :

$$D_s > D_b > D_l \quad (1.6)$$

La figure 1.14 ci-dessous montre la relation entre la diffusion via la surface, le joint de grain et le réseau cristallin.

Ainsi, on peut remarquer que:

- La diffusion du réseau cristallin présente une pente plus importante par rapport à celle qui est plus faible pour la diffusion de la surface;

- La diffusion de la surface est plus faible, car c'est une région relativement en désordre;
- L'énergie d'activation dans les joints de grains est généralement plus grande en comparaison avec celle de la surface.

Il est admis que les énergies d'activation sont de l'ordre de quelques électronvolts (eV).

En conclusion, on peut affirmer :

- Pour de faibles températures, la diffusion de la surface est plus importante que celles du joint de grain et du réseau cristallin.
- Plus la température augmente, plus la diffusion est importante dans le joint de grain.
- A des températures plus élevées, la diffusion du réseau cristallin devient le mode principal du processus de mécanosynthèse.

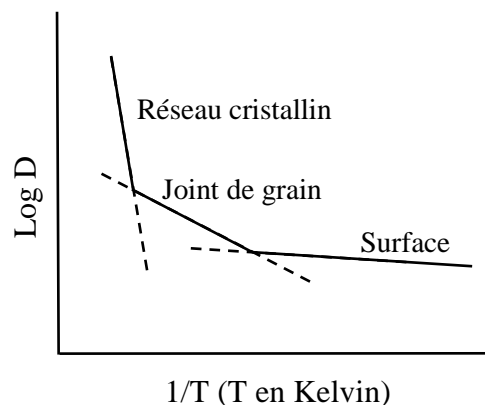


Figure 1.14 : Diffusion de la surface, du joint de grain et du réseau cristallin en fonction de l'inverse de la température.

Source: H.V. Atkinson and B.A. Rickinson, «The Adam hilger Series on new manufacturing processes and materials », Adam Hilger, pp.34-38, Bristol, Philadelphia and New York, 1991.

En mécanosynthèse, le changement d'un mécanisme de diffusion par rapport à un autre, dépend de la nature des joints de grains et des surfaces. Pour prédire le changement, une formule simple peut être utilisée, en fait c'est une relation liant la diffusivité le long du joint de grain et les surfaces libres.

$$D_{eff} = (1 - F)D_l + FD_b \quad (1.7)$$

Où :

D_{eff} : Diffusion effective;

F : Fraction de surface du joint de grain dans le plan perpendiculaire à la direction de la diffusion.

Si le diamètre du grain est d , et l'épaisseur du joint de grains est e_0 , alors F peut être égale à :

$$F = \frac{2e_0}{d} \quad (1.8)$$

En général, la valeur de F est plus grande que celle donnée dans l'équation (1.8), car l'influence des dislocations doit être considérée comme un autre type de diffusion.

1.8.3 L'énergie d'activation et la diffusivité

La mécanosynthèse est un processus permettant la formation d'un grand nombre de défauts inévitables qui sont des microfissures à travers les surfaces libres lesquelles conduisent à une augmentation importante de l'énergie interne. A cause de la formation d'un grand nombre de défauts durant la mécanosynthèse, l'énergie d'activation nécessaire pour la diffusion peut être faible, voir la figure (1.13c) du paragraphe 1.8.2.

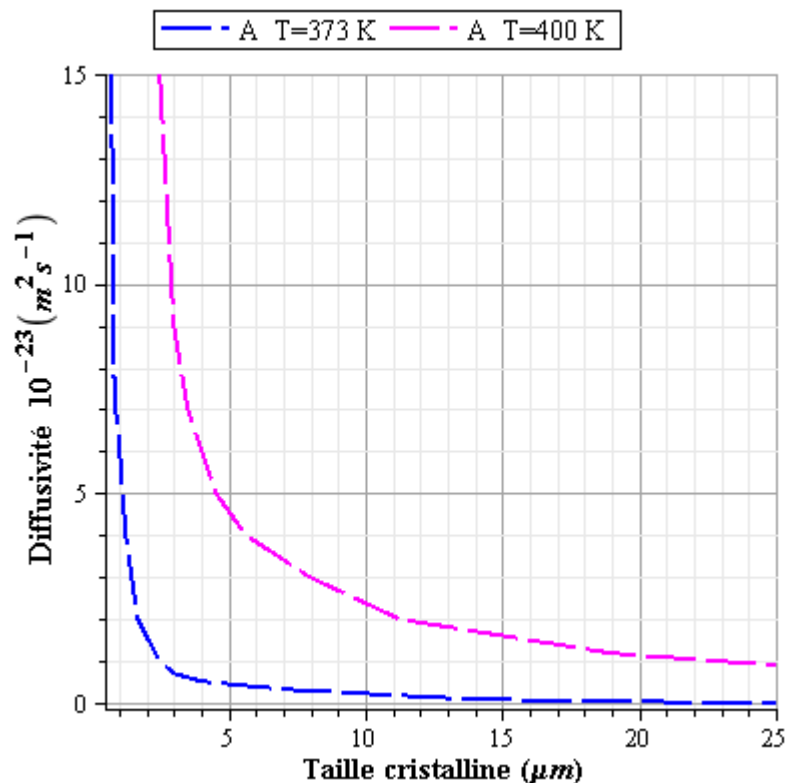


Figure 1.15 : Variation de la diffusivité en fonction de la taille cristalline.

Source: L.Lu and M.O.Lai, « Formation of new material in solid state by mechanical alloying », Materials Design, vol.16, pp. 33-39, 1995.

De même, le processus de mécanosynthèse favorise une diminution de l'énergie d'activation par la formation de plusieurs surfaces, joint de grains et sous joint de grains.

Ces derniers participent à l'augmentation de la température de diffusion [47].

La figure 1.15 montre la variation de la diffusivité en fonction de la taille cristalline et de la température.

On remarque que la diffusivité est très importante lorsque la taille des cristallites est d'ordre nanométrique, de même on remarque que la température influe fortement sur la diffusion des petites tailles de grains de poudre.

En comparant la diffusivité d'un grain de $2\ \mu\text{m}$ avec celui de $20\ \mu\text{m}$ pour des températures de $373\ \text{K}$ et $400\ \text{K}$, on constate que la diffusivité augmente approximativement de huit fois.

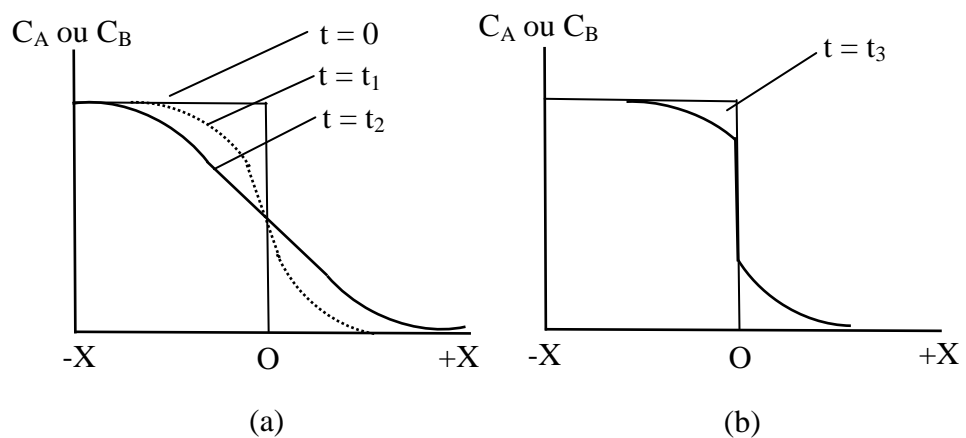


Figure 1.16: Variation de la concentration d'atome pour, (a) diffusion stable et (b) diffusion après fracture des particules de poudre.

Source: L.Lu and M.O.Lai, « Formation of new material in solid state by mechanical alloying », *Materials Design*, vol.16, pp. 33-39, 1995.

La figure (1.16a) représente la variation de la concentration d'atomes dans le cas d'une diffusion normale, représentée par l'équation (1.2). A la différence de la diffusion

en mécanosynthèse, cette dernière est stable et diffère de l'équilibre de concentration d'atomes.

En conséquence, des surfaces nouvelles dont la composition est différente, s'unissent entre elles pour former de nouveaux couples de diffusion quand les particules de poudre commencent à se souder entre elles.

La figure (1.16b) représente l'allure de la nouvelle forme de diffusion. On peut observer ainsi que le processus de mécanosynthèse atteint à ce stade une meilleure diffusion.

1.8.4 Conclusion

La diminution de l'énergie d'activation et la variation du mode de diffusion, jouent un rôle très important dans la mécanosynthèse, bien que l'augmentation de la température puisse aussi améliorer le processus de diffusion.

Les caractéristiques spécifiques de la diffusion dans la mécanosynthèse peuvent être comme suit :

- L'énergie d'activation est faible ;
- La diminution de l'énergie d'activation joue un rôle principal dans le processus de diffusion. L'aspect thermique induit la diffusion, les défauts des réseaux cristallins peuvent disparaître rapidement conduisant ainsi à une diminution du coefficient de diffusion. Ils contribuent probablement à une augmentation dans les cinétiques d'homogénéisation. Cependant, la densité des défauts durant la mécanosynthèse augmente avec le temps de broyage qui, joue ainsi un rôle prépondérant dans les cinétiques d'homogénéisation ;
- La diffusion thermique est un processus d'équilibre, la couche inter-diffusion est fracturée par broyage permettant la création des surfaces nouvelles avec des compositions différentes. Finalement, le processus répété de fracture et soudage augmente d'une part, les surfaces de diffusion, d'autre part les cinétiques de diffusion ;
- Selon les différents auteurs, la diffusivité croît lorsqu'on réduit, d'un côté, la taille des grains et la création de plusieurs surfaces libres, d'un autre côté, l'augmentation de la température ;
- Pour le broyage à des températures relativement faibles, on utilise la mécanosynthèse.

CHAPITRE 2

INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE BROYAGE DANS LE PROCÉDE DE MECANOSYNTHESE

2.1 Introduction

La mécanosynthèse est un processus complexe qui s'opère pour une optimisation de plusieurs paramètres de broyage afin d'obtenir un mélange de poudre final. Certains de ces paramètres ont un impact sur la nature du produit final qui, en général le matériau constituant les jarres et les billes, ces paramètres définissent:

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

Pour ce qui est de la nature de la poudre, sa dureté par rapport à celle des billes et des parois du container vont affecter la taille finale des cristallites.

2.2 Le niveau de remplissage des billes dans le procédé de mécanosynthèse

Les auteurs Burgio et al [48-49] estiment que l'énergie cinétique des billes diminue en fonction d'un coefficient lié au taux de remplissage de la jarre pour un nombre de billes supérieur à un, et ce à cause des interactions de ces billes dans leurs mouvements de choc. L'énergie cinétique de chaque bille est alors:

$$E_b = \frac{1}{2} m_b v_b^2 \quad (2.1)$$

Où :

m_b : Masse de la bille ;

v_b : Vitesse absolue de la bille.

Afin de calculer l'énergie transférée à la poudre compacte, la bille doit être soumise à une vitesse relative qui entre en choc avec la poudre en se basant sur la modèle mathématique de la poudre compacte entre deux billes en collision afin d'évaluer cette énergie. Selon l'étude menée par B. S. Murty et al [50], la poudre est supposée immobile, seule la bille est en mouvement à la vitesse v_b .

Quand on a plusieurs billes dans la jarre, l'énergie cinétique de chaque bille peut être écrite par :

$$E'_b = \phi_b E_b \quad (2.2)$$

et, ϕ_b est le coefficient de remplissage des billes, définit par :

$$\phi_b = 1 - n_v^\varepsilon \quad (2.3)$$

où:

ε : Exposant du taux de remplissage des billes dans la jarre ;

n_v : Taux utile de remplissage des billes dans la jarre avec un arrangement cubique simple, et est donné par :

$$n_v = \frac{n_b}{n_{b,v}} \quad (2.4)$$

Avec,

n_b : Nombre de billes, utilisé dans la jarre pour effectuer le broyage ;

$n_{b,v}$: Nombre total de billes que la jarre peut en contenir dans un arrangement cubique simple.

Dans note étude, on suppose que la poudre remplit le vide entre les billes disposées dans l'arrangement cubique simple à l'intérieur de la jarre, et que la poudre ne doit pas y occuper un surplus d'espace.

Selon Burgio et al, $n_{b,v}$ peut être exprimé par :

$$n_{b,v} = \frac{\pi D_v^2 H_v}{4 d_b^3} \quad (2.5)$$

Avec:

D_v : Diamètre intérieur de la jarre ;

H_v : Hauteur de la jarre;

d_b : Diamètre de la bille.

D'après B. S. Murty et al, lorsque les grandeurs D_v , H_v et d_b prennent respectivement des valeurs 50 mm, 50 mm et 15 mm, $n_{b,v}$ atteint 29 billes. Mais, dans certains cas, il a été observé que la jarre ne peut pas prendre plus de 12 billes, car l'équation donnée ci-dessus définit le volume total du nombre de billes que la jarre de forme cylindrique peut en contenir. Cependant, une des approches logiques pour un arrangement cubique simple, doit considérer le plus grand parallélépipède que peut contenir la jarre comme un espace disponible pour les billes.

Or, les conditions aux limites du coefficient ϕ_b sont:

- $\phi_b = 0$ quand $n_v = 1$, c.-à-d. quand la jarre est complètement remplie de billes ;
- $\phi_b = 1$ quand $n_v \sim 0$ ou quand il y'a seulement une bille ;
- $\phi_b = 0,95$ quand $n_s = 1$, c.-à-d. quand le tiers du volume de la jarre est remplie de billes.

Où, n_s est définit par :

$$n_s = \frac{n_b}{n_{b,s}} \quad (2.6)$$

Avec ;

$n_{b,s}$: Nombre de billes nécessaire dans un arrangement cubique simple pour un tiers du volume de la jarre et, est donné par :

$$n_{b,s} = \frac{\pi(D_v - d_b)H_v}{3d_b^2} \quad (2.7)$$

Burgio et al, ont par la suite évalué et estimé que $\varepsilon = 2,742$ qui se substitue dans l'équation (2.3).

2.3 Etude cinématique du mouvement de la bille dans un broyeur planétaire

Dans notre étude, nous adoptons l'effet cumulatif d'impact de plusieurs billes à une seule grande bille sur la paroi de la jarre ; les mouvements des billes ne sont pas supposés s'interférer entre eux, d'où l'étude cinématique et dynamique d'une seule bille, et pour l'estimation de l'effet d'une collision simple, on suppose que l'énergie cinétique d'impact est conservée sans prendre la poudre en collision.

On représente dans la figure 2.1 la position d'une bille à un instant t matérialisée par un point M dans un broyeur planétaire type Retsch PM 400.

Avec :

R : Distance entre le centre du plateau et le centre de la jarre ;

r : Rayon de la jarre ;

α : Angle de rotation de la jarre ;

Ω : Vitesse angulaire du plateau ;

ω : Vitesse angulaire de la jarre ;

θ : Angle de rotation du plateau égal de 0 à 2π .

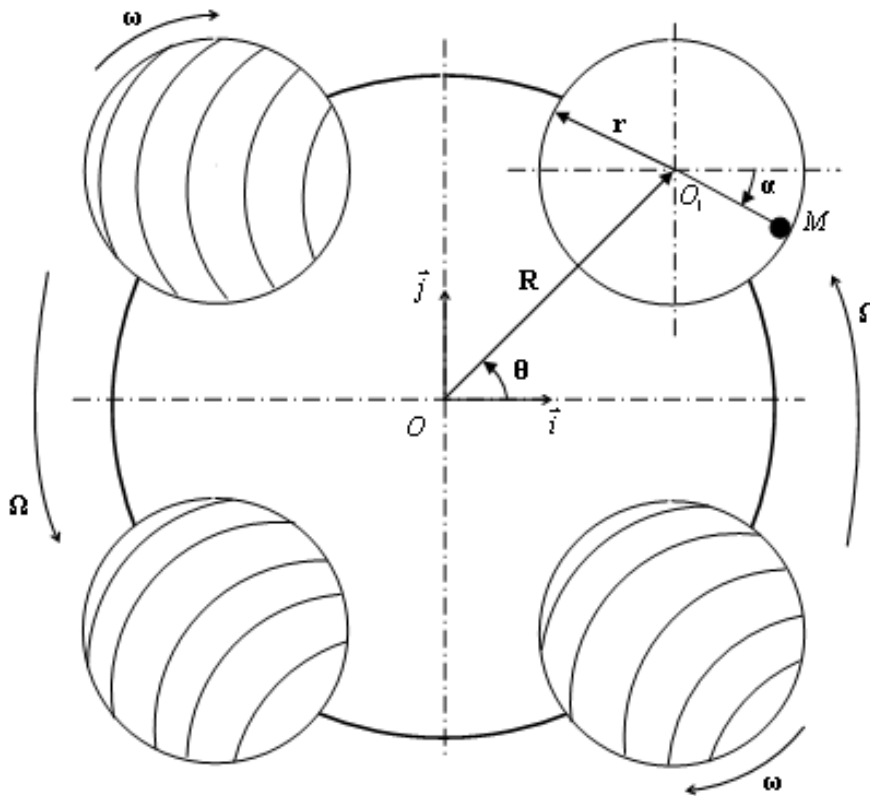


Figure 2.1 : Géométrie du broyeur planétaire type Retsch PM 400.

2.4 Vitesse absolue de la bille avant son décollage

A partir de la figure 2.1, la position de la bille matérialisée par le point M est donnée par :

$$\overrightarrow{OM} = (R\cos\theta + r\cos\alpha)\vec{i} + (R\sin\theta - r\sin\alpha)\vec{j} \quad (2.8)$$

Sa vitesse absolue \vec{v}_a est la dérivée par rapport au temps du vecteur \overrightarrow{OM} :

$$\vec{v}_a = R \frac{d\theta}{dt} (-\sin \theta \vec{i} + \cos \theta \vec{j}) + r \frac{d\alpha}{dt} (-\sin \alpha \vec{i} - \cos \alpha \vec{j}) \quad (2.9)$$

Avec : $\frac{d\theta}{dt} = \Omega$ et $\frac{d\alpha}{dt} = -\omega$

L'expression finale de la vitesse absolue de la bille dans le repère cartésien $(O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ ainsi qu'en module sont les suivantes :

$$\vec{v}_a = (-R\Omega \sin \theta + r\omega \sin \alpha) \vec{i} + (R\Omega \cos \theta + r\omega \cos \alpha) \vec{j} \quad (2.10)$$

$$\|\vec{v}_a\| = \sqrt{(R\Omega)^2 + (r\omega)^2 + 2rR\omega\Omega \cos(\alpha + \theta)} \quad (2.11)$$

2.5 Accélération absolue de la bille avant son décollage

L'accélération absolue $\vec{\gamma}_a$ de la bille matérialisée par le même point M, est :

$$\vec{\gamma}_a = \frac{d\vec{v}_a}{dt} = \frac{d((-R\Omega \sin \theta + r\omega \sin \alpha) \vec{i} + (R\Omega \cos \theta + r\omega \cos \alpha) \vec{j})}{dt} \quad (2.12)$$

Après développement et simplification, l'équation (2.12) devient :

$$\vec{\gamma}_a = (-R\Omega^2 \cos \theta - r\omega^2 \cos \alpha) \vec{i} + (-R\Omega^2 \sin \theta + r\omega^2 \sin \alpha) \vec{j} \quad (2.13)$$

L'amplitude de l'accélération absolue, est le module de l'équation (2.13),

$$\|\vec{\gamma}_a\| = \sqrt{(R\Omega^2)^2 + (r\omega^2)^2 + 2R\Omega^2 r\omega^2 \cos(\alpha + \theta)} \quad (2.14)$$

Pour une meilleure compréhension, l'expression (2.14) est illustrée sur la figure 2.2 [51-52].

2.6 Condition de décollage de la bille

D'après le principe fondamental de la dynamique relatif au moment de décollage de la bille, est exprimé en fonction de la réaction de la jarre par :

$$\vec{F}_{réaction} - m\vec{\gamma}_a = \vec{0} \quad (2.15)$$

D'après la figure 2.2 et en tenant compte de la décomposition de l'accélération absolue et de la réaction de la jarre dans la base $(\vec{u}_\rho, \vec{u}_\alpha)$, l'équation (2.15) peut être écrite sous la forme d'un système de deux équations de la façon suivante :

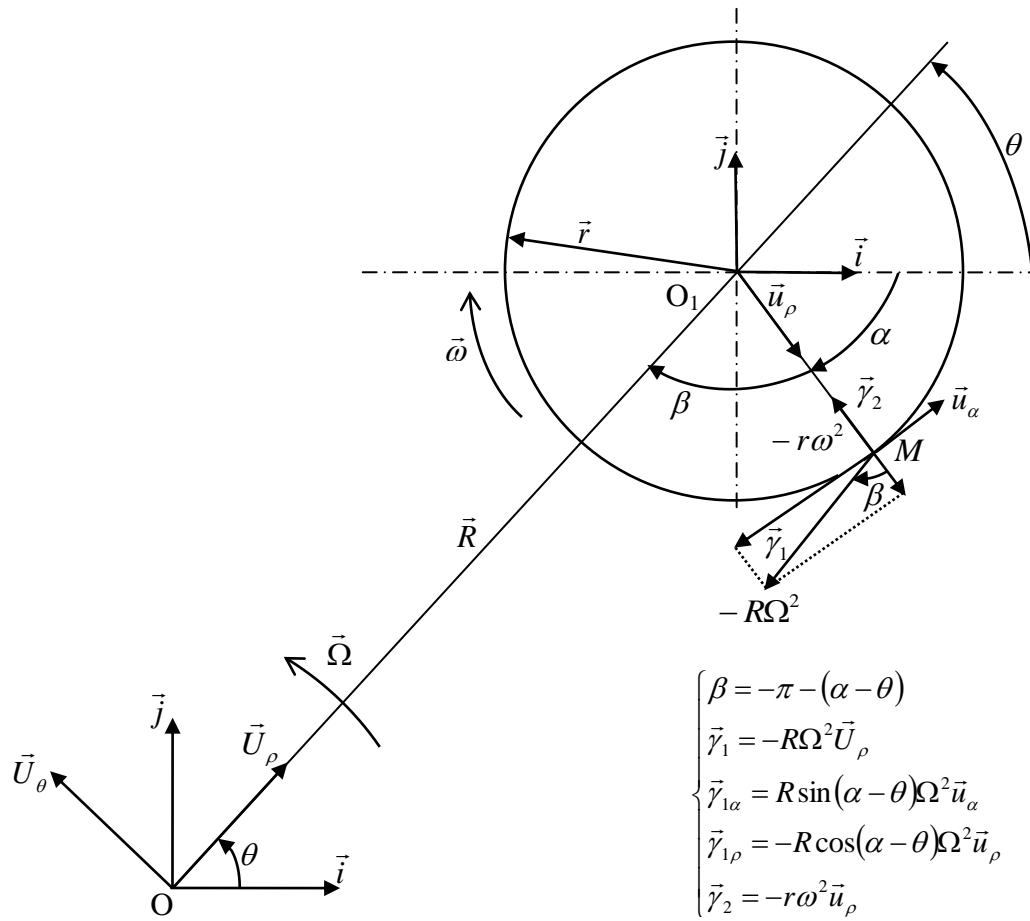


Figure 2.2 : Décomposition de l'accélération absolue $\bar{\gamma}_a$ de la bille avant l'instant de décollage dans la base $(\bar{U}_\rho, \bar{u}_\rho)$.

Source : M. Abedellaoui et E.Gaffet, « Structure and properties of Cu », Acta Metallurgica et Materialia, vol. 26, pp.2921-2931, 1992.

$$\bar{F}_{1\rho} - m(-R\Omega^2 \cos(\alpha - \theta) - r\omega^2) \bar{u}_\rho = \bar{0} \quad (2.15a)$$

$$\bar{F}_{1\alpha} - m(R\Omega^2 \sin(\alpha - \theta)) \bar{u}_\alpha = \bar{0} \quad (2.15b)$$

Pour avoir le décollage de la bille de la surface intérieure de la jarre, d'après le principe de l'action et réaction, la composante radiale de la réaction de la jarre doit s'annuler, l'équation (2.15a) du système précédent devient alors:

$$-m(-R\Omega^2 \cos(\alpha - \theta) - r\omega^2) \bar{u}_\rho = \bar{0} \quad (2.16)$$

En simplifiant l'équation (2.16), on obtient l'expression suivante:

$$\cos(\alpha - \theta) = -\frac{r\omega^2}{R\Omega^2} \quad (2.17)$$

L'équation (2.17) donne la condition de décollage de la bille de la surface intérieure de la jarre.

2.6.1 Vitesse de décollage et accélération de décollage de la bille

En remplaçant l'équation (2.17) dans les équations (2.11) et (2.14), et en tenant compte du rayon R_b de la bille avec $r^* = r - R_b$, et $\theta = 0$ ou 2π , les équations (2.11) et (2.14) seront :

$$\|\vec{v}_a\| = \sqrt{(R\Omega)^2 + (r^*\omega)^2 \left(1 - \frac{2\omega}{\Omega}\right)} \quad (2.18)$$

$$\|\vec{\gamma}_a\| = \sqrt{(R\Omega^2)^2 - (r^*\omega^2)^2} \quad (2.19)$$

On peut même à partir de l'équation (2.17) tirer l'angle α puis le remplacer dans l'équation (2.11), la vitesse de choc de la bille devient :

$$\|\vec{V}_a\| = \sqrt{(R\Omega)^2 + (r^*\omega)^2 + 2R\Omega\omega r^* \cos\left(\arccos\left(-\frac{r^*\omega^2}{R\Omega^2}\right) + 2\theta\right)} \quad (2.20)$$

2.6.2 Détermination de l'angle d'incidence de la vitesse de choc de la bille

Ce dernier peut être déduit de l'équation (2.9). Cette équation correspond à la décomposition de la vitesse absolue suivant deux composantes : composante radiale et composante tangentielle par rapport au repère absolu $(O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$:

$$\vec{v}_r = -R\Omega \sin \theta + r^* \omega \sin \alpha_d \quad (2.21 \text{ a})$$

$$\vec{v}_t = R\Omega \cos \theta + r^* \omega \cos \alpha_d \quad (2.21 \text{ b})$$

Avec : $r^* = r - R_b$ et α_d de l'équation (2.17) devient :

$$\alpha_d = \arccos\left(-\frac{r^*\omega^2}{R\Omega^2}\right) + \theta \quad (2.21 \text{ c})$$

Si l'on désigne λ comme angle d'incidence de la vitesse de choc de la bille, celui-ci peut être exprimé par l'équation (2.21 d) :

$$\lambda = \arctan\left(\frac{v_t}{v_r}\right) = \arctan\left(\frac{R\Omega \cos \theta + r^* \omega \cos \alpha_d}{-R\Omega \sin \theta + r^* \omega \sin \alpha_d}\right) \quad (2.21 \text{ d})$$

On remarque que l'équation (2.21d) est fonction de la variable θ qui est l'angle de rotation du plateau, lequel varie de 0° à 360° .

2.6.3 Calcul de la vitesse après collision de la bille

La vitesse de la bille après collision peut être déduite de l'équation (2.11) de la vitesse absolue, lorsque l'angle α de la jarre est égal à 2π , la nouvelle équation est la suivante:

$$\|\vec{v}_a\|_{\text{après}} = \sqrt{(R\Omega)^2 + (r^*\omega)^2 + 2R\Omega\omega r^* \cos(2\pi + \theta)} \quad (2.22)$$

Dans le cas particulier où l'angle θ est égal à 0 ou à 2π , l'équation (2.22) prend la forme suivante:

$$\|\vec{v}_a\|_{\text{après}} = \sqrt{(R\Omega)^2 + (r^*\omega)^2 + 2R\Omega\omega r^*} \quad (2.23)$$

2.7 Condition de non-décollage

La condition de non-décollage peut être déterminée selon une certaine position angulaire de la bille dans la jarre.

Dans le cas limite où $(\alpha - \theta) = -\pi$, le vecteur \vec{U}_ρ va être égal au vecteur $(-\vec{u}_\rho)$. Alors la décomposition de $\vec{\gamma}_1$ donnera :

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

De ces conditions, l'expression de l'accélération absolue sera alors réduite à :

$$\vec{\gamma}_a = (R\Omega^2 - r\omega^2)\vec{u}_\rho$$

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

2.8 Fréquence de choc

La fréquence de choc représente le nombre de choc ou de collision par seconde. Ainsi, la connaissance de la trajectoire de la bille du point de décollage jusqu'au point de son impact est nécessaire pour le calcul de la fréquence de choc.

La période 'T' d'un cycle est décomposée en deux parties 'T₁' et 'T₂' avec :

- T₁ le temps de vol de la bille du point de décollage au point d'impact;
- T₂ la durée de l'arrêt de la bille contre la surface intérieure de la jarre jusqu'à second moment de son décollage.

La position du second décollage correspond à la condition suivante :

$$-m\left(-r^* \omega^2 + R\Omega^2 \cos(-\pi + (\theta - 2\pi - \alpha))\right) \vec{u}_\rho = \vec{0} \quad (2.24a)$$

L'équation (2.24 a) peut être simplifiée comme :

$$\frac{r^* \omega^2}{R\Omega^2} = \cos(-3\pi + \theta - \alpha) \quad (2.24b)$$

Les angles θ et α correspondant aux positions angulaires du plateau et de la jarre au second moment de décollage. Ils sont exprimés, sur la figure 2.3 par les angles α_{d2} et θ_{d2} . Ils sont donnés par les équations suivantes :

$$\theta = \theta_c + \Omega T_2 \quad (2.25a)$$

$$\alpha = \alpha_c - \omega T_2 \quad (2.25b)$$

Avec θ_c et α_c (figure 2.3), les valeurs des angles α et θ correspondant au premier collage. Ainsi, elles peuvent être déterminées par la résolution numérique et qui correspondent à la satisfaction de la condition de collage $x = OP_x$ et $y = OP_y$, tel qu' OP_x et OP_y sont les coordonnées initiales de la bille par rapport à la jarre, et que x et y sont les positions de la bille au moment de choc et en fonction de sa vitesse, de sa position ainsi qu'en fonction du temps.

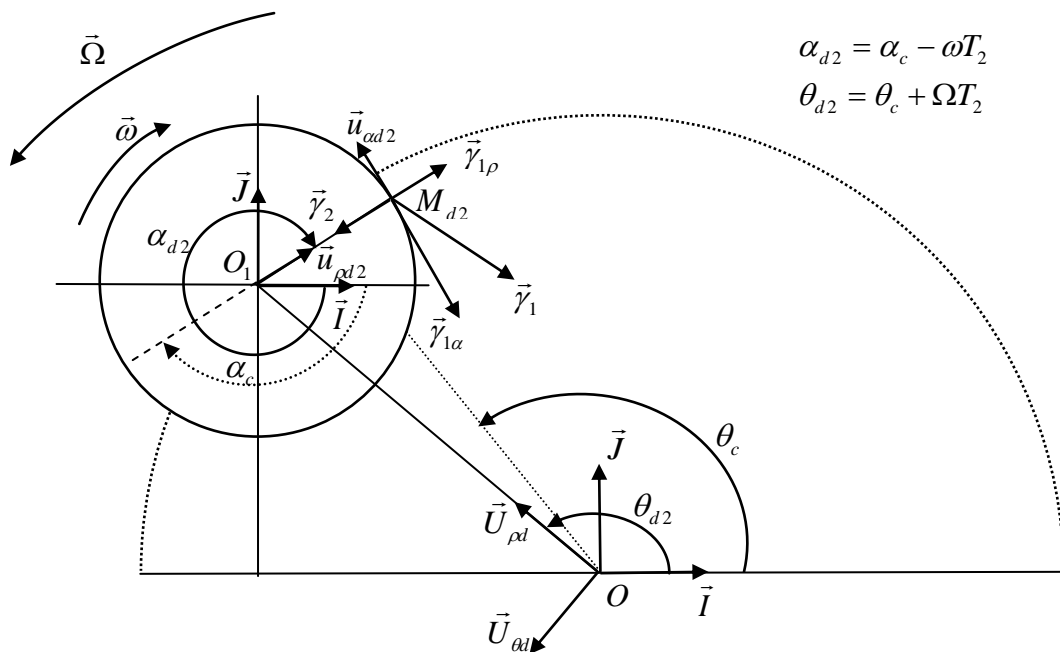


Figure 2.3 : Position de la bille pour avoir le second décollage.

Source : M. Abedellaoui et E.Gaffet, « Structure and properties of Cu », Acta Metallurgica et Materialia, vol. 26, pp.2921-2931, 1992.

Pour calculer la périodicité du temps T_2 , nous devons substituer les angles α et θ par leurs expressions, données par les équations (2.25 a) et (2.25 b), dans l'équation (2.24 b).

Le résultat de cette substitution donne :

$$T_2 = \frac{\arccos\left(\frac{r^* \omega^2}{R\Omega^2}\right) + 3\pi - (\theta_c - \alpha_c)}{\Omega + \omega} \quad (2.26)$$

La fréquence f est donnée par l'inverse de la période T du cycle [53] :

$$f = \frac{1}{T_1 + T_2} \quad (2.27)$$

Cette fréquence de choc correspondant à une (01) bille. En opérant avec un nombre de billes supérieur à 1, la fréquence de choc totale est égale au produit du nombre de billes utilisées par la fréquence de choc correspondante à une bille, ci-dessus calculée. Cette valeur de fréquence doit être corrigée par un facteur inférieur ou égal à 1 lié au remplissage de la jarre.

2.9 Aspect thermique du processus de mécanosynthèse

La collision entre deux billes et la poudre compacte peut être modélisée en adoptant deux hypothèses, à savoir que :

- Le temps d'impact $\Delta\tau$ est évalué par la théorie hertzienne des impacts élastiques [54] ;
- Le flux d'énergie à la surface de la poudre compacte est uniforme sur toute la surface de contact, il est considéré constant pour toute période inférieure à $\Delta\tau$.

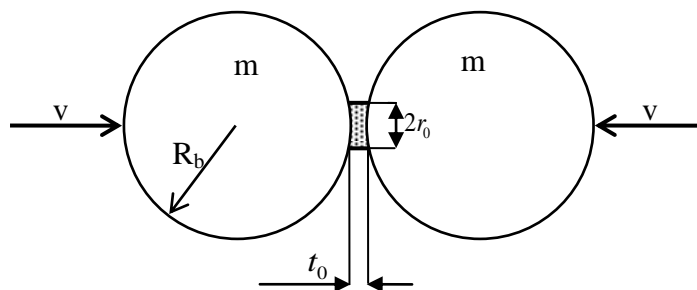


Figure 2.4 : Représentation schématique de la poudre compacte prise entre deux billes pendant la collision.

Source: A.K.Bhattacharya and E.Arzt, « Temperature rise during mechanical alloying », Scripta Metallurgica and Materialia, vol. 27, pp.749-754, 1992.

Ce sont des hypothèses représentatives du moment où l'impact a lieu. Cet impact est seulement perturbé par la présence d'une petite quantité de poudre qui représente une toute petite surface de contact.

La figure 2.4 représente schématiquement la prise de la poudre compacte entre deux billes pendant la collision.

La même poudre compacte est représentée dans la figure 2.5, par un disque d'épaisseur t_0 et de rayon r_0 . Ce rayon peut être considéré comme le rayon de la surface de contact des deux billes qui sont en collision élastique. Ainsi, Certains auteurs assurent que l'épaisseur de la poudre compactée t_0 diminue, lorsque son diamètre augmente selon la loi [55] :

$$t_0 = \frac{k}{\sqrt{D}} \quad (2.28)$$

Avec :

k : Une constante ;

$D = 2r_0$: Le diamètre de la poudre compacte, m.

Cette approche se réfère à une approximation d'un disque mince.

L'énergie cinétique des billes est dissipée en déformation élastique, celle de la poudre compacte en déformation plastique.

L'énergie cinétique totale de chaque bille est :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.29)$$

Où :

m : La masse de la bille, Kg;

v : La vitesse relative de la bille au moment de l'impact, m/s.

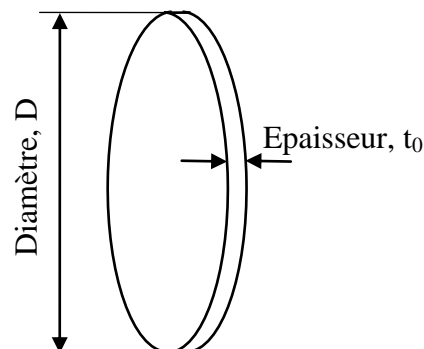


Figure 2.5: Représentation schématique de la poudre compacte.

Initialement à $t=0$, le flux de chaleur fourni est considéré comme étant constant. Il est exprimé par q_1 suivant la relation ci-dessous :

$$q_1 = \frac{(1-\delta)Q}{\pi r_0^2 \Delta \tau} \quad (2.31)$$

Où :

δ : représente la fraction de la chaleur produite dans la poudre ;

$(1-\delta)$: représente la fraction produite dans la bille ;

Q : représente une quantité moyenne engendrée par le processus de déformation totale après une période $\Delta \tau$.

Concernant la température de contact, elle est donnée par la relation suivante :

$$T_c = T_0 + \frac{2q_1 \sqrt{\alpha_s \Delta \tau}}{K_s} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} - \operatorname{ierfc} \frac{r_0}{2\sqrt{\alpha_s \Delta \tau}} \right\} \quad (2.32)$$

Avec :

α_s : La diffusivité thermique de la bille en m^2/s ;

K_s : La conductivité thermique de la bille en $\text{J}/\text{s}.\text{m}.\text{K}$;

T_0 : La température ambiante en K.

La durée de l'impact $\Delta \tau$ et le rayon de contact r_0 se calculent suivant l'analyse hertzienne par les relations (2.33 et 2.34).

$$\Delta \tau = 2.787 v^{-0.2} \left(\frac{\rho_s}{E} \right)^{0.4} R_b \quad (2.33)$$

$$r_0 = 0.973 v^{0.4} \left(\frac{\rho_s}{E} \right)^{0.2} R_b \quad (2.34)$$

Où :

E : Module d'Young, N/m^2 ;

R_b : Rayon de la bille, m.

2.10.2 Deuxième approche (cas plaque plane)

Pour cette deuxième approche, la géométrie de l'écoulement de chaleur dans la poudre compacte peut être modélisée par une plaque plane à une dimension (figure 2.7) sur une surface $x=t_0/2$, avec un flux de chaleur q_2 donné par :

$$q_2 = \frac{\delta Q}{\pi r_0^2 \Delta \tau} \quad (3.35)$$

Où :

δ : Fraction de la chaleur produite dans la poudre;

Q : Quantité moyenne engendrée par le processus de déformation totale, J.

Cette quantité représente l'équation (2.30) ;

r_0 : Rayon de la poudre compacte, m;

$\Delta\tau$: Temps d'impact, s.

Pour des raisons de symétrie, aucun écoulement de chaleur ne traverse le plan moyen, de même on négligera les pertes de température à travers les extrémités libres de la poudre compacte, ceux qui, en réalité est vrai à cause de la grandeur du rapport $2r_0/t_0$.

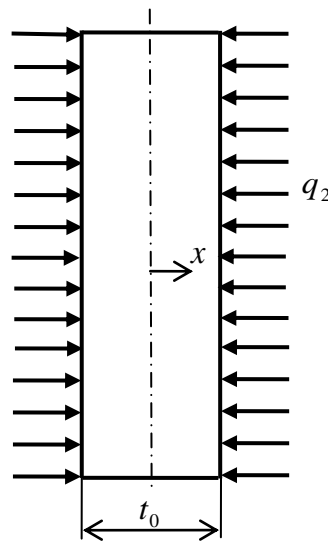


Figure 2.7 : Assimilation de la poudre compacte à une plaque plane à une dimension.

Source: A.K.Bhattacharya and E.Arzt, « Temperature rise during mechanical alloying », Scripta Metallurgica and Materialia, vol. 27, pp.749-754, 1992.

La distribution de la température à la fin de l'impact est donnée par l'équation ci-dessous :

$$T(x) = T_0 + \frac{2q_2\Delta\tau}{\rho_c C_p t_0} + \frac{q_2 t_0}{2K_c} \left\{ \frac{12x^2 - t_0^2}{6t_0^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{4n^2\pi^2\alpha_c\Delta\tau}{t_0^2}\right) \cos\left(\frac{2n\pi x}{t_0}\right) \right\} \quad (2.36)$$

Où :

c : indice se référant aux quantités connexes à la poudre compacte.

Ainsi, la température de contact en $x = t_0/2$ est donnée par la relation suivante:

$$T_c = T_0 + \frac{2q_2\Delta\tau}{\rho_c C_p t_0} + \frac{q_2 t_0}{2K_c} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{4n^2\pi^2\alpha_c\Delta\tau}{t_0^2}\right) \cos(n\pi) \right\} \quad (2.37)$$

La continuité de la température implique une équivalence entre la température de contact donnée par la relation (2.32) et celle donnée par la relation (2.37) ce qui nous conduit à la relation (2.38) :

$$\frac{2q_1\sqrt{\alpha_s\Delta\tau}}{K_s} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi}} - \operatorname{erfc} \frac{r_0}{2\sqrt{\alpha_s\Delta\tau}} \right\} = \frac{2q_2\Delta\tau}{\rho_c C_p t_0} + \frac{q_2 t_0}{2K_c} \left\{ \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{4n^2\pi^2\alpha_c\Delta\tau}{t_0^2}\right) \cos(n\pi) \right\} \quad (2.38)$$

La fraction δ de la chaleur partagée entre la poudre compacte et la bille peut être obtenue par la relation (2.38). Concernant le profil de température, il pourra être déterminé par l'équation (2.36).

2.10.3 Troisième approche (cas source plane instantanée)

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

Considérons maintenant l'approche où le flux de chaleur causé par la dissipation de l'énergie plastique agit à l'instant $t=0$, à la surface de contact. Dans ce cas, on négligera les effets de la présence de la poudre compacte, de ce fait on modélisera le système par une source plane instantanée de rayon r_0 dans le plan $z=0$ à l'instant $t=0$ comme le montre la figure 2.8.

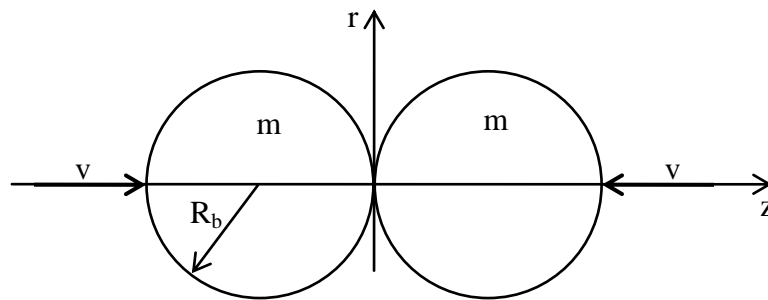


Figure 2.8: Assimilation du système à une source plane instantanée.

Source: A.K.Bhattacharya and E.Arzt, « Temperature rise during mechanical alloying », Scripta Metallurgica and Materialia, vol. 27, pp.749-754, 1992.

Dans ce cas la température de contact T_c à la fin de l'impact sera donnée par la relation (2.39) citée en dessous:

$$Tc = \frac{Q}{2\pi r_0^2 \rho_s C_{ps} \sqrt{\pi \alpha_s \Delta \tau}} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{r_0^2}{4\alpha_s \Delta \tau}\right) \right\} \quad (2.39)$$

Où,

ρ_s : Densité volumique de la bille, Kg/m³ ;

C_{ps} : Chaleur spécifique de la bille, J/Kg.K.

2.11 Conditions de broyage

Notre travail consiste à calculer la température de contacts entre bille-poudre et bille-bille en variant les paramètres suivants :

a) Paramètres géométriques

- Diamètre de la bille, d_b ;
- Position angulaire du plateau θ par rapport à celle de la jarre α ;
- Distance entre le centre du plateau et le centre de la jarre, R ;
- Rayon de la jarre, R_j ;
- Le nombre de billes, n_b ;

b) Paramètres dynamiques

- Rapport des vitesses de rotation de la jarre et du plateau, ω/Ω ;
- L'énergie cinétique de choc, E_c ;
- La fréquence de choc, f_c ;
- La puissance de choc, P_c .

c) Paramètres thermophysiques

- La conductivité thermique, la chaleur spécifique et la masse volumique.

Le broyeur planétaire utilisé est de type « PM 400 », ses principales caractéristiques sont :

- Volume nominal de la jarre, $V=500$ ml ;
- Le diamètre de la jarre, $\emptyset_j=85$ mm ;
- Profondeur de la jarre, $H=88,11$ mm ;
- La distance entre le centre du plateau et le centre de la jarre, $R=150$ mm ;
- Le rapport des vitesses de rotation de la jarre et du plateau, $\omega/\Omega= \pm 1,5$;
- La vitesse de rotation du plateau, $\Omega=220$ tr/min ;
- Coefficient de déformation plastique des billes, $\psi= 0,043$;

➤ L'angle de rotation du plateau, $\theta = 0^\circ$ à 360° .

Concernant le degré de remplissage des bols (jarres) du broyeur planétaire type « PM 400 » est donné dans le tableau 2.1 [57]:

Tableau 2.1 : Degré de remplissage des bols du broyeur planétaire PM 400.

Source : Retsch et CO.KG, « Broyeurs planétaires à billes PM 100, PM 200 et PM 400 », Catalogue, Rheinische Straße, pp. 14-15, Haan, Allemagne, 2005.

Volume nominal	Quantité d'échantillon (mouture et bille)	Taille initiale maximale d'échantillon	Charge de billes recommandée			
			Ø10 mm	Ø20 mm	Ø30 mm	Ø40 mm
500 ml	75-300 ml	< 10 mm	100 pcs	20 pcs	8 pcs	4 pcs

Le niveau de remplissage des billes dans la jarre est donné sous forme d'histogramme dans la figure 2.9.

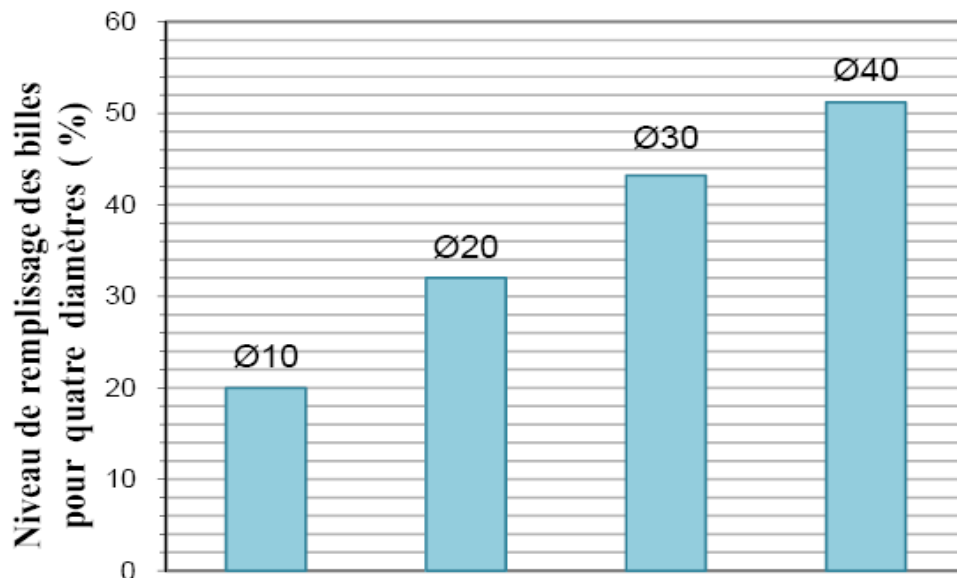


Figure 2.9 : Taux de remplissage des billes dans la jarre pour des diamètres : 10 mm, 20 mm, 30 mm et 40 mm.

Les billes dans la jarre sont disposées dans un arrangement cubique simple comme montre la figure 2.10.

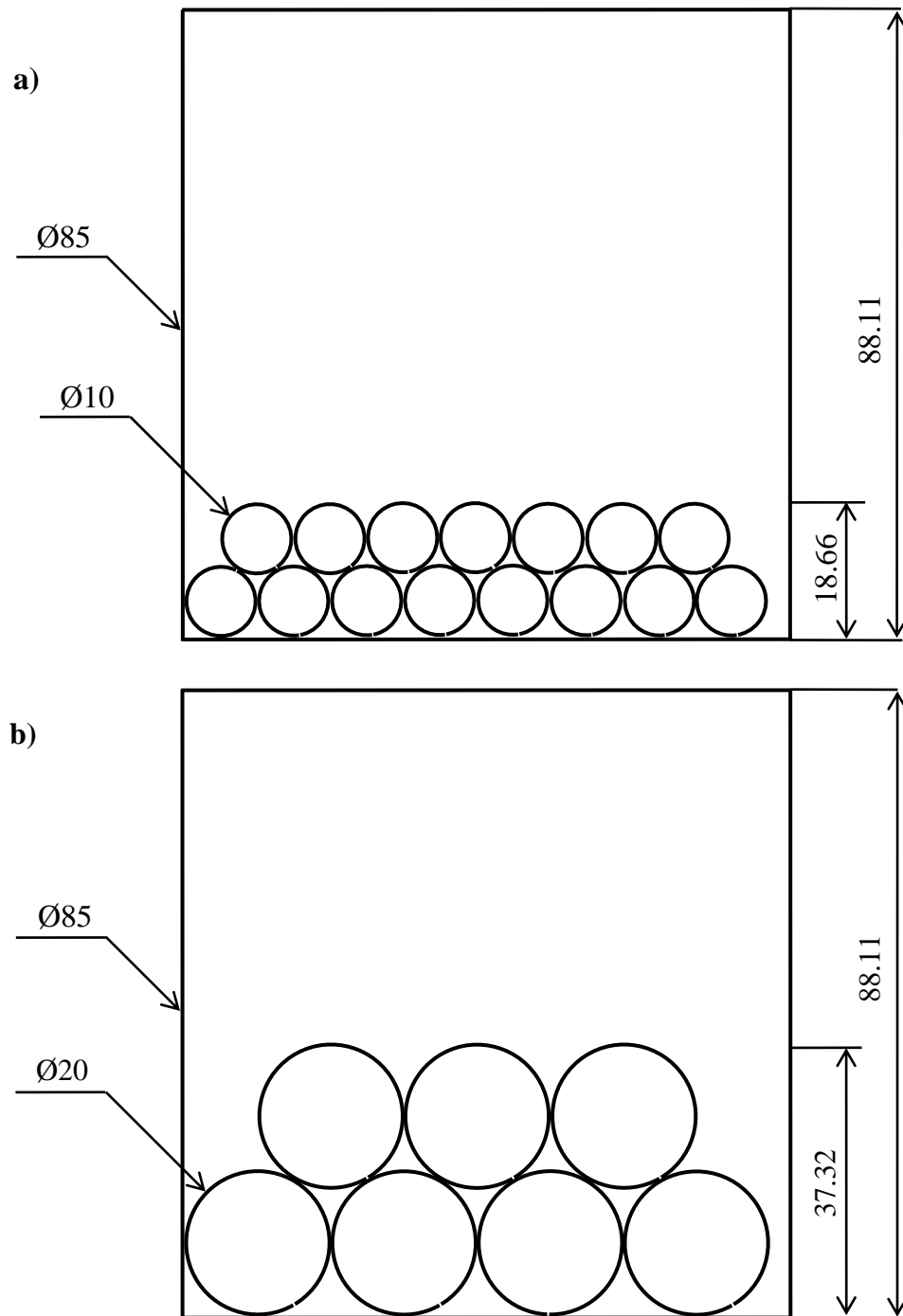


Figure 2.10 : Disposition des billes dans une jarre d'un broyeur planétaire type « PM 400 » : a) cas de diamètre $d=10$ mm et b) cas de diamètre $d=20$ mm.

Les propriétés thermophysiques des poudres d'aluminium et de titane ainsi que des billes sont les suivantes [58-59]:

Tableau 2.2 : Propriétés thermophysiques des billes et des poudres.

Sources: 1) E.A.Brandes and G.B. Brook, « Smithells Light Metals Handbook », Butterworth-Heinemann, pp. 5, England, 1998. 2) M.F. Ashby and D.R.H. Jones, « An introduction to microstructures, processing and design », Engineering Materials 2, pp.12-13, Department of Engineering, Cambridge University, England, 1999.

Matériaux	Conductivité thermique [W/m.K]	Chaleur spécifique [J/Kg.K]	Masse volumique [Kg/m ³]	Module d'Young [N/m ²]
Aluminium	238	917	2700	/
Titane	16	528	4500	/
Acier inoxydable (billes)	16	120	7800	1,79 10 ¹¹

2.12 Programme de calcul

Le programme de calcul a été élaboré avec Maple 12. Ce dernier permet d'étudier l'influence de la variation des différents paramètres physiques sur la température de broyage. Ci-dessous sous, le schéma de calcul de la température de broyage.

1- Entrée des valeurs des propriétés thermophysiques de la bille et de la poudre :

C_{ps} , ρ_s , K_s , C_{pc} , ρ_c , K_c , E ;

2- Entrée la valeur des paramètres : T_0 , R , r , ω , Ω , N_b , m_p , d_b ;

3- Calcul de la vitesse de choc, $v_c = f(R, r, \theta, \omega/\Omega, D_b)$;

4- Calcul des diffusivités thermiques de la bille et de la poudre : α_s , α_p ;

5- Calcul de la masse de la bille, m_b ;

6- Choix raisonnable du coefficient de déformation plastique de la bille, ψ ;

7- Calcul de l'énergie cinétique, E_c ;

8- Calcul de la quantité de chaleur dissipée, Q ;

9- Calcul du temps de décollage de la bille, t ;

10- Calcul du temps de collision, Δt ;

11- Calcul de la fréquence de choc de la bille, f ;

12- Calcul du rayon de la poudre compacte, r_0 ;

13- Calcul de l'épaisseur de la poudre compacte, t_0 ;

14- Calcul de la fraction de chaleur partagée, δ ;

15- Calcul du flux de chaleur, q_1 ;

16- Calcul du flux de chaleur, q_2 ;

17- Calcul de la température de contact bille-poudre, T_{c1} ;

18- Calcul de la température de contact bille-bille, T_{c2} ;

19- Aller à 3 ;

20- Affichage des résultats.

2.13 Influence de la position angulaire du plateau

On fait varier des principaux paramètres physiques, dynamiques et thermophysiques ayant une influence directe sur la variation de la température à l'intérieur de la jarre tout en faisant varier l'angle θ du plateau de 0° à 360° .

2.13.1 Températures de contacts Bille-Bille et Bille-Poudre en fonction de la vitesse de choc.

L'évolution de la température de contact bille-bille en fonction de la vitesse de choc est représentée dans la figure 2.11.

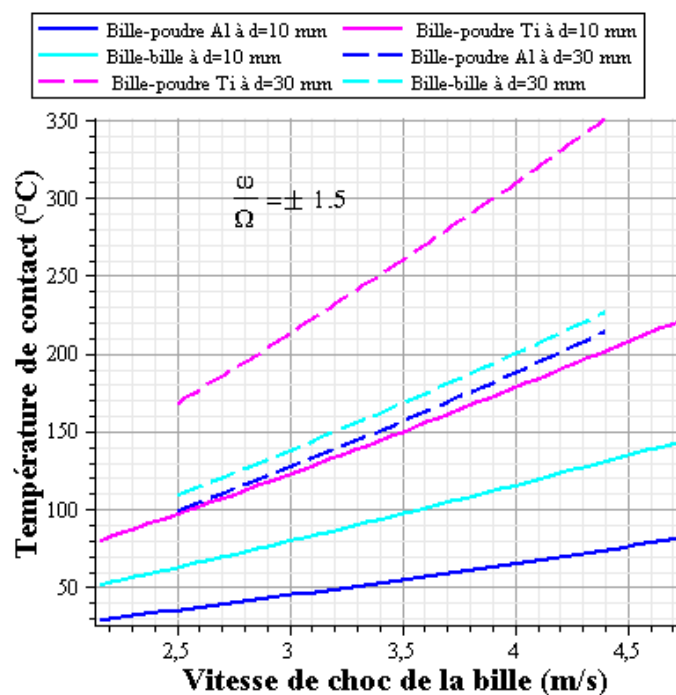


Figure 2.11: Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti en fonction de la vitesse de choc de la bille pour un tour de rotation du plateau du broyeur planétaire «type PM 400 » et pour des diamètres de billes : ($d = 10$ et 30 mm) ainsi que pour un rapport des vitesses de rotation, $\omega/\Omega = \pm 1,5$.

Le comportement des deux modèles (diamètre: 10 et 30 mm) semble identique. Nous pouvons noter que les valeurs de la température de contact sont croissantes, les plus élevées sont celles de la bille de 30 mm.

En effet, la vitesse de choc de la bille dépend des vitesses de rotation de la jarre et du plateau. De plus, la différence d'énergie cinétique ΔE avant et après le choc ne peut être dissipée entièrement dans le matériau, sous forme de défauts, une dissipation d'énergie par effet de joule est à considérer au niveau des surfaces des billes. C'est pour cette raison, qu'on assiste à des élévations de températures locales.

L'énergie cinétique de choc augmente en fonction du rayon de la bille utilisée. Ceci est lié à l'augmentation de la masse de cette dernière (\varnothing 30 mm).

La figure 2.11 représente aussi, la variation de la température de contact bille-poudre en fonction de la vitesse de choc des billes pour deux matériaux à savoir : l'aluminium et le titane.

Les températures présentent un déplacement vers des hautes valeurs allant d'un minimum de **214 °C** (cas de l'aluminium) à un maximum **350 °C** (cas du titane).

En effet, le broyage des poudres élémentaires ou pré-alliées se traduit par un transfert d'énergie des outils de broyages (billes et parois des jarres) vers les poudres. L'une des particularités de la mécanosynthèse est la présence de fortes densités de défauts d'une part, d'autre part, des contraintes dans les poudres impactées. Ces dernières favorisent:

- L'élévation de l'énergie libre des particules;
- L'élévation de la température due à une transformation adiabatique du

travail de déformation, de la contrainte de compression ou de la contrainte de cisaillement, en énergie calorifique (dissipation de l'énergie par effet joule).

Si on compare la courbe de température de contact du titane à celle de l'aluminium, nous pouvons noter le décalage de la température, ce dernier est dû à la diffusivité du titane ($6,734 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) qui est plus faible que celle de l'aluminium ($9,612 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$), c'est la nature du matériau considéré.

2.13.2 Températures de contacts Bille-Poudre en fonction de l'angle de rotation

Les courbes dans la figure 2.12 représentent respectivement la variation de la température de contacts bille-poudre en fonction de l'angle de rotation du plateau.

On remarque :

- Un même comportement alternatif type "stick slip" ;
- Les variations de températures sont reproductibles durant toutes les expériences, suivant une période de 180°.

Se fondant sur ces deux figures, la température tend à augmenter pour atteindre des valeurs maximales à des angles de rotation optimaux puis elle décroît pour des angles de rotation voisins. Ceci s'explique par les variations de l'énergie cinétique de choc qui dépendent de la vitesse de choc, elle-même dépend de l'angle de rotation du plateau.

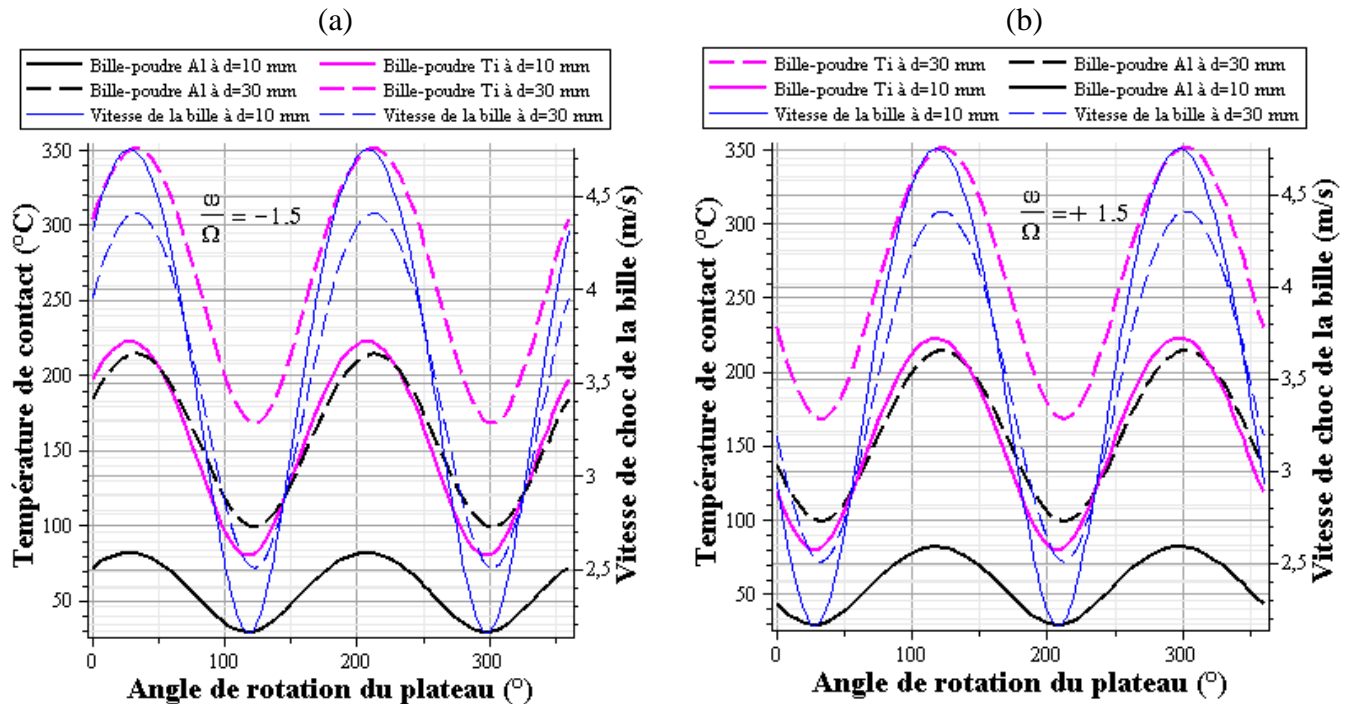


Figure 2.12 : Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti en fonction de l'angle de rotation du plateau dans le broyeur planétaire « type PM 400 » et pour des diamètres de billes : (d = 10 et 30 mm) ainsi que pour un rapport de vitesse de rotation, a) $\omega/\Omega = -1,5$ et b) $\omega/\Omega = +1,5$.

A ces températures maximales, les billes se trouvent coller à la paroi de la jarre avec une force centrifuge importante, durant leur roulement sur la surface intérieure de la jarre, elles écrasent la poudre et introduisent par conséquent un affinement et défauts non négligeables.

Par ailleurs, les températures plus faibles correspondent à une force centrifuge moins intense, les billes se retrouvent ainsi au creux de la jarre à s'entrechoquer entre elles pour obtenir un broyage efficace.

Ce phénomène nous permet d'expliquer la théorie proposée par J. Benjamin dans les années 70. A savoir, que la mécanosynthèse est régie par deux étapes :

- La première est le broyage intensif;
- La seconde correspond à l'affinement de la structure obtenue.

2.14 Cas particulier $\theta = (0^\circ, 360^\circ)$

Dans cette deuxième étape, nous avons entrepris l'étude de la variation de la température en fonction de l'angle de rotation θ dans le cas particulier de 360° afin d'obtenir des valeurs moyennes de la vitesse de choc.

2.14.1 Températures de contacts Billes et Poudre en fonction du sens de rotation

Il est intéressant de considérer l'influence du sens de rotation ω/Ω . En effet, la figure 2.13 représente des courbes d'histogrammes de la variation de la température de contacts des poudres d'aluminium et de titane en fonction de deux types de rotation, à savoir :

- Sens inverse de rotation plateau-jarre, $\omega/\Omega = -1,50$;
- Sens direct de rotation plateau-jarre, $\omega/\Omega = +1,50$.

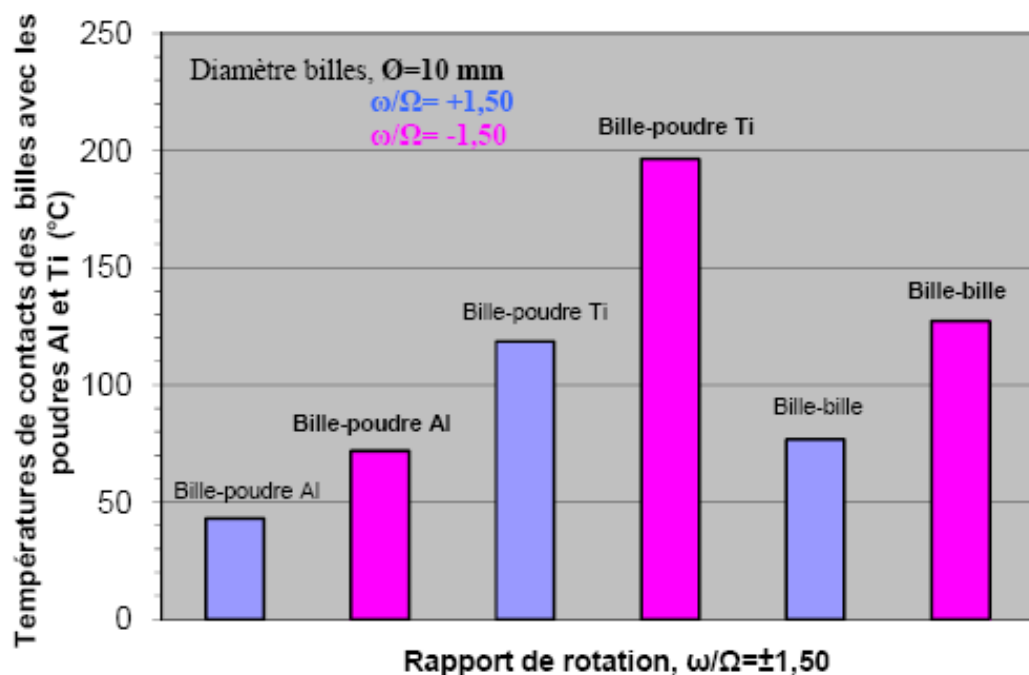


Figure 2.13 : Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti en fonction du rapport de rotation $\omega/\Omega = \pm 1,50$ pour un diamètre des billes $\varnothing = 10$ mm.

Comme données : Diamètres des billes 10 mm, distance centre plateau-jarre fixée à 150 mm et le diamètre jarre est de 85 mm.

A la lumière des résultats obtenus, nous remarquons que les températures sont plus élevées dans le cas de la rotation inverse du plateau et de la jarre ($\omega/\Omega = -1,50$), que celles obtenues lorsque le sens de rotation est direct ($\omega/\Omega = +1,50$).

Le sens inverse des rotations du plateau et de la jarre induit une augmentation importante de la vitesse de choc des billes, qui se traduit par un broyage plus intensif et plus efficace des poudres. A l'inverse, le sens direct de rotation donne des valeurs de températures en deçà.

En plus, sans toutes fois atteindre la limite de température de fusion, **quand les vitesses de rotation du plateau et de la jarre sont inversées, ($\omega/\Omega < 0$) :**

1. La vitesse instantanée de la bille par rapport à un repère (relatif) lié à la jarre, est la somme des vitesses de rotation du plateau et de la jarre ($\omega + \Omega$), permettant ainsi une augmentation de la vitesse de choc et de la température dans la jarre.

2. La quantité de mouvement devient importante et la consommation d'énergie pour l'alimentation du broyeur planétaire est faible.

De là, nous pouvons affirmer que pour une meilleure efficacité de broyage, il faut adopter un rapport de rotation négatif.

Concernant les courbes d'histogrammes des températures de contact du titane, de l'aluminium et des billes qui sont données sur la même figure (2.13), nous pouvons noter le décalage des différentes températures, qui est dû essentiellement aux différents coefficients de diffusivité des éléments de titane, des billes en acier et de l'aluminium respectivement ($6,734 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$; $4,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ et $9,612 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$).

2.14.2 Variation de la température en fonction de la distance entre le centre du plateau et le centre de la jarre (**R**)

Les courbes dans la figure 2.14 représentent la variation des températures de contacts des billes et des poudres d'aluminium et de titane, ainsi que la vitesse de choc des billes en fonction de la variation de R, distance du centre du plateau au centre de la jarre.

L'étude a été réalisée en tenant compte des :

- Rapports des vitesses de rotation, $\omega/\Omega = +1,50$ et $\omega/\Omega = -1,50$;
- Diamètre jarre fixé à 85 mm.

Nous pouvons remarquer que les températures de contacts et les vitesses de choc sont proportionnelles à la distance du centre du plateau au centre de la jarre R. Ce dernier est considéré comme un bras de levier nécessaire à la création d'un moment favorisant une rotation plus importante du plateau. L'élévation de la température de contacts bille-bille et bille-poudre augmente avec l'énergie cinétique de choc. Cette dernière est due à une

conversion adiabatique du travail de déformation et permet par la suite l'augmentation de la puissance de choc.

De cette étude, nous pouvons affirmer que l'obtention d'un résultat plutôt qu'un autre est, certes, fonction du matériau lui-même mais il est étroitement lié aux caractéristiques du broyeur et aux conditions opératoires de broyage.

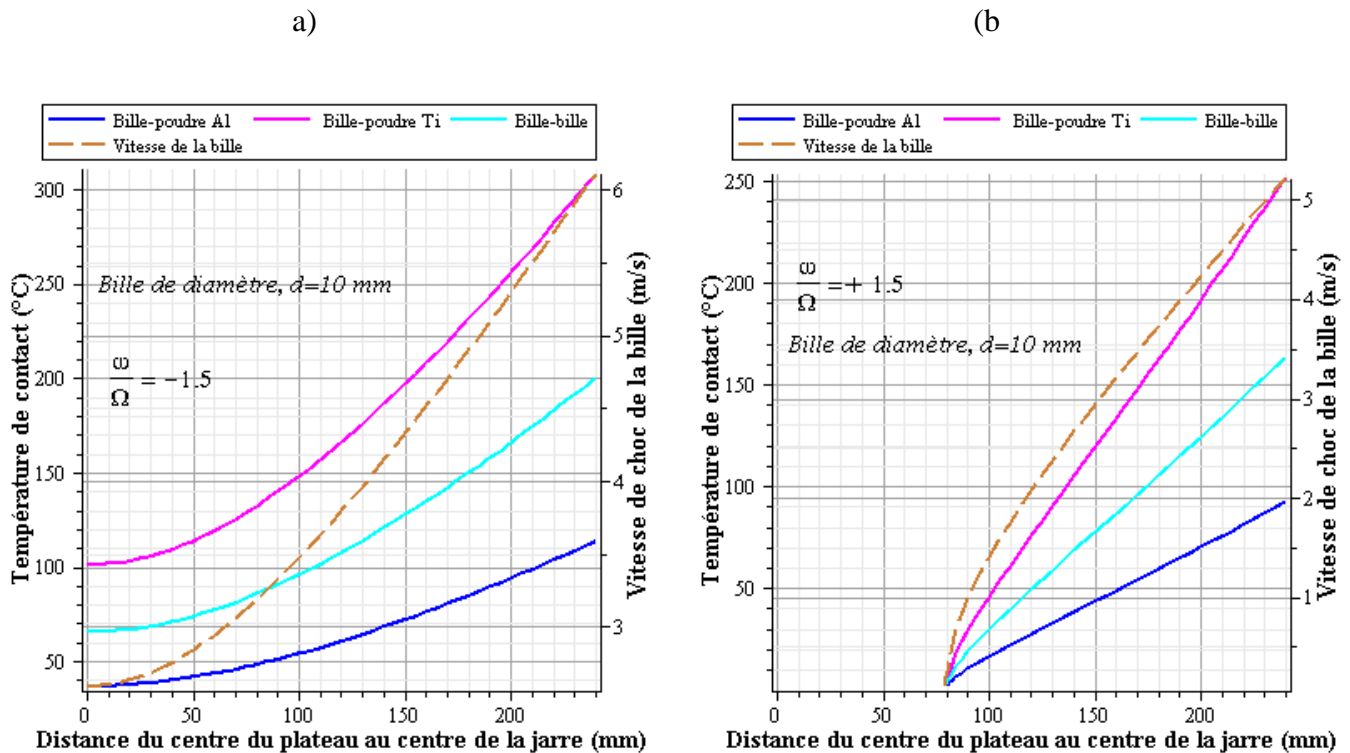


Figure 2.14 : Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti ainsi que la vitesse de choc des billes, en fonction de la distance entre le centre du plateau et le centre de la jarre pour un diamètre de billes $d = 10$ mm et pour un rapport de vitesses de rotation : a) $\omega/\Omega = -1,50$ et b) $\omega/\Omega = +1,50$.

2.14.3 Variation du rayon de la jarre (R_j)

Nous avons complété notre étude en faisant varier le rayon des jarres. La figure 2.15 donne les variations, respectivement, des températures de contacts des billes et des poudres d'aluminium et de titane ainsi que la vitesse de choc des billes, en fonction de la variation du rayon de la jarre, et ce pour des rapports des vitesses de rotation $+1,50$ et $-1,50$.

Sachant que la distance entre le centre du plateau et le centre de la jarre, est fixée à 150 mm.

De ces deux figures, on peut remarquer que la variation des températures de contacts et les vitesses de choc sont proportionnelles au rayon de la jarre, quand le rapport des vitesses est négatif ($\omega/\Omega=-1,50$). En revanche, elles sont inversement proportionnelles lorsque ce même rapport est positif.

L'explication de ce phénomène doit être trouvée dans la définition de la vitesse de choc des billes. En effet, cette dernière dépend du diamètre ($2R_j$) des jarres et de la vitesse angulaire relative ($\Omega - \omega$), elle est donnée par la relation suivante :

$$V_r = \frac{D_j - d_b}{2} (\Omega - \omega) \quad (2.40)$$

Où :

D_j : Diamètre de la jarre ;

d_b : Diamètre de la bille ;

$(\Omega - \omega)$: Vitesse angulaire relative à la jarre.

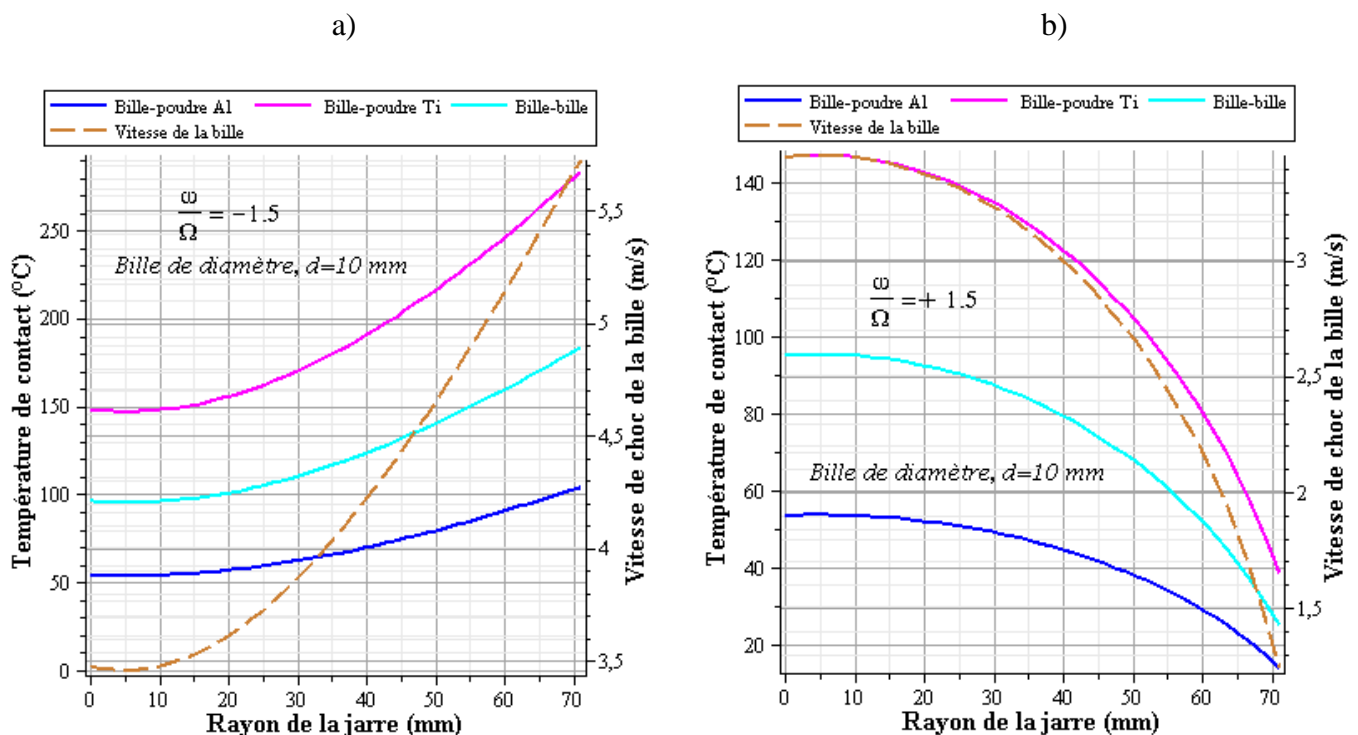


Figure 2.15 : Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti ainsi que la vitesse de choc des billes en fonction du rayon de la jarre pour un diamètre des billes $d = 10$ mm et pour un rapport de vitesses de rotation : a) $\omega/\Omega = -1,5$ et b) $\omega/\Omega = +1,5$.

Il est intéressant de noter, lorsque le sens de rotation est inverse ($\omega/\Omega=-1,50$), la loi de comportement de la vitesse relative de la bille est fonction de $(2,50\Omega)$. Par contre,

lorsque le sens de rotation est direct, l'expression de la vitesse relative devient fonction de $(0,50\Omega)$.

Ces résultats montrent qu'il ne suffit pas de choisir uniquement un rapport de vitesses négatif pour rendre le broyage plus efficace. Mais de choisir aussi des jarres ayant le plus grand diamètre. En effet, dans les conditions expérimentales, plus le diamètre des jarres est grand, plus le rebondissement des billes sera grand et par conséquent la dissipation de l'énergie sera plus importante.

2.14.4 Variation du nombre de billes dans la jarre (n_b)

Le nombre de billes est un paramètre très important dans le broyage mécanique à haute énergie, il représente la puissance de choc.

Les figures 2.16 et 2.17 représentent la variation de la température de contact bille-bille et billes poudre d'aluminium (Al) et de titane (Ti) en fonction du nombre de billes dans la jarre pour un rapport de vitesses de rotation, $\omega/\Omega=-1,50$ et $\omega/\Omega=+1,50$.

Sachant que : le volume de la jarre $V_j=500 \text{ cm}^3$, son diamètre $D_j =85 \text{ mm}$ et la distance centre plateau-jarre R fixée à 150 mm.

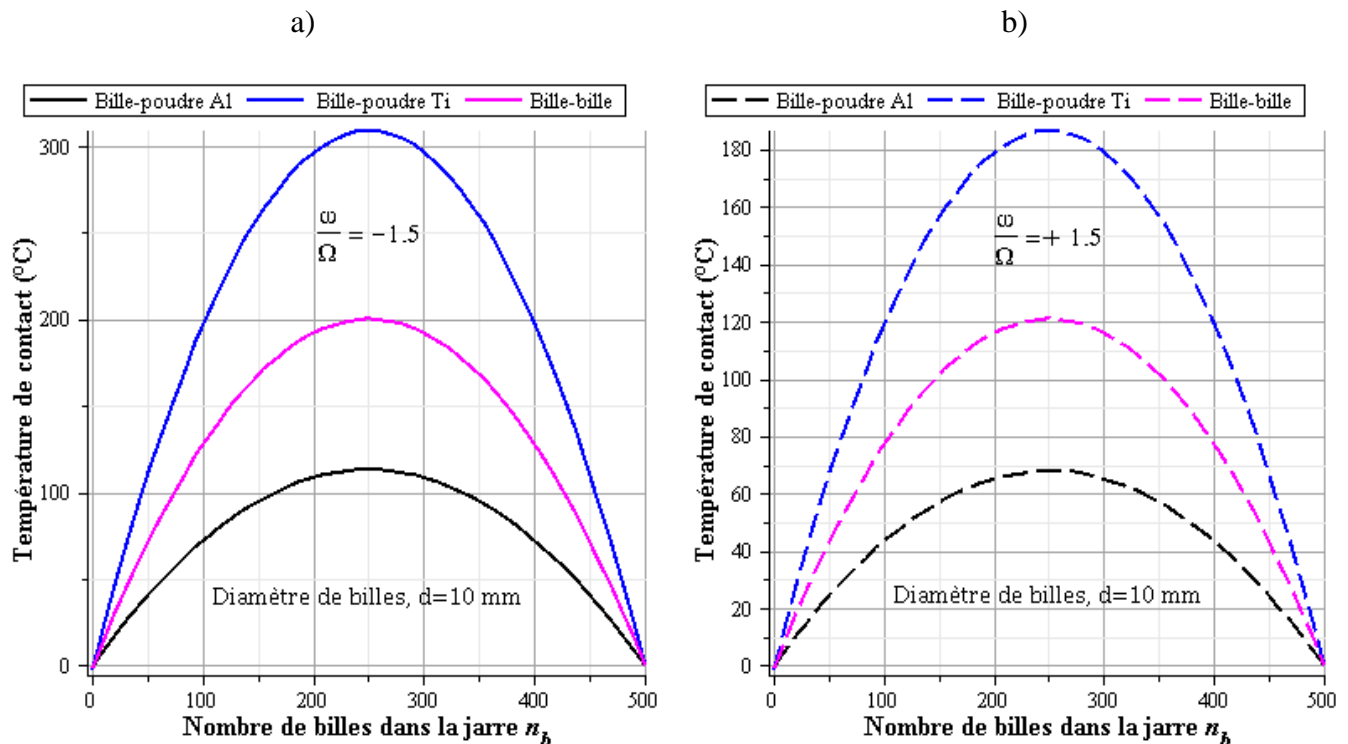


Figure 2.16 : Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti en fonction du nombre de billes pour un diamètre $d=10 \text{ mm}$ et pour un rapport de vitesses de rotation : a) $\omega/\Omega = -1,5$ et b) $\omega/\Omega = +1,5$.

D'après ces figures, on remarque que les courbes présentent des formes paraboliques qui atteignent des valeurs maximales de la température. En effet, les températures sont proportionnelles à un nombre de billes qui représentent la moitié du volume totale des billes que la jarre peut contenir pour des diamètres de 10 mm et 20 mm.

Néanmoins, ces températures seront minimales lorsque ce même nombre de billes dépassent les 50% du volume de la jarre, ceci explique, que les billes dans la jarre n'auront pas assez d'espace pour pouvoir se déplacer en mouvement de broyage voire même qu'elles restent coller entre elles et sur la paroi interne de la jarre, donc ces billes vont acquérir une faible vitesse de choc et par conséquent une faible dissipation d'énergie par effet de joule dans la jarre ainsi qu'un faible travail de déformation de la poudre .

Or, dans la pratique, pour effectuer le broyage d'une poudre élémentaire ou pré-alliée par le procédé de mécanosynthèse, il faut que le remplissage des billes ne doive pas dépasser les 50% du volume de la jarre.

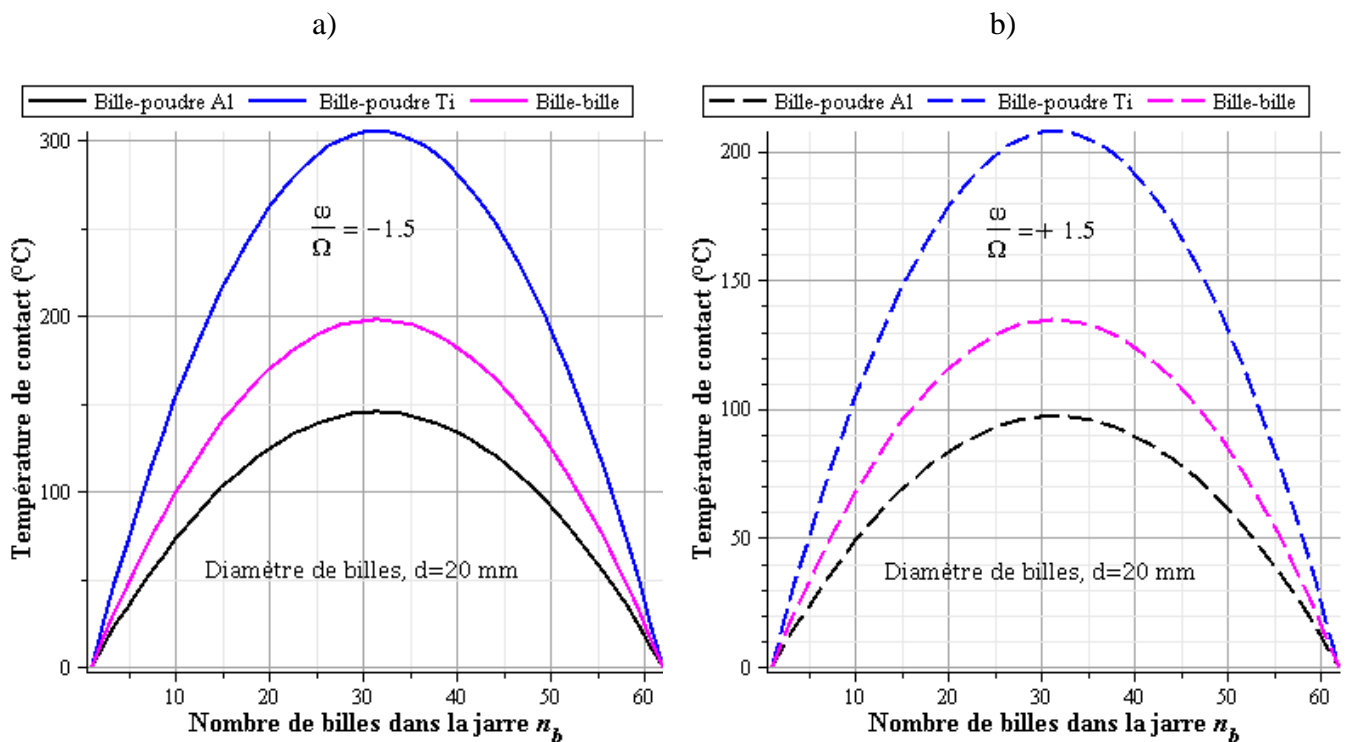


Figure 2.17 : Températures de contacts des billes et des poudres d'Al et de Ti en fonction du nombre de billes pour un diamètre $d=20$ mm et pour un rapport de vitesses de rotation : a) $\omega/\Omega = -1,5$ et b) $\omega/\Omega = +1,5$.

CHAPITRE 3
EVOLUTION DE LA DENSITE DES LACUNES DANS
LES PARTICULES DE POUDRE DURANT LA MECANOSYNTHESE

3.1 Introduction

Les structures cristallines « parfaites », sont très rares dans la réalité. On y trouve une grande variété de défauts qui jouent un rôle fondamental sur les propriétés des matériaux. Les défauts sont généralement classés selon leurs nombres, leurs dimensions dans l'espace, tous possèdent une énergie propre qui gouverne leur apparition et leur agencement dans le cristal.

Dans la présente étude, on s'intéresse particulièrement aux défauts ponctuels (dimension 0), qui représentent des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Parmi les défauts atomiques (Figure 3.1) [60] on trouve les lacunes (sites vides dans le réseau), les interstitiels (atomes situés entre les atomes du cristal), les atomes d'espèce différente en solution de substitution (dans le réseau) ou d'insertion (interstitiels).

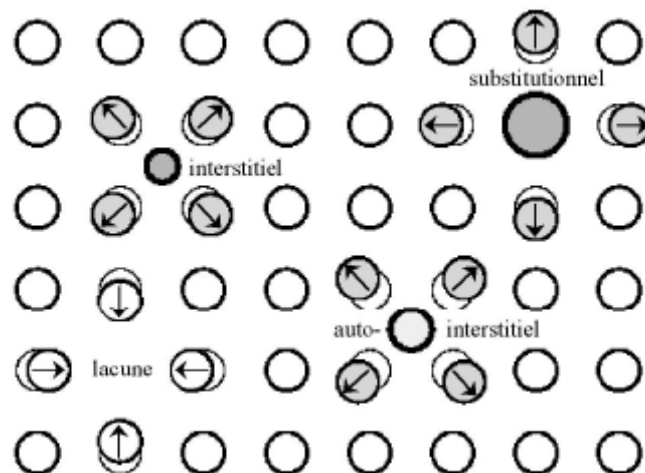


Figure 3.1 : Défauts ponctuels (lacunes, solutés en insertion et en substitution) et déplacements atomiques associés.

Source: E. D. Hondros, M. P. Seah and P. Lejcek, « Interfacial and Surface Microchemistry in: Physical Metallurgy », Eds. R. W. Cahn and P. Haasen, pp.1201–1289, Amsterdam, 1996.

Les lacunes sont des défauts de structures ou des défauts atomiques qui sont très importants dans les matériaux et ont un effet remarquable sur les propriétés physiques telles que la résistance électrique, capacité thermique, résistance mécanique, etc....

La formation des lacunes atomiques nécessite une énergie importante afin de rompre toutes les liaisons d'un atome spécifique avec ses voisinages les plus proches. Cette dernière est représentée par E_B (elle est dite aussi : énergie cohésive atomique ou énergie de formation de lacunes).

Il est admis que les cristaux métalliques à l'état d'équilibre thermique dépendent de la température et de la pression des lacunes et de la capacité spécifique C_v à volume constant [61-62]. Cette quantité dépend de la différence entre l'énergie libre de Gibbs des lacunes à l'état dynamique et statique, elle régie par l'équation:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (3.1)$$

Où :

ΔH_f : Enthalpie de formation des lacunes ;

ΔS_f : Entropie de formation des lacunes ;

T : Température.

L'équation (3.1) peut être aussi donnée par l'équation (3.2):

$$\Delta G_f = E_f + P\Delta V_f \quad (3.2)$$

Où :

E_f : Energie de formation des lacunes ;

ΔV_f : Volume de formation des lacunes ;

P : Pression.

Les valeurs de ΔV_f (volume de formation des lacunes) sont généralement très faibles dans les métaux, d'où l'égalité ci-dessous:

$$\Delta H_f \approx E_f \quad (3.3)$$

L'énergie E_f représente la différence d'énergie totale entre un cristal relaxé avec des lacunes et un réseau cristallin imperturbable (sans contrainte). Ces dernières sont liées à l'énergie de cohésion [63].

En général, l'énergie de formation des lacunes E_f dans les systèmes métalliques à l'état massif est comprise entre 50 et 650 KJ/mole [64-65]. Ces valeurs ont été obtenues à partir de relations empiriques.

Par contre, dans les nanomatériaux, l'énergie de formation des lacunes E_f est proportionnelle à la température de fusion et à la réduction de la taille des particules de poudre. De même, le rapport entre l'énergie de cohésion E_B et celle de la formation des lacunes E_f a, aussi été utilisé comme approche pour expliquer le phénomène « fracture (particule) - saut (lacune) ». Ce rapport a permis de prédire la diminution de E_f en fonction de la taille des particules du système de poudre métallique [66-67].

Une étude récente [68] a cependant donné des résultats contradictoires, en effet, l'étude a montré le rôle de l'énergie de surface et les contraintes qui s'exercent dans les particules nanométriques peuvent augmenter l'énergie de formation des lacunes E_f et une diminution de la taille des grains de poudre métallique.

Mais, d'après les résultats des travaux de Francesco Delogu [69], les particules de tailles nanométriques doivent être considérées comme de grands systèmes non homogènes. Il considère que les surfaces des particules présentent des propriétés différentes.

Ainsi, l'énergie à fournir pour former des lacunes dépend de leurs positions dans la particule. Dans le cas de particules relativement importantes, l'énergie de formation des lacunes dans la région interne est essentiellement égale à celle d'un système massif. Il devient très important, quand les lacunes sont créées dans la région intermédiaire entre la particule intérieure et la surface. Ceci, est normalement du aux différents degrés de saturations des espèces d'atomes se trouvant dans les différentes régions et, qui sont repérées par le rayon de courbure par rapport à la surface des particules de tailles nanométriques. Des espèces de surfaces sont caractérisées par la non saturation intrinsèque alors, la formation des lacunes diminue pour quelques atomes du nombre de NNs (atomes proches et voisines) est déconsidérée.

Par conséquent, la formation des lacunes dans les particules de tailles nanométriques est un processus qui devient de plus en plus difficile quand leurs surfaces sont proches. Ceci, est particulièrement vrai pour des surfaces courbes où des contraintes locales sont aussi prévues pour jouer un rôle important dans la dynamique et la distribution d'énergie dans les espèces d'atomes.

Il est à noter, que Francesco Delogu a constaté un confinement apparent des lacunes dans la région interne de la particule. Ces lacunes préfèrent la migration vers la région interne, leurs déplacements de la région interne vers la région intermédiaire est extrêmement improbable et même aussi, leurs déplacements à partir des couches intermédiaires vers leurs surfaces. Dans ce cas là, les lacunes s'annihilent nécessairement dans les surfaces libres. Les difficultés des lacunes à se déplacer d'une région à une autre sont à l'origine de la formation d'énergie qui se présente dans les différentes régions des surfaces des particules. Dans cette structure, l'auteur estime que l'énergie moyenne de formation des lacunes dans les particules nanométriques doit être plus observée que dans le cas des solides massifs.

Néanmoins, les résultats des travaux de l'auteur montrent que le nombre des lacunes dans les régions intermédiaires et externes est, assez important que celui dans la région interne. Il s'ensuit que l'énergie moyenne de formation des lacunes dans plusieurs régions de la surface des particules de poudre, est obtenue par la moyenne pondérée et nécessairement très proche à la valeur de ceux des systèmes à l'état massif. Paradoxalement, ce dernier résultat montre que plusieurs rapports dans la littérature permettent des conclusions correctes malgré les résultats apparemment incompatibles.

D'un autre côté, l'énergie moyenne de formation des lacunes est plus importante pour les systèmes de tailles nanométriques que ceux des systèmes en vrac. L'effet est faible, et l'énergie de formation des lacunes dans les deux cas est la même.

Basé sur des résultats numériques trouvés, la diminution de l'énergie de formation des lacunes en fonction de la taille nanométrique de la particule de poudre est, limitée.

En outre, plusieurs énergies de formation des lacunes dans les différentes régions des particules sont déterminées par une forte distribution non homogène. Plus précisément, l'effet de leur confinement dans la région interne et leur énergie de formation sont très

faible à y observer. Un tel confinement a une conséquence plus évidente d'où, il s'achève d'avantage par des grandes concentrations des lacunes. La continuité de la migration des lacunes dans la région interne détermine effectivement leurs coalescences en fonction du temps et de la formation de **vides** comme montre la figure 3.2.

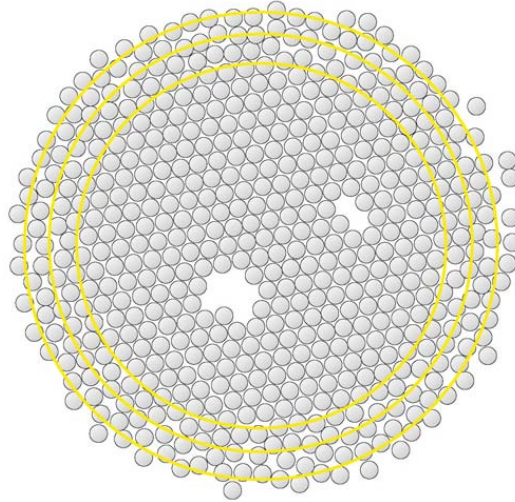


Figure 3.2 : Vue d'une coupe transversale de 5 nm de la particule après 9 ns montrant le **vide** formé par la coalescence de 21 lacunes. Une lacune obscure est aussi visible sur la droite. Plan atomique (111) d'un atome épais, est illustré.

Source: D.Francesco, « Energy of formation and dynamics of vacancies in nanometre-sized crystalline Au and Cu systems », *Materials Chemistry and Physics*, vol.115, pp. 361–366, 2009.

De tels **vides**, sont prévus pour affecter la stabilité globale de la particule nanométrique, cependant, on doit aussi noter que le taux de vides qui se forment est, fortement lié à la concentration des lacunes dans la région interne. Cet auteur estime que, dans le cas de la particule de Au de taille 5 nm et contenant 10 lacunes, pas de **vides** n'a été observés et les lacunes sont seulement formées à l'obscurité (faible apparition) qui, ont été dissociées après environ 2 ns.

L'objectif principal de notre étude est de se focaliser sur la simulation de l'évolution de la densité des lacunes ou de sites de vacants dans les particules de poudre durant le processus de broyage mécanique et les paramètres dépendant de celui-ci, à savoir : des paramètres dynamiques et géométriques du broyeur planétaire « type PM 400 », ainsi que des paramètres thermophysiques de la poudre et des billes en acier dur inoxydable servant de broyage.

3.2 Modèle

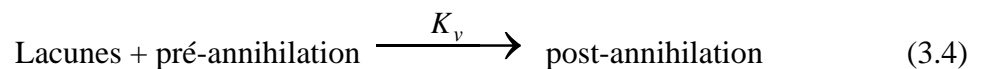
Durant le broyage mécanique, des lacunes en excès sont produites par des déformations plastiques dans les particules de poudre qui résultent des dislocations, elles peuvent également se produire par le mouvement d'interaction des particules entre elles.

En même moment, l'excès de ces lacunes dans les particules de poudre peut aussi être annihilé en raison de l'effet de la température au cours du broyage mécanique. De même, d'autres lacunes peuvent disparaître par migration et durant la recombinaison.

Des défauts cristallins dans les surfaces externes des particules de poudre tels que les joints de grains et les dislocations peuvent tous, contenir des lacunes.

Pour décrire le processus d'annihilation des lacunes, un modèle chimique est proposé dans cette étude pour évaluer la vitesse de réaction chimique.

Ainsi, le processus d'annihilation dans lequel des lacunes disparaissent par migration dans la structure cristalline, peut être symbolisé par la formation de post-annihilation à partir des lacunes pré-annihilées à travers la réaction [70] :



Ou :

K_v : Vitesse de réaction.

Pré-annihilation et post-annihilation sont : les lacunes avant et après annihilation.

Considérons une particule de poudre donnée dans un broyeur, cette particule subit des collisions répétées dues aux mouvements de choc des billes qui réduisent de plus en plus sa taille.

Le temps de collision t_1 est estimé très court que l'intervalle de temps t_2 appelé la durée entre chaque collision que la particule va subir. Pour le broyeur vibratoire « Spex », Schwartz [71] a donné une valeur approchée du temps de collision $t_1=2 \mu\text{s}$, indépendant de la vitesse de la bille avant le choc.

Maurice et Courtney [72-73] ont estimé l'intervalle de temps $t_2= 100 \text{ s}$ dans le broyeur vibratoire « Spex » dont les caractéristiques sont données dans le tableau 1.1 du chapitre 1, évaluant ainsi la valeur du rapport $t_2/t_1 \approx 5.10^7$.

Or, dans le cas du broyeur planétaire « type PM 400 » dont notre étude a été menée, cet intervalle de temps t_2 a été évalué en fonctions des paramètres de broyage (du type dynamique) qui sont: la vitesse de choc des billes, le nombre des billes et le diamètre des billes.

Il convient d'admettre que la collision des billes est une action instantanée, et tout processus d'annihilation des lacunes dans les particules de poudre peut être négligé au moment du choc. Ceci, implique également que les lacunes sont seulement annihilées au cours de l'intervalle de temps. Par ailleurs, le processus de broyage peut être simplifié à un processus répété de brusque augmentation de la densité des lacunes qui est due au choc des billes avec les particules de poudre, suivi par une annihilation des lacunes durant les intervalles de collisions.

Si l'on désigne par N_v et N_s respectivement la densité des lacunes et la densité de défauts surfaciques dans les particules d'une poudre donnée, la variation de la densité des lacunes dans ces particules par rapport au temps, peut être représentée par l'équation différentielle suivante [74] :

$$\frac{dN_v}{dt} = -K_v N_v N_s \quad (3.5)$$

Durant le processus d'annihilation des lacunes, la densité de défauts surfaciques N_s varie en fonction de la microstructure des particules où, par exemple : des dislocations vont migrer dans les surfaces de grains ou dans les joints de grains pour s'annihiler par interactions avec un autre joint de grain, ce qui résulte une diminution de la densité de dislocation mais aussi une diminution dans la densité N_s .

Lorsque les joints de grains et les surfaces libres des particules augmentent proportionnellement avec la diminution de leurs tailles, cela entraîne davantage une augmentation de la densité de défauts surfaciques N_s .

Pour simplifier la solution de l'équation différentielle (3.5), on doit admettre par hypothèse que la densité de défauts surfaciques N_s ne varie pas durant le processus d'annihilation, et qu'il n'existe pas des forces et des contraintes liées à la densité N_s .

Ainsi, le processus d'annihilation des lacunes est donné par l'équation (3.6) après intégration de l'équation (3.5):

$$N_V = N_{V_0} e^{-K_v N_s t} \quad (3.6)$$

Où :

N_{V_0} : La densité initiale des lacunes ;

K_v : Le coefficient de diffusion des lacunes, D_v .

Ainsi, l'équation (3.6) est donnée par :

$$N_V = N_{V_0} e^{-D_v N_s t} \quad (3.7)$$

Or, selon la théorie de la diffusion des atomes, la diffusivité est donnée par [75] :

$$D_v = \frac{1}{6} \alpha^2 z \nu \exp \frac{-\Delta G_m}{RT} \quad (3.8)$$

Où,

α : Distance de saut de la lacune ;

z : Nombre le plus proche de sites voisins de lacunes ;

ν : Fréquence de vibration des atomes, ou la fréquence de Debye,

elle est de 7.10^{12} s^{-1} pour un métal pur.

ΔG_m : Énergie libre d'activation et de migration des lacunes.

L'énergie libre d'activation et de migration des lacunes, ΔG_m peut être exprimée comme dans l'équation (3.1), par :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (3.9)$$

Où,

ΔH_m : La variation de l'enthalpie de migration des lacunes ;

ΔS_m : La variation de l'entropie de migration des lacunes.

Par conséquent, l'équation (3.8) peut être écrite comme suit :

$$D_v = \frac{1}{6} \alpha^2 z \nu \exp \frac{-\Delta G_m}{RT} = \frac{1}{6} \alpha^2 z \nu \exp \frac{\Delta S_m}{R} \exp \frac{-\Delta H_m}{RT}$$

D'où :

$$D_v = D_{v0} \exp \frac{-\Delta H_m}{RT} \quad (3.10)$$

Avec :

$$D_{v0} = \frac{1}{6} \alpha^2 z \nu \exp \frac{\Delta S_m}{R}$$

Afin de décrire la vitesse d'annihilation des lacunes, il est nécessaire de définir un demi-temps $t_{1/2}$ qui est la durée au bout de laquelle l'avancement de l'annihilation des lacunes est égal à la moitié de sa valeur finale.

De l'équation (3.7), le demi-temps est déterminé par la formule (3.11):

$$t_{1/2} = -\frac{\ln \frac{1}{2}}{D_v N_s} \quad (3.11)$$

Selon l'analyse donnée précédemment, la variation de la densité des lacunes dans les particules de poudre durant le processus de la mécanosynthèse peut être décrite comme suit :

En supposant, que la même valeur de la densité des lacunes, ΔN_v est introduite dans une particule donnée après chaque collision, et que la densité initiale des lacunes dans la particule avant le broyage est assez petite et à prendre négligeable, la nouvelle densité des lacunes après la première collision est donnée par :

$$N_{v,1} = \Delta N_v \quad (3.12)$$

On utilise l'équation (3.7) pour remplacer N_{v0} dans l'équation (3.12) et on prend le temps $t=t_2$, la densité des lacunes à la fin du premier intervalle, $N'_{v,1}$ est ainsi obtenue par l'équation (3.13) :

$$N'_{v,1} = \Delta N_v e^{-D_v N_s t_2} \quad (3.13)$$

La densité des lacunes après une deuxième collision:

$$N_{v,2} = N'_{v,1} + \Delta N_v = \Delta N_v (e^{-D_v N_s t_2} + 1) \quad (3.14)$$

En substituant l'équation (3.14) dans l'équation (3.7), la densité des lacunes à la fin du second intervalle de collision est calculée par :

$$N'_{v,2} = \Delta N_v \left(e^{-2D_v N_s t_2} + e^{-D_v N_s t_2} \right) \quad (3.15)$$

Par analogie, la densité des lacunes après n collisions est ainsi donnée par :

$$\begin{aligned} N_{v,n} &= \Delta N_v \sum_{i=1}^n e^{-(i-1)D_v N_s t_2} \\ &= \frac{\Delta N_v \left(1 - e^{-nD_v N_s t_2} \right)}{1 - e^{-D_v N_s t_2}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Où,

n: Le nombre de collisions.

La densité maximale des lacunes est déduite à partir de l'équation (3.16), est :

$$N_{v,\max} = \frac{\Delta N_v}{1 - e^{-D_v N_s t_2}} \quad (3.17)$$

3.3 Influence de certains paramètres de broyage sur la densité des lacunes.

Pour effectuer le calcul de la densité des lacunes dans les particules de poudres métalliques d'Al et de Ti, on doit tenir compte de plusieurs variables thermodynamiques ainsi que des paramètres de contrôles du broyage mécanique, à savoir : la température et la vitesse de choc des billes.

3.3.1 Influence de la température de broyage sur la densité des lacunes

L'influence de la température de broyage sur la densité des lacunes est liée à la variation de leur coefficient de diffusion ou la diffusivité.

On admet que le coefficient de diffusion des lacunes à l'état initial $D_{v0} = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ et l'enthalpie de migration des lacunes $H_m = 0,70 \text{ eV}$, la diffusivité des lacunes est alors donnée par l'équation (3.18) :

$$D_v = 1.10^{-7} \exp\left(-\frac{8124.2}{T}\right) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (3.18)$$

En prenant comme valeur de $N_s = 10^{13} \text{ m}^{-2}$, l'équation d'annihilation des lacunes, le demi-temps d'annihilation des lacunes, l'évolution de la densité des lacunes et sa valeur maximale ont été évalués en utilisant les équations (3.7), (3.11), (3.16) et (3.17).

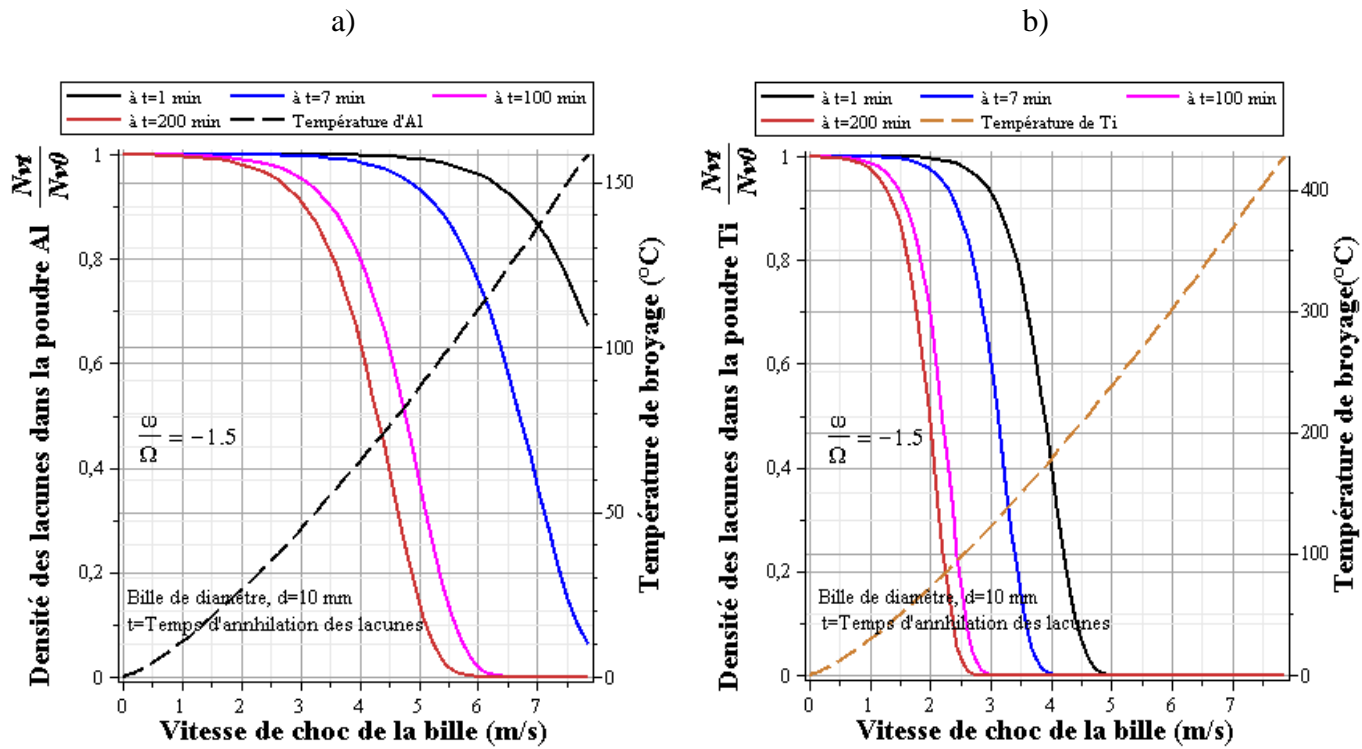


Figure 3.3 : Effet de la température de broyage des billes sur le taux d'annihilation des lacunes pour un rapport de vitesses angulaires de la jarre et du plateau $\omega/\Omega = -1,5$: a) cas de poudre d'aluminium et b) cas de poudre de titane.

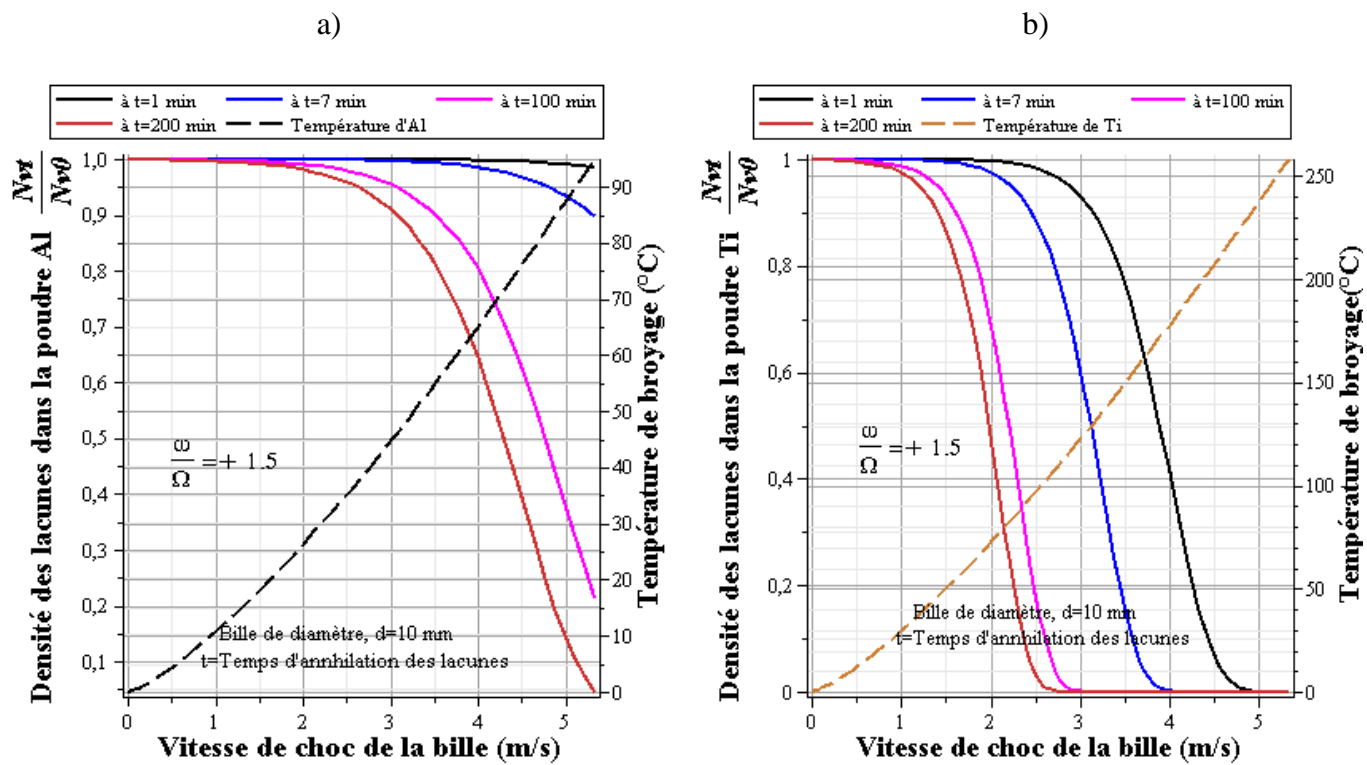


Figure 3.4 : Effet de la température de broyage des billes sur le taux d'annihilation des lacunes pour un rapport de vitesses angulaires de la jarre et du plateau $\omega/\Omega = +1,5$: a) cas de poudre d'aluminium et b) cas de poudre de titane.

Les figures 3.3 et 3.4 données ci-dessus représentent la variation de la densité des lacunes dans les particules de poudre (Al et Ti) en fonction de la vitesse de choc des billes.

D'après ces figures, on remarque que la densité des lacunes diminue au fur et à mesure qu'on augmente la vitesse de choc des billes qui, elle est proportionnelle à la température de broyage de la poudre. En plus, la densité des lacunes dans les particules de poudre diminue en fonction du temps de broyage. Par exemple, dans le cas de la poudre Al donnée dans la figure 3.3, on a pour une vitesse $v=4,5$ m/s qui correspond à la température $T=70,7$ °C, la densité des lacunes (un taux) évolue comme suit :

- $N_v/N_{v0} = 1$ pour une durée d'annihilation $t=1$ min ;
- $N_v/N_{v0} = 0,97$ pour une durée d'annihilation $t=7$ min ;
- $N_v/N_{v0} = 0,6$ pour une durée d'annihilation $t=100$ min ;
- $N_v/N_{v0} = 0,4$ pour une durée d'annihilation $t=200$ min.

Par ailleurs, la figure 3.5 représente la variation du demi-temps d'annihilation des lacunes en fonction de la vitesse de choc des billes. L'intérêt de ce demi-temps nous permet d'évaluer la durée nécessaire à l'achèvement de la réaction d'annihilation des lacunes au sein des particules de poudre broyée. D'autre part, à la température de 25 °C, l'annihilation des lacunes est très faible, seulement une petite partie des lacunes à l'état initial disparaît pendant les intervalles de collision. Mais, à la température de 200 °C, nous remarquons presque toutes les lacunes de l'état initial sont annihilées durant les intervalles de collision. Le tableau 3.1 donné ci-dessous montre quelques valeurs du demi-temps d'annihilation des lacunes dans les poudres Al et Ti en fonction de la température de broyage et de la vitesse de choc des billes.

Tableau 3.1 : Valeurs des demi-temps d'annihilations des lacunes.

Diamètre des billes, \varnothing (mm)	Vitesse des billes, v_c (m/s)	Poudre aluminium (Al)		Poudre titane (Ti)	
		T (°C)	Demi-temps, $t_{1/2}$ (min)	T (°C)	Demi-temps, $t_{1/2}$ (min)
10	1,93	25	7983,979	68,72	240
	3,272	50	968,519	136,99	4,66
	5,544	100	33,13	271,9	0,034
	7,537	150	2,533	405,32	0,0018

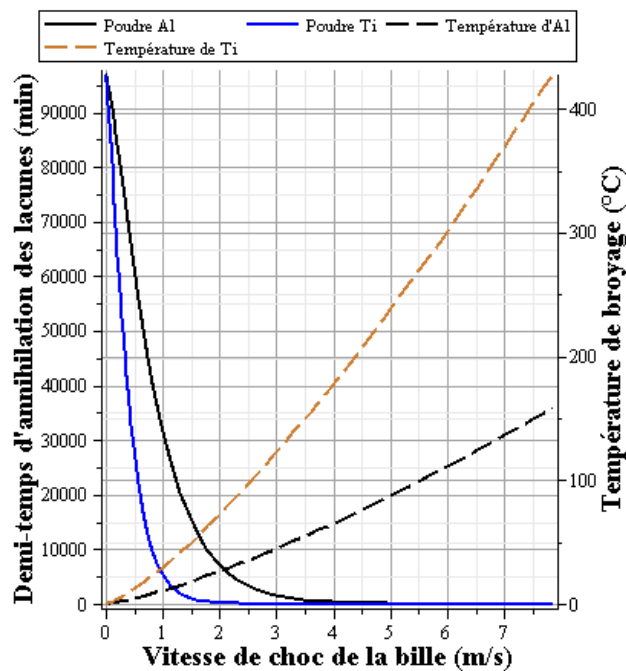


Figure 3.5 : Demi-temps d'annihilation des lacunes et la température de broyage des poudres Al et Ti en fonction de la vitesse de choc des billes.

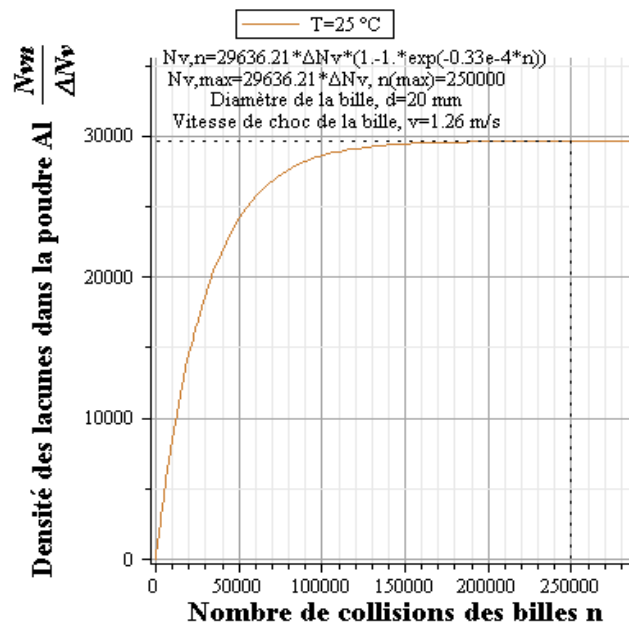
Les figures 3.6 et 3.7 représentent la densité des lacunes en fonction du nombre de collisions des billes pour différentes températures. Les courbes obtenues peuvent être scindées en deux phases, à savoir:

- Une densité des lacunes croissante dès le début du broyage ;
 - Une saturation de la densité des lacunes après un certain nombre de collisions qui atteint la valeur maximale.
- Cas de la poudre aluminium Al

Données :

- Diamètre de la bille, $\varnothing=20$ mm ;
- Vitesse de la bille, $v_c=4,121$ m/s ;
- Température de broyage, $T=124,36$ °C ;
- Intervalle du temps de collision, $t_2=23,34$ s ;
- Nombre de défauts par unité de surface, $N_s=10^{13}$ m⁻².

a)



b)

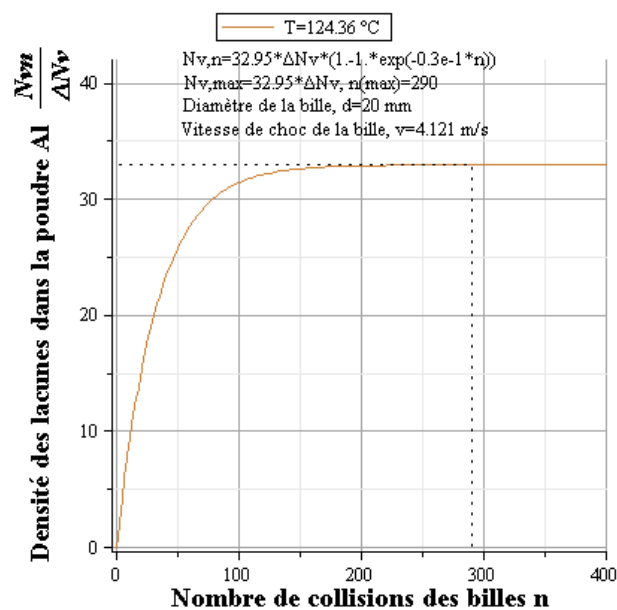


Figure 3.6 : La densité des lacunes en fonction du nombre de collision dans le cas de la poudre d'aluminium à la température, a) 25 °C et b) 124,36 °C.

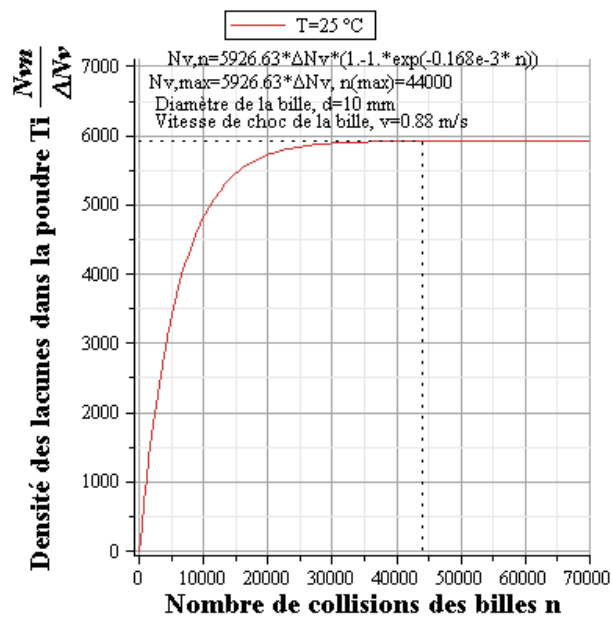
- Cas de la poudre titane Ti

Données :

- Diamètre de la bille, $\varnothing = 10$ mm ;

- Vitesse de la bille, $v_c=4,319$ m/s;
- Température de broyage, $T=196,57$ °C;
- Intervalle du temps de collision, $t_2=116,72$ s;
- Nombre de défauts par unité de surface, $N_s=10^{13}$ m⁻².

a)



b)

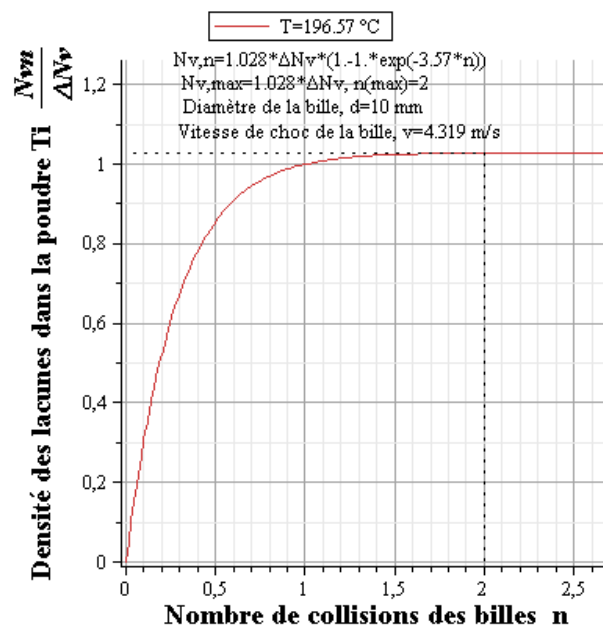


Figure 3.7 : La densité des lacunes en fonction du nombre de collision dans le cas de la poudre titane à la température, a) 25 °C et b) 196,57 °C.

On remarque aussi, dans les figures 3.6 et 3.7, que la densité maximale des lacunes ainsi que le nombre maximal de collisions diminuent proportionnellement avec la température de broyage de la poudre.

A la température de 25° C, la densité maximale des lacunes dans les particules de poudre atteint des valeurs de plusieurs dizaines de centaines de ΔN_v introduite après chaque collision. Le temps de broyage nécessaire pour atteindre la densité maximale des lacunes est à peu près 250000 collisions dans le cas de la poudre Al où les billes sont à diamètre $\varnothing=20$ mm, et il est égal à 44000 collisions dans le cas de la poudre Ti où les billes sont à diamètre $\varnothing=10$ mm.

D'autre part, à la température de 124.36 °C la densité maximale des lacunes diminue rapidement pour seulement 33 ΔN_v dans le cas de la poudre aluminium, et dans le cas de la poudre titane où à la température de 196.57 °C la densité des lacunes diminue de 1 ΔN_v avec une durée de broyage recommandée de 02 collisions, elle est de 290 collisions dans le cas de la poudre aluminium pour la température de 124.36 °C. Si le broyage de la poudre est effectué à la température au delà de 200 °C par exemple, la densité maximale des lacunes s'achève pour encore moins de nombres de collisions.

3.3.2 Influence de la nature du matériau sur la densité des lacunes

Dans les équations (3.7) et (3.16), l'annihilation des lacunes et l'évolution de leurs densités dans les particules de poudre au cours de la mécanosynthèse sont liées par le coefficient de diffusion ou la diffusivité D_v , ce coefficient caractérise la mobilité de ces lacunes (ou atomes) dans le réseau cristallin ainsi que sur le nombre de liaisons cristallines, il est également influencé en grande partie par l'énergie d'activation et de migration des lacunes ΔH_m .

En prenant comme précédent les données : $D_{v0}=1.10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $N_s = 1.10^{13} \text{ m}^{-2}$ et un intervalle de collision, $t_2=23,34$ s, d'après les équations (3.7), (3.11), (3.16) et (3.17), la corrélation entre le comportement d'annihilation des lacunes, leurs demi-temps d'annihilation, l'évolution de leurs densités, leurs valeurs maximales et leurs énergies de migrations, ΔH_m peuvent être déterminés pour une température donnée de broyage.

Les résultats pour une température de broyage 124,36 °C dans le cas de la poudre d'aluminium sont représentés dans les figures 3.8 et 3.9.

En général, les matériaux ayant une faible énergie d'activation et de migration des lacunes, ces dernières ne s'y accumulent pas que celles des matériaux ayant une plus grande énergie d'activation, ce qui veut dire qu'une faible vitesse de diffusion des lacunes ainsi qu'une faible énergie de sauts des lacunes favorisent leurs accumulations dans les particules de poudre au cours du broyage mécanique.

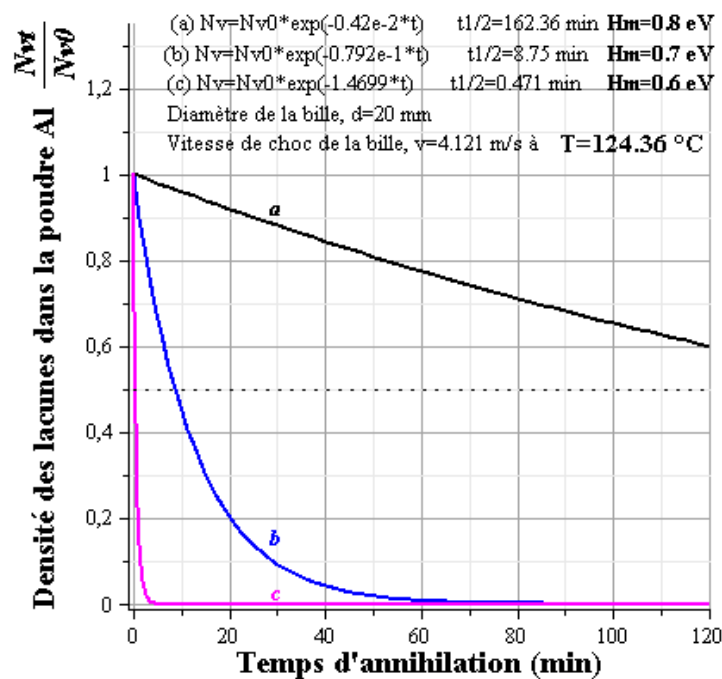


Figure 3.8 : Effet de l'énergie d'activation et de migration des lacunes en fonction du temps de leur annihilation.

Dans la figure 3.8, nous remarquons que lorsque ΔH_m diminue de 0,8 à 0,7 eV, le demi-temps des lacunes diminue de plus de 2 h jusqu'à seulement 8,75 min, et encore à 0,471 min quand ΔH_m diminue de 0,6 eV.

Par conséquent, dans la figure 3.9, nous remarquons encore que pour chaque valeur de l'énergie ΔH_m , la densité maximale des lacunes diminue rapidement et respectivement de $603 \Delta N_v$, à $33 \Delta N_v$ et à $2 \Delta N_v$.

Par ailleurs, les auteurs A.C. Damask et al ont constaté qu'il n'y a pas une augmentation de la densité des lacunes prévue être observées dans les matériaux de poudre ayant une faible énergie d'activation où, un taux élevé de diffusion des lacunes a été observé dans les métaux alcalins dont ΔH_m a été estimée égale à zéro.

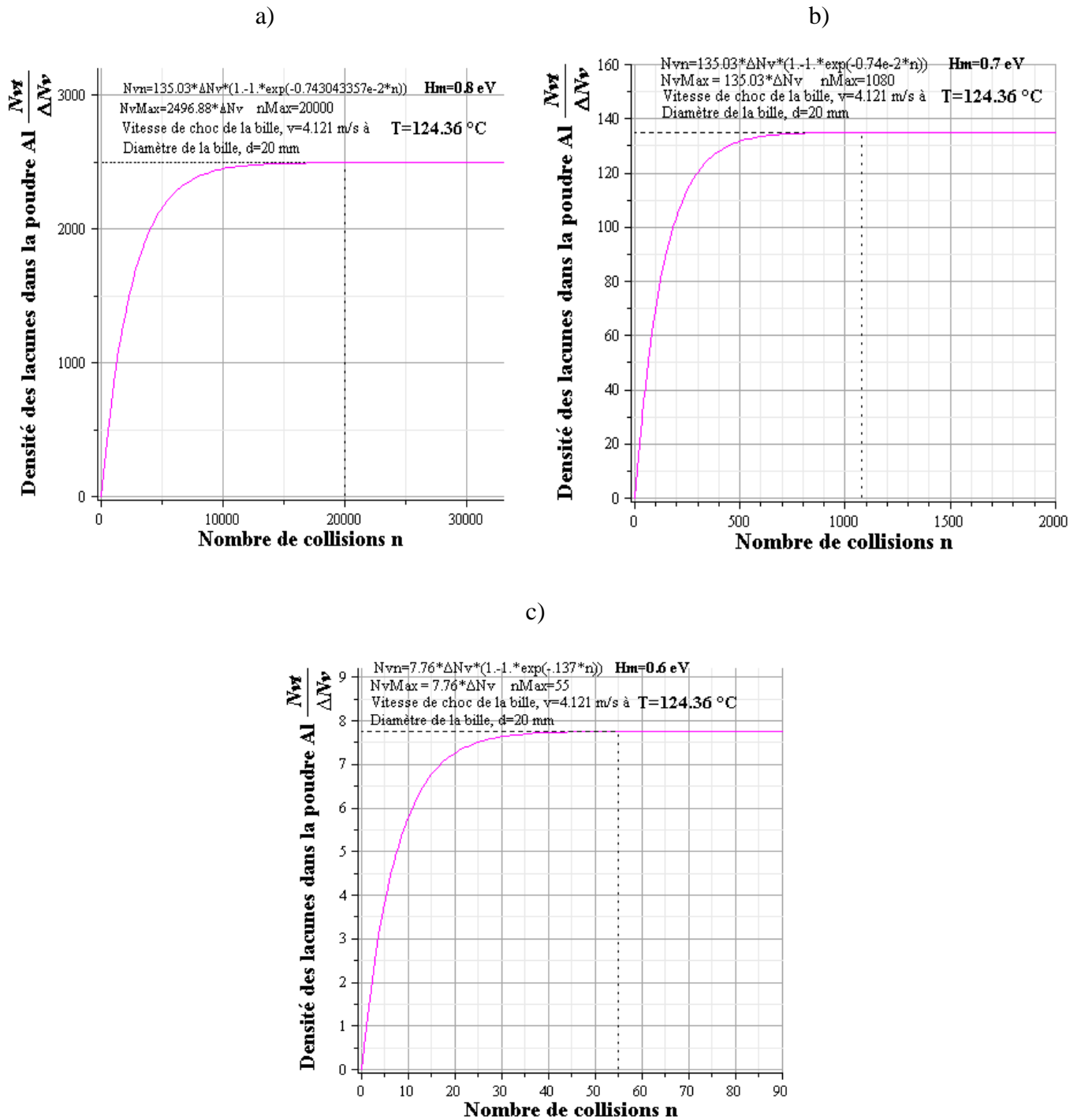


Figure 3.9: Densité des lacunes en fonction du nombre de collision des billes pour différentes énergies d'activation et de migration des lacunes : a) 0,8 eV ; b) 0,7 eV et c) 0,6 eV.

3.3.3 Influence de la fréquence de choc sur la densité des lacunes

La fréquence de choc varie avec les paramètres de broyage comme, la vitesse des billes, le rapport RBP (rapport masse billes sur masse poudre), etc.... Ainsi, l'intervalle de collision, t_2 varie en fonction de ces paramètres de broyage du processus de la mécanosynthèse. L'augmentation de la fréquence de choc diminue l'intervalle de collision t_2 et par conséquent, une courte durée d'annihilation des lacunes à constater durant le broyage, alors plusieurs lacunes à l'état initial disparaissent avant que la prochaine collision ait lieu. La courbe donnée dans la figure 3.10 représente la diminution de la densité des lacunes en fonction du temps d'annihilation, on remarque que densité des lacunes est une fonction monotone du temps d'annihilation.

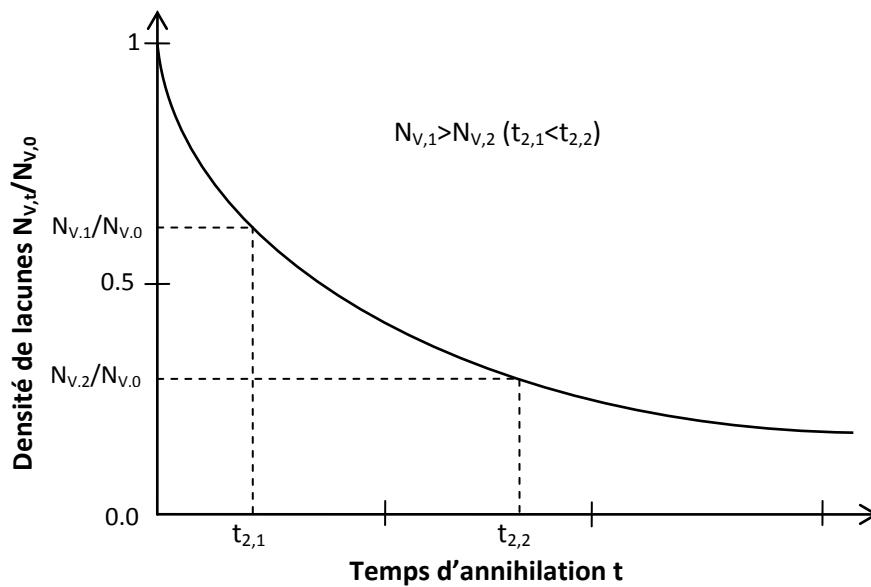


Figure 3.10: Annihilation des lacunes pour plusieurs intervalles de collisions.

L'augmentation du nombre de collisions et l'intervalle de temps t_2 sont désignés par $t_m = nt_2$ qui se substitue dans l'équation (3.16) qui, devient:

$$N_{v,t_m} = \frac{\Delta N_v (1 - e^{-D_v N_s t_m})}{1 - e^{-D_v N_s t_2}} \quad (3.19)$$

Pour deux essais de broyage mécanique de la poudre qui correspondent aux deux intervalles de collisions $t_{2,1}$ et $t_{2,2}$, le taux de leurs densités des lacunes, $N_{v,t_m}^{t_{2,1}}$ et $N_{v,t_m}^{t_{2,2}}$,

pour une même durée de broyage, peut être obtenu à partir de l'équation (3.19) qui devient égale :

$$N_{v,t_m}^{t_{2,1}} / N_{v,t_m}^{t_{2,2}} = \frac{1 - e^{-D_v N_s t_{2,2}}}{1 - e^{-D_v N_s t_{2,1}}} \quad (3.20)$$

Quand $D_v N_s \ll 1$, le taux devient :

$$\frac{N_{v,t_m}^{t_{2,1}}}{N_{v,t_m}^{t_{2,2}}} = \frac{t_{2,2}}{t_{2,1}} \quad (3.21)$$

L'équation (3.21) indique que le taux d'accumulation des lacunes dans les particules durant le broyage mécanique est, inversement proportionnel à l'intervalle de collision. C'est la densité des lacunes qui est linéairement proportionnelle à la fréquence de collision.

La densité maximale des lacunes dépend alors, de la fréquence de choc et de l'intervalle de collision cités ci-dessus.

La figure 3.11 représente l'évolution de la densité des lacunes dans les particules de poudre aluminium en fonction du temps de broyage, où les billes sont en acier dur inoxydable et ce, pour différents intervalles de collisions.

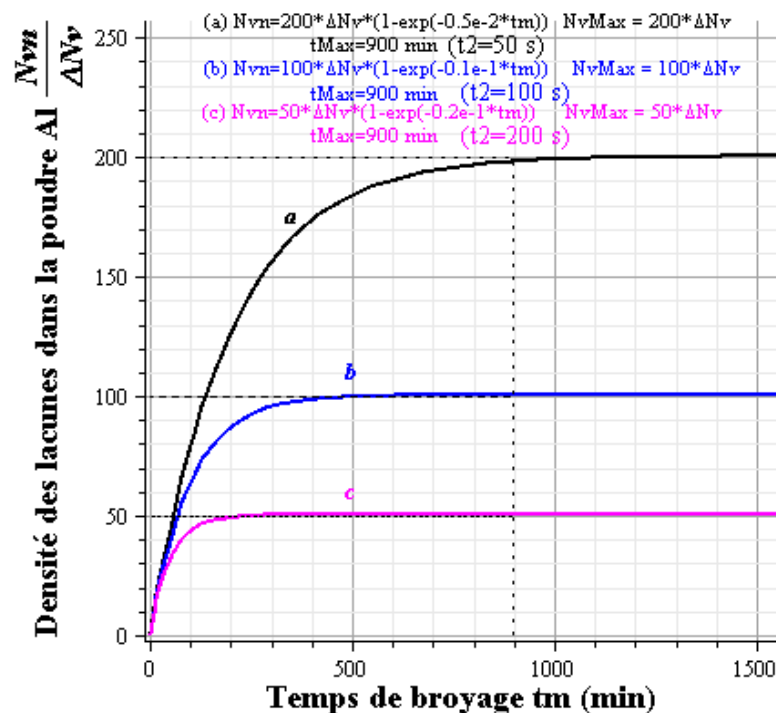


Figure 3.11 : Evolution de la densité des lacunes pour plusieurs intervalles de collisions.

Pour le tracé des courbes de cette figure, on donne :

- Le nombre de défauts par unité de surface, $N_s=10^{13} \text{ m}^{-2}$;
- La diffusivité des lacunes, $D_v=1.10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$.

Cette figure montre quand les billes font le broyage de la poudre à intervalle de temps t_2 très petit, les lacunes dans les particules de poudre s'accumulent plus rapidement et atteignent une plus grande densité maximale, et ce quand leur mode d'évolution reste invariable. Ainsi, l'accumulation des lacunes dans les particules de poudre dépend aux différentes fréquences de collisions ou intervalles de temps t_2 des billes en mouvement de broyage.

3.3.4 Influence de la densité de défauts surfaciques N_s sur la densité des lacunes

Parmi les différents sites de vacants, il existe des dislocations et des joints de grains qui sont les plus dominants dans les matériaux polycristallins. On sait que, la densité de défauts surfaciques N_s est liée à la densité de dislocations, $N_{s,D}$ qui, elle est égale au nombre de lignes de dislocations par unité de surface.

La densité du défaut surfacique par rapport aux joints de grains, $N_{s,B}$, où ces derniers ont la forme sphérique, elle est égale à :

$$N_{s,B} = 4\pi^2/R_0^2 \quad (3.22)$$

Où,

R_0 : Le diamètre du grain.

La densité totale de défauts surfaciques N_s par rapport aux joints de grains et les dislocations à l'intérieur des grains, est exprimée par :

$$N_s = N_{s,B} + N_{s,D} = 4\pi^2/R_0^2 + N_{s,D} \quad (3.23)$$

Il est évident qu'à partir de l'équation (3.7) que la densité des lacunes est une fonction exponentielle inverse de N_s , ce qui veut dire, une augmentation de la densité de dislocation, d'une part, d'autre part, une diminution dans la taille des grains de poudre, lesquelles vont accélérer l'annihilation des lacunes.

La figure 3.12 montre que le demi-temps des lacunes diminue de 5 fois à partir de 115 min à 23 min quand la densité de défauts surfaciques N_s augmente de 5 fois, c'est-à-dire de 1.10^{13} à 5.10^{13} m^{-2} .

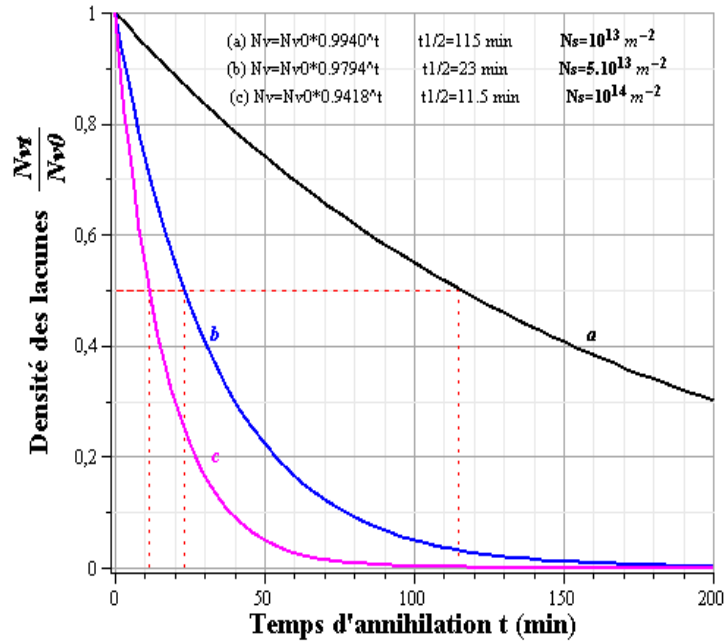


Figure 3.12 : Densité des lacunes en fonction de leurs temps d'annihilation pour $N_s = (10^{13}; 5.10^{13}; 10^{14}) \text{ m}^{-2}$.

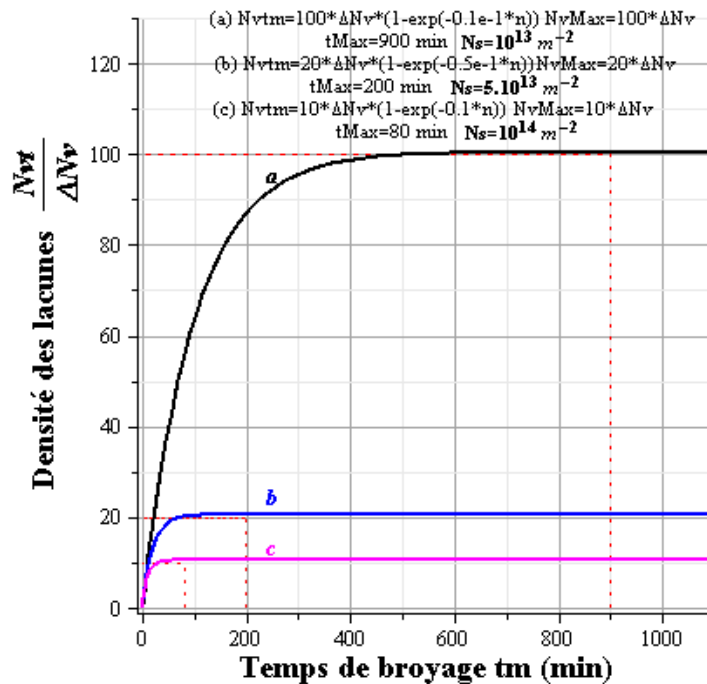


Figure 3.13 : Densité des lacunes en fonction du temps de broyage pour $N_s = (10^{13}; 5.10^{13}; 10^{14}) \text{ m}^{-2}$.

D'après l'équation (3.17), le taux maximal des lacunes qui correspond à plusieurs sites de défauts surfaciques, peut être exprimé par :

$$\frac{N_{v,\max 1}}{N_{v,\max 2}} = \frac{1 - e^{-D_v N_{s,2} t_2}}{1 - e^{-D_v N_{s,1} t_2}} \quad (3.24)$$

Comme $D_v t_2 \ll 1$, il suit que :

$$\frac{N_{v,\max 1}}{N_{v,\max 2}} = \frac{N_{s,2}}{N_{s,1}} \quad (3.25)$$

L'équation (3.25) indique que la densité maximale des lacunes est inversement proportionnelle à la densité de défauts surfaciques N_s .

En prenant comme précédent les données : $D_v = 1.10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$, et $t_2 = 100 \text{ s}$, l'évolution de la densité des lacunes pour plusieurs valeurs de N_s , a été représentée sous forme de courbes données dans la figure 3.13.

3.3.5 Influence de l'énergie de collision

L'augmentation de la densité des lacunes dans les particules de poudre qui sont soumises à la collision ΔN_v , est une caractéristique de l'énergie de collision qui est liée à deux facteurs interne et externe. Le facteur interne, c'est la nature du matériau de poudre à broyer, et le deuxième facteur externe est lié aux paramètres de broyage qui sont : la nature des billes servant de broyage, leurs diamètres, leurs rapports RBP (masse billes sur masse poudre) et le niveau de remplissage des billes dans la jarre, etc.....

On peut remarquer qu'à partir de l'équation (3.16) que la densité des lacunes durant le processus de mécanosynthèse est linéairement proportionnelle à la densité des lacunes introduite après chaque collision et qui est due au choc des billes. Ainsi, tout changement dans les paramètres de broyage mécanique conduit à une augmentation de l'énergie de collision qui va accélérer l'accumulation des lacunes dans les particules de poudre.

3.4 Conclusion :

- 1- La densité des lacunes durant le processus de mécanosynthèse a été modélisée dans cette étude. Il a été prouvé que cette densité augmente proportionnellement avec le

nombre de collisions, c'est-à-dire elle augmente rapidement dans l'étape initiale de broyage mécanique, mais elle devient faible pour plus de broyage de la poudre. Après une certaine durée, la concentration des lacunes devient saturer et atteint une valeur maximale.

- 2- L'accumulation des lacunes dans les particules de poudre n'évolue pas pour de faibles températures de broyage.
- 3- Des lacunes sont facilement accumulées dans les matériaux ayant une grande énergie de migration.
- 4- Une grande fréquence de choc résulte à une accumulation plus rapide des lacunes dans les particules d'une poudre et par conséquent, présence d'une forte densité de ces lacunes. Celle-ci est linéairement proportionnelle à cette fréquence, donc une grande énergie d'impact due au choc des billes introduit des lacunes dans les particules d'une poudre au cours du broyage.
- 5- Une plus grande densité de défauts surfaciques entraîne une vitesse d'annihilation plus rapide des lacunes, et par conséquent, une faible densité des lacunes dans les particules de la poudre broyée. Si les deux cas à la fois, une augmentation de la densité de dislocation et une diminution dans la taille des grains, lesquelles vont accélérer l'annihilation des lacunes durant le processus de broyage par la technique de la mécanosynthèse.

CHAPITRE 4

ETUDE D'UN BROYEUR MECANIQUE ET DETERMINATION DE LA TEMPERATURE D'EQUILIBRE EN MECANOSYNTHESE

4.1 Introduction

Le broyage mécanique se rapporte au processus de réduction de la taille des particules pour des matériaux organisés sous forme de poudre, initialement échantillonnés par leurs formes brutes, sont fractionnés jusqu'à obtenir de très fines particules à une ultime étape de broyage, au moyen de choc mécanique créé par la collision des billes sur ces matériaux qui, sont introduits à l'intérieur d'une jarre en mouvement de rotation. Plusieurs techniques de broyage ont longtemps été développées dans le but de réduire la granulométrie des minerais et encore améliorer le procès. L'efficacité de broyage reste convenable en terme de l'équilibre d'énergie, où celle fournie pour la réduction de la taille des particules de poudre demeure très faible à comparer avec celle de l'énergie utilisée pour la marche d'un broyeur de nouvelle conception et du type « bielle-manivelle ». Ce type de broyeur apporte un gain d'énergie en fonction du temps de broyage.

Généralement, les broyeurs utilisés dans le domaine de la mécanosynthèse, par exemple de types : vibratoire, attriteur et planétaire etc..., la poudre et les billes dont leur mouvement peut être distingué par deux actions majeures, c'est-à-dire : la collision et le frottement. La collision nous révèle l'énergie d'impact et le frottement la friction. Ces deux fonctions produisent la fracture des matériaux de poudre. Cependant, l'action de frottement qui crée la friction engendre la chaleur dans le système de manière plus importante que l'action de la fracture des matériaux de poudre. De plus, l'action de frottement est aussi admise comme une source de contamination des matériaux de poudre, et qui est produite par l'usure des billes et la paroi de la jarre durant le broyage mécanique. Avettand-Fenoel et al. [76] ont observé la présence du cobalt Co et du carbide de tungstène WC dans la poudre finale où la poudre initiale est le Co. La contamination de la poudre lors du broyage mécanique est, due à l'usure des matériaux constituant la jarre et les billes où ceux-ci ne sont pas similaires à celui du matériau de poudre. D'autres études ont été menées par Potapov et Campbell [77], ces derniers ont développé un schéma complexe du mouvement de friction des billes lors du broyage. Les résultats des travaux de simulation

montrent que la plus grande quantité d'énergie d'impact des billes, est perdue essentiellement par dissipation sous forme de chaleur due au phénomène de friction.

Bien que la chaleur soit importante dans la phase finale de formation de l'alliage de poudre que si ce dernier est une solution solide intermétallique ou il est en phases amorphe et cristalline, l'excès de chaleur peut ramener la poudre dans une phase liquide. Dans cette situation, le broyage mécanique perd la poudre synthétisée. Suryanarayana [78] avait fait une étude complète sur l'effet de la chaleur dans le processus de broyage mécanique ainsi que sur la formation de l'alliage de poudre dans la phase finale du processus, et il a conclu que, l'action de la friction doit être évitée autant que possible, et que le broyage doit être effectué par l'action de la collision des billes avec les particules de poudre.

L'idéal, c'est pour avoir un processus de broyage efficace, toute l'énergie utilisée doit être utile dans la réduction de la taille des particules de poudre où, le broyage débute par la propagation de craquage suivi par celle de la fracture.

4.2 Etude du mouvement de la jarre contenant la charge de poudre et la bille

Afin de déterminer un procédé de broyage mécanique plus efficace, la poudre doit être bien placée entre la bille et la surface interne de la jarre, en plus la bille doit effectuer un choc répétitif contre la poudre et la paroi interne de la jarre avec un maximum d'énergie d'impact. Par ailleurs, il a été démontré que cette condition est satisfaite par la méthode d'agitation de la jarre en mouvements vertical et horizontal. Celle-ci crée une énergie cinétique de la bille qui va être transformée en énergie d'impact nécessaire au broyage de la poudre.

La méthode d'agitation trouve son application industrielle pour une amplitude d'oscillation de 5 mm et pour une fréquence comprise entre 3000 et 3600 Hz (Speccsp [79]). La jarre se ferme par un couvercle adapté à sa partie supérieure. La hauteur de la jarre est fixe et qui généralement est égale à 75 mm. L'énergie cinétique de la jarre est fonction de la fréquence et de l'amplitude du mouvement d'oscillation. Ainsi, il existe trois (03) possibilités pour augmenter l'énergie cinétique:

- a- Augmenter l'amplitude du mouvement d'oscillation.
- b- Augmenter la fréquence du mouvement d'oscillation.
- c- Les deux à la fois, (a) et (b).

En se basant sur ces dernières, le schéma d'établissement de la méthode d'agitation est donné dans la figure 4.1. L'appareil de broyage est constitué d'une manivelle qui tourne

d'un mouvement de rotation afin d'obtenir un mouvement de translation de la jarre, comme montre la figure 4.1 où, l'on désigne:

r_v : Le rayon de la manivelle ;

c : La longueur de la bielle ;

ω_v : La vitesse angulaire du vilebrequin ou de la manivelle ;

θ_v : L'angle de rotation de la manivelle ;

S_p : La course du piston ou l'amplitude du mouvement de la jarre, est déterminée par l'action de la rotation de la bielle qui, elle est liée par articulation mécanique à la manivelle.

Dans le schéma de la figure 4.1, le processus de broyage est opérationnel quand la manivelle est entraînée par un moteur électrique. Sous l'action de la vitesse de rotation de cette dernière, la bielle en mouvement de rotation fournit un mouvement de translation alternatif au piston. Lorsque ce dernier est en mouvement, la bille et la poudre continues dans la jarre pourront aussi se déplacer ensemble avec la jarre. Par ailleurs, quand la vitesse de la jarre est faible par rapport à celle de la charge de poudre, cette dernière ne pourrait pas se déplacer à partir du bas de la jarre. Pour que la charge de poudre puisse se déplacer, le mouvement d'oscillation de la jarre doit augmenter. Une fois que cette charge quitte le bas de la jarre, le choc commence et la quantité d'énergie d'impact qui se crée va atteindre son maximum pendant le mouvement ascendant de la jarre et dans laquelle la charge de poudre est en chute libre. Dans ce cas, la plus grande énergie d'impact créée s'achève en augmentant la hauteur de rebondissement de la charge de poudre.

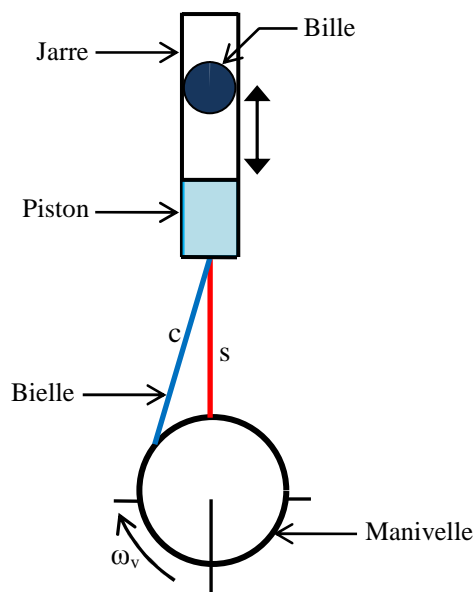


Figure 4.1 : Schéma du système d'agitation.

4.3 Modèle mathématique du mouvement de la jarre et de la charge de poudre

4.3.1 Etude préliminaire

Pour produire des collisions avec un maximum d'énergie d'impact, les mouvements de la jarre et de la charge de poudre ainsi que la bille sont difficiles à modéliser. Pour cela, il faut réduire les difficultés par l'étude de chaque partie entraînant le mouvement de collision du processus de broyage mécanique.

Le rôle de la jarre : la jarre est un conteneur dans lequel la mécanosynthèse se fait, son mouvement est important et à prendre en considération, elle ne peut être représentée par aucune autre partie en mouvement de l'appareil de broyage.

Le rôle de la bille : elle joue un rôle prépondérant dans le processus de broyage, car la bille représente une partie du broyeur, et elle est entraînée par le mouvement de la jarre.

Le rôle de la poudre : La poudre n'a pas un rôle significatif durant le mouvement oscillatoire du processus de broyage. Car, la poudre présente un poids massique, généralement faible, qui va subir un petit rebondissement au lieu qu'elle tende à s'accumuler au bas de la jarre.

En plus, les particules de poudre pourront être en collision entre elles. Chaque collision résulte d'une dissipation d'énergie cinétique et forme un mécanisme amortisseur cinétique. Xu et al. [80] ont donné une bonne explication du mécanisme d'amortissement des matériaux granulaires. Ainsi, durant la collision, la poudre pourrait agir comme un amortisseur. Ceci, peut être pris en considération par le choix propre du coefficient de restitution pour le calcul de l'énergie d'impact.

4.3.2 Étude cinématique du système de broyeur

On représente dans la figure 4.2 un schéma cinématique du broyeur qui fonctionne par mécanisme bielle-manivelle.

En supposant que la manivelle tourne à la vitesse angulaire constante ω_v , l'angle de rotation θ_v à l'instant t est donné par :

$$\theta_v = \omega_v t \quad (4.1)$$

Le mouvement de rotation du manivelle est transformé en un mouvement de translation alternatif du piston par l'intermédiaire de la bielle.

La hauteur de déplacement de ce mécanisme est égale à celle de la course du piston, définie par les PMH (poids mort haut) et PMB (poids mort bas) et qui est donnée par :

$$s_p = r_v \cos \theta_v + c \cos \beta \quad (4.2)$$

Dans la même figure 4.2, on a :

$$\sin \beta = \frac{r_v}{c} \sin \theta_v \quad \text{et} \quad \cos \beta = \left(1 - \left(\frac{r_v}{c} \sin \theta_v \right)^2 \right)^{1/2}$$

On remplace cette dernière équation dans l'équation (4.2), l'expression de la course du piston devient :

$$s_p = r_v \cos \theta_v + \left(c^2 - r_v^2 \sin^2 \theta_v \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

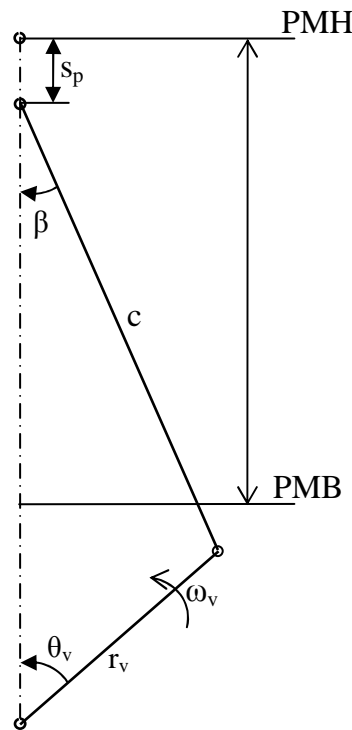


Figure 4.2 : Modélisation cinématique du broyeur à système bielle-manivelle.

La vitesse de translation du piston v_p et son accélération a_p sont respectivement les dérivées première et seconde de l'équation (4.3) par rapport au temps et qui sont données par les relations suivantes :

$$v_p = -r_v \omega_v \sin \theta_v - \frac{(r_v^2 \omega_v \sin 2\theta_v)}{2(c^2 - r_v^2 \sin^2 \theta_v)^{1/2}} \quad (4.4)$$

$$a_p = -r_v \omega_v^2 \cos \theta_v - \frac{4r_v^2 \omega_v^2 \cos 2\theta_v (c^2 - r_v^2 \sin^2 \theta_v) + (r_v^2 \omega_v \sin 2\theta_v)^2}{4(c^2 - r_v^2 \sin^2 \theta_v)^{3/2}} \quad (4.5)$$

Puisque la jarre est montée sur l'extrémité supérieure du piston, la distance de déplacement de la jarre s_v , sa vitesse v_v et son accélération a_v sont respectivement égales à la course s_p du piston, à sa vitesse v_p et à son accélération a_p . Ainsi,

$$s_v = s_p \quad (4.6)$$

$$v_v = v_p \quad (4.7)$$

$$a_v = a_p \quad (4.8)$$

Comme la jarre se déplace en avant et à partir de sa position la plus basse comme montre la figure 4.3a [81], la bille au bas de la jarre se déplace simultanément avec la jarre et avec une même vitesse et accélération.

La hauteur h_b , la vitesse v_b et l'accélération a_b du mouvement de la bille sont exprimées par :

$$h_b = s_v \quad (4.9)$$

$$v_b = v_v \quad (4.10)$$

$$a_b = a_v \quad (4.11)$$

Une fois qu'elle atteint le pic de sa trajectoire, la jarre commence à diminuer son mouvement vers le bas et selon la vitesse de rotation de la manivelle. Comme la bille est indépendante de la jarre, l'accélération de la bille et celle de la jarre ne sont pas égales.

Si l'accélération de la bille est plus grande que l'accélération de la pesanteur, g ($a_b > g$) alors, la bille se déplace dans la jarre comme montre la figure 4.3c.

Le temps t_1 définit le temps de départ de la bille, et h_1 sa hauteur initiale qui est égale à s_v au même laps de temps t_1 sont exprimées par :

$$t_1 = \frac{\theta_1}{\omega} \quad (4.12)$$

$$h_1 = r \cos \theta_1 + (c^2 - r^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2} \quad (4.13)$$

Après la phase de départ, la bille continue son mouvement pour se déplacer seule vers le haut comme montre la figure 4.3d. La vitesse de la bille v_{bd} et sa hauteur h_{bd} peuvent être données par :

$$v_{bd} = v_b + (-gt) \quad (4.14)$$

$$h_{bd} = h_1 + v_b t + \left(\frac{1}{2}\right)(-gt^2) \quad (4.15)$$

L'équation (4.14) de la vitesse v_{bd} est fonction du temps t , et qui diminue sous l'effet de l'accélération de la pesanteur dirigée dans le sens opposé à celui du sens de mouvement de la bille, alors que sa hauteur de lancement h_{bd} augmente en fonction du temps (équation 4.15). De là, la bille va atteindre une hauteur maximale h_{pic} à la vitesse $v_{bd} = \text{zéro}$. La hauteur maximale et le temps pour l'atteindre, peuvent être déterminés par les équations:

$$h_{pic} = \left[\frac{v_b^2}{2g} \right] + h_1 \quad (4.16)$$

$$t_{pic} = \left[\frac{v_b}{g} \right] + t_1 \quad (4.17)$$

Une fois que la bille atteint la hauteur h_{pic} , elle tombe en chute libre comme montre la figure 4.3f.

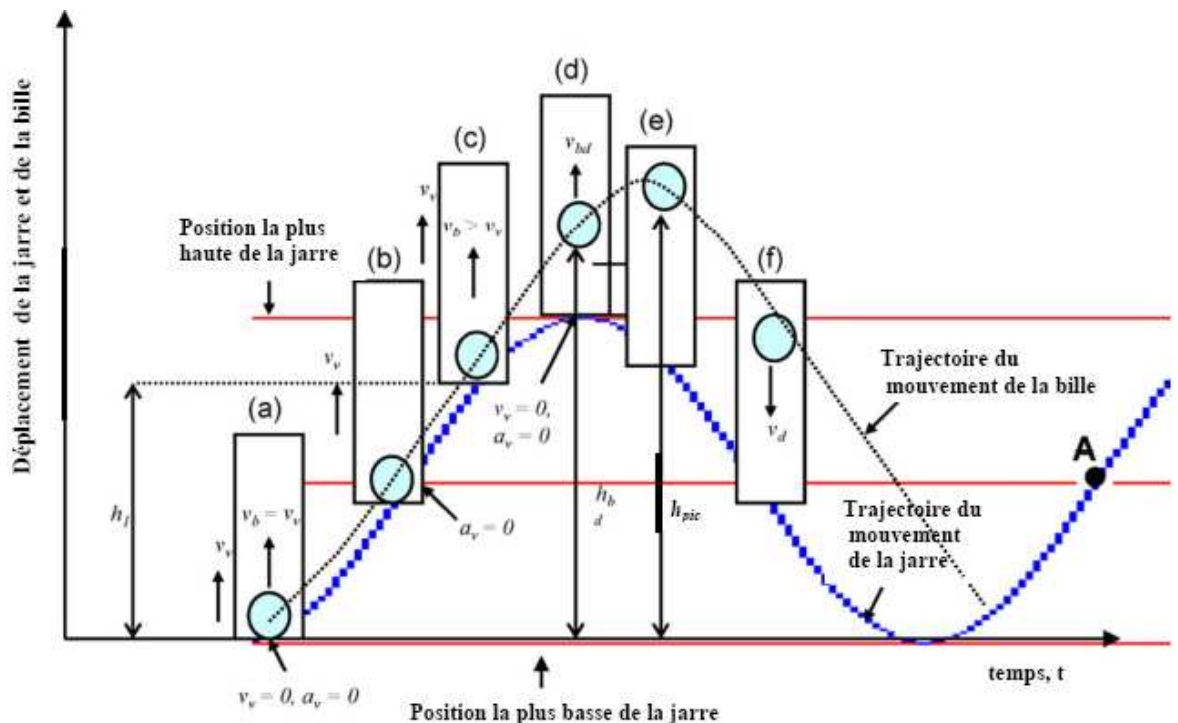


Figure 4.3 : Trajectoire du mouvement de la jarre et de la bille.

Source : S. Budin, I. P. Almanar, S. Kamaruddin, N. C. Maideen, and A. H. Zulkiflia, « Modeling of vial and ball motions for an effective mechanical milling process ». Journal of Materials Processing Technology, vol. 209, pp.4312-4319, 2009.

La vitesse de la bille v_d et sa hauteur h_d par rapport à son mouvement descendant, peuvent être exprimées par:

$$v_d = -g(t - t_{pic}) \quad (4.18)$$

$$h_d = h_{pic} - \frac{1}{2}g(t - t_{pic})^2 \quad (4.19)$$

Dans cette position, la jarre et la bille se déplacent individuellement pour différentes configurations, le choc peut avoir lieu lorsque la différence de déplacement entre la bille à la hauteur h_d et celle de la jarre à la course s_v , est égale à zéro. Durant la collision, la course de la jarre pourrait ne pas s'atteindre, car celle-ci est fixée au mécanisme bielle-manivelle. En plus, le rebondissement de la bille dans la jarre est considéré nul, à cause de la poudre qui agit comme des couches viscoélastiques entre les surfaces de contact de la bille et la paroi interne de la jarre. Ainsi, l'énergie d'impact est définie par:

$$E_i = \frac{1}{2}m(v_d^2 - v_v^2) \quad (4.20)$$

Dans la pratique de la mécanosynthèse, le choc des billes entraîne généralement une perte d'énergie. Donc, l'énergie d'impact modifiée, E_{mod} est :

$$E_{mod} = k_0 E_i \quad (4.21)$$

Où,

k_0 : Constante qui dépend des caractéristiques de la poudre et de la vitesse relative de la bille, cette constante est inférieure à 1.

Comme la masse m de la bille est constante, l'énergie d'impact créée est fortement influencée par la différence entre la vitesse de la jarre et celle de la bille. Il est évident que l'énergie maximale d'impact est au point A de la figure 4.3. Car, au niveau de ce point, la vitesse de la jarre est maximale et elle est dans la direction opposée de celle de la vitesse de chute de la bille. La mesure de cette énergie d'impact créée à ce niveau est, fonction de la hauteur de déplacement de la bille, de l'amplitude et de la fréquence de la jarre.

La plus grande trajectoire de rebondissement de la bille dans la jarre crée, une énergie d'impact plus importante. Cependant, bien que l'amplitude et la fréquence du mouvement de la jarre aient des valeurs maximales, le broyage de la poudre devient faible. En mécanosynthèse, cette situation peut s'expliquer dans les caractéristiques de la poudre à broyer, notamment la solidité. Une grande dureté et une grande énergie d'impact de la

bille sont nécessaires pour la fracture des matériaux de poudre au cours du broyage mécanique.

En utilisant les équations décrites ci-dessus de l'étude cinématique du mouvement de la bille et de la jarre, l'allure des mouvements de ces dernières a été déterminée par le logiciel de programmation « Maple 12 ». Les paramètres géométriques et dynamiques du broyeur mécanique sont donnés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Paramètres géométriques et dynamiques du broyage.

Longueur de la bielle, c	77 mm
Rayon de la manivelle, r	27 mm
Diamètre du piston	60 mm
Déplacement du piston, s_p	50 mm
Vitesse angulaire, ω_v	857 tr/min, 1000 tr/min
Masse et diamètre de la bille	0,238 kg et 40 mm

L'influence de l'amplitude d'oscillation de la jarre pour de faibles fréquences de mouvements (maximum 1000 Hz) sur la hauteur de rebondissement de la bille, a été prise en considération. Le calcul numérique est établi d'abord, par utilisation de l'équation (4.3) pour déterminer le déplacement de la jarre où, la position de la bille demeure initialement immobile au bas de la jarre, et dont elle est régie par les équations (4.9), (4.15) et (4.19).

4.4 Application numérique aux équations de mouvements du système de broyeur

Les mouvements de la jarre et de la bille sont deux facteurs importants dans le choc mécanique pour le broyage de la poudre. A partir du modèle mathématique, l'énergie d'impact créée durant la collision peut augmenter que si la trajectoire de rebondissement de la bille est plus longue. Le h_{pic} , définit dans l'équation (4.16), a une grande influence sur l'énergie d'impact créée durant la collision.

4.4.1 Amplitude du mouvement de la jarre et de la bille

La figure 4.4 montre les déplacements de la jarre et de la bille en fonction du temps pour des vitesses de rotations de 857 et 1000 tr/min de la manivelle. Comme la jarre est fixée à l'extrémité supérieure du piston, le déplacement maximal de la jarre est égale au déplacement du piston à n'importe qu'elle vitesse angulaire de la manivelle. De plus, la

bille est un corps indépendant de la jarre, il a été trouvé que le rebondissement maximal de la bille est plus long que celui du déplacement maximal de la jarre. Celui-ci, peut toutefois engendrer un faible mouvement de la bille dans la jarre.

Aussi, il est admis que l'amplitude du mouvement de la bille augmente proportionnellement avec la vitesse de rotation de la manivelle qui, également varie proportionnellement avec les vitesses linéaires de la bille et de la jarre.

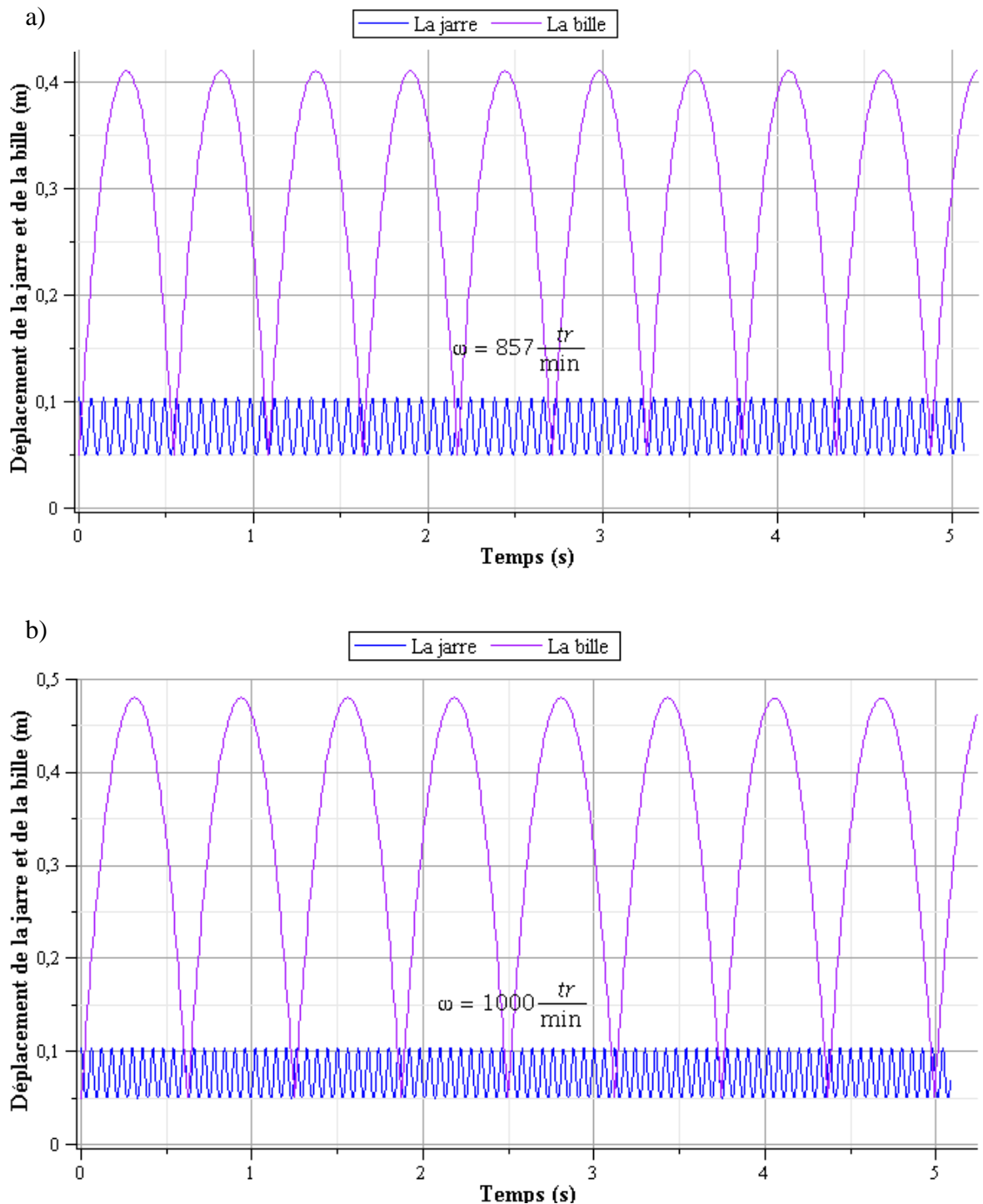


Figure 4.4 : Déplacement de la jarre et de la bille en fonction du temps à la vitesse angulaire, a) 857 tr/min et b) 1000 tr/min.

La valeur de h_{pic} est une grandeur fondamentale dans la détermination de l'énergie d'impact créée durant le choc. A cette hauteur h_{pic} , l'énergie potentielle de la bille est plus grande et par conséquent, une augmentation de son énergie cinétique durant le mouvement descendant du piston. Donc, la collision entre la bille et la paroi de la jarre peut avoir lieu à une plus grande vitesse d'impact, donc à une plus grande énergie cinétique.

Huang et al. [82] ont fait une étude expérimentale pour déterminer plusieurs vitesses d'impact pour faire le broyage mécanique de la poudre, et ils ont prouvé que, la force d'impact créée lors de la collision augmente proportionnellement avec la vitesse de choc de la bille. D'autre part, Cheong et al. [83] ont travaillé sur la particule de poudre compacte au cours du broyage mécanique, et ils ont constaté que la taille moyenne de l'ensemble des fragments de poudre diminue progressivement à fur et à mesure que la vitesse de choc de la bille augmente. Finalement, ils ont conclu que, la grande énergie d'impact créée, conduit à un procédé de fracture massive de la poudre, où de fines particules pourront apparaître.

De plus la vitesse de rotation de la manivelle, l'amplitude du mouvement de la jarre influent aussi sur la hauteur, h_{pic} de la bille. Cette hauteur h_{pic} peut être obtenue si l'amplitude de la jarre augmente. Ceci peut se rendre praticable par utilisation d'un système d'agitation mécanique plus intensif.

4.4.2 Energie d'impact

Le tableau 4.2 donne les valeurs de la hauteur maximale de la bille, h_{pic} , la fréquence et la vitesse de la jarre ainsi que la vitesse de choc de la bille qui ont été obtenues par une étude numérique menée par S. Budin et al du système de broyeur mécanique. A partir de ces données, l'énergie d'impact a été évaluée en utilisant l'équation (4.20).

Les résultats prouvent que la plus grande énergie d'impact peut se créer pour une plus grande hauteur h_{pic} . L'énergie d'impact créée à $h_{pic} = 410$ mm (fréquence de la jarre = 14,3 Hz) est 0,1534 J, et une énergie d'impact créée à $h_{pic} = 490$ mm (fréquence de la jarre = 16,7 Hz) est 1,0307 J.

La quantité d'énergie d'impact déterminée à partir de ce modèle est plus importante à comparer avec celle calculée dans un broyeur vibratoire par une étude numérique et expérimentale conduite par Huang et al. [84], ces auteurs ont utilisé une seule bille de diamètre 50 mm. Les résultats montrent que l'énergie d'impact créée à la fréquence de la jarre 14,3 et 16,7 Hz correspondent respectivement à 0,02 et 0,048 J.

Tableau 4.2 : Les paramètres nécessaires au broyage mécanique.

Vitesse angulaire (tr/min)	857	1000
Fréquence de la jarre (Hz)	14,3	16,7
h_{pic} (mm)	410	490
Vitesse de la bille (m/s)	-2,5997	-2,9430
Vitesse de la jarre (m/s)	-1,4643	0,0000
Energie d'impact (J)	0,1534	1,0307

4.4.3 Modèle de conception du système de broyage mécanique

Basé sur le modèle théorique et sur les travaux de calculs numériques, le design du système de broyage a été développé. La figure 4.5 montre une vue de deux faces d'un système de broyage mécanique dans lequel l'étude a été menée. Le système consiste à agiter une poudre et une bille, lesquelles sont contenues dans une enceinte étanche appelée la jarre.

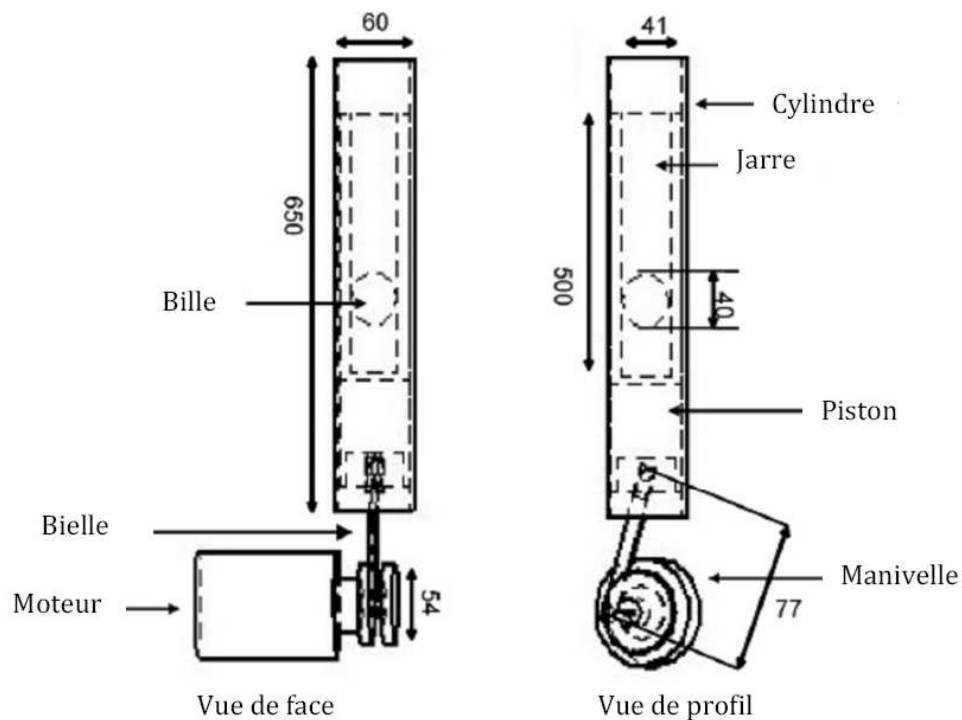


Figure 4.5 : Vues de face et de profil du système de broyage mécanique.

Source: Z S. Budin, I. P. Almanar, S. Kamaruddin, N. C. Maideen, and A. H. Zulkiflia, « Modeling of vial and ball motions for an effective mechanical milling process ». *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, pp.4312-4319, 2009.

Un mécanisme bielle-manivelle qui fait actionner le piston d'un mouvement vertical de translation alternatif qui, entraîne la jarre dans son mouvement et dans laquelle la charge de poudre et la bille sont continues, de plus, il a été déjà signalé qu'un petit nombre de billes peut réduire la fréquence de collision, la situation peut s'améliorer par utilisation d'une seule bille de grand diamètre. Ce design est en corrélation avec plusieurs travaux de ceux de Riffel et Schilz [85] qui ont constaté que le temps de broyage a augmenté avec la diminution du nombre de billes. Les mêmes résultats ont été obtenus par Dutta et Pradhan [86] où la réduction de la taille des particules d'une poudre s'effectue par utilisation d'une seule bille, est beaucoup plus efficace pour un broyage avec un grand nombre de billes.

D'autres travaux effectués par Huang et al, ont prouvé que des forces d'impacts plus importantes sont créées avec des billes de grands diamètres. De plus, Li et Man [87] ont démontré que l'énergie d'impact augmente proportionnellement avec le diamètre des billes.

Le diamètre extérieur de la jarre est 60 mm qui est égale au diamètre du piston, et son diamètre intérieur est approximativement égal 41 mm qui convient pour la bille de diamètre 40 mm.

Un autre paramètre à prendre en considération, est la longueur de la jarre conçue légèrement supérieure que la hauteur de déplacement de la bille. Ceci est nécessaire afin d'éviter la collision entre la bille et le sommet de la jarre qui perturbe le processus de broyage. L'étude de simulation du modèle de broyeur a été effectuée avec une amplitude de déplacement de la bille égale à 490 mm et à la vitesse angulaire de 1000 tr/min. Ainsi, la hauteur de la jarre doit être conçue approximativement égale à 500 mm.

4.5. Evaluation de la température de broyage appliquée à ce système de broyeur

En se basant sur le modèle de A.K.Bhattacharya et E.Arzt pour l'évaluation de la température de broyage à l'intérieur de la jarre pour ce type de broyeur, nous avons pu évaluer la vitesse de choc de la bille qui est fonction de plusieurs paramètres dynamiques et géométriques du broyage afin de déterminer la température de contact des poudres élémentaires d'aluminium et de titane en prenant deux valeurs de $t_0 = 0,1$ mm et 0,3 mm qui, est l'épaisseur de la poudre compacte supposée un disque de rayon r_0 .

Les figures 4.6 et 4.7 données ci-dessous représentent des courbes histogrammes de la température de contact bille-poudres Al et Ti où la bille est en acier dur inoxydable de diamètre $\varnothing = 40$ mm. On remarque que les valeurs les plus élevées de la température sont

proportionnelles à la vitesse de choc de la bille, ceci est du à la quantité de mouvement de la bille qui devient plus importante. De plus, nous pouvons noter le décalage des différentes valeurs de la température, qui sont essentiellement liées aux différents coefficients de diffusion des poudres du titane et de l'aluminium respectivement ($6,734 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ et $9,612 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$).

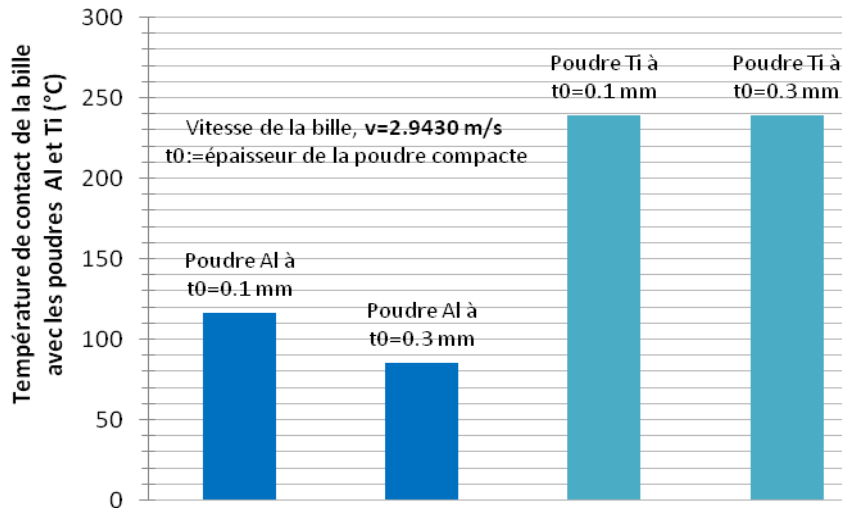


Figure 4.6 : Température de broyage des poudre Al et Ti à la vitesse de la bille, $v=2,9430 \text{ m/s}$.

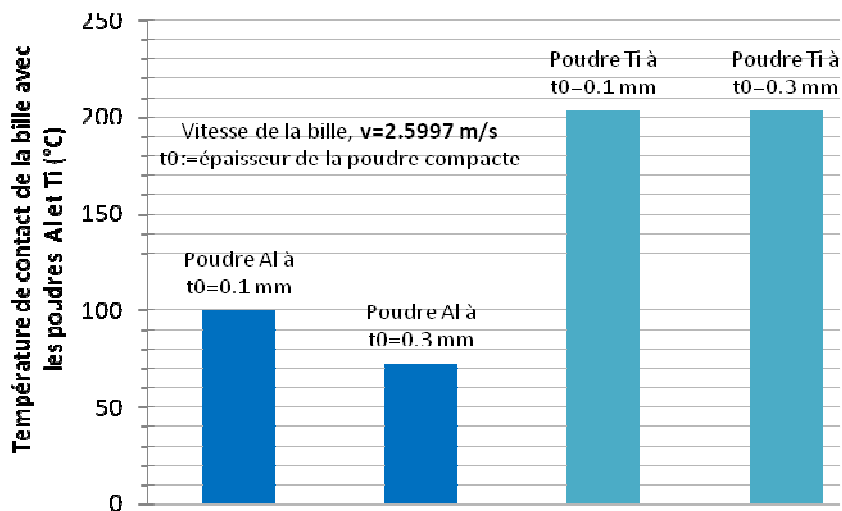


Figure 4.7 : Température de broyage des poudre Al et Ti à la vitesse de la bille, $v=2,5997 \text{ m/s}$.

4.6. Gradient de température dans la poudre en mécanosynthèse

Pour pouvoir estimer le gradient de température d'une poudre élémentaire au cours du broyage mécanique, nous avons adopté le modèle mathématique d'une poudre compacte entre deux billes en collision, qui est supposée un disque d'épaisseur t_0 , comme nous en avons développé dans le chapitre 2. Nous pouvons faire l'étude de variation de la

température pour différents diamètres des billes et avec un choix de broyeur planétaire type « Retsch PM 400 ».

4.6.1 Répartition des températures à travers l'épaisseur de la poudre compacte

La figure 4.8 représente les températures de contacts de la demi-épaisseur des poudres compactes d'aluminium et de titane.

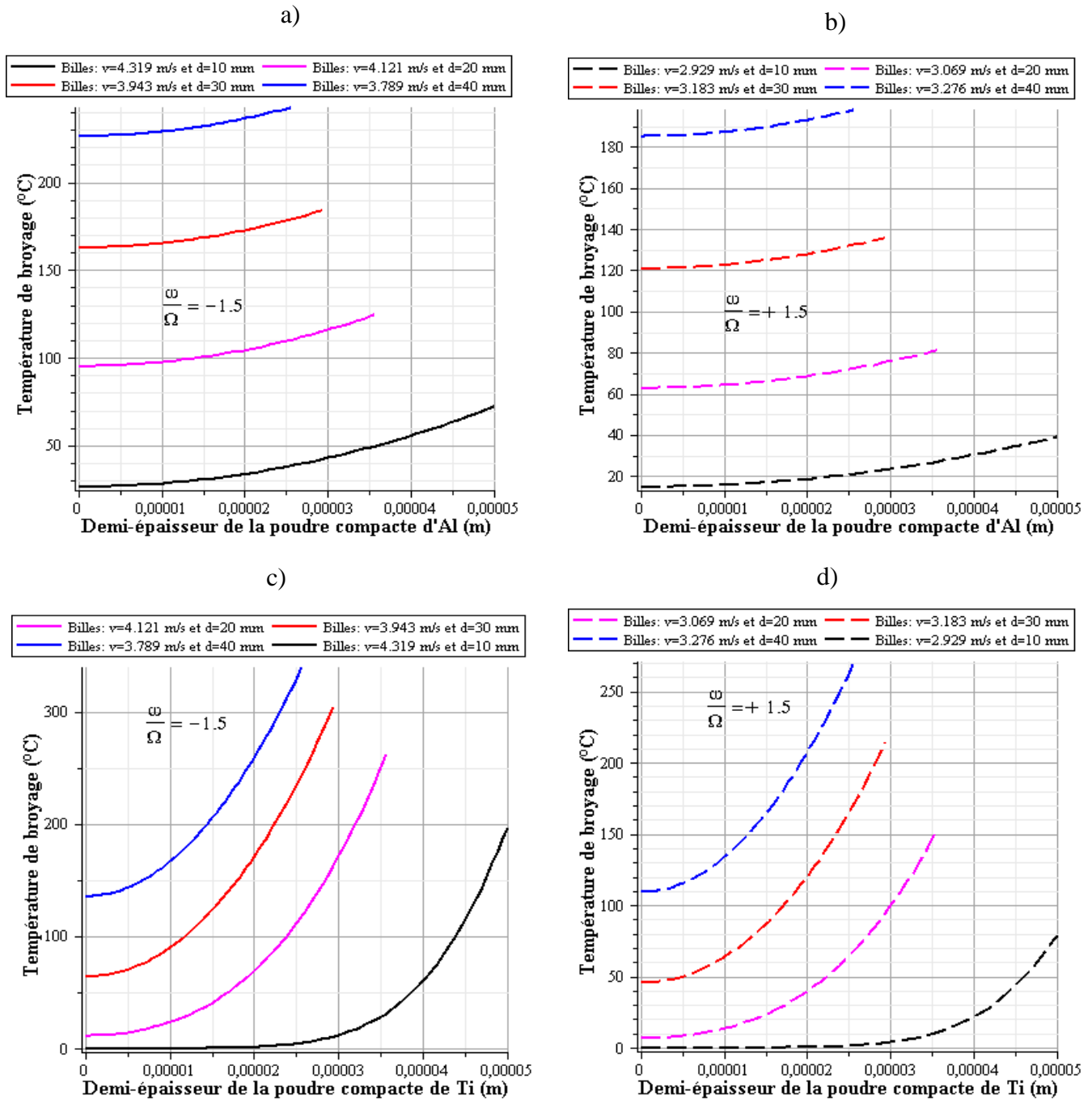


Figure 4.8 : Température de contact en fonction de la demi-épaisseur de la poudre compacte et pour des diamètres de billes 10,20, 30, et 40 mm : a) cas d'Al et un rapport de rotation $\omega/\Omega = -1,5$; b) cas d'Al et un rapport de rotation $\omega/\Omega = +1,5$; c) cas de Ti et un rapport de rotation $\omega/\Omega = -1,5$ et d) cas de Ti et un rapport de rotation $\omega/\Omega = +1,5$.

Il est admis, que l'épaisseur de la poudre compacte est inversement proportionnelle au diamètre ($D=2r_0$) de la surface de contact entre deux billes en collision. Leurs demi-épaisseurs sont comprises entre $0 \mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$. La répartition des températures à travers l'épaisseur de la poudre compacte dépend de la conductivité thermique des matériaux, d'une part, et d'autre part, de la quantité de mouvement.

Pour la figure 4.8, nous remarquons que la température de contact de la poudre d'aluminium est :

- Proportionnelle au diamètre des billes (40, 30, 20 et 10 mm) ;
- La distribution du gradient de température est pratiquement homogène sur toute la demi-épaisseur.

En revanche, dans le cas du titane (figure 4.8), la température de contact est toujours proportionnelle au diamètre des billes. Par contre, la distribution du gradient de température n'est pas homogène sur toute la demi-épaisseur. Elle est plus importante au niveau de la surface de contact bille-poudre et diminue au fur et à mesure que l'on s'approche du plan milieu de la poudre compacte.

Ce changement de réaction entre l'aluminium et le titane est du à la différence de la conductivité thermique des deux matériaux ($\text{Al} = 338 \text{ W/m.K}$, $\text{Ti} = 16 \text{ W/m.K}$).

4.7. Refroidissement de la poudre compacte durant le procédé de mécanosynthèse

Au cours du procédé de mécanosynthèse, il est probable qu'après l'événement de choc de la poudre prise entre deux billes en collision ou entre la bille et la paroi de la jarre, que cette poudre compacte subira un temps libre avant un autre événement d'impact.

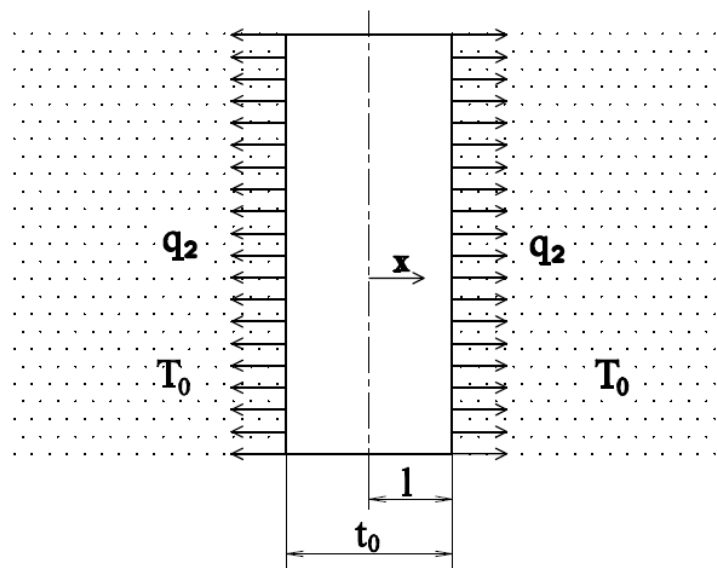


Figure 4.9 : Refroidissement de la poudre compacte à la température ambiante T_0 .

Durant cet intervalle, il y'aura une dissipation d'énergie par rapport au plan environnant de la poudre compacte qui est supposée un disque de rayon r_0 et d'épaisseur t_0 .

Afin d'estimer le temps nécessaire pour le refroidissement de la poudre compacte à la température ambiante T_0 , on modélise la poudre comme elle est donnée dans la figure 4.9, avec un flux de chaleur commençant à se transmettre du plan moyen de la poudre vers le milieu ambiant à la température T_0 .

4.7.1 Expression mathématique de la température de refroidissement

Pour déterminer la température de refroidissement de notre système représenté dans la figure 4.9, on prendra par hypothèse la température de contact bille-poudre qui lèche la surface de la poudre compacte au temps $t=0$ avec un flux de chaleur dissipatif q_2 à travers cette surface et que la température $T_\infty=0$.

L'équation générale de la conduction de chaleur, en l'absence des sources et des puits, se réduit à :

$$\frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4.22)$$

avec $0 \leq x \leq \frac{t_0}{2}$ et α_s , la diffusivité thermique de la bille.

Comme la température T doit être une fonction du temps et de la distance x , la solution est de la forme :

$$T(x,t) = X(x)Y(t) \quad (4.23)$$

En faisant la dérivée partielle de l'équation (4.23) et en remplaçant dans l'équation (4.22) qui devient :

$$\frac{1}{\alpha_s Y} \frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (4.24)$$

A partir de l'équation (4.24), on aura :

$$\frac{dY(t)}{dt} = \alpha_s \mu Y(t) \quad (4.25)$$

et

$$\frac{d^2 X}{dx^2} = \mu X(x) \quad (4.26)$$

La solution générale de l'équation (4.25) est,

$$Y(t) = C_1 e^{\alpha_s \mu t}$$

μ doit être un nombre négatif, et, pour plus de commodité on pose $\mu = -\lambda^2$.

La fonction qui, dépend du temps devient alors :

$$Y(t) = C_1 e^{-\alpha_s \lambda^2 t} \quad (4.27)$$

La solution de l'équation (4.26) devient :

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} = -\lambda^2 X(x)$$

La solution de cette dernière est :

$$X(x) = C_2 \cos(\lambda x) + C_3 \sin(\lambda x) \quad (4.28)$$

La température dans l'équation (4.23) qui est une équation de la distance et du temps, devient :

$$\begin{aligned} T(x,t) &= C_1 e^{-\alpha_s \lambda^2 t} (C_2 \cos(\lambda x) + C_3 \sin(\lambda x)) \\ &= e^{-\alpha_s \lambda^2 t} (A \cos(\lambda x) + B \sin(\lambda x)) \end{aligned} \quad (4.29)$$

Dans laquelle, $A=C_1 C_2$ et $B=C_1 C_3$ sont deux constantes qui doivent être évaluées d'après les conditions aux limites et les conditions initiales.

En outre, on doit déterminer aussi la valeur de la constante λ afin de compléter la solution.

Les conditions aux limites et les conditions initiales, exposées sous forme symbolique, sont :

$$1- \text{ Pour } x=0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0$$

$$2- \text{ Pour } x = \frac{t_0}{2}, \quad -K_s \pi r_0^2 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) = h \pi r_0^2 \left(T_{x=\frac{t_0}{2}} - 0 \right)$$

$$3- \text{ Pour } t=0, \quad T=T_0 \text{ (condition initiale)}$$

Avec,

K_s : Conductivité thermique du matériau qui dans notre l'acier inoxydable, J/K.s.m ;

h : Coefficient d'échange chaleur à partir de la surface de la poudre, J/K.s.m².

➤ De la 1^{ère} condition, donne.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = e^{-\alpha_s \lambda^2 t} (-A \lambda \sin(\lambda x) + B \lambda \cos(\lambda x)) \Big|_{x=0} = 0$$

Par conséquent la solution de T(x,t) de l'équation (4.29) devient :

$$T(x,t) = e^{-\alpha_s \lambda^2 t} A \cos(\lambda x) \quad (4.30)$$

➤ De la 2^{ème} condition aux limites.

$$-\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=\frac{t_0}{2}} = e^{-\alpha_s \lambda^2 t} A \lambda \sin\left(\lambda \frac{t_0}{2}\right) = \frac{h}{K_s} \left(T_{x=\frac{t_0}{2}} - 0 \right) = \frac{h}{K_s} e^{-\alpha_s \lambda^2 t} A \cos\left(\lambda \frac{t_0}{2}\right)$$

Elle devient :

$$\frac{h}{K_s} \cos\left(\lambda \frac{t_0}{2}\right) = \lambda \sin\left(\lambda \frac{t_0}{2}\right)$$

Où,

$$\cot g\left(\lambda \frac{t_0}{2}\right) = \frac{K_s}{h} \lambda \frac{t_0}{2} = \frac{\lambda}{Bi} \frac{t_0}{2} \quad (4.31)$$

L'équation (4.31) est une équation transcendante qui est satisfait pour un nombre infini de λ . Ces valeurs de λ sont appelées par les mathématiciens : « valeurs caractéristiques ».

Le moyen le plus simple pour déterminer les valeurs numériques de λ est de tracer $\cot g(\lambda t_0/2)$ et $\lambda t_0/(2Bi)$ en fonction de $\lambda t_0/2$.

Les valeurs de λ aux points d'intersections de ces courbes sont des valeurs caractéristiques qui satisfont à la seconde condition aux limites.

Bi : est le nombre de Biot ou le rapport de la résistance interne à la résistance externe, ce rapport peut s'écrire sous une forme adimensionnelle.

$$Bi = \frac{h}{K_s} \frac{t_0}{2}$$

La figure 4.10 est la représentation de ces courbes et si $t_0/2=1$, on lit directement les toutes premières valeurs caractéristiques, ainsi $\lambda_1= 0,860Bi$, $\lambda_2 = 3,425Bi$, $\lambda_3= 6,437Bi$, $\lambda_4= 9,529Bi$, $\lambda_5 = 12,645Bi$, $\lambda_6 = 15,771Bi$, $\lambda_7 = 18,902Bi$, $\lambda_8= 22,036 Bi$ etc.

La valeur $\lambda=0$ est à négliger car elle conduit à la solution banale $T=0$ (voir équation (4.30)).

A chaque valeur de λ correspond une solution particulière de l'équation (4.30). En outre, il va de soi que la constante A doit être déterminée pour chaque valeur de λ .

Par conséquent on adoptera un indice de notation pour identifier la correspondance entre A et λ . Par exemple A_1 correspond à λ_1 ou, en général, A_n à λ_n .

La solution complète est formée par la somme des solutions correspondant à chaque valeur caractéristique, ou :

$$T(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha_n \lambda_n^2 t} A_n \cos(\lambda_n x) \quad (4.32)$$

➤ De la 3^{ème} condition, l'équation (4.30) devient :

$$T(x,0) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(\lambda_n x) \quad (4.33)$$

On peut démontrer que les fonctions caractéristiques, $\cos(\lambda_n x)$, sont orthogonales entre $x=0$ et $x=t_0/2$ et par conséquent :

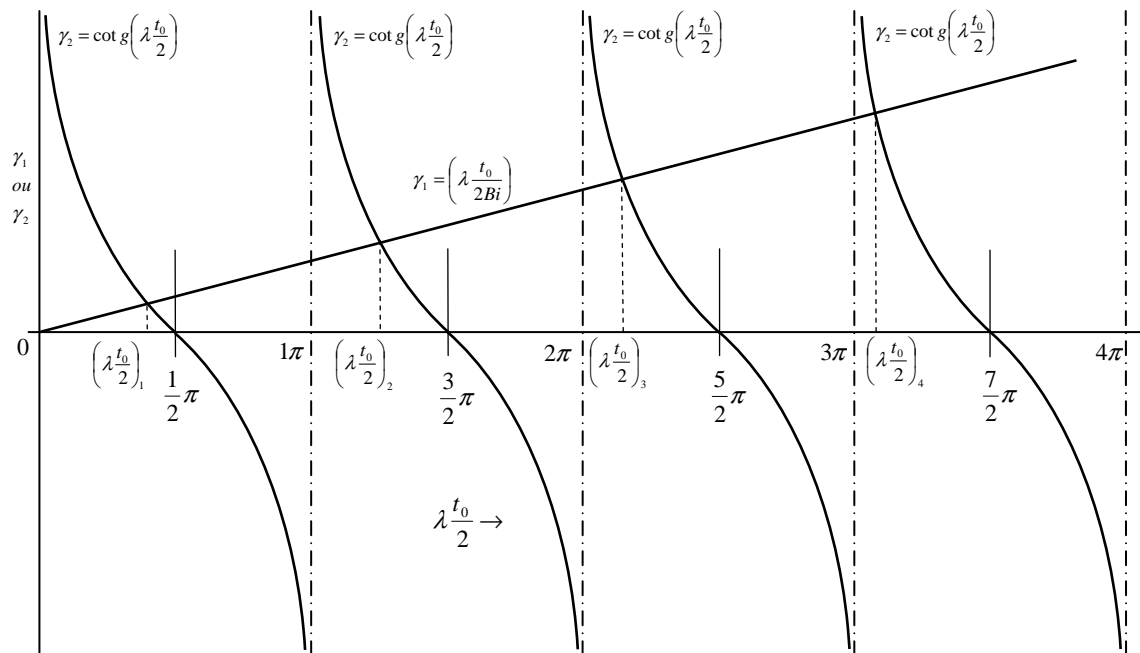


Figure 4.10 : Solution graphique pour l'équation transcendente

$$\int_0^{\frac{t_0}{2}} \cos(\lambda_n x) \cos(\lambda_m x) dx = 0 \quad \text{si } m \neq n$$

Où

$$\int_0^{\frac{t_0}{2}} \cos(\lambda_n x) \cos(\lambda_m x) dx \neq 0 \quad \text{si } m = n \quad (4.34)$$

Conformément à l'équation (4.34), tous les termes du membre droit disparaissent sauf ceux qui comportent la fonction caractéristique, $\cos(\lambda_n x)$, élevée à la puissance deux. Ainsi, on obtient,

$$\int_0^l T(x,0) \cos(\lambda_n x) dx = A_n \int_0^l \cos^2(\lambda_n x) dx$$

Avec $0 \leq l \leq \frac{t_0}{2}$

Or,

$$T(x,0) = f(x)$$

C'est la température à la fin d'impact de la poudre compacte qui est l'équation (2.36) du chapitre 2.

$$f(x) = T_0 + \frac{2q_2\Delta\tau}{\rho_c C_p t_0} + \frac{q_2 t_0}{2K_c} \left\{ \frac{12x^2 - t_0^2}{6t_0^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{4n^2\pi^2\alpha_c\Delta\tau}{t_0^2}\right) \cos\left(\frac{2n\pi x}{t_0}\right) \right\}$$

Donc, l'équation précédente à intégrer devient

$$\int_0^l f(x) \cos(\lambda_n x) dx = A_n \int_0^l \cos^2(\lambda_n x) dx$$

On sait que l'intégrale

$$\int_0^l \cos^2(\lambda_n x) dx = \frac{1}{2} x + \frac{1}{2\lambda_n} \sin(\lambda_n x) \cos(\lambda_n x) \Big|_0^l = \frac{l}{2} + \frac{1}{2\lambda_n} \sin(\lambda_n l) \cos(\lambda_n l)$$

D'où la constante A_n est

$$A_n = \frac{\int_0^l f(x) \cos(\lambda_n x) dx}{\frac{l}{2} + \frac{1}{2\lambda_n} \sin(\lambda_n l) \cos(\lambda_n l)} = \frac{\int_0^l f(x) \cos(\lambda_n x) dx}{Ct}$$

Encore, on appelle Ct l'expression du dénominateur de A_n

On pose ensuite, $l = \frac{t_0}{2}$ dans l'expression de Ct qui devient

$$D = \frac{t_0}{4} + \frac{1}{2\lambda_n} \sin\left(\lambda_n \frac{t_0}{2}\right) \cos\left(\lambda_n \frac{t_0}{2}\right)$$

Or, de l'équation de transcendance de (4.31), on tire le $\sin\left(\lambda_n \frac{t_0}{2}\right)$ et on le remplace dans l'expression de Ct , cette dernière devient,

$$Ct = \frac{t_0}{4} + \frac{h}{2\lambda_n^2 K_s} \cos^2\left(\lambda_n \frac{t_0}{2}\right)$$

Celle-ci peut s'écrire encore :

$$Ct = \frac{t_0}{4} + \frac{h}{2\lambda_n^2 K_s} \frac{1}{1 + tg^2\left(\lambda_n \frac{t_0}{2}\right)}$$

Par ailleurs, de l'équation de transcendance (4.31), on peut tirer la $tg\left(\lambda_n \frac{t_0}{2}\right)$ et on la remplace dans la dernière expression de Ct et qui devient alors :

$$Ct = \frac{t_0}{4} + \frac{h}{2\lambda_n^2 K_s} \frac{1}{1 + \frac{h^2}{\lambda_n^2 K_s^2}} = \frac{(\lambda_n^2 K_s^2 + h^2)t_0 + 2K_s h}{4(\lambda_n^2 K_s^2 + h^2)}$$

On met K_s^2 en facteur puis on simplifie, Ct devient

$$Ct = \frac{\left(\lambda_n^2 + \frac{h^2}{K_s^2}\right)t_0 + \frac{2h}{K_s}}{4\left(\lambda_n^2 + \frac{h^2}{K_s^2}\right)}$$

Finalement on remplace cette dernière expression de Ct dans l'expression d' A_n qui devient alors :

$$A_n = \frac{\int_0^l f(x)\cos(\lambda_n x)dx}{\frac{\left(\lambda_n^2 + \frac{h^2}{K_s^2}\right)t_0 + \frac{2h}{K_s}}{4\left(\lambda_n^2 + \frac{h^2}{K_s^2}\right)}} = \frac{4\left(\lambda_n^2 + \frac{h^2}{K_s^2}\right)\int_0^l f(x)\cos(\lambda_n x)dx}{\left(\lambda_n^2 + \frac{h^2}{K_s^2}\right)t_0 + \frac{2h}{K_s}}$$

Cette dernière expression de A_n est remplacée encore dans l'équation (4.30) pour trouver enfin, la température de refroidissement de la poudre compacte en tenant compte de la température ambiante initiale T_0 du système, d'où :

$$T(x, t) - T_0 = 4 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha_s \lambda_n^2 t} \left(\frac{\left\{ \lambda_n^2 + \frac{h^2}{K_s^2} \right\} \cos(\lambda_n x)}{\left\{ \lambda_n^2 + \frac{h^2}{K_s^2} \right\} t_0 + \frac{2h}{K_s}} \right) \int_0^l f(x) \cos(\lambda_n x) dx \quad (4.35)$$

4.7.2 Courbes de refroidissement

Nous considérons que la poudre compacte durant l'intervalle de deux chocs consécutifs, se déplace seule avec une même vitesse moyenne que les billes. Cependant,

pour le cas présent des poudres aluminium et titane qu'on assimile à de l'air par exemple, le nombre de Reynolds est donné par la formule :

$$R_e = \frac{\rho_a t_0 V}{\mu} \quad (4.36)$$

Où, dans les conditions normales de température et de pression :

ρ_a : Masse volumique de l'air, qui est égale à 1,2 Kg/m³ ;

μ : Viscosité dynamique de l'air, qui est égale à 1,8x10⁻⁵ Kg/ms.

La transmission de chaleur à partir des corps sphériques qui, dans notre cas les billes en acier inoxydable, est nécessaire pour évaluer la performance thermique dans lesquels les nuages de particules sont refroidis par rapport au milieu environnant. Lorsque les particules ont une forme irrégulières, les données relatives aux sphères conduiront à des résultats satisfaisants si le diamètre de la sphère est remplacé par un diamètre équivalent, c'est-à-dire si on prend d le diamètre de la bille ayant la même surface de contact avec la particule irrégulière qui dans notre cas la poudre compacte supposée un disque d'épaisseur t_0 , et de rayon r_0 .

Pour la transmission de la chaleur entre une sphère et l'air selon le nombre de Reynolds compris dans l'intervalle 20-100000, il est plus commande pour le calcul de la conductance moyenne par unité de surface ou coefficient d'échange de chaleur h , donné par [54] :

$$Nu = \frac{hD_0}{K_c} = 0,234 Re^{0.6} \quad (4.37)$$

Où :

Nu: Nombre de Nusselt ;

h : Coefficient d'échange de chaleur, J/m².s.K.

Afin de déterminer d'une manière générale le temps de refroidissement au cours du processus de mécanosynthèse de la poudre niobium dans la jarre, nous nous sommes beaucoup intéressés aux travaux des auteurs, A.K Bhattacharya et al qui ont pu déterminer le temps de refroidissement de cette poudre niobium prise entre deux billes en collision ou entre la bille et la paroi de la jarre en fonction de l'épaisseur de la poudre compacte supposée un disque de rayon r_0 . Mais, le temps de refroidissement calculé par ces auteurs est très petit et il est de l'ordre de millimètres de secondes et ce pour un volume de poudre

compacte aussi très petit et de l'ordre du micromètre de cube pour atteindre une température de refroidissement de 1 °C.

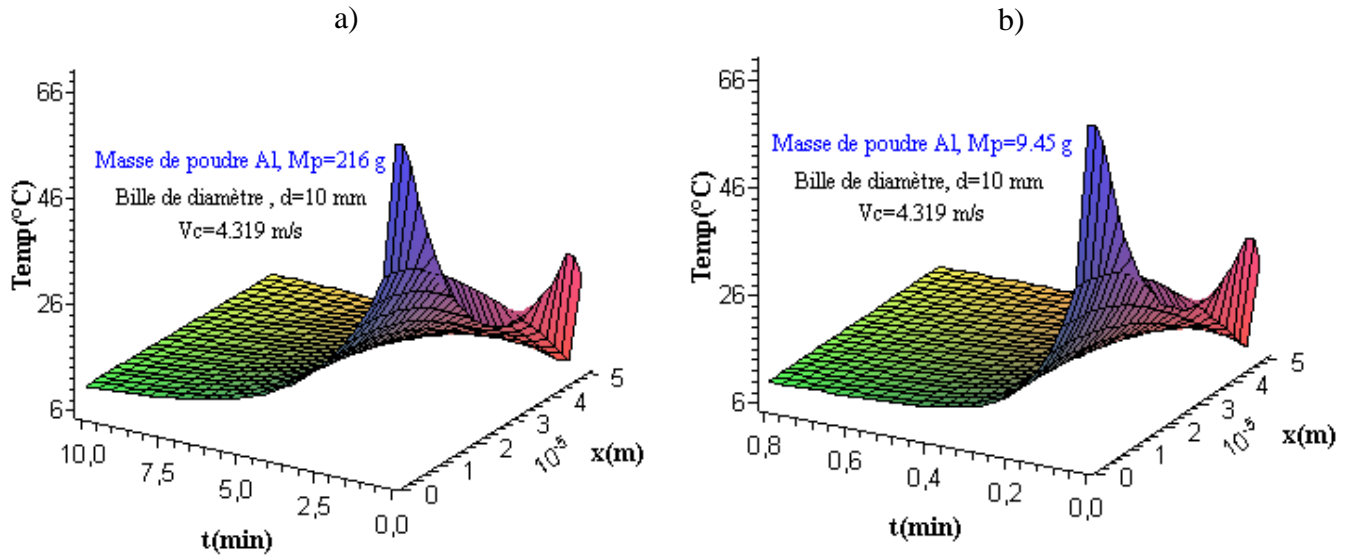


Figure 4.11 : Courbes de refroidissement de la poudre compacte d'aluminium en fonction du temps et par rapport à sa demi-épaisseur, a) masse de poudre Al= 216 g et b) masse de poudre Al= 9,45 g.

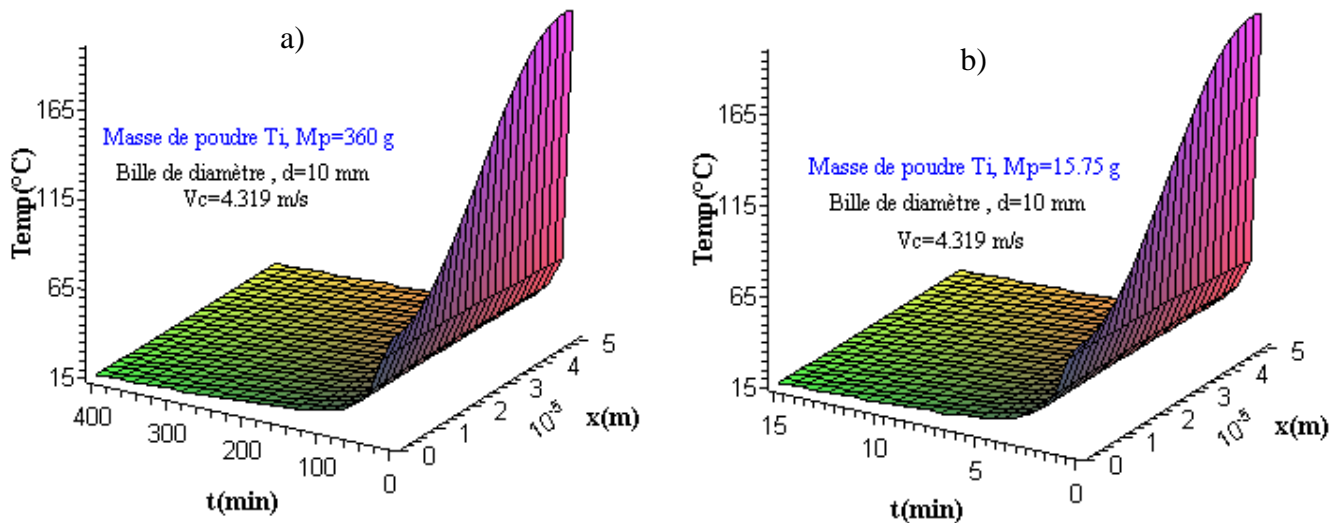


Figure 4.12 : Courbes de refroidissement de la poudre compacte de titane en fonction du temps et par rapport à sa demi-épaisseur, a) masse de poudre Ti= 360 g et b) masse de poudre Ti= 15,75 g.

Les figures 4.11 et 4.12 données ci-dessus représentent la température de refroidissement des poudres de titane et d'aluminium en fonction du temps de

refroidissement pour la variation du demi-épaisseur x qui est inférieure ou égale à $t_0/2$ ($t_0=0.0001\text{m}$) et de la distance l à refroidir jusqu'à la température T_0 qu'on suppose égale à 10°C par rapport à la poudre compacte en fonction aussi, du volume de la poudre échantillonnée pour un rapport des vitesses de rotations de la jarre et du plateau, $\omega/\Omega=-1,5$ ainsi qu'en fonction du diamètre des billes $\varnothing=10\text{ mm}$ qui sont en acier dur inoxydable.

On remarque d'après ces figures, que dans l'état initial de la poudre compacte, le transfert du gradient de température à travers son épaisseur jusqu'à son plan moyen est différent de chaque type de poudre broyée, ainsi l'allure de la courbe peut prendre la forme d'une parabole tel que son centre de symétrie se situe par rapport au plan moyen de la poudre compacte d'épaisseur t_0 , cette forme parabolique dont l'aire surfacique est grande ou réduite selon la nature de la poudre broyée, ceci explique dans notre cas que la conductivité thermique de la poudre Ti est inférieure à celle de la poudre Nb, c'est pour cela que la quantité de chaleur correspondante à la poudre Ti reste collée au niveau de la surface de contact, et ce en général pour les poudres qui ont une conductivité thermique qui n'est pas assez importante comme dans le cas contraire de la poudre aluminium. De plus, la température de Ti peut légèrement varier au niveau de la surface de contact de la poudre et elle se dissipe ainsi, à travers son épaisseur et ce lorsqu'on augmente le diamètre des billes qui entraîne une surélévation de la température de broyage.

Aussi, d'après l'analyse des courbes, la température de refroidissement de la poudre compacte diminue proportionnellement avec le temps pour une même épaisseur de poudre afin d'atteindre une température constante qui est celle du milieu ambiant, le temps de refroidissement diffère pour chaque nature de poudre broyée, et il peut également être différent en fonction de la masse de poudre échantillonnée initialement pour le broyage.

Pratiquement, durant la mécanosynthèse d'une poudre métallique élémentaire ou pré-alliée, qui est soumise au choc entre deux billes en collision ou entre la bille et la paroi de la jarre afin de calculer et de connaître les températures de contact jusqu'au plan moyen, et ce au moyen du modèle théorique déjà donné avec les équations mathématiques correspondantes. A l'instant d'impact, la poudre est portée à la température T_c à $x= t_0/2$ sur la surface de contact et, tel que son plan moyen est portée également à une température T_c à $x=0$ qui, est moins inférieure à celle de la température au niveau de la surface.

Comme, on sait que le temps de broyage de la poudre à élaborer par le procédé de mécanosynthèse ne doit pas dépasser les premières vingt (20) minutes de broyage, car ce procédé doit être contrôlé par des étapes d'arrêt et de marche du broyeur, sinon on n'est

pas dans la mécanosynthèse et la poudre reçoit un échauffement énorme, elle se fond finalement, alors on se trouve dans les méthodes classiques "fusion - solidification".

Dans notre cas, on connaît les températures de contact à $x=0$ et à $x=t_0/2$ selon le modèle adopté de la poudre compacte, et que lorsqu' on fait stopper le broyeur planétaire « type PM 400 » de son mouvement de broyage, on fait ensuite déplacer la jarre qui contient l'alliage de poudre pour l'exposer à la température du milieu ambiant afin qu'il se refroidisse, pendant ce temps assez court de déplacement de la jarre et qui dure que quelques secondes, la poudre va certainement subir une légère modification thermique avant de commencer à chronométrer le temps nécessaire pour la refroidir à la température ambiante, et que ce temps dure que quelques minutes, selon encore la masse et la nature de la poudre broyée.

CONCLUSION

La mécanosynthèse est un choix capital pour l'élaboration des matériaux par rapport aux méthodes de croissance cristalline habituelle, non seulement que son coût est moins réduit mais aussi un procédé rapide de mise en œuvre.

La mécanosynthèse est une technique nouvelle utilisée principalement dans le cas où la connaissance des diagrammes de phase est incomplète voire inexistante.

L'objectif de notre étude est porté en général sur l'aspect thermique du processus de mécanosynthèse. En effet, l'amorphisation, la cristallisation et/ou l'obtention d'un composé intermétallique n'est pas uniquement le fruit d'un broyage intensif mais aussi le résultat d'un chauffage.

Après une revue bibliographique, nous avons donné une importance particulière à certains paramètres de broyage ayant une influence directe sur le processus d'élaboration des matériaux nanocristallins dans le broyeur planétaire, on citera à titre d'exemple :

- Rapport des vitesses de rotations de la jarre et du plateau (ω/Ω);
- Distance centre plateau au centre de la jarre (R) ;
- Le diamètre de la bille (d_b);
- Nombre de billes (n_b) ;
- Le diamètre de la jarre (D_j) ;
- Effets de l'énergie cinétique de choc, de la fréquence de choc et de la puissance de choc.

Nous nous sommes également intéressés au processus d'évolution des lacunes dans les particules de poudre durant le broyage mécanique, nous avons pu constater que le taux d'annihilation de ces défauts diminue proportionnellement avec le temps et la température de broyage. Ces derniers, sont fonction des variables thermodynamiques qui sont intimement liées au phénomène de diffusion des lacunes, d'autre part nous avons cité les défauts surfaciques entre autres les dislocations et les joints de grains ainsi que le temps d'annihilations des lacunes au sein de la structure cristalline.

Dans le dernier chapitre, nous avons fait l'étude de modélisation et de conception d'un broyeur efficace pour le broyage mécanique de la poudre, au vu des résultats obtenus, nous pouvons dégager les principaux points suivants :

- Ce broyeur a pour avantage une faible consommation d'énergie ;
- Il empêche la bille et la poudre pour des mouvements aléatoires dans la jarre ainsi qu'une réduction de la friction entre elles, puisque dans le cas de plusieurs billes la friction empêche leurs trajectoires ;
- Ce broyeur crée une grande énergie d'impact avec une grande probabilité que la poudre soit piégée entre la bille et la surface de la jarre.

En outre, nous avons examiné la distribution des gradients de température au sein d'une poudre compacte qui dépend de la conductivité thermique propre de chaque matériau considéré (Al, Ti), enfin, on a pu évaluer le temps de refroidissement de cette poudre broyée pour une température donnée afin de la refroidir à la température ambiante.

Perspectives

Nous espérons développer et valider expérimentalement de ce qu'on a obtenu par notre étude théorique sur la technique de la mécanosynthèse, en particulier son aspect thermique et son processus de diffusion des lacunes dans la structure cristalline, encore on souhaite dans l'avenir travailler la synthèse des matériaux sur le nouveau design de broyeur mécanique conçu pour un broyage efficace de la poudre et fonctionnant par système bielle- manivelle autre que le broyeur planétaire « PM 400 » en tenant compte de tous les paramètres de broyage de types géométriques, dynamiques et thermophysiques qu'on a utilisés pour la détermination de la température de la poudre dans la jarre.

Néanmoins, on devra tenir compte de certains paramètres de broyage qu'on n'a pas eu l'occasion d'en utiliser dans notre étude sur la technique de la mécanosynthèse où le broyeur utilisé est du type planétaire « PM 400 », à savoir :

- La quantité du gaz d'argon à introduire dans la jarre et dans laquelle les billes et la poudre sont échantillonnées pour suivre l'évolution de la température dans la jarre, on veut également connaître la pression (en bar) à l'intérieur de la jarre en mouvement de broyage, et encore introduire d'autres paramètres physiques ayant une influence directe sur la température.

- Le RBP : rapport masse billes sur masse poudre, on veut varier le nombre de billes avec la quantité de la poudre échantillonnée et ensuite évaluer la température.

ANNEXE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

σ_p	: Contrainte minimale.
σ_0	: Limite d'élasticité du monocristal.
k_0	: Coefficient de calcul de la contrainte minimale.
C	: Concentration des atomes en solution.
D_x	: Diffusivité par rapport à l'axe x.
D_y	: Diffusivité par rapport à l'axe y.
D_z	: Diffusivité par rapport à l'axe z.
D_0	: Diffusivité du matériau.
ΔQ	: Énergie d'activation, J/mole.
R_0	: Constante des gaz parfait, 8.314 J.mole ⁻¹ .K.
D_b	: Diffusivité par rapport au joint de grain.
D_s	: Diffusivité par rapport à la surface libre du joint de grain.
D_l	: Diffusivité par rapport au défaut du réseau cristallin.
D_{eff}	: Diffusivité effective.
F	: Fraction de surface du joint de grain.
e_0	: Épaisseur du joint de grain.
d	: Diamètre du grain.
E_b	: Energie cinétique de la bille.
m_b	: Masse de la bille.
n_v	: Taux utile de remplissage des billes dans la jarre.
n_b	: Nombre de billes utilisées dans la jarre.

- $n_{b,v}$: Nombre total de billes que la jarre peut en contenir.
 \mathcal{E} : Exposant du taux de remplissage des billes dans la jarre.
 D_v : Diamètre intérieur de la jarre.
 H_v : Hauteur de la jarre.
 d_b : Diamètre de la bille.
 $n_{b,s}$: Nombre de billes du tiers du volume de la jarre.
 R : Distance entre le centre du plateau et le centre de la jarre.
 ω : Vitesse de rotation de la jarre.
 Ω : Vitesse de rotation du plateau.
 r : Rayon de la jarre.
 α : Angle de rotation de la jarre.
 θ : Angle de rotation du plateau.
 γ_a : Accélération absolue de la bille.
 v_c : Vitesse de choc de la bille
 λ : Angle d'incidence de la vitesse de choc.
 T_1 : Temps de vol de la bille.
 T_2 : Temps de collision de la bille.
 f : Fréquence de choc de la bille.
 t_0 : Épaisseur de la poudre compacte supposée un disque.
 D : Diamètre de la poudre compacte supposée un disque.
 r_0 : Rayon de la poudre compacte supposée un disque.
 U_p : Énergie de déformation plastique de la bille.
 ψ : Coefficient de déformation plastique de la bille.
 $\Delta\tau$: Temps de collision de la bille.
 K : Conductivité thermique.
 h : Coefficient de convection.
 q_1 : Flux de chaleur par rapport à la bille.
 q_2 : Flux de chaleur par rapport à la poudre.
 Q : Quantité de chaleur dissipée.
 δ : Fraction de la chaleur partagée.
 α_s : Diffusivité thermique de la bille.

- K_s : Conductivité thermique de la bille.
 C_{ps} : Chaleur spécifique de la bille.
 ρ_s : Masse volumique de la bille.
 α_c : Diffusivité thermique de la poudre.
 K_c : Conductivité thermique de la poudre.
 C_{pc} : Chaleur spécifique de la poudre.
 ρ_c : Masse volumique de la poudre.
 E : Module d'Young.
 T_0 : Température ambiante.
 erf : Fonction d'erreur.
 $erfc$: Fonction d'erreur complémentaire.
 $ierfc$: Intégrale de la fonction d'erreur complémentaire.
 ΔH_f : Enthalpie de formation des lacunes.
 ΔS_f : Entropie de formation des lacunes.
 T : Température de formation des lacunes.

 E_f : Energie de formation des lacunes.
 ΔV_f : Volume de formation des lacunes.
 P : Pression dans les lacunes.
 K_v : Vitesse de réaction chimique.
 N_v : Densité des lacunes au temps t .
 N_s : Densité des défauts surfaciques.
 α : Distance de saut.
 z : Nombre de coordination (nombre de lacunes le plus proche du site voisins).
 ν : Fréquence de Debye.
 ΔG_m : Energie libre d'activation des lacunes.
 $t_{1/2}$: Demi-temps d'annihilation des lacunes.
 D_v : Diffusivité des lacunes.
 r_v : Rayon de la manivelle.
 c : Longueur de la bielle.
 ω_v : La vitesse angulaire de la manivelle.

- θ_v : Angle de rotation de la manivelle.
- S_p : Course du piston.
- v_v : Vitesse de la jarre.
- E_i : Energie d'impact de la bille.
- E_{mod} : Energie d'impact de la bille, « modifiée ».
- k_0 : Constante caractéristique de la poudre et de la vitesse relative de la bille, elle est inférieure à 1.
- Bi : Nombre de Biot.
- ρ_a : Masse volumique de l'air.
- μ_a : Viscosité dynamique de l'air.
- Nu : Nombre de Nusselt.

ANNEXE B

Propriétés physiques de l'aluminium et du titane

	Aluminium, Al	Titane, Ti
Masse atomique	26,97 g/mole	47,88 g/mole
Structure cristalline (20°C)	Réseau CFC (a=0,4041 nm)	Réseau HC (a=0,323 nm, c=0,468 nm)
Masse volumique	2700 Kg/m ³	4500 Kg/m ³
Point de fusion	660,323 °C	1667 °C
Point d'ébullition	2520 °C	3285 °C
Densité à l'état liquide	2,385 (à 660 °C)	4,11 (à 1685 °C)
Chaleur massique (0-100°C)	0,944 KJ/Kg.K	520 J/Kg.K
Coefficient de dilatation moyen	$2,55 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ (20 et 300°C)	$8,9 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ (0 et 100°C)
Chaleur spécifique de 0-100 °C	917 J/Kg.K	528 J/Kg.K
Conductivité thermique de 0-100 °C	238 W/m.K	16 W/m.K
Résistivité électrique à 20 °C	2,67 $\mu\Omega$	54 $\mu\Omega$

REFERENCES

1. G.Le Marois et C. Dominique, « Les nanomatériaux au cœur de la galaxie nano », réalités industrielles, annales des Mines, pp. 8, 2004.
2. P.Baviera, S.Harel, H.Garem et M.Grosbras, « Elaboration and structure of nanostructured TiC: A XRD and HRTEM Study », Laboratoire de Métallurgie Physique, vol. 44, pp. 2721-2727, 2001.
3. I.S. Ahn, S.S. Kim, M.W. Park and K.M. Lee, « Phase characteristics of mechanically alloyed Al-10wt.%Nb alloy », Journal Materials Science, vol.19 , pp. 2015-2018, 2000.
4. J. Dutta and H. Hofmann, « Journal of metastable and nanocrystalline Materials », vol. 23, pp. 27-30, 2005.
5. S.Komarnei, « Nanocomposites », Journal Materials Chemistry, vol. 2, pp. 1219-1230, 1992.
6. S.Bergheul, « Contribution à l'étude des nanocomposites à base de fer, élaboration et caractérisation », Thèse de doctorat, université Saad Dahlab, Blida, Algérie, 2006.
7. B.Abeles, P.Sheng, M.D Coutts and Y.Arie, « Structural and electrical proprieties of granular metal-films», Advantage Physics, vol. 24, pp.407-461, 1975.
8. S. Murali, « Assembling nanoparticules and biomacromolecules using electrostatic interactions », Pure Applications Chemistry, vol.74, pp.1621-1630, 2002.
9. H. Guérault, « Propriétés structurales et magnétiques de poudres de fluorures nanostructurées Mf_3 (M=Fe, Ga) obtenues par broyage mécanique », Thèse de doctorat, université du Maine, France, 2000.
10. J.S. Benjamin, « Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying », Metallic Transactions, vol.1, pp. 2943, 1970.
11. C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey and J.O. Scarbrough, « Preparation of amorphous $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying », Applied Physics Letters, vol.43, pp.1017-1019, 1983.
12. E. Hellstern and L. Schultz, « Glass formation in mechanically alloyed transition-metal-Zr alloys », Philosophical Magazine, vol.56, pp.443-448, 1987.

13. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn, « Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry », *Physics Review Letters*, vol.53, pp.1951- 1953, 1984.
14. J. Eckert, L. Schultz and K. Urban, « Formation of quasicrystals by mechanical alloying », *Applied Physics Letters*, vol.55, pp.117-119, 1988.
15. H. Bakker and L.M. Di, « Atomic disorder and phase transitions in intermetallic compounds by high energy ball milling », *Materials Science*, vol. 88, pp.27-34, 1992.
16. E. Gaffet, F. Bernard, J. C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin and O. Tillement, « Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis », *Journal Materials Chemical*, vol. 9, pp.305-314, 1999.
17. H.J.Fecht, « Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition », *Nanostructural Materials*, vol.1, pp.125-130, 1992.
18. G.Valdrè, G.A. Botton and L.M. Brown, « High spatial resolution peels characterization of FeAl nanograins prepared by mechanical alloying », *Acta Materialia*, vol. 47, pp.2303-2311, 1999.
19. J.Eckert, J.C.Holzer, C.E. krill III, and W.L. Johnson, « Structural and thermodynamical properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition », *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp.175-176, 1992.
20. E.Hellstern, H.J. Fecht, Z. Fu and W.L. Johnson, « Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu », *Journal of Applied Physics*, vol.1, pp.305-310, 1989.
21. E. Bonetti, E.G. Campari, L. Pasquini, E. Sampaolesi and G. Valdre, « Structural and elastic properties of nanocrystalline iron and nickel prepared by ball milling in controlled thermodynamic environment », *Materials Science*, vol. 272, pp.1005-1010, 1998.
22. Y. Kimura and S. Takari, « Microstructural changes during annealing of workhardened mechanically milled metallic powders », *Materials Transactions. JIM*, vol. 36, pp.289-296, 1995.
23. T. Ziller, « Etude du mélange à l'état solide lors de la mécanosynthèse d'alliages Fe- X (X = Cr, Mn, V, Mo) et étude de la mise en ordre d'alliages Fe-V élaborés par cette technique », Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2000.

24. H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, « Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling », *Metallic Transactions*, vol. 21, pp.2333-2337, 1990.
25. Y.H. Zhao, H.W. sheng and K. Lu, « Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition », *Acta Materialia*, vol. 49, pp.365-375, 2001.
26. D.M. Goodrich and M. Atzmon, « Microstructural evolution in ball-milled iron powder », *Materials Science*, vol. 227, pp.223-228, 1996.
27. J. Xu, G.S. Collins, L.S.J. Peng and M. Atzmon, « Deformation-assisted decomposition of unstable Fe₅₀Cu₅₀ solid solution during low-energy ball milling », *Acta Materialia*, vol. 47, pp.1241-1253, 1999.
28. P. Pochet, « Etude expérimentale et modélisation des changements de phases sous broyage à haute énergie », Thèse de doctorat, université de Lille, France, 1997.
29. Y.chen, R.Le Hazif and G.Martin, « Competitive gas-solid reactions realized by ball milling of Zr in ammonia gas », *Journal Physics*, vol. 88, pp.35-42, 1992.
30. C. Suryanarayana, « Mechanical alloying and milling », *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp.1-184, 2001.
31. D.R Maurice and TH.Courteney, « Development of composite materials by mechanochemical treatment of post-consumer plastic waste », *Metallic Transactions*, vol. 22, pp.299, 1990.
32. C.C. Koch, « Mechanochemical. Mechanical. Alloying », *International Journey*, pp.56, 1994.
33. C.C. Koch, D. Pathak and K. Yamada, « Mechanical alloying for structural application », ASM International, Materials Park, OH, pp.205, 1993.
34. F.Wu, P.Bellon, A.Melmed and T. Lusby, « Forced mixing and nanoscale decomposition in ball-milled Cu-Ag characterized by APFIM », *Acta Materialia* vol. 49, pp. 453-461, 2001.
35. J. Schilz, M. Riffel, K. Pixius, and H.J. Meyer, « Synthesis of thermoelectric materials by mechanical alloying in planetary ball mills », *powder technology*, vol.105, pp.149-154, 1999.
36. Y.S.Kwon, B.G.Konstantin, and S.K.Yoon, « Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills », *Journal of Alloys and compounds*, vol. 346, pp.276-281, 2002.

37. S.M. Umbrajkar, M. Schoenitz, R. J .Steven and E.L. Dreizin, « Effect of temperature on synthesis and properties of aluminium », *Journal of Alloys and compounds*, vol. 402, pp.70-77, 2005.
38. A. Révész, P. Henits, and Zs. Kovács, « High temperature behavior of ball-milled Al-Ni-Ce-Co alloys », *Journal of alloys and compounds*, vol. 14522, pp.1-4, 2006.
39. A.K.Bhattacharya and E.Arzt, « Plastic deformation and its influence on diffusion process during mechanical alloying », *Scripta Metallurgica and Materialia*, vol.28, pp. 395-400, 1993.
40. D.Maurice and T.Courtney, « Mechanical alloying of nitrogen into iron powders », *Metallic Transactions A*, vol. 2, pp.289-303, 1990.
41. Lu. M.O. Lai and S.Zhang, « Synthetisis of cu-basead shape memory alloy powder », *Mater. Week*, vol.94, pp. 517-522, Chicago, Illinois, USA, 1994.
42. F. Delogu and G. Cocco, « Kinetics of amorphization processes by mechanical alloying: A modeling approach », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 436, pp. 233-240, 2007.
43. H.V. Atkinson and B.A. Rickinson, «The Adam Hilger Series on new manufacturing processes and materials », Adam Hilger, pp.34-38, Bristol, Philadelphia and New York, 1991.
44. B .Schaffer and P.G, « Mechanical alloying », *Matter Forum*, vol. 16, pp.91-97, 1993.
45. G. Mc. Comick, V.N. Wharton, M.M.Royhani and G.B. Shaffer, « Microscopic and Nanophase Material », in D.C Van Aken.Ghosh (Eds), pp.65, TMS, Warrendale, Pennsylvania, 1991.
46. D.A. Porter, K.E. Easterling and M. Sherif, « Phase transformations in metals and alloys », Third Edition, Handbook, pp.1-500, UK, 2009.
47. L.Lu and M.O.Lai, « Formation of new material in solid state by mechanical alloying », *Materials Design*, vol.16, pp. 33-39, 1995.
48. N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini and F. Padella, « Mechanical alloying of the Fe-Zr system in different milling conditions », *Colloq. Phys*, vol. 51, pp. 4265, 1990.
49. N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli and F. Padella, « Mechanical alloying of Fe-Ze system. Correlation between input energy and end products », *Il Nuouo Cimento*, vol.13, pp. 459-476, 1991.

50. B. S. Murty, M.Mohan Rao and S.Ranganathan, « Milling maps and amorphization during mechanical alloying», *Acta Metallurgica and Materialia*, vol. 43, pp. 2443-2450, 1995.
51. M. Abedellaoui and E.Gaffet, « Structure and properties of Cu », *Acta Metallurgica and Materialia*, vol. 26, pp.2921-2931, 1992.
52. M. Abedellaoui et E.Gaffet, « La revue de métallurgie», *CIT/Science et génie des matériaux*, pp.1199,1992.
53. P. Le Brun, L. Froyen and L. Delaey, « Mechanochemical synthesis of intermetallic compounds», *Material Science Engineering*, vol.143, pp.75, 1992.
54. A.K.Bhattacharya and E.Arzt, « Temperature rise during mechanical alloying », *Scripta Metallurgica and Materialia*, vol. 27, pp.749-754, 1992.
55. J. R. Harris, J. A. D. Wattis and J. V. Wood, « A comparison of different models for mechanical alloying », *Acta materialia*, vol. 6, pp.6491-6503, 2001.
56. D.Maurice and T.Courtney, «The physics of mechanical alloying », *Metallic Transaction*, vol. 31, pp.389-303, 1990.
57. Retsch et CO.KG, « Broyeurs planétaires à billes PM 100, PM 200 et PM 400 », *Catalogue*, Rheinische Straße, pp. 14-15, Haan, Allemagne, 2005.
58. E.A.Brandes and G.B. Brook, « Smithells Light Metals Handbook », Butterworth - Heinemann, pp. 5, England, 1998.
59. M.F. Ashby and D.R.H. Jones, « An introduction to microstructures, processing and design », *Engineering Materials 2*, pp.12-13, Department of Engineering, Cambridge University, England, 1999.
60. E. D. Hondros, M. P. Seah and P. Lejcek, « Interfacial and surface microchemistry in: Physical metallurgy », Eds. R. W. Cahn and P. Haasen, pp.1201-1289, Amsterdam, 1996.
61. D. H. Bae, S. H. Kim, W. T. Kim and D. H. Kim, « High strength Mg-Zn-Y alloy containing quasicrystalline particles », *Materials Transactions*, vol.42 , pp.2144-2147, 2001.
62. K.E. Easterling, D.A. Porter, « Phase transformations in metals and alloys », Second Edition, Chapman and Hall, London, 1992.
63. E.A. Brandes, G.B. Brook, « Data for the mechanical, thermal and electrical properties for pure metals », *Smithells Metals Reference Handbook*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.

64. C. Kittel, « Introduction to solid state physics », Eighth Edition, Willey & Sons, New York, 2005.
65. N. T. Gladkikh, A. P. Kryshtal and S. I. Bogatyrenko « Melting temperature of nanoparticles and the energy of vacancy formation in them », vol. 55, pp. 1657-1660, 2010,
66. W.H. Qi and M.P.Wang, «Size Dependence of vacancy formation energy of metallic nanoparticles », *Physica B*, vol. 334, pp.432-435, 2003.
67. W.H. Qi, M.P.Wang, M. Zhou, and W.Y. Hu, « Surface-area-difference model for thermodynamic properties of metallic nanocrystals », *Journal of Physics. D: Appl. Phys*, vol.38, pp.1429-1436, 2005.
68. M. Müller and K. Albe, « Kinetic lattice Monte-Carlo simulations on the ordering kinetics of free and supported FePt L1₀-nanoparticles », *Beilstein J. Nanotechnology*, vol. 2, pp. 40-46, 2011
69. D.Francesco, « Energy of formation and dynamics of vacancies in nanometre-sized crystalline Au and Cu systems », *Materials Chemistry and Physics*, vol.115, pp. 361–366, 2009.
70. B.Q. Zhang, L. Lu and M.O. Lai, « Evolution of vacancy densities in powder particles during mechanical milling », *Department of Mechanical Engineering*, vol.325, pp.120-129, 2003.
71. R.B. Schwarz, « *Materials Science Forum* », vol. 665, pp. 269-272, 1998.
72. T. H. Courtney and D. Maurice, « Process modeling of the mechanics of mechanical alloying », *Scripta Materialia*, vol. 34, N°1, pp. 5-11, 1996.
73. W. Trent S, C.Wenliang, S.Mirko, D.Rajesh N and D.Edward L, « A study of mechanical alloying processes using reactive milling and discrete element modeling», *Acta Materialia*, vol.53, pp.2909-2918, 2005.
74. A.C. Damask and G.J. Dienes, « *Point defects in metals*», Gordon and Breach, London, 1971.
75. P. Shewmon, « *Diffusion in solids* », The Minerals, Metals and Materials Society, arrendale, PA, 1989.
76. M.N.Avettand-Fenoel, R.Taillard, J.Dhers and J.Foct, « Effect of ball milling parameter on the microstructure of W-Y powders and sintered sample », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol.21, pp. 205-213, 2003.

77. A.V. Potapov and C.S. Campbell, « The breakage induced by single grinding ball dropped on to a randomly packed particle bed », *Powder Technology*, vol.107, pp.108-117, 2000.
78. C.C. Koch, « Mechanical milling and alloying», review forms chapter 5 of a book, 1990.
79. S.Chang Q, « Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency », *Progress in Solid State Chemistry*, vol.35, pp. 1-159, 2007.
80. Z. Xu, M.Y.Wang and T.Chen, « Particle damping for passive vibration Suppression: numerical modeling and experimental investigation », *Journal of Sound and Vibration*, vol. 279, pp.1097-1120, 2005.
81. S. Budin, I. P. Almanar, S. Kamaruddin, N. C. Maideen, and A. H. Zulkiflia, « Modeling of vial and ball motions for an effective mechanical milling process », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, pp.4312-4319, 2009.
82. H.Huang, M.P.Dallimore, J.Pan and P.G.McCormick, « An investigation of the effect of powder on the impact characteristics between a ball and a plate using free falling experiments », *Material Science and Engineering*, vol.241, pp.38-47, 1998.
83. Y.S. Cheong, A.D.Salman and M.J.Hounslow, « Effect of impact angle and velocity on the fragment size distribution of glass spheres », *Powder Technology*, vol.138, pp.189-200, 2003.
84. H.Huang, J.Pan and P.G. McCormick, « On the dynamics of mechanical milling in the vibratory mill », *Materials Science and Engineering*, vol.232, pp.55-62, 1997.
85. M. Riffel and J.Schilz, « Mechanical alloying of Mg₂Si », *Ascripta Metallurgica and Materialia*, vol. 32, N°12, pp.1951-1956, 1995.
86. H.Dutta and S.K. Pradhan, « Microstructure characterization of high energy Ball milled nanocrystalline V₂O₂ by Rietveld analysis », *Materials Chemistry and Physics*, vol.77, pp.868-877, 2002.
87. L.Li and O.L.Man, « Mechanical alloying », *Kluwer Academic Publisher*, pp.243, Boston, 1998.