

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département d'Aéronautique

**PROJET DE FIN D'ETUDE POUR
L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR
D'ETAT EN AERONAUTIQUE
OPTION : STRUCTURE**

**ELABORATION ET CARACTERISATION D'UN ALLIAGE
Al-Ti NANOSTRUCTURE**

Par

CHANANE Mohamed

Devant le jury composé de :

A. REZOUG Maître de conférence, U. de Blida

A. TAHI Chargé de cours, U. de Blida

Z. HAMLATI Chargé de cours, U. de Blida

S. BERGHEUL Maître de conférence, U. de Blida

Président

Examineur

Examinatrice

Rapporteur

Promotion 2007/2008

« La théorie c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi. »

Albert Einstein

TABLES DES MATIERES

DEDICACES	1
REMERCIEMENTS	2
TABLE DES MATIERES	3
Liste des illustrations, graphiques et tableaux	6
INTRODUCTION	9

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1	LES NANOTECHNOLOGIES	12
I.1.1	Définition	12
I.1.2	Classification des matériaux nanostructures	13
I.1.3	Propriétés des nanomatériaux	17
I.1.4	Les risques liés aux nanoparticules	20
I.1.5	Applications des nanomatériaux	21
I.1.6	Méthodes d'élaboration	26
I.2	LA MECANOSYNTHESE	28
I.2.1	Définition	28
I.2.2	Historique	28
I.2.3	Appareillage	28
I.2.4	Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse	30
I.2.5	Principe de broyage	32
I.2.6	Types de matériaux soumis au broyage	33
I.3	UN POINT SUR LES ALLIAGES A BASE DE Ti-Al	34
I.3.1	Propriétés des éléments purs	34
I.3.2	Propriétés des alliages à base de Ti-Al	37
I.3.3	Diagramme d'équilibre de l'alliage binaire Ti-Al	40
I.3.4	Exemples d'applications des alliages à base de Ti-Al	40

CHAPITRE II

ELABORATION ET CARACTERISATION DES ALLIAGES Al-Ti

II.1	CONDITION D'ELABORATION DES ALLIAGES Al-Ti	44
II.1.1	Equipement	44
II.1.2	Paramètres de broyage	46
II.1.3	Mise en forme des poudres par compaction à froid	47
II.2	TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES ALLIAGES Al-Ti	48
II.2.1	Diffraction des rayons « X » sur poudre	48
II.2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	52
II.2.3	La microdureté	54
II.2.4	Les hyperfréquences	57

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1	Les diffractions de rayons X	61
III.1.1	Paramètre de maille	63
III.1.2	Taille des cristallites	64
III.2	Microscopie électronique a balayage	65
III.3	La microdureté	69
III.4	Les hyperfréquences	70

CHAPITRE IV

CONTROLE PAR COURANT DE FOUCAULT

IV.1	Contrôle Non-Destructif (CND)	74
IV.2	Les techniques de CND	75
IV.3	Les courants de Foucault	75

IV.3.1	Historique	75
IV.3.2	Principe des courants de Foucault	77
IV.3.3	Répartition des courants de Foucault	78
IV.3.4	Profondeur de pénétration standard	79
IV.3.5	Système expérimental	79
IV.3.6	Mesure de l'impédance	80
IV.3.7	Mesure de la résistance	82
IV.3.8	Mesure de l'inductance	84
CONCLUSION GENERALE		86
Annexe A : Exemples d'applications industrielles des nanomatériaux.		88
Annexe B : Tableau récapitulatif des méthodes de production.		91
Annexe C : Les paramètres de maille.		94
Annexe D : Liste des symboles et des abréviations.		100
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		102

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES

Figure I.1 : Observation par Microscopie Electronique en Transmission (image en champ clair) de nanoparticules d'aluminium.

Figure I.2 : Nanofils de ZnO.

Figure I.3 : A gauche, un nanotube monofeuillet et sa structure moléculaire. A droite, la double hélice de l'ADN.

Figure I.4 : Observation de tétrapodes de ZnO.

Figure I.5 : Définition morphologique de nanocomposites (1) Composite dont les renforts ont une dimension inférieure ou égale au nanomètre (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques dont la répartition en tailles caractéristiques est voisine de la centaine de nanomètres.

Figure I.6 : Les différentes températures d'un turboréacteur.

Figure I.7 : Dessin d'un attriteur.

Figure I.8 : Exemple de broyeur vibrant.

Figure I.9 : Schématisation d'un broyeur planétaire et de l'action des billes pendant le processus.

Figure I.10: Mécanismes de soudure et fracture conduisant à une distribution Nanométrique.

Figure I.11 : La Structure cristalline d'aluminium.

Figure I.12 : Les différentes phases de titane.

Figure I.13 : Diagramme de phase Ti-Al d'après J.L. Murray.

Figure I.14 : alliage Al-Ti dans le GE-90 aero-engine.

Figure I.15 : Materials distribution (weight breakdown) on A380 Structure .

Figure II.1.a : Broyeur planétaire, de marque commerciale RETSCH PM 400 (modèle Pulvérisette 7), utilisé pour la mécanosynthèse des alliages Al-Ti.

Figure II.1.b : Les jarres et les billes de broyage appropriés dans le PM400.

Figure II.2 : Schémas expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire.

Figure II.3 : Boite à gants.

Figure II.4 : Mise en forme des poudres par compaction, (a) presse hydraulique, (b) la pompe (création du vide au cours du compactage).

Figure II.5 : La matrice de forme circulaire.

Figure II.6 : Organisation tripériodique d'un cristal.

Figure II.7 : Diffractogramme d'une poudre d'aluminium, chaque pic de diffraction est associé à une famille de plans réticulaires d'indices (h, k, l).

Figure II.8 : Famille de plans réticulaires de distance d, sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X.

Figure II.9 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Figure II.10 : Poire de diffusion.

Figure II.11 : Schéma de principe d'un MEB.

Figure II.12 : Empreinte laissée par l'indenteur

Figure II.13 : Principe de la dureté Vickers.

Figure II.14 : Spectre électromagnétique.

Figure II.15 : La configuration d'une chaîne de mesure du coefficient de réflexion.

Figure III.1: Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée de broyage.

Figure III.2 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage.

Figure III.3 : Morphologie des poudres après 6 heures de broyages, (a) (x 200), (b) (x 8000).

Figure III.4 : Morphologie des poudres après 12 heures, (a) (x 200), (b) (x 8000).

Figure III.5 : Morphologie des poudres après 24 heures, (a) (x 2000), (b) (x 10000).

Figure III.6 : Morphologie des poudres après 48 heures, (a) (x 2000), (b) (x 20000).

Figure III.7 : Morphologie des poudres après 100 heures, (a) (x 2500), (b) (x 64000).

Figure III.8 : Variation de la microdureté en fonction de la durée de broyage.

Figure III.9 : Évolution du coefficient de réflexion en fonction du temps de broyage.

Figure IV.1 : Machine d'induction de Foucault (1855).

Figure IV.2 : Principe des courants de Foucault.

Figure IV.3 : Répartition des courants de Foucault.

Figure IV.4 : Chaîne de contrôle par courant de Foucault pulsé.

Figure IV.5 : Variation de l'impédance en fonction de la durée de broyage pour l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz.

Figure IV.6 : Variation de la résistance en fonction de la durée de broyage pour l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz.

Figure IV.7 : Variation de l'inductance en fonction de la durée de broyage pour l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule.

Tableau I.2 : Classification des techniques utilisées pour l'obtention des matériaux nanocristallins.

Tableau I.3 : propriétés physiques, chimique et atomique du titane et d'aluminium.

Tableau I.4 : Comparaison des propriétés de l'alliage à base de TiAl avec celles des superalliages base nickel et des alliages de titane classique.

INTRODUCTION

Les alliages intermétalliques à base d'Al-Ti présentent par rapport aux alliages de titane divers avantages : module d'élasticité plus élevé, densité plus faible, meilleure tenue mécanique et plus grande résistance à l'oxydation. Ces alliages conservent par ailleurs une bonne stabilité dimensionnelle et des conductivités thermiques plus grandes. Tous les critères étaient réunis pour en faire des matériaux de choix pour des applications à haute température.

Cependant, pour les alliages à base d'Al-Ti, l'obstacle majeur à l'emploi dans les applications aéronautiques et aérospatiales est leur faible ductilité. D'ailleurs, le contrôle de la microstructure est difficile par les traitements thermiques conventionnels, on manque également les études systématiques sur la relation entre propriétés mécaniques et paramètres des microstructures, et les explications de certaines phénomènes ne sont pas suffisantes.

L'idée de cette étude est d'obtenir à terme les alliages commerciaux (nanostructures) par mécanosynthèse et de vérifier si les propriétés des alliages classiques sont gardées à l'échelle nanométrique. En même temps, nous avons regardé si certaines propriétés nouvelles apparaissent.

La technique d'élaboration (la mécanosynthèse) a été choisie parce qu'elle permet la formation des alliages avec une taille de grain dans le domaine nanométrique, même entre éléments non miscibles normalement. Les matériaux obtenus par cette technique sont homogènes et se présentent sous forme de poudre, donc faciles à industrialiser par la métallurgie des poudres. La mécanosynthèse est une technique d'élaboration hors équilibre, par des moyens mécaniques et qui forme les alliages par déformation plastique répétée.

L'étude est structurée en quatre chapitres.

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

Au second chapitre, nous donnons un aperçu sur les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées.

Les résultats expérimentaux et leurs interprétations respectives sont présentés dans le troisième chapitre.

Le dernier chapitre, nous donnons un aperçu sur le contrôle non-destructif (CND) par courant de Foucault.

Une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 LES NANOTECHNOLOGIES

I.1.1 Définition

“Si vous prenez un mètre et que vous le coupez en 1000 sections, vous obtenez des millimètres ($1\text{ mm} = 0.001\text{ m}$ ou 10^{-3} m). Si vous le coupez en un million de sections, vous obtiendrez des micromètres ou microns ($1\text{ }\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$). Et, par l’imagination, divisée en un milliard de sections, vous obtiendrez des nanomètres (nm) soit 10^{-9} m .

Vous êtes au cœur des nanotechnologies ; là où la miniaturisation atteint ses limites ultimes, où les chercheurs de multiples disciplines fabriquent, arrangent et manipulent atomes et molécules qui composent tout ce qui nous entourent et dont nous-mêmes sommes constitués”¹; quelques nanomètres correspondent à la taille de la molécule d’ADN qui porte notre patrimoine génétique.

Depuis une dizaine d’années, le “nano” est sans doute le préfixe le plus en vogue dans les revues scientifiques. Des centaines de publications illustrent chaque mois le formidable défi lancé, en 1959, par le prix Nobel de physique Richard Feynman : *“Il y a plein de place en bas de l’échelle ! Considérons la possibilité de faire un objet très petit, à l’image des cellules, aussi petit et aussi fonctionnel, que nous puissions commander, et qui exerce une fonction à cette échelle !...Qu’est-ce que cela voudrait dire ? La chimie reviendrait alors à placer les atomes un par un exactement à la position voulue !... Mais actuellement, nous devons toujours accepter les arrangements atomiques que la nature nous impose. Je ne doute pas que, lorsque nous aurons quelque contrôle sur l’arrangement des objets à une petite échelle, nous découvrirons que la matière possède une gamme possible de propriétés énormément plus étendue, et qu’avec nous pourrons réaliser beaucoup plus de choses”².*

¹ Texte extrait du site internet <http://www.nanosites.com>

² Texte complet de Richard Feynman disponible à l’adresse <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>

Les nanosciences brisent les frontières traditionnelles entre les disciplines. Les nanomatériaux possèdent des propriétés biologiques, optiques, magnétiques, mécaniques, chimiques et physiques remarquables ; et les enjeux mis en œuvre concernent tous les domaines : chimie, physique, santé, communication, informatique...

De plus, les moyens d'élaboration de ces systèmes de dimensionnalité réduite au nanomètre nécessitent la maîtrise des échelles nanométriques dans le domaine des matériaux. Le mot "nanotechnologies" regroupe l'ensemble des techniques qui permettent de manipuler, c'est-à-dire de fabriquer, de déplacer, d'assembler... des matériaux, des objets, des mécanismes ou systèmes fonctionnels obtenus en contrôlant la matière à l'échelle nanométrique (entre 1 nm et 100 nm). En réduisant la taille des entités constitutives du système, le stade, pour lequel la longueur caractéristique des phénomènes physiques devient plus grande que la plus petite des dimensions structurales du système, est atteint. Les attractions entre les atomes sont très supérieures à la gravité. Il apparaît des nouvelles propriétés biologiques, chimiques et physiques.

En fait, les articles décrivant les nanomatériaux peuvent être divisés en deux grandes catégories (Kohler et Fritzsche, 2004; Holister *et al.*, 2003) :

a) ceux qui sont produits en assemblant des atomes individuels; c'est l'approche ascendante (*bottom-up*)

b) ceux qui sont produits en subdivisant des matériaux en vrac à des dimensions nanométriques; c'est l'approche descendante (*top-down*). Dans un cas comme dans l'autre, leurs dimensions sont plus petites que les longueurs critiques qui caractérisent la majorité des phénomènes physiques, ce qui leur confère des propriétés uniques [5].

I.1.2 Classification des matériaux nanostructures

Selon leur dimension, il est possible de reprendre la classification suivante des matériaux nanocristallins faite dans les références suivantes [1-2-3]:

- Matériaux de dimension 0 : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.
- Matériaux de dimension 1 : matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.
- Matériaux de dimension 2 : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructures.

I.1.2.1 Nanomatériaux de dimension 0 : nanopoudres et poudres ultrafines

Pour certaines utilisations, les nanoparticules ne nécessitent pas de structuration particulière et peuvent être utilisés directement. Les catalyseurs à base de nanopoudres sont particulièrement efficaces. En effet, plus une particule est petite, plus sa surface est grande par rapport à son volume. Les interactions entre la particule et son environnement sont en conséquence plus importantes. Il convient de souligner que 95 % du marché des nanoparticules recouvre des matériaux couramment utilisés tels que les pigments pour peintures, les dispersions en milieu liquide, etc... [2].

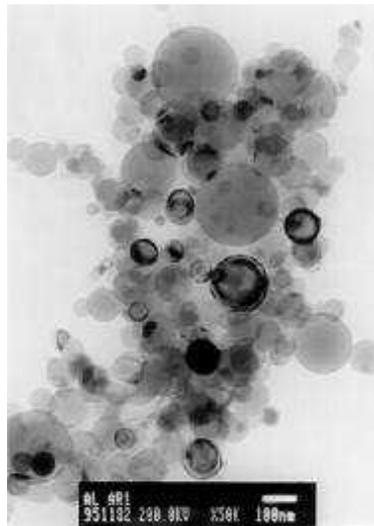


Figure I.1 : Observation par Microscopie Electronique en Transmission (image en champ clair) de nanoparticules d'aluminium obtenues par la méthode physique d'évaporation condensation en fluide cryogénique (argon) (Champion et Bigot, 1998)

I.1.2.2 Nanomatériaux de dimension 1 : nanofils, nanotubes et tétrapodes

Dans le domaine des nanomatériaux à une dimension, il convient de considérer les nanofils, les nanotubes et les tétrapodes.

Nanofils

Le terme de nanofil est généralement utilisé pour les nano-objets longilignes dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres pour la section et de 500 à 10.000 nanomètres pour la longueur.

Les nanofils peuvent être utilisés pour la transmission de signaux électriques, optiques et même chimiques. Ils peuvent également être envisagés comme fibres de renforts de textiles à haute limite élastique (blindage anti-chocs).

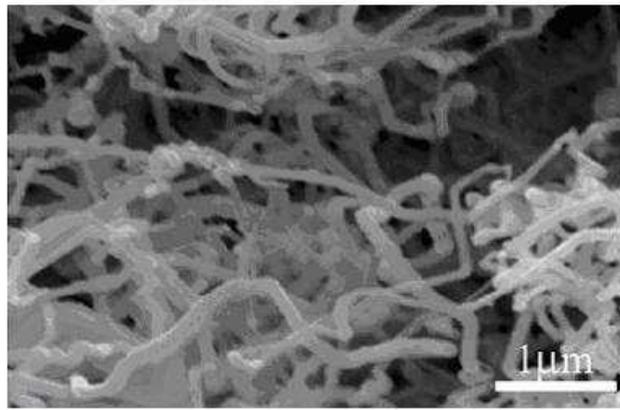


Figure I.2 : Nanofils de ZnO (Chen et coll., 2004)

✚ Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont constitués d'un ou de plusieurs tubes concentriques. Ils sont formés d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal ainsi que de deux demi-molécules de fullerène à chaque extrémité. Les nanotubes peuvent avoir une longueur de plus de 5 μm pour un diamètre de 0,7 à 1,5 nm (nanotube simple) ou de 2 à 50 nm (nanotubes multiples). Il est possible actuellement de fabriquer des nanotubes dont la longueur n'est pratiquement plus limitée [2].

Il n'a pas fallu longtemps aux nanotubes pour devenir mondialement célèbres. C'est en effet tout récemment, en 1991, que le Japonais Sumio Iijima, chercheur dans la société Nec a synthétisé ces longs cylindres carbonés baptisés depuis nanotubes. En observant des suies produites par un arc électrique entre deux électrodes de carbone, il a observé des tubes aux dimensions surprenantes : plusieurs micromètres de longueur, pour seulement quelques milliardièmes de mètre (nanomètre) de diamètre, soit environ le diamètre de la molécule d'ADN présente dans nos cellules.

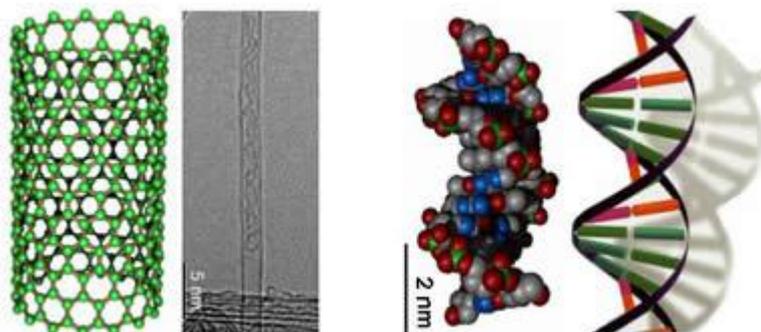


Figure I.3 : A gauche, un nanotube monofeuillet et sa structure moléculaire. A droite, la double hélice de l'ADN. Les dimensions sont comparables. (CNRS-ONERA)

✚ Tétrapodes

Les tétrapodes de ZnO sont susceptibles d'avoir des propriétés physiques particulières, notamment optiques. Les nanostructures en ZnO ont des propriétés de semi-conduction. Elles pourraient avoir des applications telles que l'augmentation de la résistance de composites en polymères ou l'absorption de microondes par exemple. Les jambes des nanotétrapodes de ZnO ont une longueur généralement inférieure à 20 μm [2].

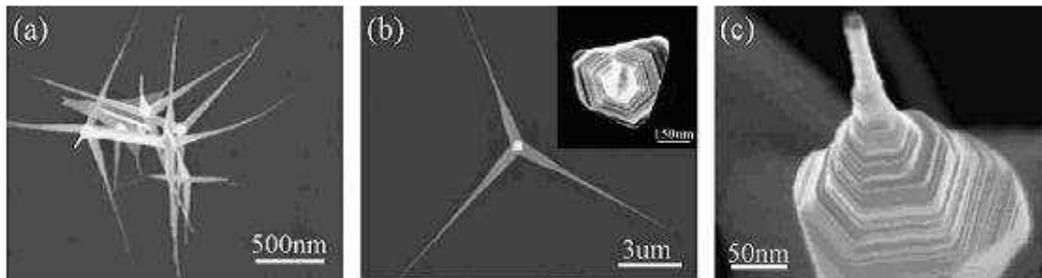


Figure I.4 : Observation de tétrapodes de ZnO (Wang et coll., 2005).

I.1.2.3 Nanomatériaux de dimension 2 : matériaux pour revêtements de surface

Les revêtements réalisés à partir de nanomatériaux constituent une voie de recherche très importante. Un revêtement peut être réalisé à partir de nano-couches élémentaires ou de multi-nanocouches pour doter la surface de propriétés mécaniques (dureté), thermiques (résistance à la chaleur, isolation), chimiques (résistance à la corrosion), biologiques, électroniques, magnétiques ou optiques.

Ces revêtements sont fabriqués par dépôt physique ou chimique.

Pour les besoins dans le domaine de l'électronique et des circuits intégrés ou encore dans le domaine des surfaces pour applications tribologiques, des multicouches peuvent être élaborées afin d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques [2].

I.1.2.4 Nanomatériaux de dimension 3 : les nanocomposites

Les nanocomposites sont des matériaux qui, de par leur structure intrinsèque (porosité, microstructure, présence d'un réseau nanocristallin), disposent de propriétés physiques particulières (optiques, diélectriques, etc.) et d'une grande surface d'échange. Les nanoparticules peuvent être incorporées ou produites dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. De nombreuses applications utilisent ces nouvelles propriétés [2].

Le terme nanocomposite connaît de nombreuses définitions, qui ont toutefois en commun la taille nanométrique du ou des renforts dans la matrice ou des domaines multiphasiques qui constituent le composite (Etats-Unis Sciences Physiques n°11, mai 2004).

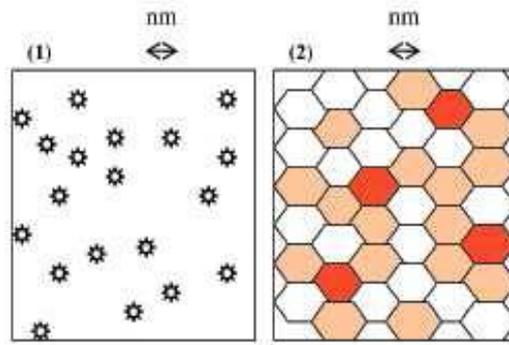


Figure I.5 : Définition morphologique de nanocomposites (1) Composite dont les renforts ont une dimension inférieure ou égale au nanomètre (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques dont la répartition en tailles caractéristiques est voisine de la centaine de nanomètres, voire (Etats-Unis Sciences physiques n°11, mai 2004).

I.1.3 Propriétés des nanomatériaux

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructures connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : métaux, céramiques, diélectriques, oxydes magnétiques, charpentes silicatées, carbones, polymères, etc.

Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. La diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm) [2] (Voir tableau I.1).

Une masse donnée de nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse constituée de particules de plus grande dimension.

Les matériaux nanocristallins sont constitués de polycristaux qui peuvent être monophasés ou polyphasés, ayant la dimension de cristallites dans le domaine 1 – 100 nm ou même dans une seule dimension [1, 4].

Ces matériaux contiennent une fraction importante des atomes situés aux limites des grains, fraction qui peut leur donner des propriétés intéressantes qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif [3].

Les matériaux nanocristallins ont des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de grain plus grande, parmi ces propriétés amplifiées par la présence des interfaces et du large rapport surface/volume, on peut citer : la dureté supérieure, diffusivité amplifiée, ductilité supérieure, densité réduite, module élastique réduit, résistivité électrique supérieure, chaleur spécifique plus grande, coefficient de dilatation thermique supérieur, conductivité thermique plus petite et propriétés magnétiques douces meilleures [1].

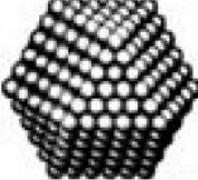
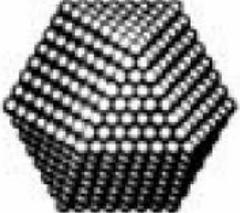
		Nombre total d'atomes	Atomes en surfaces (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

Tableau I.1 : Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule (Schmidt, 2001).

I.1.3.1 Propriétés optiques

Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau.

I.1.3.2 Propriétés de transfert thermique

L'ajout de nanoparticules peut permettre d'améliorer certaines propriétés avec de faibles fractions volumiques.

En effet, l'ajout de nanoparticules de fer ou de cuivre peut modifier la conductivité thermique de fluides caloporteurs. Un ajout de 0,2 % en fraction volumique de nanoparticules de fer se traduit par une augmentation de plus de 10 % de la conductivité thermique. Cette propriété est utilisée en Formule 1.

I.1.3.3 Dureté

La dureté d'un matériau correspond à sa capacité à résister à la pression. Plus un métal est constitué de grains fins, plus il est dur. Ainsi, le cuivre nanophase est deux fois plus dur que le cuivre normal. Au sein d'un métal classique, il existe des dislocations, qui sont des défauts de la structure unissant les agrégats. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le métal, on provoque un déplacement des dislocations et le métal se déforme. Or, dans un métal nanophase, les agrégats sont trop petits pour contenir des dislocations. En l'absence de ces défauts, la résistance à la déformation devient donc beaucoup plus importante : le nanomatériau est plus dur qu'un métal normal.

I.1.3.4 Malléabilité

La malléabilité d'un matériau représente sa capacité à se déformer sans se casser. Il s'avère que les céramiques nanophases sont beaucoup plus malléables que les céramiques classiques, à qui l'on reproche souvent d'être très cassantes. En effet, lorsqu'une fracture se forme dans un bloc solide de céramique, les atomes proches se déplacent et se réarrangent pour la combler. Plus les agrégats sont fins, plus le mécanisme de réparation s'opère facilement et rapidement : les grains glissent les uns sur les autres et les atomes ont peu de distance à parcourir. Ainsi, la taille des agrégats constitutifs confère aux nanocéramiques une grande malléabilité.

I.1.3.5 Transparence

Quand un matériau classique est opaque, le nanomatériau équivalent peut être transparent. En effet, les grains d'un matériau nanophase sont souvent trop petits pour disperser la lumière visible dont la longueur d'onde est supérieure à 380 nanomètres. Si sa structure ne comporte pas de lacunes trop grandes, le nanomatériau n'arrête donc pas la lumière.

I.1.4 Les risques liés aux nanoparticules

Les hommes vivent en permanence et depuis toujours dans une atmosphère chargée de nanoparticules : nanoparticules d'origine naturelle (poussières de sable, de sel marin, d'origine végétale, émises lors d'incendies ou d'éruptions volcaniques) ou nanoparticules liées à des activités humaines (feux de bois, condensation de gaz d'échappement des véhicules à moteur, chauffage urbain, etc.). Ainsi, que soit en milieu rural ou en milieu urbain, chaque litre d'air que nous inspirons contient plusieurs millions de nanoparticules, parfois beaucoup plus, en milieu urbain fortement pollué par exemple.

On connaît depuis longtemps les maladies pulmonaires plus ou moins graves provoquées par l'inhalation de poussières de taille micrométrique (entre 1 et 100 μm), notamment en milieu professionnel : pneumoconioses, cancers broncho-pulmonaires ou de la plèvre, pour ne citer que les principales. Certaines poussières ont ainsi une toxicité bien démontrée : poussières de fer, de béryllium, de charbon, de silice, d'amiante ou autres poussières minérales, poussières organiques, etc... [2].

Depuis une dizaine d'années, des données issues de l'épidémiologie environnementale et de la toxicologie expérimentale permettent de penser que les particules ultrafines (diamètre inférieur à 0,1 μm) pourraient, en raison même de leur dimension nanométrique, avoir une toxicité spécifique, et qu'il pourrait en être de même pour les nanoparticules manufacturées [2].

Dans le cas d'une exposition respiratoire, la littérature évoque la possibilité d'un passage dans la circulation sanguine des particules de taille nanométrique. Cette affirmation est controversée et la question reste ouverte. Les particules nanométriques peuvent également s'introduire dans le système nerveux central. D'après une expérience menée sur des rats exposés par voie inhalée pendant 6 heures à un aérosol de particules de graphite marquées avec un isotope radioactif, on observe une augmentation de la radioactivité dans les poumons mais aussi la présence d'environ 20 % de radioactivité dans le bulbe olfactif. Cette étude a été approfondie en menant une expérience avec un aérosol de particules d'oxyde de manganèse pendant 12 jours. On a alors noté une accumulation de manganèse dans le poumon, dans le bulbe olfactif et dans plusieurs régions du cerveau (striatum, cervelet, lobe frontal).

Les propriétés physico-chimiques des nanomatériaux sont des déterminants majeurs de leurs potentiels effets délétères sur la santé ; la taille étant l'une des propriétés les plus importantes dans ce sens. Une étude portant sur des rats exposés à des particules de noir de carbone de 14 nm et de 320 nm de diamètre, pour une quantité fixe de 500 μg , a montré une augmentation de

cellules inflammatoires pour les rats exposés aux nanoparticules de 14 nm tandis que cette même réaction ne s’observait pas dans l’autre groupe.

En raison de leur très petite taille, les nanoparticules peuvent présenter des propriétés physicochimiques totalement originales [2]. Une première caractéristique est leur forte réactivité. De façon générale, à volume total identique, celle-ci sera d’autant plus élevée, notamment avec les tissus biologiques, que leur taille individuelle est petite (rapport surface/volume élevé). Une seconde caractéristique est liée à l’instabilité de leurs propriétés physico-chimiques, selon leur milieu. Pour les plus fines, les forces d’interaction augmentent lorsque la dimension diminue. Ainsi, des nanoparticules introduites dans un gaz ou dans des solutions liquides vont s’agglutiner ou absorber des substances chimiques en suspension, modifiant leurs propriétés initiales. À l’inverse, la dispersion par usure des nanoparticules incluses dans des supports (peinture, pneumatiques...) est peu connue. Au total, il semble impossible de dresser un modèle standard : chaque nanoparticule engendre des effets (notamment toxicologiques) spécifiques, et la réponse biologique croît avec leur surface et leur longueur.

I.1.5 Applications des nanomatériaux

Le potentiel économique anticipé des nanotechnologies est phénoménal et il est prévu que les nanoparticules se retrouveront dans une multitude d’applications touchant une foule de secteurs d’activités.

L’étude de Développement et Conseil (2004), notamment, détaille les secteurs industriels concernés par le développement de nanomatériaux, (Voir l’annexe A).

Environnement

En matière d’environnement, l’utilisation des nanomatériaux est envisagée pour la réduction des émissions de polluants, le traitement des effluents notamment par photocatalyse et la purification des gaz, la production d’eau ultrapure à partir d’eau de mer, une meilleure utilisation, récupération et un meilleur recyclage des ressources existantes, des analyseurs chimiques spécifiques et multi-substances en temps réel, etc. Les nanomatériaux pourront être développés notamment sous la forme de membranes organiques nano-fonctionnelles, de catalyseurs, de filtres, de céramiques nanoporeuses et d’aérogels.

Energie

Les enjeux en matière d’énergie portent plutôt sur l’amélioration des performances des systèmes énergétiques, le développement d’énergies propres et les économies d’énergie.

Des recherches portent sur le développement de matériaux pour le stockage de l'hydrogène (notamment les nanotubes de carbone), une utilisation en tant que barrière thermique nanostructurée (comme les aérogels), une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, des panneaux solaires révolutionnaires (Les panneaux solaires de deuxième génération ont été développés avec la technologie des couches minces, ce qui permet de réduire la quantité de matériaux photosensibles utilisés), un éclairage plus économique, des accumulateurs électriques et des cellules de combustion compactes avec de larges surfaces internes, des lasers à puits quantique, des fenêtres intelligentes, des matériaux isolants plus efficaces, etc. Les nanoparticules sont utilisées en tant que supports de catalyse dans l'industrie automobile, membranes céramiques, piles à combustibles, photocatalyse, propulseurs et explosifs, revêtements anti-rayures, céramiques structurales et revêtement par vaporisation thermique.

Textile

L'objectif de l'industrie textile est d'améliorer la qualité et les fonctionnalités des textiles en développant des propriétés mécaniques intéressantes ou bien encore en intégrant des objets communicants. En particulier, des nanocomposites fibres-polymères sont en développement, du fait de leur résistance élevée, de leur transparence, de propriétés ignifuges et d'un très faible poids.

Chimie et matériaux

Les enjeux de l'industrie chimique portent essentiellement sur le développement de nanocomposites à matrice polymère, l'élargissement des domaines d'application des polymères et l'amélioration de certaines propriétés (allègement et renforcement des structures, amélioration des propriétés optiques, augmentation de la durabilité, mais également résistance au feu, aux températures élevées et aux chocs thermiques). Il s'agit notamment d'obtenir des céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces, des technologies de collage sans colle, de nouvelles technologies de soudage, des couches fonctionnelles (anti-adhésif, antistatique, etc.), des peintures, vitres et vêtements photo-actifs et autonettoyants, etc.

Cosmétiques

L'industrie cosmétique cherche à améliorer les propriétés des produits cosmétiques telles que la tenue, la transparence, la brillance et les propriétés optiques. A cet effet, des études portent notamment sur l'utilisation de nanoparticules en nano-dispersions et en microémulsions.

Plusieurs types d'applications sont développés par l'industrie cosmétique, notamment :

- filtration des rayonnements ultraviolets.
- tenue des crèmes solaires à l'eau.
- adaptation à l'environnement par effet photochromique.
- anti-âge de la peau.

Santé

Il s'agit du marché des particules inorganiques utilisées pour produire des agents antimicrobiens, des marqueurs biologiques pour la recherche et le diagnostic, des procédés de séparation biomagnétiques, des vecteurs d'administration de médicaments, des milieux de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique, des dispositifs orthopédiques et des écrans de protection solaire.

Les nanomatériaux peuvent notamment permettre d'améliorer les médicaments actuels, de délivrer des médicaments sur-mesure uniquement à des organes précis, d'obtenir des surfaces biocompatibles pour implants et des vaccins oraux à partir de nanoparticules, de produire des nanoparticules magnétiques à partir de supports biologiques ainsi que des matériaux biocompatibles.

Les médicaments seraient encapsulés dans une membrane nanoporeuse qui empêcherait la diffusion du médicament dans le sang pendant leur transport jusqu'à l'endroit ciblé. La membrane reconnaîtrait la cible et ne libérerait la substance active qu'à ce moment-là, on ciblerait donc mieux l'endroit où le médicament devrait agir et on limiterait les effets secondaires.

amélioration de la durée de vie ou de la biocompatibilité de prothèses par l'utilisation de céramiques (zircone nanocristallins) en remplacement de titane ou acier inox pour la réalisation de prothèses osseuses, par l'utilisation de carbure de silicium nanocristallin pour des valves de cœur artificiel.

En ce qui concerne les soins de santé, les nanomatériaux permettront de réaliser des moyens de diagnostic miniaturisés implantés afin d'obtenir des diagnostics précoces, en chirurgie d'améliorer l'ingénierie tissulaire et des implants avec des revêtements améliorant la biocompatibilité et la bioactivité, l'analyse d'ADN, la construction d'appareils d'ultraprécision, des systèmes d'analyse et de positionnement, de meilleurs systèmes optiques, des biopuces à haute densité, la détection de protéines, etc.

Automobile

On cherche à utiliser les nanomatériaux dans l'industrie automobile en vue de réduire le poids des véhicules, d'augmenter la résistance des pièces automobiles, notamment aux rayures,

d'augmenter la tenue à la température de certaines pièces, de diminuer la consommation d'énergie, de limiter les émissions de gaz à effet de serre et d'augmenter la sécurité et le confort des passagers. Les recherches portent notamment sur les nanocomposites à matrice polymère permettant d'augmenter la résistance des matériaux tout en diminuant le poids des pièces. Les nanomatériaux pourraient aussi contribuer à augmenter le rendement de la combustion des carburants et à accroître le rendement thermique des moteurs. Des couches de polymères d'épaisseur nanométrique pourraient modifier les propriétés thermiques des vitrages et créer un habitacle athermique (ce qui existe déjà pour les pare-brises). D'autre part, du fait de l'importante surface d'échange des nanoparticules, une application intéressante serait leur utilisation dans les pots catalytiques pour le traitement des gaz de combustion. Des peintures extérieures avec effets de couleurs, résistant aux égratignures, élastiques et sur lesquelles les salissures n'ont pas prise sont aussi envisagées.

Métallurgie

L'industrie de la métallurgie et de la transformation des métaux souhaite utiliser des nanomatériaux pour améliorer les propriétés des métaux (dureté et résistance à la corrosion) et diminuer le frottement des pièces mécaniques par des revêtements composés de nanomatériaux. Un autre objectif important est la diminution de l'utilisation de lubrifiants lors de la fabrication d'une pièce métallique. L'utilisation de nanocristaux pourrait permettre de concevoir des outils de coupe plus durs et plus résistants à l'abrasion et à la corrosion et ainsi d'améliorer les performances d'usinage.

Céramiques et matériaux de construction

L'industrie des produits céramiques cherche à renforcer les céramiques en introduisant des nanopoudres comme les nanoparticules de nitrure de silicium qui permettent de renforcer l'alumine. L'industrie du bâtiment développe des capteurs miniaturisés qui seront intégrés dans l'habitat afin d'améliorer le confort et la sécurité. Des recherches sont en cours pour réaliser des revêtements plus résistants ou présentant des propriétés anti-salissures ou antidérapantes.

D'autre part, dans le domaine du génie civil et des grands ouvrages, l'amélioration de la sûreté passe par le renforcement des matériaux de construction.

Electronique et communications

Dans l'industrie de l'électronique et des communications, les nanomatériaux permettent de nombreuses applications telles que : des mémoires à haute densité et des processeurs

miniaturisés, batteries et cellules à combustion, des composantes digitales logiques, des écrans plats à éclairage brillant, un couplage silice/substances organiques. Ils permettent des vitesses de traitement plus rapides et une plus grande capacité d'enregistrement.

✚ Défense

L'industrie de la défense s'intéresse à la détection d'agents chimiques et biologiques, elle recherche des circuits électroniques plus efficaces, des matériaux et revêtements plus résistants, Revêtement pour furtivité, des textiles légers et performants qui se réparent d'eux-mêmes, des systèmes de surveillance miniaturisés, des systèmes de guidage plus précis, etc.

✚ Aéronautique et spatial

Les nanomatériaux font aussi l'objet de nombreuses recherches dans le secteur aéronautique et spatial, afin d'améliorer la performance la légèreté des matériaux de structure, d'augmenter la durée de vie, de diminuer la consommation et d'améliorer la performance des moteurs. Un des objectifs est d'augmenter la résistance à la température des pièces, de façon à diminuer voire éliminer (solution idéale) les circuits de refroidissement pour gagner en énergie, rendement et performance.

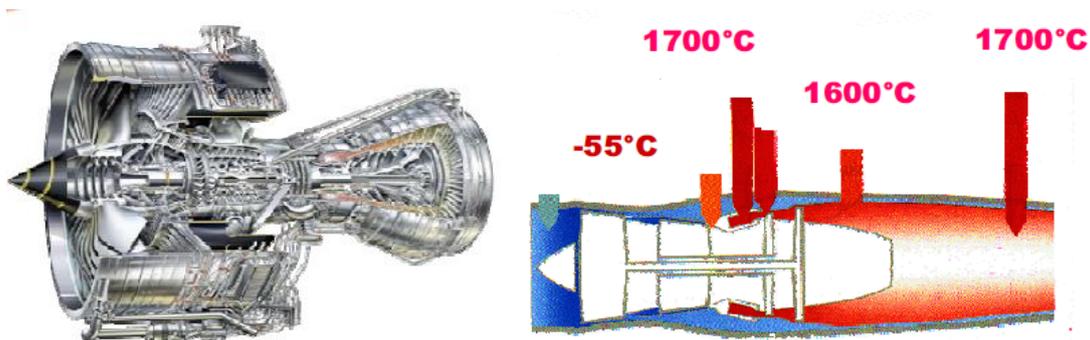


Figure I.6 : Les différentes températures d'un turboréacteur [31].

Pour atteindre ces objectifs, des recherches sont menées notamment pour améliorer les procédés de dépôt de surface sur pièces mécaniques et réaliser des revêtements permettant une protection mécanique, contre la corrosion, contre les agressions chimiques et constituant une barrière thermique.

A long terme (>10 ans) : recherche sur des matériaux métalliques ou composites à matrice céramique, métalliques ou polymères, à forte valeur ajoutée.

Composite Carbone-Carbone utilisé dans les freins. Addition de nanotubes de carbone pour améliorer le coefficient de frottement et les propriétés mécaniques des pièces

Composite Carbure de silicium (matrice carbure de silicium + fibre de carbone) utilisé pour des pièces très sollicités thermiquement, dans les chambres de combustion où la température

s'élève à 2000°C. L'addition de nanotubes de carbone dans la matrice composite permet d'améliorer la conductivité thermique.

I.1.6 Méthodes d'élaboration

Les techniques d'obtention des matériaux nanocristallins peuvent être classifiées selon la phase de départ dans le processus [1, 4, 7]. Dans le tableau I.2 sont énumérées ces techniques.

Phase de départ	Technique d'obtention
Vapeur	Dépôt physique des vapeurs, dépôt chimique en phase vapeurs, condensation des gaz inertes, pulvérisation, procédé plasma, ablation laser.
Liquide	Electrodéposition, solidification rapide, processus sol-gel.
Solide	Broyage mécanique, synthèse mécano-chimique, spark erosion.

Tableau I.2 : Classification des techniques utilisées pour l'obtention des matériaux nanocristallins [1-4].

Pour préparer des matériaux nanocristallins, il existe plusieurs techniques qui par leur nature peuvent produire des matériaux ayant de petites dimensions. Pour produire des nanoparticules en grande quantité, pour le moment seulement la recristallisation des rubans amorphes et le broyage mécanique semblent utilisables. Parmi les techniques utilisées dans la production des matériaux nanocristallins nous rappelons :

Dépôt physique en phases vapeurs : les vapeurs sont générées par diverses méthodes (évaporation, pulvérisation, ablation laser ou par faisceau d'ions), vapeurs qui sont après condensées sous un substrat. Cette méthode demande un vide très élevé (UHV) [4].

Dépôt chimique en phases vapeurs : dans cette technique, les espèces gazeuses réagissent chimiquement sur une surface chaude, dans le but de former un nouveau composé [4].

Spray conversion processing : la méthode implique l'atomisation des précurseurs dans des aérosols et leur dispersion par un milieu gazeux vers un réacteur chauffé où cette solution est évaporée et forme des particules ultrafines ou des couches minces [1, 4].

Pulvérisation : c'est une méthode de vaporisation des atomes et clusters (neutres et chargés) par l'action des ions accélérés à grandes énergies [7].

Ablation laser : utilise des lasers de haute énergie en impulsion pour vaporiser des clusters d'ions de la surface des solides [7].

Condensation des gaz inertes : cela consiste en la volatilisation des monomères, le refroidissement de ces monomères par un gaz inerte froid et la croissance des clusters par l'addition des monomères aux clusters ou par l'agrégation des clusters [7].

Processus sol-gel : cette méthode consiste dans la génération d'une suspension liquide (sol) qui est après transformée en un gel visqueux et ensuite en un solide [4].

Broyage mécanique : dans cette technique, des poudres élémentaires ou préallées sont déformées plastiquement, mélangées et déformées plastiquement de nouveau [1, 4].

Broyage mécanique avec l'insertion des germes nanocristallins : Le composé intermétallique Ni_3Fe a été aussi obtenu par broyage mécanique en utilisant un mélange de germes de Ni_3Fe et de poudres élémentaires de nickel et fer dans une proportion correspondant au composé intermétallique Ni_3Fe . Les germes de Ni_3Fe utilisés ayant eux mêmes été obtenus aussi par mécanosynthèse. L'influence positive des germes sur la formation du composé intermétallique, notamment pour de petits temps de broyage, est observée. Pour de grands temps de broyage, l'influence des germes est réduite parce que le Ni_3Fe commence à former lui-même des germes par le broyage des poudres élémentaires [8].

Synthèse mécano-chimique : dans ce processus, les matériaux sont activés mécaniquement par broyage mécanique dans le but d'induire des réactions chimiques entre eux pendant ou après broyage [4].

Cristallisation des rubans amorphes : un ruban amorphe est préparé par refroidissement rapide par exemple et ensuite il est recuit pour réaliser la recristallisation du solide amorphe [3].

On peut adopter un autre type de Classification des techniques utilisées pour l'obtention des matériaux nanocristallins selon les méthodes de production (physique, chimique et /ou mécanique), (Voir l'annexe B).

La méthode mécanique notamment le broyage réactif haut énergie ou la mécanosynthèse proprement dite, permettre l'obtention d'un matériau nanostructure qui n'est pas nécessairement homogène. Cette technique a montré sa capacité à synthétiser une variété de phases d'alliage à partir d'alliages parents ou des poudres élémentaires.

Elle est par ailleurs adaptée à la production de matériaux en quantités qui s'expriment en kilogrammes, voir en tonnes, contrairement aux autres techniques.

I.2 LA MECANOSYNTHESE

I.2.1 Définition

La mécanosynthèse (MA, mechanical alloying en anglais) est une technique d'élaboration des matériaux homogènes en poudre par des moyens mécaniques, ayant comme départ des mélanges de poudres des éléments [9-10].

I.2.2 Historique

La Mécanosynthèse (ou encore "Mechanical Alloying) est née aux Etats - Unis vers les années 1970 et a connu un essor considérable ces dernières années depuis la découverte de l'amorphisation à l'état solide et en raison de l'intérêt porté aux nanomatériaux. La mécanosynthèse se définit comme un procédé de synthèse de matériaux par cobroyage à sec ou en présence d'un agent de contrôle du procédé, de mélange de poudres d'éléments purs ou pré - alliés dans un broyeur à haute énergie. Cette technique s'ajoute ainsi à la panoplie des moyens d'étude de la métastabilité.

Au début des années 70, la mécanosynthèse permet par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur de broyeurs de type attriteur ou broyeur de type horizontal d'obtenir des poudres constitutives du matériau composite métallique souhaité. Le mélange initial composé de poudres base Al ou Ni (matrice du matériau) et des poudres d'oxydes et/ou de carbures est sollicité mécaniquement et soumis à une succession de collage (soudage) décollage (décohésion) des particules. Cette succession purement mécanique a pour rôle d'homogénéiser physiquement les constituants initiaux. A l'origine, aucune réaction chimique n'était visée par ce procédé. Des matériaux correspondant à cette première phase historique de la mécanosynthèse (dite mécanosynthèse de première génération) sont actuellement produits industriellement [24].

I.2.3 Appareillage

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

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

- attriteur
- broyeur planétaire
- broyeur vibreur
- autres types

L'attriteur : est constitué d'une enceinte dans laquelle un pilon vertical, sur lequel sont fixées perpendiculairement des barres à 90° les unes par rapport aux autres, entraîne en mouvement des billes [9-10]. Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure I.7

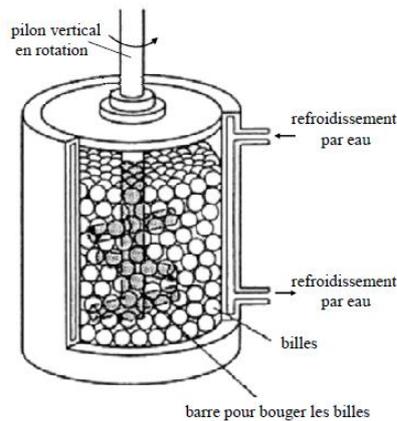


Figure I.7 : Dessin d'un attriteur [9].

La capacité d'un attriteur est comprise entre 0.5 et 40 kg de poudre, mais l'énergie fournie à cette poudre est faible ; l'attriteur est un broyeur de faible énergie.

Le broyeur vibrant : est composé d'une jarre dans laquelle sont contenues des billes. La jarre est déplacée horizontalement en avant, en arrière et latéralement avec une fréquence d'environ 20 Hz (modèle Spex 8000) [9-10-11].

Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure I.8.

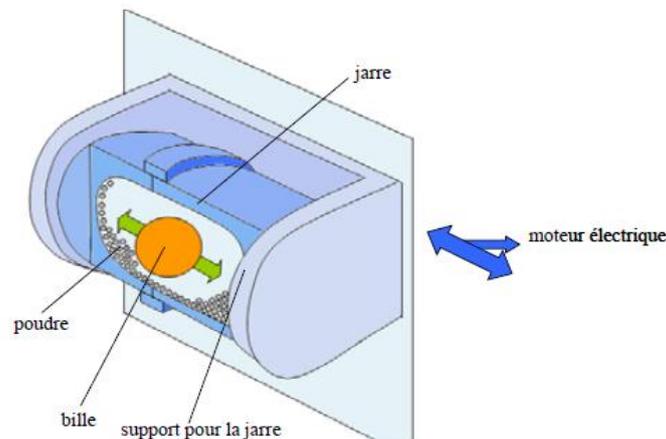


Figure I.8 : Exemple de broyeur vibrant [14].

La capacité de ce type de broyeur est de quelques dizaines de grammes de poudre, mais la vitesse d'impact des billes est de l'ordre du m/s et la fréquence de choc de l'ordre de cents de Hz [9-10-11]. Le broyeur vibrant a la plus haute énergie parmi les broyeurs utilisés dans la mécanosynthèse.

Le broyeur planétaire : est composé d'un disque sur lequel sont fixées les jarres ; le disque tourne dans une direction et les jarres dans la direction opposée [9-12]. Un schéma de ce type de broyeur est montré dans la figure I.9.

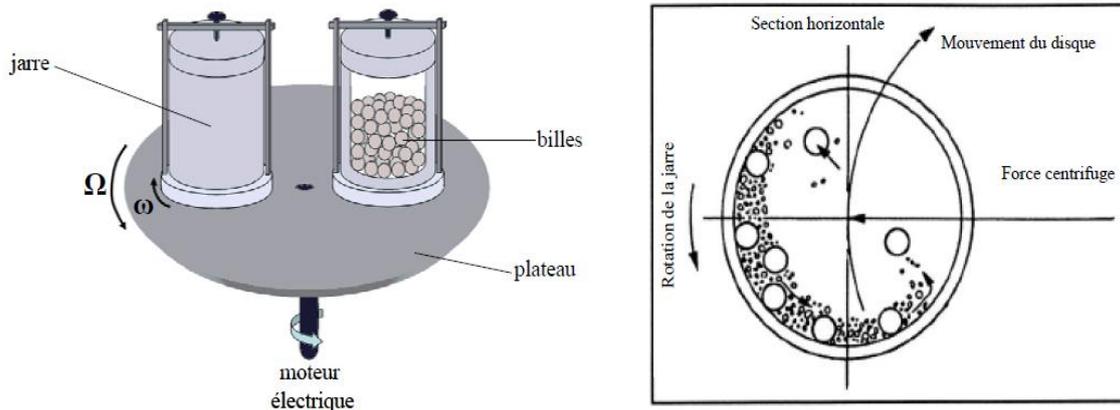


Figure I.9 : Schématisation d'un broyeur planétaire [13], et de l'action des billes pendant le processus [9].

Comme la jarre et le disque tourne dans des directions opposées, la force centrifuge générée par le disque et la jarre une fois s'ajoute et une autre fois se retranche, (forces opposées en direction). Ceci fait qu'à la fois les billes restent sur la paroi (effet de friction sur la poudre) et après elles volent vers l'autre côté de la jarre frappant la poudre (effet d'impact) [9-10].

La capacité typique des broyeurs planétaires est de l'ordre des 102 g de poudre par jarre. L'énergie fournie est beaucoup plus grande que dans le cas d'un attriteur ; le broyeur planétaire est un broyeur de haute énergie.

I.2.4 Les paramètres impliquent dans la mécanosynthèse

L'énergie du broyeur dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [16]. L'énergie du broyeur nous donne un autre paramètre important la vitesse de broyage.

La vitesse de broyage : une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation) [9-10].

La nature des billes et des jarres, considère le type d'acier des billes, leur dimension et leur nombre qui ont des influences sur l'efficacité du broyage [9-10-11].

Le rapport masse bille/masse poudre, influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, avec la croissance de ce rapport il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [9-10-11].

Le degré de remplissage, de la jarre avec les billes est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume du jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes [9-10-11].

L'atmosphère dans laquelle se poursuit le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N₂ ou H₂ pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc... [9-10].

Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans le composé final [17]. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composées organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte).

Temps de broyage, c'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage [11].

Broyage continu ou séquentiel : le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses [18].

L'utilisation des agents de contrôle du processus peut conduire à une taille de cristallite déterminée, par la régulation des processus de soudage à froid, mais avec des effets contaminants sur la poudre finale [9-10].

La température de broyage a aussi une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide [9-10]. La température varie pendant le processus de broyage ; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [19].

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

- les billes et les jarres – contamination en fer, dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [1, 2] ;
- les poudres broyées – la nature de ces poudres, la dimension des particules, le type de poudre (fragile, ductile) [20] ;
- l'atmosphère de broyage – réaction avec la poudre broyée et obtention des produits indésirés ;
- agents de contrôle du processus – généralement des produits organiques ajoutés en proportion de 1 – 5 % massique aux poudres broyées qui forment des produits incorporés dans le composé final [9-10];
- température de broyage ;
- temps de broyage.

Une méthode de réduction de la contamination sans trop diminuer le rendement des broyeurs est proposée dans la référence [21].

I.2.5 Principe de broyage

Lors du broyage, les particules de poudre s'écrasent entre les billes où entre les billes et les parois des jarres puis s'allongent sous l'effet de la pression, (figure I.10). L'énergie transférée à la poudre au cours des chocs produit des déformations importantes accompagnées du phénomène de durcissement et d'élévation de la température locale. Cette élévation peut être significative et favorise certaines transformations. Il a été montré l'existence de deux seuils énergétiques au cours des chocs billes-billes ou billes-parois. Le premier se présente comme étant le minimum nécessaire pour amorphiser un système donné et le deuxième comme étant un maximum au-delà duquel le système se recristallise partiellement (fracture et soudure) [24].

Ces mécanismes répétés conduisent à la formation de structures de plus en plus fines dans lesquelles prennent place des relations à l'état solide jusqu'à l'obtention du produit final qui a une composition proche de celle du mélange initial [15].

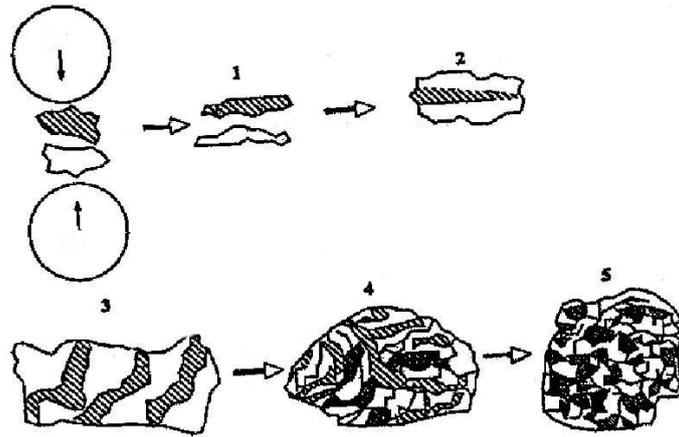


Figure I.10 : Mécanismes de soudure et fracture conduisant à une distribution Nanométrique [15].

I.2.6 Types de matériaux soumis au broyage

L'élaboration d'un nouveaux composé à partir des ses éléments par broyage mécanique a comme base les processus de soudage et fracturation répétés assurés par l'action des billes qui frappent une certaine quantité de poudre entre eux et entre les billes et la paroi [9-11-16]. La conséquence de la fracture des poudres est la formation de nouvelles surfaces qui peuvent coller sur d'autres particules de poudres ou sur lesquelles des grains peuvent être attachés [22]. Quand le produit final est obtenu entre les processus de soudage et fracture, un équilibre est établi, ce qui conduit à une dimension stable pour les particules. Cette dimension minimale de grains est probablement donnée par l'impossibilité de la propagation et nucléation des fissures dans la cristallite [23].

Il existe trois types de mélanges de départ qui ont été décrits : systèmes ductile – ductile, ductile – fragile et fragile – fragile.

Système ductile – ductile

Au début, les particules s'aplatissent, et forment des structures lamellaires qui se soudent entre elles. Ces structures sont ensuite fragmentées par la continuation du broyage, et l'épaisseur des lamelles décroît. Après un broyage suffisamment long, le mélange réalisé devient de l'ordre atomique [9-11-16].

Système ductile – fragile

Le composé ductile est laminé et celui fragile est fragmenté dans la première étape, suivi par l'incorporation du composé fragile entre les lamelles du composé ductile. Avec la poursuite du broyage, ce mélange est fragmenté, suivi par une distribution uniforme du

composé fragile dans la matrice ductile et en final il est possible de réaliser un mélange au niveau atomique (un vrai alliage ou un composé intermétallique) [9-10-16].

Système fragile – fragile

Normalement ces poudres ne peuvent pas être alliées par broyage mécanique [16], mais, sous l'influence de la température, il est possible de faire une activation thermique [11] accompagnée par une diminution de la taille des particules quand la poudre moins fragile peut se comporter comme les matériaux ductiles (limite de fragmentation) [9-10]. Quand un constituant est devenu ductile, le processus a lieu comme pour les systèmes fragiles – ductile.

I.3 UN POINT SUR LES ALLIAGES A BASE DE Al-Ti

I.3.1 Propriétés des éléments pure

- Aluminium :

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

La masse volumique de l'aluminium est de 2700 kg/m^3 . L'utilisation de l'aluminium s'impose donc dans les domaines de la construction aéronautique et du transport.

Grâce à la couche d'oxyde qui se forme en surface, les alliages d'aluminium résistent à la corrosion. On peut rendre cette couche protectrice d'oxyde plus épaisse par anodisation. Par contre, dans les milieux corrosifs, les alliages d'aluminium peuvent subir les effets de la corrosion. Des piqûres, de la corrosion sous contrainte, de la fatigue corrosion, voire de la corrosion généralisée peuvent se développer. Pour des conditions données, la sévérité de l'attaque dépend de l'alliage utilisé et de son état.

La conductibilité électrique de l'aluminium commercialement pur atteint 62 % de celle du cuivre. Par ailleurs, la masse volumique du cuivre est plus élevée que celle de l'aluminium. Un conducteur en aluminium, dont la masse est inférieure à celle d'un conducteur en cuivre, s'échauffe moins.

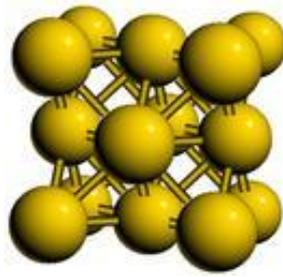


Figure I.11 : La Structure cristalline d'aluminium.

L'aluminium a une température de fusion relativement basse, d'environ 660°. Il en résulte une facilité de fusion qui présente un avantage certain pour les opérations de fonderie. L'aluminium est très ductile, on peut aisément le mettre en forme à l'état solide, par déformation plastique [36].

- Titane :

Le titane possède des propriétés mécaniques importantes pour une masse volumique relativement faible et un point de fusion élevé. Il se caractérise notamment par de grandes résistances à la traction, à la fatigue, au fluage et une bonne résistance vis-à-vis de l'oxydation et de la corrosion au-dessous de 400°C. Il existe aussi différents alliages de titane présentant des propriétés améliorées et conservant leurs caractéristiques mécaniques jusqu'à des températures voisines de 600°C [25].

L'ensemble de ces propriétés a historiquement fait du titane un métal très prisé par les industries aérospatiale et aéronautique, et ceci pour un grand nombre d'applications concernant par exemple :

Les avions : pièces de suspension, raidisseurs, éléments de transmission de train d'atterrissage, boulonneries, rivets....

Les hélicoptères : cloisons, planchers, pare-feu, moyeux de rotor, rouets de compresseur...

Les réacteurs : disques de compresseurs, ailettes, aubes, entretoises, brides, carters...

Le titane peut être considéré comme un matériau encore relativement confidentiel. En effet, sa consommation mondiale en 2000 est estimée à environ 50 à 60 000 t, maximum 100 000 t. Son prix moyen est assez élevé. Il est d'environ 18 euros/Kg, soit 2 fois celui du nickel, 8 fois celui de l'aluminium et 12 fois celui de l'acier inoxydable. Malgré cela, ces applications sont relativement diversifiées et concernent de nombreux secteurs [28].

Le titane, l'un des premiers éléments de transition, possède un nombre encore raisonnable d'électrons à modéliser, tout en présentant les difficultés liées à la modélisation de la couche 3d. D'un point de vue technologique le titane métallique est intéressant car léger,

et très résistant, aussi bien mécaniquement que face à la corrosion. On l'utilise dans le domaine médical, dans le nucléaire, et surtout dans l'industrie aérospatiale, pour ses propriétés mécaniques et sa légèreté. Sous pression et en température, le titane est le siège de transitions de phases. Les phases ainsi créées peuvent aussi être obtenues par alliages. Leur présence affecte fortement les propriétés mécaniques du métal. On peut trouver une revue sur les propriétés du titane pour l'industrie et son poids économique dans la référence [26].

Le titane présente 3 phases différentes : α , β et ω

- La phase α est celle que l'on trouve à température et pression ambiantes.

C'est une structure hexagonale compacte (hcp) [26].

- La phase α transite vers la phase β à 1155 K. C'est une structure cubique centrée (cc) [26].

- La phase α transite vers la phase ω sous pression (2 à 17 GPa). La phase ω a une structure cristallographique peu répandue, constituée d'un réseau de Bravais hexagonal (hex) avec 3 atomes par maille (cf) [26].

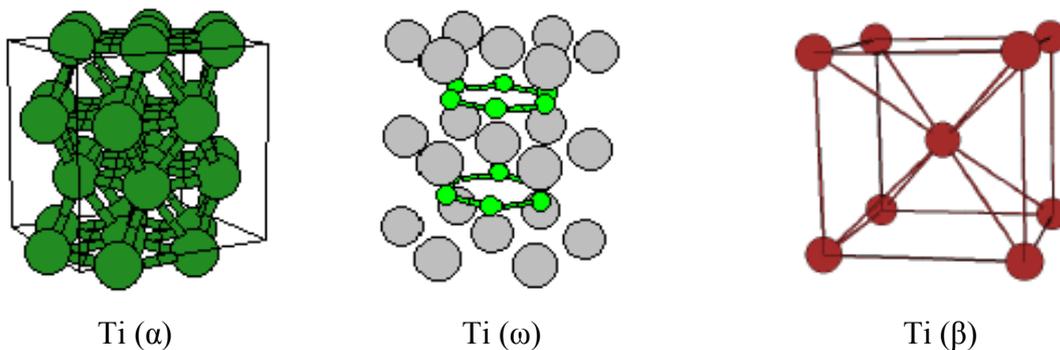


Figure I.12 : Les différentes phases de titane.

Les différentes caractéristiques remarquables du titane et de ces alliages sont principalement leur :

- faible masse volumique (4,5 g/cm³), soit environ 60 % de celle de l'acier.
- excellente tenue à la corrosion, notamment dans l'eau de mer ou le corps humain par formation d'une couche naturelle d'oxyde de titane de quelques nanomètres d'épaisseur.
- caractéristiques mécaniques élevées jusque 600 °C.
- mise en œuvre et transformation à partir des techniques existantes de moulage, mise en forme et d'usinage, bien que nécessitant parfois des précautions particulières.
- coefficient de dilatation légèrement inférieur à celui de l'acier et égal à 50 % de celui de l'aluminium.
- faible conductibilité thermique.

Général		
Nom, Symbole, Numéro	Aluminium, Al, 13	Titane, Ti ,22
Série chimique	métal pauvre	Métaux de transition
Groupe, Période, Bloc	13 (IIIA), 3, p	4, 4, d
Masse volumique	2 700 kg/m ³	4507 kg/m ³
Conductivité électrique	37,7×10 ⁶ S/m	2,34×10 ⁶ S/m
Conductivité thermique	237 W/(m·K)	21,9 W/(m·K)
Couleur	blanc lustre métallique	Blanc argente
Propriétés atomiques		
Masse atomique	26,981 538 u	47,867 u
Rayon atomique (calc)	125 (118) pm	140(176) pm
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ¹	[Ar] 3d ² 3s ²
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 3	2, 8, 10, 2
État(s) d'oxydation	3	4
Structure cristalline	cubique face centrée	Hexagonale
Propriétés physiques		
État ordinaire	solide	solide
Température de fusion	933,47 K	1941 K
Température de vaporisation	2792, K	3560 K
Vélocité du son	6400 m/s à 20 °C	5990 m/s à 20 °C

Tableau I.3 : propriétés physiques, chimique et atomique du titane et d'aluminium.

I.3.2 Propriétés des alliages à base de Ti-Al

Le développement des avions et des engins spatiaux nécessite de nouveaux alliages présentant des propriétés spécifiques. Il est donc nécessaire de mettre au point, pour la réalisation de ce projet, de nouveaux alliages présentant à la fois une densité nettement plus faible que celle d'un superalliage, une résistance mécanique élevée à haute température, une grande stabilité dimensionnelle et une bonne tenue à l'oxydation [30].

Les alliages intermétalliques à base de TiAl présentent par rapport aux alliages de titane classique divers avantages : module d'élasticité plus élevé, densité plus faible, meilleure tenue mécanique et plus grande résistance à l'oxydation. Ces alliages conservent par ailleurs une bonne stabilité dimensionnelle et des conductivités thermiques plus grandes. Tous les

critères étaient réunis pour en faire des matériaux de choix pour des applications à haute température [30].

Les alliages de titane classique, qui avaient déjà permis d'améliorer le rendement des moteurs de turbine à gaz en remplaçant les superalliages base nickel et base fer, ne peuvent répondre à ces nouvelles exigences. En effet, quand la température utilisée est supérieure à 600°C, leur résistance mécanique et leur tenue au fluage deviennent insuffisantes. De plus, des problèmes d'oxydation apparaissent, du fait de la formation à leur surface d'une couche fragilisée par oxydation, ce qui conduit à des amorçages de rupture en fatigue [30].

Depuis ces 20 dernières années, les composés intermétalliques sont largement étudiés, les plus grands progrès concernent les composés intermétalliques de types A_3B et AB . Les composés intermétalliques tels que Ni_3Al , $NiAl$, $TiAl$, et Ti_3Al présentent de bonne tenue en température, ils pourraient donc être utilisés comme matériaux de structure mécanique à haute température. Actuellement, certains éléments de turboréacteurs fabriqués en alliages de Ni_3Al , de $TiAl$ et de Ti_3Al sont en train d'être testés en dimensions réelles. En particulier, les composants en alliages de Ti_3Al sont déjà utilisés en pratique [30].

Parmi les composés intermétalliques expliqués précédemment, les alliages à base de $TiAl$ et Ti_3Al , sont extrêmement prometteurs pour les applications à haute température. Ils présentent par rapport aux alliages conventionnels divers avantages: module d'élasticité plus élevé, densité plus faible, meilleure tenue mécanique (résistance spécifique σ/ρ : contrainte à rupture/masse volumique) en température et plus grande résistance à l'oxydation par la formation en surface d'une couche passivant d'alumine. Ces alliages conservent par ailleurs une bonne stabilité dimensionnelle et ils sont ductiles à la température d'utilisation. De plus, ils ont des conductivités thermiques assez grandes. Tous ces critères étaient réunis pour en faire des matériaux de choix pour des applications à haute température [30].

La famille des composés intermétalliques à base de Ti-Al comprend trois composés principaux : Ti_3Al , $TiAl$ et $TiAl_3$. La comparaison de propriétés de ces trois composés avec les alliages de titane et les superalliages base nickel est montrée dans le (tableau I.4) [30].

propriété	alliage de titane classique	Ti ₃ Al	TiAl	TiAl ₃	superalliages base nickel
densité (g/cm ³)	4,5	4,1-4,7	3,7-3,9	3,37	8,3
point de fusion (°C)	~1600	1600	1460	1350	~1400
module d'élasticité (GPa)	96-110	110-145	176	166	206
limite d'élasticité (MPa)	380-1150	700-990	400-630	160	80-1200
résistance à la traction (MPa)	480-1200	800-1140	450-700	---	1250-1450
allongement à rupture (%)	10%-20%	2-7%	1-5%	---	3-5%
limite au fluage (°C)	538	815	1038	---	1095
résistance à l'oxydation (°C)	539	649	1038	---	1095
structure cristallographique	H.c.p/B.c.c	D019	L10	D022	F.c.c/L12

Tableau I.4 : Comparaison des propriétés de l'alliage à base de TiAl avec celles des superalliages base nickel et des alliages de titane classique [30].

On peut constater dans le tableau I-1 que le module d'élasticité et la résistance à l'oxydation du composé TiAl sont meilleur que ceux de l'alliage de titane classique et du composé Ti₃Al, et que sa densité est presque la moitié de celle de superalliage base nickel. Quant à TiAl₃, sa densité est la plus basse parmi ces matériaux, mais son point de fusion est trop bas.

En particulier ces dernières années, beaucoup de progrès significatifs ont été observés sur son utilisation dans le domaine aéronautique et automobile. Il apparaît que les alliages à base de TiAl seront les matériaux très prometteurs pour utilisation à haute température.

I.3.3 Diagramme d'équilibre de l'alliage binaire Ti-Al

La figure 1.1 est le diagramme d'équilibre Ti-Al [27, 29, 30]. On peut constater dans le diagramme que les alliages à base de TiAl correspondent à un domaine de composition comprise entre 35-65% (en at.%) d'Aluminium à 25°C, et peuvent comporter soit les deux phases γ (TiAl) et α_2 (Ti₃Al), soit une seule phase γ .

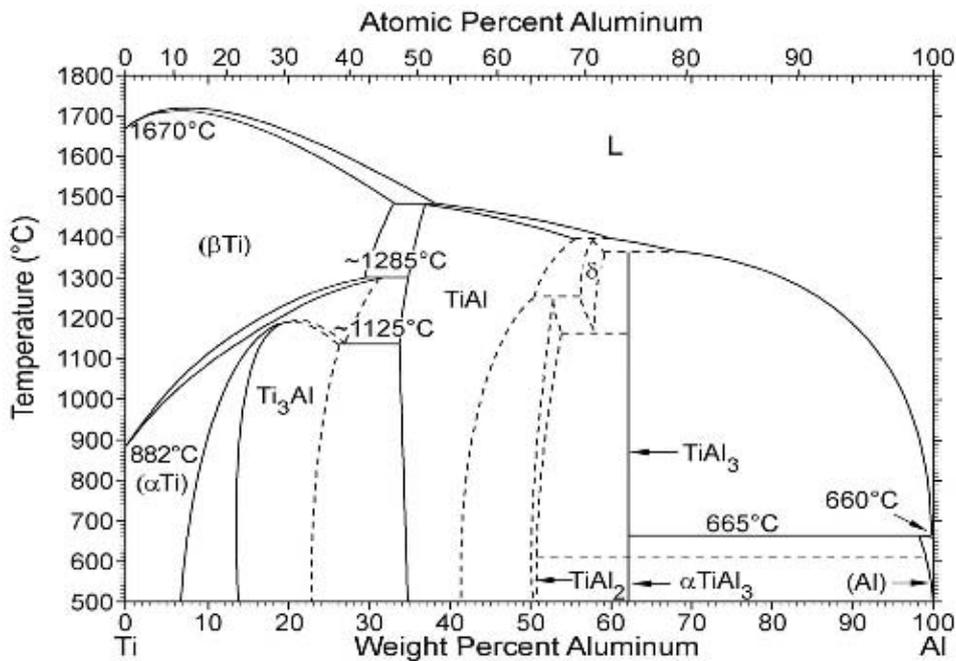


Figure I.13 : Diagramme de phase Ti-Al d'après J.L. Murray [27, 29, 30].

Les alliages intermétalliques constituent une nouvelle classe de matériaux de structure pour des applications très variées : spatiales, automobiles, aéronautiques etc.

I.3.4 Exemples d'applications des alliages à base de Ti-Al

Dans le domaine spatial, la réalisation de projets tels que les avions hypersoniques permettrait de développer et d'explorer l'espace en réduisant les coûts d'accès aux orbites basses.

Ces avions hypersoniques peuvent être conçus pour décoller et atterrir comme les avions conventionnels et seraient réutilisables, ce qui permettrait de réduire leur coût. Pour augmenter les performances du véhicule, il faut des matériaux plus légers pour réduire la masse de l'avion et le coût d'accès. Il semble donc que la mise au point de matériaux légers et résistants en température soit l'une des conditions majeures à l'aboutissement de ce projet [30].

En ce qui concerne les applications dans les turboréacteurs, on cherche à développer des turbines petites et efficaces, ceci implique un rapport poussé/masse plus élevé.

Les alliages à base de TiAl offrent des potentialités intéressantes dans les pièces rotatives des turboréacteurs en raison de leur faible densité et de leur bonne tenue en température. Leurs propriétés de résistance sont bien supérieures à celles d'autres alliages de structure mécanique lorsque la densité du matériau devient un critère important [30].

Dans les moteurs aéronautiques, le partage des poids de titane est d'environ 25% étant appliquée principalement dans les sections du ventilateur et du compresseur pour les disques et les pales qui fonctionnent à des températures allant jusqu'à environ 500 ° C. Dans un moteur récent comme le GE-90 Aero-Engine (figure I.14) utilisé pour le Boeing 777, les grandes pales généralement fabriqués à partir de Ti-6Al-4V ont été remplacées par des pales en composites de polymères. Mais, comme on peut le voir à partir de la (Figure I.14) encore un grand nombre de pièces en titane et TiAl sont utilisés dans ce moteur [29].

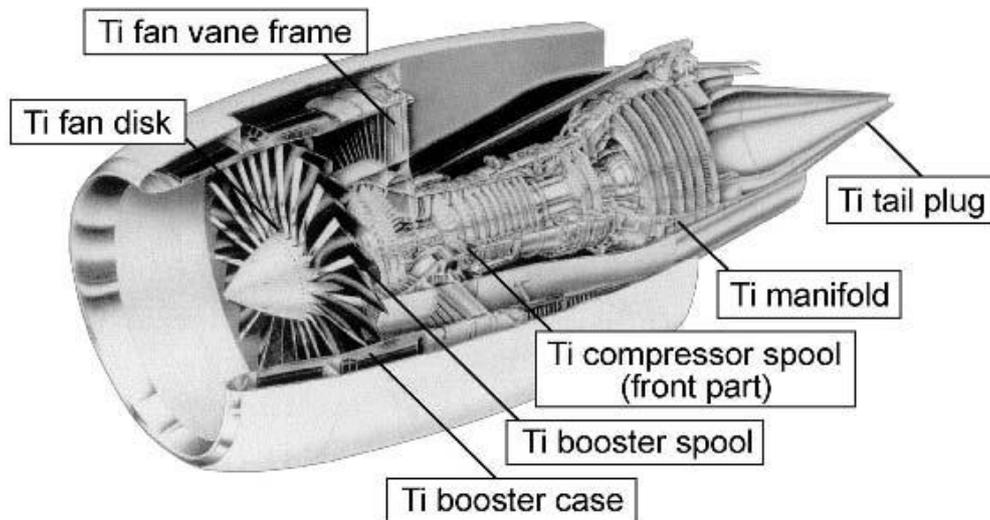


Figure I.14 : alliage Al-Ti dans le GE-90 aero-engine [29].

Les principaux critères de dimensionnement de la structure de l'Airbus A380, et les développements effectués pour étudier l'application de nouveaux matériaux et de technologies avancées sont décrits. Sur l'Airbus A380, des nombreuses innovations sont présentes, en particulier dans le domaine des matériaux composites, du GLARE, des alliages d'aluminium et de titane à haute résistance ou tolérants aux dommages, et des structures soudées [28].

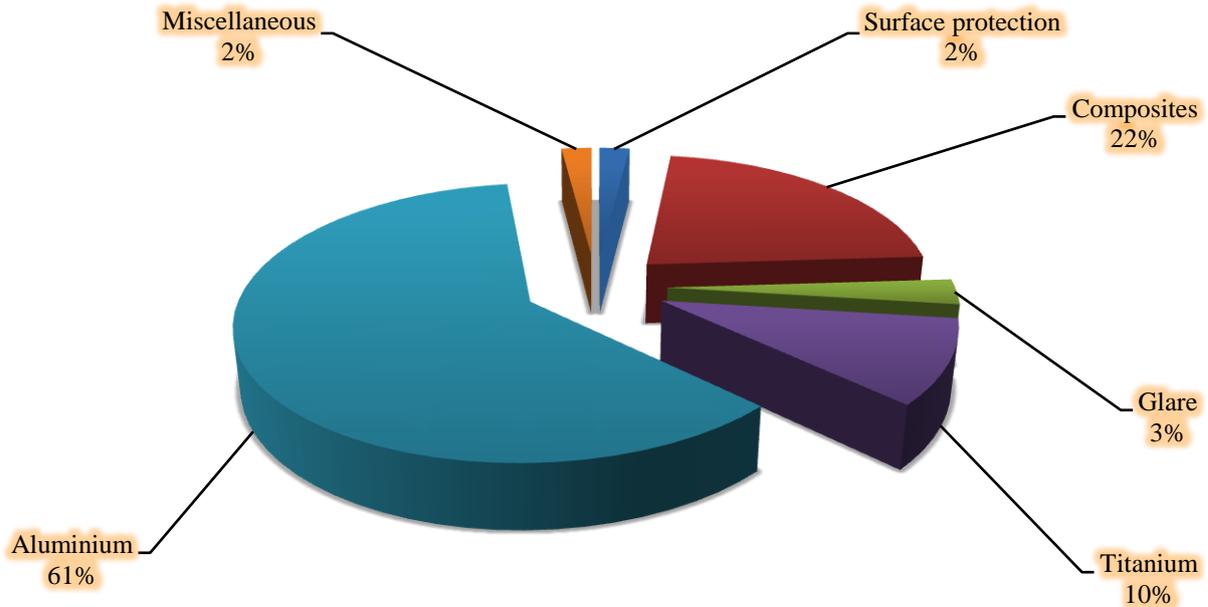


Figure I.15 : Materials distribution (weight breakdown) on A380 Structure [28].

Distribution des matériaux en masse sur la structure.

L'A380 a été sujet à de nombreuses recherches au niveau des matériaux. En effet, les matériaux composites représentent 22% du poids de l'A380 : l'aluminium 61%, le glare 3%, le titane 10% et les 4% restant étant composé de surfaces de protection et de matériaux divers.

Les matériaux sont choisis par les ingénieurs selon 3 classes de critères [28] :

- les critères techniques :
 - le module d'Young (module d'élasticité)
 - la densité des matériaux
 - la tenue à la fatigue, à la foudre et au feu
 - la corrosion
- les critères commerciaux :
 - prix
 - disponibilité
- les critères technologiques :
 - l'assemblage
 - la soudabilité
 - l'usinabilité
 - la possibilité d'automatisation
 - le stockage

CHAPITRE II

ELABORATION ET CARACTERISATION DES ALLIAGES Al-Ti

II.1 Condition d'élaboration des alliages Al-Ti

II.1.1 Equipement

Pour notre étude, Les opérations de broyage ont été réalisées avec un broyeur planétaire RETSCH PM 400 (Figure II.1.a). Il permet le broyage à sec et à l'état humide.

La vitesse Ω librement sélectionnable de 30 à 400 tr/min. [32]

C'est un broyeur constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dispose quatre ou deux jarres tournant autour de leur axe dans le sens opposé au mouvement du plateau (Figure II.2). Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des effets à très haute énergie de chocs, de frottements des billes sur les parois des jarres.

La vitesse de rotation des jarres ω est, de plus corrélée à celle du plateau Ω par la relation $\omega = -1,25\Omega$.



Figure II.1.a : Broyeur planétaire, de marque commerciale RETSCH PM 400, utilisé pour la mécanosynthèse des alliages Al-Ti.



Figure II.1.b : Les jarres et les billes de broyage appropriés dans le PM400.

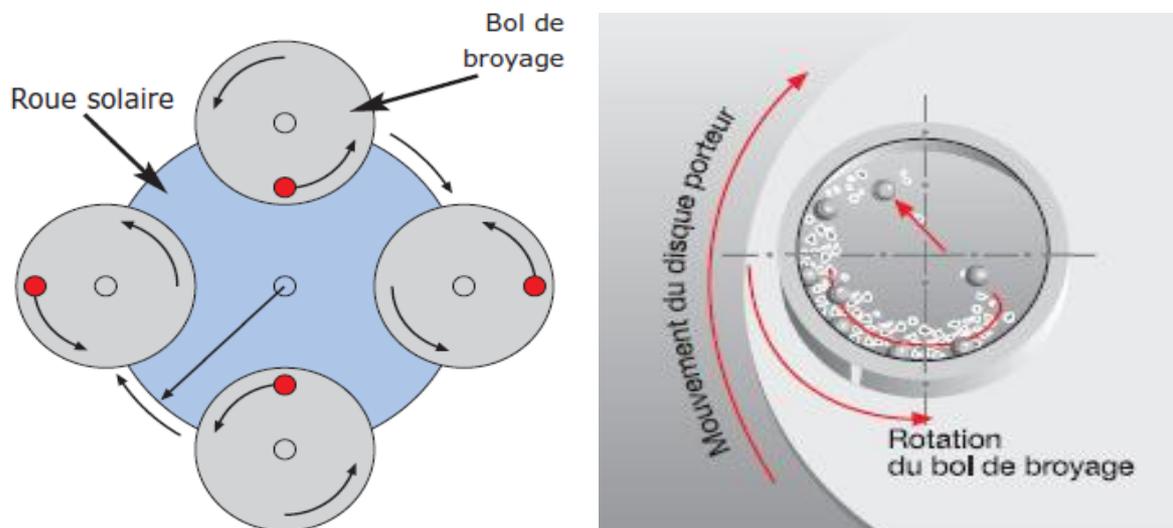


Figure II.2 : Schémas expliquant le fonctionnement du broyeur planétaire.

Le broyage mécanique s'effectue généralement sous atmosphère contrôlée (argon, azote, ...).

Les préparations de la charge (poudres et billes) ont été effectuées dans une boîte à gants (figure II.3), sous argon afin de prévenir tout risque contamination des poudres pendant le broyage. Cette dernière a été entièrement réalisée au sein du laboratoire de sciences et génie des matériaux (U.S.T.H.B).



Figure II.3 : Boîte à gants.

II.1.2 Paramètres de broyage

La synthèse de l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$ a été réalisée à partir d'un mélange de poudres d'éléments purs du titane et d'aluminium. Le broyage à partir de poudre d'éléments purs conduit à une solution solide Al-Ti après quelques heures. La structure des échantillons synthétisés ont été étudiées après différentes durées de broyage (0, 6, 12, 24, 48 et 100 heures).

Pour éliminer les contraintes induites pendant le broyage, nous avons nettoyé les jarres avec la silice (sable) et en suite par l'eau distillée avons et après chaque utilisation.

Les jarres et les billes auront préalablement été dégazés et maintenues en boîte à gants. L'atmosphère régnant dans les jarres au cours du broyage est alors un gaz inerte, l'argon.

Les jarres ne seront à nouveau ouvertes qu'après le broyage, une fois réintroduites dans la boîte à gants.

Les paramètres utilisés pour les broyages ont été les suivants :

- 10 gramme de poudre par jarre avec 8 billes, (RBP=25) un rapport bille/échantillon de 250/10.

$$R.B.P = \frac{\text{Masse des Billes}}{\text{Masse des Matériaux}} \quad (\text{II.1})$$

- Les poudres élémentaires sont mélangées et chargées dans les jarres en acier chromé de 250 ml, contenant des billes de 20 mm de diamètre.
- Broyage réalisé sous atmosphère inerte et sèche (argon sec).
- Broyage constitué de cycles de 30 min de broyage alternées avec 10 minutes de pause.

- La vitesse du plateau Ω a été la même dans toutes les expériences, soit 250 tr/min.

II.1.3 Mise en forme des poudres par compaction a froid

La compaction à froid est une étape intermédiaire pour l'élaboration des matériaux massifs.

L'échantillon est compacté par l'application d'une pression uni-axiale ou isostatique qui provoque d'abord un réarrangement des grains, puis des déformations élastiques et plastiques dans ces grains. La morphologie des grains, ainsi que la distribution granulaire jouent un rôle essentiel dans ce réarrangement. En effet, plus les grains sont sphériques avec une large distribution plus la possibilité de mobilité est grande, et donc un meilleur réarrangement. Une fois cette mobilité réduite, les grains commencent à se déformer sous l'effet des contraintes qui deviennent très importantes, la porosité inter-granulaire et intra-granulaire diminue ce qui densifie le matériau et lui donne un aspect massif.

Afin d'étudier les propriétés physiques (Dureté, Contrôle par courants de Foucault, Hyperfréquence) des alliages (Al60 Ti₄₀) élaboré par mécanosynthèse.

Les poudres broyées ont été densifiées par compaction à froid par une presse hydraulique de type CARLZEISS-JENA (Figure II.4.a).



(a)

(b)

Figure II.4 : Mise en forme des poudres par compaction, (a) presse hydraulique, (b) la pompe (création du vide au cours du compactage).

Cette mise en forme est réalisée en deux étapes :

- La première étape consiste à mettre 1.5 g de poudre dans une matrice de 13 mm de diamètre en acier inoxydable (Figure II.5). Dans ce dispositif la pression exercée sur la poudre à compacter atteint 2 GPa et ce pendant 2 h.
- Dans une seconde étape, un pompage primaire, à l'aide d'une pompe (figure II.4.b), permet de réarranger les grains pendant le compactage.



Figure II.5 : La matrice de forme circulaire.

II.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES ALLIAGES Al-Ti

Pour l'étude des propriétés structurales et morphologiques des poudres issues du processus de broyage mécanique, nous avons utilisé quatre techniques de caractérisations :

II.2.1 Diffraction des rayons « X » sur poudre

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (minéraux, métaux, céramiques...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

- Principe :

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses. Les plans contiennent les atomes : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral.

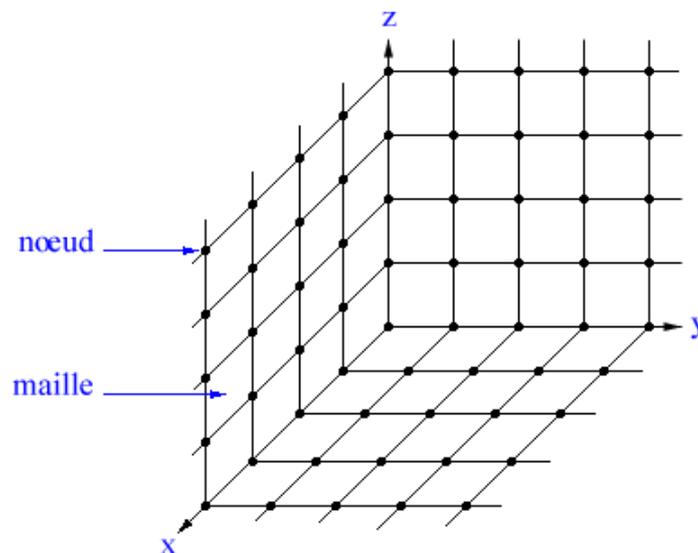


Figure II.6 : Organisation tripériodique d'un cristal.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

L'intensité diffractée du matériau étudié est mesurée grâce à un détecteur courbe multicanal qui enregistre le diffractogramme simultanément sur un domaine angulaire de 120° . On obtient donc des données de qualité avec un temps de pose relativement court. La courbure de ce détecteur est telle que les rayons X diffractés arrivent perpendiculairement à l'anode du détecteur, ce qui permet de s'affranchir des erreurs de parallaxe habituellement rencontrées aux limites des détecteurs courbes. Les 2500 canaux ont une précision de 0.029° en échelle 2θ . [33]

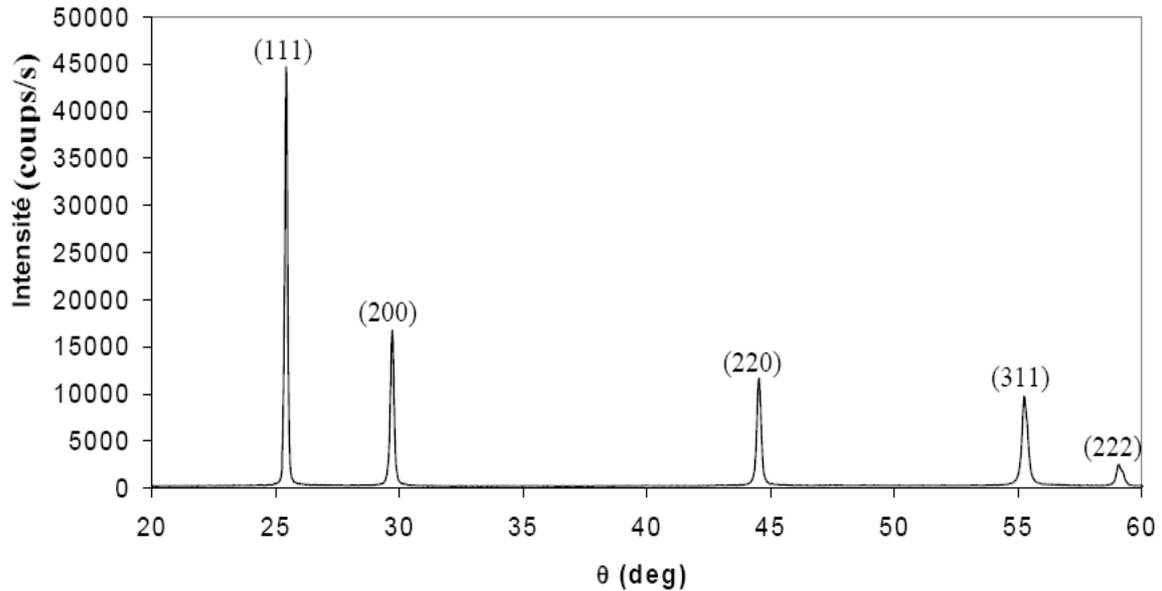


Figure II.7 : Diffractogramme d'une poudre d'aluminium, chaque pic de diffraction est associé à une famille de plans réticulaires d'indices (h, k, l).

Dans les analyses effectuées, nous avons suivi en particulier les positions des pics et leur largeur à mi hauteur, sachons que chaque pic de diffraction est associé à une famille de plans réticulaires d'indices (h, k, l).

La diffraction des rayons X est le résultat de l'interférence des rayons X avec un réseau périodique d'atomes dont les dimensions sont de l'ordre de celle de la longueur d'onde du rayon incident. Une famille de plans (hkl), d'un milieu périodique infini, fournit dans le réseau réciproque, une série de réflexions qui sont les directions de diffraction (figure II.8), et qui vérifient la relation de Bragg [34]:

$$2 \cdot d_{h,k,l} \cdot \sin(\theta) = \lambda \quad (\text{II.2})$$

Où d est la distance interréticulaire (nm)

h, k, l sont les indices du plan réfractant

θ l'angle de diffraction

λ la longueur d'onde des rayons X

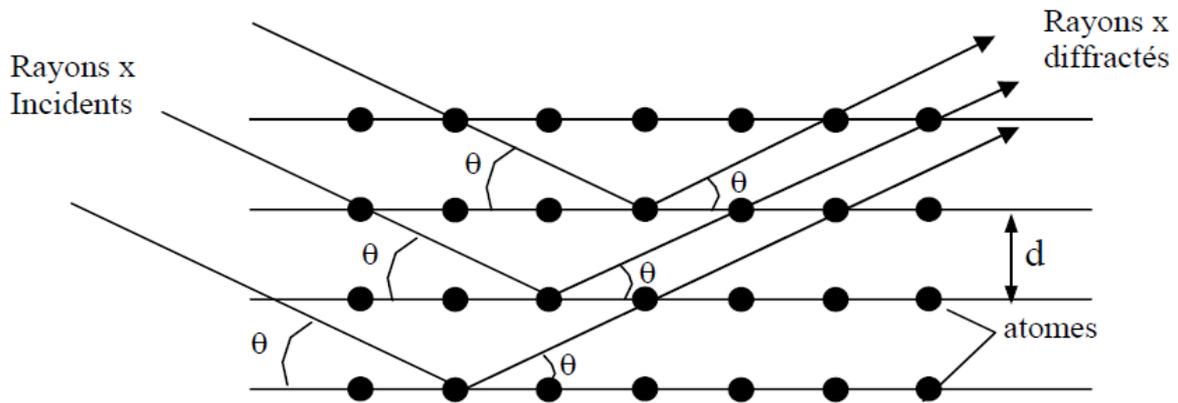


Figure II.8 : Famille de plans réticulaires de distance d , sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X.

- Calcul des paramètres de maille :

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

$$d_{h,k,l} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II.3})$$

On peut donc calculer pour chaque pic de diffraction le paramètre de maille correspondant.

On en déduit ensuite un paramètre de maille moyen.

- Calcul de la taille des grains diffractant :

Pour déterminer la taille de grains issus du processus de broyage mécanique des poudres élémentaires et le taux des contraintes, nous avons utilisé la méthode de Scherrer qui calcule la taille des grains avec l'aide de l'équation [24] :

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

Ou : β est la largeur à mi hauteur

K une constante avec une valeur de 0.9

λ la longueur d'onde des rayons X

D la taille des grains

θ l'angle de diffraction

La largeur à mi hauteur due seulement à l'échantillon peut être déterminée avec la relation suivante, pour des pics de type Gaussien [24]:

$$B_{1/2}^2 = \beta_{1/2}^2 + b_{1/2}^2 \quad (\text{II.5})$$

Où : $B_{1/2}$ est la largeur mesurée

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

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

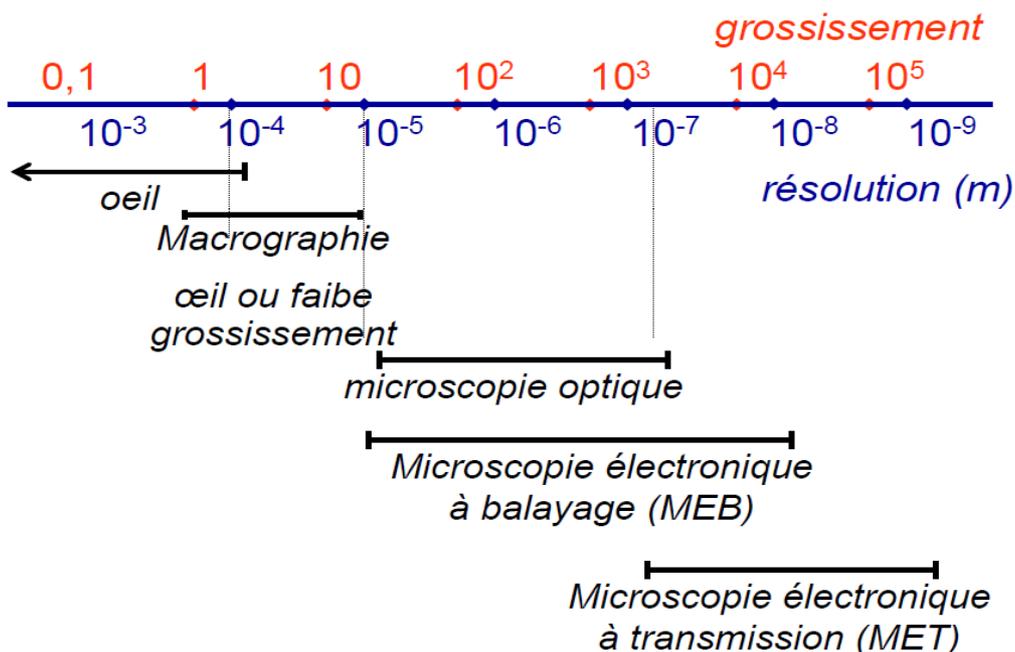
La largeur vraie, dans le cas de la mécanosynthèse, peut être déterminée par l'utilisation d'un échantillon étalon en l'occurrence l'échantillon de départ. [24]

II.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon massif.

Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.



Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des informations sur :

- La topographie de la surface d'un objet
- La morphologie des grains
- Sa composition
- Sa structure cristallographique

- Principe :

Le MEB permet d'observer des échantillons, bruts d'élaboration, bruts de fabrication, après une préparation superficielle adaptée ou après rupture, grâce à la possibilité de former des images à partir des signaux émis point à point de l'objet à analyser. Le point est produit par un faisceau d'électrons focalisé sur une faible étendue du (dit diamètre de sonde utile) qui, en conséquence de l'interaction entre les électrons et le matériau, émet des signaux. Ces signaux résultent de la production d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons X, de photons lumineux [36].

La Figure II.9 schématise la localisation de ces différentes interactions.

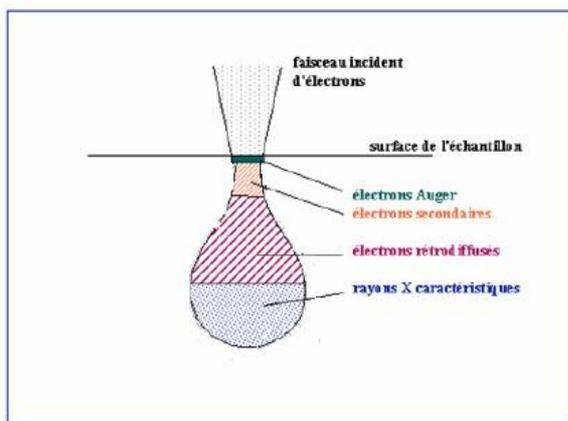


Figure II.9 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

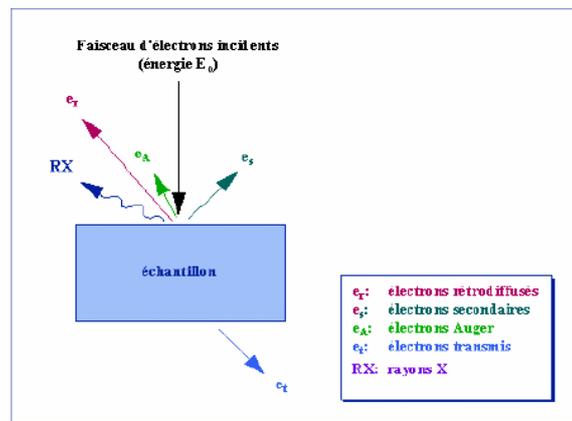


Figure II.10 : Poire de diffusion.

Un détecteur approprié fournit un signal électrique proportionnel à l'un de ces signaux, lequel est adressé au whenelt du tube cathodique d'un moniteur d'images.

L'image est formée grâce au balayage synchronisé du faisceau d'électrons du microscope et du faisceau du tube. Le contraste sur l'écran résulte de la variation de taux d'émission du canon du tube cathodique, commandé par la tension du whenelt et donc par le signal choisi.

Le choix du signal définit le mode d'imagerie et apporte des renseignements souvent complémentaires d'autres modes.

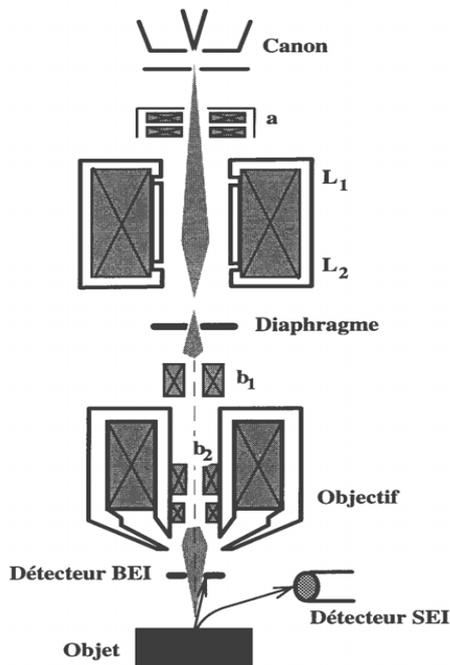


Figure II.11 : Schéma de principe d'un MEB : Les lentilles L1 et L2 constituent les lentilles condenseur ; les bobinages b1 et b2 procurent le balayage X-Y du faisceau. Le diaphragme limite l'ouverture angulaire du faisceau ; il sert à limiter les aberrations et à réduire taille que a, servent à corriger de sonde. D'autres bobines, la telle l'astigmatisme.

II.2.3 La microdureté

La dureté est une propriété d'un matériau qui est simple à mesurer et permet de différencier et de décrire les matériaux et leur état physique en cours de processus.

La dureté se définit comme la résistance d'un matériau à l'empreinte d'un corps en matériau plus dur. Conformément à cela, la plupart des tests de dureté conventionnels impliquent l'utilisation d'un pénétrateur dur (par exemple, en diamant) qui est pressé à la verticale dans la surface de l'échantillon.

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

Plusieurs moyens d'indentation sont disponibles à l'office pour répondre aux besoins de la caractérisation micromécanique pour des applications thermomécaniques dans le secteur aérospatial, mais peuvent répondre à une demande issue du milieu industriel (industries métallurgiques, secteur automobile, industrie des matériaux réfractaires, industrie du verre....) [36].



Figure II.12 : Empreinte laissée par l'indenteur [36].

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

La mesure de l'empreinte laissée par l'indenteur permet de mesurer la dureté à l'échelle du micromètre. A haute température, il est également possible de déterminer des caractéristiques liées au fluage des matériaux.

Particulièrement intéressant pour caractériser les revêtements, les applications sont nombreuses dans le domaine des traitements de surfaces, dans la mise au point de nouveaux matériaux, pour atteindre les propriétés mécaniques de matériaux dans des conditions proches de leur température de service.

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

- Principe de l'essai (Vickers)

La méthode la plus communément utilisée dans les laboratoires de tests est le test de dureté Vickers.

Le pénétrateur utilisé dans cette technique est un diamant pyramidal à base carrée comprenant des angles à facettes de 136° . L'avantage de la géométrie de ce pénétrateur est que la loi de la résistance proportionnelle prévaut. C'est à dire que la force de test appliquée est directement proportionnelle à la région de l'empreinte, rendant une valeur de dureté Vickers fondamentalement indépendante de la force de test choisie. Une dépendance mineure

de la force appliquée existe pour les profondeurs d’empreinte très petites, mais les raisons de cela sont autres [36].

La valeur de dureté Vickers est calculée avec la formule :

$$H_V = 0,102 \cdot F/A \quad (\text{II.6})$$

Où F représente la force appliquée et A la région de la surface de contact A de l’empreinte qui en résulte après avoir retiré le pénétrateur. La région est calculée à partir de la diagonale médiane d de l’empreinte (d = voulant dire la moyenne des deux diagonales mesurées d1 et d2).

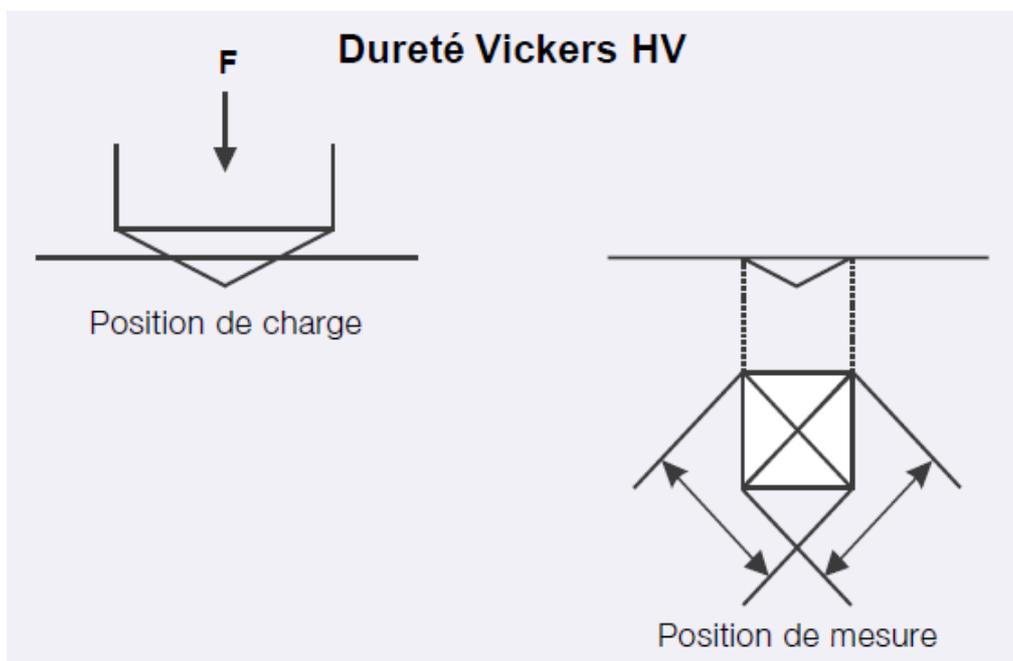


Figure II.13 : Principe de la dureté Vickers [36].

Remarque :

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

II.2.4 Les hyperfréquences

- Définition

On appelle **hyperfréquences** ou **micro-ondes** les bandes de fréquences pour lesquelles les dimensions géométriques des dispositifs mis en jeu sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde associée à l'onde électromagnétique. La fréquence f d'une onde électromagnétique est liée à sa longueur d'onde λ dans le vide (air) par la relation [35] :

$$\lambda \cdot f = c \quad (\text{II.7})$$

Où $c = 3 \cdot 10^8$ m/s

λ la longueur d'onde.

f La fréquence.

Les dimensions géométriques usuelles vont du millimètre au mètre.

Le vocable « hyperfréquences » englobe donc toutes les fréquences s'étendant approximativement de 300 MHz à 300 GHz. Le mot « micro-ondes » est la traduction littérale de l'anglais *microwave*, le terme spécifiquement français étant hyperfréquences [35].

- Les micro-ondes dans le spectre électromagnétique

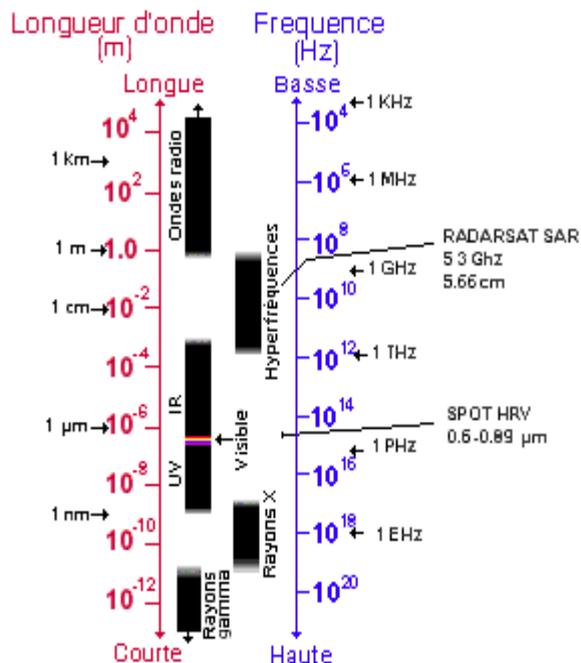


Figure II.14 : Spectre électromagnétique [15].

Une onde électromagnétique est composée d'un champ électrique et d'un champ magnétique sinusoïdaux. Les micro-ondes se situent dans les fréquences allant de 300 MHz à

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

- Les guides d'ondes

Un système constitué d'une couche diélectrique d'épaisseur d , d'indice de réfraction n_1 , séparée de deux milieux diélectriques d'indices $n_2 < n_1$ par des dioptrés plans constitue un guide d'onde optique. Les différents modes se propagent de la même manière que dans un guide plan micro-ondes (les conditions aux limites sont par contre un peu plus compliquées). L'onde étant totalement réfléchi (phénomène de réflexion totale), l'atténuation est beaucoup plus faible que dans le domaine micro-ondes. [35]

- Système d'analyse

Pour mesurer l'évolution du coefficient de réflexion en fonction de la taille des grains, nous avons utilisé une micro-onde en réflexion (hyperfréquences) avec un banc hyperfréquence PM7000X schématisé sur la figure II.15. Ce dispositif est disponible à l'institut d'aéronautique de Blida. Il comporte un guide d'onde rectangulaire et une série de composants hyperfréquence à bande X pour une gamme de fréquences allant de 8.2 GHz à 12.5GHz.

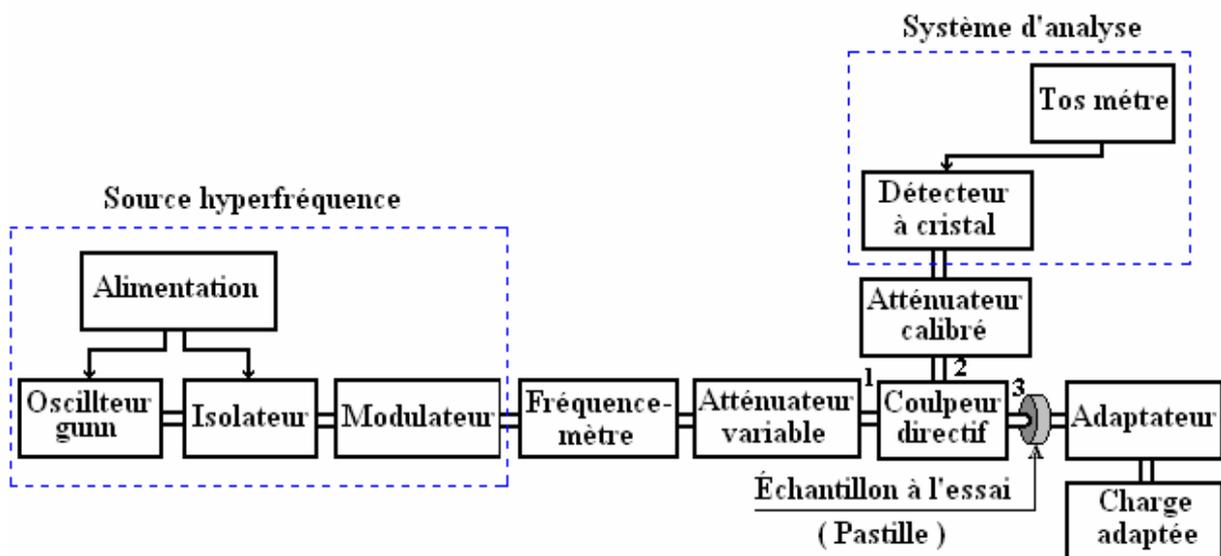


Figure II.15 : La configuration d'une chaîne de mesure du coefficient de réflexion.

- Principe de fonctionnement du coupleur directif

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

L'échantillon à mesurer est placé à l'extrémité d'un guide d'onde, ce dernier est placé en contact avec la face plane du matériau à mesurer.

Pour mesurer la réflexion d'un échantillon, le signal hyperfréquence (puissance générée par la source) est introduit par le premier accès, l'échantillon à l'essai est connecté au troisième accès et le signal réfléchi est détecté au deuxième accès.

Le coefficient de réflexion R est défini par le rapport de l'onde réfléchie à l'onde incidente sur l'échantillon à l'essai :

$$|R| = \frac{P_r}{P_i} \quad (\text{II.8})$$

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

Pour évaluer la puissance P_3 sur l'échantillon à l'essai, nous remplaçons l'ensemble (échantillon, adaptateur, charge adaptée) par le court circuit qui réfléchit la puissance P_3 totale et son niveau est signalé à l'accès 2 par le détecteur à cristal.

L'échantillon à l'essai absorbe la quantité de puissance (la puissance hyperfréquence) $P_3 - P_2$, cette différence permet de définir le coefficient de réflexion du matériau par l'équation :

$$20 \log_{10}|R| = [20 \log_{10} (P_r - P_i)] \quad (\text{II.9})$$

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

$$T=1+R \quad (\text{II.10})$$

Où R le coefficient de réflexion

T le coefficient de transmission

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Les diffractions de rayons X

Cette étude par diffraction de rayons X nous a permis de donner une première description des propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructures de l'alliage Al-Ti

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un montage goniométrique à axe vertical avec le rayonnement K_{α} du cuivre, de longueur d'onde $\lambda = 0,15406$ nm. Cette technique a été employée en vue de contrôler l'état d'avancement du processus de mécanosynthèse, d'établir les cinétiques de formation des composés et de permettre de calculer les paramètres de maille des solutions solides élaborées.

Le processus d'inter diffusion durant la mécanosynthèse, l'évolution de la taille moyenne des grains et du paramètre des mailles sont suivies par la diffraction de rayon X en fonction de temps de broyage. La figure (III.1) montre l'évolution des diffractogrammes de rayon X de mélange $Al_{60}Ti_{40}$ en fonction du temps de broyage.

L'analyse est basée sur l'observation de l'intensité des pics de Bragg.

Avec la formation des nouvelles phases certains pics peuvent se déplacer par rapport à leur position d'équilibre.

La largeur à mi-hauteur des pics donne des informations sur la taille de grains.

L'augmentation du temps de broyage provoque la diminution de l'intensité des pics de diffraction.

Après 12 heures de broyage, on remarque la disparition complète des pics de titane, cette dernière est liée à la diffusion des atomes du titane dans le réseau d'aluminium, et par conséquent a la formation des alliages Al_2Ti_3 et Al_3Ti .

L'élargissement des pics est dû à une réduction de la taille des domaines diffractant et aux nombreuses contraintes introduites dans le réseau durant le broyage.

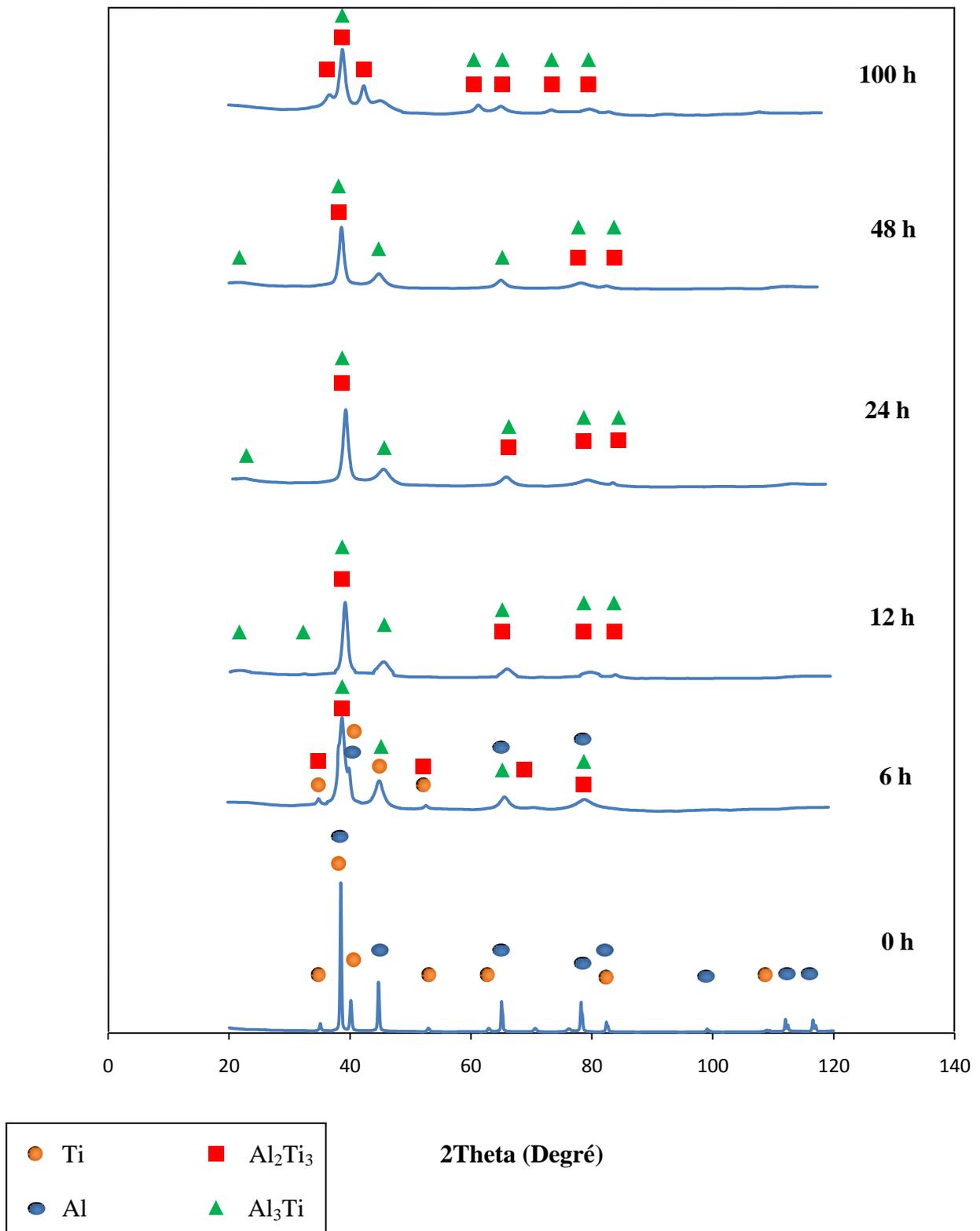


Figure (III.1) : diffractogrammes de rayon X de mélange $Al_{60}Ti_{40}$ en fonction de temps de broyage.

La mise en solution des atomes du titane provoque donc l'augmentation du paramètre de maille d'aluminium.

III.1.1 Paramètre de maille

Le processus de broyage produit une grande compression ou dilatation de la maille, ce qui fait que les atomes sont placés en dehors de leur position d'équilibre, témoignant de la grande quantité d'énergie emmagasinée par la poudre au cours du broyage [15].

Par conséquent, il est intéressant de calculer la variation du paramètre de maille au cours du broyage. Elle nous donne des indices sur la manière dont s'est développée la formation des alliages.

L'évolution du paramètre de maille de mélange $Al_{60}Ti_{40}$ en fonction du temps de broyage montrée sur la figure (III.1).

Les déformations plastiques induites par la mécanosynthèse provoquent la déformation des mailles de l'aluminium.

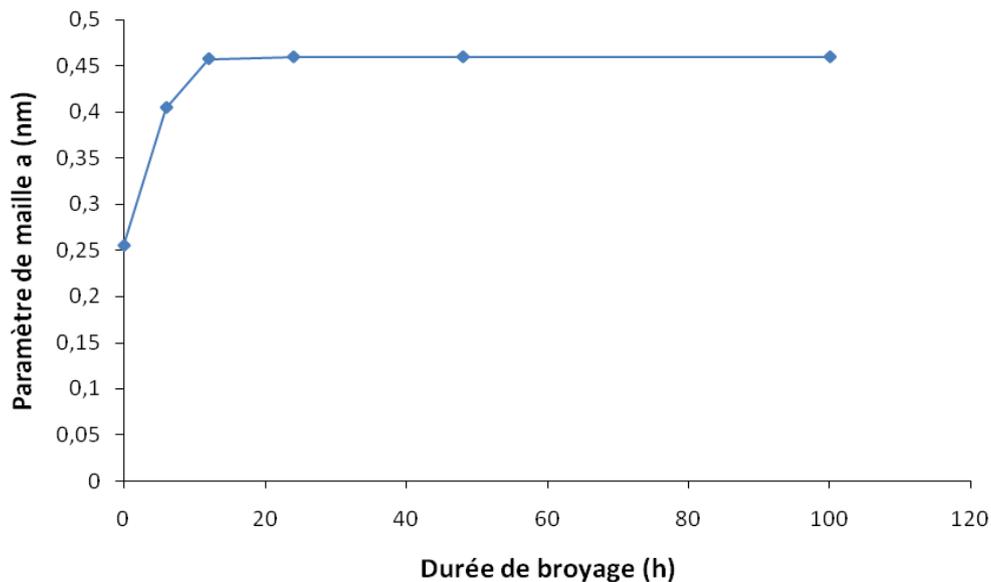


Figure III.1: Evolution du paramètre de maille en fonction de la durée de broyage.

Nous remarquons une augmentation rapide du paramètre de maille de 0,255 nm à 0,458 nm après une durée de broyage de 12 heures, probablement liée à la diffusion du titane dans la matrice de l'aluminium et/ou aux déformations induites au cours du broyage.

L'augmentation des paramètres de maille peut aboutir à la formation d'une solution solide ou à la formation d'une phase amorphe, puis les paramètres n'évoluent plus de façon

notable, et après 24 heures de broyage cette dilatation reste stabilisée malgré l'augmentation du temps de broyage.

III.1.2 Taille des cristallites

L'évolution de taille moyenne des grains de mélange $Al_{60}Ti_{40}$ en fonction du temps de broyage est montrée sur la figure (III.3)

La taille des cristallites en fonction du temps de broyage diminue de 41 à 37 nm après 6 heures de broyage. L'extension de 12 heures du temps de broyage donne une valeur de 8 nm. Mais au-delà de 12 heures, la taille des grains tend vers une valeur constante de l'ordre de 5 nm. Cette valeur semble être le maximum qu'on peut obtenir par cette méthode.

Généralement la taille limite est atteinte par la mécanosynthèse est de 10 à 5 nm, dû au phénomène de mécanosynthèse qui est basé sur les déformations plastique répétées de fractures et de soudages.

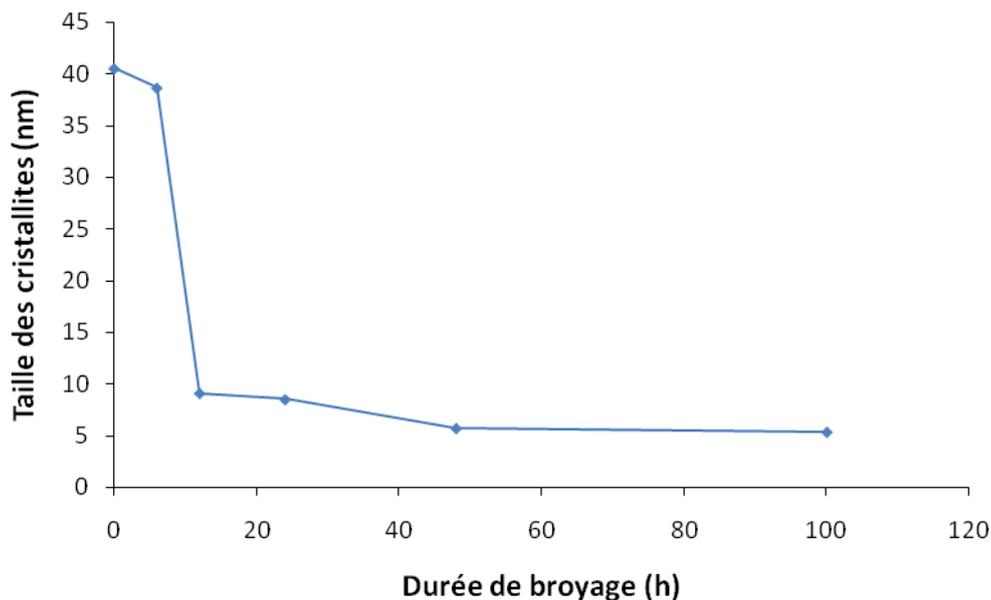


Figure III.2 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage.

En général, en ce qui concerne la taille des grains, il est confirmé pour tous les alliages, une diminution continue avec l'augmentation du temps de broyage. La diminution a lieu jusqu'à une valeur qui est située aux alentours de ~5 nm pour toutes les compositions ; après cette valeur la dimension des grains ne varie pas de manière appréciable. La réduction de la taille de grains est accompagnée de l'augmentation des tensions internes (contraintes). Les contraintes, elles aussi, augmentent jusqu'à une valeur de saturation en fonction du temps

de broyage. Le temps de broyage pour lequel est observé la saturation des contraintes est presque le même que celui pour lequel la taille des grains reste à une valeur constante [24].

Les conditions de broyage ont une influence majeure sur l'élaboration des alliages par broyage mécanique (le type du broyeur, le nombre et le diamètre des billes, le rapport massique « poudres/billes », l'intensité du broyage et la composition du mélange de départ).

III.2 Microscopie électronique a balayage

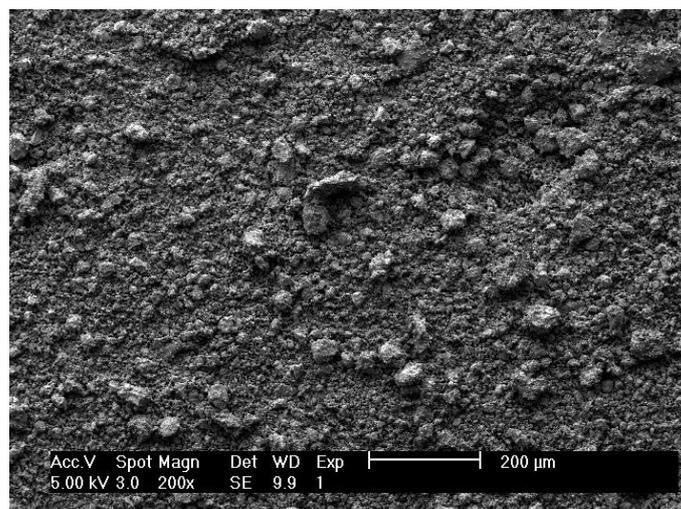
Des observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur des échantillons de poudre broyée à différents temps. Les clichés ont été réalisés avec des agrandissements compris entre 200 et 160000.

Les observations ont été réalisées au laboratoire des sciences et génie des matériaux de l'institut de mécanique de l'université de Houari Boumediène (USTHB), sur un JEOL (XL630) doté d'un analyseur à rayons X.

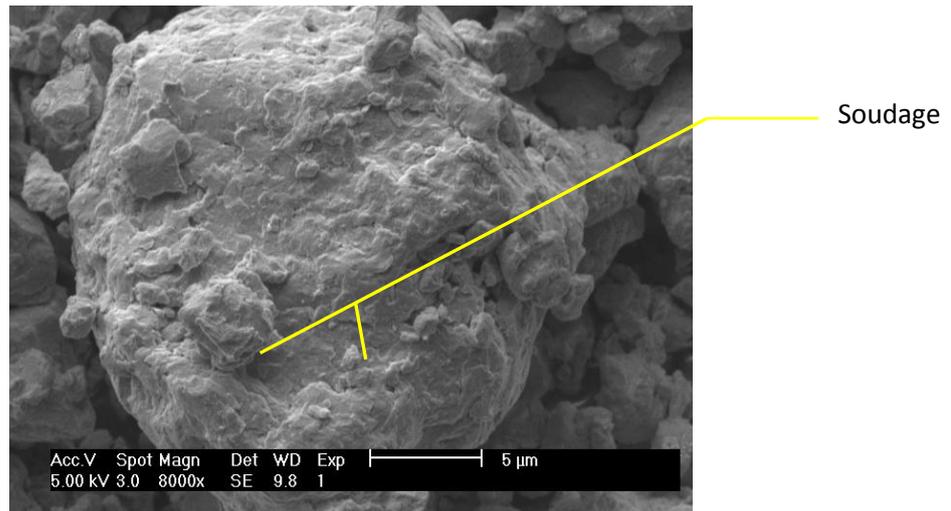
La poudre est versée sur un porte-échantillon préalablement enduit de laque d'argent afin d'améliorer l'évacuation des charges électriques.

Toute nature de matériaux est envisageable (métalliques, polymères, ou céramiques) il sera cependant parfois préférable de les revêtir d'une couche conductrice pour améliorer la qualité de l'image.

L'observation des poudres d'aluminium et de titane au microscope à balayage permet d'étudier leur morphologie. L'évolution de cette dernière en fonction du temps de broyage est représentée sur les figures ci-dessous.

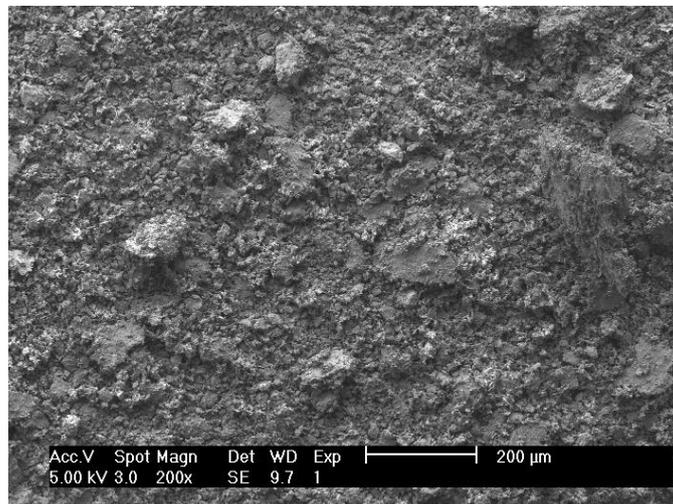


(a)

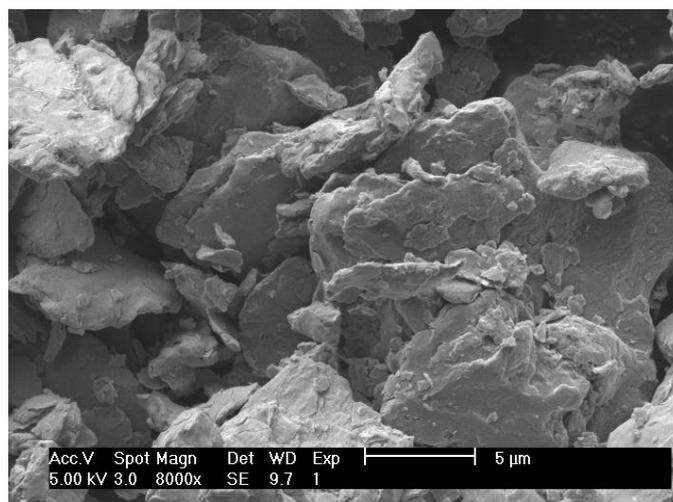


(b)

Figure III.3 : Morphologie des poudres après 6 heures de broyages, (a) (x 200), (b) (x 8000).

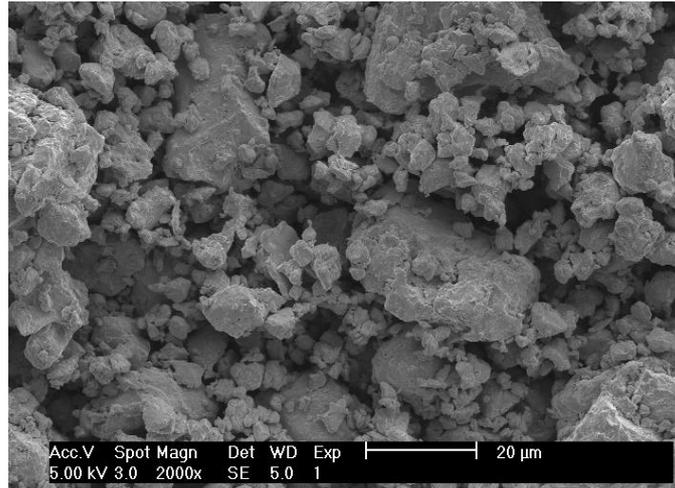


(a)

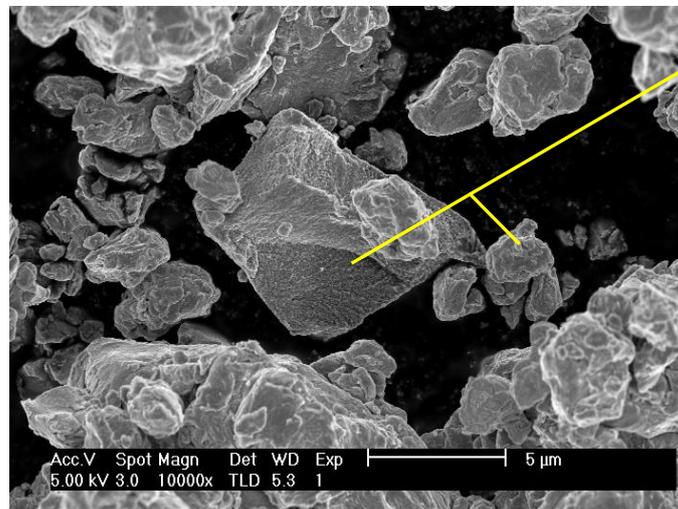


(b)

Figure(III.4) : Morphologie des poudres après 12 heures, (a) (x 200), (b) (x 8000).

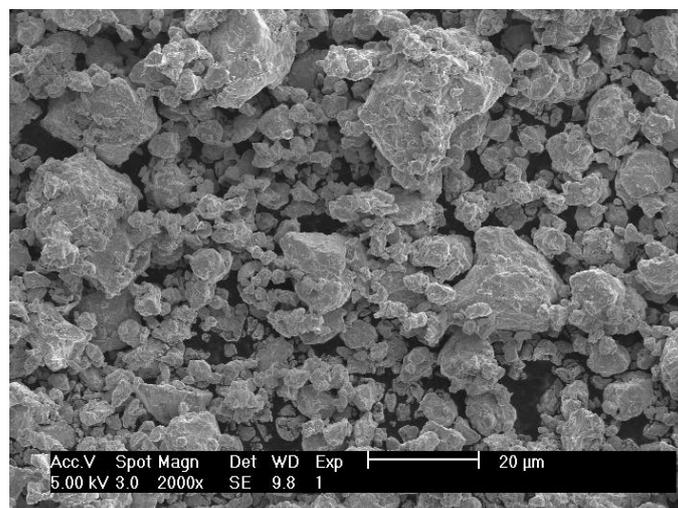


(a)

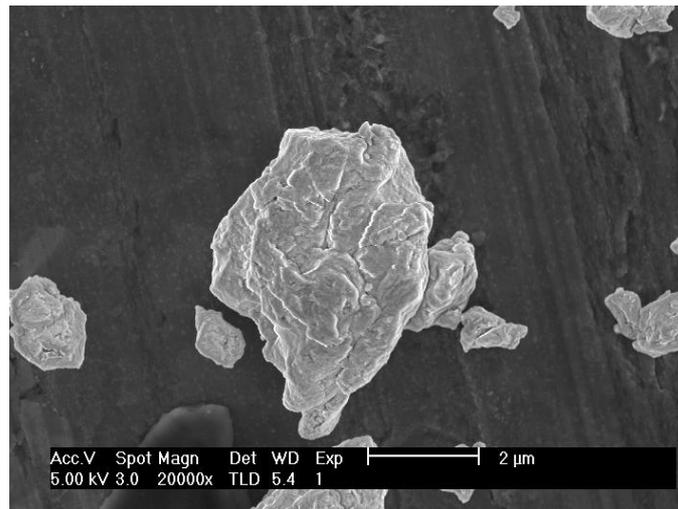


(b)

Figure(III.5) : Morphologie des poudres après 24 heures, (a) (x 2000), (b) (x 10000).

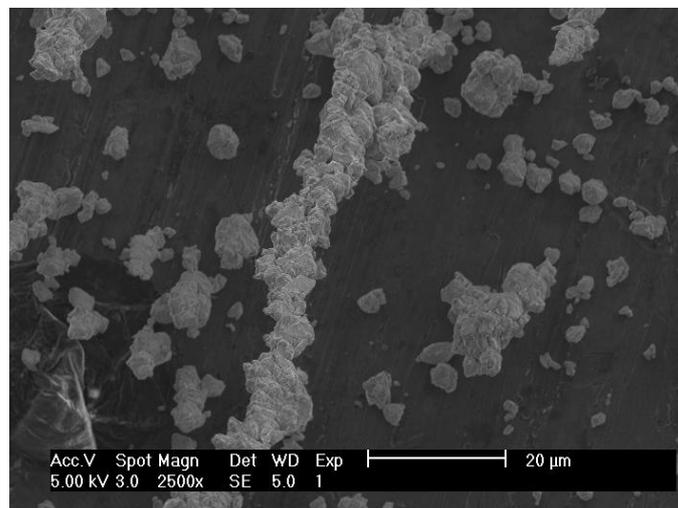


(a)

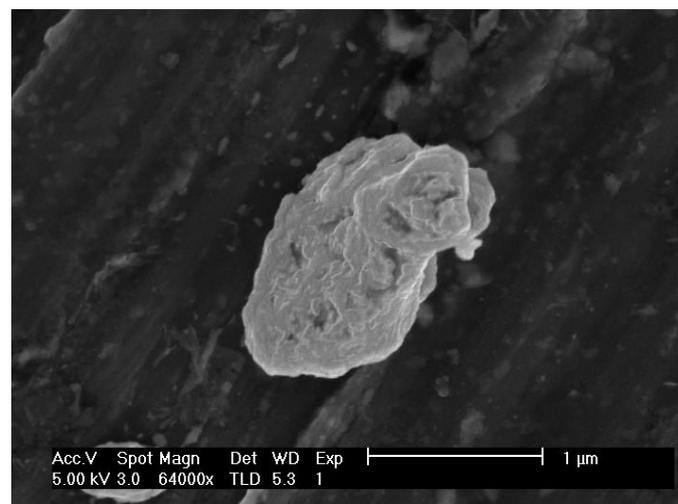


(b)

Figure(III.6) : Morphologie des poudres après 48 heures, (a) (x 2000), (b) (x 20000).



(a)



(b)

Figure(III.7) : Morphologie des poudres après 100 heures, (a) (x 2500), (b) (x 64000).

La microscopie électronique à balayage (MEB) confirme les conclusions tirées lors de l'analyse des diffractogrammes de rayons X. Les images MEB montrent que les changements morphologiques plus importants ont lieu dans les 12 premières heures de broyage.

A partir de ces observations, nous pouvons affirmer que la formation de la solution solide se développe de la façon suivante :

- Dans un premier temps, se produit l'insertion des particules de titane dans l'aluminium avec une diminution de la taille initiale des grains des deux éléments co-broyés.
- Ensuite la taille des grains d'aluminium diminue et on observe parallèlement une homogénéisation de la répartition du titane dans le grain.

Ce dernier processus se poursuit au cours du broyage jusqu'à l'état final qui correspond à la dissolution du titane dans l'aluminium.

A partir de ces observations, nous pouvons affirmer qu'avec la progression du temps de broyage on remarque un affinement de la taille des particules et une distribution plus ou moins homogène.

III.3 La microdureté

Nous nous proposons d'étudier dans cette partie l'influence de la taille des cristallites sur les propriétés mécaniques des alliages $Al_{60}Ti_{40}$, en particulier l'évolution de la microdureté H_v .

Pour cela, nous avons utilisé un Microduromètre de type BUEHLER Micromet, avec une charge de 200 g et sa durée d'application est de 10 secondes.

La figure (III.8) représente l'évolution de la microdureté en fonction de temps du broyage.

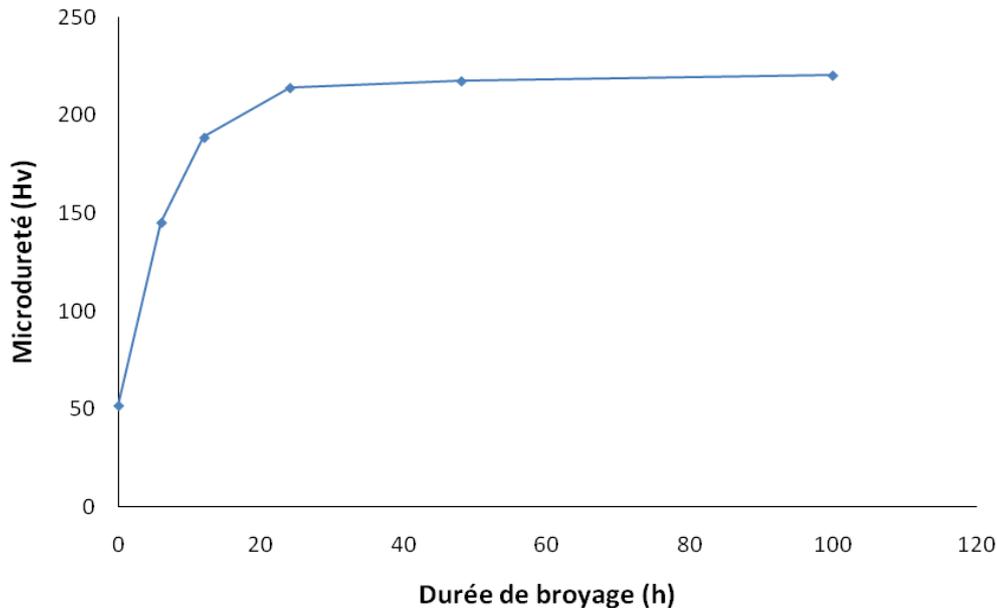


Figure (III.8) : Variation de la microdureté en fonction de la durée de broyage.

Nous remarquons une augmentation rapide de la microdureté jusqu'à 12 heures de broyage.

Après 12 heures de broyage une légère augmentation de la microdureté est observée, puis cette dernière se stabilise malgré l'augmentation du temps de broyage.

Cette augmentation peut s'expliquer par :

- ✚ La diminution de la taille des cristallites.
- ✚ La formation des nouveaux alliages.
- ✚ Les microdistorsions induites par les dislocations créent durant la phase de mécanosynthèse.

III.4 Les hyperfréquences

Les nanomatériaux contiennent une fraction importante des atomes situés aux limites des grains, fraction qui peut leur donner des propriétés intéressantes qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif [3].

Contrairement aux métaux usuels, l'affinement de la taille de particules pendant la mécanosynthèse, s'accompagne par des effets de surface qui dans les nanomatériaux, ne peuvent pas être négligés (pour des particules monodomaines, les atomes de surface peuvent représenter jusqu'à 70 % du nombre total d'atomes). Cet effet de surface est caractérisé par un

arrangement désordonné, une densité importante et une composition chimique différente. C'est ce phénomène de confinement qui confère à nos alliages cette faculté d'absorption des ondes électromagnétiques [15].

L'échantillon à tester est placé à la sortie du guide d'ondes, sa surface est exposée à une énergie hyperfréquence comprise entre 9 GHz et 9.5GHz. Afin de s'assurer que toute réflexion produite est due uniquement à l'échantillon, ce dernier est renforcé par une charge adaptée (qui assure une absorption totale de l'énergie hyperfréquence).

La figure (III.9) montre l'évolution du coefficient de réflexion en fonction du temps de broyage. On constate que le coefficient de réflexion diminue au fur et à mesure de l'augmentation du temps de broyage.

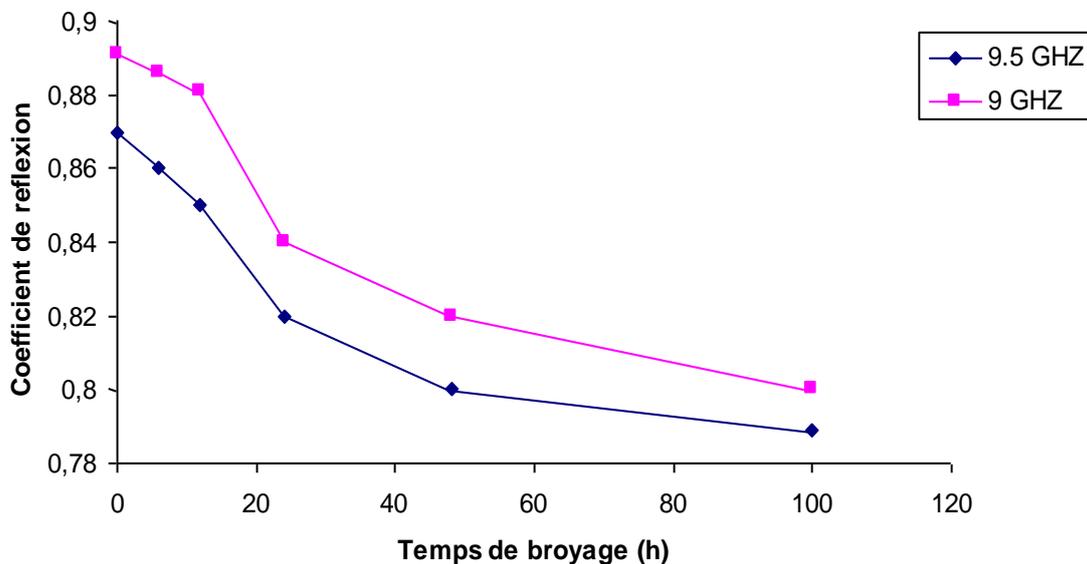


Figure (III.9) : Évolution du coefficient de réflexion en fonction du temps de broyage.

L'interaction des ondes électromagnétiques avec les matériaux élaborés est fortement liée à la fréquence, plus la fréquence augmente moins est l'intensité de réflexion.

La première observation permet d'établir, à fréquence élevée, la réflexion tend à être moins intense d'où une meilleure absorption de l'énergie hyperfréquence.

A 9 GHz, après 6 heures de broyage le coefficient de réflexion a une intensité de 0.881, et après 100 heures elle diminue pour atteindre 0.81.

Pour 9.5 GHz, après 6 heures de broyage le coefficient de réflexion a une intensité de 0.86, après 100 heures elle diminue pour atteindre 0.789.

Cette variation du temps de broyage est associée à une diminution de la taille des particules (5,34 nm à 100 heures).

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

En effet, lorsque la taille de la particule est supérieure à celle de l'exciton, il y a réflexion, en revanche lorsque la taille de l'exciton est du même ordre que celle de la nanoparticule, voir plus grande, il a un effet d'absorption.

Pour notre cas, après 100 heures de broyage, le diamètre des particules est de l'ordre de 5,34 nm, par contre la longueur d'onde est comprise entre 3,978 cm (à 9.5 GHz) et 4,861 cm (à 9 GHz).

En général, les propriétés fondamentale des métaux est leur liaison métallique avec la taille des cristallites influx sur le coefficient de réflexion, on constate que notre matériau conducteur à basse fréquence devient absorbant à haute fréquence.

CHAPITRE IV

CONTROLE PAR COURANT DE FOUCAULT

IV.1 Contrôle Non-Destructif (CND)

Tout comme le corps humain, les matériaux vieillissent et se détériorent lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations mécaniques, thermiques ou à un environnement agressif (humidité, corrosion, etc.). On peut parler de la « santé » des matériaux qui doit être surveillée dès leur fabrication et pendant leur exploitation. Ces contrôles, primordiaux dans les industries aéronautique, aérospatiale et nucléaire [37].

Le contrôle non destructif permet d'inspecter rapidement les structures sans démontage ni détérioration.

Le contrôle non destructif (CND) consiste à évaluer par une méthode physique (ultrasons, radiographie ...) l'intégrité d'une structure à l'intérieur de laquelle peuvent apparaître d'éventuels défauts lors de l'élaboration, de la transformation et du traitement thermique des matériaux ou lors du cycle de vie de la structure. De fait, la plupart des méthodes de CND nécessitent une bonne connaissance de la physique du matériau et de son endommagement pour détecter et caractériser les défauts, c'est à dire évaluer leur emplacement, leur dimension et leur densité afin d'être en mesure d'estimer leur "dangerosité" et donc de déterminer s'il y a lieu ou non d'intervenir sur l'objet ou sur le procédé de fabrication (rejet de la pièce dans un contexte de production industrielle, nécessité de mettre en œuvre une maintenance dans le cas de structures en service, etc.).

Afin d'éviter autant que faire ce peut les pertes de matériau et le recours à des réparations souvent onéreuses, l'idée d'intégrer des méthodes de CND dès les phases de conception et de fabrication des structures est désormais bien répandue.

Les principales méthodes de CND utilisées relèvent de la détection, de l'estimation, de la classification, de la reconnaissance de formes, de la résolution de problèmes son utilité dans un large domaine d'applications comme les produits de fabrication industrielle (métallurgie, verre), les infrastructures de transport ou d'habitat, les matériaux aéronautiques, etc.

Inverses, de la reconstruction d'images, de la fusion de données. De nos jours, le CND des matériaux trouve

IV.2 Les techniques de CND

Il existe de nombreuses méthodes d'évaluation non destructive des matériaux, et il serait hasardeux de tenter d'en dresser une liste exhaustive. Parmi les méthodes classiques de CND, on peut citer le simple contrôle visuel, qui est souvent le premier maillon de la chaîne de détection d'imperfections ou de défauts en production industrielle ou en maintenance de structures. Viennent ensuite les techniques classiques de radiographie X et γ le ressuage, la magnétoscopie, les ultrasons (en transmission, en réflexion, en double transmission), les courants de Foucault, l'émission acoustique, la shearographie, la thermographie, l'interférométrie holographique, la tomographie, la rétrodiffusion Compton, etc.

Toutes ces méthodes ont pour but le contrôle des matériaux par la mesure de leur épaisseur ou par la détection de défauts de surface ou de défauts internes - inclusions, porosités, fissures, décohésions, etc.

La méthode conventionnelle des courants de Foucault aboutit à des résultats importants. L'inconvénient majeur est sa faible profondeur de pénétration. Pour remédier à cet inconvénient, nous sommes intéressés à utiliser la technique des courants de Foucault pulsés. Cette technique de contrôle est sollicitée dans des secteurs importants (nucléaire, aéronautique...).

Cette technique de contrôle est appropriée pour sa plus grande pénétration d'analyse et évaluation des structures en multicouche. Elle permet de diagnostiquer différentes couches collées mécaniquement ou empilées en plusieurs couches adhésives. Elle consiste à exciter une sonde avec un signal carré et mesurer la différence de potentiel aux bornes d'une autre sonde.

IV.3 Les courants de Foucault

IV.3.1 Historique

Lorsqu'on déplace un objet conducteur par rapport à un aimant ou à un électroaimant, ou inversement, des courants électriques sont induits dans la masse du conducteur. C'est le phénomène d'induction, découvert en 1831 par Michael

Faraday (1791-1867). Ces courants créent eux-mêmes un champ magnétique qui, interagissant avec celui de l'aimant, s'oppose au déplacement. La tradition française les nomme « courants de Foucault ». L'effet des courants de Foucault sur un conducteur est de freiner efficacement son mouvement. Si l'on veut maintenir ce mouvement, le travail dépensé par l'opérateur est transformé en chaleur, produite par l'effet Joule des courants de Foucault.

Foucault avait vu dans l'atelier du constructeur d'instruments Ruhmkorff (1803-1877) le freinage efficace d'un bloc de cuivre tombant entre les pôles d'un aimant. Il estima qu'on devrait pouvoir observer l'échauffement d'un tel bloc, si du moins l'idée de la transformation du travail en chaleur explicitée en 1842 par Robert Mayer (1814-1878) était valable, ce dont Foucault était fermement persuadé.

Foucault conçut et fit construire par Ruhmkorff l'appareil de démonstration dont le principe est représenté Figure : IV.1. Comme l'expérience de Foucault offrait un moyen simple de montrer la transformation du travail en chaleur à une époque où cette notion n'était pas bien acceptée, elle eut un grand succès et l'appareil fut reproduit en de nombreux exemplaires.



Figure IV.1 : Machine d'induction de Foucault (1855).

Les courants de Foucault ont aujourd'hui beaucoup d'applications pratiques : freinage des véhicules, séparation des déchets métalliques des déchets non conducteurs, recherche de défauts dans des masses métalliques.

IV.3.2 Principe des courants de Foucault

Lorsqu'un courant alternatif est appliqué à un solénoïde (bobine), un champ magnétique (H_p) variable se produit (figure IV.2). Quand celui-ci rencontre un métal conducteur, il induit des courants parasites appelés : Courants de Foucault [15].

Ces derniers créent en retour un champ magnétique H_s qui s'oppose au champ primaire (bobine), provoquant une réduction nette du champ magnétique, ce qui entraîne une variation de l'impédance de la bobine.

Cette variation d'impédance est à la base du contrôle par courants de Foucault. Toute variation de conductivité électrique σ , perméabilité μ , de dimension, de fréquence provoque une modification de l'impédance du solénoïde. Ainsi, on peut détecter les variations dues [15] :

- à la composition chimique du matériau ;
- aux changements de microstructure;
- aux dimensions de la pièce ;
- à la présence d'un défaut dans le matériau.

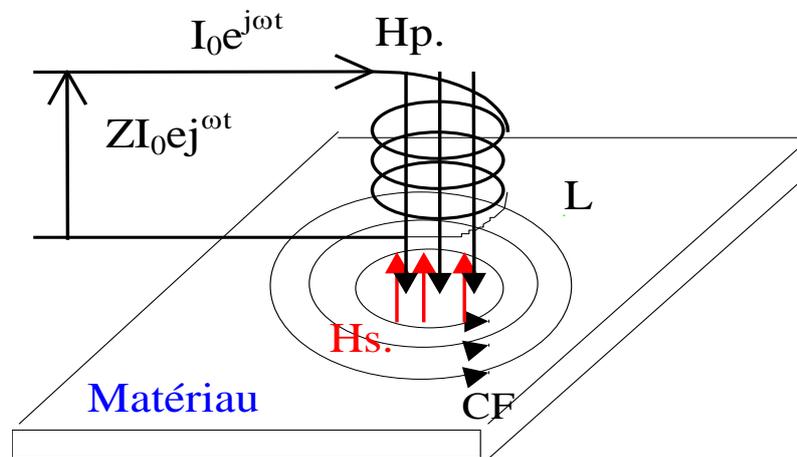


Figure IV.2 : Principe des courants de Foucault [15].

H_p : champ primaire dans l'enroulement;

H_s : champ secondaire créé par les CF dans le matériau;

L : lignes de courants.

IV.3.3 Répartition des courants de Foucault

La répartition des courants de Foucault est très importante pour la définition des caractéristiques du matériau ; en effet elle dépend de sa structure (conductivité, perméabilité, géométrie de la pièce...,etc.). Dès lors, toute anomalie dans le matériau (changement dimensionnel, microstructural, etc.), entraîne la modification du parcours et de l'intensité des courants de Foucault (figure IV.3) [15].

La variation du flux dans le capteur entraîne une variation d'impédance de celui-ci.

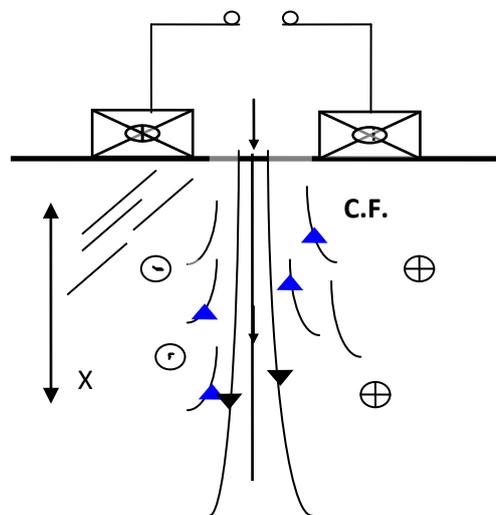


Figure IV.3 : Répartition des courants de Foucault [15].

Les courants de Foucault suivent des trajectoires fermées sur des plans perpendiculaires au flux magnétique induit. Leurs intensités dépendent de la profondeur de la pièce.

Le rapport existant entre les densités de courant à la surface et en un point x à l'intérieur du matériau. Il est donné par l'équation suivante :

$$\frac{J_x}{J_0} = e^{-\beta \sin(\omega t - \beta)} \quad (\text{IV. 1})$$

Où $\frac{J_x}{J_0}$ est le quotient de la densité des courants de Foucault;

J_x est la densité à la profondeur x ;

J_0 est la densité à la surface.

IV.3.4 Profondeur de pénétration standard

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

$$\delta = 50 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r f}} \quad (\text{IV.2})$$

- Où f est la fréquence en hertz;
 μ_r est la perméabilité magnétique relative (sans unité)
 ρ est la résistivité électrique en $\mu\Omega/\text{cm}$.
 δ : profondeur standard (mm).

IV.3.5 Système expérimental

La différence majeure dans le contrôle par courants de Foucault pulsés et courants de Foucault classique est dans le champ d'excitation, qui est très important. Il consiste à exciter une sonde à CF avec un signal carré et mesurer la différence de potentiel aux bornes de la sonde de réception. Ce système est basé sur la décharge rapide de la capacité à travers la bobine pour une large période [38].

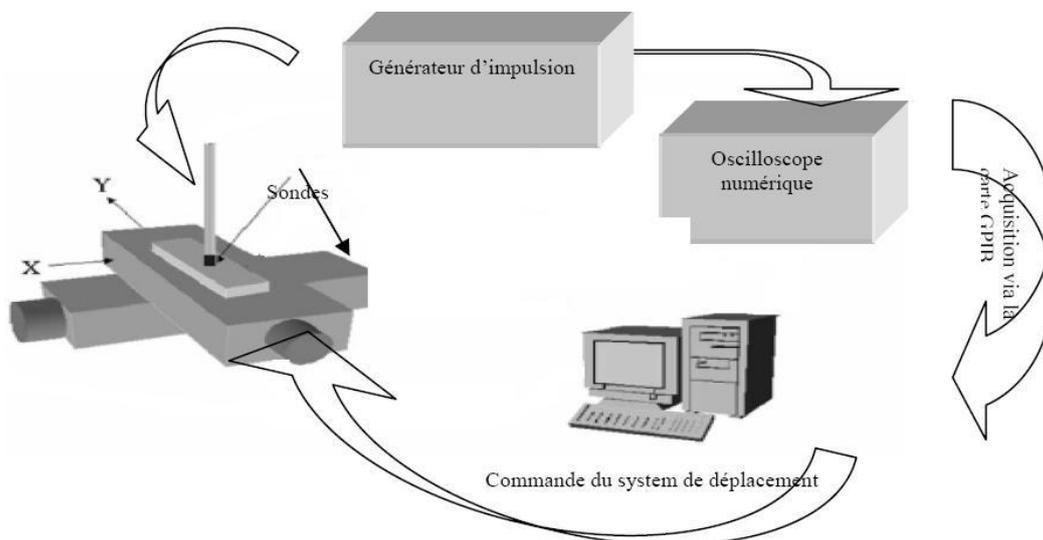
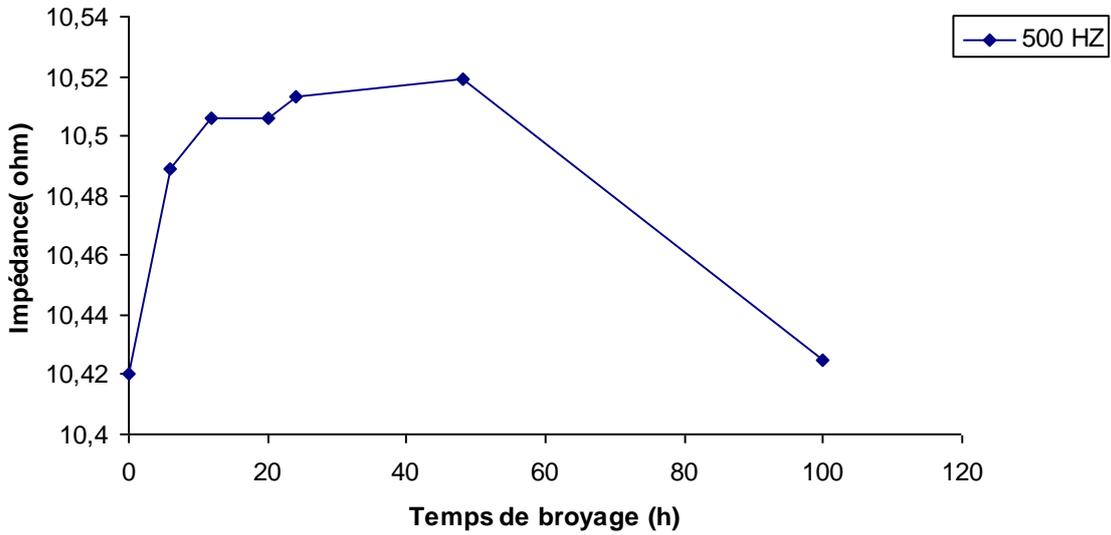


Figure IV.4 : Chaîne de contrôle par courant de Foucault pulsé [38].

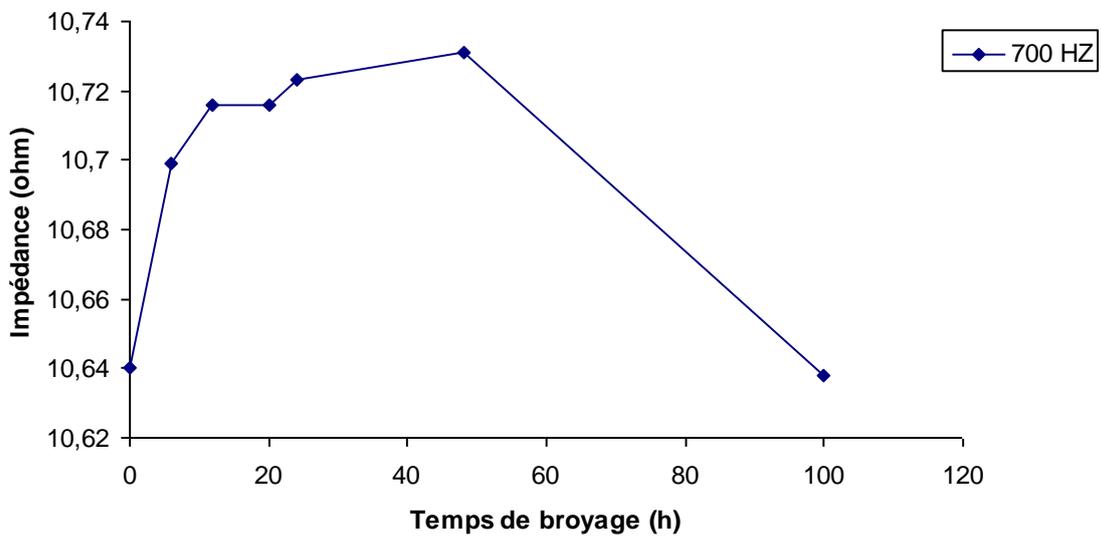
Dans notre cas, la sonde nous permet d'avoir l'impédance Z , l'inductance L et la résistivité R .

IV3.6 Mesure de l'impédance Z

L'expérience montre que toute discontinuité ou variation des propriétés d'un matériau induit une variation d'impédance. La figure (IV.5) représente l'évolution de l'impédance en fonction du temps de broyage.



(a)



(b)

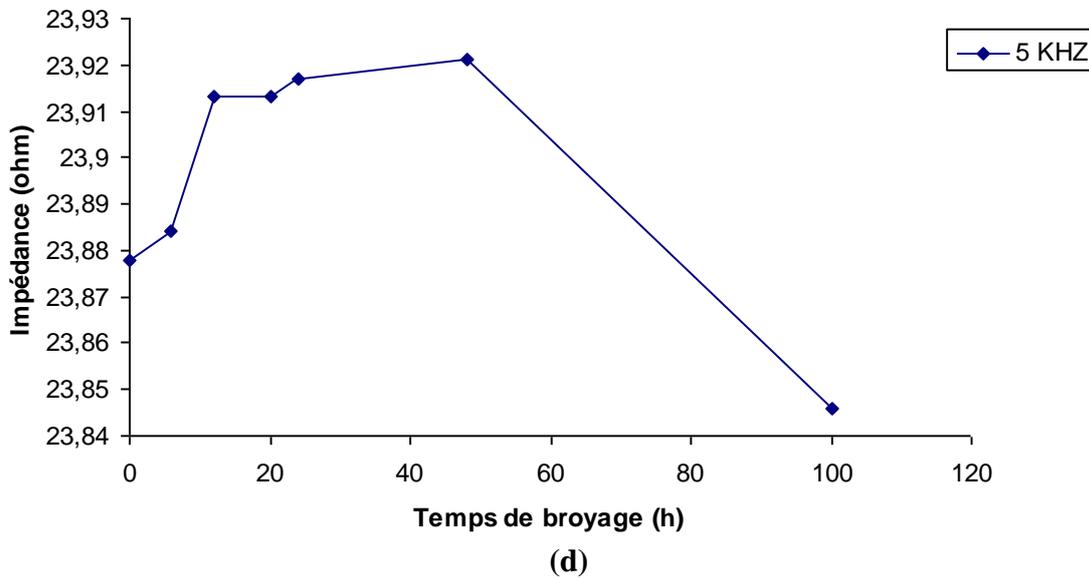
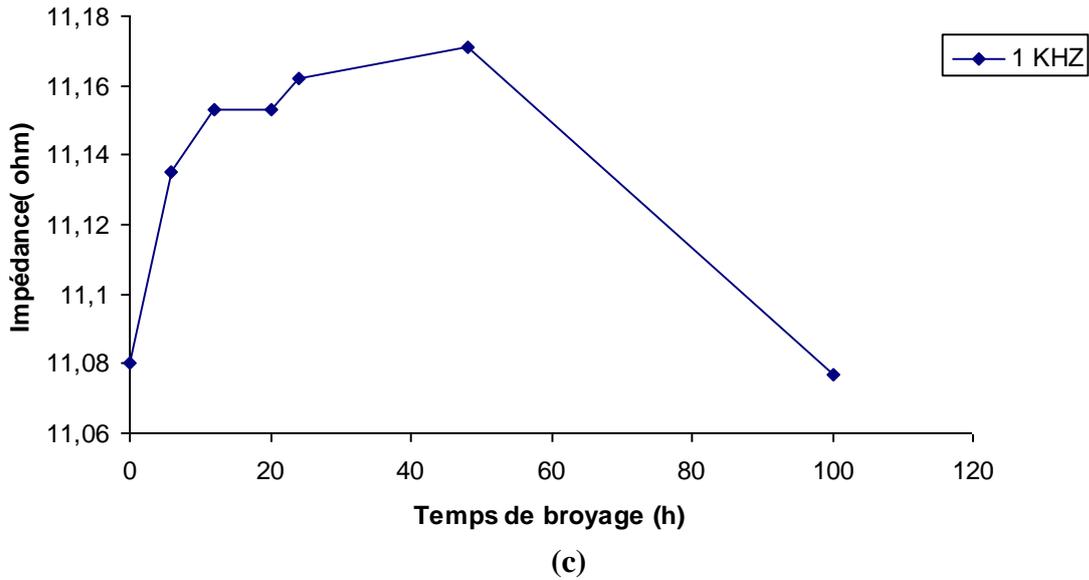


Figure IV.5 : Variation de l'impédance en fonction de la durée de broyage pour l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz.

D'après cette figure, nous remarquons que l'impédance augmente jusqu'à une valeur maximale à 48 heures de broyage.

Cette augmentation peut être expliquée par la création de CF à la surface des pastilles, donc variation des propriétés du matériau (la conductivité), cette dernière est liée à la formation des nouveaux alliages (Al_2Ti_3 et Al_3Ti).

Après 48 heures de broyage, on constate une diminution de l'impédance qui peut être attribuée à la formation d'alliage et la diminution de la taille des grains.

La variation d'impédance est caractérisée par deux parties, partie réelle (R) et partie imaginaire (L), sachant que :

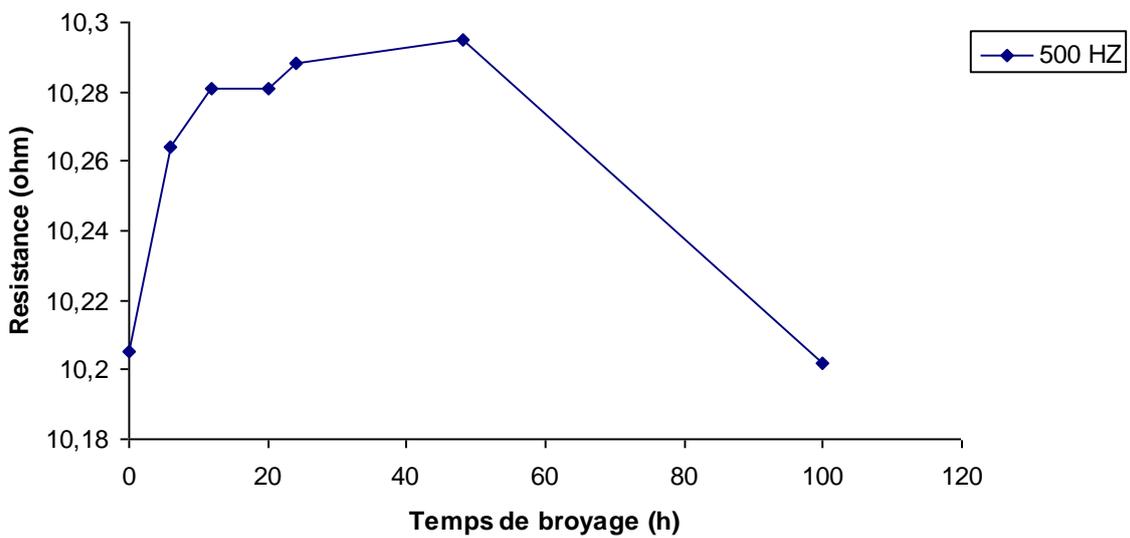
$$Z = R + j L \omega \quad (IV.3)$$

Avec: ω : c'est la pulsation.

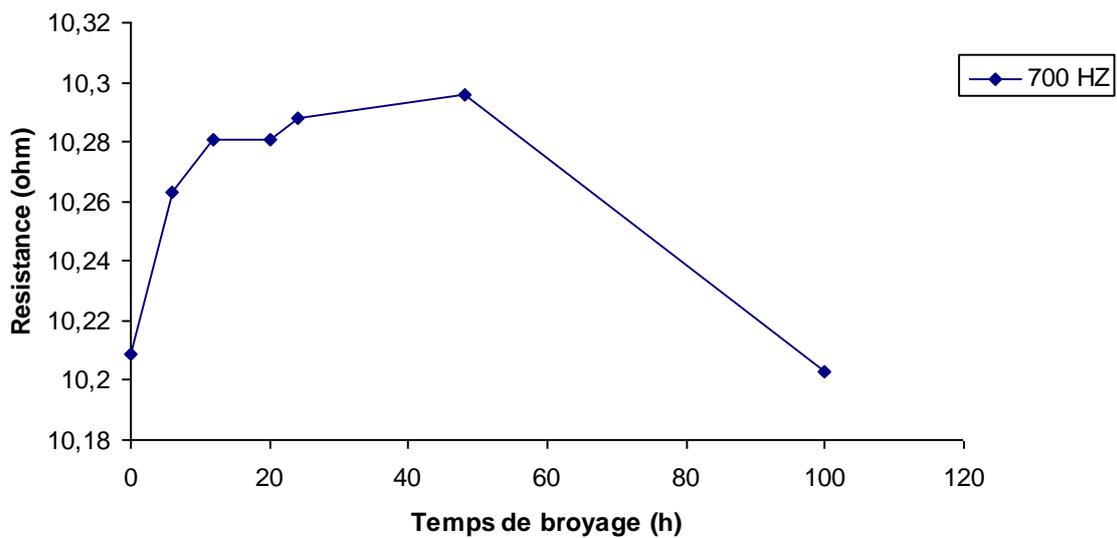
IV.3.7 Mesure de la résistance R

La partie réelle représente les pertes par effet joule.

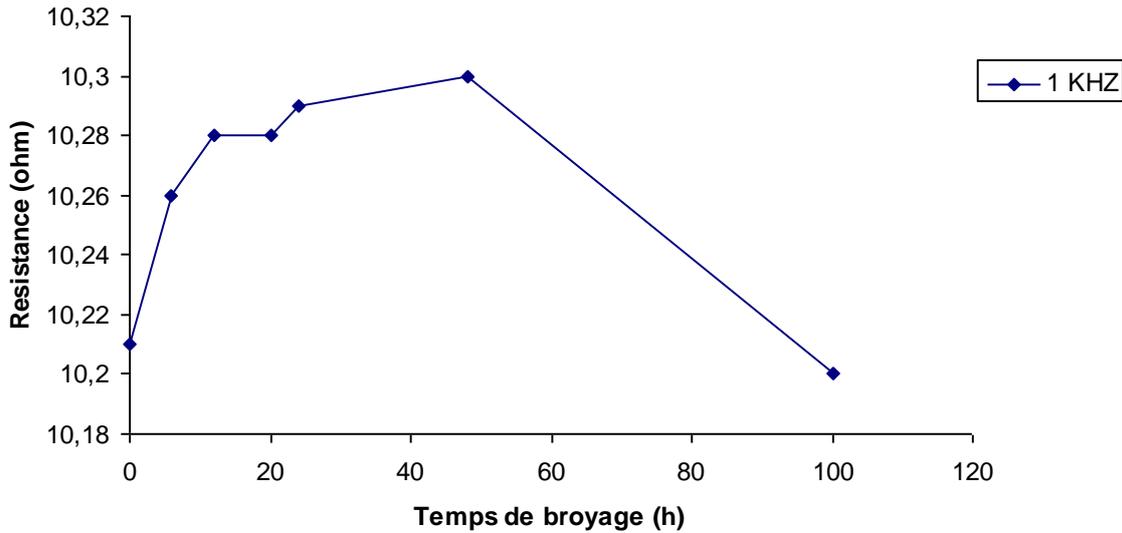
La figure (IV.6) montre la variation de la résistance en fonction du temps de broyage.



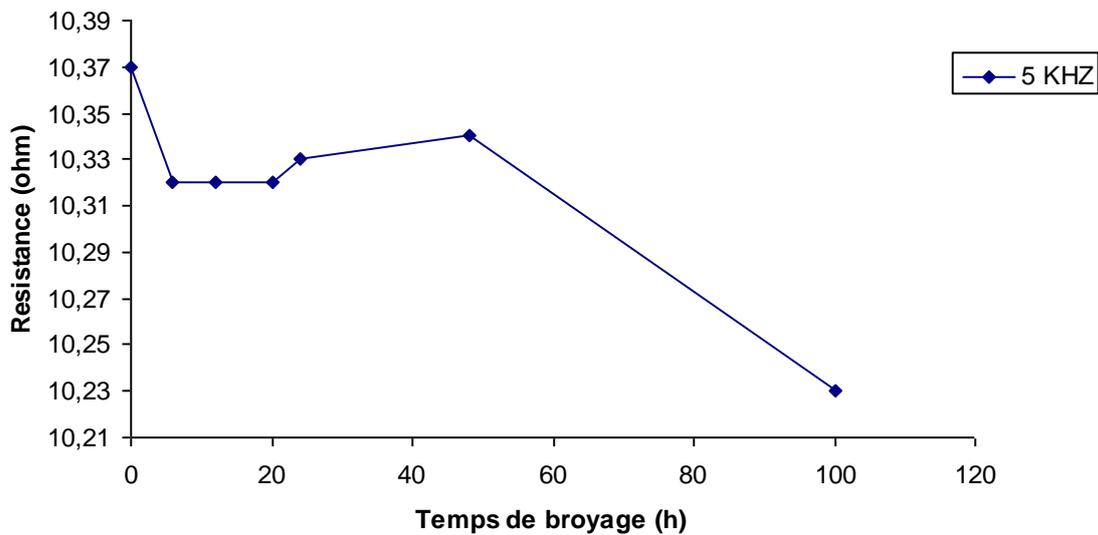
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV.6 : Variation de la résistance en fonction de la durée de broyage pour l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz.

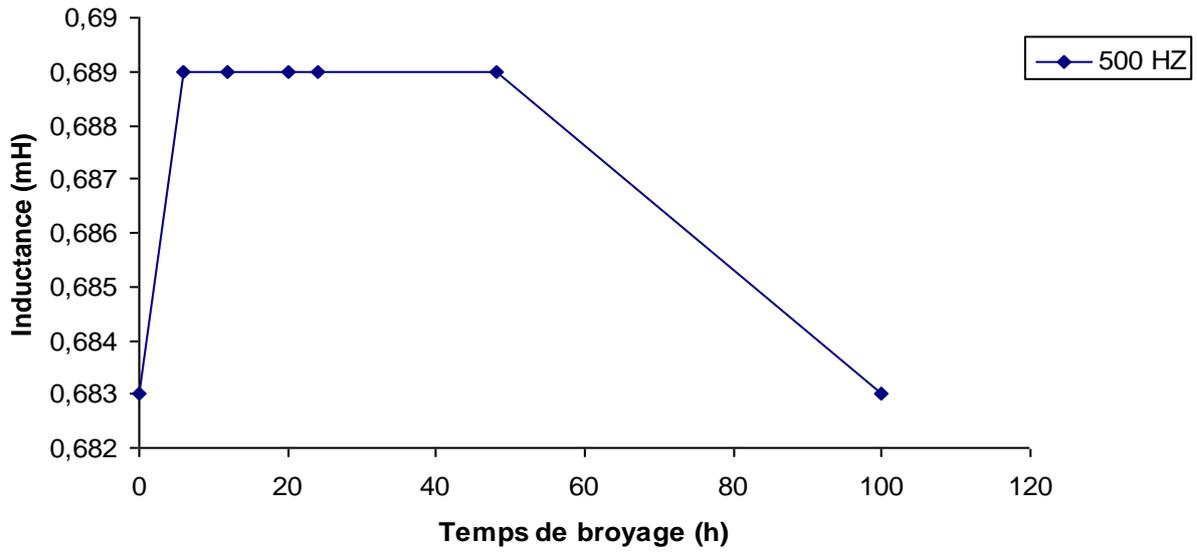
D'après cette figure, on constate que les pertes par effet joule sont minimales à 100 heures de broyage, passent par une valeur maximale à 48 heures de broyage.

Cette variation peut être expliquée par un changement des propriétés du matériau (la conductivité).

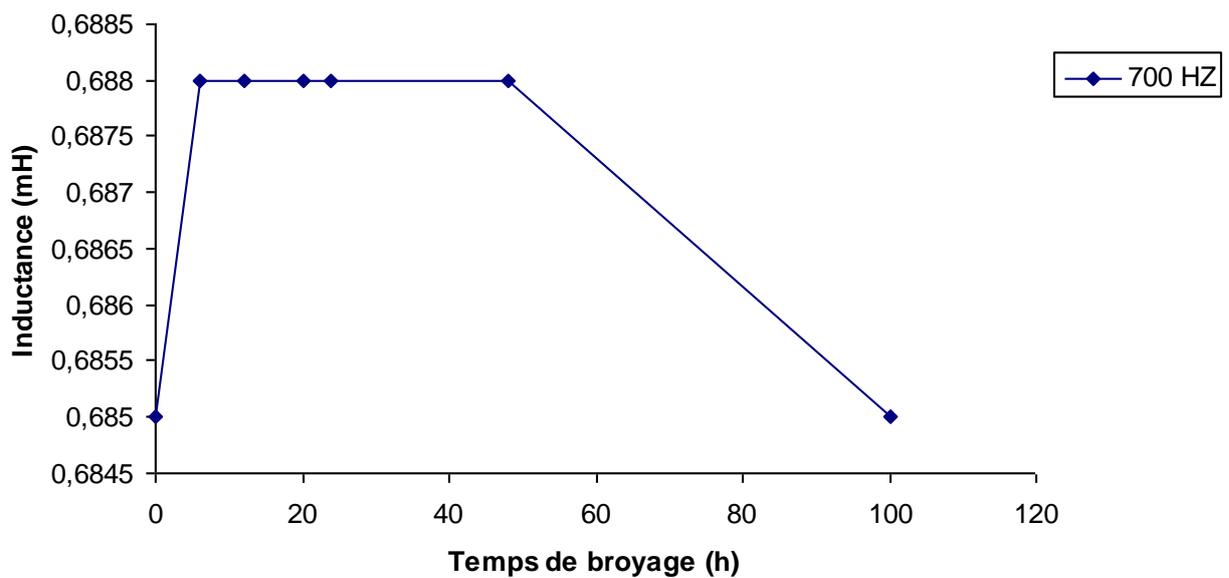
IV.3.8 Mesure de l'inductance L

La figure IV.7 représente la variation de l'inductance en fonction de la durée de broyage.

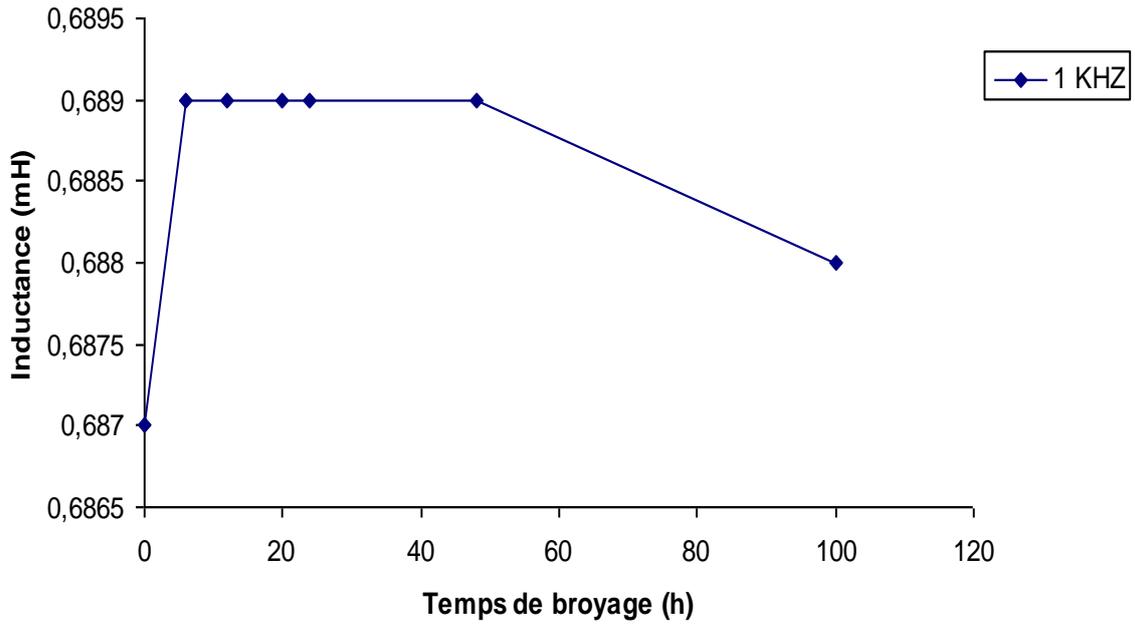
La partie imaginaire de l'impédance représente le paramètre d'échange de l'énergie entre la sonde et le matériau.



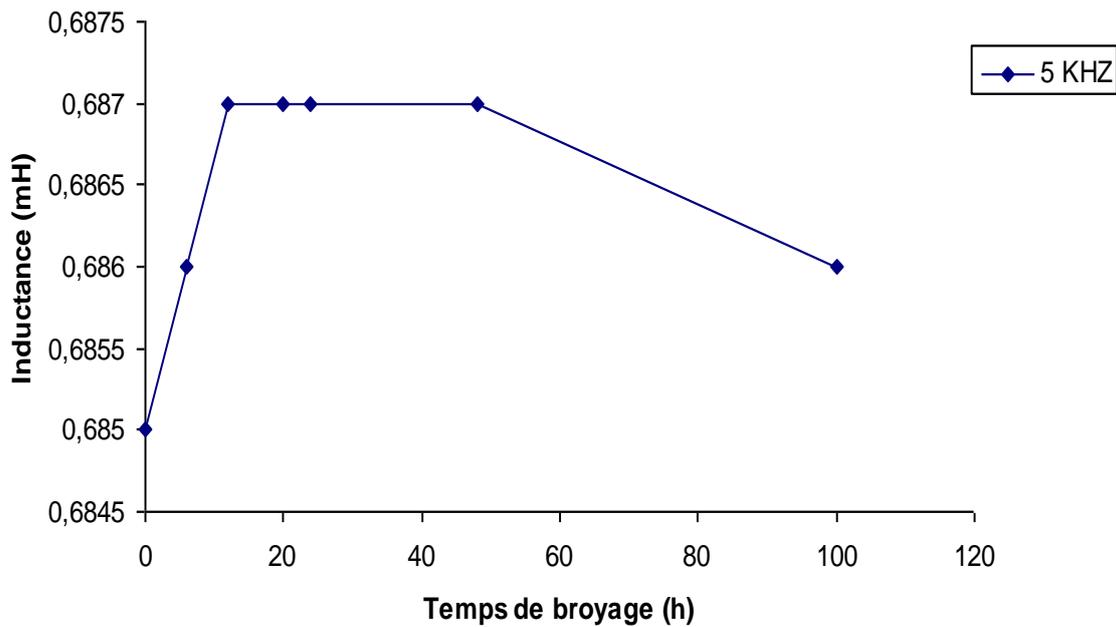
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV.7 : Variation de l'inductance en fonction de la durée de broyage pour l'alliage $Al_{60}Ti_{40}$, (a) à 500Hz, (b) à 700Hz, (c) à 1KHz, (d) à 5 KHz.

Nous remarquons une augmentation de paramètre d'échange jusqu'à 12 heures de broyage, puis cette quantité reste stable jusqu'à 48 heures.

Après 48 heures, l'inductance commence à diminuer jusqu'à 100 heures de broyage.

CONCLUSION GENERALE

L'alliage $\text{Al}_{60}\text{Ti}_{40}$ a été obtenu par mécanosynthèse pour des temps de broyage allant jusqu'à 100 heures.

Les analyses de diffraction des rayons X montrent que la taille de grains estimée est de 9.1 nm pour un échantillon broyé 12 heures et de 8.5 nm pour le même échantillon après 24 heures et 5.34 nm pour les échantillons broyés 100 heures.

A partir l'observation par microscope électronique à balayage, nous pouvons affirmer qu'avec la progression du temps de broyage on remarque un affinement de la taille des particules et une distribution plus ou moins homogène.

Le coefficient de réflexion des alliages Al-Ti nanostructures diminue en fonction de la taille des grains.

D'après les résultats de CF, nous remarquons après 12 heures de broyage, un changement des allures des deux paramètres (R, L). Ce changement est attribué au changement des propriétés électriques de nos échantillons.

- La création de courant de Foucault à la surface des pastilles est due à la variation des propriétés structurales et magnétiques de nos échantillons.
- les pertes par effet Joule, diminuent à partir d'un certain temps de broyage.

A partir de ces observations, nous pouvons affirmer que la formation de la solution solide se développe de la façon suivante :

- Dans un premier temps, se produit l'insertion des particules de titane dans l'aluminium avec une diminution de la taille initiale des grains des deux éléments co-broyés.
- Ensuite la taille des grains de l'aluminium diminue et on observe parallèlement une homogénéisation de la répartition du titane dans le grain.

Ce dernier processus se poursuit au cours du broyage jusqu'à l'état final qui correspond à la dissolution du titane dans l'aluminium.

Le processus de formation de la solution solide provient de la substitution des atomes d'aluminium par ceux du titane dans la maille d'aluminium, ce qui implique un transfert de matière entre les deux matériaux. **Koch** [1989] indique que pour réaliser ce transfert, des soudures à froid et une diffusion entre les matériaux doivent se produire. Ces deux mécanismes auraient lieu lors d'une déformation plastique qui résulterait d'un accroissement local de la température, de la microdéformation dans les volumes libres des défauts, de la déformation de la surface et/ou d'une pression hydrostatique dans les poudres pendant le broyage.

Néanmoins, on ne peut pas dire que la déformation plastique soit à elle seule responsable du processus. Un autre mécanisme dont on doit tenir compte est la diffusion à l'état solide. Le déclenchement de celle-ci aurait pour cause les défauts induits par la déformation du matériau. La répétition des impacts détruit fortement la structure cristalline des composants. D'autres types de défauts, comme les dislocations, les états de contrainte, etc., conduisent aussi à une perte de l'ordre à longue distance, ce qui rend possible une diffusion rapide de matière à l'intérieur et à l'extérieur des particules. Il en résulte également une augmentation de la pression et de la température locale. Ainsi la diffusion est accélérée, ce qui contribue à rendre homogène les gros grains après quelques heures de broyage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, International Mater. Reviews, vol. 40 (1995) 41-64.
- [2] Afsset – Les nanomatériaux : effets sur la santé de l’homme et sur l’environnement – Juillet 2006.
- [3] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, Mater. Sci. Eng. R 16 (1996) 161-221.
- [4] S. C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, Mater. Sci. Eng. R 45 (2004) 1-88.
- [5] Ostiguy et al., IRSST Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail , février 2006.
- [6] Jorge BOCZKOWSKI (Enjeux et risques liés aux Nanotechnologies et Nanomatériaux) Ministère de la Santé et des Solidarités Direction Générale de la Santé .Paris(2006).
- [7] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, Progress Mater. Sci. Vol. 33 (1989) 223-315.
- [8] Z. Sparchez, I. Chicinas, O. Isnard, F. Popa, Mechanical alloying of Ni₃Fe in the presence of Ni₃Fe nanocrystalline germes, J. All. Comp. 434 – 435 (2007) 485-488.
- [9] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 1-184.
- [10] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Marcel Dekker, USA, 2004.
- [11] E. Gaffet, G. Le Caër, Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, Vol. X, 2004, p. 1-39.
- [12] E. Gaffet, F. Bernard, J.C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, O. Tillement, Some recent developments in mechanical activation and mechano-synthesis, J. Mater. Chem. 9 (1999) 305-314.
- [13] <http://www.retsch.com/fr/produits/broyer/broyeurs-a-billes/mm-200/> (consulté le 14.11.2007).
- [14] <http://archiv.fritsch.de/entry.php?uid=46e6829d2d805e3f2bf610ccee08b1b6bef5340231133f6&ulang=3> (consulté le 03.12.2007).
- [15] BERGHEUL Said Contribution a l’étude des nanocomposites a base de fer élaboration et caractérisation, 2006.
- [16] C. C. Koch, J. D. Whittenberger, Review Mechanical milling/alloying of intermetallics, Intermetallics 4 (1996) 339-355.

- [17] Z. Sparchez, I. Chicinas, Proc. World Congress on Powder Metallurgy, PM 2004, 17-21 oct. 2004, Vienna, Austria, vol. 1, 213-218.
- [18] Z. Sparchez, I. Chicinas, Proceedings of European Congress on Powder Metallurgy, EuroPM2005, 2-5 Oct. 2005, Prague, vol. 2, 99-104.
- [19] Y. S. Kwon, K. B. Gerasimov, S. K. Toon, Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills, J. All. Comp. 346 (2002) 276-281.
- [20] Y. Muramatsu, S. Wanikawa, M. Ohtaguchi, H. Okada, F. Abe, Gas contamination due to milling atmospheres of mechanical alloying and its effect on impact strength, Mater. Transactions, Vol. 46, No. 3 (2005) 681-686.
- [21] E. Gaffet, Planetary ball – milling: an experimental parameter phase diagram, Mater. Sci. Eng. A 132 (1991) 181-193.
- [22] R. Watanabe, H. Hashimoto, G. G. Lee, Computer simulation of milling ball motion on mechanical alloying (Overview), Materials transactions, JIM, Vol. 36, No. 2 (1995) 102-109.
- [23] D. L. Zhang, Processing of advanced materials using high – energy mechanical milling, Progress Mater. Sci. 49 (2004) 537-560.
- [24] POPA Florin (Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie) Université Joseph Fourier, Grenoble, février 2008.
- [25] Christophe EVEN (Conception, élaboration et caractérisation d'un matériau composite à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone) l'université de bordeaux I N° d'ordre : 2323 novembre 2000.
- [26] TRINITE Virginie, (Etude théorique des phases du titane) Ecole Polytechnique Spécialité Physique (Sciences des Matériaux)..
- [27] MURRAY J.L. Calculation of the titanium-aluminium phase diagram. Metall. Trans., 1988, vol. 19A, n°2, p243-247.
- [28] ATTT Association technique de traitement thermique (32^e congrès du traitement thermique et de l'ingénierie des surfaces) Toulouse 2003.
- [29] Gerd Lutjering & James C. Williams Titanium Engineering Materials and Processes.
- [30] GUO FU'AN (L'influence de la microstructure sur des propriétés mécaniques et des contraintes internes d'un alliage intermétallique biphasé à base de TiAl) Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers N° d'ordre : 2001-11, Juin 2001.
- [31] SNECMA SAFRAN GROUP (Les nanomatériaux : opportunités pour le secteur aéronautique & espace), 2002.

- [32] Retsch GmbH, 42781 Haan, Rheinische Str.36, Germany, Doc. n° D 98.535.9999.
- [33] Vincent CARON(mecanosynthese et vitrification a l'état solide d'alliages moléculaires) universite des sciences et technologies de lille ufr de physique n° d'ordre : 3947, décembre 2006.
- [34] Thierry Gloriant et Denis Ansel(Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales d'alliages à base de titane à destination biomédicale) l'Institut National des Sciences Appliquées de Rennes N° d'ordre : D 05 – 20 , décembre 2005.
- [35] Paul-François COMBES et Raymond CRAMPAGNE (Circuits passifs hyperfréquences), Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique, n° : E 1 401.
- [36] Wikipédia, l'encyclopédie libre.
- [37] Bernard HOSTEN, Laboratoire de mécanique physique (LMP), CNRS-Université Bordeaux 1, CNRSINFO. N ° 3 9 8. Décembre 2001.
- [38] Nacer Boucherou, Mourad Zergoug, (Evaluation des matériaux conducteurs par courant de Foucault pulsé). 18ème Congrès Français de Mécanique, le 27-31 août 2007.

Annexe A : Exemples d'applications industrielles des nanomatériaux.

Secteurs	Applications visées	Fabricants du composant dominante nano	Intégrateurs du composant nano	Utilisateurs finaux de la fonctionnalité
Aéronautique	Allègement des structures (nanocomposites)	Arkéma		EADS
Affichage	NTC(*) sur verre pour écran			Motorola
	NTC (*) sur plastique pour écrans souples	Inanov		
Agro-alimentaire	Revêtement imperméable à l'air sur plastique pour meilleure conservation			
	Membranes pour traitement de liquides alimentaires			Jus de fruits, laiteries, vins
	Marquage pour traçabilité			
	Revêtement auto lubrifiant sur pièces mécaniques	HEF, Sorevi		
	Pneu vert	Rhodia		Michelin
Automobile	Pot catalytique	Rhodia		
	Vitrage autonettoyant, hydrophobe, athermique			Saint-Gobain
	Allègement et renfort, facilitant les opérations de peinture (nanocomposites)			Hutchinson
	Revêtement anti rayure et anticorrosion	DGTec		Renault
	Revêtement sur éclairage pour vision améliorée	Nanogate		Arcelor
	Matériau haute température pour moteur haut rendement			Valéo
	Parechocs déformable pour absorption de chocs	Réf Nedo (Japon)		
	Composites, polymères chargés	Arkéma, Rhodia, Nanacor, Sudchemie	Multibase	
	Catalyseur pour chimie sélective moins polluante et plus économe	Rhodia, Arkéma		
	Photocatalyse pour production H2			
Habitat, Construction, acier	Béton durable (avec nanoparticules antibactériennes)	Arkema		
	Allègement des structures (nanocomposites)	St Gobain		
	Traitement du bois (lasures)	Rhodia, DGTec		
	Vitrage fonctionnalisé, athermique, anti-UV	Chengyin Tech Co		Saint-Gobain

Cosmétique	Nanoparticules pour anti UV, anti vieillissement, anti herpès, brillance, coloration	Rhodia, Arkéma, DGTec		L'Oréal
	Antibactérien			
Défense	Anticontrefaçon	DGTec		
	Revêtement pour furtivité	Arkéma		DGA
Electronique et TIC	Allègement des structures (nanocomposites)			
	Matériau pour isolant de grille de transistor	Alliance Crolles		
	Polissage de wafers et disques durs	Baikowski	Baikowski	
	Polymère nanostructuré pour électronique souple	Arkéma, iNanov		
	Nanocomposites avec NTC (*) pour papier électronique.	Kodak		
	Nanoparticules, NTC (*) pour électrode de batterie à recharge rapide (<1 mn), à capacité et rendement améliorés	Toshiba, NEC		
	Nanoparticules, NTC (*) pour pile à combustible à rendement amélioré	Arkéma, DGTec		
	Allègement structure pour éolien (nanocomposites)	Arkéma		
	Cristaux photoniques pour panneaux solaires à haut rendement			
	Polymère nanostructuré pour conversion photon-électron (solaire)	Arkéma		
Environnement	Nanoparticules et nanohybrides pour éclairage LED/OLED à très faible consommation. Lampes basse consommation.	Nano-H, Baikowski	Kodak, Philips-Osram	Kodak, Philips-Osram
	Matériaux nanoporeux pour traitement pollutions et effluents	Orelis TAMI		Suez
Luxe	Membranes pour production d'eau potable à moindre coût.	Orelis		Suez
	Marquage de pierres et objets précieux pour limiter la contrefaçon et faciliter la traçabilité	DGTec		
Impression (jet d'encre)	Marquage du verre, documents sécurisés	DGTec		
	Revêtements minces pour guide d'ondes, circuits optiques, lentilles, objectifs et protections verres et lunettes	Angénieux, Nanofilm	Angénieux, Essilor	Essilor
Optique, opto-électronique	Cristaux photoniques pour opto-électronique			
	Diodes blanches à haut rendement	Rhodia	Novasic	Philips-Osram
Outillage	Couches ultra-minces pour laser pour lecteur DVD à très haute capacité.			
	Nanoparticules fluorescentes pour applications télécoms.	Rhodia		
	Revêtement dur		Mecachrome, HEF, Bodycote, Nitruvid Thermi-Lyon	HEF, Bodycote, Nitruvid Thermi-Lyon

Papeterie	Papiers sécurisés anti-fraude		Arjo-Wiggins, Gerex	
Qualité de vie	Nanocomposites pour isolation phonique et barrière anti-feu.	Arkéma		CNPP
Santé, pharmacie	Délivrance ciblée et/ou programmables de médicaments (nanoparticules magnétiques, photothermiques, fonctionnalisées)	Nanobiotix		
	Polymères nanostructurés pour réparation (tissus, os, organes,...) et implants	Arkéma		
	Tests de grossesse	Carter Wallace		
Sport	Biocapteurs intégrant des nano-objets (ex : quantum dots) pour détection sélective (virus, génomique,...)	Biometrix, DGTec		
	Matériau allégé, renforcé (nanocomposites) pour raquettes,...	Arkéma		Babolat, Head Wilson (US)
Textile, habillement	Revêtement pour balles indégonflables	??		OPPBT
	Revêtements minces autonettoyant, hydrophobe, intégrant différentes fonctions (capteurs,...)			
	Antibactérien, retard au feu, filtres UV et IR, effets spéciaux	DGTec, Meryllithe, Rhodia	Meryllithe	
Divers (applications transversales)	Tissu indéfroissable et antisalissure	Nano-Tex		
	Matériau biomimétique pour amélioration des performances,	??		
	Matériau adaptatif et intelligent pour nouvelles performances	??		
	Matériau obtenu par auto-assemblage	??		

(*) : nanotubes de carbone

Annexe B : Tableau récapitulatif des méthodes de production.

Méthode de production	Principe de fonctionnement	Types de nanomatériaux fabriqués	Tailles des Nano-matériaux fabriqués	Volume de production	Risque d'émissions	Usage industriel ou de laboratoire, potentiel
Méthodes physiques						
Evaporation / condensation sous pression inerte ou réactive	Evaporation d'un métal par chauffage puis condensation de la vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées.	Nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. Fe, Ni, Co, Cu, Al, Pd et Pt. Oxydes.	20 à 100 nm	50 à 100 g/h En laboratoire. Plusieurs tonnes par an dans l'industrie	Important avec formation d'aérosol si la chaîne de production, conditionnement ou transformation est ouverte à l'atmosphère	Laboratoire Industries
Pyrolyse LASER	Interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO2 et un flux de réactifs.	Si, SiC, SiCN, SiCNAIY, SiCO, Si3N4, TiC, TiO2, fullerènes, suies carbonées, etc.	15 à 20 nm	débit de 100 g/h en laboratoire	?	?
Fluide supercritique (sans réaction chimique)	Le fluide supercritique peut être utilisé en tant que solvant, antisolvant, plastifiant, nébuliseur, phase d'émulsion, etc.	Matériaux pour la vectorisation de principes actifs	Quelques nm à quelques mm	Kg/h	Milieu confiné	Validation en cours au niveau industriel
Micro-ondes	Couplage avec les voies de synthèse des nanoparticules, pour permettre un chauffage plus rapide et plus homogène du milieu.	Nickel, argent	20 à 200 nm	?	?	Laboratoire
Irradiation ionique / électronique	Plusieurs méthodes : dépôt d'énergie par des ions lourds rapides d'accélérateurs qui permet la réalisation de membranes polymères nanoporeuses ; irradiation de la mobilité ionique qui permet d'obtenir des agrégats métalliques insérés dans des matrices vitreuses	Production de nanopores dans un matériau de dimensions macroscopiques ou de nanostructures immobilisées dans une matrice	?	?	Pas de dispersion atmosphérique	Laboratoire
Recuit à basse température de phases amorphes « massives »	Des nanostructures peuvent être obtenues à partir de phases amorphes par traitement thermique de recristallisation	Alliages métalliques et intermétalliques complexes avec trois à cinq éléments base Al, Zr, Fe.	Toute la gamme Nano-métrique	Quantité totale non limitée mais dimension d'objet limité à quelques centimètres.	Aucun	?
Plasma thermique	Les particules vaporisées ou fondues dans un plasma thermique sont trempées ou condensées sous forme de particules ultra fines.	Des nanopoudres céramiques comme des carbures (TiC, TaC, SiC), des Siliciures (MoSi2), des oxydes dopés (TiO2) ou complexes (HA, YIG, pérovskites)	?	?	?	?
Dépôt physique en phase vapeur	Le procédé PVD (Physical Vapor Deposition) met en œuvre l'évaporation ou la pulvérisation d'une cible métallique solide.	Des dépôts de TiN, CrN, (Ti,Al)N notamment	?	?	?	?

Méthodes chimiques						
Réactions en phase vapeur	Le procédé CVD (Chemical Vapor deposition) permet l'élaboration de couches minces par réaction chimique entre un composé volatil du matériau à déposer et la surface du substrat à recouvrir.	Matériaux de natures très diverses (carbures, nitrures, oxydes, alliages métalliques, etc.).	Quelques nm à quelques mm	?	?	Laboratoire pour la production de nanomatériaux
Réactions en milieu liquide	Mise en solution de réactifs conduisant à la formation de nanoparticules par modification des conditions physico-chimiques du milieu (pH, température, concentration, etc.).	La plupart des métaux et oxydes	Quelques nm à quelques centaines de nm	?	?	Industriel
Réactions en milieu solide	Ce procédé recouvre de nombreuses voies de synthèses qui ont pour objet de contrôler la taille des nanoparticules. (notamment par la taille des produits initiaux, par la diffusion, par des sites réactionnels spécifiques ou par le volume réactionnel)	La plupart des métaux et oxydes	Quelques nm à quelques mm	Ordre du g/h	?	Laboratoire
Techniques sol-gel	Production de nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales sous forme de monolithes, de nanopigments cristallisés ou de couches minces. Ce sont des techniques fondées sur des réactions de polymérisation inorganiques.	La plupart des oxydes	Quelques nm à quelques centaines de nm	?	?	Industriel
Fluide supercritique avec réaction chimique	Ajustement continu des propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel sur une grande échelle par ajustement des paramètres pression et température sur de petites échelles afin de contrôler la réaction chimique et ainsi l'élaboration du matériau	La plupart des métaux, oxydes et quelques nitrures	Quelques nm à quelques mm	100 g/h	Milieu confiné	Laboratoire
Méthodes mécaniques						
Mécanosynthèse et activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres	La mécanosynthèse consiste à broyer des poudres micrométriques (1 à 50 µm) de plusieurs alliages pour les mélanger.	tous les types de matériaux (céramiques, métalliques, polymères, semi-conducteurs)	particules de qqes nm à particules microniques nano-structurées	qqes g à une dizaine de tonnes / heure	?	?
Consolidation et densification	Les techniques de consolidation permettent d'obtenir des pièces massives à partir de matériaux pulvérulents (poudres métalliques, céramiques, semi-conducteurs et organiques).				?	?

Forte déformation (hypercorroyage)	Raffiner la structure d'un matériau cristallin (métal, céramique), jusqu'à obtenir une taille de grains de quelques dizaines de nanomètres. Les techniques utilisées sont la torsion, l'extrusion, etc.				?	?
Méthodes spécifiques pour les nanotubes de carbone						
Plusieurs méthodes (dispositif de décharge à arc, vaporisation laser, dispositif plasma CVD, dispositif thermique CVD)	Croissance de nanotubes de carbone par différentes techniques.	Carbone	Quelques nm à quelques centaines de nm	Quelques Centaines de kg/h	?	Développement industriel

Annexe C : Les paramètres de maille.**Name and formula**

Reference code:	00-004-0787
Mineral name:	Aluminum, syn
PDF index name:	Aluminum
Empirical formula:	Al
Chemical formula:	Al

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	4.0494
b (Å):	4.0494
c (Å):	4.0494
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	2.70
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	66.40
Z:	4.00
RIR:	3.62

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic
	Mineral
	Alloy, metal or intermetallic
	Common Phase
	Educational pattern
	Explosive
	Forensic
	NBS pattern
	Pigment/Dye
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Light gray metallic
General comments:	Mineral species of doubtful validity, <i>Am. Mineral.</i> , 65 205 (1980).
Sample preparation:	The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA.
Analysis:	The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference).
Additional pattern:	See ICSD 64700 (PDF 01-085-1327).
Temperature:	Pattern taken at 25 C.

References

Primary reference:	Swanson, Tatge., <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.</i> 539, I , 11, (1953)
--------------------	--

Name and formula

Reference code: 00-044-1294
 PDF index name: Titanium
 Empirical formula: Ti
 Chemical formula: Ti

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P63/mmc
 Space group number: 194
 a (Å): 2.9505
 b (Å): 2.9505
 c (Å): 4.6826
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 120.0000
 Calculated density (g/cm³): 4.50
 Volume of cell (10⁶ pm³): 35.30
 Z: 2.00
 RIR: 0.90

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Common Phase
 Explosive
 Forensic
 Quality: Star (S)

Comments

Color: Gray
 General comments: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen

mounts = 6.7%. Component of pyrotechnic boom powders.

Sample source:

Sample was obtained from A.D. Mackay Inc.

Additional pattern:

Validated by calculated pattern. To replace 00-005-0682.

References

Primary reference:

Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1993)

Name and formula

Reference code: 03-065-8563
 PDF index name: Aluminum Titanium
 Empirical formula: Al₂Ti₃
 Chemical formula: Al₂Ti₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P63/mmc
 Space group number: 194
 a (Å): 2.8770
 b (Å): 2.8770
 c (Å): 4.6120
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 120.0000
 Calculated density (g/cm³): 3.97
 Volume of cell (10⁶ pm³): 33.06
 Z: 0.40
 RIR: 5.32

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 NIST Pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments**References**

Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12++*
 Structure: Rostoker, W., *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, **194**, 212, (1952)

Name and formula

Reference code: 00-049-1446
 PDF index name: Aluminum Titanium
 Empirical formula: Al₃Ti
 Chemical formula: Al₃Ti

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Pm-3m
 Space group number: 221
 a (Å): 3.9720
 b (Å): 3.9720
 c (Å): 3.9720
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Volume of cell (10⁶ pm³): 62.67
 Z: 1.00
 RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Alloy, metal or intermetallic
 Quality: Indexed (I)

Comments

Sample preparation: Aluminum and titanium were melted together and splat cooled.

References

Primary reference: Braun, J., Ellner, M., Predel, B., *Z. Metallkd.*, **85**, 855, (1994)

Annexe D : Liste des symboles et des abréviations.

D.R.X	: Diffraction des rayons X
\vec{E}	: Champ électrique [V/m]
H _v	: Microdureté Vickers [N/m ²]
I	: Courant efficace [A]
J	: Intensité d'aimantation
\vec{J}	: Courant volumique [A/m ²]
M.A	: Mécanosynthèse, Mechanical alloying
M.C.M	: Mécanochimie, Mechanochemical
M.E.B	: Microscope électronique à balayage
R.P.B	: Rapport masse billes sur masses poudres
T _c	: Température de Curie [°K]
L	: Inductance
V	: Tension efficace [V]
Z	: Impédance [Ω]
Z _c	: Impédance caractéristique [Ω]
Z _L	: Impédance de charge [Ω]
a	: Paramètre de maille [nm]
c	: Vitesse de la lumière [m/s]
c.c	: Cubique centré
c.f.c	: Cubique à faces centrées
h.c	: Hexagonale compact
f	: Fréquence [hz]
Γ	: Coefficient de réflexion [sans dimension]
Γ _L	: Coefficient de réflexion de charge [sans dimension]
Ω	: Vitesse du plateau et des jarres [tr/min]
β	: Constante de phase [rd/m]
φ	: Phase [rd]

φ_e	: Potentiel électrique [V/m ²]
λ_0	: Longueur d'onde dans l'air [m]
σ	: Conductivité [s/m]
ω	: Pulsation [hz]