

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE



Département de Métallurgie

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention de

Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie des Matériaux

**Modélisation mathématique de l'élaboration des
poudres nanométriques par broyage mécanique**

Encadré par :

Pr. LARIBI. M

Proposé et dirigé par :

Mr. ZIDANE. D

Etudié par :

Mr. AOUAD MOHAMED

Promotion juin 2015

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur Pr. LARIBI, pour tous ce qu'il a fait pour moi, son disponibilité, ses conseils et son aide précieuse.

Je remercie Mr. ZIDANE et Mr BERGHEUL pour la proposition du sujet et les informations qui m'ont aidé à améliorer les résultats.

Je remercie également Mr. Daimellah et Mr. Kasser pour avoir accepté de faire partie du jury de soutenance.

Je souhaite aussi remercier ma mère et mon père qui me montrent un soutien inconditionnel dans tous ce que j'entreprends.

DEDICACES :

Je dédie ce travail a :

Mes sœurs, mes petites sœurs et mon petit frère

Mohamed gentil et Radwane

Et mes amies : Haroun, Amine, Ali, Hocine.

Résumé :

Ce travail est consacré à la modélisation du processus de la mecnosynthese qui se passe à l'intérieur du broyeur SPEX, ce processus permet la réduction des tailles des particules d'une poudre, jusqu'à l'obtention des particules nanométriques.

Le processus de broyage est décrit par une équation integro-differentielle des bilans de population, la solution de cette équation représente l'évolution de la fraction massique des particules de la poudre.

Mots clés : mecnosynthese, broyage mécanique, SPEX, bilan des populations, fraction massique.

ملخص:

هذا العمل مخصص لنمذجة عملية الطحن الميكانيكية التي تحدث داخل مطحنة سبكس، هذه العملية تسمح التصغير من حجم الجسيمات من مسحوق ماء، حتى الحصول على جسيمات نانو مترية. عملية الطحن موصوفة بالمعادلة تكاملية التفاضلية الجزئية ذات المتغيرات العشوائية، والحل لهذه المعادلة يمثل تطور جزء من كتلة الجسيمات من المسحوق

كلمات مفتاحية: عملية الطحن الميكانيكية، سبكس، المعادلة ذات المتغيرات العشوائية، جزء من كتلة الجسيمات

Abstract:

This work is devoted to modeling the process of mechanical grinding happening inside of the SPEX mill; this process allows the reduction of particle size of a powder, until obtaining nonmetric particles. Grinding process is described by an Integro-differential equation of population balance; the solution of this equation represents the evolution of the mass fraction of the particles of the powder.

Keywords: mechanical alloying, mechanical grinding, SPEX, population balances, mass fraction.

Listes des figures :

La figure	La page
Figure 1.1 : Représentation de l'échelle nanométrique.	2
Figure 1.2 : Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium.	7
Figure 1.3 : un exemple du pourcentage des atomes surfacique pour des particules nanométriques.	7
Figure 1.4 : premier chemin d'élaboration des nanomatériaux.	9
Figure 1.5 :deuxième chemin d'élaboration des nanomatériaux.	9
Figure 1.6 : Schéma de principe d'un réacteur de pyrolyse laser.	11
Figure 1.7 : Schéma de principe des potentialités des milieux fluides supercritiques pour l'élaboration de matériaux finement divisés.	13
Figure 2.1 : Schéma de broyage des poudres.	21
Figure 2.2 : Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille.	22

Figure 2.3 : Principe de la mécanosynthèse.	23
Figure 2.4 : (a)Broyeur SPEX 8000. (b) une jarre du carbure de Tungstène + les billes.	25
Figure 2.5 : Schéma d'in broyeur planétaire.	26
Figure 2.6 : Schéma d'un broyeur attriteur.	26
Figure 3.1 : Simulation numérique : Méthodologie.	36
Figure 4.1 : L'évolution de la fréquence de l'impact au cours du temps.	46
Figure 4.2 : La distribution statistique du module de vitesse d'impact.	46
Figure 4.3 : La distribution statistique de l'énergie d'impact.	47
Figure 4.4 :L'évolution de la fraction massique cumulative de quelques matériaux.	49
Figure 4.5 :L'évolution de la fraction massique cumulative pour différentes tailles.	51
Figure 4.6 : Influence du rayon de la bille sur l'évolution de la fraction massique cumulative.	53
Figure 4.7 : Influence du nombre de billes sur l'évolution de la fraction massique cumulative.	54
Figure 4.8 : Influence de la variation de la quantité de poudre chargée.	55
Figure 4.9 : Comparaison entre les fractions massique d'un échantillon :(a)les courbes qu'on a obtenues, (b) les courbes obtenue par [13].	57

Liste des tableaux :

Le tableau	La page
Tableau 2.1 : caractéristiques des différents types de broyeurs.	27
Tableau 4.1 : Les paramètres f_{mat} et xW_{min} déterminés par [18].	43
Tableau 4.2 : les données utilisées dans la modélisation.	47
Tableau 4.3 : Les valeurs calculées de V_{avail} , V_{imp} , W_{imp} , et p pour chaque matériau.	48
Tableau 4.4 : Les fractions cumulatives d'un échantillon de calcaire.	50
Tableau 4.5 : Les valeurs de la taille minimale pour chaque matériau.	59

Liste des symboles :

$b(X, X')$	la fonction de fragmentation, Kg Kg^{-1}
$B(X, t)$	le taux de naissance pour les particules de taille X, s^{-1}
C_R	le rapport masse billes/masse poudre, Kg Kg^{-1}
$D(X, t)$	le taux de mortalité pour les particules de taille X, s^{-1}
D_V	le diamètre de la jarre, m
E	énergie, J
f	fréquence d'impact, Hz ou s^{-1}
f_{mat}	une constante caractéristique du matériau, Kg m J^{-1}
$h(t)$	le nombre d'impact cumulatif a un moment t, sans dimension
$K^{(1)}$	la première fonction du Kapur, Kg Kg^{-1}
$K^{(2)}$	la deuxième fonction du Kapur , Kg Kg^{-1}
m	mass, Kg
p	la probabilité d'un seul impact pour une certaine masse de poudres, Kg Kg^{-1}
p^b	la probabilité de fragmentation, Kg Kg^{-1}
\dot{p}^h	la probabilité d'impact par unité de temps, $\text{Kg Kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
r_h	le rayon de hertz, m
$R(X, t)$	fraction massique cumulative des particules dont la taille est supérieur à X, Kg Kg^{-1}
R	rayon, m
s	la fonction de sélection, Kg Kg^{-1}

T	temps, s
v	vitesse, m s^{-1}
V	volume, m^3
$w(X, t)$	la fraction massique des particule de taille X, Kg Kg^{-1}
W	énergie masse-spécifique d'impact, J Kg^{-1}
X	la taille de la particule de la poudre, m
X'	la taille de la particule mère, m
ρ	densité, kg m^{-3}
β	coefficient de courbure, sans dimension
δ	la fonction de Dirac, sans dimension
γ	le module de Young, Pa

Les indices

avail	disponible
b	bille
i,j	indices indiquants la taille des paticules
imp	impact
max	valeur maximal
min	valeur minimal
p	poudre
V	la jarre

Les lettres supérieures

b	fragmentation
h	choc

Table des matières

Introduction Générale :	1
Chapitre 1 : Les nanomatériaux	2
1.1. Généralités :	2
1.1.1. Nanosciences :	2
1.1.2. Nanotechnologies :	2
1.1.3. Nano-objets :	3
1.1.4. Nanomatériaux :	3
1.1.5. Nano-systèmes :	4
1.1.6. Matériaux nano-poreux :	4
1.1.7. Nano-composites :	4
1.1.8. Nanoparticules :	4
1.1.9. Les matériaux nanostructurés :	4
1.2. Classification des nanomatériaux :	5
1.2.1. Les matériaux nanochargés ou nanorenforcés :	5
1.2.2. Les matériaux nanostructurés en surface :	5
1.2.3. Les matériaux nanostructurés en volume :	5
1.3. Propriétés spécifiques des nanomatériaux :	6
1.3.1. Nouvelle propriétés :	6
1.3.1.1. Atomes et énergie de surface :	6
1.3.1.2. Confinement et effet quantique :	7
1.3.2. Propriétés mécaniques des nanomatériaux :	8
1.3.2.1. La dureté :	8
1.3.2.2. La ductilité :	8
1.4. Les approches d'élaboration des nanomatériaux :	8
1.5. Les procédés d'élaboration des nanomatériaux :	10
1.5.1. Élaboration par voie physique :	10
1.5.1.1. Évaporation / condensation :	10
1.5.1.2. Pyrolyse LASER :	10
1.5.1.3. Irradiation ionique / électronique :	11
1.5.2. Elaboration par voie chimique :	12
1.5.2.1. Techniques sol-gel :	12
1.5.2.2. Fluide supercritique avec réaction chimique :	13
1.5.3. Elaboration par voie mécanique :	13

1.6. Domaines d'applications des nanomatériaux :	14
1.6.1. Environnement	14
1.6.2. Energie :	14
1.6.3. Textile :	15
1.6.4. Chimie et matériaux :	15
1.6.5. Cosmétiques :	15
1.6.6. Santé :	16
1.6.7. Automobile :	16
1.6.8. Aéronautique et spatial :	17
1.6.9. Electronique et communications :	17
1.6.10. Verre et articles en verre :	17
1.6.11. Céramiques et matériaux de construction :	17
1.6.12. Nanotubes de carbone :	17
Chapitre 2 : Broyage mécanique	19
2.1. Introduction :	19
2.2. Nomenclature :	19
2.2.1. Mechanical alloying :	19
2.2.2. Mechanical milling :	20
2.3. Mécanismes physique de broyage :	20
2.4. Principe de broyage :	21
2.4.1. Mélanges de poudres ductiles-ductiles :	23
2.4.2. Mélanges de poudres ductiles-fragiles :	23
2.4.3. Mélanges de poudres fragiles-fragiles :	24
2.5. Les types de broyeurs :	24
2.5.1. Le broyeur vibratoire SPEX :	24
2.5.2. Le broyeur planétaire :	25
2.5.3. Le broyeur attriteur :	25
2.6. Les paramètres de broyage :	27
2.6.1. Le type de broyeur :	28
2.6.2. La jarre de broyage :	28
2.6.3. La vitesse de broyage :	29
2.6.4. Le temps de broyage :	29
2.6.5. Le type des billes utilisées dans le broyage :	29
2.6.6. Le rapport masse billes/masse poudre :	30
2.6.7. L'atmosphère de broyage :	30
2.6.8. La température de broyage :	30

<u>Chapitre 3 : Modélisation et simulation numérique, Des notions de base.....</u>	31
<u>3.1. Introduction :.....</u>	31
<u>3.2. Qu'est-ce qu'un modèle ? :</u>	31
<u>3.3. Pourquoi faut-il modéliser ? :.....</u>	31
<u>3.4. Types de modèles :.....</u>	31
<u>3.4.1. Les modèles mathématiques :.....</u>	32
<u>3.4.2. Les modèles empiriques :.....</u>	32
<u>3.4.3. Les modèles conceptuels :.....</u>	33
<u>3.4.4. Les modèles analogiques :.....</u>	33
<u>3.5. De la modélisation à la simulation numérique :.....</u>	33
<u>3.6. Simulation numérique :.....</u>	34
<u>Chapitre 4 : Modélisation de broyage mécanique.....</u>	37
<u>4.1. Introduction :.....</u>	37
<u>4.2. La forme générale d'une EBP dans un broyage :.....</u>	37
<u>4.3. La solution de Kapur :.....</u>	38
<u>4.5. L'équation des bilans de population pour le broyeur SPEX :</u>	39
<u>4.5.1. Le taux de mortalité :</u>	40
<u>4.5.2. Le taux de natalité :</u>	43
<u>4.6. Discrétisation de l'équation d'EBP pour le broyeur SPEX :</u>	44
<u>4.7. Simulation de broyage dans le broyeur SPEX :.....</u>	45
<u>4.7.1. Des paramètres simulés pour le broyeur SPEX :</u>	45
<u>a) Deux phases de broyage :.....</u>	45
<u>b) La vitesse d'impact :</u>	45
<u>c) L'énergie d'impact :</u>	45
<u>d) Les données de modélisation :.....</u>	45
<u>4.7.2. Broyage de plusieurs types de matériaux dans le broyeur SPEX :</u>	48
<u>4.7.3. Simulation de broyage de calcaire :</u>	50
<u>4.7.4. Influence de la variation des paramètres de broyage :.....</u>	51
<u>a) Variation du rayon de la bille R_b :</u>	52
<u>b) Variation du rapport C_R en faisant varier le nombre de billes n_b :</u>	54
<u>c) Variation de C_R en fonction de la masse de la poudre chargée :.....</u>	55
<u>4.8. Evaluation de la méthode de Kapur :</u>	56
<u>4.9. L'évolution de la taille des particules et l'apparition de la taille nanométrique :.....</u>	58
<u>Conclusion générale :</u>	60
<u>Référence :</u>	61

Introduction Générale :

Les nanomatériaux ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie en raison des applications potentielles extrêmement variées. Ils intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique...

Ces matériaux, variant sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres, se présentent sous diverses formes selon la dimensionnalité et sont caractérisés par la présence d'une fraction d'atomes importante au niveau de la surface, ils présentent aussi une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles du matériau massif.

L'élaboration de ces matériaux repose sur des voies d'élaboration extrêmement variées. Parmi ces modes de synthèse, nous pouvons citer entre autres la méthode de la mecosynthèse.

La mecosynthèse consiste à broyer les particules d'une poudre, afin de réduire ses tailles, mais c'est un processus aléatoire et complexe, qui met en jeu un grand nombre de variables : type de broyeur, fréquence d'impacts, transfert d'énergie, rapport masse des billes/masse des poudres, atmosphère de broyage, pureté de la poudre, temps et température de broyage. Donc on a besoin de contrôler tous ces paramètres, pour arriver à la façon optimale de broyage des poudres. De plus on a besoin de connaître le temps nécessaire (qui dépend du matériau) pour atteindre une taille donnée.

Dans une publication [13], un modèle mathématique qui décrit le processus de broyage à l'intérieur du broyeur SPEX est donné. Ce modèle est basé sur une équation integro-différentielle qui représente l'évolution dans le temps de la fraction massique des particules, mais aucune solution n'est proposée pour cette équation.

Dans ce travail, on traitera ce problème pour arriver à une solution, en utilisant une méthodologie proposée par Mr.Kapur [14,15], et à la fin on applique la solution trouvée pour suivre l'évolution du processus de broyage pour certains matériaux, on faisant varier quelques paramètres de broyage.

Chapitre 1 : Les nanomatériaux

1.1. Généralités :

Le préfixe « nano », d'origine grecque, signifie « très petit ». Un nano mètre est une unité de mesure qui correspond au milliardième de mètre ou à un millionième de millimètre. C'est environ 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu et 100 fois plus petit que la molécule d'ADN. Par comparaison de taille, la Terre est à une pomme ce que cette pomme est à une nanoparticule de 1nm (voir Figure 1.1). Aborder « l'échelle nanométrique », revient à évoquer soit des objets dont la taille évolue entre le nanomètre et quelques centaines de nanomètres, ou des effets spécifiques aux dimensions nanométriques [1].

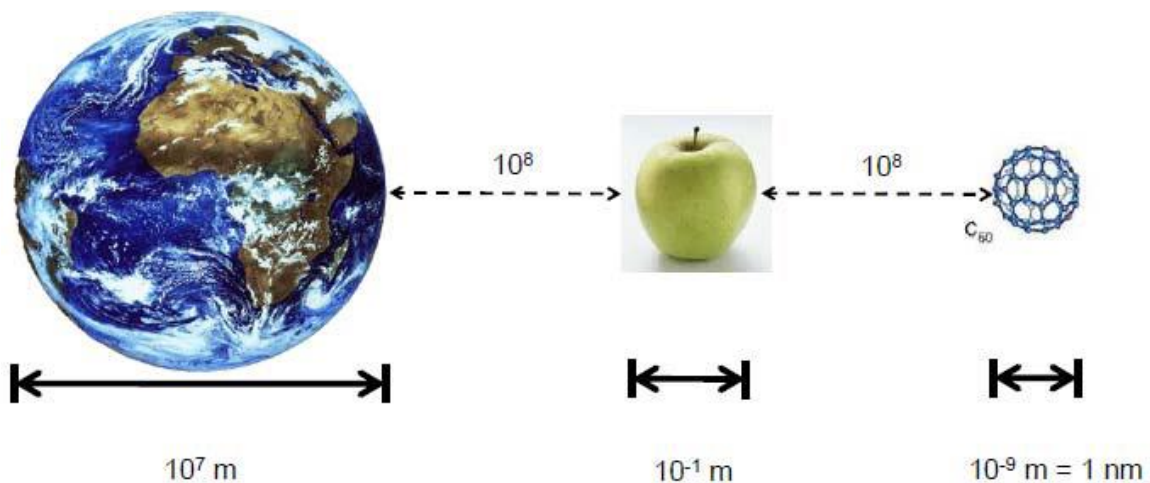


Figure 1.1 : Représentation de l'échelle nanométrique [1].

1.1.1. Nanosciences :

Elles concernent l'étude des phénomènes observés dans des objets, des structures, des systèmes dont la taille est de quelques nanomètres (inférieur à 100 nm) dans au moins une des dimensions de l'espace et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique (elles sont différentes de celles d'un objet, système ou d'une structure similaire de taille plus importante) [1].

1.1.2. Nanotechnologies :

Les nanotechnologies sont un ensemble d'outils, d'instruments, de techniques qui permettent aux nanosciences de progresser en offrant des moyens d'étudier, de manipuler, de fabriquer et

de mesurer les objets nanométriques. Ce sont aussi les applications issues des nanosciences, comme par exemple les nanomatériaux ou les nano composants [1].

1.1.3. Nano-objets :

Le terme ne possède pas une définition unique. Pour certains, un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre (on entend par là comprises entre 1 et 100 nanomètres). Pour d'autres, il s'agit d'un corps dont au moins une des dimensions (longueur, diamètre, épaisseur) est de cet ordre [1].

1.1.4. Nanomatériaux :

Il convient de définir un nanomatériau comme un matériau composé ou constitué de nano-objets (dont l'une au moins des trois dimensions physiques est comprise entre 1 et 100 nm) et présentant des propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique, Il existe des nanomatériaux élaborés ou fabriqués par l'homme et d'autres existants dans la nature [2].

- 1) une dimension nanométrique : nano feuillet,
- 2) deux dimensions nanométriques : nanotube,
- 3) trois dimensions nanométriques : nanoparticule.

Les nanomatériaux, sous forme de poudres (notre objet d'étude), sont constitués de cristallites dont la dimension est inférieure à 100 nm. Par rapport aux matériaux conventionnels, ils présentent une fraction non négligeable de joints de grains. Cette fraction volumique peut atteindre par exemple 20 % pour des cristallites de 10 nm et une épaisseur de joints de grain de 0.7 nm [5].

En effet la source de ces propriétés différentes des nanomatériaux est que la majorité des atomes se trouvent sur la surface, contrairement aux matériaux conventionnels dont la majorité des atomes se trouvent dans le volume, et comme on le sait la propriété d'un matériau découle de l'état dont la majorité des atomes se trouvent.

Les matériaux nanostructurés qui sont des matériaux présentant une structure nanométrique, sont obtenus par une très large palette de méthodes physiques, chimiques et mécaniques. Pour

ces dernières, il s'agit essentiellement de la mécanosynthèse (mechanical alloying, ball milling, mechanochemistry) [5].

1.1.5. Nano-systèmes :

Il s'agit d'atomes, molécules, nano-objets qui peuvent être utilisés comme briques élémentaires pour des réalisations plus complexes. On parle alors de nano-systèmes [1].

1.1.6. Matériaux nano-poreux :

Les matériaux nano-poreux sont des matériaux dans lesquels les atomes laissent des pores de taille nanométrique qui peuvent être en forme de « cages » ou de tubes. Le principal intérêt de ces composés poreux est d'être exploitables en séparation de gaz, en catalyse, en tamisage moléculaire, mais aussi d'offrir des potentialités remarquables comme structure hôte pour des molécules à propriétés optiques non linéaires ou magnétiques [1].

1.1.7. Nano-composites :

Un nano-composite est constitué de nano-objets incorporés dans une matrice d'oxyde ou de polymère. Selon leur nature, l'incorporation des nano-objets peut modifier les propriétés du matériau : résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques, magnétiques. [1]

1.1.8. Nanoparticules :

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes [1].

1.1.9. Les matériaux nanostructurés :

En général, les matériaux nanostructurés sont définis comme des matériaux constitués de polycristaux qui peuvent être monophasés ou polyphasés, ayant la dimension de cristallites inférieure à 100 nm ou même dans une seule dimension. 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 [2].

La structure des nanomatériaux peut être considérée comme formée de deux parties : un noyau cristallin (avec structure, paramètre de maille, etc.) et une partie extérieure formée par l'interface (une zone avec lacunes, défauts, peut-être des impuretés) [2].

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 [2].

1.2. Classification des nanomatériaux :

Les nanomatériaux se trouvent dans 3 catégories :

1.2.1. Les matériaux nanochargés ou nanorenforcés :

Ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. Les nanocomposites en sont un exemple [6,3].

1.2.2. Les matériaux nanostructurés en surface :

Ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nanocouches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, hydrophilie, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.). De tels revêtements existent déjà, par exemple pour colorer des emballages en verre, apporter une fonction autonettoyante ou renforcer la surface de polymères [6,3].

1.2.3. Les matériaux nanostructurés en volume :

Ces matériaux possèdent une structure intrinsèque nanométrique (microstructure, porosité, réseau nanocristallin, etc.) qui leur confère des propriétés physiques particulières. Les nano-objets sont, dans ce cas, les éléments constitutifs du matériau massif [6,3].

1.3. Propriétés spécifiques des nanomatériaux :

Les nanomatériaux ont des propriétés physiques différentes de celles que l'on peut trouver pour des matériaux de la même substance ne possédant pas de structure nanométrique. Ces nouvelles propriétés découlent de la grande proportion d'atomes en surface, ainsi que du confinement spatial dû aux petites dimensions [2].

1.3.1. Nouvelle propriétés :

1.3.1.1. Atomes et énergie de surface :

Lorsque la taille des particules diminue, le rapport surface / volume augmente. Ceci implique que la fraction d'atomes se trouvant à la surface augmente considérablement à l'échelle nanométrique. A titre d'exemple, la Figure 1.2 reporte le pourcentage d'atomes de surface d'une particule de palladium en fonction du diamètre de la particule (supposée sphérique). On peut constater que la proportion d'atomes se trouvant sur la surface augmente d'une façon considérable en dessous de 10 nm. Cette propriété implique que l'énergie de surface va augmenter lorsque la taille des particules diminue [2].

Cette énergie de surface élevée mène à une relaxation de surface : les atomes en surface se replacent afin de réduire l'énergie globale du système. Cette relaxation conduit à une modification des paramètres cristallins, seulement mesurable pour des particules de petite taille. Il est même possible que la structure cristalline de la particule change ; par exemple, le titanate de baryum (BaTiO_3) passe d'une maille tétragonale à une maille orthorhombique lorsque la taille des particules devient inférieure à 5 nm [2].

Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement : ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de 10 g/cm³), la surface particules / environnement est multipliée par un facteur 100. D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (92 % des atomes se trouvent à la surface pour une particule de 1 nm de diamètre, alors que c'est 45 % pour une particule de 5 nm de diamètre) (Figure 1.3) [2].

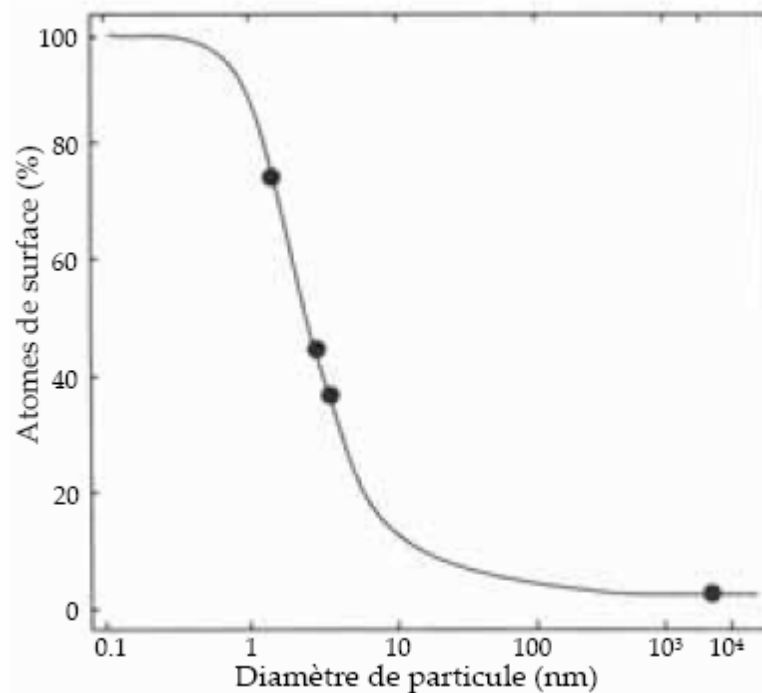


Figure 1.2 : Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium [2].

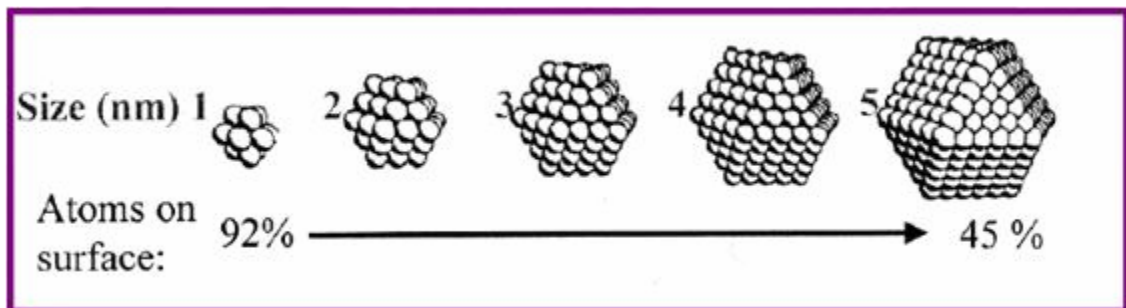


Figure 1.3 : un exemple du pourcentage des atomes surfacique pour des particules nanométriques [2].

1.3.1.2. Confinement et effet quantique :

Le confinement spatial dû aux faibles dimensions des nanoparticules, leur confère dans certains cas un comportement quantique. Ainsi, quand la taille des particules diminue suffisamment, celles-ci ont un comportement intermédiaire entre celui des molécules (où il y a un nombre discret de niveaux d'énergies correspondant aux orbitales moléculaires et celui des solides macroscopiques (où l'on rencontre une structure de bandes). Plus la particule est petite, plus

elle est proche du comportement moléculaire et moins de niveaux d'énergie sont disponibles. En conséquence, la distance entre la bande de valence et la bande de conduction va augmenter lorsque la taille de particule diminue [2].

1.3.2. Propriétés mécaniques des nanomatériaux :

Les propriétés mécaniques des nanomatériaux peuvent être affectées par les jonctions triples, les pores et les impuretés.

1.3.2.1. La dureté :

La réduction de la taille des grains affecte fortement les propriétés mécaniques. L'augmentation de la dureté a été observée dans les nanomatériaux préparés par mécanosynthèse et par électrodéposition. Pour le cuivre et le palladium nanocristallin, préparés par condensation, dont les tailles des grains varient entre 3 et 50 nm, la dureté a augmenté d'un facteur de 2 à 5 fois [13].

1.3.2.2. La ductilité :

L'intérêt porté aux nanomatériaux réside dans la possibilité de combiner une résistance mécanique et une ductilité élevées ; cette combinaison ouvrirait des perspectives intéressantes en termes de formabilité ou d'application sous contrainte. Afin d'associer ces deux propriétés, il faut une modification microstructurale des matériaux préparés qui vise l'influence de la nature des joints de grains sur la ductilité et une répartition bimodale de la taille des grains qui permet, également, de retarder l'apparition de la striction [13].

1.4. Les approches d'élaboration des nanomatériaux :

Comment fabriquer des structures de plus en plus petites ? Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanotechnologies :

La première qualifiée de **Top down**, c'est-à-dire du haut en bas (Figure 1.4), consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants. C'est par exemple, au cœur de la microélectronique, la lithographie qui consiste à définir sur un support matériel

de grande taille (aujourd'hui des wafers silicium de 300 mm de diamètre) des structures par gravages et dépositions successifs [2].

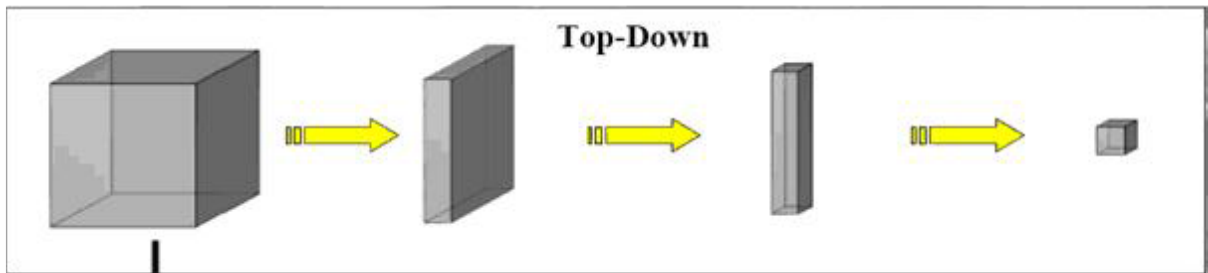


Figure 1.4 : premier chemin d'élaboration des nanomatériaux [2].

A l'opposé, le **Bottom-up** (du bas vers le haut) est une approche constructive qui assemble hiérarchiquement des structures en partant du niveau moléculaire ou atomique (Figure 1.5). Dans cette seconde approche, on distingue 2 procédés d'organisation, l'auto-assemblage chimique et l'assemblage physique. L'auto-assemblage chimique qui recouvre en partie la nanochimie permet la conception de nanomatériaux aux propriétés physico-chimiques nouvelles ainsi que la fonctionnalisation de ces nanomatériaux pour varier leurs actions. Les domaines d'applications sont très étendus : catalyseurs, nanomagnétisme, électronique moléculaire, optique... L'assemblage physique concerne la manipulation atome par atome sous microscope électronique [2].

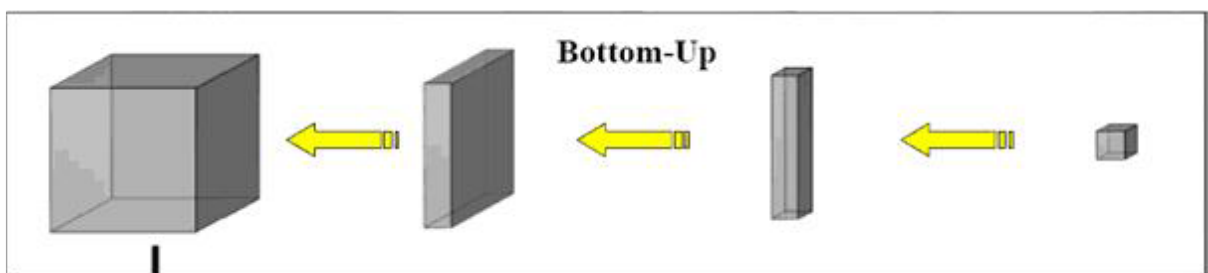


Figure 1.5 : deuxième chemin d'élaboration des nanomatériaux [2].

Les deux approches tendent à converger en termes de gamme de tailles des objets. L'approche « bottom-up » semble néanmoins plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche « top-down » permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat [6].

1.5. Les procédés d'élaboration des nanomatériaux :

1.5.1. Élaboration par voie physique :

1.5.1.1.Évaporation / condensation :

Cette méthode consiste à évaporer un métal par chauffage, puis à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer, fonction de la force de la liaison chimique mais également de l'état de surface (oxydation). Le Fe, Ni, Co, Cu, Pd, Pt, produisent suffisamment de vapeur par chauffage radiatif (1 200°C) et inductif (2 000°C). 50 à 100 g/h de matière sont produits en laboratoire [6].

Les métaux avides d'oxygène (Al, Cr, Ti, Zr) et réfractaires (très faible tension de vapeur, Mo, Hf, Ta, W) nécessitent des modes de chauffage plus puissants : chauffage par bombardement électronique (3 000°C), chauffage par plasma inductif ou/et couplé avec l'arc électrique (3 000°C à 14 000°C). Si les particules métalliques sont placées dans une atmosphère réactive, généralement l'oxygène, après formation, les nanoparticules obtenues sont alors l'oxyde du métal initial après réaction d'oxydation. La difficulté de cette technique est le contrôle de la taille nanométrique. Les nanopoudres seront obtenues par refroidissement très rapide de la vapeur métallique, assurant la formation d'une grande population de particules, puis limitant leur croissance et leur coagulation coalescente [6].

Ce mode de préparation est employé au niveau de la production industrielle de nanopoudres métalliques et céramiques après réaction. La production est de plusieurs dizaines de tonnes par an. Les nanopoudres formées sont des systèmes pulvérulents dont le pouvoir polluant est très élevé (formation d'aérosols) si les chaînes de production et de manutention sont ouvertes à l'atmosphère. Ces nanopoudres sont également fortement pyrophoriques à l'air (explosion et incendie) [6].

1.5.1.2.Pyrolyse LASER :

La pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de poudres nanométriques. Elle repose sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO₂ et un flux de réactifs. Le transfert d'énergie résonnant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction par excitation des niveaux vibrationnels des molécules, les précurseurs sont dissociés

et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme. Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles seront collectées (voir Figure 1.6). Dans la plupart des cas, cette collecte s'effectue sur poudre sèche [6].

Cette méthode permet de synthétiser aisément des particules de 15 à 20 nm à un débit de 100 g/h en laboratoire. Parmi les avantages de cette méthode, on peut citer la réaction en flux, une grande pureté chimique des produits, essentiellement limitée par la pureté des réactifs, une bonne homogénéité physique et chimique, une vitesse de trempe rapide et une bonne souplesse d'utilisation. Selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur, une grande variété de poudres a été synthétisée (Si, SiC, SiCN, SiCNAIY, SiCO, Si₃N₄, TiC, TiO₂, fullerènes, suies carbonées, etc.) [6].

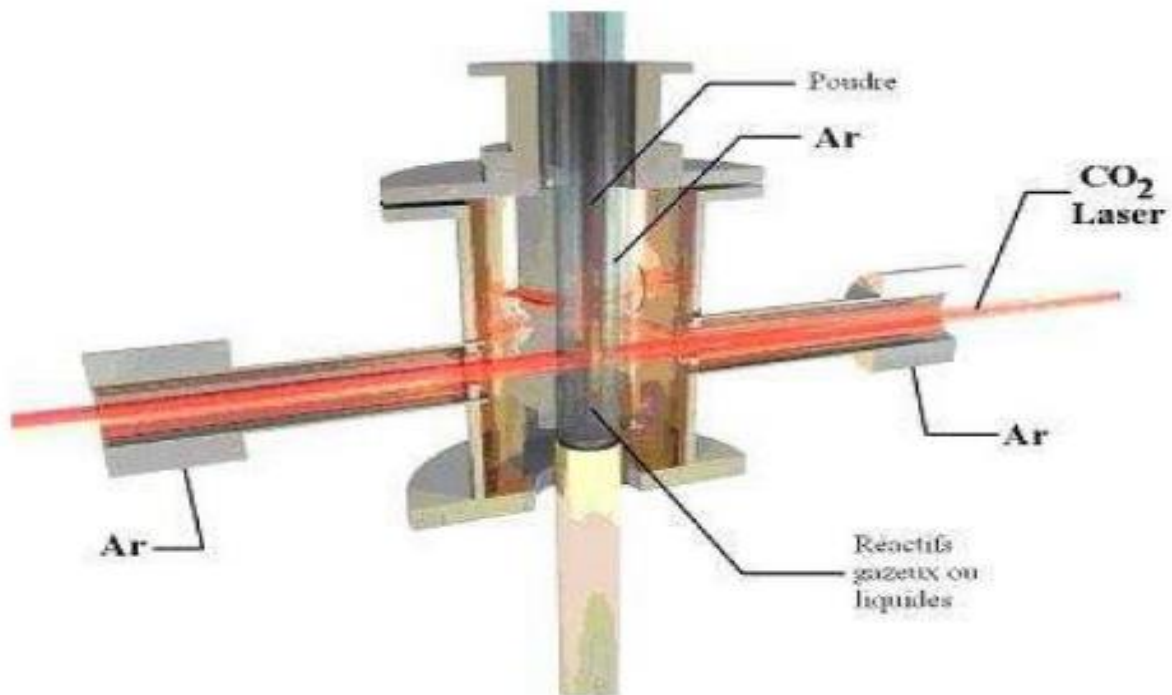


Figure 1.6 : Schéma de principe d'un réacteur de pyrolyse laser [6].

1.5.1.3. Irradiation ionique / électronique :

En utilisant les irradiations, il est possible de synthétiser des nanostructures de façon originale. Parmi ces méthodes, citons celles basées sur :

- les caractéristiques particulières du dépôt d'énergie par des ions lourds rapides d'accélérateurs, tels que le Grand Accélérateur National d'Ions lourds (GANIL), qui induisent des modifications très localisées du matériau (typiquement dans un rayon d'une dizaine de nanomètres autour de la trajectoire de l'ion). Une des principales applications de cette technique concerne la réalisation de membranes polymères nanoporeuses. Pour aller vers la synthèse « en matrice » de nanofils de types divers, on peut faire croître le matériau dans les pores d'une telle membrane. La géométrie du pore impose alors les dimensions du nanomatériau [6].

1.5.2. Elaboration par voie chimique :

1.5.2.1. Techniques sol-gel :

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Les matériaux sont élaborés sous forme de monolithes, de nanopigments cristallisés ou de couches minces. Ce sont des techniques fondées sur des réactions de polymérisation inorganiques. On distingue trois types de procédés : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal et de type Pechini [6].

Le procédé sol-gel consiste tout d'abord en l'élaboration d'une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Suite à des interactions entre les espèces en suspension et le solvant, ces « sols » vont se transformer en un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état de « gel ». Ces gels sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants dans leurs domaines gazeux ou supercritique (aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [6].

Les techniques sol-gel permettent de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules. Elles permettent la production de pièces massives, de dépôts de couches minces sur plaques, fibres ou de composites fibreux. Toutefois, ces techniques présentent certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base, un faible rendement, des produits de faible densité (pour les matériaux à hautes densité, une étape de recuit à haute température est nécessaire) et des résidus de carbones et autres composés, certains pouvant être dangereux pour la santé (pour les matériaux ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire) [6].

1.5.2.2. Fluide supercritique avec réaction chimique :

L'un des intérêts majeurs de réaliser une transformation chimique en milieu fluide supercritique est de pouvoir ajuster continûment les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel sur une grande échelle par ajustement des paramètres pression et température sur de petites échelles. La maîtrise des propriétés physico-chimiques du milieu permet alors de contrôler la réaction chimique et ainsi l'élaboration du matériau (contrôle de la taille et de la morphologie des nanostructures) [6].

Le procédé permet la synthèse de matériaux inorganiques finement divisés : métal, oxyde et nitrure (voir Figure 1.7).

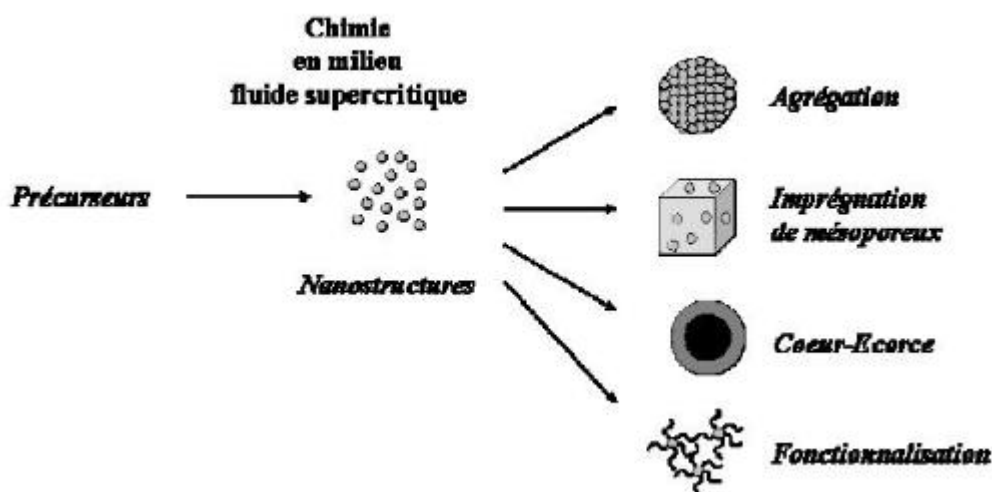


Figure 1.7 : Schéma de principe des potentialités des milieux fluides supercritiques pour l'élaboration de matériaux finement divisés [6].

1.5.3. Elaboration par voie mécanique :

Ce procédé a depuis conquis ses lettres de noblesse dans le domaine des nanomatériaux. Mettant en œuvre une énergie mécanique obtenue par différents modèles de broyeurs, la mécanosynthèse permet d'obtenir des nanoparticules ou des particules microniques nanostructurées [5].

L'avantage essentiel de ce procédé est sa versatilité puisqu'il est applicable à tous les types de matériaux (organiques et inorganiques, semi-conducteurs et métalliques). Il présente également l'avantage d'être aisément modulable de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle [5].

Puisque notre étude se base sur ce procédé, on va le traiter en détail dans le chapitre qui suit.

1.6. Domaines d'applications des nanomatériaux :

1.6.1. 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 [6].

1.6.2. 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, 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 [6].

1.6.3. 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 [6].

1.6.4. 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... [6].

1.6.5. 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 ;
- nouveaux effets visuels ;

- antiviellissement de la peau [6].

1.6.6. 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 [6].

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 bio activité, 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 biodétection de pathogènes, la détection de protéines, etc... [6].

1.6.7. 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 parebrises). 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 [6].

1.6.8. Aéronautique et spatial :

Les nanomatériaux font aussi l'objet de nombreuses recherches dans le secteur aéronautique et spatial afin, notamment, d'améliorer la performance et de diminuer le poids des matériaux, d'augmenter la durée de vie, de diminuer la consommation et d'améliorer la performance des moteurs. 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 [6].

1.6.9. 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, de nouvelles cellules solaires, 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 [6].

1.6.10. Verre et articles en verre :

L'industrie du verre souhaite développer des vitrages en verre renforcé en utilisant des composites à matrice verre visant à protéger la surface des verres grâce à des revêtements comportant notamment une fonction anti-pluie, une fonction autonettoyante et des propriétés optiques particulières (fonction réfléchissante, coloration, antireflet, absorption des UV) [6].

1.6.11. 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 [6].

1.6.12. Nanotubes de carbone :

Observés pour la première fois en 1991, les nanotubes se présentent comme des tubes creux concentriques séparés de 0,34 nanomètre (parfois il n'y a qu'un seul tube), avec un diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques micromètres. Ces structures allongées sont éventuellement fermées à leurs extrémités par des pentagones de carbone caractéristiques des fullerènes.

Un tel filament présente une résistance 100 fois supérieure à l'acier, pour un poids divisé par six, et cela avec une résistance peu commune aux hautes températures. Leur diamètre est de l'ordre du millionième de millimètre. Cette valeur est réellement difficile à appréhender pour l'esprit humain, mais pour la comprendre, il suffit de se dire qu'un nanotube de carbone d'une longueur équivalent à la distance Terre-Lune, enroulé sur lui-même, occuperait le volume qu'un pépin d'orange.

Leurs propriétés électriques, mécaniques et thermiques laissent entrevoir de nombreuses applications, notamment dans les domaines de la microélectronique, des matériaux (car ils sont potentiellement cent fois plus résistants et six fois plus légers que l'acier), pour le stockage de l'hydrogène [6].

Chapitre 2 : Broyage mécanique

2.1. Introduction :

Le broyage est l'une des anciennes activités utilisées par l'homme pour synthétiser des matériaux. Actuellement, le broyage sert à réduire la taille des particules de nombreux matériaux, à homogénéiser les poudres, à modifier la forme des particules et à produire des alliages amorphes, des composés intermétalliques ainsi que d'autres matériaux difficiles à synthétiser par des techniques conventionnelles. Le broyage est aussi capable de produire des poudres dans un état hors équilibre, soit par accumulation d'énergie mécanique ou par accélération de la diffusion à travers les interfaces entre les éléments. Cette technique peut être adaptée pour l'étude du changement structural dans des réactions à l'état solide, telles que les transformations de phases [9].

2.2. Nomenclature :

La synthèse et le développement de nouvelles phases d'alliages par des méthodes mécaniques (à travers la mecosynthèse) a été en existence pendant plus de quatre décennies. Durant cette période, plusieurs versions du processus original de la mecosynthèse développé par Benjamin ont été mises au point. Par conséquent, les différents procédés ont été désignés différemment, et il serait utile d'avoir une connaissance claire et comprendre les différents termes et acronymes utilisés dans la littérature. Cela aidera en identifiant clairement le processus réel utilisé dans la synthèse de la matière [8].

Les deux termes les plus utilisés dans la nomenclature anglo-saxonne pour désigner le broyage mécanique sont «mechanical alloying » et « mechanical milling » on va définir chaque processus indépendamment on parlant de ces différences.

2.2.1. Mechanical alloying :

Mechanical alloying est le terme générique pour le traitement de poudres métalliques dans des broyeurs à billes à haute énergie. Mais, en fonction de l'état du mélange de poudre de départ et les étapes du traitement impliquées, différents termes ont été utilisés dans la littérature de la métallurgie des poudres. Deux termes différents sont les plus couramment utilisés pour décrire le traitement des particules de poudre dans des broyeurs à billes à haute énergie. Mechanical

alloying décrit le processus lorsque les mélanges de poudres (de différents métaux ou alliages / composés) sont broyés ensemble. Ainsi, si des poudres de métaux purs A et B sont broyées ensemble pour produire une solution solide (soit d'équilibre ou sursaturée), intermétallique, ou phase amorphe, le processus est appelé MA. des transformations du matériau sont impliqués dans ce processus pour obtenir un alliage homogène [8].

2.2.2. Mechanical milling :

Lorsque des poudres d'une composition uniforme (souvent stœchiométrique), tels que des métaux purs, intermétalliques, ou des poudres pré-alliées, sont broyées dans un broyeur à billes à haute énergie, et le transfert de matière ne soit pas nécessaire pour l'homogénéisation, le procédé a été appelé mechanical milling (MM). Il convient de noter que lorsque un mélange de deux composés intermétalliques est traité, ce sera dénommé MA parce que le transfert de matière est impliqué. Mais, si un métal pur ou un composé intermétallique sont traités seulement pour réduire la taille des particules (ou grain) et augmenter la surface, alors ce sera désigné comme MM car le transfert de matière ne participe pas [8].

2.3. Mécanismes physique de broyage :

Le broyage des matériaux correspond à un mécanisme de déformation à grande vitesse (10^3 à 10^4 s⁻¹) entraînant un processus répété de fracture et de soudage (Figure 2.1), qui, dans un premier temps, donne naissance à une structure lamellaire, puis progressivement à une structure de grains nanométriques équiaxe, et dans le cas de systèmes composites, de phases uniformément réparties. Ce processus se développe en trois temps :

- Dans une première phase ($d \geq 25$ nm), la déformation se développe de manière inhomogène avec des bandes de déformation présentant de très fortes densités de dislocations, séparées par des bandes peu affectées. Un palier se trouve atteint lorsque la densité de dislocations dans ces bandes est suffisamment élevée, donc leur distance d'approche suffisamment faible, pour conduire à une annihilation mutuelle. Des effets analogues sont observés pour les matériaux déformés à grande vitesse ; il y a sans doute aussi une analogie avec la constitution de bandes de glissement persistantes pour les matériaux soumis à des déformations cycliques en fatigue [7].

- Dans une seconde phase ($d \leq 25$ nm), les dislocations se sont réorganisées en parois séparant des sous-grains faiblement désorientés. Cette sous-structure est déjà à l'échelle nanométrique [7].
- A partir de là, la taille de la structure est suffisamment faible pour que les glissements aux joints deviennent dominants ; les rotations de grains qui se produisent alors conduisent à une orientation aléatoire des cristallites. En outre, dans les joints, dont on a vu qu'ils présentent un volume libre et une énergie superficielle spécifique importants, apparaissent des vides de dimensions de l'ordre du nanomètre, amorçant des ruptures, suivies de soudures sur les surfaces vierges ainsi libérées [7].

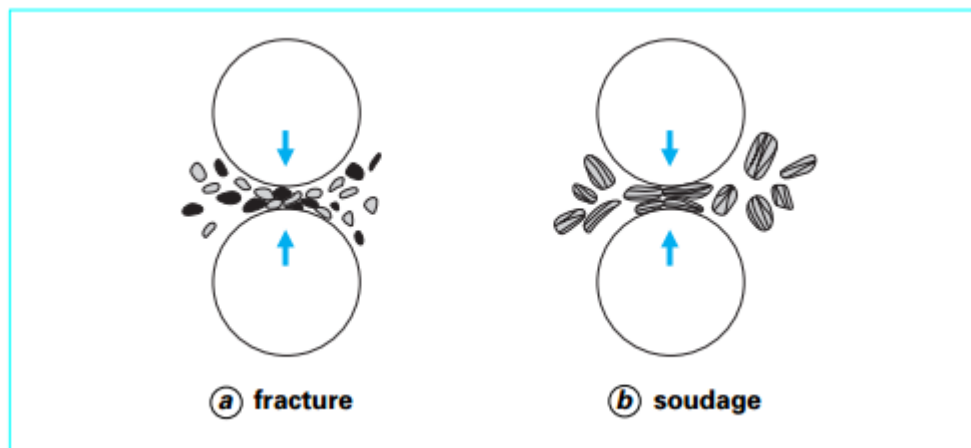


Figure 2.1 : Schéma de broyage des poudres [7].

2.4. Principe de broyage :

Le broyage est constitué essentiellement de deux phénomènes qui se répètent au cours du processus d'une manière successive : la fragmentation et la soudure.

Les modélisations des déformations induites au cours de broyage ont été basées sur le fait que deux poudres ne peuvent se souder que si elles ont été déformées plastiquement. Ainsi, si les poudres ont des duretés différentes, le soudage est retardé jusqu'à l'obtention d'une même dureté. Un autre type de modélisation a permis de décrire la morphologie des poudres sans tenir compte des changements de phase produits [9].

Lors de la rotation des jarres, les grains de poudres sont piégés et écrasés entre les billes et la paroi des jarres, puis s'allongent sous l'effet de la pression (Figure 2.2). Les particules sont soumises à une déformation plastique accompagnée d'un durcissement et d'une augmentation de l'énergie locale du système à cause des nouvelles fractures des surfaces, suivis d'une augmentation locale de la température qui peut provoquer des transformations. Les grains de poudres subissent des processus de morcellement et de soudage successifs. Pendant chaque choc, des milliers de particules environ participent à cette action. Ainsi, les petits grains ont tendance à augmenter leur taille par ressoudage alors que les gros grains ont une grande probabilité d'être fracturés (Figure 2.3). Les études faites sur l'augmentation de la température locale d'un grain de poudre soumis à un cisaillement intense, ont montré l'existence de deux seuils énergétiques au cours des chocs bille-bille ou bille-paroi. Le premier se présente comme étant le minimum nécessaire pour amorphiser un système donné et le second comme étant un maximum au-delà duquel le système se cristallise partiellement [9].

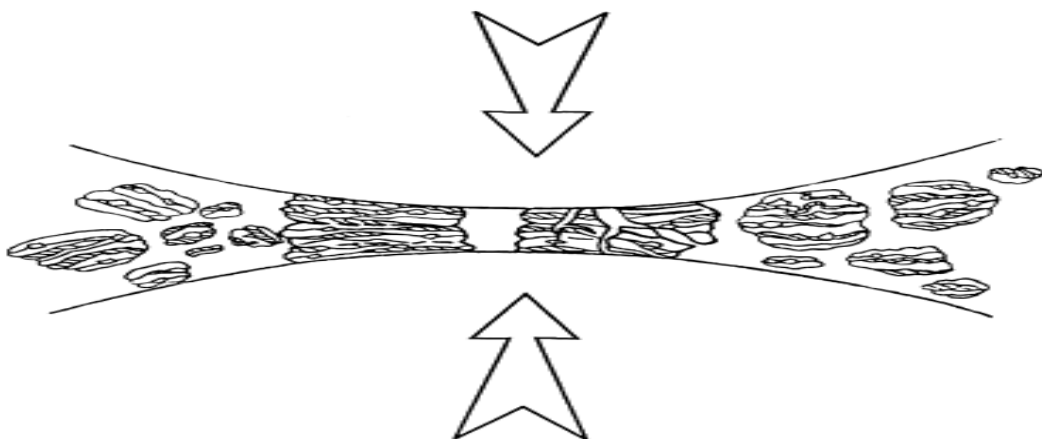


Figure 2.2 : Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille [9].

En se basant sur le fait que la structure et la taille des grains dépendent essentiellement des propriétés mécaniques des poudres initiales, il convient donc de classer les mélanges de poudres comme suit :

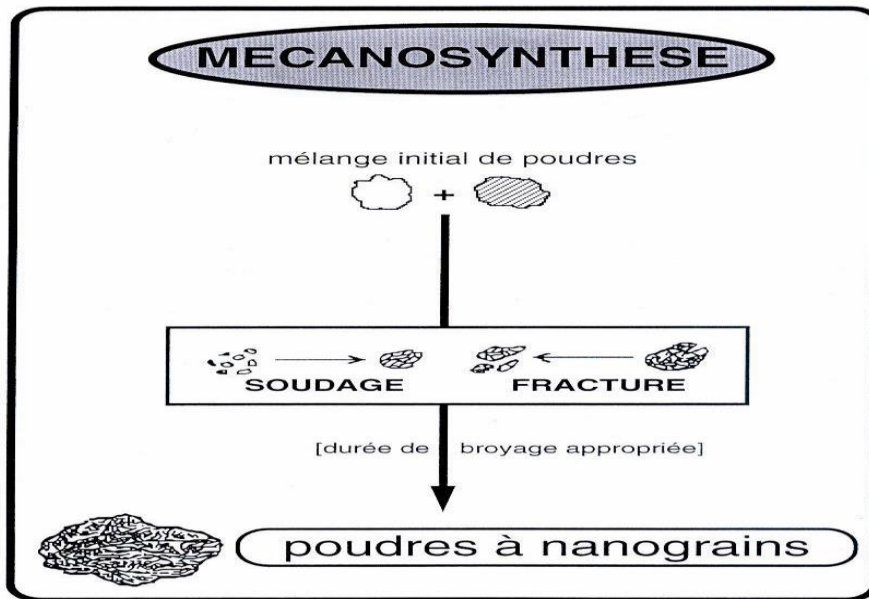


Figure 2.3 : Principe de la mécanosynthèse [9].

2.4.1. Mélanges de poudres ductiles-ductiles :

Le broyage des poudres ductiles conduit à la formation d'une structure lamellaire alternée de deux éléments. Cette structure se développe en créant des interfaces nécessaires au mélange. Les lamelles s'affinent en fonction du temps de broyage jusqu'à ce qu'elles ne soient plus détectables et l'espace interlamellaire diminue avec un broyage continu. L'homogénéité des poudres, mesurée par l'épaisseur moyenne des lamelles, est bien approchée par une fonction logarithmique du temps, et est obtenue après un long temps de broyage [9].

2.4.2. Mélanges de poudres ductiles-fragiles :

Au cours de broyage, les particules fragiles se fragmentent. Or, le broyage ne se réalise que lorsque les fragments deviennent suffisamment petits pour favoriser la diffusion à courte distance et que les éléments fragiles auront une certaine solubilité dans la matrice. Les fragments formés se mélangent aux particules ductiles. Dans le cas où les particules fragiles seraient insolubles dans la matrice, une fine dispersion de la phase fragile dans la matrice ductile se produit, tel est le cas des superalliages à base de nickel renforcés par la dispersion d'oxydes [9].

2.4.3. Mélanges de poudres fragiles-fragiles :

Dans ce cas, le broyage ne conduit qu'à une réduction de la taille des particules sans un mélange réel des éléments. Cependant, dans certains cas, des solutions solides d'éléments fragiles ont pu être élaborées. Il a été montré qu'il est plus facile d'élaborer des alliages à partir de poudres ayant des propriétés voisines plutôt qu'à partir des poudres dont les propriétés sont complètement différentes [9].

2.5. Les types de broyeurs :

Différents types de matériel de broyage à haute énergie sont utilisés. Elles diffèrent par leur capacité, efficacité de broyage et des dispositions supplémentaires pour le refroidissement, le chauffage, etc. les principaux types sont :

2.5.1. Le broyeur vibratoire SPEX :

Les broyeurs vibratoires tels que les broyeurs SPEX (Figure 2.4), qui fabrique environ 10 - 20 g de poudre à la fois, sont le plus couramment utilisé pour les analyses de laboratoire. Ces broyeurs sont fabriqués par SPEX CertPrep, Metuchen, NJ. Ce broyeur est composé d'une jarre, contenant l'échantillon et les billes de broyage, fixés dans un bras. Le mouvement de va-et-vient secouant combinés avec les mouvements latéraux des extrémités de la jarre, sont de telle sorte que le jarre apparaît être décrivant un signe 8 ou le signe de l'infini comme il se déplace. Avec chaque oscillation de la jarre il y'aura des impacts des billes contre l'échantillon et la surface latérale de la jarre. En raison de l'amplitude (environ 5 cm) et la vitesse (environ 1200 tpm) du bras, les vitesses des billes sont élevés (de l'ordre de 5 m / s) et par conséquent, la force de l'impact de la bille est anormalement grande. Par conséquent, ces broyeurs peuvent être considérés comme broyeurs à haute énergie [12].

La conception la plus récente des broyeurs a approvisionnée un broyage simultanée de la poudre dans deux jarres pour augmenter le débit. Cette machine intègre un refroidissement forcé pour atteindre de longues durées de broyage. Une variété de matériaux pour la jarre est disponible pour les broyeur de SPEX et ceux-ci incluent acier durci, de l'alumine, le carbure de tungstène, l'oxyde de zirconium, l'acier inoxydable, le nitrure de silicium, d'agate, de plastique, et méthacrylate. La majorité des recherches sur les aspects fondamentaux de la mecanosynthese ont été réalisées en utilisant une version de ces broyeurs SPEX [12].

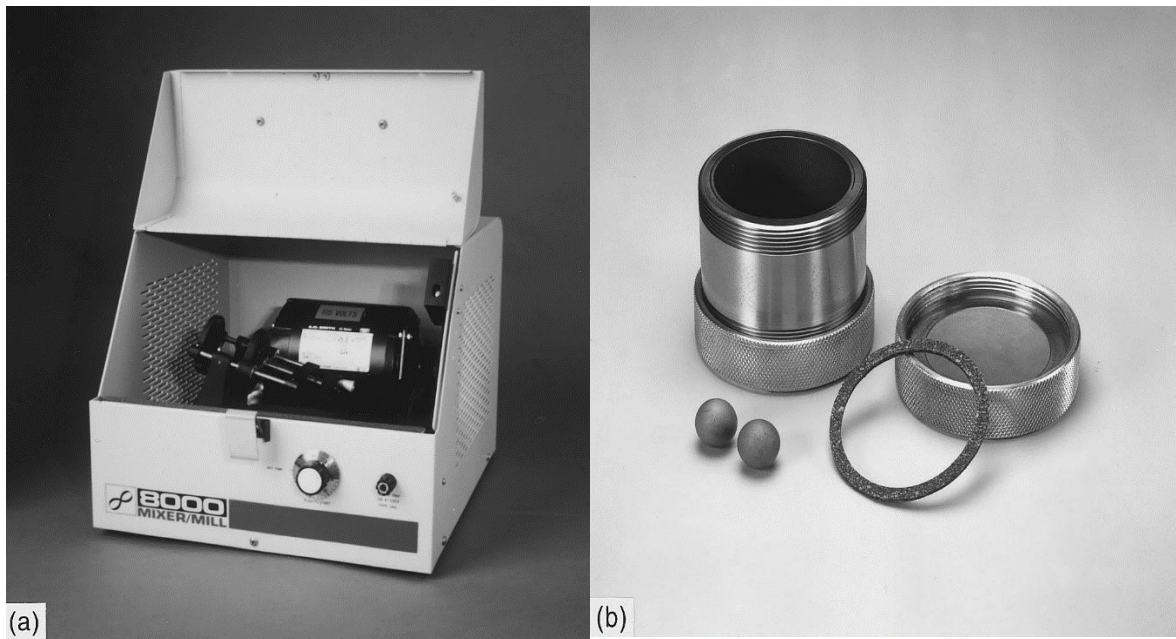


Figure 2.4 : (a)Broyeur SPEX 8000. (b) une jarre du carbure de Tungstène + les billes.

2.5.2. Le broyeur planétaire :

Les broyeurs planétaires sont les plus utilisés dans les laboratoires, car ils nécessitent une petite quantité de poudre (de l'ordre de quelques grammes). Ces broyeurs qui sont généralement de type 'Fritsch Pulverisette' P7 ou P5, fonctionnent selon le même principe mais diffèrent par leurs vitesses de rotation et leurs capacités (volume et nombre des jarres). Dans ce type de broyeurs, les jarres tournent autour d'un axe vertical dans le sens inverse du plateau qui les porte à une vitesse de l'ordre de 20 tours/seconde. Les forces centrifuges créées par les rotations des jarres et du plateau sont appliquées au mélange de poudre et aux billes dans les jarres. Ainsi, les poudres sont fracturées et soudées sous une grande énergie d'impact (Figure 2.5) [9].

2.5.3. Le broyeur attriteur :

Il est constitué par une cuve traversée par un axe équipé de bras (vertical à cet axe) qui brassent les billes et les poudres. L'axe tourne à une vitesse de l'ordre de 300 à 500 tours par minute. Ce broyeur peut être utilisé pour la production d'un volume modéré de poudre avec un temps de broyage relativement court de l'ordre de quelques heures (Figure 2.6) [9].

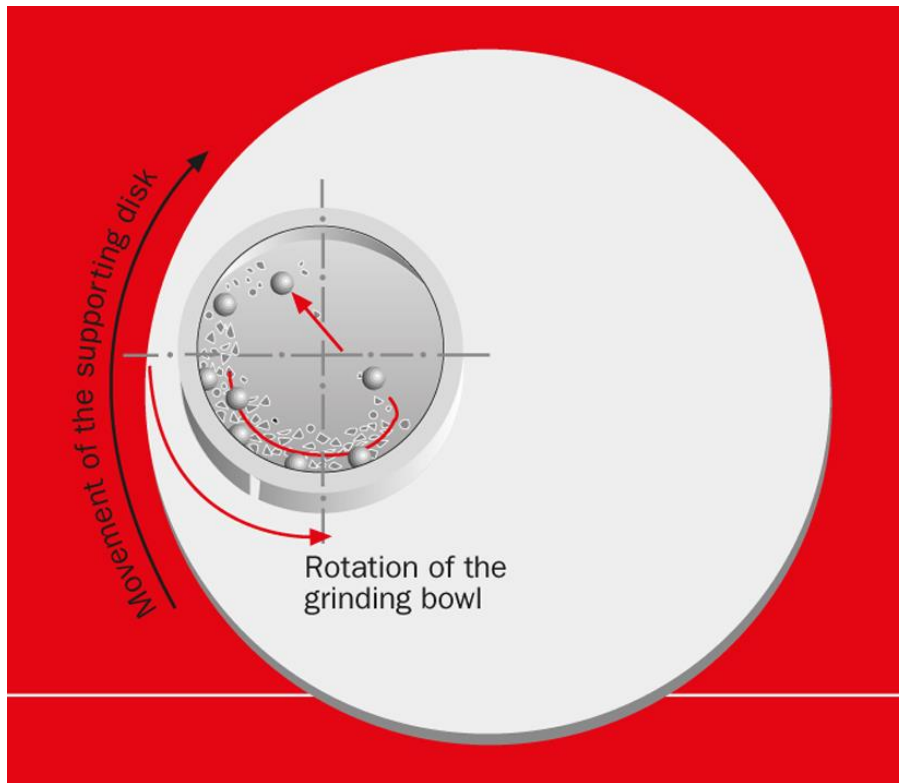


Figure 2.5 : Schéma d'in broyeur planétaire.

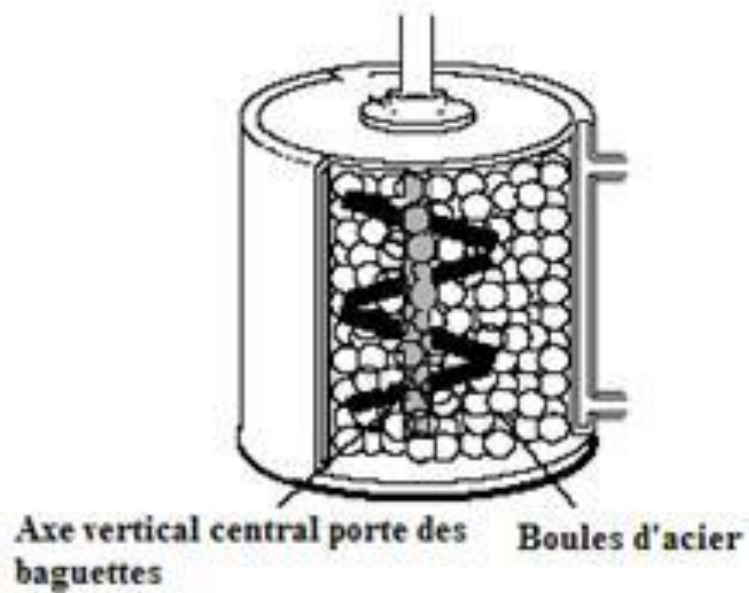


Figure 2.6 : Schéma d'un broyeur attriteur.

Chaque type de broyeur a ces caractéristiques propres, comme la vitesse des billes, fréquence et puissance de choc, ces caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Paramètres	Attriteur	Vibratoire	Planétaire	
			PulvérisetteP5	Pulvérisette G7
Vitesse des billes (m/s)	0-0.8	<3.9	2.5-4.0	0.24-6.58
Energie cinétique (J/billes)	<10	<120	10-400	0.4-303.2
Fréquence des chocs	>1000	200	100	5.0-92.4
Puissances des chocs	<0.001	<0.24	0.01-0.8	0-0.56
Température moyenne d'enceinte (°C)	150	60	50-120	

Tableau 2.1 : caractéristiques des différents types de broyeurs [11].

2.6. Les paramètres de broyage :

La mecanosynthese est un processus complexe et implique donc l'optimisation d'un nombre de variables pour obtenir la phase et / ou la microstructure produite désiré. Certains des paramètres importants qui ont un effet sur la constitution final de la poudre sont :

- le type du broyeur,
- la jarre de broyage,

- la vitesse de broyage,
- le temps de broyage,
- Le type des billes utilisées dans le broyage,
- Le rapport masse billes/masse poudre,
- l'atmosphère de broyage et la température de broyage.

2.6.1. Le type de broyeur :

Il y'a un certain nombre de différents types de broyeurs pour conduire la mecosynthèse. Ces broyeurs diffèrent dans leur capacité, la vitesse de fonctionnement, et leur capacité à contrôler l'opération en faisant varier la température de broyage et la capacité de réduire au minimum la contamination des poudres. Selon le type de poudre, la quantité de la poudre, et la constitution finale nécessaire, un convenable broyeur peut être choisi. Le plus souvent, les broyeurs vibratoires SPEX sont utilisés pour des fins de recherche. Les broyeurs planétaires Fritsch Pulverisette et attriteurs sont utilisés pour produire de grandes quantités de poudre broyée [12].

2.6.2. La jarre de broyage :

Le matériau utilisé pour la jarre de broyage est important, car en raison de l'impact de la poudre a broyé sur les parois intérieures du récipient, une certaine quantité du matériau sera délogée et incorporé dans la poudre. Cela peut contaminer la poudre ou modifier la Composition chimique de la poudre. Si le matériau de la jarre de broyage est différent de ce de la poudre, la poudre peut être contaminé par le matériau de la jarre. D'autre part, si les deux matériaux sont les mêmes, alors la chimie peut être altéré sauf si des précautions appropriées sont prises pour compenser la quantité de l'élément supplémentaire incorporé dans la poudre. Acier durci, acier à outils, acier au chrome trempé, acier inoxydable, WC - Co, WC- acier doublé, et de l'acier de roulement sont les types les plus communs de matériaux utilisés pour les jarres de broyage. Certains matériaux spécifiques sont utilisés pour des fins spécialisées ; ceux-ci comprennent le cuivre, le titane, le corindon fritté, l'yttrium de zircone stabilisé (YSZ), la zircone partiellement stabilisée + oxyde d'yttrium, le saphir, l'agate, la porcelaine dure, Si₃N₄, et Cu- Be. La forme de la jarre semble également être important, surtout la conception interne de la jarre [12].

2.6.3. La vitesse de broyage :

Il est facile de se rendre compte que plus le broyeur tourne, plus la quantité d'énergie reçut par la poudre sera élevé. Mais, en fonction de la conception du broyeur, il y'a certaines limitations à la vitesse maximale qui pourrait être employé. Par exemple, dans un broyeur à billes conventionnel, faisant augmenter la vitesse de rotation augmente la vitesse avec laquelle les billes se déplacent. Au-dessus d'une vitesse critique, les billes seront épinglés aux parois intérieures de la jarre et ne tombent pas pour exercer une force d'impact. En conséquence, la vitesse maximale doit être juste en dessous de cette valeur critique de sorte que les billes tombent vers le bas de la hauteur maximale pour produire l'énergie de collision maximale [12].

Une autre limitation de la vitesse maximale est que, à des vitesses(ou intensité de broyage) élevées, la température de la jarre peut atteindre une valeur élevée [12], et cela n'est pas nécessairement avantageux comme c'est expliquer dans le paragraphe de la température du broyage.

2.6.4. Le temps de broyage :

Le temps de broyage est le paramètre le plus important. Normalement, le temps est si choisi afin d'obtenir un état d'équilibre entre la soudure à froid et la fracturation des particules de poudre. Les temps nécessaires varient en fonction du type de broyeur utilisé, l'intensité de broyage, le rapport de masse bille/poudre, et la température de broyage. Ces temps vont être décidés pour chaque combinaison des paramètres ci-dessus et pour le système particulier de poudre. Mais, il faut comprendre que le niveau de contamination augmente et certaines phases indésirables forment si la poudre est broyée pour des temps plus grands que nécessaire. Par conséquent, il est souhaitable que la poudre est broyée seulement pour la durée nécessaire et pas plus longtemps [12].

2.6.5. Le type des billes utilisées dans le broyage :

Acier trempé, acier à outils, acier au chrome trempé, acier inoxydable, et de WC - Co sont les types de matériaux les plus utilisés dans le broyage. La densité du matériau doit être suffisamment élevée de sorte que les billes créent une force suffisante sur la poudre. Cependant, comme dans le cas de la jarre de broyage, des matériaux spéciaux sont utilisés et ceux-ci comprennent le cuivre, de titane, le niobium, la zircone (ZrO_2), l'agate, l'oxyde d'yttrium

zircone stabilisée (YSZ), partiellement zircone stabilisée + oxyde d'yttrium, saphir, le nitrure de silicium (Si_3N_4), et Cu - Be. Il est toujours souhaitable, si possible, que la jarre de broyage et les billes soient constituées du même matériau pour éviter la contamination croisée [12].

2.6.6. Le rapport masse billes/masse poudre :

Ce rapport a une influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final. Ainsi, plus le rapport est grand, plus le nombre de collisions par unité de temps est grand, ce qui entraîne une augmentation de la température locale, et par conséquent, le processus de broyage serait plus rapide [2].

2.6.7. L'atmosphère de broyage :

Elle peut influencer la nature du produit final et sa taille. En général, des gaz inertes (Ar, He) sont utilisés pour éviter la contamination, mais aussi l'air, l'azote, N_2 , ou l'hydrogène, H_2 , pour produire des oxydes, des nitrures et des hydrures. Les gaz inertes peuvent créer des défauts et être «emprisonnés» dans le composé final. Selon la nature de l'atmosphère, le broyage peut être réalisé en environnement sec (air, Ar, He, N_2 ou H_2) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits, par exemple, dans l'atmosphère de gaz inerte) [2].

2.6.8. La température de broyage :

Elle a une influence sur le processus de formation du produit final. Une température élevée favorise l'augmentation de la taille des cristallites mais réduit leurs contraintes et la solubilité à l'état solide [2]. A des températures élevées, il y'a des cas où la diffusion est nécessaire pour promouvoir l'homogénéisation dans les poudres d'alliage. Mais, dans certains cas, cette augmentation de la température peut être un désavantage parce que la température augmentée accélère le processus de transformation et se traduit par la décomposition des solutions solides sursaturées ou d'autres phases métastables formés au cours de broyage. En outre, les températures élevées générées peuvent aussi contaminer la poudre [12].

Chapitre 3 : Modélisation et simulation numérique, Des notions de base.

3.1. Introduction :

La modélisation d'un phénomène est une démarche visant à représenter par un moyen adéquat le comportement de ce phénomène. Dans les sciences de l'ingénieur, la modélisation permet de comprendre les variables qui influencent ce comportement, afin de dimensionner des ouvrages, d'anticiper son évolution, de simuler des situations à venir.

3.2. Qu'est-ce qu'un modèle ? :

Un modèle est la représentation d'un système ou d'un procédé par un ensemble d'équations ou par un montage expérimental permettant la simulation des conditions de fonctionnement et conduisant à l'établissement de lois prévisionnelles.

Dans les cas les plus difficiles, ces lois ne seront pas des corrélations empiriques entre les grandeurs de sortie (les rendements par exemple) et les paramètres d'entrée (les conditions de fonctionnement par exemple). Le principe d'un modèle est de remplacer un système complexe en un objet ou opérateur simple reproduisant les aspects ou comportements principaux de l'original (ex : modèle réduit, maquette, modèle mathématique ou numérique, modèle de pensée ou raisonnement).

3.3. Pourquoi faut-il modéliser ? :

Dans la nature, les systèmes et phénomènes physiques les plus intéressants sont aussi les plus complexes à étudier. Ils sont souvent régis par un grand nombre de paramètres non-linéaires interagissant entre eux.

3.4. Types de modèles :

L'une des solutions est de recourir à une série d'expériences pour analyser les paramètres et grandeurs du système. Mais les essais peuvent s'avérer très coûteux (essais en vol, essais avec matériaux rares, instrumentations très chères...) et ils peuvent être très dangereux (essais nucléaires, environnement spatial...). Enfin il peut être difficile de mesurer tous les paramètres : échelles du problème trop petites (comme dans le cas des particules nanométriques) ou trop grandes (astrophysique, météorologie, géophysique...). En plus de ça, dans le cas de broyage

mécanique il est impossible d'arrêter le processus à chaque fois pour observer l'évolution des paramètres inclus dans ce phénomène, ou même pour mesurer la variable nécessaire qui est la taille des poudres.

3.4.1. Les modèles mathématiques :

Ils décrivent le procédé par un ensemble d'équations qui résultent des lois traduisant les effets mécaniques, thermiques, physico-chimiques, etc..., couplés dans le processus modélisé. Dans certains cas, les équations se résument à des relations empiriques.

Ces modèles utilisent très souvent des systèmes d'équations aux dérivées partielles (EDP) non-linéaires dont on ne connaît pas de solutions analytiques en général. Il faut alors résoudre le problème numériquement en transformant les équations continues de la physique en un problème discret sur un certain domaine de calcul (le maillage). Dans certains cas il s'agit de la seule alternative (nucléaire, astrophysique, spatial...). Dans d'autres cas, les simulations numériques sont menées en parallèle avec des expérimentations.

Le modèle est d'autant plus fin qu'il envisage le système comme un ensemble de motifs élémentaires organisés en réseau auquel s'applique un ensemble d'équations différentielles et aux dérivées partielles dont il convient de préciser soigneusement les conditions initiales pour les régimes transitoires et les conditions aux limites.

L'utilisation des modèles mathématiques s'est considérablement développée avec l'avènement de l'informatique. Les limitations de la méthode proviennent de la difficulté d'identifier les effets régissant le processus ou dans la convergence des méthodes itératives de calcul (expérience mathématique) ou dans le manque de données fondamentales ou par exemple de données physico-chimiques. Les modèles mathématiques sont les plus courants actuellement, suite à la montée en puissance des ordinateurs et de leur capacité à calculer vite. Ils sont basés sur la mise en équation mathématique du phénomène à étudier.

3.4.2. Les modèles empiriques :

Il s'agit d'identifier les variables qui interviennent a priori dans un phénomène physique et de les relier par une équation à partir d'une série d'observations. Cette équation n'a parfois rien de

physique, mais représente bien le « nuage de points ». Elle est totalement dépendante de l'échantillon qui a servi au calage.

3.4.3. Les modèles conceptuels :

Ils abordent la représentation d'un phénomène complexe à partir d'un autre beaucoup plus simple à étudier.

3.4.4. Les modèles analogiques :

Ces modèles donnent du procédé une représentation dans un domaine scientifique voisin par transposition de variables. Il existe de nombreux types d'analogie : analogie fluide ou analogie solide ; mais les analogies électriques sont les plus courantes, par exemple en thermique. On remplace dans ce cas le système d'équations par un montage électrique sur lequel sont assimilées les diverses conditions de fonctionnement.

3.5. De la modélisation à la simulation numérique :

Les différentes étapes pour modéliser un système complexe :

- a) Représentation du modèle physique du problème.
- b) Recherche d'un modèle mathématique représentant le phénomène physique : mise en équation.
- c) Adimensionnalisation des équations gouvernantes du problème.
- d) Elaboration d'un maillage. Discrétisation des équations régissant le phénomène physique.
- e) Résolution des équations discrètes (systèmes linéaires ou non linéaires à résoudre).
- f) Transcription informatique et programmation des relations discrètes.
- g) Simulation numérique et exploitation des résultats.

L'ingénieur peut être amené à intervenir sur l'une ou plusieurs de ces différentes étapes.

On appelle **domaine de calcul** cette portion de l'espace physique borné par les frontières ou la géométrie où a lieu le phénomène.

Généralement ceci donne lieu à des systèmes d'équations aux dérivées partielles avec des conditions frontières ou conditions limites. Cet ensemble constitue la traduction mathématique plus ou moins fidèle de la physique selon les hypothèses invoquées.

Cette fidélité allant de pair avec le nombre de paramètres ou la complexité du modèle qui sera plus lourd à traiter mais qui prend en compte des phénomènes physiques qui se rapprochent de plus en plus du nombre réel. On nomme cette étape la formulation ou modélisation du problème.

Pour la plus grande majorité des problèmes d'intérêt pratique, on ne peut obtenir de solutions analytiques à ces équations à cause de leur complexité.

Alors, des méthodes numériques permettent d'obtenir une solution approchée pour résoudre ces systèmes d'équations. Ces méthodes développées depuis les années 1950, sont basées sur **une discrétisation des équations**.

Ce passage du continu du monde de la physique au monde numérique de l'ordinateur est devenu, à cause de sa spécialisation une discipline scientifique à part entière et constitue les fondements scientifiques du calcul numérique ou simulation numérique.

3.6. Simulation numérique :

La simulation numérique a pris un essor considérable dans le domaine du génie et de la science. La simulation numérique apporte une nouvelle dimension à la compréhension d'un problème et hausse les capacités des ingénieurs d'y apporter des solutions novatrices. La simulation numérique est issue de la combinaison des mathématiques appliquées, de l'informatique et des sciences de l'Ingénieur.

La simulation numérique débute toujours par la modélisation du phénomène ou du système à étudier sur le plan de la physique. Ce qui implique une représentation de la géométrie ainsi que les hypothèses simplificatrices qui détermineront la validité du modèle.

En générale, les équations aux dérivées partielles qui sont discrétisées par 3 grandes méthodes numériques :

- Les différences finies,
- Les éléments finis,
- Les volumes finis.

La solution est recherchée en certains points appelés nœuds puis elle est, interpolée sur le reste du domaine. Pour réaliser cette opération, le domaine étudié doit être préalablement découpé en éléments simples dont les sommets sont les nœuds de la discrétisation : ces éléments sont des polyèdres, petits volumes de l'espace ou polygones surfaciques dans le plan.

On souligne que cette étape appelée discrétisation comprend deux volets :

- La discrétisation des équations donnant lieu aux schémas numériques Et la discrétisation des frontières et du domaine appelé **maillage**. Le maillage servant de support aux schémas. Le résultat de l'étape de discrétisation est un système d'équations algébriques qui est l'équivalent discret des équations différentielles continues. Les inconnues de ce système sont les valeurs des variables du problème (pression, température, vitesse, fonction de courant, etc....) en chacun des nœuds de la discrétisation. La taille du système à résoudre dépend du nombre de variables du schéma de discrétisation et de la finesse (nombre d'éléments) du maillage. La solution de la simulation sera la solution numérique de ce système algébrique et est obtenue par diverses techniques algébriques appelés **résolveurs**.
- La dernière étape de cette démarche est l'analyse de la solution pour fins de validation ou d'interprétation. L'outil privilégié est la visualisation qui permet grâce à des logiciels et des équipements spécialisés d'afficher sur des consoles graphiques la géométrie et la solution.

L'ensemble de cette démarche est illustrée sur la Figure 3.1.

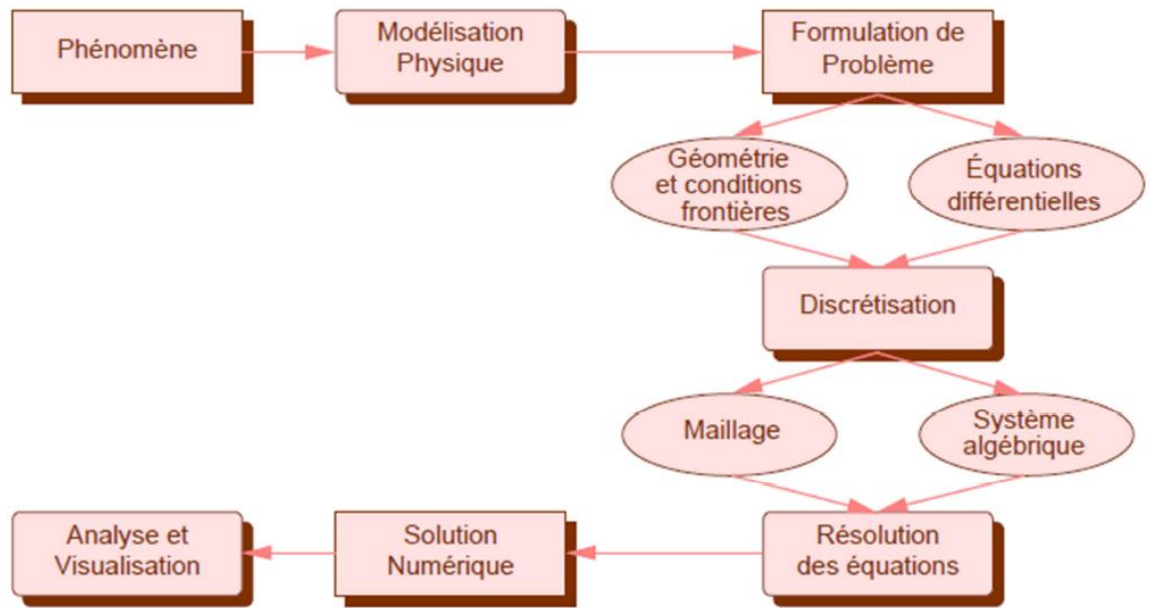


Figure 3.1 : Simulation numérique : Méthodologie

Chapitre 4 : Modélisation de broyage mécanique.

4.1. Introduction :

L'équation des bilans de population (EBP) a été utilisée pour la modélisation de plusieurs phénomènes physiques, tel que : l'agrégation, la rupture, et la croissance d'une quantité de particules. Cette équation représente l'évolution temporelle de la répartition en taille des particules.

En effet, l'équation des bilans de population est généralement utilisée dans des applications comme :

- La floculation (traitement des eaux),
- La croissance (cristallisation),
- La rupture (broyage).

Dans le cas de broyage mécanique, cette équation a plusieurs termes : des termes qui décrivent la fragmentation des particules, et des termes qui décrivent l'agglomération ou bien le soudage des particules.

4.2. La forme générale d'une EBP dans un broyage :

La méthode conventionnelle pour représenter les pas élémentaires dans un processus de broyage consiste à diviser la distribution de la taille des particules de 1 à n. 1 : signifie une grosse particule, et n : signifie une particule fine. C'est-à-dire qu'on symbolise les différentes tailles des particules : X_1, X_2, \dots, X_n , par des indices : $i = 1 \dots n$.

Et principalement on a besoin aussi de définir deux fonctions :

- s_i : la fonction de sélection, qui représente la probabilité de fragmentation des particules de la classe i ;
- $b_{i,j}$: la fraction massique des particules de classe j , qui se trouvent dans la classe i après un petit temps de broyage.

Dans un processus de broyage, la variation de la fraction massique de la classe i pendant un temps dt est :

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = -s_i w_i + \sum_{j=1}^i b_{ij} s_j w_j \quad (1)$$

Pour obtenir les deux fonctions s_i et b_{ij} on doit soit suivre des méthodes d'optimisation numérique à partir des résultats expérimentaux, soit suivre d'autres méthodes qui sont limitées sur des grandes tailles des particules, et ceci n'est pas une solution universelle.

L'équation (1) doit avoir l'expression mathématique de la fonction de la fraction massique $w_i(t)$ comme solution, mais si on utilise la fraction massique cumulative $R_i(t)$, on va être plus proche de la réalité, puisque on va traiter des particules très fines et à un certain moment, même le tamis le plus fin ne peut pas séparer les particules à cette échelle. Donc on est obligé de travailler avec une fraction massique cumulative pour ces particules fines et même pour des particules plus grandes. La relation mathématique qui relie les deux fonctions est donnée par :

$$R_i(t) = \sum_{j=i}^{\infty} w_j(t)$$

4.3. La solution de Kapur :

Les limitations pratiques déjà citée, et qui nous empêchent d'arriver à des formules pour les fonctions de sélection et de fragmentation exigent qu'on cherche des solutions de modélisation. Ces solutions ont été proposées par Kapur [14,15], dans son travail, Kapur a montré que la variation de la fraction massique cumulative des particules dont la taille est supérieure à X (qui est la solution de l'équation (1)), peut être écrite sous la forme simple :

$$R(X, t) = R(X, 0) \exp(K^{(1)}(X)t + K^{(2)}(X)\frac{t^2}{2}) \quad (2)$$

Ou bien dans sa forme discrétisé :

$$R_i(t) = R_i(0) \exp(K_i^{(1)}t + K_i^{(2)}\frac{t^2}{2}) \quad (3)$$

Avec : $K_i^{(1)}$ et $K_i^{(2)}$: les fonctions de Kapur du premier et deuxième ordre successivement, et ont comme expression :

$$K_i^{(1)} = -s_i + \sum_{j=1}^{i-1} (s_{j+1} b_{i,j+1} - s_j b_{i,j}) \frac{R_j(0)}{R_i(0)} \quad (4)$$

$$K_i^{(2)} = \sum_{j=1}^{i-1} (s_{j+1} b_{i,j+1} - s_j b_{i,j}) (K_j^{(1)} - K_i^{(1)}) \frac{R_j(0)}{R_i(0)} \quad (5)$$

Il y'a d'autres fonctions de Kapur qui nous donnent une bonne précision sur des temps très longs, mais pour notre travail on va utiliser la première fonction.

En plus, dans un travail fait par Berthiaux [15], il a été montré que la première fonction de Kapur a approximativement l'expression simple suivante :

$$K^{(1)}(x_i) = -s_i \quad (6)$$

Et dans le même travail [3], une relation algébrique entre les deux fonctions est donnée comme :

$$b_{i,j} = \frac{s_{i-1} - s_i}{s_j} \quad (7)$$

Dans les paragraphes qui suivent, on cite une autre forme d'EBP proposée par Concas [13] sans solutions. Cette équation doit passer par une étape de discrétisation puis une étape de détermination des fonctions s_i et $b_{i,j}$ nécessaires pour la simuler.

Dans une seconde partie, on va simuler le processus de broyage mécanique dans le broyeur SPEX, en faisant varier quelques paramètres pour monter l'influence de ces derniers sur le temps de broyage.

4.5. L'équation des bilans de population pour le broyeur SPEX :

Rappelons que le broyeur SPEX est un broyeur vibratoire, qui fabrique environ 10 - 20 g de poudre à la fois. Ce type de broyeur est plus couramment utilisé pour les analyses de laboratoire (voir paragraphe 2.5.1).

Afin d'utiliser l'équation des bilans de population pour simuler le processus de fragmentation au sein de broyeur SPEX, les hypothèses suivantes ont été adoptées :

- Les poudres sont uniformément dispersées dans le cylindre ;

- L'appareil est du type batch, donc la croissance continue des particules ou le phénomène d'agrégation ne sont pas considérés ;
- Le matériau en poudre est considéré comme fragile, donc aucune déformation plastique se produit ;
- La seule grandeur décrivant la population est la fraction massique des particules en fonction de la taille de la particule.

Sous les hypothèses ci-dessus, l'équation des bilans de population correspondante est :

$$\frac{\partial w(X,t)}{\partial t} = B(X,t) - D(X,t) \quad (8)$$

Où :

- $B(X,t)$: le taux de natalité pour la classe granulométrique X,
- $D(X,t)$: le taux de mortalité de cette classe.

Les deux fonctions dépendent uniquement du processus de fragmentation. Typiquement, ces termes ont été considérés seulement comme fonctions de la taille des particules mère et fille. Une approche semi-probabiliste est supposée pour évaluer ces variables aussi comme fonctions du matériau en poudre et les inputs énergétiques.

4.5.1. Le taux de mortalité :

Le terme du taux de mortalité est obtenue comme le produit de la probabilité $\dot{p}^h(X,t)$ par $p^b(X,t)$. $\dot{p}^h(X,t)$ est la probabilité d'impact : c'est la probabilité qu'une certaine masse de particules de taille X soit impacté par unité de temps, et la probabilité. $p^b(X,t)$ est la probabilité de fragmentation : c'est la probabilité que cette même masse, une fois impactée, subit une fragmentation.

pour $p^h(X, t)$, Gavrilov [16] a proposé que cette probabilité suit une loi binomiale avec les deux paramètres $w(X, t)$ et p .

Le terme p est donné par :

$$p = \frac{V_{imp}}{V_{avail}} \quad (9)$$

Où :

- V_{imp} : est le volume des particules impliquées dans un seul impact (volume d'impact, m^3).
- V_{avail} : est le volume total disponible dans l'appareil (c'est la différence entre le volume de la jarre et le volume de la sphère de broyage, m^3).

Le volume total disponible est donné par :

$$V_{avail} = \pi R_v^2 L_v - \frac{4}{3} \pi R_b^3 \quad (10)$$

Avec : R_v , et R_b sont les rayons de la jarre et de la bille respectivement.

Les valeurs du volume de l'impact ont été obtenue pour le broyeur SPEX en utilisant le model suivant proposé par [16] :

$$V_{imp} = \frac{16 \pi (L_v - R_b) r_h^2 \rho_b n_b R_b^3}{3 \rho_p C_R (6 D_v^2 L_v - 16 n_b R_b^3)} \quad (11)$$

Où :

- ρ_b : masse volumique de la bille (Kg/m^3) ;
- R_b : rayon de la bille (m) ;
- n_b : nombre de billes ;
- C_R : Rapport masse billes sur masse poudre ;
- ρ_p : masse volumique de la poudre (Kg/m^3) ;
- D_v : diamètre de la jarre (m) ;
- L_v : longueur de la jarre(m).

La variable r_h est le Rayon d'hertz qui a été proposé par Gavrilov [16], pour les surfaces courbée. Elle a la relation suivante :

$$r_h = \left(R_V 1.475 |\bar{v}_{imp}|^{0.4} \left(\frac{\rho_b}{\gamma} \right)^{0.2} \left(\frac{\beta}{\beta-1} \right)^{0.4} \right) \quad (12)$$

Avec :

- γ : module de Young de la bille, N/m² ;
- v_{imp} : vitesse de choc de la bille, m/s ;
- R_V : rayon de la jarre, m.
- $\beta = -\frac{R_V}{R_b}$: coefficient de courbure

En indiquant par f la fréquence de l'impact de la bille dans le broyeur SPEX qui peut être obtenue grâce à la simulation de la dynamique de broyage, il est possible d'évaluer la probabilité d'impact par unité de temps en tant que :

$$\dot{p}^h(X, t) = f p w(X, t) \quad (13)$$

La probabilité de fragmentation $p^b(\chi, t)$ proposée par Maurice [17] décrit la fraction des particules qui sont détruites quand ils subissent un ou plusieurs impacts. Elle a comme relation :

$$p^b(X, t) = 1 - \exp(-f_{mat} h(t) X (W_{imp} - W_{min})) \quad (14)$$

Où :

- $p^b(X, t)$: est la probabilité de fragmentation,
- W_{imp} : est l'énergie de masse spécifique fourni aux poudres pendant un impact (J Kg⁻¹),

Elle est donnée par la relation suivante : $W_{imp} = \frac{E_{imp}}{V_{imp} \rho_p}$ (15)

- $h(t)$: est le nombre d'impacts fourni aux poudres au temps t
- f_{mat} : définit la résistance de la matière à la fragmentation lors de l'impact et est considéré comme une fonction Des modules de Young et de Poisson et la charge appliquée lors des impacts (Kg J⁻¹ m⁻¹).
- W_{min} : représente une énergie seuil (l'énergie spécifique que les particules peuvent absorber sans être fracturé, J Kg⁻¹).

A un certain temps t , le nombre d'impacts $h(t)$ peut être exprimé comme $h(t) = f t$. En plus, il a été prouvé par [18] que le produit $X W_{\min}$ reste constant pour la même matière.

Le tableau 4.1 donne des valeurs de f_{mat} et XW_{\min} pour certains matériaux.

Donc le taux de mortalité peut être exprimé comme suit en considérant deux termes de probabilité, à savoir, la probabilité que la poudre subit des impacts et la probabilité que cette poudre soit fragmentée :

$$D(X,t) = f p (1 - \exp(-f_{mat} X f t (W_{imp} - W_{\min}))) w(X,t) \quad (16)$$

Le matériau	Le symbole	f_{mat} (Kg J ⁻¹ m ⁻¹)	XW_{\min} (J m Kg ⁻¹)
Poly méthyl méthacrylate	PMMA G88	0.059	3.541
	PMMA G7	0.095	5.898
	PMMA G55	0.115	2.957
polystyrène	PS 168N	0.118	5.410
	PS 144C	0.125	3.427
Calcaire	Limstone	0.327	0.520
Sulfate d'ammoniac	Amm_sulph	0.884	0.126
Sphères de verre	Glass_spheres	0.994	0.297
Allume de potassium	Potas_alum	1.491	0.147
Poudres de polyester	Pow_polyester	2.299	0.018
Poudres d'époxy	Pow_epoxy	5.266	0.005

Tableau 4.1 : Les paramètres f_{mat} et XW_{\min} déterminés par [18].

4.5.2. Le taux de natalité :

Lorsque seuls les phénomènes de fragmentation sont considérés, le terme du taux de natalité est strictement lié au terme du taux de mortalité. En fait la naissance du fragment de taille X peut se produire seulement par fragmentation de particule de taille X' plus grand que X . Ainsi, si une charge de même taille est prise, on peut obtenir la fraction massique des fragments de taille X produite dans le temps, en multipliant le taux de mortalité des particules initiales par une fonction propre $b(X, X')$, qui est la fonction de fragmentation déjà définie dans sa forme discrétisée comme b_{ij} .

Il y'a plusieurs formes mathématiques proposées pour la fonction de fragmentation $b(X, X')$ Dans ce travail, on va prendre l'expression proposée par Vogel [19]. Cette dernière est valable pour une fragmentation homogène à deux fragments égaux :

$$b(X, X') = \delta\left(\frac{X'}{X} - 2^{\frac{1}{3}}\right) \quad (17)$$

Par conséquent, quand une charge multi-tailles est considéré, et en tenant compte de toutes les particules de taille supérieure à X , le terme du taux de natalité peut être écrit comme :

$$B(X, t) = \int_X^{X_{\max}} D(X', t) b(X, X') dX' \quad (18)$$

Du moment où on a défini les deux taux de natalité et de mortalité, on peut écrire l'équation (8) dans une forme détaillée :

$$\frac{\partial w(X, t)}{\partial t} = -f p(1 - \exp(-f_{mat} X f t (W_{imp} - W_{min}))) w(X, t) + \int_X^{X_{\max}} f p(1 - \exp(-f_{mat} X' f t (W_{imp} - W_{min}))) b(X, X') w(X', t) dX' \quad (19)$$

4.6. Discrétisation de l'équation d'EBP pour le broyeur SPEX :

Pour discrétiser l'équation d'EBP, il faut qu'on transforme l'intégrale (continu) à une somme (discontinue) : La taille X est symbolisée par l'indice i , alors que la taille X' est symbolisée par l'indice j :

$$\frac{\partial w_i(t)}{\partial t} = -p(1 - \exp(-f_{mat} X_i f t (W_{imp} - W_{min}))) w_i(t) + \sum_{j=1}^i p(1 - \exp(-f_{mat} X_j f t (W_{imp} - W_{min}))) b_{ij} w_j(t) \quad (20)$$

À partir de cette forme, on peut extraire la fonction de sélection manifestante dans ce broyage. Elle est définis par :

$$s_i(t) = fp(1 - \exp(-f_{mat} \chi_i f t (W_{imp} - W_{min}))) \quad (21)$$

Du moment qu'on a pu définir la fonction de sélection pour le broyage dans le broyeur SPEX, on va choisir un échantillon de poudre de calcaire comme objet d'étude. Afin de simuler l'évolution de la fraction massique cumulative de cet échantillon dans le temps, puis on changera quelques paramètres de broyage apparaissant dans les équations (10, 12, 11, 15, 9),

Pour voir l'influence de ces paramètres sur le temps finale de broyage. Les paramètres étudiés sont :

- Le nombre de billes ;
- Le rapport masse billes/masse poudre ;
- Rayon des billes.

4.7. Simulation de broyage dans le broyeur SPEX :

4.7.1. Des paramètres simulés pour le broyeur SPEX :

a) Deux phases de broyage :

Il est à noter que le broyage mécanique passe par deux phases, transitoire et stable, dans la première phase la fréquence de broyage varie d'une façon instable, mais après 34s, cette fréquence se stabilise sur une valeur de 142.038 HZ. Ce comportement est dû aux grandes oscillations qui apparaissent au début du processus de broyage, mais après un certain temps le système atteint un régime stable (Figure 4.1). Ainsi la valeur de fréquence prise pour le reste du travail est 142.038 HZ.

b) La vitesse d'impact :

Une modélisation faite par Concas [13], a montré que le module de la vitesse d'impact varie d'une valeur minimale de 0.09 m s^{-1} , à une valeur maximale de 7.61 m s^{-1} . La valeur moyenne est 4.168 m s^{-1} (Figure 4.2). La valeur prise dans ce qui suit est donc la vitesse moyenne de 4.168 m s^{-1} .

c) L'énergie d'impact :

Une distribution statistique de l'énergie d'impact a montré que cette dernière a comme valeur moyenne 0.0093 J (Figure 4.3).

d) Les données de modélisation :

Les autres données utilisées dans ce travail sont résumées dans le tableau 4.2.

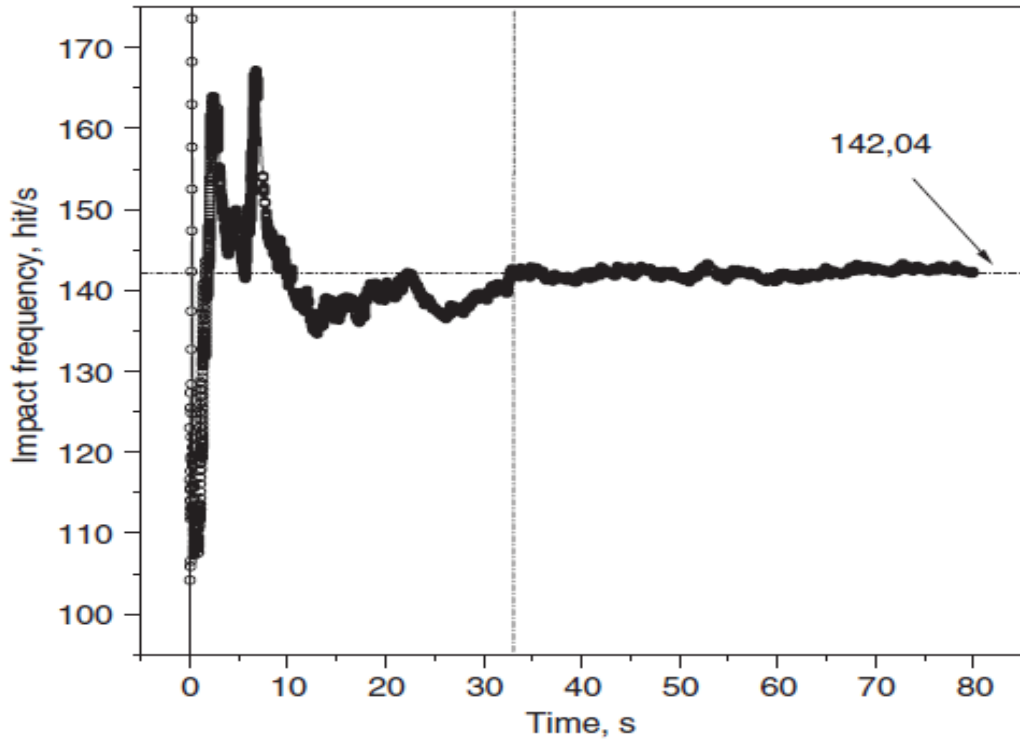


Figure 4.1 : L'évolution de la fréquence de l'impact au cours du temps [13].

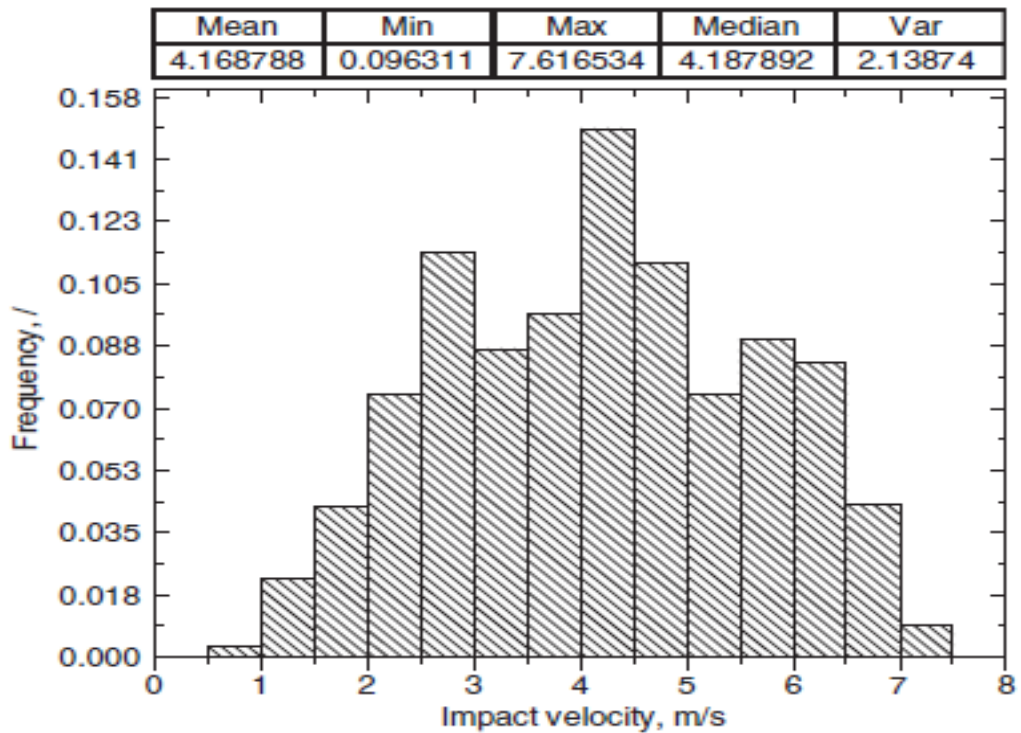


Figure 4.2 : La distribution statistique du module de vitesse d'impact [13].

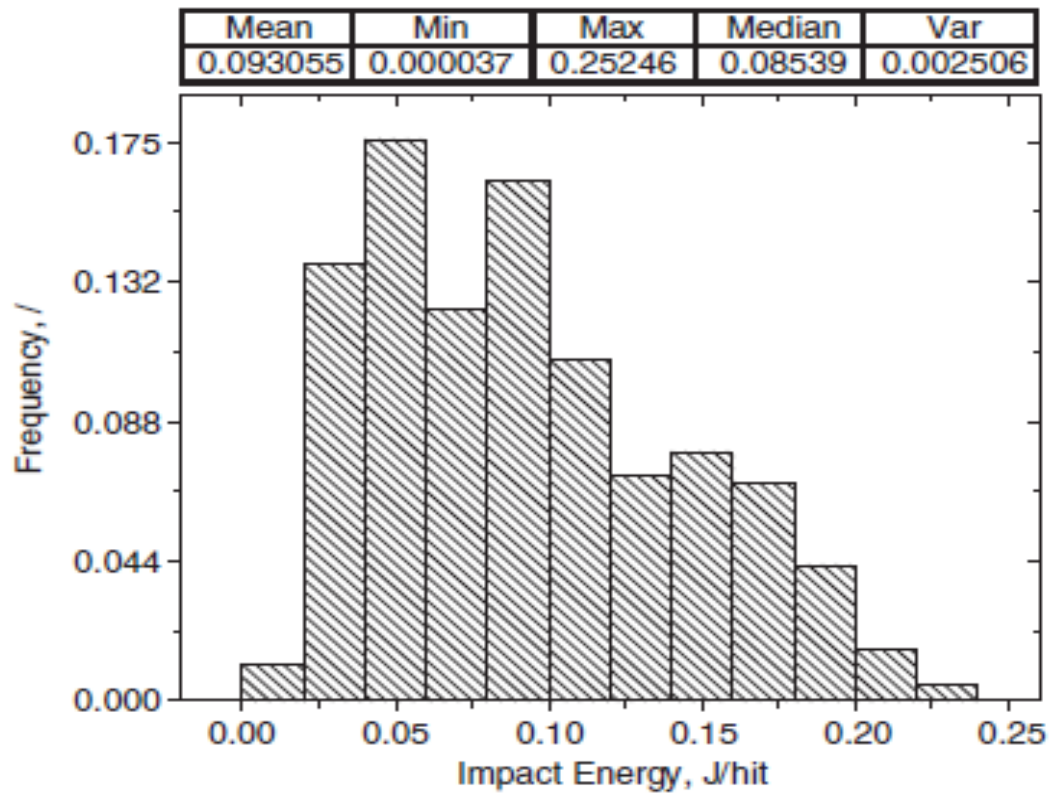


Figure 4.3 : La distribution statistique de l'énergie d'impact [13].

Le paramètre	Le symbole	L'unité	La valeur	La source
Le rayon intérieur de la jarre	R_V	m	0.019	mesurée
La longueur intérieure de la jarre	L_V	m	0.058	mesurée
Le rayon de la bille de broyage	R_b	m	0.0063	mesurée
Le nombre des billes	n_b		1	choisie
La masse de la bille de broyage	m_b	g	8.114	mesurée
Le rapport masse billes/masse poudre	C_R		2	choisie
Le module de Young	γ	Pa	20.6 e10	[20]
La masse volumique de la bille	ρ_b	Kg m ⁻³	7700	[20]
La masse volumique de la poudre du calcaire	ρ_p	Kg m ⁻³	2000	[20]
La masse volumique des sphères de verre	ρ_p	Kg m ⁻³	933	-
La masse volumique de la poudre d'époxy	ρ_p	Kg m ⁻³	785	-
La masse de la poudre chargée dans le broyeur	m_p	g	4	choisie

Tableau 4.2 : les données utilisées dans la modélisation [13].

4.7.2. Broyage de plusieurs types de matériaux dans le broyeur SPEX :

Comme déjà cité dans le tableau 4.1, chaque matériau possède ces propres constantes caractéristiques, pour comparer les processus de broyage pour différents matériaux, on va choisir les poudres de calcaire, les sphères de verre, et les poudres d'époxy.

En utilisant dans l'ordre les équations (10, 12, 11, 15,9), et en utilisant les données déjà citées, on calcule le volume disponible V_{avail} , le rayon de hertz r_h , le volume d'impact V_{imp} , l'énergie spécifique W_{imp} , et le paramètre p , pour chaque matériau. On injecte ces valeurs dans les expressions des fonctions de sélection et de la fraction cumulative.

Les valeurs de ces variables pour chaque matériau, ainsi que les expressions des fonctions de sélection et de la fraction cumulative sont rassemblées dans le tableau suivant :

Le matériau	Les valeurs calculées	Les expressions des fonctions	
Poudres de calcaire	$V_{avail} = 6.473e^{-5} m^3$	S(t)= (4.696e ⁻⁴) (1-exp (-0.021 t))	R(t)= exp (-S(t) t).
	$r_h = 5.058e^{-4} m$		
	$V_{imp} = 2.139e^{-10} m^3$		
	$W_{imp} = 0.217e^6 J Kg^{-1}$		
	$p = 5.987e^{-6}$		
Sphère de verre	$V_{avail} = 6.473e^{-5} m^3$	S(t)= (8.504e ⁻⁴) (1-exp (-0.079 t))	R(t)= exp (-S(t) t)
	$r_h = 4.796e^{-4} m$		
	$V_{imp} = 3.875e^{-10} m^3$		
	$W_{imp} = 0.242e^6 J Kg^{-1}$		
	$p = 5.987e^{-6}$		
Poudres d'époxy	$V_{avail} = 6.473e^{-5} m^3$	S(t)= (10.756e ⁻⁴) (1-exp (-0.502 t))	R(t)= exp (-S(t) t)
	$r_h = 4.796e^{-4} m$		
	$V_{imp} = 4.796e^{-10} m^3$		
	$W_{imp} = 0.242e^6 J Kg^{-1}$		
	$p = 7.573e^{-6}$		

Tableau 4.3 : Les valeurs calculées de V_{avail} , V_{imp} , W_{imp} , et p pour chaque matériau.

Remarque :

La valeur de W_{imp} est prise de l'ordre de 10^6 , pour qu'on puisse ensuite la multiplier par la taille des particules qui est de l'ordre de microns (10^{-6}).

Les courbes tracées sont rassemblées dans la Figure 4.4.

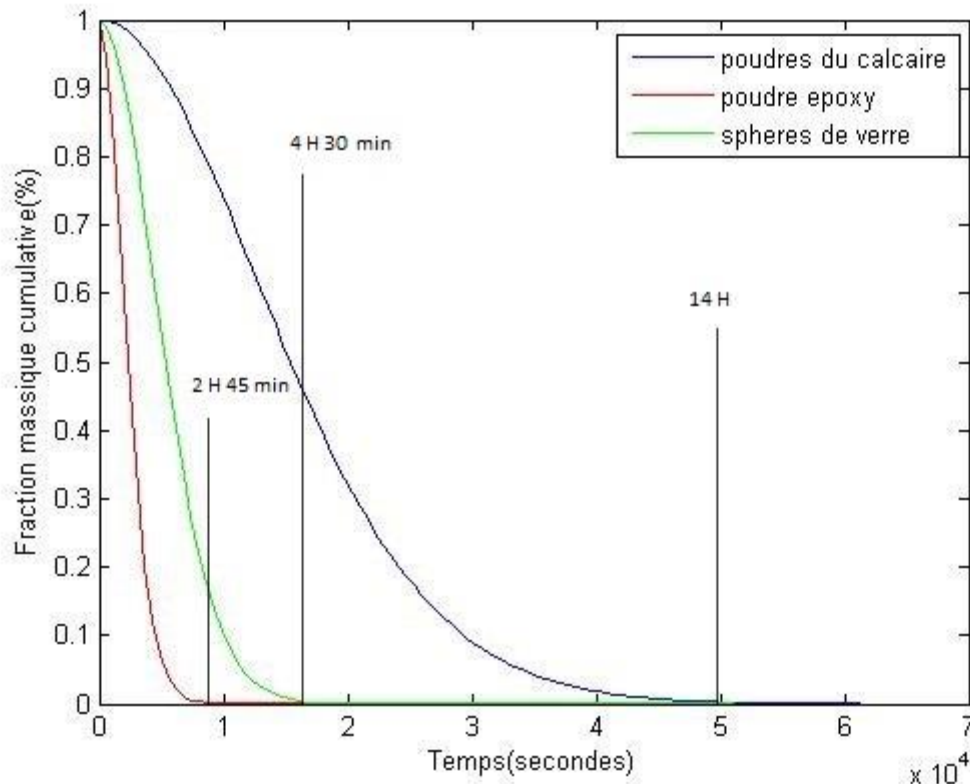


Figure 4.4 : Evolution de la fraction massique cumulative de quelques matériaux.

Discussion et interprétation :

D'après la figure 4.4, on remarque que les poudres dont la taille $x \geq 10 \mu\text{m}$ et ayant une densité faible telle que les poudres d'époxy, la disparition se fait après 2 heures et 45 min. Les sphères de verre dont la taille $x \geq 10 \mu\text{m}$ disparaissent après 4 heures et demi, alors que pour un matériau dense comme le calcaire, il faut 14 heures pour la disparition totale de ces particules.

D'une façon générale, on remarque que plus la densité des poudres utilisées est grande, plus le temps de broyage est important.

4.7.3. Simulation de broyage de calcaire :

Ici, on prend un échantillon de poudre de calcaire comme objet d'étude. On va simuler l'évolution de la fraction massique cumulative de cet échantillon dans le temps.

Les paramètres à varier sont :

- Le nombre de billes ;
- Le rapport masse billes/masse poudre ;
- Rayon de la bille.

Ces derniers ont certainement une influence sur le temps final de broyage.

Les tailles et les fractions massiques cumulatives de cet échantillon du calcaire sont donne par le tableau suivant :

L'indice i	1	2	3	4
La taille X(μm)	20	10	5	3
La fraction massique cumulative initiale $R_i(0)$	0.1	0.35	0.75	1

Tableau 4.4 : Les fractions cumulatives d'un échantillon de calcaire.

Les valeurs du volume disponible V_{avail} , le rayon de hertz r_h , le volume d'impact V_{imp} , l'énergie spécifique W_{imp} , et le paramètre p, sont déjà calculés. Les fonctions de sélection et de fraction massique cumulative correspondantes sont :

$$S_i(t) = 2.461e^{-4}(1 - \exp(-0.013t(X0.414 - 0.52))) \quad (22)$$

$$R_i(t) = \exp(-S_i(t) t) \quad (23)$$

L'évolution des fonctions des fractions massiques cumulatives $R_i(t)$ au cours du temps est représentée dans la Figure 4.5.

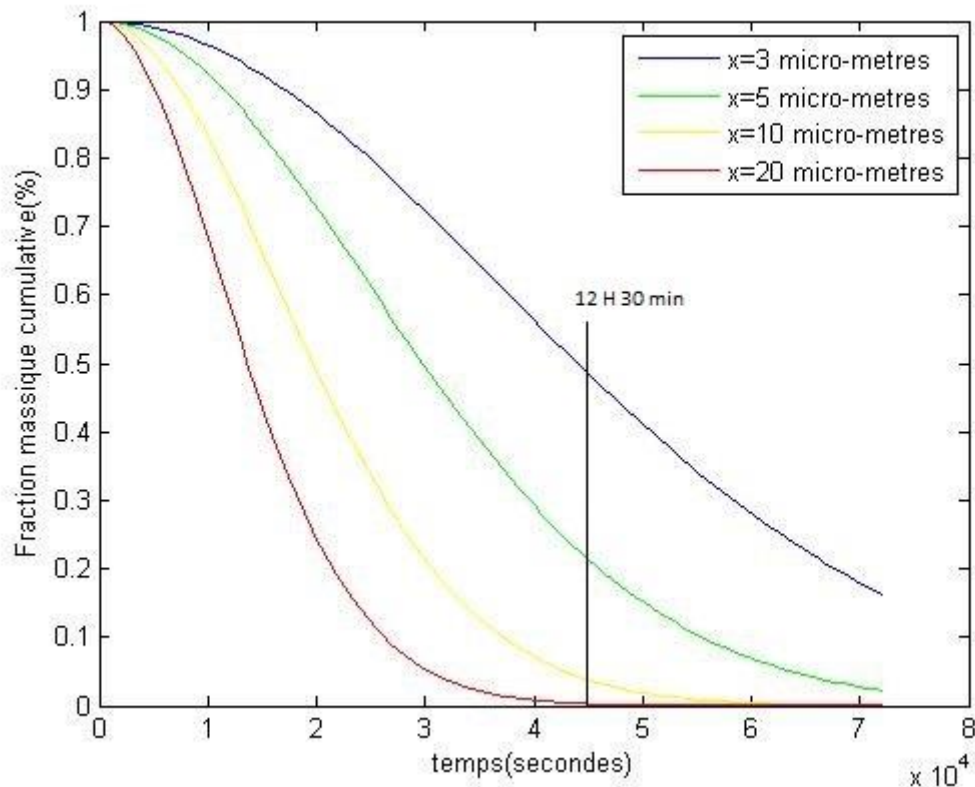


Figure 4.5 : Evolution de la fraction massique cumulative pour différentes tailles.

Discussion et interprétation :

Le temps pris pour cette expérience est 72000 secondes ou bien 20 heures. On remarque bien à partir du graphe qu'au bout de 12 heures et demi 99.99% des particules qui ont une taille supérieur à 20 μ m sont disparu. D'autres particules avec des tailles plus petites vont être créées et continuer de se fragmenter. Ce qui explique que les fractions cumulatives des particules plus fines prennent des temps relativement plus grands pour quelles s'annulent.

En générale, les grosses particules ont une tendance à se fragmenter, et les particules fines ont tendance à être souder, et comme le phénomène d'agglomération n'est pas considéré dans cette étude, la fraction cumulative de ces particules fines est générée aussi par la fragmentation des grosses particules.

4.7.4. Influence de la variation des paramètres de broyage :

Dans la suite, on va prendre une taille constante (le graphe des particules de taille 10 μ m) comme référence, et on fait varier les autres paramètres entrants dans le broyage pour montrer l'influence de ces derniers.

a)Variation du rayon de la bille R_b :

Pour des particules de taille unique de $10\ \mu\text{m}$, on va refaire l'expérience de broyage, et la variation du rayon de la bille est comme suit :

- a) une diminution le rayon de la bille de $6.3\ \text{mm}$ à $5\ \text{mm}$;
- b) une augmentation de ce rayon de $6.3\ \text{mm}$ à $8\ \text{mm}$.

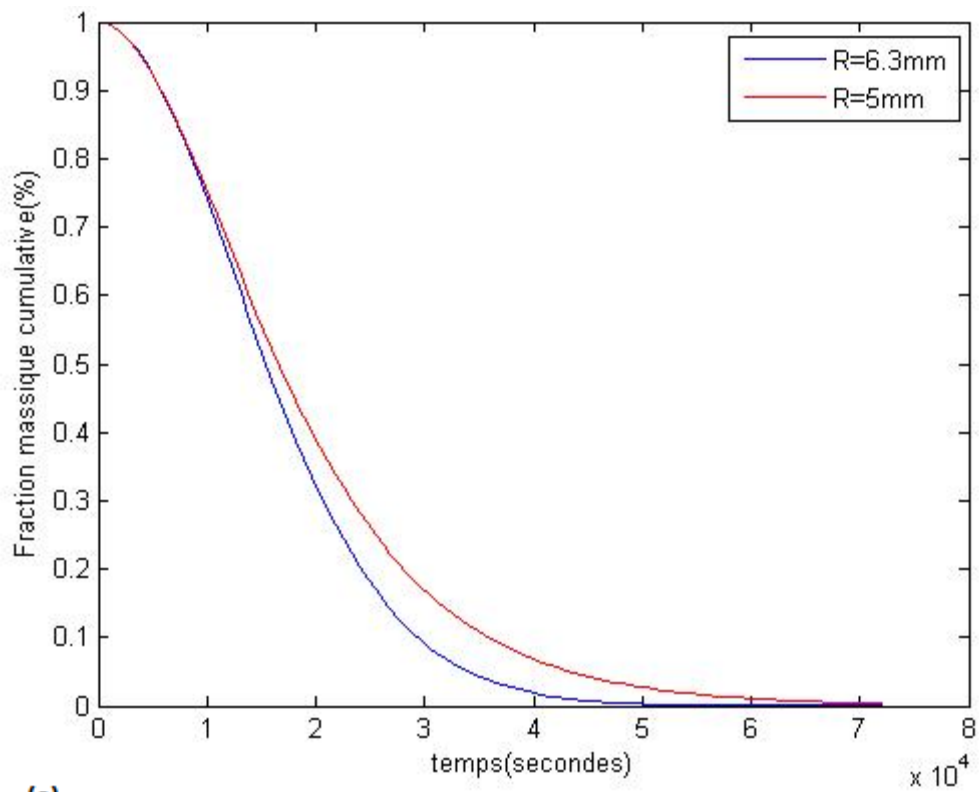
Les deux courbes sont rassemblées dans la Figure 4.6.

Discussion et interprétation :

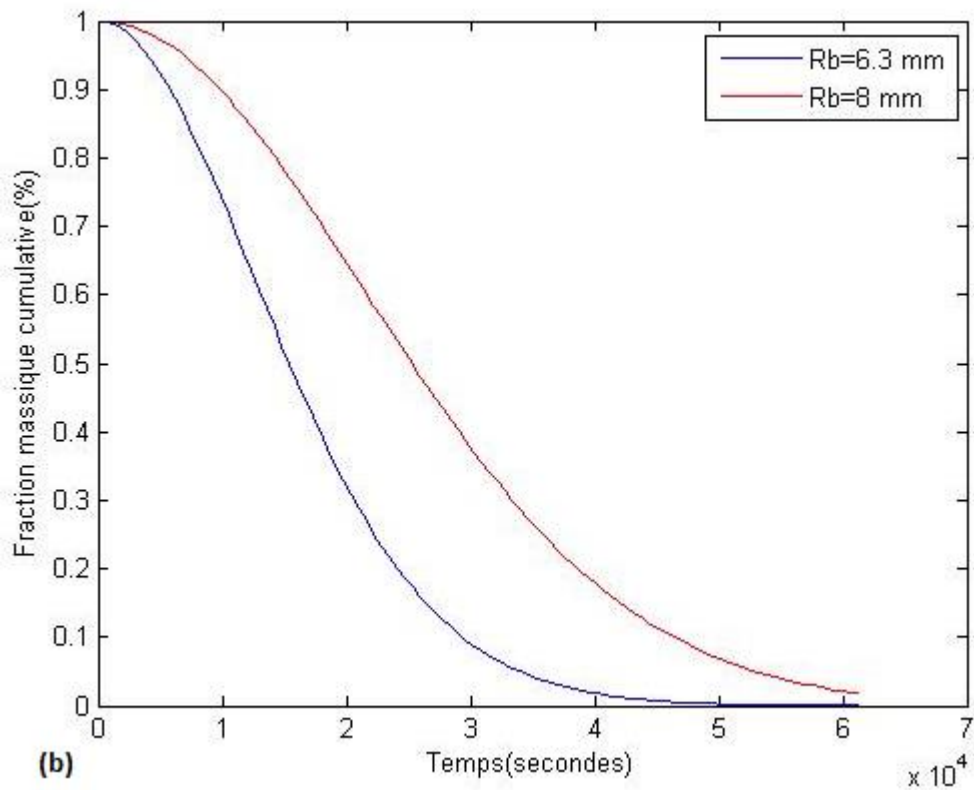
(a) : On remarque bien à partir de ce graphe que le temps nécessaire pour la disparition des particules qui ont une taille plus grande que $10\ \mu\text{m}$, pour le broyage dont le rayon de bille est $6.3\ \text{mm}$ est 14 heures. Alors qu'il faut 20 h pour la disparition de ces particules pour un broyage dont le rayon de la bille est $5\ \text{mm}$.

(b) : On remarque que le broyage avec une bille de $8\ \text{mm}$ prend un temps plus grand que celui de broyage avec une bille de $6.3\ \text{mm}$. Cela est dû au volume relativement petit présenté à l'intérieur de la jarre du broyeur SPEX.

Il s'avère que le choix d'un rayon de la bille de $6.3\ \text{mm}$, dans le cas du broyeur SPEX est judicieux. En effet, toute augmentation ou diminution de la valeur de ce rayon, implique un temps de broyage plus grand.



(a)



(b)

Figure 4.6 : Influence du rayon de la bille sur l'évolution de la fraction massique cumulative.

b) Variation du rapport C_R en faisant varier le nombre de billes n_b :

Le nombre de particules n_b et le rapport C_R sont reliés par la relation mathématique suivante :

$$C_R = \frac{n_b m_b}{m_p} \quad (24)$$

Pour des particules de taille unique de $10\mu\text{m}$, on va refaire l'expérience de broyage mais faisant augmenter le nombre de billes présentées dans le broyage à 4 billes

Les deux graphes sont rassemblés dans la Figure 4.7.

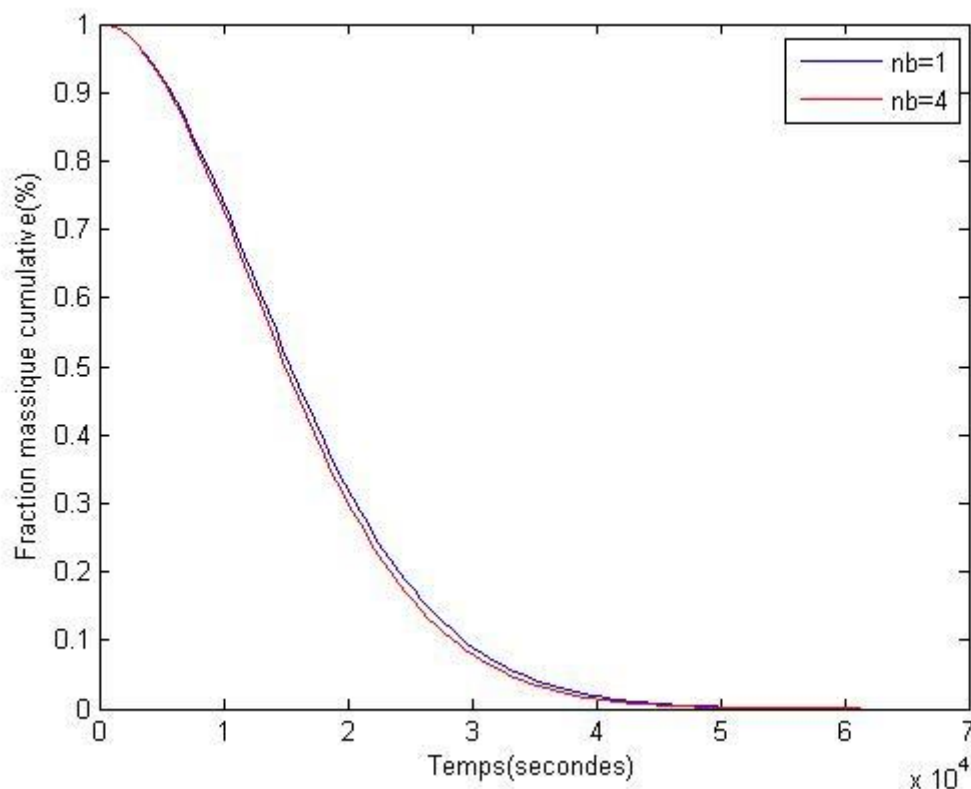


Figure 4.7 : Influence du nombre de billes sur l'évolution de la fraction massique cumulative.

Discussion et interprétation :

On remarque qu'il n'y a pratiquement pas de différence entre un broyage avec une seule bille et un broyage avec 4 billes. Cela est dû au volume relativement petit de la jarre du broyeur SPEX. Autrement dit si on augmente le nombre de billes à l'intérieur de la jarre, on augmente le volume de la poudre en contact avec les billes. Ainsi on limite la liberté des billes de se déplacer à l'intérieur de la jarre et cela va influencer directement les vitesses d'impact, et par conséquent la force d'impact.

Il est donc préférable de travailler avec uniquement une seule bille.

c) Variation de C_R en fonction de la masse de la poudre chargée :

Pour changer la valeur de C_R , on peut varier la valeur de la masse de la poudre chargée dans le broyeur :

- Pour une masse de 4 g, le C_R est de 2.
- Si on diminue cette masse à 2 g, le C_R sera égale à 4.
- Si on l'augmente à 8 g, le C_R aura une valeur de 1.

Les graphes sont ressemblées dans la Figure suivante :

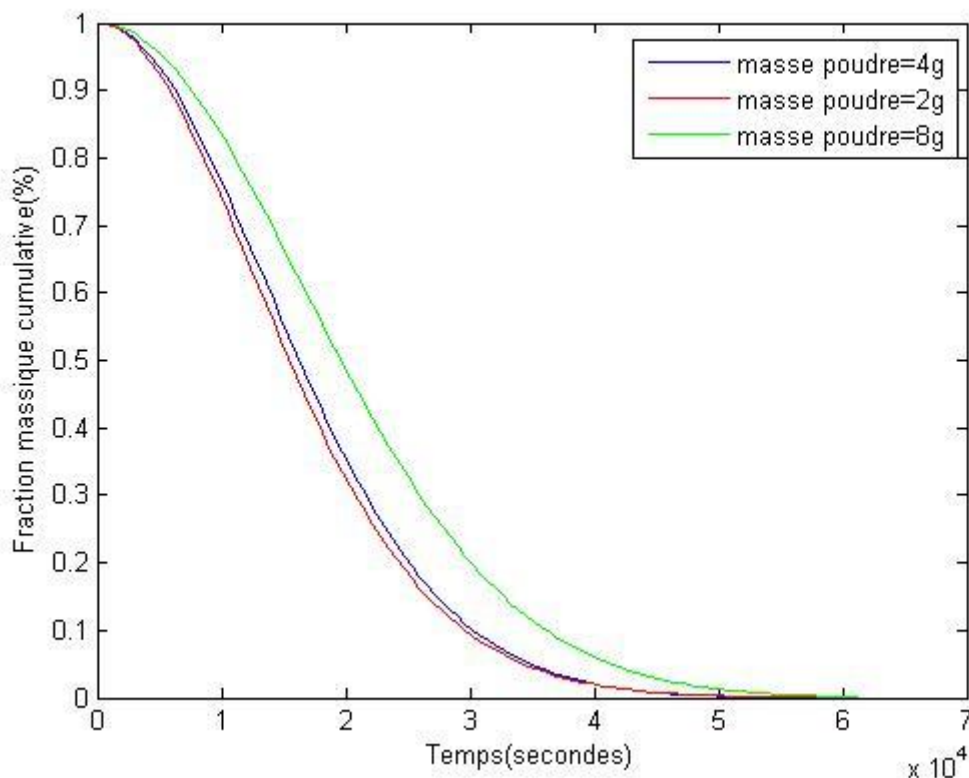


Figure 4.8 : Influence de la variation de la quantité de poudre chargée.

Discussion et interprétation :

On remarque bien que plus la quantité de poudre chargée est importante plus le temps final de broyage est grands, pour 2 g de poudre il faut 14 heures de broyage, pour 4 g de poudre il faut 15 heures de broyage, alors que pour 8 g de poudre il faut 16 heures et demi.

En effet, la diminution de la quantité de la poudre chargée, implique la diminution du volume d'impact, donc l'augmentation du temps nécessaire pour la disparition de la fraction cumulative correspondante.

4.8. Evaluation de la méthode de Kapur :

Il est clair que la relation algébrique qui lit la fraction massique $w_i(t)$ à la fraction massique cumulative $R_i(t)$ est :

$$w_i(t) = R_i(t) - R_{i-1}(t) \quad (25)$$

On va utiliser cette relation pour tracer les courbes de la fraction massique $w_i(t)$ pour des tailles données, puis on va essayer de les comparer avec des courbes obtenues par Concas [13], afin d'évaluer notre travail.

Les tailles X_i prises sont celles prises dans l'article [13]. On peut remarquer à partir de la figure suivante que pour les premières périodes de broyage, les courbes obtenus par la méthode de Kapur et les courbes proposées par [13] sont similaires. Mais lorsque l'expérience atteint des temps plus importants, on remarque qu'il y'a des tailles qui restent, alors qu'elles disparaissent dans la Figure b ou la seule taille qui reste est $4.62\mu\text{m}$. Cela est dû à l'approximation utilisée dans le paragraphe 4.3.

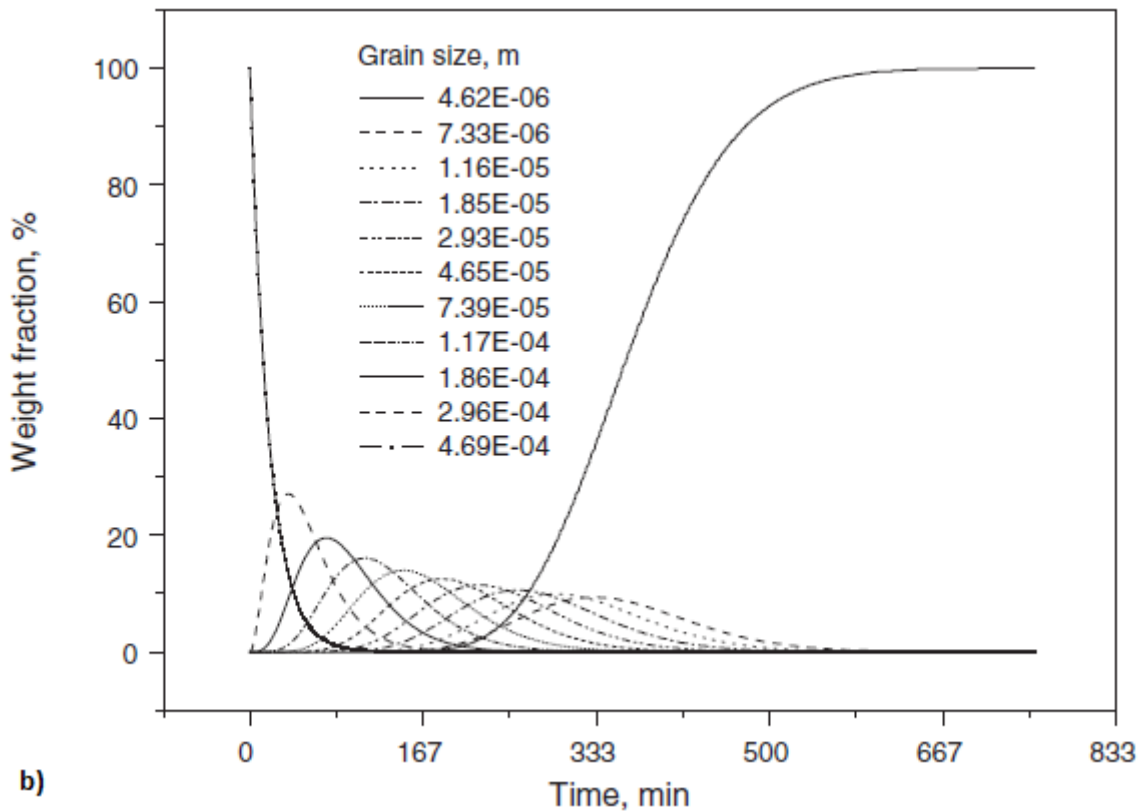
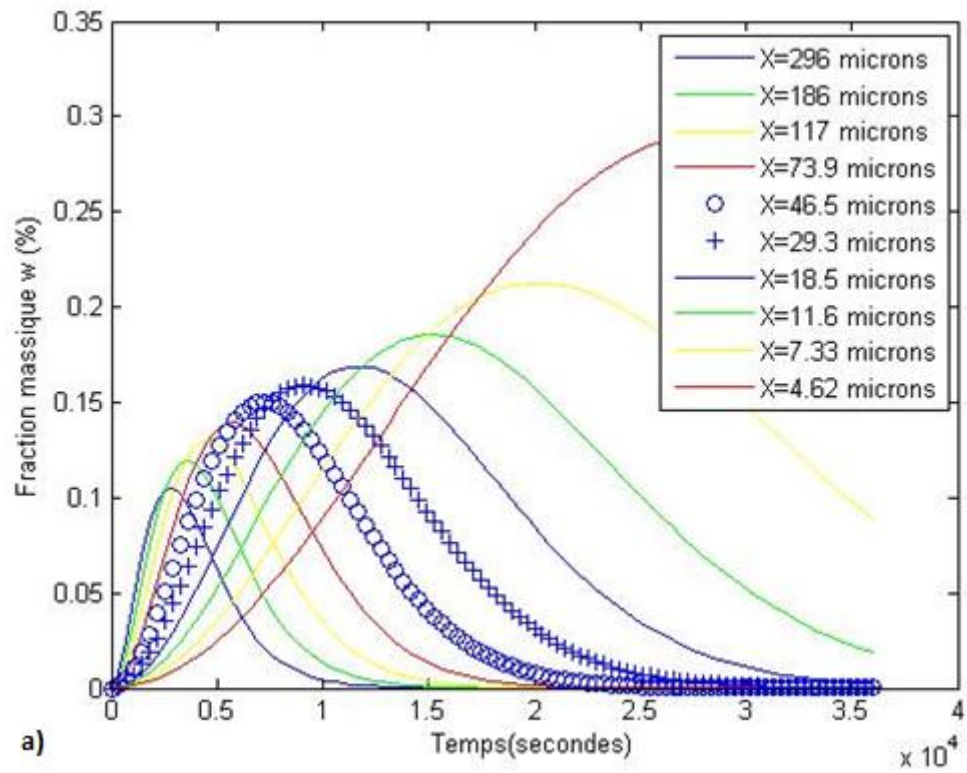


Figure 4.9 : Comparaison entre les fractions massique d'un échantillon :(a)les courbes qu'on a obtenues, (b) les courbes obtenue par [13].

4.9. L'évolution de la taille des particules et l'apparition de la taille nanométrique :

Dans un essai de résoudre l'équation des bilans de population analytiquement, l'élimination de l'intégrale qui apparaît dans cette équation ne se fait que par l'utilisation d'une des propriétés fondamentales de la fonction de delta Dirac (Eq). Pour appliquer cette propriété, on doit d'abord trouver une solution pour la fonction qui se trouve à l'intérieur de la fonction de delta Dirac. Cette fonction est définie comme :

$$g(X') = \frac{X'}{X} - 2^{\frac{1}{3}} \quad (26)$$

La fonction précédente a comme solution $X' = X 2^{\frac{1}{3}}$. Cette relation donne le pourcentage par lequel les particules se fragmentent à chaque fois puisque elle relie la taille de la particule mère X et la taille de la particule fille X' .

En plus, la physique exige que le terme apparaissant dans l'équation (14) soit supérieur ou égal à zéro. Cela va nous conduire à la condition suivante :

$$XW_{imp} - XW_{min} \geq 0 \quad (27)$$

Et puisque XW_{min} est une constante caractéristique du matériau, on peut donc déduire la taille minimale qu'on peut obtenir pour chaque matériau par la condition : $X \geq X W_{min}/W_{imp}$. De ce fait, la relation qui donne la taille minimale est : $X_{min} \geq X W_{min}/W_{imp}$. En utilisant les valeurs de $X W_{min}$ qui se trouvent dans le tableau 4.1, et la valeur de W_{imp} donnée par [13], on calcule la taille minimale qu'on peut obtenir pour chaque matériau. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.5.

On peut remarquer à partir de ces valeurs que l'obtention des particules nanométriques n'est réalisable que pour certains matériaux, et parmi les matériaux qui se trouvent dans le tableau 4.2, il s'agit de : Poudres de polyester et de Poudres d'époxy.

Le matériau	Le symbole	$X_{\min} (\mu m)$
Poly méthyl méthacrylate	PMMA G88	18.443
	PMMA G7	30.719
	PMMA G55	15.401
polystyrène	PS 168N	28.177
	PS 144C	17.850
Calcaire	Limstone	2.708
Sulfate d'ammoniac	Amm_sulph	0.656
Sphères de verre	Glass_spheres	1.547
Alun de potassium	Potas_alum	0.766
Poudres de polyester	Pow_polyester	0.094
Poudres d'époxy	Pow_epoxy	0.026

Tableau 4.5 : Les valeurs de la taille minimale pour chaque matériau.

Conclusion générale :

Le contrôle de l'évolution du processus de broyage mécanique est donc faisable à partir du modèle et des fonctions mathématiques citées précédemment. Ce modèle basé sur l'équation des bilans de population prend en considération : les inputs énergétiques de la poudre, les propriétés du matériau, et la composition granulométrique initiale de la poudre.

Les paramètres de broyage sont aussi manipulables au niveau de ces équations, ce qui nous donne la possibilité de les varier, afin de trouver les valeurs optimales qui donnent le meilleur résultat.

La taille minimale qu'on peut obtenir pour chaque matériau est maintenant connue, c'est possible d'obtenir des tailles plus petites mais dans ce cas un autre modèle mathématique est nécessaire.

L'avantage de savoir le temps nécessaire à chaque matériau, pour atteindre une granulométrie précise est l'information la plus importante pour la fabrication des poudres, et ce modèle mathématique nous fournit cette information.

Référence :

- [1] : Belfennache Djamel Eddine. Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂. These de Magister : Université Mentouri, Constantine, 2005,94 pages.
- [2] : Naouam BOUDINAR. Élaboration et études structurales et microstructurales des poudres nanostructurées à base de fer. Thèse de doctorat : Université Badji Mokhtar, Annaba, 2011,163 pages.
- [3] : Nanomatériaux : différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés. UMR CNRS 5060 adsp n° 64: Eric Gaffet, septembre 2008, 30 pages.
- [4]: Nanomaterials: a review of the definitions, applications, health effects. How to implement secure development : Eric Gaffet ,7 Jun 2011, 21 pages.
- [5] : Elaboration des NanoMatériaux, Eric Gaffet, NanoMaterials Research Group / NRG UMR 5060, F90010 Belfort Cedex.
- [6] : Omar Bajjou. Méthodes de synthèse des nanomatériaux. Thèse de Master : Faculté de sciences de Fès, 2010.
- [7] : Nanomatériaux : Structure et élaboration m4026, Article Technique de l'ingénieur, Paul Costa, Date de publication : 10/09/2001.
- [8]: Mechanical alloying and milling. Suryanarayanam, Marcel Dekker, New York
- [9] : Saoussen Tria. Caractérisation des composites Fe Cr élaborés par mecano-synthèse, thèse de doctorat : Université Badji Mokhtar Annaba, 2002.
- [10] : Meziani Hakima. Elaboration d'un composite WC/Cu par infiltration. Thèse de Magister : université Mouloud Mammeri, 2013,130 pages.
- [11] : Moussa Grafoute. Etude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostructurées de fer obtenus par broyage mécanique .thèse de doctorat : l'Université du Maine, 2004,144 pages.
- [12]: Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science 46, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, C. Suryanarayana, 2001,184 pages.
- [13] : A.Concas, N. Lai, M. Pisu, G. Cao, 2006. Modelling of comminution processes in SPEX Mixer/Mill. Chemical Engineering Science 61, 3746-3760.

- [14]: P.C. Kapur, Kinetics of batch grinding: Part B. An approximate solution to the grinding Equation. n, Trans. Soc. Min. Eng. AIME 247 1970 309.
- [15]: H. Berthiaux, C. Varinot, J. Dodds, 1996. Approximate calculation of breakage parameters from batch grinding tests. Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 19, pp. 4509-4516. 1996 .
- [16]: Gavrilov, D., Vinogradov, O., Shaw, W.J.D., 1999. Simulation of grinding in a shaker ball mill. Powder Technology 101, 63–72.
- [17]: Maurice, D., Courtney, T.H., 1996. Milling dynamics. Part II: dynamics of a SPEX mill and a one-dimensional mill. Metallurgical Transactions A 27, 1981.
- [18]: Vogel, L., Peukert, W., 2002. Characterization of grinding relevant particle properties by inverting of a population balance model. Particle & Particle Systems Characterization 19, 49–157.
- [19]: Kostoglou, M., Dovas, S., Karabelas, A.J., 1997. On the steady-state size distribution of dispersions in breakage processes. Chemical Engineering Science 52, 1285–1299.
- [20]: Pöschel, T., Salueña, C., Schwager, T., 2001. Scaling properties of granular materials. Physical Review E 64, DOI: 011308-1/4.