

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE



Département de Métallurgie

MEMOIRE DE MASTER

En vue de l'obtention de

Diplôme de Master en Génie des Matériaux

**Evaluation de la méthode de Kapur pour une
Modélisation numérique de l'élaboration des poudres
nanométriques par broyage mécanique**

Encadré par :

Pr. LARIBI. M

Proposé par :

Mr. ZIDANE. D

Etudié par :

Mr. AOUAD MOHAMED

Promotion juin 2015

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE



Département de Métallurgie

MEMOIRE DE MASTER

En vue de l'obtention de

Diplôme de Master en Génie des Matériaux

**Evaluation de la méthode de Kapur pour une
Modélisation numérique de l'élaboration des poudres
nanométriques par broyage mécanique**

Encadré par :

Pr. LARIBI. M

Proposé par :

Mr. ZIDANE. D

Etudié par :

Mr. AOUAD MOHAMED

Promotion juin 2015

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.

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.

ملخص:

هذا العمل مخصص لنمذجة عملية الطحن الميكانيكية التي تحدث داخل مطحنة سبكس، هذه العملية تسمح بالتصغير من حجم الجسيمات من مسحوق ما، 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 اقترح السيد كابور طريقة عددية لنمذجة عملية الطحن ، وهذه الطريقة صالحة فقط لتمثيل تطور جزء تراكمي من كتلة الجزيئات

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.

Mr Kapur proposed a numerical method for modeling mechanical grinding, this method is valid only for the representation of the evolution of the cumulative mass fraction.

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

Résumé :

Ce travail est consacré à la modélisation du processus de la mecanosynthese 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.

Mr Kapur a proposé une méthode numérique pour la modélisation de broyage mécanique, cette méthode n'est valable que pour la représentation de l'évolution de la fraction massique cumulative.

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

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles

Introduction générale : 14

Chapitre 1 : Les nanomatériaux

1.1. Les nanomatériaux : 16

1.2. Classification des nanomatériaux : 17

a) Matériaux de dimension 0 : 17

b) Matériaux de dimension 1: 17

c) Matériaux de dimension 2: 17

d) Matériaux de dimension 3 : 17

1.3. Propriétés spécifiques des nanomatériaux : 17

1.3.1. Nouvelle propriétés : 18

1.3.1.1. Atomes et énergie de surface : 18

1.3.2. Propriétés mécaniques des nanomatériaux : 19

1.3.2.1. La dureté : 20

1.3.2.2. La ductilité : 20

1.4. Les approches d'élaboration des nanomatériaux : 20

1.5. Les procédés d'élaboration des nanomatériaux : 21

1.5.1. Élaboration par voie physique : 21

1.5.2. Elaboration par voie chimique : 22

1.5.3. Elaboration par voie mécanique : 22

Chapitre 2 : Broyage mécanique

2.1. Introduction : 24

2.2. Mécanismes physique de broyage : 24

2.3. Principe de broyage : 25

2.3.1. Mélanges de poudres ductiles-ductiles : 27

2.3.2. Mélanges de poudres ductiles-fragiles : 27

2.3.3. Mélanges de poudres fragiles-fragiles : 28

2.4. Les types de broyeurs : 28

| | |
|--|----|
| <u>2.4.1. Le broyeur Attriteur :</u> | 28 |
| <u>2.4.2. Le broyeur planétaire :</u> | 28 |
| <u>2.4.3. Le broyeur vibratoire Spex :</u> | 30 |
| <u>2.5. Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse :</u> | 31 |
| <u>2.5.1. L'énergie du broyeur</u> | 31 |
| <u>2.5.2. Le rapport masse bille/masse poudre</u> | 31 |
| <u>2.5.3. Le degré de remplissage</u> | 31 |
| <u>2.5.4. L'atmosphère</u> | 32 |
| <u>2.5.5. Temps de broyage</u> | 32 |
| <u>2.5.6. Broyage continu ou séquentiel</u> | 32 |
| <u>2.5.7. La température</u> | 32 |
| <u>2.6. Modélisation de la mécanosynthèse :</u> | 33 |

Chapitre 3 : Modélisation mathématique et numérique du processus de la mécanosynthèse.

| | |
|---|----|
| <u>3.1. Introduction :</u> | 35 |
| <u>3.2. La forme générale d'une EBP dans un broyage :</u> | 35 |
| <u>3.3. La solution de Kapur :</u> | 36 |
| <u>3.5. L'équation des bilans de population pour le broyeur SPEX :</u> | 37 |
| <u>3.5.1. Le taux de mortalité :</u> | 38 |
| <u>3.5.2. Le taux de natalité :</u> | 41 |
| <u>3.6. Discrétisation de l'équation d'EBP pour le broyeur SPEX :</u> | 42 |
| <u>3.7. Simulation de broyage dans le broyeur SPEX :</u> | 43 |
| <u>3.7.1. Des paramètres simulés pour le broyeur SPEX :</u> | 43 |
| a) Deux phases de broyage : | 43 |
| b) La vitesse d'impact : | 43 |
| c) L'énergie d'impact : | 43 |
| d) Les données de modélisation : | 43 |
| 3.7.2. Evaluation de l'approximation de Berthiaux : | 46 |
| 3.7.3. Comparaison entre deux formes de la fonction de fragmentation : | 48 |
| 3.7.4. Evaluation de la méthode de Kapur : | 51 |
| <u>Conclusion générale :</u> | 53 |
| <u>Référence :</u> | 54 |

Liste des tableaux :

| Le tableau | La page |
|--|----------------|
| Tableau 3.1 : Les paramètres f_{mat} et xW_{min} déterminés par [18]. | 41 |
| Tableau 3.2 : les données utilisées dans la modélisation. | 45 |

Listes des figures :

| La figure | La page |
|---|-----------|
| Figure 1.1 : Exemples d'objets fabriqués ou présents dans la nature dans une échelle de taille en nanomètres . | 16 |
| Figure 1.2 : Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques. | 17 |
| Figure 1.3 : Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium . | 19 |
| Figure 1.4 : un exemple du pourcentage des atomes surfacique pour des particules nanométriques. | 19 |
| Figure 1.5 : Les deux chemins d'élaboration des nanomatériaux | 21 |
| Figure 2.1 : Schéma de broyage des poudres. | 25 |
| Figure 2.2 : Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille. | 26 |
| Figure 2.3 : Principe de la mécanosynthèse. | 27 |
| Figure 2.4 : schéma d'un broyeur Attriteur. | 29 |
| Figure 2.5 : schéma d'un broyeur planétaire. | 29 |

| | |
|---|-----------|
| Figure 2.6 : (a) Broyeur SPEX 8000. (b) une jarre du carbure de Tungstène + les billes. | 31 |
| Figure 3.1 : L'évolution de la fréquence de l'impact au cours du temps. | 44 |
| Figure 3.2 : La distribution statistique du module de vitesse d'impact. | 44 |
| Figure 3.3 : La distribution statistique de l'énergie d'impact. | 45 |
| Figure 3.4 : L'évolution de la fraction massique cumulative dans le temps, effectuée à partir de l'approximation de Berthiaux. | 46 |
| Figure 3.5 : un organigramme représentant l'algorithme utilisée pour calculer les fonctions de Kapur, et tracer les courbes des fractions cumulatives. | 47 |
| Figure 3.6 : L'évolution de la fraction massique cumulative calculée à partir des fonctions de Kapur. | 48 |
| Figure 3.7 : un organigramme représentant l'algorithme utilisée pour calculer les fonctions de Kapur, et tracer les courbes des fractions cumulatives. | 49 |
| Figure 3.8 : L'évolution de la fraction massique cumulative : (a) : pour la fonction de fragmentation de l'équation (7). (b) : pour la fonction de fragmentation de l'équation (22). | 50 |
| Figure 3.9 : comparaison entre les courbes de la fraction massique : (a) : tracées à partir de la méthode de Kapur, (b) : tracées par Concas [13]. | 51 |

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, Kg Kg ⁻¹ 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 |

Introduction Générale :

Les nanomatériaux et nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Elles sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Il est clairement établi qu'à cette échelle, le comportement de la matière donne lieu à de nouvelles propriétés fondamentales. Ainsi, les propriétés électroniques, magnétiques, structurales et optiques qui dépendent de la taille des nanostructures et peuvent différer du matériau massif.

La source de ces propriétés différentes est la fraction importante d'atome surfacique qui caractérise les nanomatériaux, contrairement aux matériaux conventionnels où la majorité des atomes sont des atomes volumiques.

L'élaboration des nanomatériaux peut être réalisée par plusieurs voies : physique, chimique et mécanique. La méthode dominante dans la voie mécanique est la mécanosynthèse.

La mécanosynthèse (Mechanical Alloying, MA) est un procédé de synthèse par broyage à haute énergie à sec de poudres d'éléments purs qui permet d'obtenir toutes sortes de matériaux. Parmi les nombreuses techniques qui permettent d'élaborer des nanomatériaux, la mécanosynthèse est un véritable moyen pour mélanger et combiner des solides jusqu'à l'échelle atomique et pourrait jouer un rôle important car elle est simple à mettre en œuvre et permet de produire des quantités appréciables de matériaux avec une bonne reproductibilité.

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 une simplification de cette méthode est proposée par Berthiaux [16], on compare entre les résultats obtenus avec et sans simplification, et à la fin on évalue les résultats obtenus à partir de la méthode de Kapur pour déduire les limites de cette méthode numérique.

Chapitre 1 : Les nanomatériaux

1.1. Les nanomatériaux :

Le terme de « nanotechnologie » est un terme générique décrivant des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvrant d'une manière générale la recherche sur les principes existant à l'échelle nanométrique, c'est à dire au niveau des atomes et des molécules. Un nanomètre (nm) est la milliardième partie d'un mètre. Il existe des nanomatériaux élaborés ou fabriqués par l'homme et d'autres existants dans la nature. La figure 1.1 montre divers objets présents dans la nature, placés par rapport à une échelle nanométrique. Ces nanomatériaux sont composés de nanostructure (matériaux nanostructurés) qui peuvent être des nanoparticules, des nanotubes (comme les nanotubes de carbone) ou encore des nanocristaux qui présentent l'intérêt d'avoir des caractéristiques spécifiques par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle macroscopique [1,2].

L'acquisition de ces nouvelles propriétés physico-chimique ouvre un immense champ de recherches fondamentales et appliquées regroupées sous l'appellation de « nanoscience » [1,2].

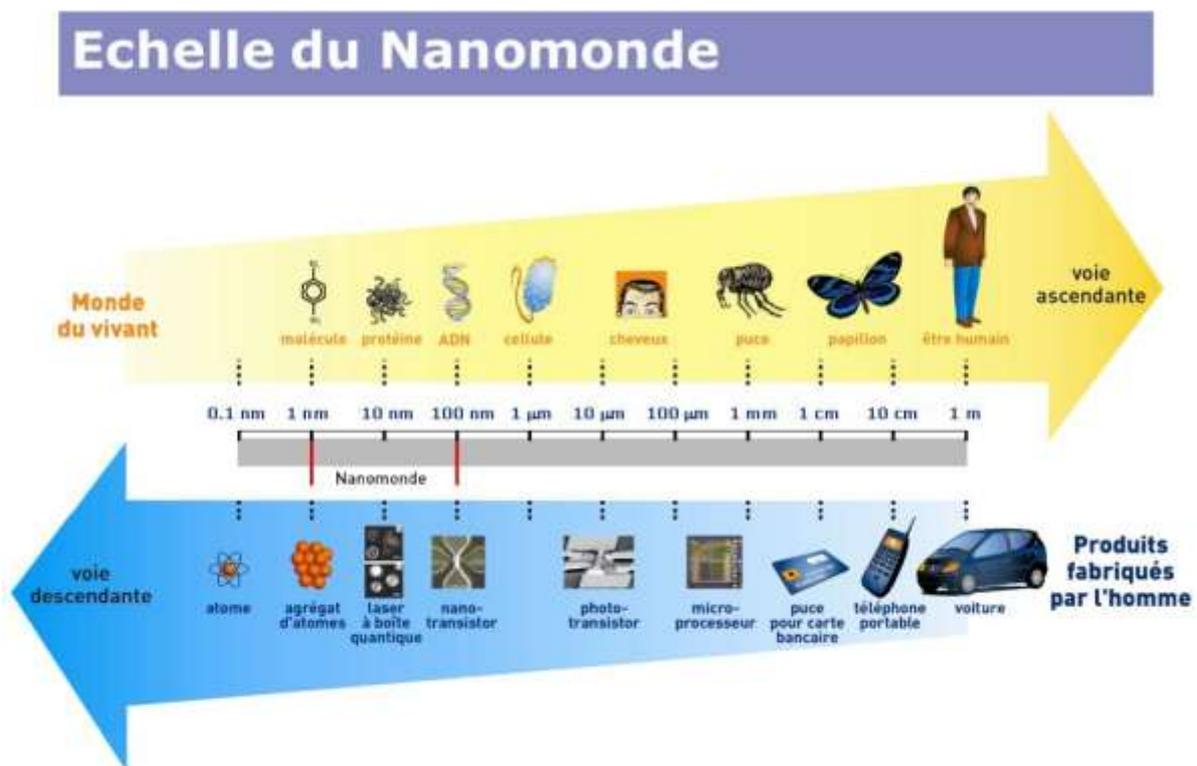


Figure 1.1 : Exemples d'objets fabriqués ou présents dans la nature dans une échelle de taille en nanomètres [2].

1.2. Classification des nanomatériaux :

Selon leur dimension, il est possible de reprendre la classification suivante des matériaux nanocristallins (figure 1.2) :

a) Matériaux de dimension 0 : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques,

b) Matériaux de dimension 1: matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes,

c) Matériaux de dimension 2: matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique,

d) Matériaux de dimension 3 : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés [1,2].

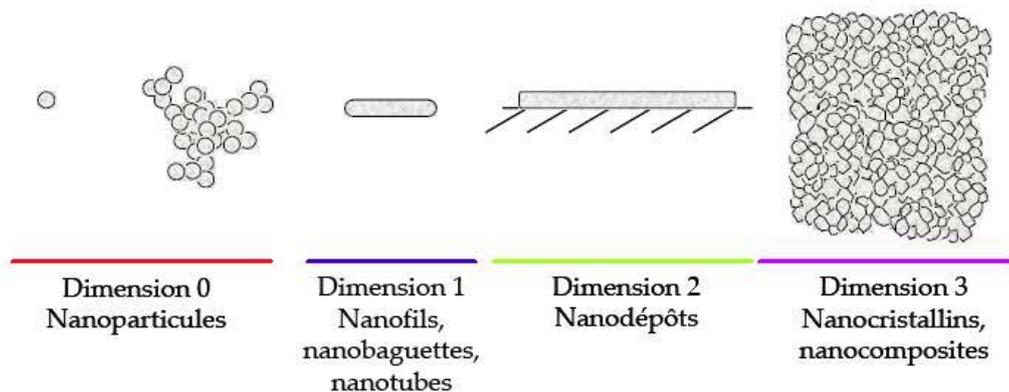


Figure 1.2 : Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques [2].

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].

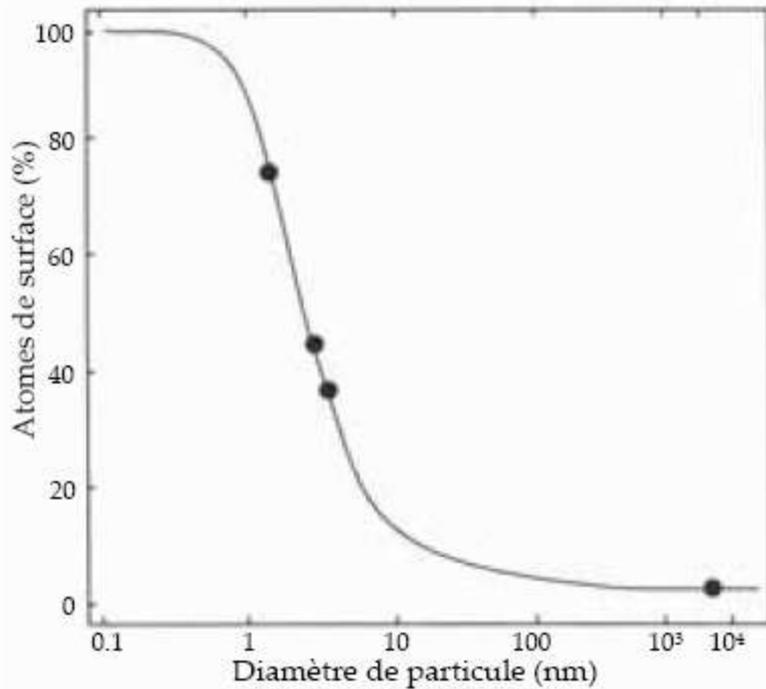


Figure 1.3 : Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium [2].

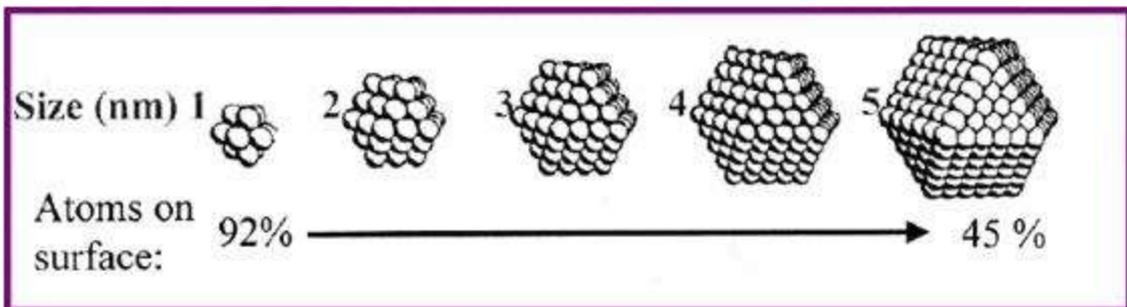


Figure 1.4 : un exemple du pourcentage des atomes surfacique pour des particules

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 1.5), 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 dépôts successifs [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].

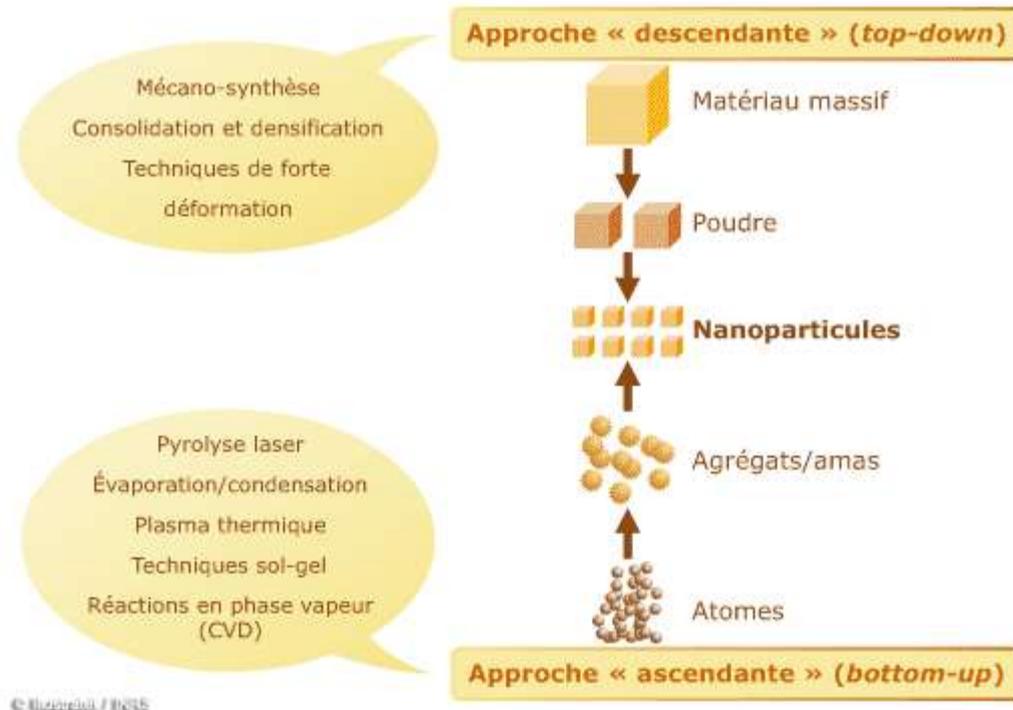


Figure 1.5 : Les deux chemins d'élaboration des nanomatériaux [1].

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 :

L'élaboration de nanoparticules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement. L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition

catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone.

Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor Deposition).

1.5.2. Elaboration par voie chimique :

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont : La méthode sol-gel, les réactions en milieu liquide et les réactions en phase vapeur CVD.

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.

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. 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].

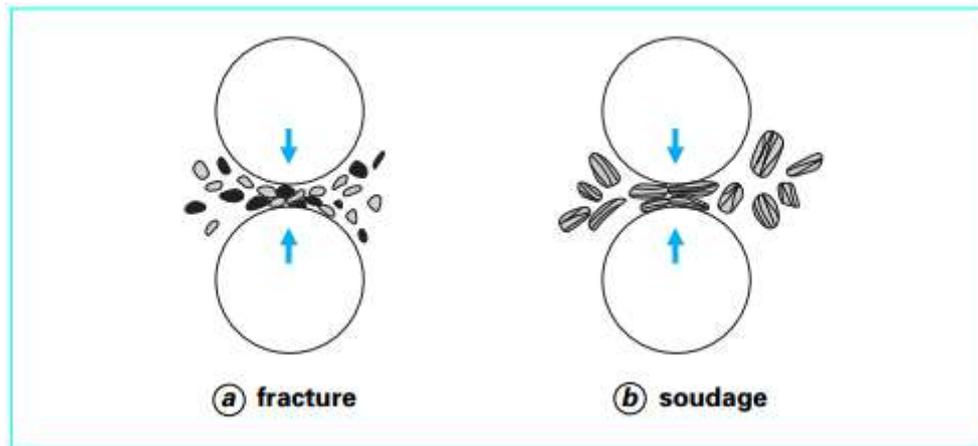


Figure 2.1 : Schéma de broyage des poudres [7].

2.3. 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].

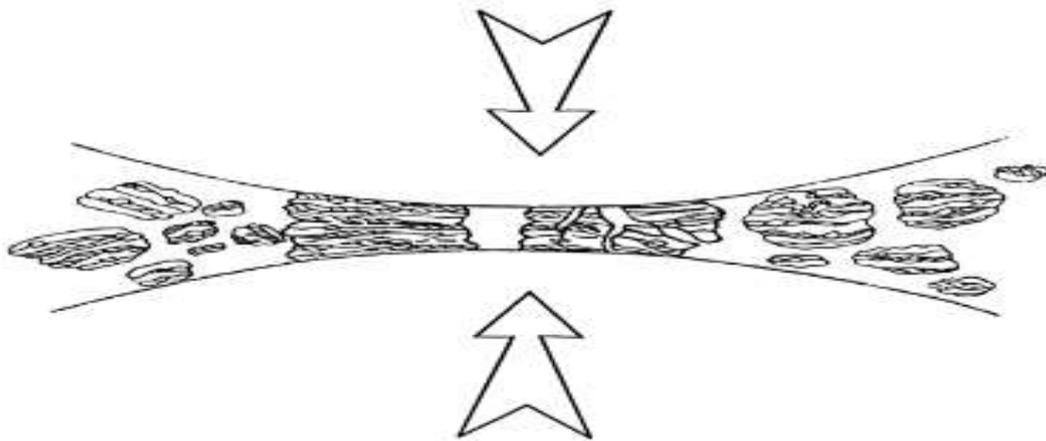


Figure 2.2 : Fracture dynamique et ressoudage des poudres lors d'un choc bille-bille [9].

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 :

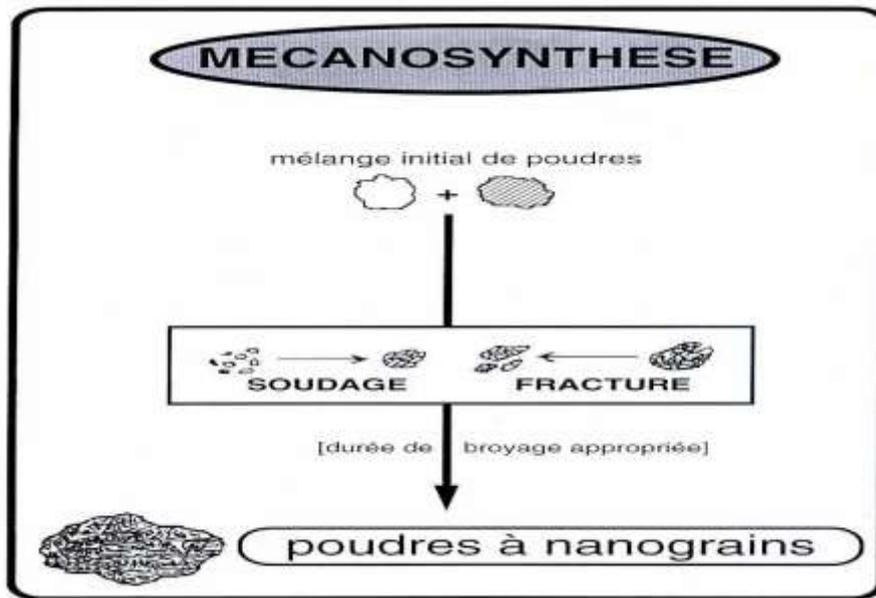


Figure 2.3 : Principe de la mécanosynthèse [9].

2.3.1. 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].

2.3.2. 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].

2.3.3. 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].

2.4. 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 :

- Broyeur attriteur ;
- Broyeur planétaire ;
- Broyeur vibreur ;

2.4.1. Le broyeur Attriteur :

Ce broyeur est constitué d'une enceinte dans laquelle un pilon vertical, sur lequel sont fixées perpendiculairement des barres à 90° les unes par rapport aux autres, entraîne en mouvement des billes. Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la figure 2.4.

La capacité d'un attriteur est comprise entre 0.5 et 40 kg de poudre, mais l'énergie fournie à cette poudre est faible ; l'attriteur est un broyeur de faible énergie [12,22].

2.4.2. Le broyeur planétaire :

Ce broyeur est composé d'un disque sur lequel sont fixées les jarres ; le disque tourne dans une direction et les jarres dans la direction opposée. Un schéma de ce type de broyeur est montré dans la figure.

Comme la jarre et le disque tourne dans des directions opposées, la force centrifuge générée par le disque et la jarre une fois s'ajoute et une autre fois se retranche, (forces opposées en

direction). Ceci fait qu'à la fois les billes restent sur la paroi (effet de friction sur la poudre) et après elles volent vers l'autre côté de la jarre frappant la poudre (effet d'impact) [12,22].

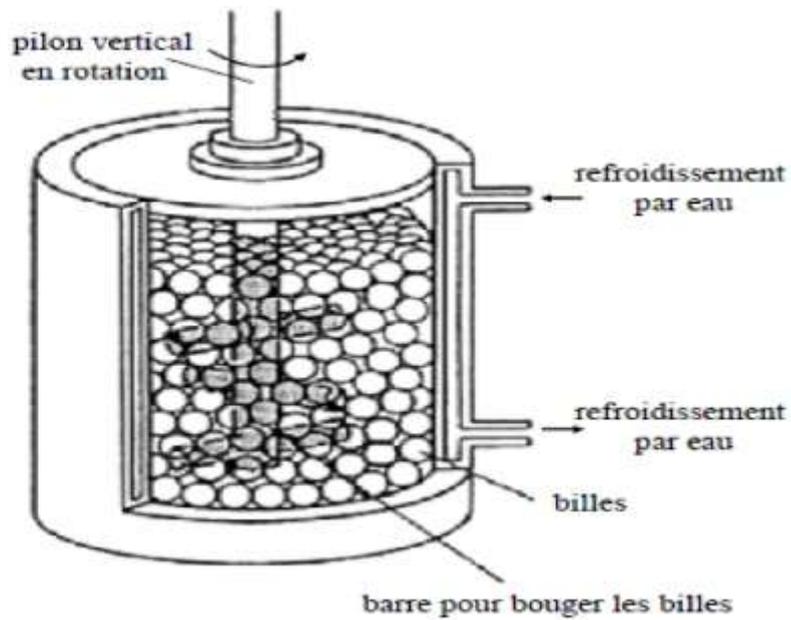


Figure 2.4 : schéma d'un broyeur Attriteur.

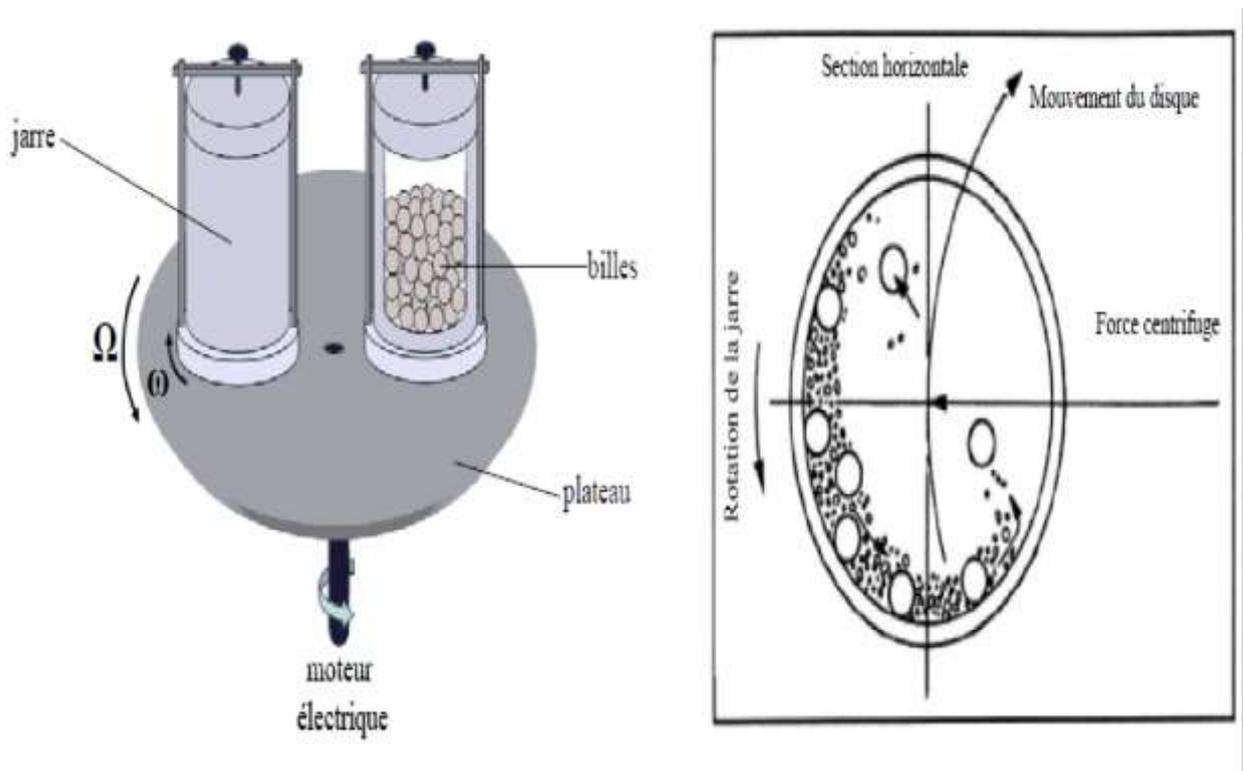


Figure 2.5 : schéma d'un broyeur planétaire.

2.4.3. Le broyeur vibratoire Spex :

Les broyeurs vibratoires tels que les broyeurs SPEX (Figure 2.6), 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 simultané 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].

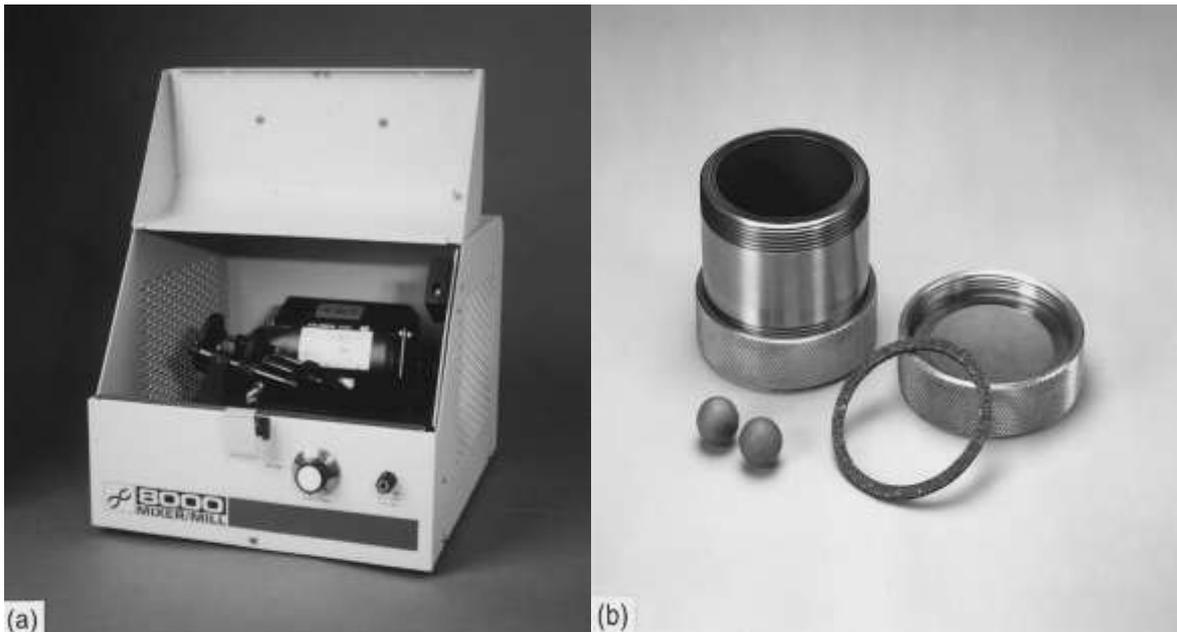


Figure 2.6 : (a)Broyeur SPEX 8000. (b) une jarre du carbure de Tungstène + les billes.

2.5. Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse :

2.5.1. L'énergie du broyeur

Elle dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final. L'énergie du broyeur nous donne un autre paramètre important : la vitesse de broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation) [22].

2.5.2. Le rapport masse bille/masse poudre

Ce rapport Influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, avec la croissance de ce rapport il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [22].

2.5.3. Le degré de remplissage

Le degré de remplissage de la jarre avec les billes est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; un taux

optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume du jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes [22].

2.5.4. L'atmosphère

L'atmosphère dans laquelle se poursuit le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N₂ ou H₂ pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc. Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans le composé final. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte) [22].

2.5.5. Temps de broyage

C'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, du mode d'action des billes sur la poudre (collisions élastiques ou frottements) et de la température de broyage [22].

2.5.6. Broyage continu ou séquentiel

Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses [22].

2.5.7. La température

La température de broyage a aussi une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide. La température varie pendant le processus de broyage ; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [22].

2.6. Modélisation de la mécanosynthèse :

Trouver une théorie pour la mécanosynthèse semble un des plus grands défis pour cette méthode d'élaboration des matériaux, à cause du nombre important de paramètres impliqués. La réalisation de ce modèle permettra de mieux déterminer le temps de broyage et la nature du produit final avec une minimum énergie. Il est avancé l'idée que le produit final est déterminé seulement par le pouvoir de choc transféré aux billes et à la poudre. Une autre approche considère le processus de broyage en deux parties [22] :

- modélisation « locale » qui concerne les processus de collision des billes, leurs fréquences d'impact, leurs vitesses et le rapport de masse entre bille et poudre. Cette approche peut caractériser l'aplatissement des poudres et leur soudage à froid.
- modélisation « globale » prenant en compte le type de broyeur, l'énergie du broyeur et le comportement global de la poudre et des billes dans la jarre. Ce niveau peut déterminer l'efficacité d'un broyeur.

D'autres essais proposent trois niveaux de description du broyage mécanique : niveau macroscopique (prenant en compte la vitesse, la fréquence, l'énergie et l'angle d'impact entre les billes et entre bille et paroi) ; niveau mésoscopique (qui considère les chocs en présence de la poudre) et niveau microscopique (qui compte les transformations structurales subies par la poudre pendant le processus) [22].

Chapitre 3 : Modélisation mathématique et numérique du processus de la mécanosynthèse

3.1. 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.

3.2. 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_{ij} : 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 :

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

Pour obtenir les deux fonctions s_i et $b_{i,j}$ 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 :

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

3.3. 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.

3.5. 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.

3.5.1. Le taux de mortalité :

Le terme du taux de mortalité est obtenue comme le produit de la probabilité $p^h(X,t)$ par $p^b(X,t)$. $p^h(X,t)$ 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 :

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

Ou :

- 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 courbées. Elle a la relation suivante :

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

Avec :

- γ : module de Young de la bille, N/m^2 ;
- 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 3.1 : Les paramètres f_{mat} et XW_{min} déterminés par [18].

3.5.2. 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 :

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

3.6. 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 :

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

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

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

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.

3.7. Simulation de broyage dans le broyeur SPEX :

3.7.1. 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.

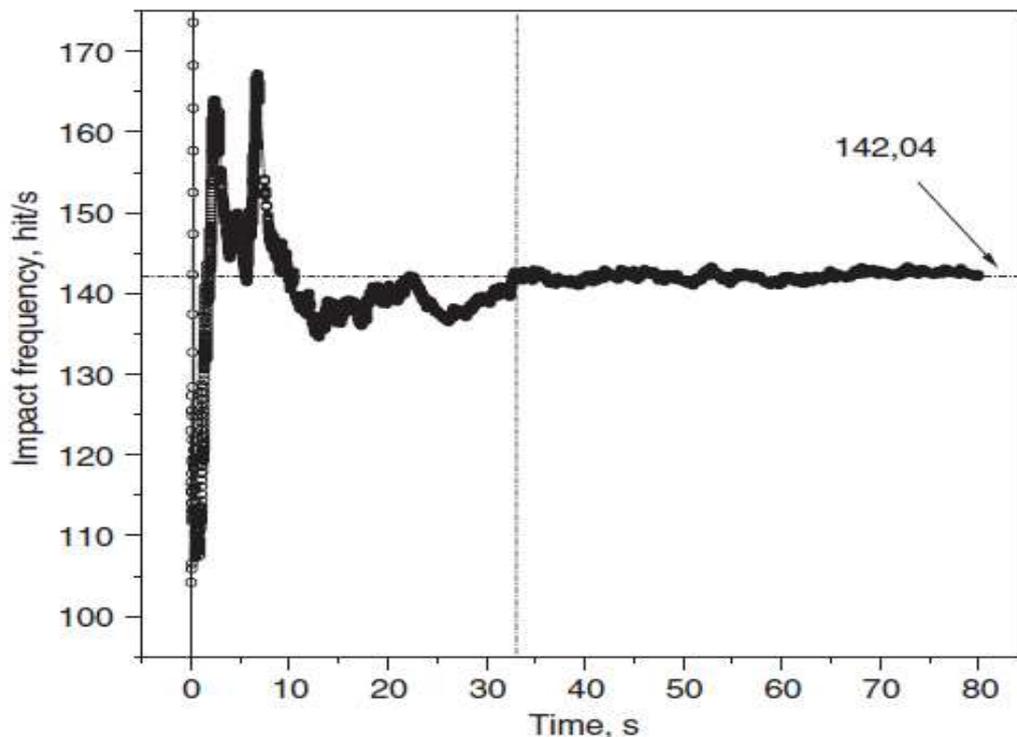


Figure 3.1 : L'évolution de la fréquence de l'impact au cours du temps [13].

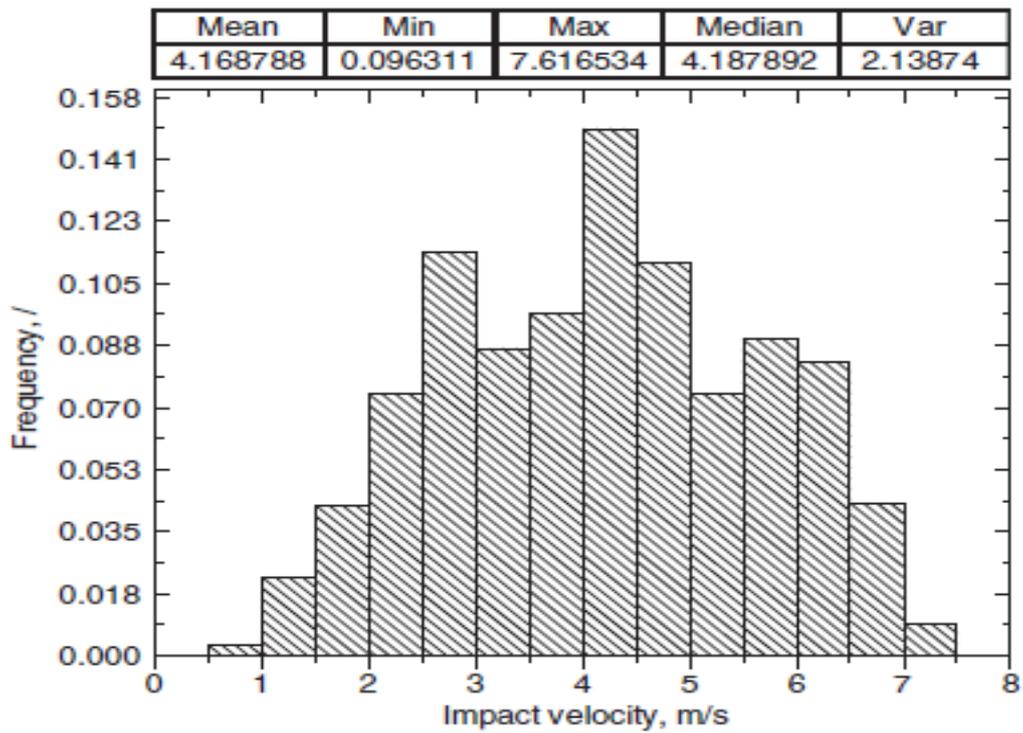


Figure 3.2 : La distribution statistique du module de vitesse d'impact [13].

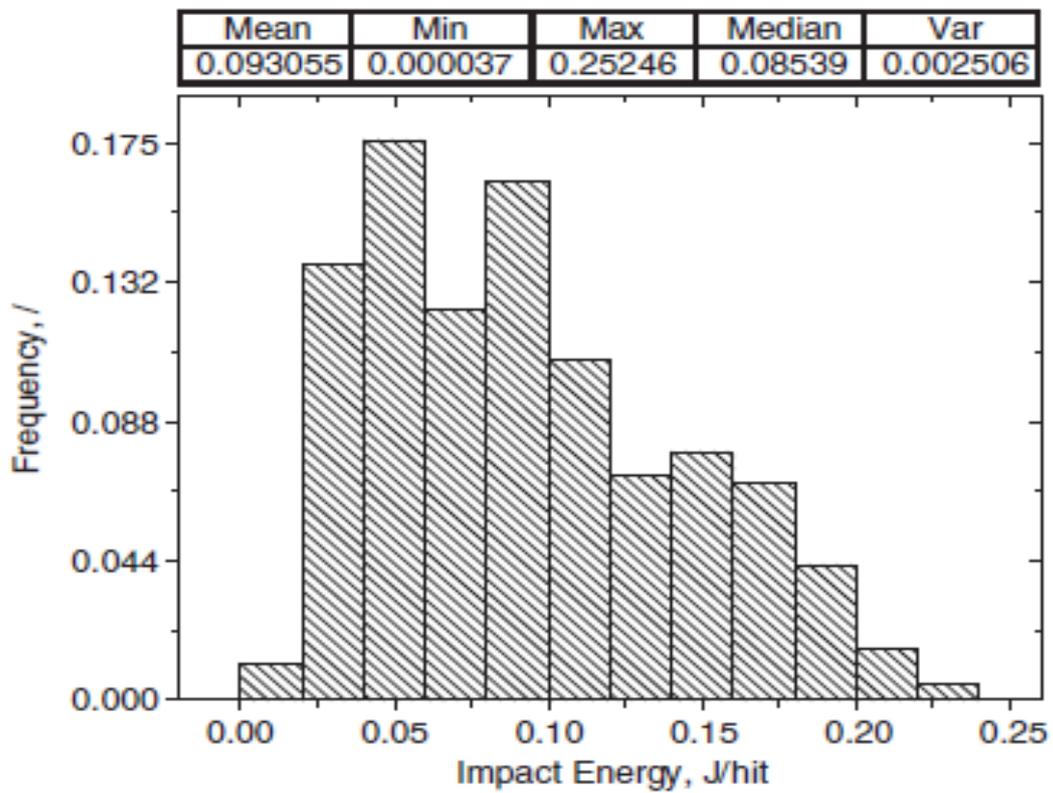


Figure 3.3 : La distribution statistique de l'énergie d'impact [13].

| 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 3.2 : les données utilisées dans la modélisation [13].

3.7.2. Evaluation de l'approximation de Berthiaux :

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.

Les expressions des fonctions de sélection et de la fraction cumulative sont :

$$S = (2.461e-4) (1 - \exp(-0.013 t (0.414 x - 0.52))); R(t) = \exp(-S(t) t).$$

Et Pour un échantillon de taille définis comme : $x = [186 \ 117 \ 73.9 \ 46.5 \ 29.3 \ 18.5 \ 11.6 \ 7.33 \ 4.62]$;

Les courbes tracées sont ressemblées dans la figure suivante :

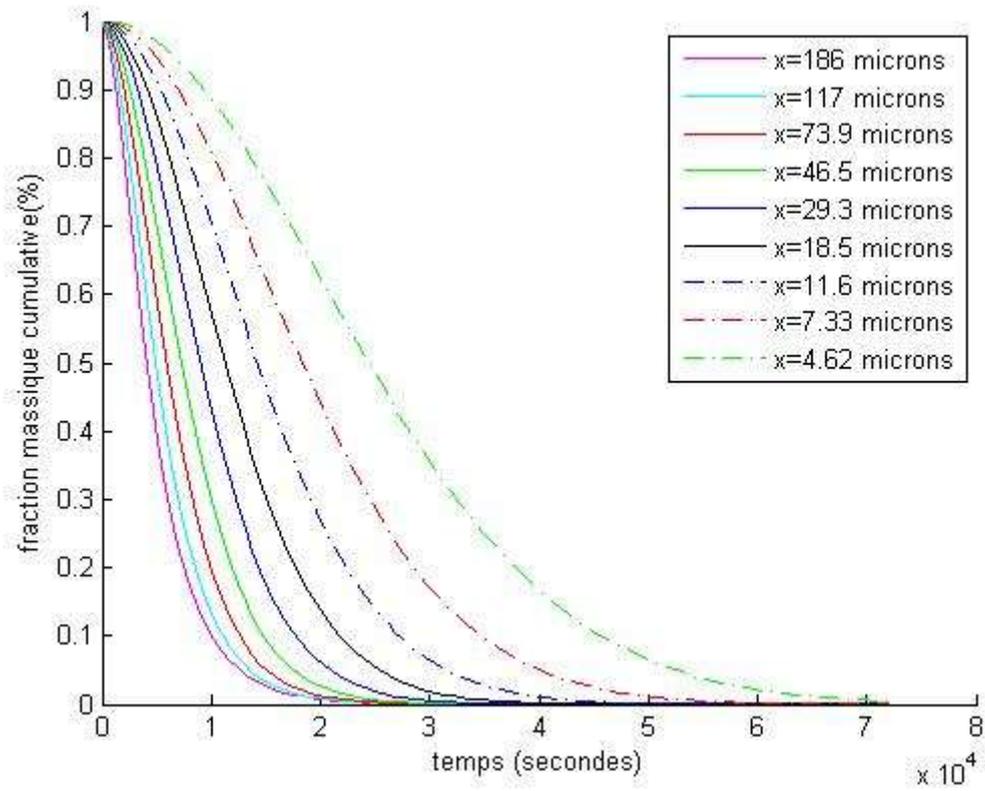


Figure 3.4 : L'évolution de la fraction massique cumulative dans le temps, effectuée à partir de l'approximation de Berthiaux.

en utilisant les expressions algébriques (3,4,5,7), un programme est réalisé afin de calculer les deux fonctions de Kapur pour chaque classe granulométrique, l'organigramme suivant représente l'algorithme de ce programme :

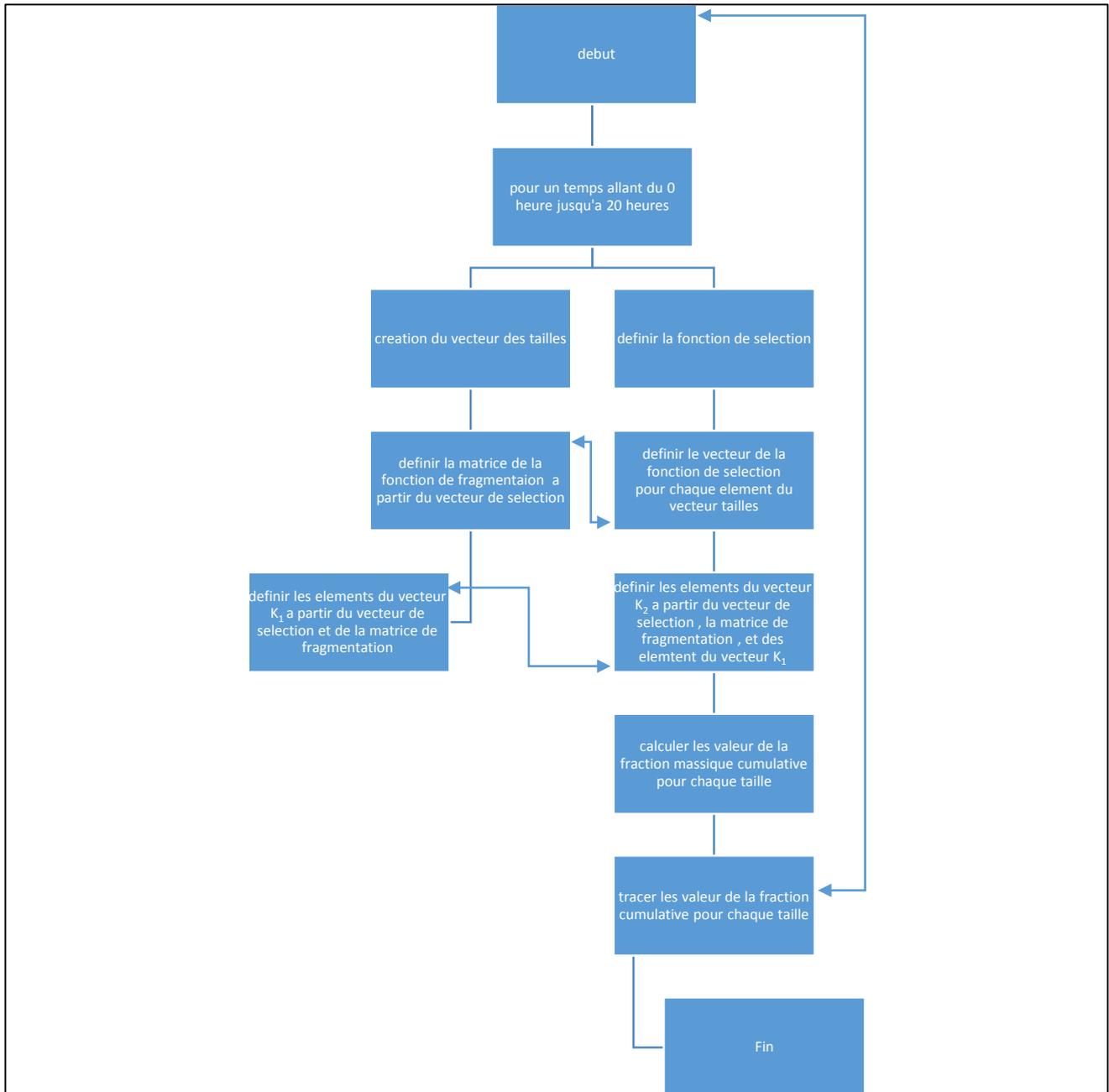


Figure 3.5 : un organigramme representant l'algorithme utilisee pour calculer les fonctions de Kapur, et tracer les courbes des fractionc cumulatives.

Les courbes tracées sont les suivantes :

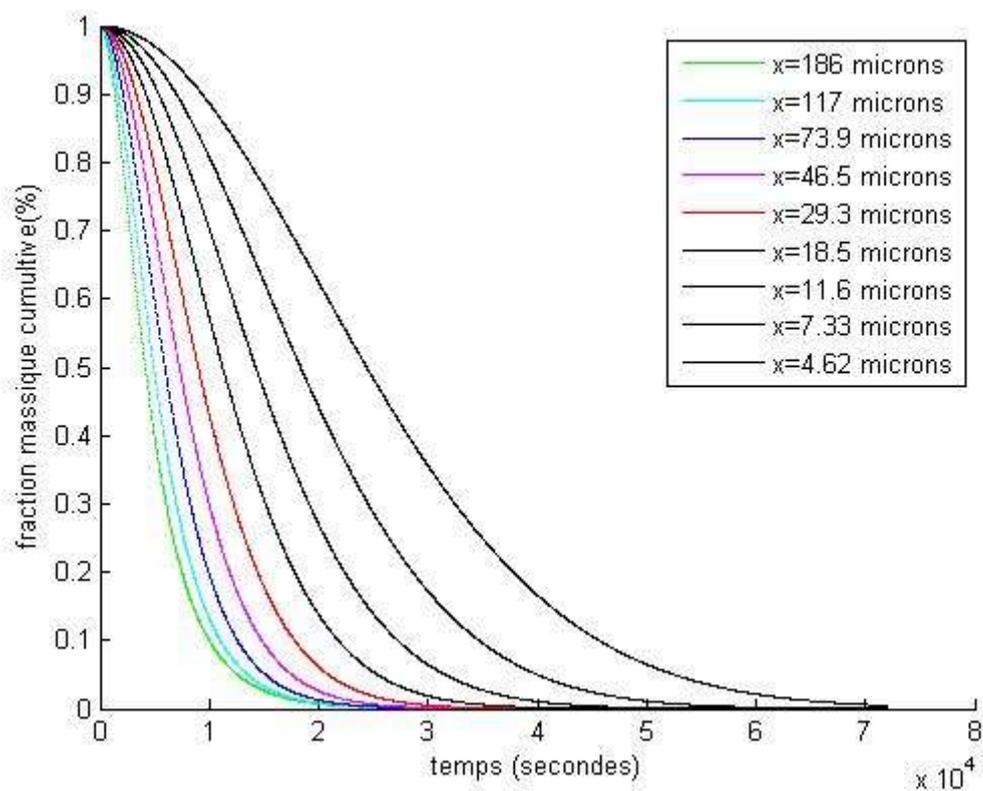


Figure 3.6 : L'évolution de la fraction massique cumulative calculée à partir des fonctions de Kapur.

Discussion et interpretation :

On comparant les deux figures ,on realise qu'il n'y a pas pratiquement une grande difference entre l'utilisation de l'approximation de Berthiaux, et l'utilisation des fonctions de Kapur. donc cette approximation est valable et l'erreur correspondante n'est pas apparente .

3.7.3. Comparaison entre deux formes de la fonction de fragmentation :

La fonction de fragmentation peut être définie de plusieurs manières : explicite ou implicite.

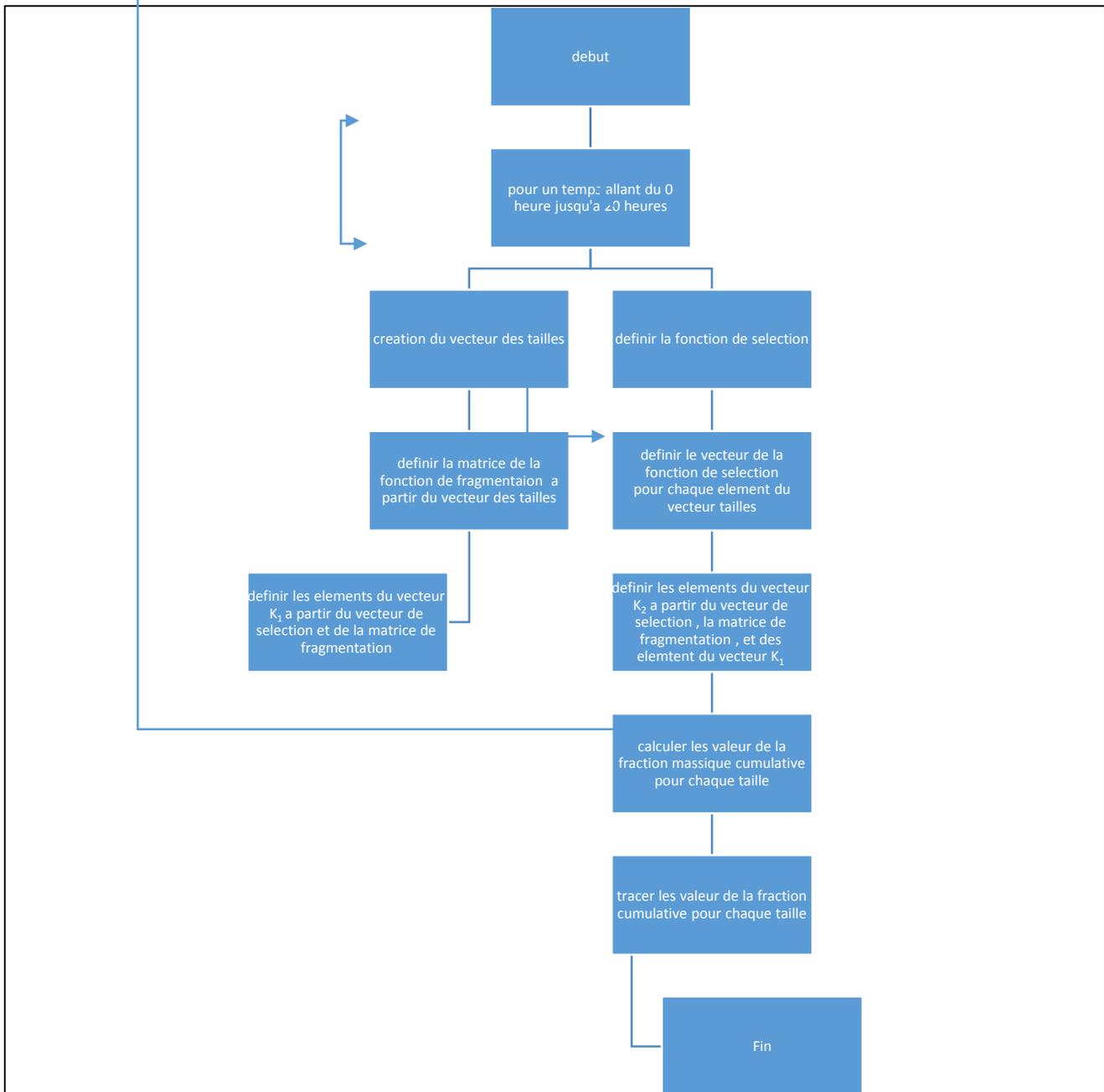
Dans ce paragraphe on va utiliser deux expressions différentes de la fonction de fragmentation :

- La première proposée par Kapur [14], définie par l'équation (7), et calculée à partir de l'algorithme précédant.
- La deuxième proposée par Broadbent et Calcott [21], et définie comme :

$$b(X, X') = -\frac{1 - \exp(X/X')}{1 - \exp(-1)} \quad (22)$$

Figure 3.7 : un organigramme représentant l’algorithme utilisée pour calculer les fonctions de Kapur, et tracer les courbes des fractions cumulatives.

L’algorithme qui nous permet de tracer l’évolution de la fraction massique cumulative en utilisant l’équation (22).



Et les courbes tracées sont rassemblées dans la figure suivante :

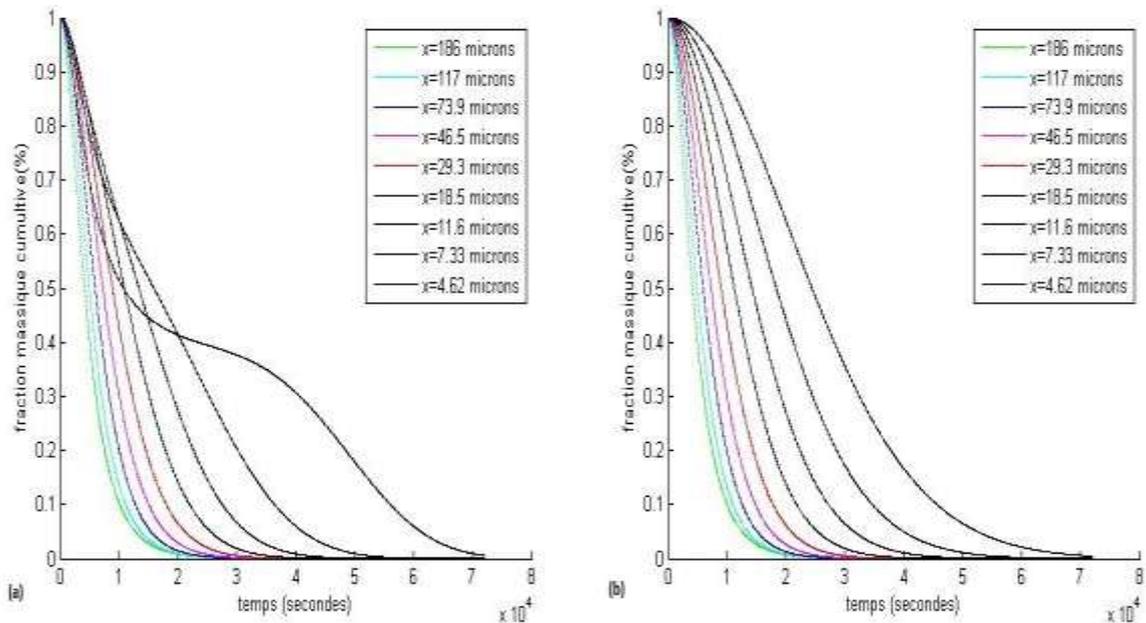


Figure 3.8 : L'évolution de la fraction massique cumulative : (a) : pour la fonction de fragmentation de l'équation (7). (b) : pour la fonction de fragmentation de l'équation (22).

Discussion et interprétation :

On remarque bien à partir de cette figure que pour chaque classe granulométrique X les fractions cumulatives s'annulent dans le même intervalle du temps pour les deux formes de la fraction de fragmentation, mais pour la classe granulométrique 4.62 μm, la courbe de la partie (a) représente une certaine instabilité.

3.7.4. 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 :

$$w_i(t) = R_i(t) - R_{i-1}(t) \tag{23}$$

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 la méthode de Kapur.

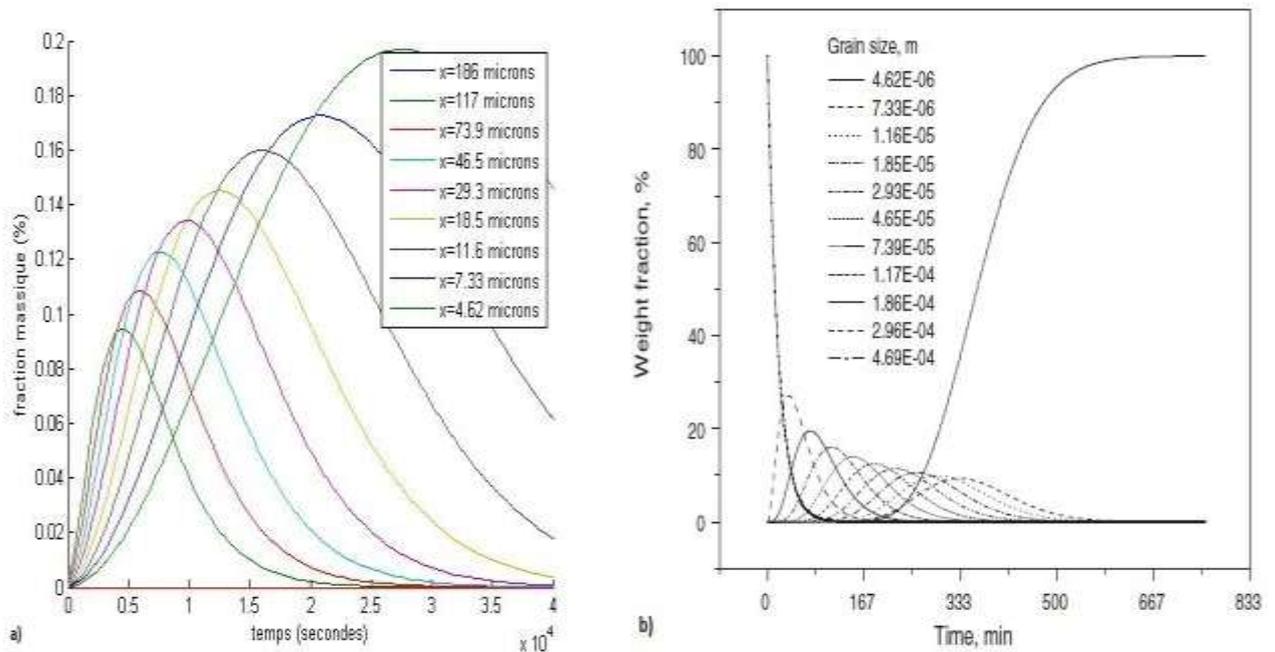


Figure 3.9 : comparaison entre les courbes de la fraction massique : (a) : tracées à partir de la méthode de Kapur, (b) : tracées par Concas [13].

Discussion et interprétation :

A partir de cette figure, on remarque qu'à la fin de l'expérience les fractions massique déduit à partir de la méthode de Kapur ne s'annulent pas alors que celles tracées par Concas s'annulent.

Il est clair que la méthode de Kapur n'est pas une méthode préférable pour la représentation de l'évolution de la fraction massique, mais cette méthode représente avec une grande précision l'évolution de la fraction massique cumulative.

Conclusion générale :

La modélisation de broyage mécanique n'est donc pas faisable qu'à partir des fonctions de sélection et de fragmentation, la fonction de sélection est en fonction des paramètres de broyage, alors que la fonction de fragmentation est déduite directement à partir des classes granulométriques utilisées. Cette dernière a plusieurs formes : analytique et numérique, explicite ou implicite.

L'approximation de Berthiaux est largement valable pendant le processus de broyage, cette approximation simplifie énormément la modélisation, surtout dans les cas où la fonction de sélection dépend du temps.

La méthode de Kapur décrit parfaitement l'évolution de la fraction massique cumulative pendant le processus de broyage, mais ce n'est pas le cas pour l'évolution de la fraction massique.

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 mecosynthèse, 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.
- [21]: Broadbent, S.R., Calcott, T.G., 1956. Coal Breakage process: II. A matrix representation of breakage. *Journal of the Institute of Fuel* 9, 528–529.
- [22] : Florin Popa. Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie. *Condensed Matter. Université Joseph-Fourier - Grenoble I*, 2008. French.