

# BROYAGE MÉCANIQUE

Eric GAFFET\*, Gérard LE CAËR†

## Introduction

### La mécanosynthèse

Des sollicitations mécaniques permettent d'obtenir des phases cristallines métastables, par exemple des phases qui ne s'obtiennent à l'équilibre qu'à haute température et/ou sous forte pression, ou même des phases amorphes, à partir de phases cristallines stables à température et pression ambiantes. De telles transformations peuvent se produire au cours d'opérations de broyage, encore appelées « mécanosynthèse ».

Limitée dans les années 1970 à l'élaboration de superalliages renforcés par une dispersion d'oxydes, la synthèse par voie mécanique est devenue un moyen d'élaboration de matériaux nanocristallins, le plus souvent sous la forme de poudres constituées de **particules microniques à grains nanométriques**, de taille moyenne de l'ordre de 10 nm. Dans le cas de matériaux cristallins, chaque particule contient ainsi de l'ordre de  $10^6$  nanograins/ $\mu\text{m}^3$  et peut être considérée comme un polycristal de grains équiaxes avec une forte densité de joints de grains.

Ce procédé mécanique est un véritable moyen pour mélanger et combiner des solides de l'échelle d'une particule de poudre jusqu'à l'échelle atomique tout en restant à l'état solide. Il se définit comme un procédé de synthèse par cobroyage, en général à sec, de mélanges de poudres d'éléments purs ou pré-alliés dans un broyeur à haute énergie.

\* NRG-CNRS Belfort. eric.gaffet@utbm.fr

† GCM-CNRS Rennes. gerard.le-caer@univ-rennes1.fr

## 1.2. L'activation mécanique

L'une des grandes découvertes du XIV<sup>e</sup> siècle fut que le pouvoir explosif de la poudre à canon s'améliorait quand elle était très finement broyée. Ce procédé, encore appelé « incorporation », donnait à la poudre à canon la consistance du talc. Les longues heures de broyage permettaient aux fines particules de salpêtre et de soufre de pénétrer dans les interstices microscopiques du charbon de bois. Certains arbres comme le saule étaient particulièrement appréciés : le charbon de bois était alors plus poreux. Le mélange originel – une part de charbon de bois, une part de soufre, six parts de salpêtre – venait de Chine. Le procédé dit d'incorporation fut amélioré vers l'an 1400 par ajout d'eau au mélange pour en faire une pâte qu'on laissait sécher et dont le pouvoir explosif était beaucoup plus grand. L'eau ainsi ajoutée provoquait la dissolution partielle du salpêtre qui se déposait à l'intérieur des pores du charbon de bois, entraînant les particules insolubles de soufre. La version moderne de l'activation mécanique est appliquée aux divers procédés de la métallurgie des poudres (frittage, frittage réactif, réactions autopropagées). Les broyeurs qui sont mis en œuvre pour la mécanosynthèse sont également utilisés pour l'activation des solides, mais les broyages sont alors de plus courte durée afin de conserver les constituants des poudres de départ dans le même état structural tout en modifiant leur répartition. Séparées dans les particules habituellement microniques du mélange initial, les phases sont intimement mélangées à une échelle de quelques nanomètres dans les particules microniques des poudres broyées. Les morphologies complexes, tortueuses, convolutées des phases cobroyées et les défauts créés par le broyage permettent d'abaisser les températures des réactions et d'en augmenter les vitesses. Dans certains cas, le produit final est nanostructuré.

## 2. Les broyeurs

Les broyeurs à haute énergie les plus utilisés en laboratoire comportent un (ou plusieurs) conteneur(s) dans lequel (lesquels) sont placées de la poudre et des billes. Différents broyeurs sont schématisés sur la figure 19.1 et sont de type : attriteur, broyeur horizontal, broyeur planétaire, broyeur vibrant 1D ou 3D. Les broyeurs dits à haute énergie, dans lesquels les billes sont en majorité et en permanence en mouvement relatif, diffèrent des broyeurs traditionnellement employés dans l'industrie pour pulvériser toutes sortes de matériaux, à sec ou en milieu humide. Des broyeurs à basse énergie peuvent être mis en œuvre pour l'élaboration de certains matériaux par mécanosynthèse, mais les temps de broyage deviennent alors excessifs (quelques centaines à un millier d'heures) et constituent un frein à une industrialisation potentielle, alors que quelques heures à quelques dizaines d'heures suffisent pour des broyeurs à haute énergie ; mais les capacités de production de ces derniers demandent à être adaptées aux besoins industriels. Si l'on considère les broyeurs planétaires industriels développés en Europe de l'Est, cette durée peut être ramenée à quelques minutes.

Les caractéristiques de la charge introduite dans le conteneur (c'est-à-dire nombre, taille, densité des billes, quantité de poudre) varient selon les broyeurs qui sont mis en œuvre pour la solliciter. Les conteneurs sont agités vigoureusement.

le plus souvent à la température ambiante, pour donner aux billes des vitesses de quelques m/s et produire des chocs entre elles à des fréquences de chocs de quelques centaines de Hz.

**Figure 19.1.** Les différents types de broyeurs.

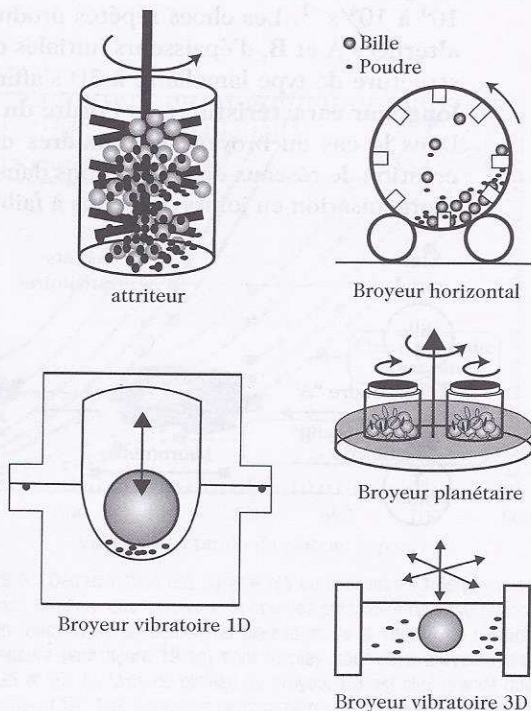
**a) Attriteur** : Les billes sont mises en mouvement par la rotation de l'arbre central sur lequel sont fixés des bras secondaires. Le cylindre est fixe.

**b) Broyeur horizontal** : Le cylindre est en rotation par rapport à son axe de symétrie horizontal. Par combinaison de la force centrifuge induite par cette rotation et de la gravité, les billes s'élèvent puis retombent sur les particules de poudre.

**c) Broyeur vibratoire 1D** : L'enceinte est mise en mouvement oscillant vertical. Sous cette action la bille (1 kg de masse) s'élève puis retombe sur les particules de poudre.

**d) Broyeur planétaire** : Le plateau sur lequel sont fixés les conteneurs est mis en rotation pour parvenir à une accélération centrifuge pouvant atteindre les 30 à 50 g. Les conteneurs eux-mêmes sont mis en rotation de façon couplée ou découplée sur les broyeurs planétaires modernes.

**e) Broyeur vibratoire 3D** : Le principe reprend celui du broyeur vibratoire à 1D, mais cette fois-ci plus complexe puisqu'à 3 dimensions. Les billes heurtent alors les parois latérales du conteneur (frottement et chocs) ainsi que les base et sommet du conteneur.



Les matériaux de broyage utilisés pour constituer les billes sont le plus fréquemment de l'acier (de type 100C6), mais dans certains cas l'utilisation d'autres matériaux comme le carbure de tungstène ou la zirconie peut être rendue nécessaire pour augmenter l'énergie de choc, ou diminuer les effets de la contamination par abrasion. Le rapport de la masse de poudre à la masse des billes est compris généralement entre 1/5 et 1/50 pour les broyeurs de laboratoire. L'atmosphère de broyage est fréquemment l'argon (gaz neutre). Cependant, des broyages de type réactif peuvent être réalisés en présence d'ammoniac.

## 3. Les mécanismes

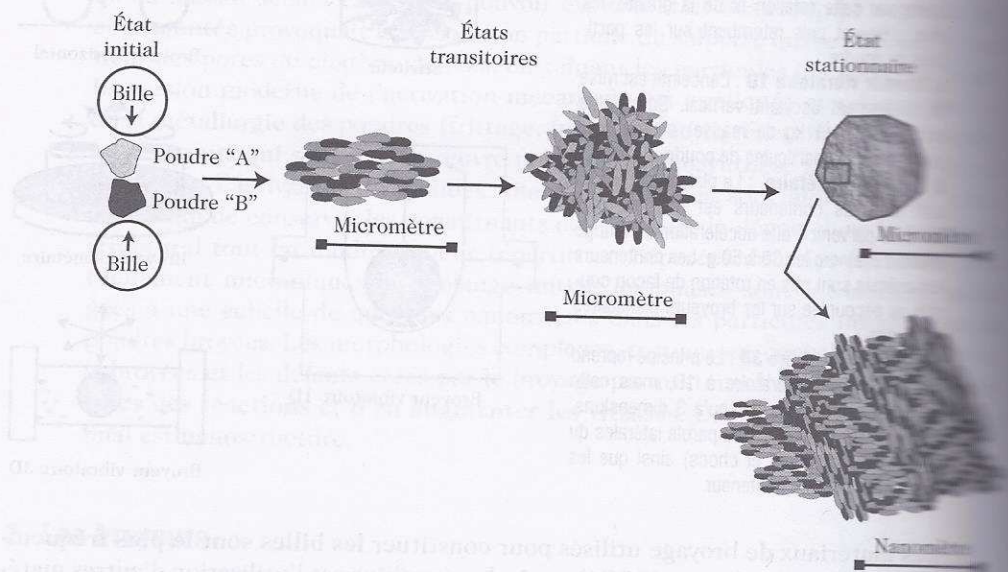
### 3.1. Affinement de tailles des cristallites

Comme le montre la figure 19.2, happées en vol entre billes et paroi du conteneur, des particules de poudres, qui forment transitoirement de petits agglomérats, sont fracturées et les divers fragments sont ressoudés entre eux. Ces événements successifs provoquent un échange incessant de matière entre particules au cours de la mécanosynthèse. Les éléments ainsi mélangés se combinent grâce aux cisaillements produits lors des chocs et à la diffusion. Afin d'assurer un mélange

convenable des éléments initiaux cobroyés, un équilibre doit s'établir entre la déformation et le soudage.

Au cours du broyage à haute énergie, les poudres d'éléments ductiles (voir la figure 19.2) subissent de très grandes déformations à des vitesses de  $10^3$  à  $10^4$  s<sup>-1</sup>. Les chocs répétés produisent alors une morphologie alternée A et B, d'épaisseurs initiales de l'ordre de quelques micromètres. Cette structure de type lamellaire à 3D s'affine au cours du temps pour atteindre une longueur caractéristique de l'ordre du nanomètre.

Dans le cas du broyage des poudres métalliques, cet affinement met en évidence la création de réseaux de dislocations dans des bandes de cisaillement, suivies d'une réorganisation en joints de grains à faible puis à forte désorientation.



**Figure 19.2.** Les différentes étapes de l'évolution de poudres élémentaires sous broyage.

État initial : les matériaux introduits dans le broyeur peuvent être des poudres de constituants élémentaires ou pré-alliés.

États transitoires : soumis aux chocs mécaniques, une succession de fractures et de soudures conduit à la formation de lamelles alternées formées par les constituants initiaux.

État stationnaire : en fin de broyage (de quelques heures à quelques centaines d'heures), la nature du produit broyé n'évolue plus tant du point de vue de la nature des phases que de leur distribution spatiale (« microstructure »).

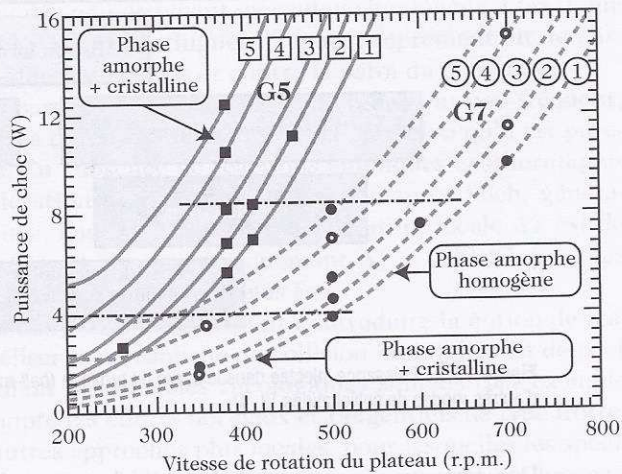
### 3.2. Paramètres pertinents de la mécanosynthèse/activation mécanique

Les conditions de broyage, par exemple les paramètres dynamiques permettant de caractériser les chocs, la température du milieu de broyage, la pression de l'atmosphère de broyage, etc., ne peuvent pas être contrôlées en permanence de façon précise et ne peuvent par conséquent pas être ajustées en temps réel pour optimiser les différentes étapes de la synthèse par voie mécanique. Néanmoins, de

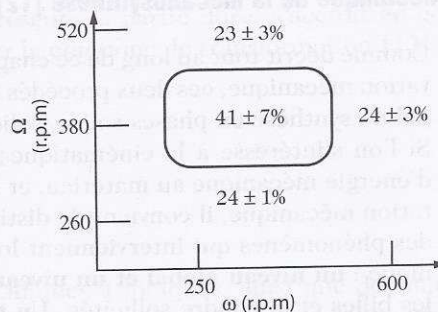
progrès récents ont été réalisés par de nouveaux broyeurs ou grâce à des broyeurs instrumentés qui permettent en particulier la détermination de **diagrammes de phases sous sollicitations dynamiques**. Ces diagrammes sont indispensables pour la compréhension et pour la modélisation des phénomènes, de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.

Certains ont pu montrer dans ce cadre que la puissance mécanique injectée était l'un des paramètres pertinents, contrôlant les transitions de phases cristalline - amorphe pour les systèmes Ni - Zr et Ni - Al (figures 19.3 et 19.4). Elle se définit comme la puissance, produit de l'énergie cinétique d'une bille au moment d'un choc par la fréquence des chocs, transférée à l'unité de masse de poudre.

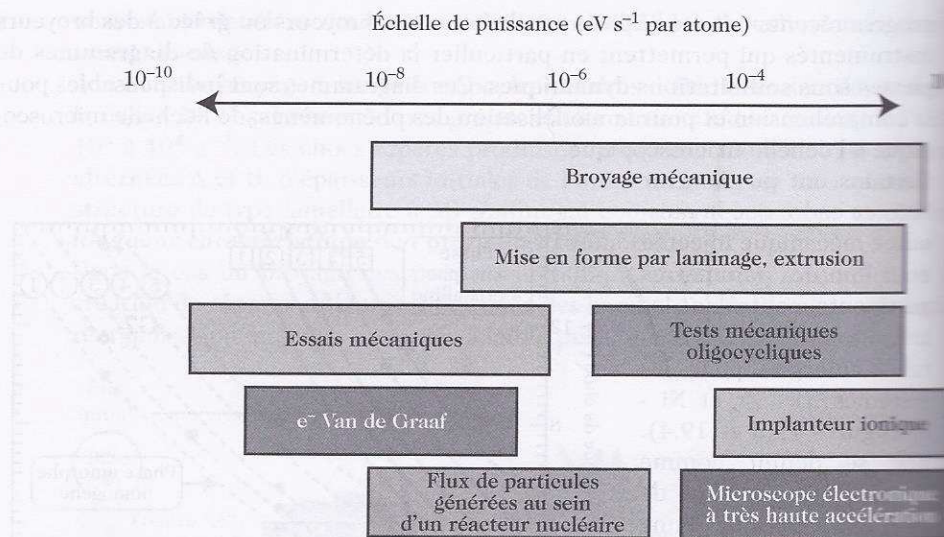
D'autres ont considéré la notion de quantité de mouvement. Enfin, des analogies ont été proposées, et validées, entre les phénomènes induits à l'échelle atomique par les chocs et les phénomènes induits par une irradiation ionique et/ou électronique. Une telle démarche est illustrée sur la figure 19.5 qui présente les échelles de puissance mécanique injectée dans ces broyeurs à haute énergie, comparativement à d'autres modes de sollicitations, dont les irradiations. La distribution de l'énergie transférée, et pas seulement sa valeur moyenne, doit aussi être prise en compte pour une comparaison plus fine.



**Figure 19.3.** Détermination des paramètres conduisant à l'amorphisation du composé  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ . Les faisceaux de courbes puissance de choc (*shock power*) en fonction de la rotation du plateau et de la vitesse de rotation des conteneurs (voir figure 19.1d) sont tracés pour deux broyeurs planétaires G5 et G7. La taille du plateau du broyeur G5 est plus grande que celle du broyeur G7. Les domaines de paramètres conduisant à l'obtention d'une phase amorphe homogène et/ou à l'obtention de constituants biphasés (phases amorphe et cristalline) ont été déterminés expérimentalement. r.p.m. = rotations par minute [1].



**Figure 19.4.** Détermination du domaine conduisant à l'amorphisation du composé  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , dans le cas d'un broyeur planétaire. La vitesse de rotation du plateau est portée en ordonnée, celle des conteneurs est portée en abscisse. Les fractions volumiques de la phase amorphe sont reportées directement sur la figure. Ces fractions sont déterminées par diffraction de rayons X [2].



**Figure 19.5.** Puissance injectée dans le cadre du broyage (*ball-milling*) comparée à celle mise en jeu par d'autres modes de sollicitations [3, 4].

Des travaux récents tant dans le domaine de la mécanosynthèse que dans le domaine de l'activation mécanique des procédés de la métallurgie des poudres [5, 6, 7] ont montré qu'il convenait non seulement de considérer la puissance mécanique injectée, mais également le mode d'injection de cette puissance, c'est-à-dire le rapport des intensités des composantes normale et tangentielle au choc. Gaffet et Bernard ont ainsi démontré que le mode friction était le mode privilégié pour activer des réactions exothermiques auto-entretenues [8, 9, 10, 11].

### 3.3. Mécanique de la mécanosynthèse [12]

Comme décrit tout au long de ce chapitre consacré à la mécanosynthèse et à l'activation mécanique, ces deux procédés d'élaboration font désormais partie de l'arsenal de synthèse en phases solide/solide, solide/liquide, solide/gaz et liquide/gaz. Si l'on s'intéresse à la cinématique des broyeurs, aux mécanismes du transfert d'énergie mécanique au matériau, et à la réponse du matériau à ce type de sollicitation mécanique, il convient de distinguer au moins deux niveaux de description des phénomènes qui interviennent lors d'un procédé de synthèse par voie mécanique : un niveau global et un niveau local. Ce dernier décrit l'interaction entre les billes et la poudre sollicitée. Un troisième niveau peut être introduit afin de prendre en compte le comportement du matériau sous sollicitations mécaniques et son évolution par transfert d'énergie.

#### ■ Le niveau macroscopique

Il considère la cinématique des broyeurs à une échelle caractéristique qui varie du millimètre au décimètre. Ce niveau doit permettre de déterminer les vitesses de

énergies, la fréquence et les angles d'impact pour les différents chocs entre les billes et/ou contre la paroi interne des conteneurs.

#### ■ Le niveau mésoscopique

Il porte sur l'analyse du choc élémentaire en présence de poudre. Celle-ci est alors considérée comme constituée d'un grand nombre de grains de poudre supposés statistiquement identiques et de comportement mécanique homogène. Lors d'une interaction élémentaire, nous pouvons distinguer l'impact proprement dit, le glissement et le roulement des billes entre elles et contre la paroi du conteneur.

L'impact d'une bille sur une particule de poudre est un événement peu fréquent, toutes les 100 s à 1 000 s, et sa durée est de l'ordre de 10 ms selon qu'il est purement élastique ou plastique. En l'absence de réactions chimiques exothermiques entre phases cobroyées, l'élévation de température reste, d'après Koch, généralement faible à modérée. Ainsi, l'augmentation de température locale  $\Delta T$  est de quelques centaines de degrés tout au plus, typiquement  $\Delta T \leq 300$  °C, pour les métaux et alliages, tels que par exemple des alliages Fe-C.

Le caractère élastoplastique des collisions a conduit à introduire la notion de restitution d'énergie et à modéliser le mécanisme de collision inter-billes en deux et trois dimensions, en combinant des modèles rhéologiques simples (par exemple Kelvin-Voigt) prenant en compte les efforts normaux et tangentiels de type frottement en viscoélasticité. D'autres approches plus locales, pour lesquelles les spécificités de l'impact sont prises en considération (billes, parois et matière à broyer), ont fait l'objet de nombreux travaux semi-empiriques qui s'appuient sur le modèle du contact élastique de Hertz.

#### ■ Le niveau microscopique [12, 13]

Ce niveau est à l'échelle des évolutions morphologiques (changement des propriétés mécaniques avec la taille de grain par exemple) et des transformations structurales. La poudre peut alors être considérée comme un composite à deux constituants : la phase dite « mère », correspondant à l'état initial, et la phase dite « fille », correspondant à l'état transformé au cours des chocs. La fraction volumique de la phase fille, qui représente la partie dure, s'accroît en cours de sollicitation et permet de caractériser la cinétique de transformation [13].

## 4. Les matériaux et leurs applications

### 4.1. Mécanosynthèse

Toutes sortes de matériaux, de métalliques à ioniques, ainsi que des matériaux organiques ou organo-métalliques, peuvent être élaborés sous la forme d'alliages, de composés, de composites. Divers matériaux à propriétés mécaniques, magnétiques, catalytiques améliorées ont clairement établi la similitude de diverses propriétés (magnétiques, électriques, etc.) de matériaux, par exemple d'alliages amorphes, de même composition, préparés par des techniques variées : mécanosynthèse, pulvérisation cathodique, dépôt chimique en phase vapeur, implantation ionique, diffusion à l'état solide, trempe ultrarapide.

Dans le domaine de l'élaboration par voie mécanique, il convient de garder à l'esprit le risque d'une contamination des poudres, excessive pour l'étude de synthèse envisagée, par des éléments apportés par l'atmosphère, par les billes ou les parois du conteneur ou encore par d'éventuels agents de broyage. Ces derniers sont parfois ajoutés pour faciliter la synthèse. Des travaux de Goodwin et al. et de Close ont montré cependant que des solutions techniques peuvent être mises en œuvre afin de préserver le potentiel des poudres brutes de synthèse pour l'élaboration de matériaux destinés à l'aéronautique.

## 4.2. Activation Mécanique

### ■ Élaboration par recuit activé mécaniquement (ERAM)

Une étape de broyage mécanique préalable des mélanges de poudres élémentaires suivie d'un recuit isotherme permet d'obtenir des poudres monophasées et structurées, comme cela a été montré pour le disiliciure  $\text{MoSi}_2$  qui se forme dès  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Soulignons que le processus industriel classique nécessite de chauffer le mélange de particules microniques de Mo et de Si jusqu'à  $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$  pour élaborer ce même disiliciure [6]. Cette activation mécanique permet également de préparer le composé  $\text{WSi}_2$  avec un rendement de près de 90 % dès  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . L'application du procédé ERAM à la synthèse du disiliciure de fer a permis de mettre en évidence l'importance des conditions de broyage sur les cinétiques de formation des siliciures lors du recuit isotherme à basse température. Dans le cas d'un broyeur planétaire, on peut contrôler ces conditions en faisant varier les vitesses relatives des conteneurs par rapport à celle du plateau qui les porte. Il convient de souligner que cette voie ERAM a permis de stabiliser le disiliciure de fer sous sa forme de haute température, mais à des températures inférieures de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  à la température la plus basse de son domaine d'existence à l'équilibre thermodynamique [5].

### ■ Frittage activé mécaniquement

L'activation mécanique permet d'améliorer la densité d'un composite W-Co (Fe, Co) de près de 10 % par frittage en phase solide. Une telle amélioration du processus de frittage a permis d'accroître de près de 30 % la ténacité du matériau composite [15].

Des travaux plus récents portant sur la densification d'oxydes du type  $\text{PZT}$  (*piezoelectric translators*) ont montré qu'une telle activation mécanique préalablement à l'étape de frittage permettait d'atteindre une densité supérieure à 90 % de la densité théorique dès  $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$  et supérieure à 95 % pour des températures de frittage de  $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ . Un tel accroissement de la densité se traduit par une augmentation d'un facteur deux de la permittivité relative et par une diminution d'un facteur 40 des pertes diélectriques.

### ■ Réaction d'oxydo-réduction activée mécaniquement

Une pré-étape d'activation mécanique de mélanges de poudres d'oxydes et de réducteurs permet de diminuer très nettement la température d'une réaction d'oxydo-réduction (par exemple  $\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) [16]. Une réaction



carbothermique peut de même être activée mécaniquement, par exemple la réaction de  $\text{TiO}_2$  avec le carbone.

### ■ Réaction SHS activée mécaniquement (ou encore MASHS - *Mechanically Activated Self Heat Sustaining Reaction*)

Des travaux d'équipes de recherche françaises ont démontré que des étapes préliminaires d'activation mécanique pouvaient accélérer le processus de déclenchement des réactions auto-propagées, encore appelées *Self Heat Sustaining Reactions* (réactions de type SHS).

Plus particulièrement, les travaux cités [9, 10, 17] ont permis de mettre en évidence qu'une étape d'activation mécanique réalisée par un broyeur de type planétaire découplé (de type *Vario Mill* commercialisé par *Fritsch*), en privilégiant le mode friction (composante de choc tangentielle prédominante), était beaucoup plus efficace qu'un broyage réalisé en mode choc normal (composante de choc normale prédominante). Cela a été démontré pour la synthèse des composés  $\text{FeAl}$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{FeSi}_2$  et  $\text{NbAl}_3$  par le procédé MASHS.

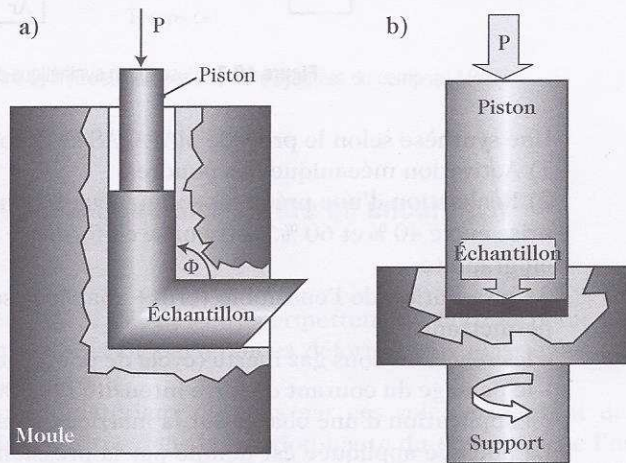
## 5. Mise en forme/densification des nanomatériaux

### 5.1. Procédés « classiques »

Différentes voies ont été explorées afin d'obtenir des matériaux nanostructurés denses. Les paramètres essentiels sont la température et la pression : plus la température est abaissée, plus il convient d'appliquer des pressions élevées. Cette pression peut, dans les cas extrêmes, être appliquée de façon dynamique (par explosion).

Groza [18] a répertorié les différents procédés mis en œuvre : compaction isostatique à chaud, extrusion forgeage, compaction isostatique à chaud suivie d'une trempe, hypercorroyage (figure 19.6) et consolidation dynamique par explosion.

De telles méthodes nécessitent en général de longues périodes de



**Figure 19.6.** a) Dispositif d'hypercorroyage par la technique du tube coudé. L'échantillon est introduit sous forme de matériau massif dans la majorité des cas. b) Procédé d'hypercorroyage par la mise en œuvre de rotation sous forte pression. Le matériau est introduit sous forme de poudre ou de matériau massif. L'un des deux pistons est alors mis en rotation. La difficulté consiste à éviter le glissement de l'échantillon lors de la rotation.

mise au point avant d'aboutir à un matériau réellement dense (densité supérieure à 99,5 % de la densité théorique) et présentant une taille de cristallites inférieure à la centaine de nm.

## 5.2. Le procédé MAFAPAS (Mechanically Activated Field Activated Pressure Assisted Synthesis)

Le principe consiste à activer d'abord les poudres constituées des composants élémentaires à l'aide d'un broyeur planétaire à rotations de plateau et de contenants découplés. Puis les poudres broyées sont placées dans un moule et soumises à une compression uniaxiale et à des décharges électriques. Ce procédé a été mis en œuvre pour les composés FeAl [19, 20], MoSi<sub>2</sub> [21] et NbAl<sub>3</sub> [22].

La figure 19.7 donne les principales caractéristiques de l'appareillage employé dans le cadre de la synthèse concernant le composé MoSi<sub>2</sub>.

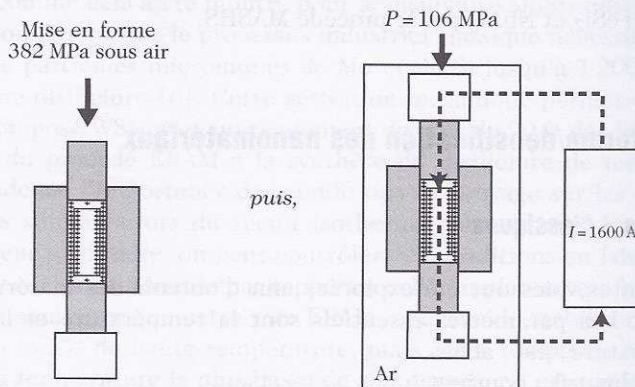


Figure 19.7. Description synthétique du dispositif FAPAS.

Une synthèse selon le procédé MAFAPAS se déroule en quatre étapes :

- 1) Activation mécanique des poudres.
- 2) Réalisation d'une pré-compaction sous air pour obtenir un cru de densité comprise entre 40 % et 60 %. Cette mise en forme se fait directement dans une matrice en graphite.
- 3) Installation de l'ensemble (cru + matrice) sous une presse uniaxiale modérée permettant :
  - les réactions sous gaz inerte (cycle de pompage-remplissage en Ar de l'enceinte),
  - le passage du courant de forte intensité ( $> 1\ 000\ \text{A}$ ) dans les pistons de la presse,
  - l'application d'une charge sur la matrice en carbone graphite.

La poussée appliquée est définie par la pression de l'huile dans le circuit hydraulique.

- 4) Maintien d'une pression uniaxiale et passage d'un courant de forte intensité dans le système matrice-cru. Le déclenchement du générateur forte intensité constitue le  $t = 0\ \text{s}$  de l'expérience. Le courant de forte intensité passe à travers l'échantillon, provoquant son échauffement par effet Joule. La réaction s'amorce lorsque la température interne dépasse la température d'ignition.

## 5. La méthode hypercorroy

Des articles sur ces procédés de réalisation. Il faut tout d'abord qualifier les cristallites par une taille de 200 nm. La conduite de la réaction. Il convient d'utiliser une méthode (figure 19.7)

Les évolutions de la température ( $T$ ), de l'intensité ( $I/10$ ) et de la pression ( $P$ ) en fonction du temps pendant une séquence MAFAPAS sont représentées sur la figure 19.8.

La température est mesurée au contact du moule de graphite à l'aide d'un thermocouple de type K. La pression est maintenue tout au long du processus expérimental. Toutefois, au cours des expériences, une faible diminution de la charge appliquée, de l'ordre de 5 % de la consigne de départ, est apparue.

La vitesse maximale d'échauffement à la surface de la matrice en graphite est comprise entre  $15 \text{ K.s}^{-1}$  et  $20 \text{ K.s}^{-1}$  pour toutes les expériences menées dans cette configuration.

Toutes les opérations ont été menées sous une atmosphère de gaz argon (1 bar environ) et conduisent à l'obtention (à l'échelle du laboratoire) d'échantillons massifs denses de  $\text{FeAl}$ ,  $\text{MoSi}_2$  et  $\text{NbAl}_3$ .

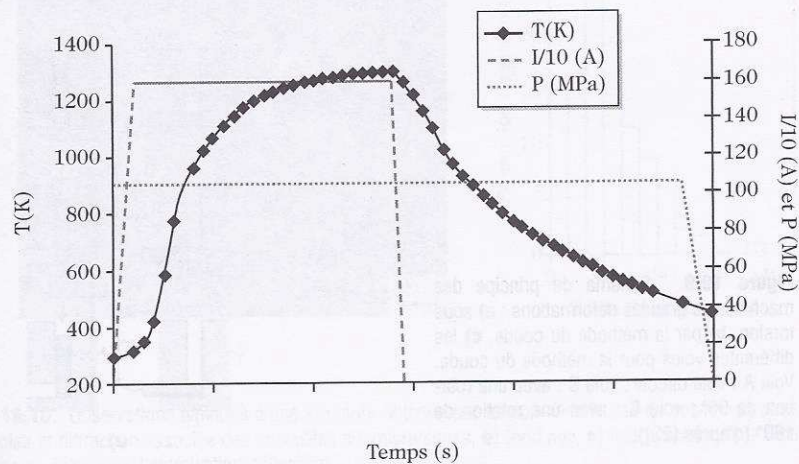


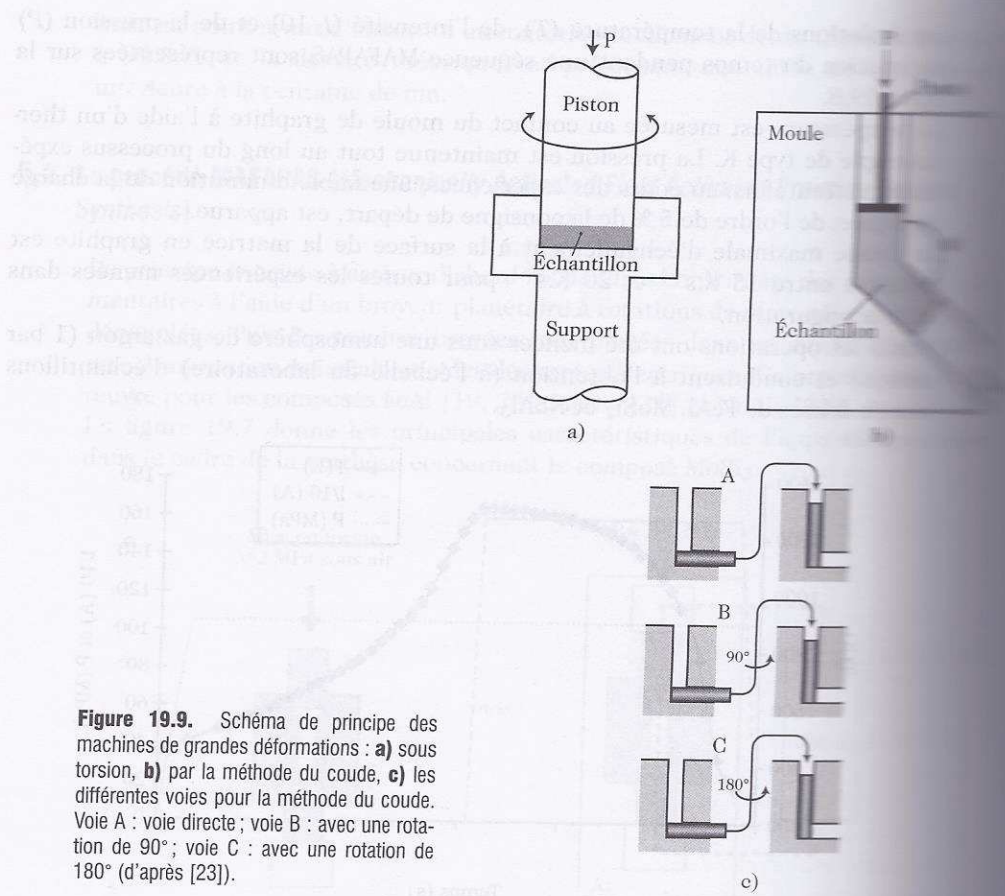
Figure 19.8. Conditions opératoires utilisées lors de la synthèse du composé  $\text{MoSi}_2$ .

## La méthode par déformation plastique dite sévère ou encore par hypercorroyage

Des articles de revue récents [23, 24, 25, 26] permettent de faire le point sur ces procédés d'élaboration conduisant par grandes déformations plastiques à la réalisation de nanomatériaux massifs.

Il faut toutefois noter que les matériaux obtenus par ces voies présentent des cristallites dont la dimension se situe dans la fraction haute du domaine que l'on qualifie habituellement de nanocristallin, c'est-à-dire qu'elle est proche de 100-200 nm. Les premières études ont été abordées 10 ans auparavant par l'équipe conduite par R. Z. Valiev.

Il convient dans ce domaine de distinguer deux procédés majeurs, à savoir une méthode par torsion sous forte pression et une technique de tube coudé (figure 19.9).



**Figure 19.9.** Schéma de principe des machines de grandes déformations : **a)** sous torsion, **b)** par la méthode du coude, **c)** les différentes voies pour la méthode du coude. Voie A : voie directe ; voie B : avec une rotation de  $90^\circ$  ; voie C : avec une rotation de  $180^\circ$  (d'après [23]).

### 6.1. Torsion sous forte pression

La figure 19.10 présente la microstructure d'un matériau massif en cuivre obtenu par torsion sous forte pression à température ambiante.

Un tel procédé peut permettre de densifier des poudres. Par exemple, à partir de poudres de Ni préparées par broyage mécanique, on obtient un matériau à 95 % et dont la dimension des cristallites est de l'ordre de la vingtaine de nanomètres.

### 6.2. Technique du tube coudé (ECA – Equal Channel Angular Pressing)

À l'origine de cette technique permettant de réaliser des déformations de matériaux massifs par cisaillements purs, nous trouvons d'après R. Z. Valiev [25] au début des années 1980, les travaux de Segal et al. Au début des années 1990, cette méthode fut développée afin d'obtenir des matériaux présentant des cristallites de dimensions submicroniques et nanométriques (figure 19.11).

Depuis, cette méthode a été appliquée avec succès à de nombreux matériaux. Nous nous reporterons à l'article de R. Srinivasan [27] pour une simulation par ordinateur de ce procédé.

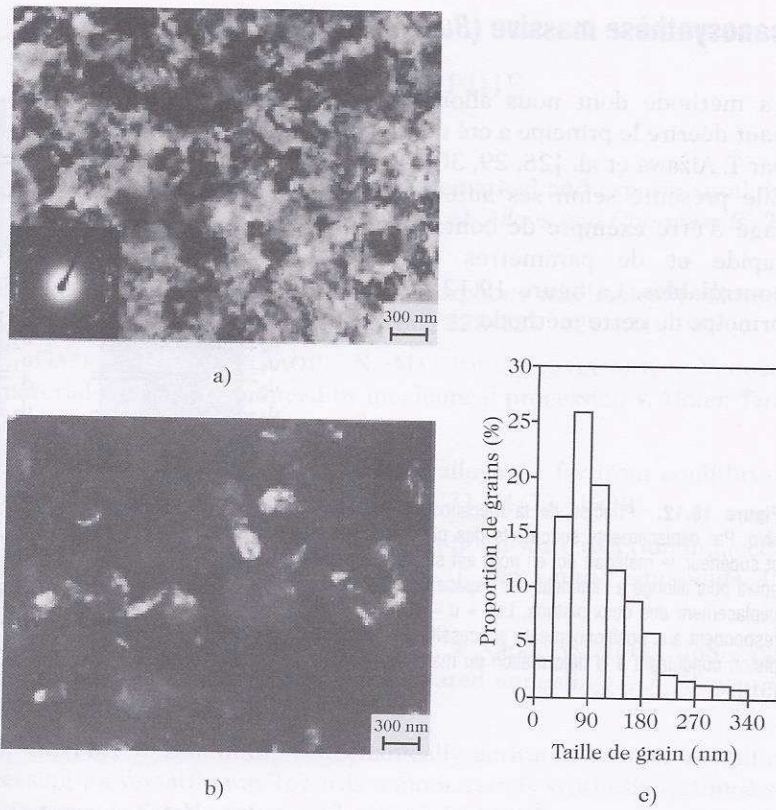


Figure 19.10. Observations typiques d'une structure obtenue par torsion dans le cas du cuivre : **a)** observation en champ clair et diffraction associée des cristallites submicroniques, **b)** fond noir, **c)** histogramme de la distribution de taille (d'après [23], avec l'autorisation d'Elsevier).

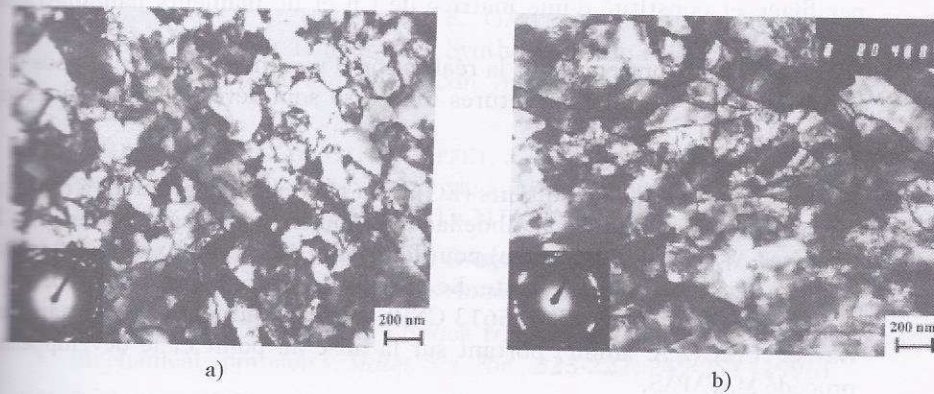
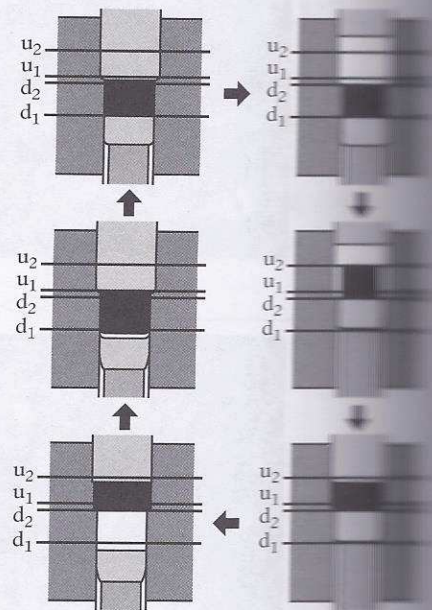


Figure 19.11. Micrographie par MET typique d'un échantillon de Cu obtenu par ECA. Les cristallites submicroniques sont observés **a)** route B, **b)** route C. Les routes (ou voies) correspondent à celles décrites en figure 19.9c.

## 7. Mécanosynthèse massive (*Bulk Mechanical Alloying*)

La méthode dont nous allons maintenant décrire le principe a été développée par T. Aizawa et al. [28, 29, 30]. Elle présente selon ses auteurs l'avantage d'être exempte de contamination, rapide et de paramètres facilement contrôlables. La figure 19.12 illustre le principe de cette méthode.

**Figure 19.12.** Principe de la mécanosynthèse massive. Par déplacements successifs des pistons inférieur et supérieur, le matériau (ici en noir) est successivement aplati puis allongé à l'intérieur des espaces libérés par le déplacement des deux pistons. Les « u » et « d » correspondent aux positionnements successifs des têtes de piston conduisant à la déformation du matériau (d'après [31]).



## 8. Élaboration de nanocomposites par extrusion, étirage, emboutissage

Selon Russell et al. [32], les premiers travaux dans le début des années 1960 portant sur l'affinement de structure perlitique hypereutectoïde sont attribués à Embury et Fisher [33].

Ces travaux furent confortés au début des années 1970 sur un matériau obtenu par filage et constitué d'une matrice de Cu et de filaments nanométriques (de diamètre) de Nb.

D'autres travaux ont porté sur la réalisation d'une même structure pour le même matériau, mais les microstructures finales se sont révélées moins fines que par filage [34, 35].

**Remerciements.** L'un des auteurs (EG) tient tout particulièrement à remercier ses étudiants (N. Malhouroux, M. Abdellaoui, L. Yousfi, A. Malchère, S. Paris, F. Châtelet, Ch. Gras, V. Gauthier, H. Souha) pour leurs contributions aux différents travaux et publications repris dans ce texte. Le même auteur souligne la collaboration UMR CNRS 5060 (E. Gaffet), UMR 5613 CNRS / Univ. Bourgogne (F. Bernard) et Univ. Davis / USA (Z.A. Munir) portant sur la mise au point et le développement du procédé MAFAPAS.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. ABDELLAOUI, E. GAFFET, « A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball milled Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> », *J. Alloys and Compounds*, **209**, 351-361 (1994).
- [2] E. GAFFET, « Nanocrystalline and amorphous mechanically alloyed Ni-Al-M (M = Fe, Zr) phases », *Mater. Sci. For.*, **225-227**, 429-434 (1996).
- [3] E. GAFFET, M. ABDELLAOUI, N. MALHOUREUX-GAFFET, « Nanostructural materials formation induced by mechanical processing », *Mater. Trans. JIM*, **36** (2), 198-209 (1995).
- [4] G. MARTIN, E. GAFFET, « Mechanical alloying : far from equilibrium phase transitions », *J. Phys.*, suppl. coll., C4/71-C4/77 (1990).
- [5] N. MALHOUREUX-GAFFET, E. GAFFET, « Solid-state reaction induced by post-milling annealing in the Fe-Si system », *J. Alloys and Compounds*, **198**, 143-154 (1993).
- [6] E. GAFFET, N. MALHOUREUX-GAFFET, « Nanocrystalline MoSi<sub>2</sub> phase formation induced by mechanically activated annealing », *J. Alloys and Compounds*, **205**, 27-34 (1994).
- [7] E. GAFFET, F. BERNARD, « Mechanically activated powder metallurgy processing : a versatile way towards nanomaterials synthesis », *Annales de Chimie/Science des Matériaux*, **27** (6), 47-59 (2002).
- [8] Ch. GRAS, F. BERNARD, F. CHARLOT, E. GAFFET, Z.A. MUNIR, « Simultaneous synthesis and consolidation of nanostructured MoSi<sub>2</sub> », *J. Mater. Research*, **13** (3), 542-549 (2002).
- [9] F. BERNARD, E. GAFFET, « Mechanical alloying in the SHS research », *Int. J. SHS*, **10** (2), 109-132 (2001).
- [10] M. ZEGHMATI, E. DUVERGER, E. GAFFET, « Mechanically Activated Self-Propagating High Temperature Synthesis in the Fe-Al System », *Proc. CAN-CAM 95, 15<sup>e</sup> Cong. Canad. Mécan. Appl.*, Ed. B. Tabarrock, S. Dost, vol. 2, 952 (1995).
- [11] F. BERNARD, F. CHARLOT, E. GAFFET, J.C. NIEPCE, « Optimization of MASHS parameters to obtain a nanometric FeAl intermetallic », *Int. J. Self Propagating High Temp. Synth.*, **7** (2), 233-247 (1998).
- [12] D. CHOULIER, R. RAHOUDJ, E. GAFFET, « Mechanics of Mechanosynthesis : overview and perspectives », *Les Annales de Chimie*, **22**, 351-361 (1997).
- [13] R. RAHOUDJ, E. GAFFET, « Shock transfer in ball-milling : nanocomposite mechanical approach », *Mater. Sci. For.*, **225-227**, 249-254 (1996).
- [14] E. GAFFET, N. MALHOUREUX-GAFFET, M. ABDELLAOUI, A. MALCHÈRE, « Transitions de Phases sous Sollicitations Mécaniques : Élaboration par Mécanosynthèse de Matériaux à Nanostructures (Alliages métalliques, Semi-conducteurs, Céramiques) », *Rev. de Métal.*, 757-769 (1994).

- [15] C. CHAUSSE, F. NARDOU, E. GAFFET, « Modification induced by millage-liquid phase sintering », *Mater. Sci. For.*, 391-396 (1995).
- [16] P. MATTEAZZI, G. LE CAËR, « Synthesis of nanocrystalline alumina-metal composites by room temperature ball-milling of metal oxides and aluminum », *Journal of the American Ceramic Society*, **75**, 2749-2755 (1992).
- [17] E. GAFFET, G. LE CAËR, « Mechanical Processing for Nanomaterials », *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers (2003).
- [18] J.R. GROZA, « Powder Consolidation », *Non-Equilibrium Processing of Materials*, Pergamon Materials Series, p. 347-374 (1999).
- [19] Z.A. MUNIR, F. CHARLOT, E. GAFFET, F. BERNARD, « One Step Synthesis and Consolidation of Nano-Phase Materials », US Pat. Ser. 09/374,09, déposée le 13 Août 1999, publié sous US 6,200,515 le 13 Mars 2001 et étendue par WO 0112366 (22/02/01) Canada / Japon / Europe.
- [20] F. CHARLOT, E. GAFFET, F. BERNARD, Z.A. MUNIR, « One step synthesis and consolidation of nanophase materials », *J. American Ceramics Society*, **84** (5), 910-914 (2001).
- [21] Ch. GRAS, F. BERNARD, F. CHARLOT, E. GAFFET, Z.A. MUNIR, « Simultaneous synthesis and consolidation of nanostructured MoSi<sub>2</sub> », *Journal of Materials Research*, **73** (2), 1-8 (2002).
- [22] V. GAUTHIER, F. BERNARD, E. GAFFET, Z. MUNIR, J.-P. LARPIN, « Synthesis of nanocrystalline NbAl<sub>3</sub> by mechanically activated field activated process assisted technique », *Intermetallics*, **9** (7), 571-580 (2001).
- [23] R.Z. VALIEV, R.K. ISLAMGALIEV, I.V. ALEXANDROV, « Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation », *Progress in Materials Science*, **45**, 103-189 (2000).
- [24] « Matériaux à grains ultrafins produits par hypercorroyage », *Ann. Chim. Phys. Mat.*, **21** (6-7) (1996).
- [25] R.Z. VALIEV, N.A. KRASILNIKOV, N.K. TSENEV, *Mater. Sci. Eng. A*, **27**, 1-10 (1991).
- [26] M. FURUKAWA, Y. MA, Z. HORITA, M. NEMOTO, R.Z. VALIEV, T.G. LUTSENKO, *Proc. Int. Conf. On Thermomechanical Processing of Steels and other Materials*, Editeurs T. Chandra, T. Sakai, 1875 (1997).
- [27] R. SRINIVASAN, « Computer Simulation of the equichannel angular extrusion (ECAE) process », *Scripta mater.*, **44**, 91-96 (2001).
- [28] T. AIZAWA, C. ZOU, *Advanced Engineering Materials*, **1-2**, 29 (2000).
- [29] J. KIHARA, T. AIZAWA, O. KOBAYASHI, *Mater. Sci. For.*, **235**, 41 (1997).
- [30] T. AIZAWA, J. KIHARA, D. BENSON, *Materials Trans. JIM*, **36** (2), 138 (1995).
- [31] T. AIZAWA et K. KONDOH, *Scripta mater.*, **44**, 1751-1755 (2001).
- [32] A.M. RUSSELL, L.S. CHUMBLEY, Y. TIAN, *Advanced Engineering Materials*, **1-2**, 11 (2000).
- [33] J.D. EMBURY, R.M. FISHER, *Acta Metall.*, **14**, 147 (1966).



- [34] J. BEVK, J.P. HARBISON, J.L. BELL, *J. Appl. Phys.*, **49** (12), 6031 (1978).  
[35] C.L. TRYBUS, W.A. SPITZIG, *Acta Metall.*, **37** (7), 1971 (1989).

### Autres références

- E. GAFFET, G. LE CAËR, « Mechanical Processing for Nanomaterials », *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers (2003).  
E. GAFFET, F. BERNARD, J.-C. NIEPCE, F. CHARLOT, C. GRAS, G. LE CAËR, J.L. GUICHARD, P. DELCROIX, A. MOCELLIN, O. TILLEMENT, « Recent developments in Mechanical Alloying and in Mechanical Activation », *Journal of Materials Chemistry*, **9**, 305-314 (1999).  
E. GAFFET, O. TILLEMENT, « Mécanochimie et activation mécanique », *Les Annales de Chimie*, **22**, 417-422 (1997).  
J.R. GROZA, A. ZAVALIANGOS, « Sintering by External Electrical Field », *Mater. Sci. Eng. A*, **287**, 171-177 (2000).  
*Annales de Chimie – Sciences de Matériaux*, « Mécanosynthèse », **22**, 6, 341-433 (1997).