



Etude de l'orientation de fibres céramiques sous champ magnétique. Application à l'élaboration de matériaux composites à matrice métallique

Bernard Michaud

► To cite this version:

Bernard Michaud. Etude de l'orientation de fibres céramiques sous champ magnétique. Application à l'élaboration de matériaux composites à matrice métallique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1998. Français. NNT: . tel-00169119

HAL Id: tel-00169119

<https://theses.hal.science/tel-00169119>

Submitted on 31 Aug 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

PRESENTÉE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Bernard MICHAUD

Ingénieur E.N.S.C.M.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

**Etude de l'orientation de fibres céramiques sous champ magnétique.
Application à l'élaboration de matériaux composites à matrice
métallique.**

Thèse soutenue le 11 septembre 1998

Après avis de MM. : Y. BIENVENU, Professeur
R. TOURNIER, Directeur de Recherche

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	J. ETOURNEAU	Professeur	- ICMCB -	Président
	Y. BIENVENU	Professeur	- ENSMP -	Rapporteur
	R. TOURNIER	Directeur de Recherche	- CRETA -	Rapporteur
	E. BEAUGNON	Maître de Conférences	- CRETA -	Examineur
	J. CLAVERIE	Professeur	- ICMCB -	Examineur
	H. DEXPERT	Directeur de Recherche	- CEMES -	Examineur

A mes Parents

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur **J. ETOURNEAU** pour nous y avoir accueilli durant ces trois années, et pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur **Y. BIENVENU**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, nous a fait l'honneur de juger ce travail. Nous lui adressons nos plus sincères remerciements et sommes honorés de l'intérêt qu'il y a trouvé.

Nous remercions vivement Monsieur **R. TOURNIER**, Directeur de Recherche au Laboratoire CRETA-MatForMag du CNRS de Grenoble, pour nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et pour avoir su nous faire partager sa passion des champs magnétiques intenses lors de nos enrichissants séjours dans son Laboratoire.

Monsieur le Professeur **J. CLAVERIE** a participé à la direction de ce travail. Ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et ses nombreux encouragements nous ont permis de mener à bien cette étude. Travailler avec lui fut pour nous un grand plaisir. Nous tenons à l'en remercier sincèrement.

Monsieur **E. BEAUGNON**, Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier - Grenoble I, a participé à la direction de ce travail. Il a su nous faire part de ses compétences scientifiques et techniques. Nous sommes heureux de pouvoir lui exprimer ici notre profonde gratitude pour cette enrichissante et amicale collaboration.

Monsieur **H. DEXPERT**, Directeur de Recherche, Directeur du Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, nous a fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à notre jury de thèse ; nous tenons à l'en remercier vivement.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à **Jean Michel QUENISSET** et **Yann Le PETITCORPS** pour l'intérêt manifesté à notre travail et le savoir et l'aide précieux qu'ils nous ont apportés sans réserve.

Nous tenons à remercier Madame **Elisabeth SELLIER** pour nous avoir aidé à mener à bien les caractérisations microstructurales de nos matériaux et pour sa disponibilité.

Nous remercions également **André SULPICE** et **Jean-Louis BOBET** grâce à qui les mesures de la susceptibilité magnétique et la caractérisation microstructurale des fibres de carbone ont pu être réalisées.

Nos remerciements vont également à **Bernard COUTAND**, du Laboratoire de Génie Mécanique de Bordeaux, pour avoir réalisé les essais de traction et de flexion.

Nous tenons à remercier **Louis ALBINGRE** pour son dévouement et l'aide précieuse qu'il a apportée à la réalisation technique de cette étude.

Nos remerciements vont également à **Bertrand GUILLAUME** et **Laurent AUDEGUIL** pour leurs compétences technologiques et leurs précieux conseils.

Que tous les membres du Groupe « Céramiques et Composites à Matrice Métallique » de l'ICMCB : **Monsieur le Professeur M. Onillon, Sylvie, Corinne, Jean-Marc, Jean-François, Sandrine, Sophie, Agnès, Jean-François, Stéphane, Laurent, Christophe**, trouvent ici le témoignage de notre reconnaissance et de notre amitié pour avoir partagé avec nous ces années de recherche.

Nous remercions enfin vivement toutes les personnes du Laboratoire CRETA-MatForMag : **R. Perrier de la Bâthie, P. de Rango, C. Villard, X. Chaud, D. Bourgault, M. Nunez Regueiro, J. Noudem, P. Gillon, M.D. Bernardinis, B. Legrand, B. Pillin, E. Meunier, S. Pavard, S. Rivoirard, L. Porcar, O. Bonino, S. Sanfilippo, P. Gautier-Picard**, pour leur constante disponibilité et leur accueil chaleureux.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	6
<u>PARTIE I : ORIENTATION DE FIBRES CERAMIQUES SOUS CHAMP MAGNETIQUE</u>	8
CHAPITRE I : TRAVAUX ANTERIEURS	9
I.1. ORIENTATION DES CRISTAUX LIQUIDES :	10
I.2. ORIENTATION DES FIBRES CERAMIQUES :	13
I.3. CONCLUSION :	15
CHAPITRE II : MESURES DES SUSCEPTIBILITES DIAMAGNETIQUES DES FIBRES DE CARBONE	17
II.1. ELABORATION DES FIBRES DE CARBONE :	18
II.1.1. Précurseur polyacrylonitrile (PAN) :	19
II.1.2. Précurseur brai :	19
II.1.3. Principales caractéristiques des fibres de carbone:	20
II.2. STRUCTURE ET MICROSTRUCTURE DES FIBRES UTILISEES :	21
II.2.1. Structure des fibres de carbone :	21
II.3. SUSCEPTIBILITES DIAMAGNETIQUES :	26
II.3.1. Protocole expérimental :	26
II.3.2. Discussion :	27
II.4. RELATION MICROSTRUCTURE - SUSCEPTIBILITE :	30
II.5. CONCLUSION :	32

CHAPITRE III : ETUDE ANALYTIQUE DE L'ORIENTATION DE FIBRES SOUS CHAMP MAGNETIQUE

33

III.1. EQUATION DU MOUVEMENT :	34
III.1.1. Etude des couples agissant sur une fibre :	35
III.1.2. Energies magnétiques associées :	38
III.1.3. Facteurs de désorientation :	38
III.1.4. Cinétique d'orientation :	39
III.1.4.1. Influence de la susceptibilité magnétique du milieu :	40
III.1.4.2. Validité du modèle au voisinage de l'équilibre :	41
III.2. CHOIX DU TEMPS DE REFERENCE :	42
III.2.1. Calcul du temps d'orientation t :	42
III.2.2. Calcul du temps caractéristique d'orientation τ :	43
III.3. CALCUL DES TEMPS CARACTERISTIQUES D'ORIENTATION :	44
III.4. CONCLUSION :	45

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ORIENTATION DE FIBRES SOUS CHAMP MAGNETIQUE

46

IV.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL :	48
IV.1.1. Cahier des charges du dispositif :	48
IV.1.2. Montage :	48
IV.2. ETUDE EXPERIMENTALE :	51
IV.2.1. Détermination de ξ :	52
IV.2.1.1. Fibres de carbone : résultats expérimentaux :	54
IV.2.1.2. Fibres de SiC : résultats expérimentaux :	58
IV.2.1.3. Vérification des hypothèses :	59
IV.2.2. Détermination expérimentale des temps caractéristiques d'orientation :	61
IV.3. CONCLUSION :	66

CONCLUSION

68

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

70

PARTIE II : APPLICATION A LA REALISATION DE MATERIAUX COMPOSITES

A MATRICE METALLIQUE

76

ETUDE DE FAISABILITE D'UN COMPOSITE ANISOTROPE - CHOIX DE LA METHODE D'ELABORATION

77

II.1. CAHIER DE CHARGES :

78

II.2. METHODES D'ELABORATION :

79

II.2.1. Le rhéomoulage :

79

II.2.1.1. Choix de la matrice :

80

II.2.1.2. Elaboration par rhéomoulage :

81

II.2.1.3. Orientation sous champ :

82

II.2.1.4. Conclusion :

82

II.2.2. Le forgeage liquide ou squeeze casting :

84

II.2.2.1. choix de la matrice :

85

II.2.2.2. Elaboration de la préforme :

85

II.2.2.3. Elaboration du composite :

87

II.2.2.4. Etude microstructurale :

87

II.2.2.5. Conclusion :

88

II.2.3. La voie feuillards :

91

II.2.3.1. Choix de la matrice :

92

II.2.3.2. Elaboration des préformes :

92

II.2.3.3. Elaboration des matériaux composites :

92

II.2.3.4. Etude microstructurale :

95

II.2.3.5. Conclusion :

96

II.2.4. La métallurgie des poudres :

100

II.2.4.1. Choix de la matrice :

100

II.2.4.2. Elaboration des préimprégnés :

101

II.2.4.3. Elaboration des matériaux composites :

101

II.2.4.4. Etude microstructurale :

102

II.2.4.5. Conclusion :

105

II.2.5. Elaboration de composites renforcés par des fibres de SiC ou Al₂O₃ :

105

II.2.5.1. Elaboration d'une préforme :

105

II.2.5.2. Elaboration d'un matériau composite par métallurgie des poudres :

106

II.2.5.2.1. Elaboration des préimprégnés :

107

II.2.5.2.2. Elaboration des matériaux composites :

107

II.2.5.3. Etude microstructurale :

108

II.2.6. Conclusion :

109

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

110

PARTIE III : ELABORATION DE MATERIAUX COMPOSITES ANISOTROPES
PAR METALLURGIE DES POUDRES **113**

CHAPITRE I : OPTIMISATION DES CONSTITUANTS **114**

I.1. FIBRES DE GRAPHITE UTILISEES : **115**

I.2. INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES DE LA POUDRE METALLIQUE : **116**

I.2.1. Influence de la morphologie de la poudre métallique: 116

I.2.2. Influence de la taille de la poudre : 116

I.2.3. Influence de la fraction volumique de fibres : 117

I.3. MORPHOLOGIE DES POUDRES UTILISEES : **119**

I.4. CHOIX DU LIANT : **120**

I.4.1. Caractéristiques du SBS : 121

I.4.2. Etude expérimentale du déliantage et de la déshydruration: 122

I.4.3. Conclusion : 123

CHAPITRE II : REALISATION DES MATERIAUX COMPOSITES **125**

II.1. ELABORATION DE PREIMPREGNES ORIENTES : **126**

II.1.1. Dispositif expérimental : 126

II.1.2. Optimisation de la viscosité du liant : 127

II.1.3. Estimation du temps d'orientation des fibres : 129

II.1.4. Elaboration de préimprégnés orientés : 129

II.2. ELABORATION DES MATERIAUX COMPOSITES : **131**

II.2.1. Dispositif expérimental : 131

II.2.2. Elaboration de matériaux composites : 132

CHAPITRE III : CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET MECANIQUE **135**

III.1. ETUDE MICROSTRUCTURALE : **136**

III.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE : **140**

III.3. PROPRIETES PHYSIQUES : **143**

III.3.1. Densité : 143

III.3.2. Coefficient de dilatation thermique : 144

III.4. CARACTERISATION MECANIQUE :	146
III.4.1. Essais de microdureté :	146
III.4.2. Flexion trois points :	146
III.4.3. Essais de traction :	149
III.4.4. Etude fractographique :	152
III.5. CONCLUSION :	156
CONCLUSION	158
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	160
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	163
<u>ANNEXES</u>	167
LISTE DES FIGURES	168
LISTE DES TABLEAUX	174
FORMULAIRE	176

INTRODUCTION

Les matériaux composites à matrice métallique (MCMM) renforcés par des fibres céramiques suscitent un large intérêt en raison principalement de leurs performances mécaniques (rigidité, dureté, tenue en fatigue, résistance au fluage).

Le caractère continu ou discontinu du renfort, dont l'influence sur les propriétés mécaniques est prépondérante, conditionne la méthode d'élaboration. C'est ainsi que la réalisation de pièces de structures de géométrie complexe ou susceptibles de présenter un renforcement sélectif rend problématique l'utilisation de renforts continus. Il est donc nécessaire de faire appel à des renforts discontinus tels que les whiskers de carbure de silicium ou des fibres courtes de carbone obtenues à partir de fibres continues coupées. Pour pallier cet inconvénient, la nouvelle génération de fibres de carbone, les Vapor-Grown Carbon Fibers (VGCF) et les nanotubes de carbone, obtenus directement sous forme discontinue, dont les propriétés mécaniques et thermiques seraient supérieures à celles des fibres de carbone actuellement commercialisées [END 95], [RUO 95], [DRE 97] constituera un atout important lorsqu'elle sera disponible.

Toutefois, l'utilisation de fibres courtes comme élément de renfort de matériaux composites conduit à des matériaux isotropes ou isotropes transverses qui ne présentent pas les propriétés mécaniques optimales, lesquelles ne sont atteintes que lorsque les fibres sont orientées parallèlement à la direction de sollicitation [JAC 66], [DOR], [LAM 92], [CHE 98]. Il conviendrait donc, pour optimiser les performances de ces nouveaux matériaux, que ces renforts soient orientés.

Différentes méthodes d'orientation des fibres ont été explorées [LEV 70], dont certaines donnent lieu à des utilisations industrielles. C'est en particulier le cas de l'extrusion et de l'injection.

L'extrusion conduit, suivant la filière utilisée, à un alignement parallèle ou perpendiculaire à la direction d'extrusion. Toutefois, en raison des contraintes de cisaillement élevées lors du passage des fibres à travers la filière, celles-ci sont endommagées ce qui conduit à une diminution des propriétés mécaniques du matériau final [SIM 93].

Le moulage par injection permet, quant à lui, d'aligner dans un composite à matrice organique, les fibres dans la direction du flux. Il est d'un usage limité car il n'exerce son influence que sur les zones périphérique du polymère filé [ZHA 96].

En revanche, l'utilisation de champs de contraintes externes, électriques ou magnétiques, est une voie plus douce que la voie mécanique.

L'utilisation d'un champ électrique permet effectivement d'aligner les fibres sans les endommager. Cette méthode qui permet d'aligner de façon efficace des fibres courtes d' Al_2O_3 [MAS 89] et de SiC [ITO 88] a été peu développée car il n'existe pas de fibres possédant à la fois une haute permittivité électrique et une résistance mécanique élevée [HAT 88]. L'orientation des fibres, dans un fluide support isolant, nécessite en effet l'adsorption à leur surface de molécules de tensioactif ionogéniques. Ce tensio-actif a donc un double rôle : assurer une bonne dispersion des fibres dans le fluide et les rendre électriquement conductrices à leur surface.

Contrairement aux champs électriques, les champs magnétiques sont de plus en plus utilisés, en particulier pour élaborer et texturer des matériaux dans des domaines aussi variés que les molécules d'intérêt biologique [MAR 90], [HIG 97], les polymères [YAM 89], [SIM 94] ou les métaux [RAM 69].

Un champ magnétique permet également, ainsi que l'a montré Giacomel [GIA 85], d'aligner efficacement des fibres sans les endommager et sans contrainte mécanique externe. Ce procédé est néanmoins d'une utilisation limitée : il ne s'applique qu'à des matériaux composites à matrice organique, celle-ci étant suffisamment fluide avant polymérisation pour que l'orientation puisse être effective et il ne concerne par ailleurs que des fibres ferromagnétiques ou des fibres revêtues d'un film ferromagnétique. Il n'est donc pas directement applicable aux MCMM, dont la matrice est un solide et pour lesquels les renforts utilisés sont des fibres céramiques diamagnétiques (Al_2O_3 , SiC, C_{gr}) sur lesquelles les champs magnétiques délivrés par les électroaimants classiques sont sans effet.

Le développement récent des bobines supraconductrices permet toutefois d'accéder à des champs magnétiques intenses capables, comme l'ont montré R. Tournier et E. Beaugnon, d'orienter, dans l'eau et sans revêtement préalable, des particules paramagnétiques ou

diamagnétiques [BEA 91a], [BEA 91b]. Les champs intenses sont donc intrinsèquement susceptibles d'orienter les renforts usuels des MCMM précédemment évoqués.

Nous nous sommes donc proposés, en collaboration avec R. Tournier et E. Beaugnon (Equipe Matformag du CNRS de Grenoble), d'utiliser ces sources de champs intenses pour orienter les renforts céramiques diamagnétiques. Il convenait alors, simultanément, de rechercher les conditions expérimentales de mise en œuvre des MCMM préservant cette orientation.

Deux voies essentielles s'ouvraient à nous : soit une orientation in situ dans la matrice liquide, c'est à dire à une température supérieure à la température de fusion de la matrice, soit l'utilisation de préformes ou de préimprégnés orientés.

La voie liquide se rapprocherait des conditions utilisées par Giacomel pour les polymères. Pour son utilisation, nous aurons à prendre en compte les risques de rejet des fibres en raison de leur faible mouillabilité et de leur faible densité d'une part, et le risque de dégradation thermochimique d'autre part.

La voie solide nécessitera une étape intermédiaire de mise en œuvre d'une préforme obtenue à partir d'un milieu support inerte chimiquement et de viscosité contrôlée.

Le but de cette étude est donc de mettre en évidence la faisabilité de MCMM renforcés par des fibres courtes orientées sous l'action d'un champ magnétique.

Deux types de fibres présentant des caractéristiques magnétiques différentes seront testées ; les fibres de graphite présentant une anisotropie magnétocristalline et les fibres d' Al_2O_3 et de SiC isotropes.

Le choix des matrices s'est porté sur le cuivre dont l'interface fibre-matrice est inerte et sur le titane présentant au contraire une interface réactive. La mise en œuvre et les propriétés de ces deux matrices ont fait l'objet, au sein du Groupe, de nombreux travaux qui nous serviront de référence pour évaluer l'apport du procédé que nous aurons validé. Enfin, l'orientation des fibres isotropes (SiC, Al_2O_3) nécessitant une matrice à propriété magnétique particulière, nous avons choisi le nickel qui présente un caractère ferromagnétique.

Ce mémoire est présenté en trois parties.

La première partie est un préalable indispensable à toute étude expérimentale : elle concerne l'étude analytique et expérimentale, dans un fluide quelconque, de l'orientation des fibres céramiques sous champ magnétique. L'objectif est d'établir puis de valider l'équation décrivant la cinétique d'orientation des fibres (C_{gr} , SiC, Al_2O_3) en fonction des divers paramètres que sont les dimensions (L , d), la susceptibilité magnétique de la fibre ainsi que la viscosité du milieu.

Les temps d'orientation étant connus et compatibles avec la durée d'une élaboration, la deuxième partie porte sur l'étude de la faisabilité d'un matériau. Il s'agit de trouver, parmi les principales méthodes d'élaboration des matériaux composites (voie liquide et voie solide), celle qui présente la meilleure compatibilité entre champ appliqué et procédé de mise en œuvre.

La méthode d'élaboration étant choisie, la troisième partie concerne l'optimisation des conditions d'élaboration des matériaux composites en vue de réaliser des éprouvettes de caractérisation.

Les couples C_{gr}/Cu , C_{gr}/Ti et Al_2O_3/Ni seront évalués sur le plan microstructural et par caractérisation mécanique. L'étude microstructurale servira à vérifier que l'orientation est conservée à l'issue de la densification. La détermination du module d'Young à partir du comportement en traction et en flexion des composites sera le paramètre pertinent permettant d'évaluer la contribution de l'orientation des fibres aux propriétés mécaniques.

Références Bibliographiques :

- [BEA 91a] **E. Beaugnon and R. Tournier.** « Levitation of organic materials ». *Nature*, **349**, 470, (1991).
- [BEA 91b] **E. Beaugnon and R. Tournier.** « Levitation of water and organic substances in high static magnetic fields ». *Journal de Physique III France*, **1**, 1423 - 1428, (1991).
- [CHE 98] **J. Chen, B.L. Shen, S.J. Gao, J.M. Xiao and M.J. Tu.** « The effect of discontinuous fibre orientation on the wear properties of composites ». *Journal of Materials Science Letters*, **17**, 253 - 254, (1998).
- [DOR] **J.-M. Dorlot, J.-P. Bâillon and J. Masounave.** « DES MATERIAUX ». Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal.
- [DRE 97] **M.S. Dresselhaus.** « Future Directions in Carbon Science ». *Annual Review of Materials Science*, **27** (1), 1 - 34, (1997).
- [END 95] **M. Endo, K. Tackeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H.W. Kroto and A. Sarkar.** « Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers ». *Carbon*, **33** (7), 873 - 881, (1995).
- [GIA 85] **J.A. Giacomel.** « Composite matrix with oriented whiskers ». Patent No. US 4560603, (1985).
- [HAT 88] **H. Hatta and S. Yamashita.** « Fiber Orientation Control by Means of Magnetic Moment ». *Journal of Composite Materials*, **22**, 484 - 500, (1988).
- [HIG 97] **T. Higashi, N. Ashida and T. Takeuchi.** « Orientation of blood cells in static magnetic field ». *Physica B*, **237 - 238**, 616 - 620, (1997).
- [ITO 88] **T. Itoh, H. Hirai and R.-I. Isomura.** « Aluminium alloy matrix composites with discontinuous fibers oriented uniaxially by electrostatic method ». *J. Jpn Inst. Light Metals*, **38**, 620 - 625, (1988).
- [JAC 66] **P.W. Jackson and D. Cratchley.** « The Effect of Fibre Orientation on the Tensile Strength of Fibre-Reinforced Metals ». *J. Mech. Phys. Solids*, **14**, 49 - 64, (1966).
- [KEL 65] **A. Kelly and G.J. Davies.** « The Principles of the Fibre Reinforced Metals ». *Metallurgical Review*, **10** (37), 36 - 41, (1965).
- [LAM 92] **B. Lamy and C. Burtin.** « The effect of reinforcements and interfaces orientation on the behavior of laminated composites ». *Comptes-Rendus JNC-8*, 16-18 novembre 1992, Palaiseau.

- [LEV 70] **A. P. Levitt.** « Whisker Technology ». (1970).
- [MAR 90] **G. Maret.** « Recent Biophysical Studies in High Magnetic Fields ». *Physica B*, **164**, 205 - 212, (1990).
- [MAS 89] **S. Masuda and T. Itoh.** « Electrostatic Means for Fabrication of Fiber-Reinforced Metals ». *IEEE Trans. Ind. Applic.*, **25** (3), 552 - 557, (1989).
- [RAM 69] **K.S. Raman, E.S. Dwarakadasa and K.I. Vasu.** « The structures of some eutectic alloys solidified in a magnetic field ». *Metals and Materials*, 83 - 84, (1969).
- [RUO 95] **R.S. Ruoff and D.C. Lorents.** « Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes ». *Carbon*, **33** (7), 925 - 930, (1995).
- [SIM 93] **F. Simancik, G. Jangg and H.P. Degischer.** « Short carbon fiber-aluminium matrix composite material prepared by extrusion of powder mixtures ». *Journal de Physique IV, Colloque C7, supplément au journal de Physique III*, **3**, 1775 - 1780, (1993).
- [SIM 94] **C.I. Simionescu, A.P. Chiriac and M.V. Chiriac.** « Polymerization in magnetic field. » *Revue Roumaine de Chimie*, **39** (6), 687 - 695, (1994).
- [YAM 89] **A. Yamagishi, T. Takeuchi, T. Higashi and M. Date.** « Diamagnetic Orientation of Polymerized Molecules under High Magnetic Field ». *Journal of the Physical Society of Japan*, **58** (7), 2280 - 2283, (1989).
- [ZHA 96] **T. Zhang, J.R.G. Evans and M.J. Bevis.** « The control of fibre orientation in ceramic and metal composites by open-ended injection moulding ». *Composites Science and Technology*, **56**, 921-928, (1996).

PARTIE I

ORIENTATION DE FIBRES CERAMIQUES SOUS CHAMP MAGNETIQUE

CHAPITRE I :	9
TRAVAUX ANTERIEURS	
CHAPITRE II :	17
MESURES DES SUSCEPTIBILITES DIAMAGNETIQUES DES FIBRES DE CARBONE	
CHAPITRE III :	33
ETUDE ANALYTIQUE DE L'ORIENTATION DE FIBRES SOUS CHAMP MAGNETIQUE	
CHAPITRE IV :	46
ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ORIENTATION DE FIBRES SOUS CHAMP MAGNETIQUE	
CONCLUSION	68
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	70

CHAPITRE I

TRAVAUX ANTERIEURS

I.1. ORIENTATION DES CRISTAUX LIQUIDES :	10
I.2. ORIENTATION DES FIBRES CERAMIQUES :	13
I.3. CONCLUSION :	15

Ainsi que nous venons de le préciser, notre objectif est d'élaborer des matériaux composites à matrice métallique (MCMM) renforcés par des fibres courtes, orientées par un champ magnétique statique et homogène. Préalablement à toute élaboration d'un matériau, il convient d'en déterminer les conditions optimales. L'une d'entre elles concerne, dans notre contexte, la détermination du temps d'orientation t des fibres connaissant leurs caractéristiques géométriques (longueur L et diamètre d), leur susceptibilité magnétique (χ), l'intensité du champ magnétique appliqué (B) et la viscosité du milieu support (η).

Les fibres céramiques couramment utilisées comme renfort dans les MCMM sont des fibres de graphite haut module ou haute résistance, des fibres d'alumine, des fibres de verre et des fibres de carbure de silicium. Toutes ces fibres ont un comportement magnétique isotrope, à l'exception des fibres de graphite qui présentent une anisotropie magnétocristalline ($\chi_{\perp}$: susceptibilité magnétique perpendiculaire à l'axe de la fibre ; $\chi_{//}$: susceptibilité magnétique parallèle à l'axe de la fibre) liée au caractère bidimensionnel du graphite.

Ce sont ces types de fibres que nous nous proposons d'orienter sous champ magnétique au cours de l'élaboration des MCMM.

De nombreux auteurs ont étudié le mouvement de rotation de particules (cristaux, fibres) magnétiquement anisotropes, immergées dans un fluide visqueux et soumises à l'action d'un champ magnétique. Les particules principalement étudiées sont les cristaux liquides et les fibres céramiques ou métalliques.

I.1. ORIENTATION DES CRISTAUX LIQUIDES :

Les études les plus complètes portent sur l'orientation de cristaux liquides sous champ magnétique. Leur intérêt principal, rapporté à notre étude, réside dans le fait que les cristaux liquides sont des molécules organiques de forme très allongée et qu'ils présentent donc une susceptibilité diamagnétique anisotrope comme les fibres de carbone (graphite). Par contre, la longueur de ces cristaux n'excède pas $50\mu\text{m}$ alors que les fibres que nous utiliserons auront une longueur d'environ 1mm .

Les premiers travaux sont ceux de Whittington et al. [WHI 68] qui donnent les solutions exactes de l'équation générale du mouvement d'un cristal anisotrope soumis, dans un milieu visqueux, à l'action d'un champ magnétique tournant. Cette équation est fonction du couple d'inertie du cristal, et des couples magnétique et visqueux. L'équation différentielle obtenue n'a de solution exacte que dans deux cas : lorsque le couple d'inertie est nul, ou lorsque le couple visqueux est nul. Cette équation pourra être adaptée à notre étude en posant $\omega = 0$ (pulsation du champ tournant) puisque nous utilisons un champ magnétique statique.

Une étude plus complète de la cinétique d'orientation de cristaux liquides sous champ magnétique a été réalisée par Moore et al. [MOO 87] qui orientent soit un monodomaine soit un polydomaine de cristaux liquides, orientés initialement aléatoirement, sous un champ magnétique de 4,7 T. Le procédé d'orientation est également décrit, comme par Whittington, par une équation du mouvement exprimée en termes de couples magnétique, visqueux et d'inertie. En supposant le système à l'équilibre, l'équation différentielle se simplifie par annulation du terme d'inertie. La solution obtenue est de la forme $\tan\theta = \tan\theta_0 \exp(-t/\tau)$. Elle décrit, en fonction du temps, la variation de l'angle entre le cristal liquide et la direction du champ appliqué ; cet angle varie de θ_0 , angle initial, à $\theta = 0$ degré angle final. τ est défini comme étant la constante de temps ou le temps caractéristique d'orientation et est donné par le rapport $\xi/\Delta\chi B^2$, avec ξ coefficient de frottement visqueux du fluide sur le cristal, $\Delta\chi$ anisotropie de susceptibilité diamagnétique du cristal et B intensité du champ magnétique appliqué. Des études précédentes, relatives à des petites molécules de cristaux liquides thermotropiques, avaient montré que cette équation décrivait convenablement la réorientation de monodomaines sous champ magnétique [VOL 84]. Dans le cas des polydomaines de bas poids moléculaire, la cinétique d'orientation observée expérimentalement est légèrement plus rapide que celle décrite par le modèle : ceci est dû à un phénomène de coopérativité entre les cristaux. En revanche, dans le cas des polydomaines de haut poids moléculaire, la cinétique d'orientation observée expérimentalement est beaucoup plus lente que celle décrite par le modèle : la longueur des chaînes polymériques et leur flexibilité créent des interactions entre cristaux de domaines voisins qui bloquent la rotation. Les auteurs en concluent que la présence de ces interactions aux frontières des domaines augmente les frottements visqueux et donc que le coefficient de frottement visqueux ξ est fonction du poids moléculaire des

polymères utilisés. La valeur de ξ est déterminée à partir de la formule $\xi = \tau B^2 \Delta \chi$ avec τ calculé en fonction du poids moléculaire des polymères.

L'intérêt de cette étude réside dans l'établissement d'une modélisation de la cinétique d'orientation et dans la détermination de la valeur de ξ . Toutefois, elle nécessite une détermination expérimentale de ξ dont aucune expression littérale n'est connue.

La mesure du coefficient de frottement visqueux ξ est souvent la pierre d'achoppement des mécanismes d'orientation. Bien que relatifs à l'orientation sous champ électrique, nous citerons les travaux de Imai et al. [IMA 95] qui ont montré une voie originale pour y accéder. L'équation du mouvement qu'ils obtiennent est de même nature que celle décrivant l'orientation sous champ magnétique : $\theta(t) = \arctan[\tan\theta_0 \exp(-t/\tau)]$ dans laquelle τ est fonction du rapport $\xi/\Delta\epsilon E^2$, $\Delta\epsilon$ l'anisotropie de polarisabilité des cristaux et E l'intensité du champ électrique. La cellule contenant les cristaux liquides est soumise à un palier de champ électrique ; il apparaît un courant I qui présente un maximum I_p au temps t_p . La mesure de la variation de t_p et de I_p permet d'avoir accès aux différentes grandeurs de l'équation, dont celle du frottement visqueux ξ . Dans ce cas également elle est expérimentale ; aucune expression littérale n'en est donnée.

Commeinhes et al. [COM 97] ont étudié l'influence de l'intensité du champ magnétique sur la cinétique d'orientation de gels de pentoxide de vanadium, gels qui sont des cristaux liquides. Le degré d'orientation des cristaux est quantifié par la mesure, en fonction du temps et de l'intensité du champ appliqué (entre 0,3 et 1T), du rapport R des intensités maximales et minimales de courant transmises par une photodiode. Les courbes expérimentales obtenues sont bien décrites par une exponentielle simple de la forme $R(t) = 1 + (R(\alpha) - 1)(1 - \exp(-t/\tau))$. Comme précédemment, cette étude montre que la cinétique d'orientation est bien décrite par une décroissance exponentielle, mais la détermination de ξ n'est pas toujours abordée.

En conclusion, le comportement des cristaux liquides soumis à l'action d'un champ magnétique externe est bien décrit dans la littérature. Il est généralement expliqué en considérant que la vitesse d'orientation résulte de la compétition entre le couple magnétique,

qui oriente le cristal suivant la direction du champ, et le couple visqueux, qui s'oppose à la rotation du cristal [FIR 97]. Toutefois, l'expression exacte du couple visqueux n'est jamais explicitée. Dans chaque étude, la détermination de sa valeur est expérimentale et repose sur l'équation du mouvement établie, ce qui peut entraîner une source d'erreurs supplémentaires et limite la validité des résultats aux seuls cas considérés. De plus, il convient de noter que tous les cristaux liquides utilisés par les auteurs présentent une anisotropie magnétocristalline de susceptibilité.

Néanmoins, ces différents résultats sont un point de départ à prendre en compte pour l'établissement de notre modèle.

I.2. ORIENTATION DES FIBRES CERAMIQUES :

En ce qui concerne les fibres céramiques, l'étude de leur cinétique d'orientation sous champ magnétique n'a été effectuée que dans le cas de fibres ferromagnétiques ou dans celui de fibres diamagnétiques présentant une anisotropie magnétocristalline.

Kirko et al. [KIR 81], [KIR 84] ont étudié le comportement de fils ferromagnétiques soumis à l'action d'un champ magnétique homogène, dans un fluide. Ils mesurent la variation de l'angle d'orientation θ d'une baguette ferromagnétique ($L = 4\text{cm}$, $d = 1\text{mm}$) en fonction du temps t , et en déduisent la courbe $\theta = f(t)$. L'équation différentielle décrivant le processus de relaxation est de la forme : $2\beta(d\theta/dt) + \varpi\sin 2\theta = 0$, le moment d'inertie étant supposé nul. Les coefficients β et ϖ sont déterminés à partir de la courbe expérimentale. La détermination de la valeur du couple visqueux est également expérimentale : ce couple est de la forme $C = A\eta L^3$, avec A donnée expérimentale ($A = 1,442$) et η viscosité du fluide support [KIR 82].

Karpinos et al. [KAR 82] ont mesuré la variation du temps de rotation d'une fibre de mullite revêtue de nickel en fonction de l'intensité du champ appliqué. Ce temps de rotation est une fonction linéaire de la viscosité du fluide employé et varie de façon complexe avec l'intensité du champ magnétique.

De même, Hatta et al. [HAT 88] ont étudié analytiquement la possibilité d'orienter des fibres courtes diamagnétiques de carbone revêtues d'une substance ferromagnétique par un champ magnétique homogène. Ils déterminent eux aussi une expression du temps d'orientation : $t = - (C_1/C_2) \ln(\tan\theta/\tan\theta_0)$, faisant intervenir les couples magnétique et visqueux (C_1 constante du couple magnétique, C_2 constante du couple visqueux, θ_0 angle initial, θ angle au temps t). L'expression littérale de C_2 n'apparaît pas. Cette expression est difficile à prendre en compte dans la mesure où l'expression du couple visqueux, qui est le facteur déterminant, n'est pas évoquée. Par ailleurs, aucune vérification expérimentale n'est effectuée. Yamashita et al. [YAM 89], [YAM 92] ont utilisé cette technique pour orienter des fibres courtes de carbone graphite revêtues de nickel.

A partir de ces résultats, Dulikravich et al. [DUL 93] ont proposé une simulation numérique de l'orientation de fibres courtes de carbone revêtues de nickel au sein d'une résine polymérique, au cours de la polymérisation. Comme cela était envisageable, la présence d'un champ magnétique statique intense externe permet d'orienter les fibres suivant les lignes de force magnétique locales dont la disposition dépend du champ d'écoulement du fluide.

Ces premiers résultats montrent que l'orientation de fibres diamagnétiques n'est obtenue que grâce à un revêtement ferromagnétique. Le caractère d'anisotropie magnétique présenté par les fibres de carbone a conduit de nombreux auteurs à étudier l'orientation éventuelle de ces fibres non revêtues.

C'est ainsi que Royer et al. [ROY 94], Schmitt et al. [SCH 96] ont étudié l'effet d'un champ magnétique à haute fréquence couplé à un champ d'induction magnétique statique sur l'orientation de fibres courtes de carbone dans une matrice polymère. Les résultats obtenus montrent que le temps d'orientation est diminué par :

- . une augmentation du champ magnétique statique,
- . une diminution de la longueur de la fibre,
- . une augmentation de la fréquence du champ haute fréquence.

Par ailleurs, l'augmentation de la fraction volumique (de 0,1 à 1%) entraîne, comme nous pouvions nous y attendre, à la fois une diminution de l'homogénéité de l'orientation et de la distribution des fibres.

Ce modèle exclusivement expérimental conduit, comme pour les cristaux liquides, à proposer une équation du temps d'orientation représentée par une fonction exponentielle. Sa validité est donc uniquement limitée à cette étude et au seul type de fibres de carbone utilisées (T300 de chez Apply Carbon). Il ne fait pas intervenir les propriétés magnétiques de la fibre, la viscosité du fluide, et l'angle de rotation.

Matthews et al. [MAT 96], ont montré que grâce à leur grande anisotropie de susceptibilité diamagnétique, des fibres de carbone ex-brai, de longueur $L = 50-100\mu\text{m}$, s'orientent rapidement sous un champ magnétique statique de 0,3 T. Shengru et al. [SHE 97] utilisent cette propriété du carbone ex-brai pour élaborer des composites carbone/carbone à base de carbone ex-brai mésophase, sous un champ magnétique statique de 0,8 T.

Cette revue des travaux antérieurs met en évidence une possibilité d'orientation à l'aide d'un champ magnétique statique de faible intensité, des fibres de carbone non revêtues en raison de leur anisotropie de susceptibilité diamagnétique particulièrement élevée. Toutefois, la cinétique d'orientation de ces fibres n'est, à l'inverse de celle des cristaux liquides, abordée qu'expérimentalement.

Par ailleurs, pour les autres fibres céramiques autres que le carbone, il n'existe pas à notre connaissance, dans la littérature, d'études portant sur leur cinétique d'orientation ces fibres étant particulièrement difficiles à orienter sous champ.

I.3. CONCLUSION :

Il n'existe donc pas d'équation générale décrivant le processus d'orientation de fibres céramiques diamagnétiques non revêtues, plongées dans un milieu visqueux et soumises à l'action d'un champ magnétique statique homogène. Néanmoins, la faisabilité de cette

technique d'orientation du renfort des matériaux composites est démontrée. Elle se limite au seul cas du graphite dans des milieux organiques.

Les travaux de E. Beaugnon [BEA 92] ont montré qu'il était possible d'orienter des substances diamagnétiques à condition d'appliquer un champ magnétique intense et s'il y a lieu, en utilisant un milieu support dont la susceptibilité magnétique est différente de celle de la fibre.

Nous nous proposons alors, dans cette étude, d'établir une équation théorique permettant de déterminer le temps d'orientation de fibres céramiques courtes diamagnétiques, immergées dans un milieu visqueux, organique ou métallique, et soumises à l'action d'un champ magnétique statique homogène unique.

Pour cela, nous nous baserons sur les travaux effectués sur les cristaux liquides, bien qu'ils soient limités à des orientations de domaines et qu'interviennent en plus des phénomènes de coopérativité. Ces résultats devront être adaptés aux fibres courtes, qu'elles présentent ou non une anisotropie magnétocristalline. La difficulté résidera, comme pour les auteurs antérieurs, dans la maîtrise du coefficient de frottement visqueux ξ du fluide sur la fibre.

Une fois cette équation établie, elle devra être validée expérimentalement afin de comparer les temps théoriques d'orientation et les temps expérimentaux. Mais pour cela, il sera nécessaire de disposer des valeurs des susceptibilités diamagnétiques des fibres employées. Elles sont disponibles dans la littérature pour les fibres possédant une susceptibilité isotrope ; ce n'est pas le cas des fibres de carbone. En effet, l'anisotropie de susceptibilité de ces fibres dépend étroitement de leurs traitements thermiques antérieurs et donc de leur taux de graphitisation. La détermination de cette anisotropie des fibres de carbone est indispensable pour pouvoir élaborer et valider le modèle. Elle fera l'objet du premier chapitre.

Le second chapitre sera consacré à l'élaboration du modèle théorique permettant de calculer le temps théorique d'orientation de tous types de fibres céramiques diamagnétiques soumises à l'action d'un champ magnétique.

Le dernier chapitre présentera la validation expérimentale de l'équation théorique établie au chapitre précédent.

CHAPITRE II

MESURES DES SUSCEPTIBILITES DIAMAGNETIQUES DES FIBRES DE CARBONE

II.1. ELABORATION DES FIBRES DE CARBONE :	18
II.1.1. Précurseur polyacrylonitrile (PAN) :	19
II.1.2. Précurseur brai :	19
II.1.3. Principales caractéristiques des fibres de carbone:	20
II.2. STRUCTURE ET MICROSTRUCTURE DES FIBRES UTILISEES :	21
II.2.1. Structure des fibres de carbone :	21
II.3. SUSCEPTIBILITES DIAMAGNETIQUES :	26
II.3.1. Protocole expérimental :	26
II.3.2. Discussion :	27
II.4. RELATION MICROSTRUCTURE - SUSCEPTIBILITE :	30
II.5. CONCLUSION :	32

Comme nous venons de l'indiquer, l'anisotropie de susceptibilité diamagnétique des cristaux ou fibres étudiés entre en jeu dans la cinétique d'orientation. Il nous est donc nécessaire de connaître la valeur de cette anisotropie pour chacun des types de fibres de carbone utilisées. Or actuellement il n'existe pas, à notre connaissance, de mesures récentes de la susceptibilité diamagnétique des fibres de carbone commercialisées vraisemblablement parce que leur anisotropie magnétocristalline est fortement liée à la microstructure des fibres et donc à leur type d'élaboration. Nous allons présenter dans ce chapitre la mesure expérimentale de l'anisotropie de susceptibilité diamagnétique de différents types de fibres que nous avons utilisées et qui sont celles disponibles sur le marché. Nous la ferons précéder d'une étude structurale des fibres afin de corrélérer microstructure et comportement magnétique. Leurs principales caractéristiques, données par les fournisseurs, sont regroupées dans le tableau II-1 :

Précurseur	Référence	diamètre des filaments (μm)	ρ (g/cm^3)	σ_R (MPa)	E (GPa)
PAN	TORAYCA T300	7	1,76	3530	230
	TORAYCA M40	6,5	1,81	2744	392
BRAI-MESOPHASE	THORNEL P55-S	10	2,01	1900	381
	TONEN FT700	10	2,16	3300	700

Tableau II-1 : Principales caractéristiques des fibres de carbone étudiées.

II.1. ELABORATION DES FIBRES DE CARBONE :

Toutes les fibres de carbone actuellement commercialisées sont élaborées par pyrolyse à partir d'un précurseur organique fibrable. Ce précurseur est généralement constitué soit de résines organiques (polyacrylonitrile (PAN)) soit de brai-mésophases de houille ou de pétrole. [NAS]

Mais plus récemment Madroñero et al. [MAD 95], [MAD 96] et Serp et al. [SER 96] ont montré que les fibres de carbone peuvent également être élaborées sous forme discontinue par croissance sous atmosphère hydrocarbonée, par la méthode Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Ce sont les Vapour Grown Carbon Fibers (VGCF), actuellement non encore disponibles.

Scott et al. [SCO 76] ont montré qu'une forte susceptibilité était associée dans les fibres à une valeur élevée du module d'Young. Pour obtenir des fibres de carbone présentant ces caractéristiques, il faut aligner le mieux possible les plans graphitiques parallèlement à l'axe de la fibre. Cette orientation préférentielle peut être introduite dans le précurseur par application d'une force de tension. Une déformation plastique est provoquée soit sur la fibre organique initiale (PAN) [TSA 90], [TSA 96], soit au moment de sa formation par filage (brai-mésophase).

II.1.1. Précurseur polyacrylonitrile (PAN) :

Les polyacrylonitriles sont actuellement les précurseurs les plus couramment utilisés pour l'élaboration des fibres de carbone. Ils ont en effet l'avantage de pouvoir être filés sous la forme de fibres très fines susceptibles de présenter déjà initialement une forte texturation. L'étirage mécanique initial du PAN augmente l'alignement axial du polymère ; les chaînes de polymères sont ensuite cyclisées par traitement thermique et oxydation, les fibres sont maintenues sous traction pour conserver l'alignement du polymère initial. Après ce premier traitement, le polymère obtenu présente une transition vitreuse à suffisamment haute température, il n'est alors plus nécessaire de maintenir les fibres sous traction.

Les hétéroatomes (N, O) sont ensuite éliminés par carbonisation à 1000°C quand se développe la formation des ensembles aromatiques bidimensionnels, par cyclisation des groupements nitriles [HU 96], [WAN 96], [WAN 97].

II.1.2. Précurseur brai :

Les brais de pétrole présentent un double avantage : leur matière première est peu coûteuse et ils permettent d'obtenir un haut rendement en carbone.

Un brai en phase isotrope est fondu en tournant à grande vitesse afin d'aligner les molécules aromatiques puis coulé sous forme de fibre. Celle-ci est trempée pour conserver l'orientation préférentielle. Cette fibre thermoplastique est soigneusement oxydée à basse température pour la rendre infusible. Cependant, l'orientation préférentielle est perdue durant

la carbonisation à moins qu'elle soit effectuée sous tension. Des traitements thermiques à plus haute température (1700 - 2500°C) sous tension peuvent conduire à des fibres de qualité commerciale. Cependant, des brai-mésophases de plus grande masse moléculaire moyenne conduisent à une phase anisotrope ou mésophase.

II.1.3. Principales caractéristiques des fibres de carbone:

Les caractéristiques des fibres de carbone dépendent à la fois de la nature du précurseur organique et des traitements thermiques et mécaniques qu'elles ont subi pendant leur élaboration. On distingue généralement les fibres à haute résistance (fibres ex-PAN) des fibres à haut module (fibres ex-brai-mésophase) dans la mesure où les traitements de graphitisation, qui permettent d'accroître le module d'Young, se traduisent par une diminution de la résistance. Mais il est actuellement possible d'élaborer des fibres à haut module à partir d'un précurseur PAN : c'est le cas des fibres Torayca M40.

Les fibres à haute résistance sont peu graphitées ($E \approx 230\text{GPa}$) car obtenues à température modérée et corrélativement de faible masse volumique ($\rho \approx 1,8\text{ g/cm}^3$). Leur résistance à la rupture peut atteindre des valeurs voisines de 5000MPa.

Les fibres à haut module sont plus denses ($\rho \approx 2\text{ g/cm}^3$) car plus fortement graphitées. Leur module varie, suivant la nature du précurseur et l'efficacité des traitements de graphitisation de 350 à 700GPa. Corrélativement, les fibres à très haut module sont caractérisées par une excellente conductivité électrique et thermique longitudinale. En revanche, les traitements de graphitisation à très haute température ont pour effet d'introduire de nouvelles populations de défauts qui diminuent considérablement la résistance à la rupture ($\sigma_R \approx 2000\text{MPa}$). Il est à noter que les fibres haut module et ultra haut module ont un coefficient de dilatation thermique longitudinal négatif.

II.2. STRUCTURE ET MICROSTRUCTURE DES FIBRES UTILISEES :

II.2.1. Structure des fibres de carbone :

Les filaments des fibres de carbone sont constitués de cristallites graphitiques turbostratiques orientés de manière à avoir leurs feuillets hexagonaux parallèles à l'axe de la fibre. Ces feuillets sont, vers la périphérie de la fibre, parallèles à sa surface et se replient sur eux-mêmes en formant des pores allongés, vers son centre (figure II-1).

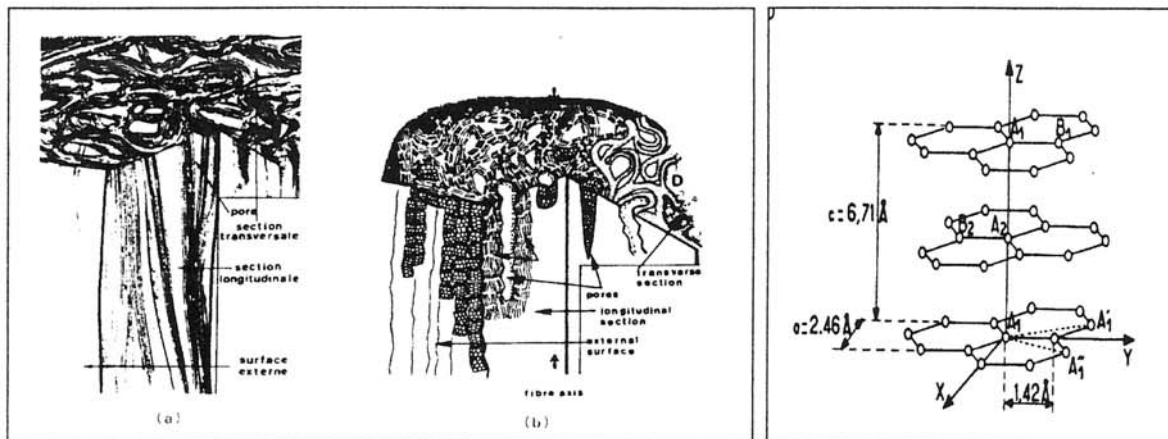


Figure II-1 : Microstructure des fibres de carbone [GUI 84], [OBE 82].

Figure II-2 : Structure du graphite hexagonal [GAY 65].

L'étude par diffraction des rayons X des fibres de carbone, menée par Oya et al. [OYA 82] et Dresselhaus [DRE 97] a montré que la phase structurale stable est le graphite hexagonal dont la maille est représentée figure II-2.

La raie (002) du carbone graphite, la plus intense, est la seule à apparaître nettement dans les diagrammes de diffraction. De plus, la diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de la cristallinité des fibres en déterminant la distance moyenne $d_{002}(\text{\AA})$ entre deux couches consécutives de la structure turbostratique. Cette distance est variable mais toujours supérieure à celle du graphite pur ($d_{002} = 3.354 \text{\AA}$ à 295K). En effet, l'introduction d'un désordre augmente d_{002} quand un site de corrélation disparaît et que l'empilement turbostratique est établi ; d_{002} est alors de l'ordre de $3,44 \text{\AA}$.

Nous avons conduit une étude similaire sur les différentes fibres utilisées. Les diagrammes correspondants sont regroupés dans la figure II-3 :

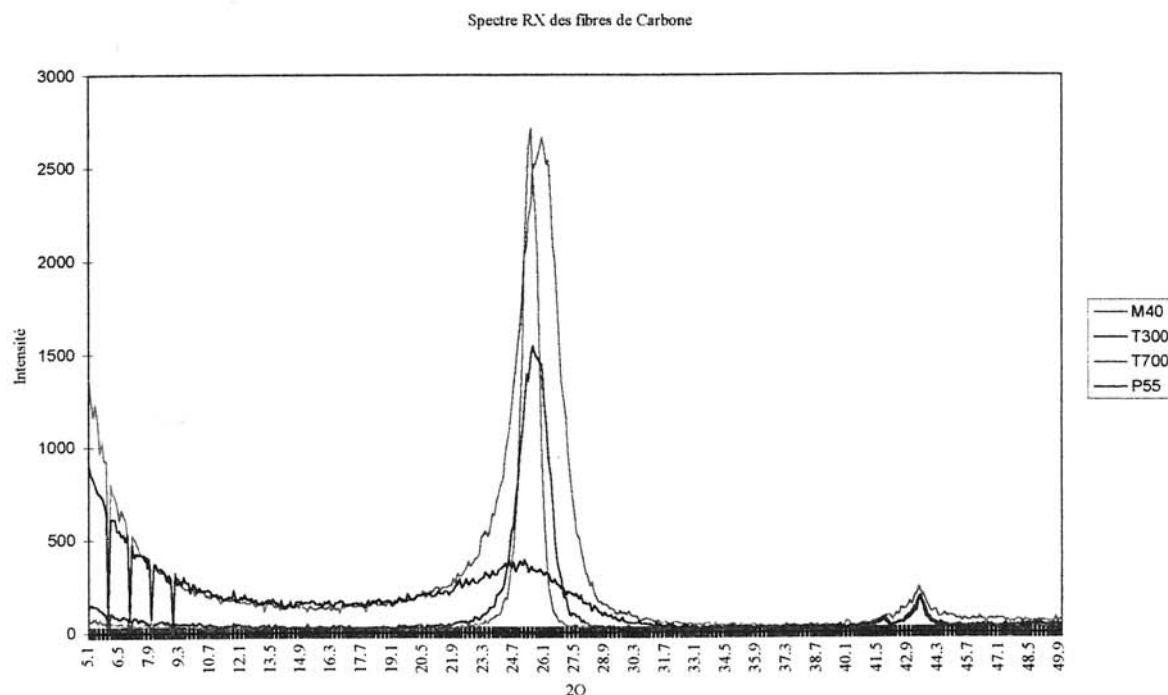


Figure II-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des fibres de carbone ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$).

Nous remarquons que :

- . les fibres ex-PAN (T300 et M40) sont caractérisées :

- . après stabilisation, par l'apparition d'un pic situé à $2\theta = 25^\circ$, qui est lié à la structure de la fibre PAN oxydée, formant une structure essentiellement amorphe,
- . par une augmentation de l'intensité de ce pic avec le degré de graphitisation de la fibre.

Ces résultats sont en accord avec ceux des auteurs antérieurs [TSA 93], [ZHA 95], [ZHU 96].

. pour les fibres ex-braï-mésophase (P55-S et FT 700) caractérisées par : [HUA 94]

- . le pic (002) est bien défini et se situe à environ $2\theta = 26^\circ$.
- . le pic (100) situé à $42 < 2\theta < 44^\circ$ est moins bien défini ; dans le cas de la fibre P55-S, de plus bas module, il est caractéristique d'une structure turbostratique ordonnée bidimensionnelle, alors que dans le cas de la fibre FT700, de plus haut module, il pourrait être le résultat de la sommation de deux pics, (110) et (101), suggérant la présence d'un ordre cristallin tridimensionnel.

La taille moyenne des empilements graphitiques peut être évaluée suivant l'axe c (L_c) à partir de la raie (002) et le diamètre moyen des couches (L_a) à partir des raies (101) et (110) : ces deux grandeurs définissent approximativement la taille d'un cristallite (figure II-4) :

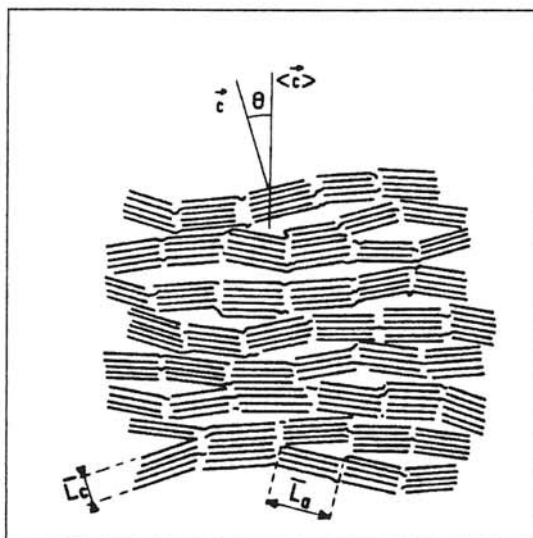


Figure II-4 : Coupe schématique d'un grain de carbone turbostratique : il est constitué de cristallites plus ou moins orientés, chacun d'eux étant défini par une taille moyenne L_a et une épaisseur L_c [NAS].

A partir des diffractogrammes obtenus pour les différents types de fibres, un affinement de type Rietveld nous a permis de déterminer le caractère Lorentzien de ces raies de diffraction.

Pour évaluer la taille des cristallites nous utilisons la formule de Scherrer correspondante [SHO 63], [RUL 67] :

$$L = K\lambda_{\text{CuK}\alpha}/(\beta_{\text{éch}}\cos\theta)$$

avec $\beta_{\text{éch}}$ tel que :

$$\beta_{\text{éch}} = \beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{inst}} \quad \text{pour les pics Lorentziens,}$$

$$\beta_{\text{éch}}^2 = \beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2 \quad \text{pour les pics Gaussiens.}$$

avec : K facteur de forme (K = 0,92 dans notre cas)

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5406\text{\AA},$$

β_{exp} , exprimé en radian, largeur intégrale de la raie (h k l) considérée,

β_{inst} , exprimé en radian, terme correctif dû à la dérive de l'appareillage ; il est déterminé à partir d'un cristal de silicium pur étalon et est tel que :

$$\beta_{\text{inst}}^2 = 0,0197(\tan\theta)^2 + 0,0187(\tan\theta) + 0,0009 \quad (\text{avec } R = 0,9976)$$

θ centre de gravité de la raie (h k l) considérée.

En raison de l'orientation préférentielle, seul L_c a pu être calculé dans certains cas.

L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau II-2 :

Fibre	Torayca T300	Torayca M40	Thornel P55-S	Tonen FT700
d_{002} (nm)	0,35	0,34	0,34	0,34
2θ (002)	24,90	25,94	25,99	26,22
L_c (nm)	1,78	5,71	7,99	15,80
L_a (nm) (101)	5,27	69,13	-	79,99
L_a (nm) (110)	-	90,09	-	134,41
$E_{\text{fournisseur}}$ (GPa)	230	392	381	700
Précurseur	PAN	PAN	BRAI- MESOPHASE	BRAI- MESOPHASE

Tableau II-2 : Mesures des tailles des cristallites des fibres de carbone.

Nous remarquons dans ce tableau que lorsque la température de traitement thermique augmente, ce qui est le cas lorsque nous passons des fibres ex-PAN aux fibres ex-brai, l'angle de Bragg varie peu, mais la raie de diffraction (002), correspondant à une structure proche du graphite, devient plus intense et sa largeur à mi-hauteur (et sa largeur intégrale) diminue. Cela implique une augmentation de la taille des cristallites (augmentation de L_c et L_a), une diminution de la distance interfeuillets d_{002} ainsi qu'une augmentation du taux de graphitisation des fibres et donc une augmentation de leur module d'Young.

Scott et al. [SCO 76] ont suggéré de relier microstructure et module d'Young. C'est une corrélation qui nous permet de confirmer l'étude de cristallinité que nous venons de réaliser.

La figure II-5 montre la variation du module d'Young E , donné par le fournisseur, en fonction de la taille L_c des cristallites :

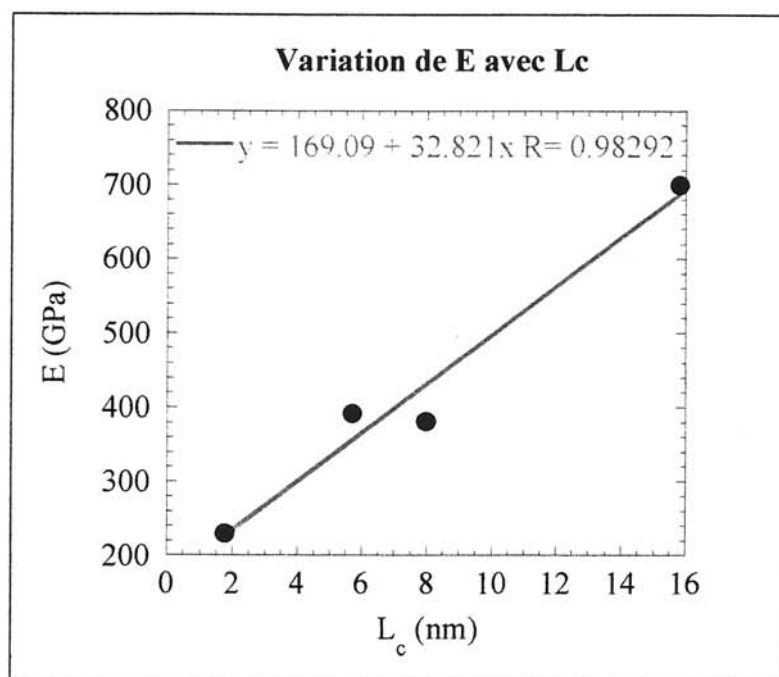


Figure II-5 : Relation entre E et la taille des cristallites.

En conclusion, les fibres que nous avons étudiées sont caractérisées par une distance interfeuillets comprise entre 0,35nm pour la fibre de plus bas module (T300) et 0,34nm pour la fibre de plus haut module (FT700), ce qui est supérieur à la valeur du graphite pur

(0,33nm). Les fibres ex-brai-mésophases, traitées à plus haute température, sont plus graphitées que les fibres ex-PAN à cause de la présence d'espèces organiques résiduelles, comme les groupements azotés présents dans le PAN de départ et qui sont difficiles à éliminer malgré les étapes de dénitrification. Ces groupements fonctionnels causent des défauts qui conduisent à un degré de graphitisation moindre.

II.3. SUSCEPTIBILITES DIAMAGNETIQUES :

II.3.1. Protocole expérimental :

Pour mettre en évidence l'anisotropie de susceptibilité des fibres utilisées, nous nous proposons de déterminer successivement la susceptibilité diamagnétique longitudinale $\chi_{//}$ et la susceptibilité diamagnétique radiale $\chi_{\perp}$. Ceci implique que, préalablement à la mesure, les fibres soient disposées parallèlement entre elles et que cette orientation soit maintenue. Nous réalisons pour cela des composites résine organique - fibres de carbone, de fraction volumique parfaitement déterminée à 30 % [ARA 78], dans lesquels les fibres ont été préalablement orientées par champ magnétique ($B = 2T$). La résine organique permet de maintenir les fibres alignées et de les manipuler. Sa susceptibilité diamagnétique n'est pas négligeable et sera prise en compte dans les mesures.

Pour chaque type de fibres, le composite est découpé en plaques de 1cm^2 qui sont ensuite empilées pour former un cube de $0,5\text{cm}^3$ de volume, au sein duquel les fibres sont toutes orientées dans la même direction. Ces plaques sont maintenues entre elles par un ruban de téflon, puis l'ensemble est fixé sur le porte échantillon.

Les mesures de susceptibilité de chaque cube sont effectuées à l'aide d'un magnétomètre à extraction à 270K. Deux types d'expériences sont réalisées : les fibres sont placées parallèlement puis perpendiculairement à la direction du champ magnétique afin d'obtenir respectivement l'aimantation longitudinale puis radiale du composite.

Après correction du diamagnétisme du porte échantillon, du téflon et du liant organique nous en déduisons les susceptibilités diamagnétiques longitudinales et radiales moyennes pour cet ensemble de fibres, ce qui permet d'obtenir l'anisotropie de susceptibilité diamagnétique moyenne.

Les valeurs de susceptibilités obtenues sont très faibles et risquent d'être entachées d'erreurs. Pour nous en affranchir nous avons porté les susceptibilités χ en fonction de l'induction magnétique B (Figures II-6 et II-7) de manière à définir le domaine dans lequel la susceptibilité est indépendante du champ (vers les champs forts). Ce sont les valeurs de χ correspondantes que nous avons utilisées pour obtenir la valeur de l'anisotropie de susceptibilité de chaque fibre. Ces valeurs sont regroupées dans le tableau II-3 :

Fibres	Précurseur	$\chi_{//} 10^{-6}$ (uem/g)	$\chi_{\perp} 10^{-6}$ (uem/g)	$\Delta\chi 10^{-6}$ (uem/g)	$\chi_m 10^{-6}$ (uem/g)
T300	PAN	-0,1701	-0,3175	0,1474	-0,2683
M40	PAN	-2,6172	-8,3092	5,7010	-6,4118
P55-S	Brai-Mésophase	-0,8122	-4,8265	4,0143	-3,4884
FT700	Brai-Mésophase	-0,4508	-9,3631	8,9123	-6,3923

Tableau II-3 : Mesures de susceptibilités diamagnétiques des fibres de carbone (avec $\chi_m = (\chi_{//} + 2\chi_{\perp})/3$).

II.3.2. Discussion :

Le magnétisme des différentes formes de carbone est très original et dépend très fortement de la présence ou de l'absence d'électrons π aromatiques [HER 94]. La composante diamagnétique très anisotrope [UBB 76] peut varier énormément et atteindre les valeurs les plus élevées connues pour un diamagnétisme de porteurs de charges libres (Théorie de Landau-Peierls).

Le graphite possède également une susceptibilité diamagnétique anisotrope. La susceptibilité parallèle aux plans (a, b) est pratiquement égale à la susceptibilité de l'atome libre ($\chi_{a,b} = \chi_{//} = -0,5 \cdot 10^{-6}$ uem/g). La susceptibilité suivant l'axe c, très élevée ($\chi_c = \chi_{\perp} = -30 \cdot 10^{-6}$ uem/g), est principalement due aux contributions des électrons libres. Elle est très

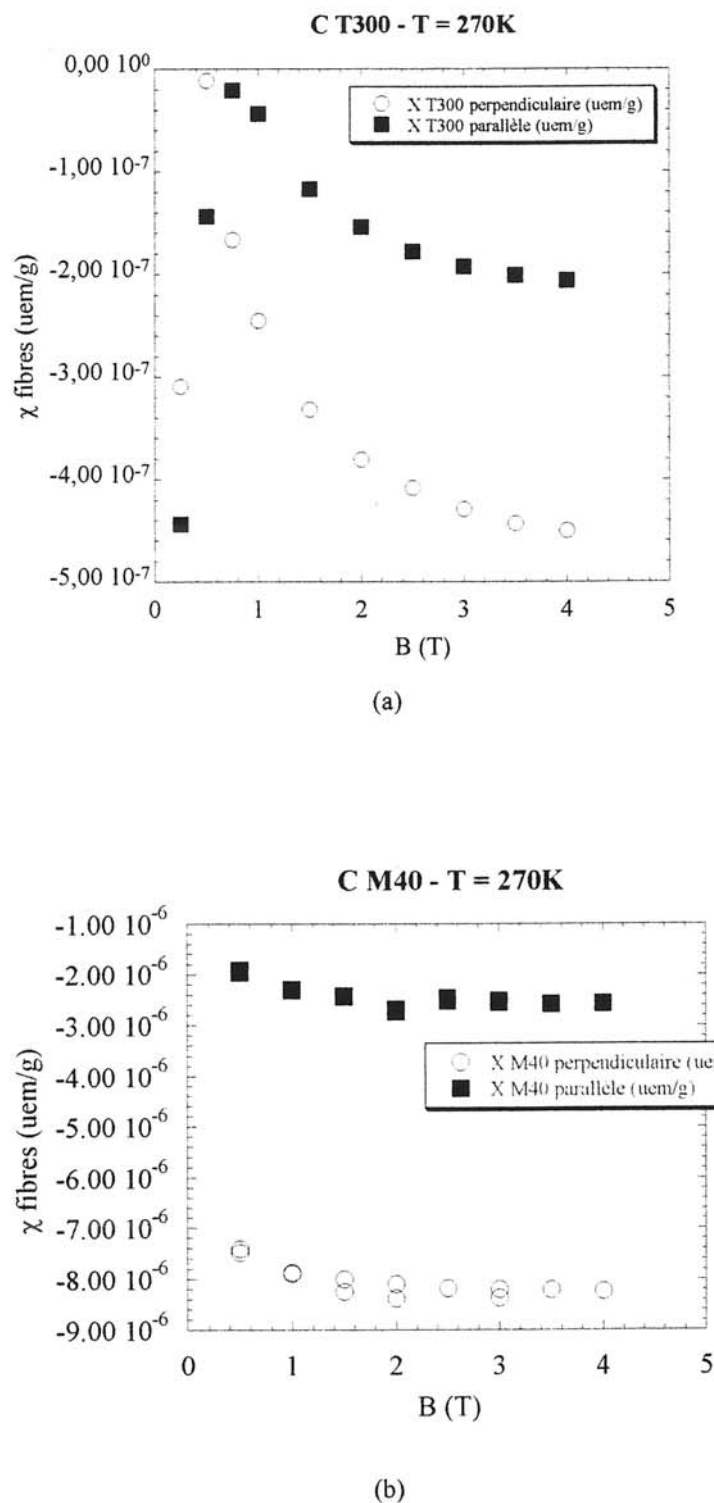


Figure II-6 : Mesure de l'anisotropie de susceptibilité diamagnétique des fibres de carbone ex-PAN :
(a) T300, (b) M40.

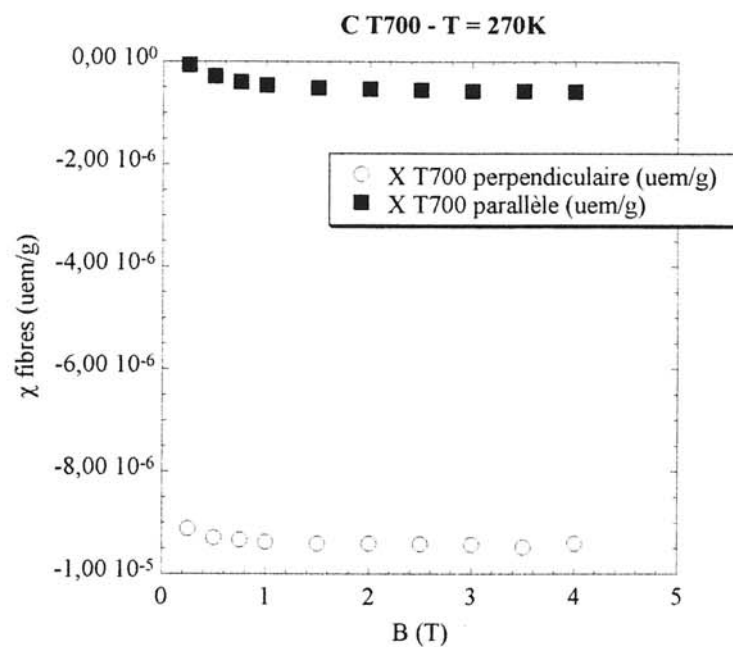
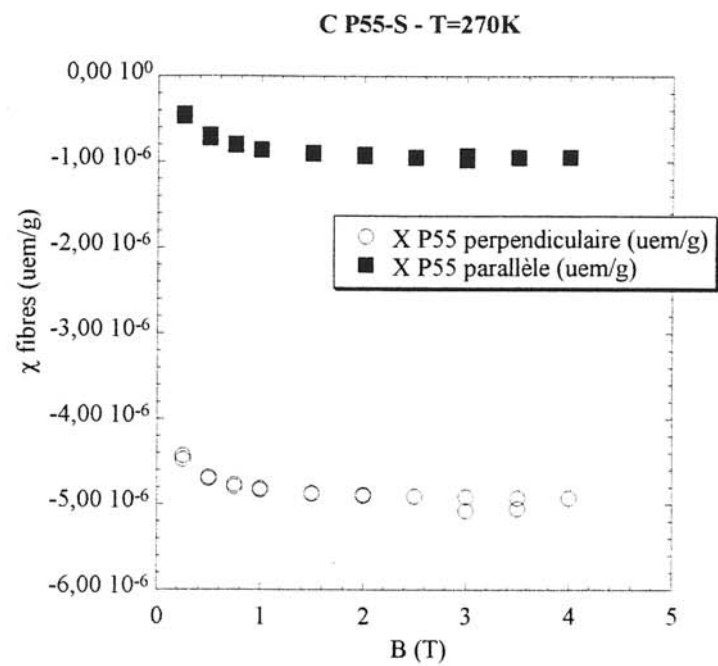


Figure II-7 : Mesure de l'anisotropie de susceptibilité diamagnétique des fibres de carbone ex-brai-mésophases :

(a) P55-S, (b) FT700.

sensible au degré de graphitisation du carbone, ce qui permet de l'utiliser comme outil de caractérisation des fibres de carbone graphite. En effet, Fischbach et al. [FIS 79] ont montré que la susceptibilité diamagnétique des fibres de carbone est très différente suivant la nature du précurseur organique PAN ou brai-mésophase, qui conditionne le taux de graphitisation ; c'est ce qui apparaît dans le tableau II-3.

Les fibres ex-PAN sont faiblement diamagnétiques en raison d'une contribution paramagnétique d'environ $0,5 \cdot 10^{-6}$ uem/g associée à la présence de quelques pour cents d'azote résiduel dans le matériau. L'azote est éliminé par une augmentation de la température de traitement thermique et la susceptibilité moyenne augmente en valeur absolue. C'est l'évolution que nous observons entre la fibre T300 et la fibre M40.

Pour les fibres ex-brai-mésophase, χ_m augmente également avec la température de traitement thermique. Ce comportement est dû à l'augmentation de l'ordre dans la structure et à celle de la taille effective des couches, ce qui provoque une augmentation de $\chi_{\perp}$. Cette valeur de χ_m , inférieure à celle d'un cristal de graphite ($\chi_m = -7,33 \cdot 10^{-6}$ uem/g), est due à la taille finale des couches et à la présence de défauts résiduels au sein de la structure.

Ainsi, les fibres ex-brai-mésophase qui sont plus graphitables que les fibres ex-PAN présentent une susceptibilité diamagnétique plus élevée.

II.4. RELATION MICROSTRUCTURE - SUSCEPTIBILITE :

Pinnick [PIN 54] a montré que la susceptibilité diamagnétique de cristallites de carbone turbostratique est une fonction de la taille de ces cristallites (Figure II-8).

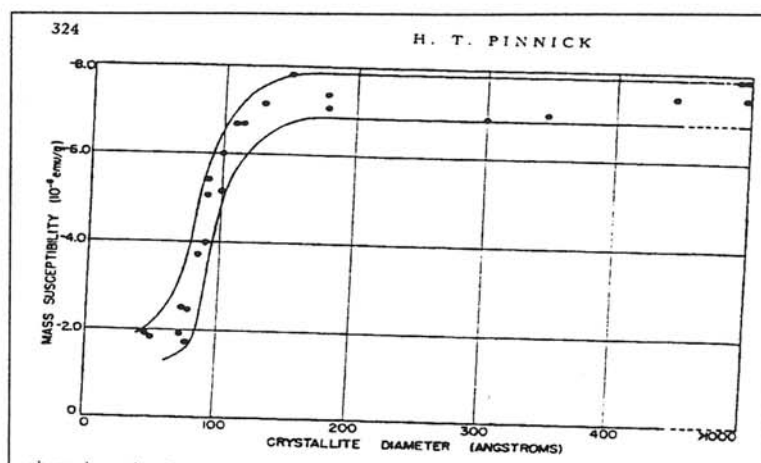


Figure II-8 : Evolution de la susceptibilité magnétique massique des cristallites en fonction de leur diamètre [PIN 54].

De même, Scott et al. [SCO 76] ont montré qu'il existe une corrélation entre la susceptibilité moyenne χ_m des fibres de carbone et leurs paramètres structuraux déterminés par diffraction des rayons X (L_c , L_a , d_{002}). En règle générale, χ_m augmente avec L_c et avec le module d'Young E . C'est ce que nous vérifions avec les valeurs regroupées dans le tableau II-4 :

Fibres	Précurseur	$\chi_m \cdot 10^{-6}$ (uem/g)	L_c (nm)	E fournisseur (GPa)
T300	PAN	-0,2192	1,78	230
M40	PAN	-4,5145	5,71	392
P55-S	Brai-Mésophase	-2,1503	7,99	381
FT700	Brai-Mésophase	-3,4215	15,80	700

Tableau II-4 : Valeurs de χ_m , L_c et E des fibres utilisées.

L'amélioration de l'organisation microstructurale réduit le taux de défauts et augmente la taille des cristallites ; par conséquent, le libre parcours moyen des électrons s'accroît. Or, la susceptibilité est principalement due aux contributions des électrons libres et est très sensible au degré de graphitisation, donc elle augmente avec celui-ci.

II.5. CONCLUSION :

Les fibres de carbone les plus graphitées, P55-S et FT 700, ont la plus grande anisotropie de susceptibilité diamagnétique, et possèdent un module d'Young très élevé. Ce sont ces fibres que nous privilégierons dans les essais d'orientation. En effet, l'augmentation du taux de graphitisation des fibres est due à l'augmentation de la taille des cristallites et à une diminution de la distance interfeuillets ce qui implique une augmentation du module d'Young et de la susceptibilité magnétique (par augmentation du libre parcours moyen des électrons). Elles s'orienteront donc plus rapidement sous champ magnétique que les fibres ex-PAN.

CHAPITRE III

ETUDE ANALYTIQUE DE L'ORIENTATION DE FIBRES SOUS CHAMP MAGNETIQUE

III.1. EQUATION DU MOUVEMENT :	34
III.1.1. Etude des couples agissant sur une fibre :	35
III.1.2. Energies magnétiques associées :	38
III.1.3. Facteurs de désorientation :	38
III.1.4. Cinétique d'orientation :	39
III.1.4.1. Influence de la susceptibilité magnétique du milieu :	40
III.1.4.2. Validité du modèle au voisinage de l'équilibre :	41
III.2. CHOIX DU TEMPS DE REFERENCE :	42
III.2.1. Calcul du temps d'orientation t :	42
III.2.2. Calcul du temps caractéristique d'orientation τ :	43
III.3. CALCUL DES TEMPS CARACTERISTIQUES D'ORIENTATION :	43
III.4. CONCLUSION :	45

L'action d'un champ magnétique uniforme sera utilisée, ainsi que nous l'avons précisé dans l'introduction générale, en appui d'une technique de mise en œuvre du matériau composite, visant à aligner des fibres céramiques. Il est donc important que les conditions de mise en œuvre soient parfaitement connues et prédéterminées afin de les prendre en compte dans les conditions opératoires générales.

Ce chapitre a pour but d'en identifier les paramètres pertinents et de déterminer leur influence sur les mécanismes d'orientation. Il est en particulier primordial, dans une procédure expérimentale, de connaître le temps maximal nécessaire à une telle orientation ; c'est l'objet de ce chapitre dans lequel toutes les formules sont exprimées en unités du système international.

Les fibres céramiques courtes que nous envisagerons sont :

- . les fibres de carbone graphite haut module (P55-S et FT700) et haute résistance (T300 et M40) dont nous avons étudié la microstructure et les propriétés magnétiques au chapitre précédent,
- . les fibres d'alumine (Al_2O_3),
- . les fibres de carbure de silicium (SiC).

III.1. EQUATION DU MOUVEMENT :

Chaque fibre est assimilée à un cylindre de rayon r , de longueur L , de volume V et de susceptibilité magnétique χ . Il convient de préciser que toutes ces fibres sont *diamagnétiques*.

Nous considérerons une seule fibre pour déterminer l'équation de son mouvement sous un champ magnétique statique homogène.

III.1.1. Etude des couples agissant sur une fibre :

Une fibre diamagnétique placée dans un fluide visqueux et soumise à l'action d'un champ magnétique statique homogène B , subit l'influence de trois couples : son couple d'inertie C_i , le couple visqueux C_v et le couple magnétique C_m (Figure III-1).

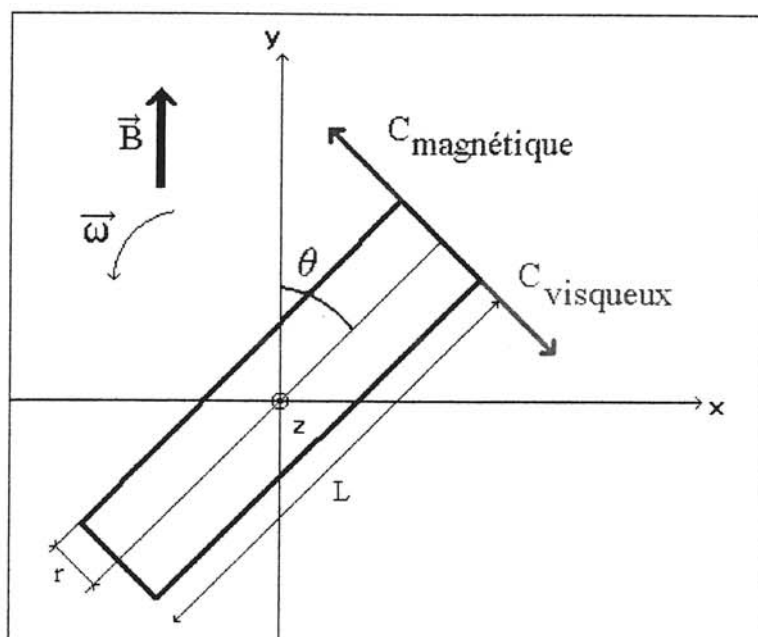


Figure III-1 : Couples agissant sur une fibre.

L'expression de C_i est la suivante :

$$C_i = I(d^2\theta/dt^2) \quad (1)$$

avec $I = (M/4)(L^2/3 + r^2)$ moment d'inertie de la fibre et $(d^2\theta/dt^2)$ son accélération angulaire.

C_v s'oppose au mouvement de la fibre et vaut :

$$C_v = -\xi(d\theta/dt) \quad (2)$$

ξ étant le coefficient de frottement visqueux du fluide et $(d\theta/dt)$ la vitesse angulaire de la fibre.

La validité de cette formule est limitée, comme nous l'avons montré à partir des travaux antérieurs, par la connaissance de l'expression de ξ . En effet, les ouvrages scientifiques ne donnent pas l'expression littérale du coefficient de frottement visqueux d'un

cylindre en mouvement dans un fluide, alors qu'elle est parfaitement connue pour une sphère. Dans la littérature, différentes formules d'approximation ont été proposées [YOS 69].

Jeffery et al. [JEF 22] ont déterminé l'expression analytique du coefficient de frottement visqueux ξ de particules ellipsoïdales immergées dans un fluide ayant un écoulement laminaire. Perrin [PER 34] a utilisé cette même expression pour développer une théorie de la diffusion d'orientation de particules ellipsoïdales quelconques immergées dans un fluide et soumises au mouvement brownien en présence d'un champ électrique externe susceptible de les orienter. Demetriades [DEM 58] s'est basé sur les travaux de Jeffery pour traiter de l'effet de champs électrostatiques sur l'orientation de particules colloïdales immergées dans un fluide en cisaillement. Ces auteurs font l'hypothèse que d'une part, l'ellipsoïde se déplace dans le fluide visqueux suffisamment lentement pour que l'on puisse négliger dans les équations hydrodynamiques les termes du second degré par rapport aux vitesses (approximation de Stokes) et que d'autre part, son mouvement varie suffisamment lentement pour que les effets dus à l'inertie du fluide soient également négligeables. L'expression de ξ est alors la suivante :

$$\xi = 2\pi\eta L^3 / (6\ln(L/r)-3) \quad (3)$$

avec η viscosité du fluide.

Cette formule est identique à celle proposée par Kirko et al. [KIR 82] dans le cas d'un cylindre, $\xi = A\eta L^3$ (où A était déterminé empiriquement), si nous posons $A = 2\pi/(6\ln(L/r)-3)$.

Un cylindre peut en effet être assimilé à un ellipsoïde très allongé. Signalons que cette formule a été également utilisée par Chabre [CHA 78], à un coefficient 2 près, pour étudier l'anisotropie diamagnétique et l'orientation de bâtonnets rétinéens cylindriques soumis à l'action d'un champ magnétique, ce qui est une situation proche de celle que nous étudions.

C'est l'équation de Kirko (3) que nous retiendrons pour la suite de notre étude.

Le couple magnétique $\vec{C}_m$ tend à faire tourner la fibre dans le champ et s'écrit : [ABR 76]

$$\vec{C}_m = \int_V \vec{M} \wedge \vec{B} \cdot dV + \int_V \vec{r} \wedge \vec{M} \cdot \nabla \vec{B} \cdot dV \quad (4)$$

avec M aimantation par unité de volume et $\vec{r}$ rayon vecteur .

Nous avons choisi d'utiliser un champ magnétique extérieur homogène ; le champ démagnétisant $B_{\text{dém}}$ à l'intérieur de la fibre diamagnétique est donc uniforme. L'aimantation M est également uniforme et le moment des forces associées à la fibre s'écrit : [RAN 92]

$$\vec{C}_m = V \cdot \vec{M} \wedge \vec{B} \quad (5)$$

Lorsqu'il existe une anisotropie de forme (L/d) ou une anisotropie magnétocristalline ($\chi_{//} \neq \chi_{\perp}$) et que le champ magnétique n'est pas appliqué suivant une direction principale de la fibre, cette anisotropie conduit l'aimantation à adopter une direction non parallèle à celle du champ appliqué. Il apparaît alors un couple de force magnétique qui tend à faire tourner la fibre.

L'expression de ce couple magnétique est alors différente selon que l'anisotropie de la fibre est *de forme* ou *magnétocristalline* [LAN 60], [ABR 76], [MIK 81].

Nous envisagerons successivement l'expression de C_m dans ces deux situations :

→ si la susceptibilité χ de la fibre présente une ***anisotropie de forme***, l'expression du couple est :

$$C_m = ((1-3n)/4\mu_0)\chi^2 B^2 V \sin 2\theta \quad (6)$$

où ρ est la masse volumique de la fibre, n le coefficient du champ démagnétisant le long de la plus grande dimension de la fibre et θ l'angle entre la direction de B et l'axe de révolution de la fibre,

→ si la susceptibilité de la fibre présente une ***anisotropie magnétocristalline***, celle-ci est prépondérante et l'expression du couple s'écrit :

$$C_m = (1/2\mu_0)\Delta\chi B^2 V \sin 2\theta \quad (7)$$

où $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$ est la différence de susceptibilité magnétique mesurée dans les deux directions de la fibre, et θ l'angle entre la direction du champ magnétique B et celle de plus forte susceptibilité algébrique de la fibre.

III.1.2. Energies magnétiques associées :

L'énergie d'anisotropie magnétique associée à un couple magnétique correspond à la variation maximale d'énergie pour chaque position de la fibre au temps t , par rapport à la direction du champ magnétique appliqué.

Les énergies d'anisotropie magnétiques associées aux couples magnétiques sont :

- dans le cas de l'anisotropie de forme :

$$\Delta E = ((1-3n)/4\mu_0)\chi^2 B^2 V \quad (8),$$

- dans le cas de l'anisotropie magnétocristalline :

$$\Delta E = (1/2\mu_0)\Delta\chi B^2 V \quad (9).$$

La position qui minimise l'énergie magnétique de la fibre est celle pour laquelle la direction de plus facile aimantation est parallèle à la direction du champ.

III.1.3. Facteurs de désorientation :

L'effet d'orientation du champ magnétique doit être suffisamment fort pour vaincre la résistance des forces visqueuses et convectives dans le fluide.

De plus, pour que l'orientation d'une fibre sous champ soit possible à température ambiante, la variation de l'énergie magnétique doit être grande devant l'énergie d'activation thermique $k_B T$ (k_B constante de Boltzmann, $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J/K}$ ou $k_B = 1,38.10^{-16} \text{ erg/K}$).

Considérons une fibre de carbone T300, de longueur $L = 1 \text{ mm}$, soumise à l'action d'un champ magnétique de 1 T . A température ambiante ($T = 298 \text{ K}$) elle possède une énergie d'anisotropie magnétique $\Delta E = 5.10^{-14} \text{ J}$. De même, pour une fibre de SiC de longueur $L = 1 \text{ mm}$, son énergie d'anisotropie magnétique vaut $\Delta E = 4.10^{-15} \text{ J}$. L'énergie d'activation thermique ($k_B T = 4.10^{-21} \text{ J}$) est faible devant l'énergie d'anisotropie magnétique et ne s'opposera pas à l'orientation de la fibre dans le cas des fibres de carbone. Ceci est encore

plus vrai pour les fibres de susceptibilité diamagnétique plus élevée que les fibres T300, c'est à dire M40, P55-S et FT700. En revanche, il convient d'établir si cette énergie est suffisante pour vaincre les forces de frottement visqueux. C'est l'objet du paragraphe suivant.

III.1.4. Cinétique d'orientation :

Dans les deux positions où le champ est parallèle à un axe de susceptibilité extrême ($\theta = 0$ degré et $\theta = 90$ degrés), le couple magnétique est nul et la fibre est immobile ; la position d'équilibre repérée par $\theta = 0$ degré correspond à un minimum d'énergie et donc à un équilibre stable ; la position d'équilibre repérée par $\theta = 90$ degrés correspond à un maximum d'énergie et donc à un équilibre instable. Dans ce cas, l'agitation thermique est suffisante pour déstabiliser cet équilibre et permettre au couple magnétique d'aligner la fibre suivant la position énergétiquement favorable [BEA 92].

L'équation du mouvement de la fibre soumise à un champ magnétique s'écrit :

$$C_m + C_v = C_i \quad (10)$$

Cette équation n'a de solution exacte que si le moment d'inertie I est nul [WHI 68]. Toutefois, si nous faisons l'hypothèse que le mouvement de la fibre au sein du fluide est assez lent pour pouvoir négliger les forces d'inertie [PER 34], l'équation (10) se simplifie sous la forme :

$$|C_m| = |C_v| \quad (11)$$

soit

$$2\tau(d\theta/dt) + \sin 2\theta = 0 \quad (11')$$

La solution de l'équation (11') est (12) :

$$\theta(t) = \arctan[\tan\theta_0 \exp(-t/\tau)]$$

Elle décrit la variation de l'angle que fait la fibre par rapport à la direction du champ en fonction du temps, depuis son orientation initiale θ_0 jusqu'à son orientation θ au temps t .

Cette équation fait intervenir τ temps caractéristique (défini Chapitre I, paragraphe I.1.) dont les expressions sont les suivantes :

- pour une fibre à anisotropie de forme :

$$\tau = 2\xi\mu_0 / \chi^2 B^2 V (1-3n) \quad (13),$$

Dans le cas d'une fibre cylindrique, $n = 0$ [HER 68], [KOB 96] et l'équation (13) se simplifie en :

$$\tau = 2\xi\mu_0 / \chi^2 B^2 V \quad (14).$$

- pour une fibre à anisotropie magnétocristalline :

$$\tau = \xi\mu_0 / \Delta\chi B^2 V \quad (15).$$

Les expressions montrent que, comme nous pouvions le penser, il est possible de diminuer les temps d'orientation en augmentant l'intensité du champ appliqué et/ou en diminuant la viscosité du milieu et/ou en utilisant des fibres de susceptibilité magnétique la plus élevée possible.

III.1.4.1. Influence de la susceptibilité magnétique du milieu :

Dans les équations précédentes seul le magnétisme de la fibre a été considéré. Il faudra cependant, dans certains cas, prendre en compte le magnétisme propre au fluide.

Soit χ_m la susceptibilité magnétique du milieu au sein duquel sont dispersées les fibres.

. Fibres à anisotropie magnétocristalline :

Il s'agit des fibres de carbone dont l'anisotropie de susceptibilité diamagnétique est la différence entre la susceptibilité diamagnétique radiale $\chi_{\perp}$ et la susceptibilité diamagnétique

longitudinale $\chi_{//}$. Dans ce cas, $\Delta\chi = (\chi_{//} - \chi_m) - (\chi_{\perp} - \chi_m) = \chi_{//} - \chi_{\perp}$. La susceptibilité magnétique du milieu ne modifie pas l'anisotropie de susceptibilité diamagnétique des fibres de carbone.

. Fibres à anisotropie de forme :

Il s'agit des fibres céramiques autres que le carbone, c'est à dire les fibres de verre, alumine, carbure de silicium.

Ces fibres sont très faiblement diamagnétiques. Nous pouvons craindre qu'il soit difficile de les orienter directement sous l'action d'un champ magnétique moyennement intense. Dans ces conditions, il est possible d'orienter ce type de fibres dans une solution aqueuse fortement paramagnétique, en utilisant par exemple, du nitrate de gadolinium ; la susceptibilité apparente χ_{app} de la fibre devient alors fortement diamagnétique [BEA 92]. Dans l'équation (13), nous substituons la susceptibilité apparente χ_{app} de la fibre à sa susceptibilité intrinsèque χ , avec :

$$\chi_{app} = \chi - \chi_m \quad (16)$$

où χ_m est la susceptibilité magnétique du fluide.

III.1.4.2. Validité du modèle au voisinage de l'équilibre :

Pour connaître le comportement de la fibre dans cette situation, il convient de résoudre l'équation (10) aux petits angles.

En exprimant chaque terme, l'équation (10) s'écrit :

$$I(d^2\theta/dt^2) + \xi(d\theta/dt) + A\sin 2\theta = 0 \quad (10')$$

Comme nous venons de le voir (paragraphe III.1.4.), cette équation n'a pas de solution sauf si I ou ξ est nul. Mais dans le cas particulier des petits angles, c'est à dire $2\theta < 10$ degrés, $\sin 2\theta \approx 2\theta$. L'équation (10') s'écrit alors :

$$I(d^2\theta/dt^2) + \xi(d\theta/dt) + A2\theta = 0 \quad (10'')$$

Nous retrouvons l'équation différentielle d'un oscillateur amorti. L'amortissement provient des frottements fluides.

Le calcul montre que le décrément logarithmique $\lambda = \xi/2I$ est très supérieur à sa valeur critique $\lambda_c = \sqrt{(2A/I)}$. La période T devient infiniment grande devant la pseudo-période T_0 , ce qui veut dire que θ diminue alors continûment jusqu'à s'annuler. Ses variations sont devenues apériodiques. L'oscillateur est donc apériodique amorti : il revient à sa position d'équilibre sans osciller, en un temps infini. Dans ces conditions, pour toutes les fibres, tout temps d'orientation est un temps infini ; nous devons donc choisir une autre grandeur physiquement définie.

III.2. CHOIX DU TEMPS DE REFERENCE :

A partir de l'équation (12), deux temps d'orientation d'une fibre peuvent être calculés :

$$\text{son temps d'orientation } t = \tau \ln(\tan\theta_0/\tan\theta_f) \quad (17)$$

où θ_0 est l'angle initial de la fibre par rapport à la direction du champ et θ_f l'angle final.

$$\text{son temps caractéristique d'orientation } \tau.$$

III.2.1. Calcul du temps d'orientation t :

Le temps d'orientation d'une fibre est obtenu pour une rotation allant de θ_0 à $\theta_f = 0$ degré. Dans ce cas, au signe près, soit le rapport des tangentes n'est pas défini, soit il est nul. Dans tous les cas, le logarithme népérien tend vers l'infini, donc le temps d'orientation t est infini. Ceci est confirmé par le fait que le mouvement est un oscillateur apériodique amorti.

De même, le temps maximum d'orientation d'une fibre est obtenu pour une rotation allant de $\theta_0 = 90$ degrés à $\theta_f = 0$ degré. Dans ce cas, les hypothèses de calcul influent sur le résultat, comme l'illustre le tableau III-1 :

θ_0 (degrés)	θ_f (degrés)	$\text{Ln}(\tan\theta_0/\tan\theta_f)$	$t = \tau \text{Ln}(\tan\theta_0/\tan\theta_f)$
90	0	$+\infty$	$+\infty$
89,999	0,001	22	22τ
89,9	0,1	12,7	$12,7\tau$
89	1	8,1	$8,1\tau$

Tableau III-1 : Relation entre le temps maximum d'orientation et le temps caractéristique.

L'expression du temps de rotation d'une fibre conduit à une valeur trop imprécise pour qu'elle puisse être retenue comme valeur caractéristique pour la suite de l'étude. Nous lui préférons τ temps caractéristique d'orientation.

III.2.2. Calcul du temps caractéristique d'orientation τ :

Nous avons vu précédemment (paragraphe III.1.4.) que la variation de l'angle d'orientation d'une fibre en fonction du temps est :

$$\theta(t) = \arctan[\tan\theta_0 \exp(-t/\tau)] \quad (12)$$

où τ est le temps caractéristique d'orientation (ou constante de temps). τ est un paramètre homogène à un temps dont dépend la rapidité de variation d'un phénomène à décroissance exponentielle. τ est tel que si $t = \tau$, $\tan\theta = (1/e)\tan\theta_0$.

Les équations (14) et (15) montrent que τ dépend uniquement des caractéristiques physiques, géométriques et magnétiques des fibres, de la viscosité du milieu et de l'intensité du champ appliqué. Il est donc parfaitement défini. C'est ce paramètre que nous retenons pour la suite de notre étude. De plus, à partir de l'équation (17), il est possible de remonter au temps d'orientation d'une fibre connaissant son temps caractéristique, à condition de connaître les valeurs de θ_0 et θ_f .

III.3. CALCUL DES TEMPS CARACTERISTIQUES D'ORIENTATION :

A partir des équations (14) et (15), nous calculons les temps caractéristiques d'orientation des fibres sous champ pour $B = 1T$, $T = 20^{\circ}C$ et pour les deux types d'anisotropie de fibres dont les caractéristiques physiques sont regroupées dans le tableau III-2. Les valeurs des susceptibilités diamagnétiques des fibres de carbone sont celles mesurées au chapitre précédent.

Fibre	Fournisseur	densité	r (μm)	$-\chi 10^{-6}$ (uem/g)	L (mm)
SiC	Nicalon	2,6	7,5	0,3	1
Al ₂ O ₃	Almax	4	10	0,4	1
C T300 (HR)	Torayca	2,16	3,5	0,14	0,486
C P55-S (HM)	Thornell	2	5	4,01	1

Tableau III-2 : Caractéristiques physiques des fibres utilisées.

Pour les fibres de SiC et Al₂O₃ présentant une susceptibilité isotrope, nous obtenons les valeurs rassemblées dans le tableau III-3 :

$$\tau = 2\xi\mu_0 / \chi^2 B^2 V \quad (14)$$

Fibres	τ (Eau) (s)	τ (Eau + Gd ³⁺) (s)	ξ théorique 10^{-12} (J.s)
SiC	4.10^4	75	0,24
Al ₂ O ₃	6.10^7	45	0,25
η (cp)	1	1	1

Tableau III-3 : Temps caractéristiques d'orientation des fibres SiC et Al₂O₃.

tandis que les temps caractéristiques des fibres de carbone sont rassemblés dans le tableau III-4 :

$$\tau = \xi \mu_0 / \Delta \chi B^2 V \quad (15)$$

Fibres	τ (Eau) (s)	τ (Huile Silicone) (s)	τ (Huile de synthèse) (s)	τ (Glycérine) (s)	ξ théorique 10^{-12} (J.s)
C P55-S	0,20	2,10	80	298	0,22
C T300	0,56	5,88	200	834	0,027
η (cp)	1,00	10,50	400	1490	1

Tableau III-4 : Temps caractéristiques d'orientation des fibres de carbone.

III.4. CONCLUSION :

La comparaison de ces deux tableaux montre sans ambiguïté que l'orientation des fibres de carbone, qu'elles soient Haut Module ou Haute Résistance, est possible et rapide quelles que soient la viscosité du milieu et la longueur des fibres. Elle montre également que l'orientation de fibres isotropes dans un milieu faiblement diamagnétique tel que l'eau est impossible. Nous pouvons toutefois, en modifiant la susceptibilité apparente de la fibre et donc en jouant sur celle du milieu, diminuer le temps d'orientation de manière très sensible et le rendre compatible avec une expérience.

Les temps d'orientation, dont nous venons de déterminer les équations, sont des informations indispensables pour la mise en œuvre d'un procédé expérimental. Il convient maintenant de valider expérimentalement ce modèle compte tenu du choix retenu pour le calcul de ξ et des approximations faites qui négligent les termes d'inertie et supposent un écoulement laminaire caractérisé par l'équation (3). C'est ce que nous avons réalisé à l'aide du dispositif décrit au chapitre suivant.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ORIENTATION DE FIBRES SOUS CHAMP MAGNETIQUE

IV.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL :	48
IV.1.1. Cahier des charges du dispositif :	48
IV.1.2. Montage :	48
IV.2. ETUDE EXPERIMENTALE :	51
IV.2.1. Détermination de ξ :	52
IV.2.1.1. Fibres de carbone : résultats expérimentaux :	54
IV.2.1.2. Fibres de SiC : résultats expérimentaux :	58
IV.2.1.3. Vérification des hypothèses :	59
IV.2.2. Détermination expérimentale des temps caractéristiques d'orientation :	61
IV.3. CONCLUSION :	66

Nous nous proposons dans ce chapitre de visualiser, dans un fluide visqueux, l'orientation de fibres sous champ magnétique.

L'objectif poursuivi est multiple.

Il s'agit tout d'abord de mesurer des temps expérimentaux d'orientation qui, rapportés aux valeurs théoriques, permettront de valider l'équation (12) : $\theta(t) = \arctan[\tan\theta_0 \exp(-t/\tau)]$.

Il conviendra également de vérifier que la coïncidence des valeurs théoriques et expérimentales n'est pas fortuite et que les approximations utilisées pour obtenir les expressions du temps sont opportunes. Nous avons en effet supposé que :

- . l'écoulement du fluide autour des fibres est laminaire,
- . les termes d'inertie sont négligeables,
- . le coefficient de frottements visqueux ξ du fluide sur les fibres pouvait être exprimé par l'équation (3) : $\xi = 2\pi\eta L^3 / (6\ln(L/r) - 3)$.

Le dispositif que nous avons conçu permet d'accéder à ces divers paramètres ; nous avons en particulier veillé à ce qu'il n'en introduise pas de nouveaux. C'est ainsi que, alors que la formule est établie pour une seule fibre, nous en observerons plusieurs après avoir pris soin de limiter la fraction volumique à $V_F = 0,05\%$. Dans ces conditions, les frottements entre fibres peuvent être négligés.

Par ailleurs, compte tenu du nombre important de variables (η , B^2 , r^2 , L^3 , $\Delta\chi$ ou χ^2 , ω , θ) intervenant dans la mesure de τ , et donc de t , et de la dispersion des mesures ou des incertitudes relatives liées à ces variables, un écart de l'ordre de 20% entre les grandeurs expérimentales et les grandeurs théoriques est tout à fait acceptable.

De plus, il convient de préciser que les mesures de la susceptibilité diamagnétique des fibres de carbone ont été effectuées sur un ensemble de fibres. Nous avons donc obtenu une valeur moyenne de cette susceptibilité. Donc, si au cours d'une expérience nous n'étudions le comportement que d'une seule fibre, il ne nous est pas possible de connaître la valeur exacte de sa susceptibilité, compte tenu de la présence de défauts microstructuraux particuliers au sein de cette fibre qui modifient la susceptibilité et s'ajoutent à la dispersion des mesures.

IV.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

L'ensemble des expériences décrites dans ce chapitre a été effectué au sein de l'Equipe Matformag du CNRS de Grenoble.

IV.1.1. Cahier des charges du dispositif :

Le dispositif est conçu pour observer et filmer in situ le mouvement d'orientation des fibres céramiques plongées dans un fluide, afin de déterminer le temps d'orientation. Ce montage étant placé dans un champ magnétique intense délivré par des bobines supraconductrices, il est nécessaire de respecter les conditions suivantes :

- . la cellule contenant les fibres et le fluide doit être transparente et doit pouvoir tourner autour d'un axe horizontal,
- . le système d'entraînement de la cellule ne doit comporter aucune pièce magnétique,
- . la vitesse de rotation de la cellule doit être assez lente et réglable,
- . la cellule doit être puissamment éclairée,
- . la caméra placée face à la cellule doit résister à des champs magnétiques intenses,
- . les observations réalisées grâce à la caméra doivent pouvoir être enregistrées,
- . la structure support du montage doit être amagnétique, et sa largeur ne doit pas excéder 120mm,
- . le montage doit être facilement amovible du trou de champ,
- . l'ensemble cellule - caméra doit se trouver dans la zone homogène du champ magnétique (gradient de champ nul).

IV.1.2. Montage :

Le champ magnétique est fourni par des bobines en NbTi, supraconductrices à la température de l'hélium liquide. Les cryostats dans lesquels se trouvent les bobines ont la particularité de disposer d'une ouverture cylindrique de 120mm de diamètre, dans laquelle

peut être inséré soit un four, soit un dispositif de caractérisation. Le champ magnétique délivré est essentiellement vertical, les composantes radiales étant relativement faibles, surtout au voisinage de l'axe central. Il existe un gradient de champ constitué d'une zone de champ homogène autour de la position $z = 0$, et des zones de fort gradient de champ dans lesquelles l'intensité du champ peut varier entre 0 et 8T.

Le dispositif expérimental est représenté sur les figures IV-1, IV-2, IV-3.

La cellule (6) est fixée sur un réducteur (5) entraîné par un moteur (8) à vitesse contrôlée (9). Une caméra est placée face à cette cellule (7) ; elle permet de filmer le mouvement d'orientation des fibres. Ces films sont enregistrés sur un ordinateur (11). L'ensemble caméra - cellule - réducteur est fixé sur des profilés en aluminium et placé dans le trou de champ (diamètre 120 mm) de la bobine supraconductrice (1), (2), sous un éclairage puissant (3), (4). La température dans le trou de champ est de 20°C.

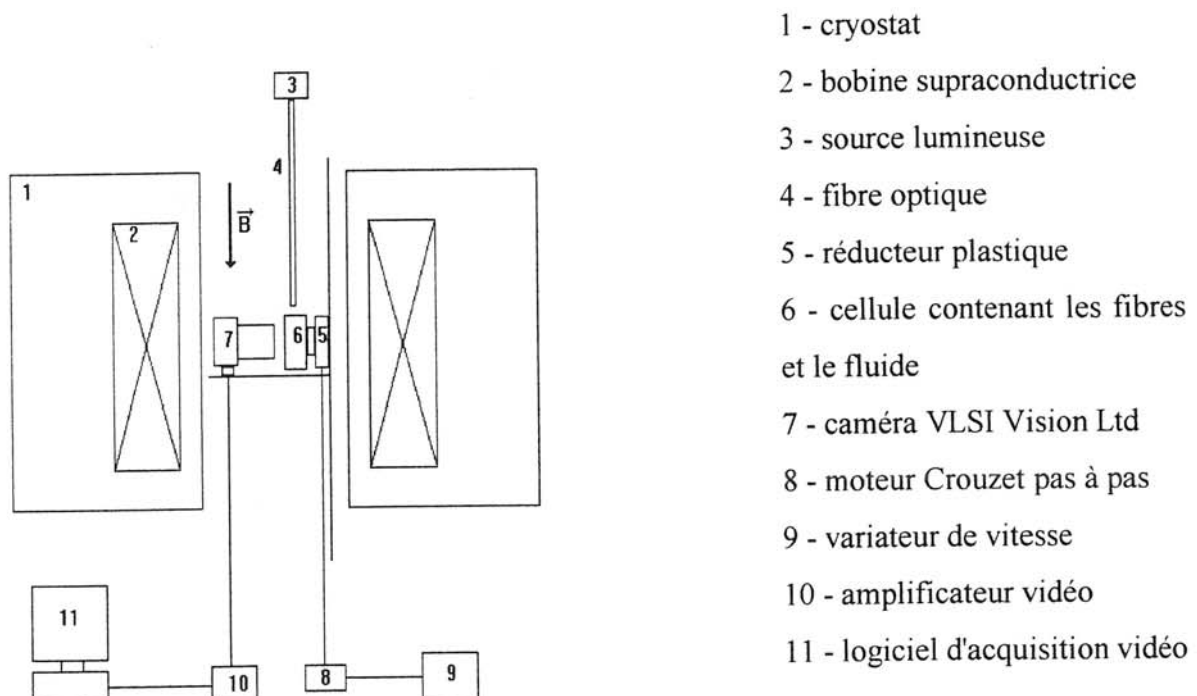


Figure IV-1 : Schéma du dispositif expérimental.

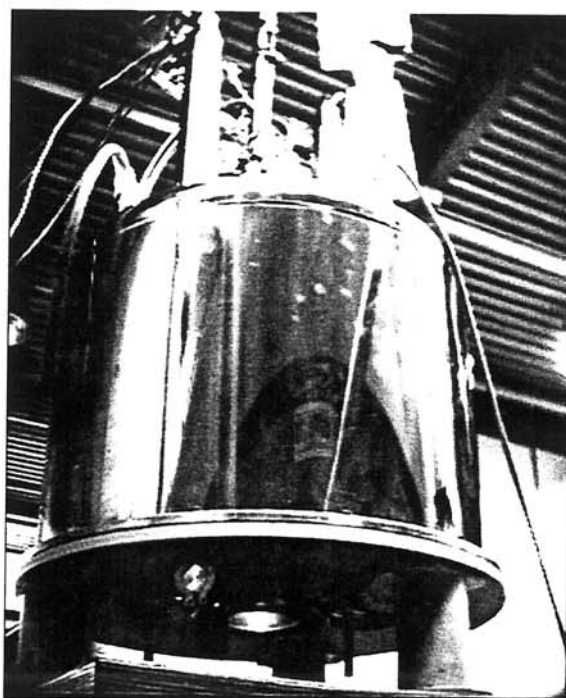


Figure IV-2 : Vue de la bobine supraconductrice.

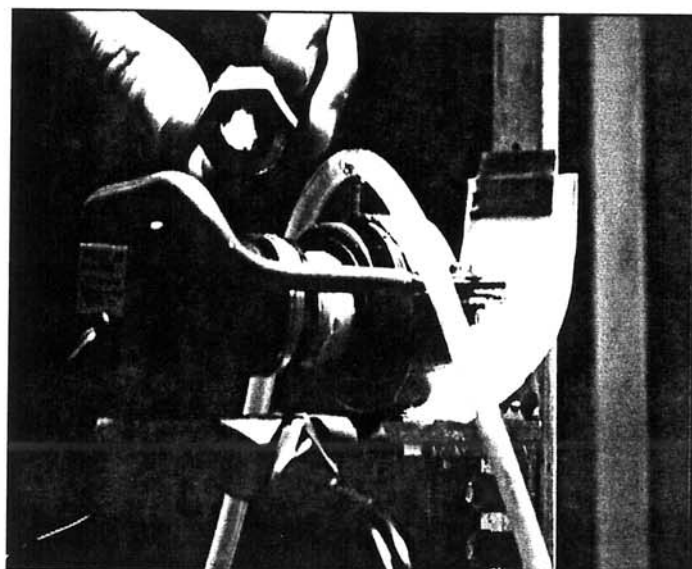


Figure IV-3 : Vue du dispositif expérimental.

IV.2. ETUDE EXPERIMENTALE :

Deux types d'expériences sont à mener :

. la première permettra de déterminer ξ et de vérifier la pertinence des approximations,

. la deuxième donnera une validation de l'équation (12) en accédant à la mesure de τ .

Les fibres de carbone seront orientées en utilisant les fluides choisis dans l'application numérique (Chapitre III, tableau III-4) afin d'étudier l'influence de la viscosité.

Par contre, les essais d'orientation des fibres SiC seront réalisés exclusivement dans une solution aqueuse molaire de nitrate de gadolinium.

L'ensemble des caractéristiques des fibres et des fluides sont rassemblées dans les tableaux IV-1 et IV-2 :

Origine et Type	densité	d (μm)	L (μm)	L/d
TORAYCA C T300	1,76	7 ± 1 [PIQ 93]	486 à 2% près	69
AMOCO C P55-S	2,01	$10 \pm 1,7$ [PIQ 93]	1050 à 2% près	105
Nicalon SiC	2,60	15	1000 500	67 33

Tableau IV-1 : Principales caractéristiques des fibres étudiées.

Nature	η (cP) à 20°C	densité
eau	1	1
Huiles Silicones	10,5	1
Glycérine	1490	1,26

Tableau IV-2 : Principales caractéristiques des fluides utilisés.

Pour accéder à τ nous mesurerons les temps d'orientation des fibres de carbone T300 et P55-S par enregistrement vidéo du temps et de l'angle des fibres par rapport à la direction du champ. Il sera indispensable de mesurer au préalable le rapport $\xi/\Delta\chi$, non déterminé dans la littérature, qui est nécessaire au tracé de la courbe théorique.

IV.2.1. Détermination de ξ :

Le coefficient de frottement visqueux ξ est un facteur introduit dans l'expression du couple visqueux (équation 2). L'équation (11') :

$$2\tau(d\theta/dt) + \sin 2\theta = 0$$

peut se mettre sous la forme :

$$\sin 2\theta = C\omega/B^2 \quad (11'')$$

dans laquelle ξ est compris dans le facteur C dont l'expression est :

$$\text{. pour les fibres à anisotropie magnétocristalline : } C = (2\xi\mu_0)/(\Delta\chi V) \quad (18),$$

$$\text{. pour les fibres à anisotropie de forme : } C = (4\xi\mu_0)/(\chi^2 V) \quad (19).$$

La variation de $\sin 2\theta$ en fonction de ω/B^2 est une droite de pente C dont la détermination permet de remonter à ξ . Pour cela nous avons mis en place un dispositif susceptible de suivre la variation de l'angle de rotation des fibres avec leur vitesse de rotation.

Le principe de l'expérience est basé sur la méthode du champ tournant [PRO 71], [CLA 72], [KNE 82], [CIA 97], qui consiste à faire tourner un champ magnétique homogène

autour de la cellule contenant un fluide dans lequel des fibres sont dispersées. Dans notre cas, le champ magnétique délivré par la bobine supraconductrice du laboratoire étant statique c'est la cellule qui est mise en rotation dans le champ au moyen d'un réducteur.

Un équilibre s'établit entre les couples magnétique et visqueux pour des valeurs particulières de ω/B^2 . Il leur correspond une valeur d'équilibre de l'angle θ par rapport à la direction du champ (Figure IV-4). Cet équilibre est stable pour $0 \text{ degré} < \theta < 45 \text{ degrés}$ et instable pour $45 \text{ degrés} < \theta < 90 \text{ degrés}$ (Figure IV-5).

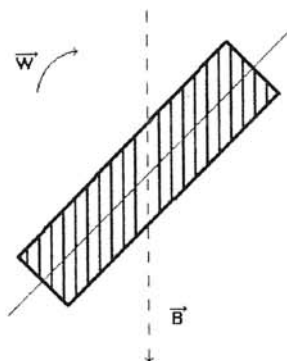


Figure IV-4 : Angle de déviation de la fibre par rapport à la direction du champ, lorsque la cellule est en rotation.

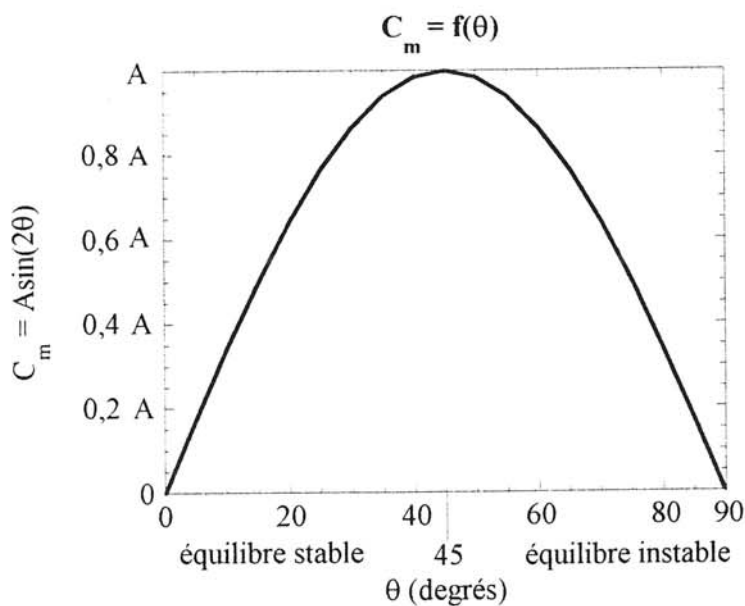


Figure IV-5 : Variation de l'intensité du couple magnétique en fonction de l'angle θ .

Pour chaque valeur de B fixée, ω doit être ajustée de telle sorte que $\theta < 45$ degrés afin que le couple visqueux soit inférieur au couple magnétique ; dans le cas contraire, les fibres ont un mouvement désordonné et sont entraînées par la rotation de la cellule.

Cette condition se traduit par :

$$\cdot \text{ pour les fibres à anisotropie magnétocristalline } \omega < (\Delta\chi B^2 V)/(2\xi\mu_0) \quad (20),$$

$$\cdot \text{ pour les fibres à anisotropie de forme } \omega < (\chi^2 B^2 V)/(4\xi\mu_0) \quad (21).$$

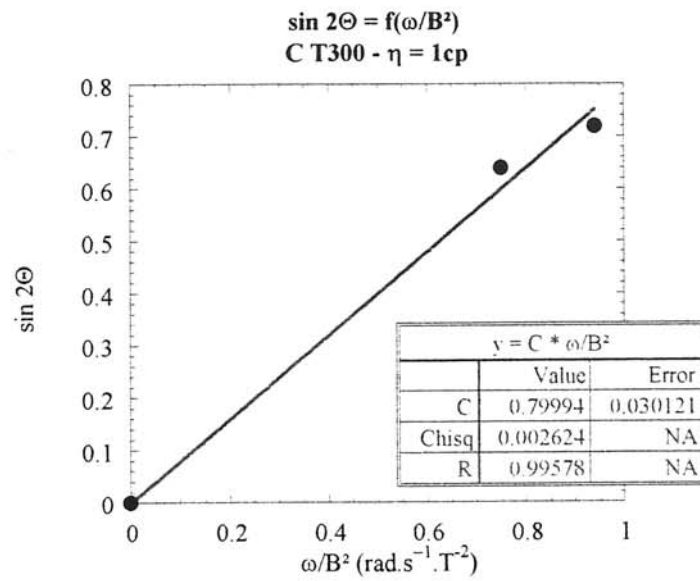
Le protocole expérimental de mise en oeuvre est le suivant :

les fibres sont placées dans la cellule dans le fluide de viscosité choisie. Elles sont ensuite dispersées par ultrasons pendant 15 minutes. La cellule placée sous champ est mise en rotation à une vitesse variant entre 0 et 12 tr/mn ; l'intensité du champ peut varier de 0 à 7 T, afin de faire varier le rapport ω/B^2 .

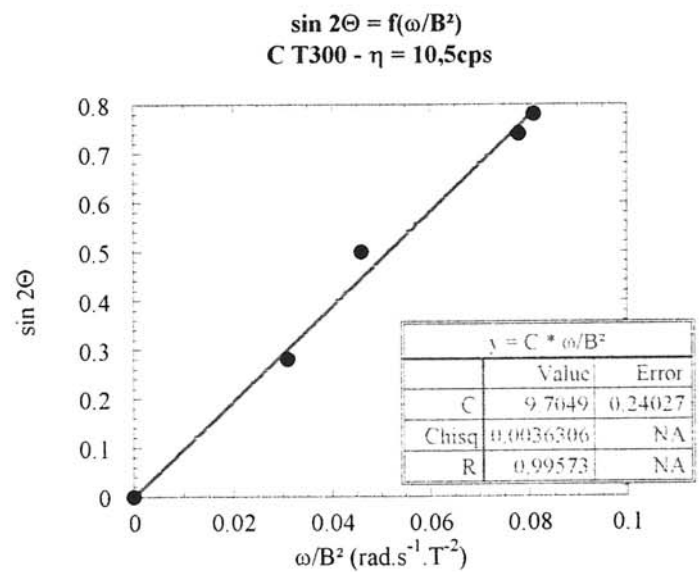
Pour chaque valeur de ω/B^2 , une fois l'équilibre dynamique des fibres atteint, nous figeons une image du film et nous l'enregistrons sur ordinateur, ceci pour les deux sens de rotation (+) et (-) de la cellule afin d'annuler une éventuelle erreur sur la référence $\theta = 0$. Nous mesurons sur le film les angles moyens θ_m^+ et θ_m^- des fibres. Cette expérience est reproduite de nombreuses fois. L'ensemble des valeurs de θ mesurées est moyenné pour donner $2\theta_m = \theta_m^+ + \theta_m^-$.

IV.2.1.1. Fibres de carbone : résultats expérimentaux :

A partir des valeurs de θ nous construisons les courbes $\sin 2\theta = f(\omega/B^2)$ dont la pente est C (Figures IV-6 et IV-7).



(a)



(b)

Figure IV-6 : Calcul de la pente C pour les fibres de carbone T300 : (a) $\eta = 1\text{cp}$, (b) $\eta = 10,5\text{cps}$.

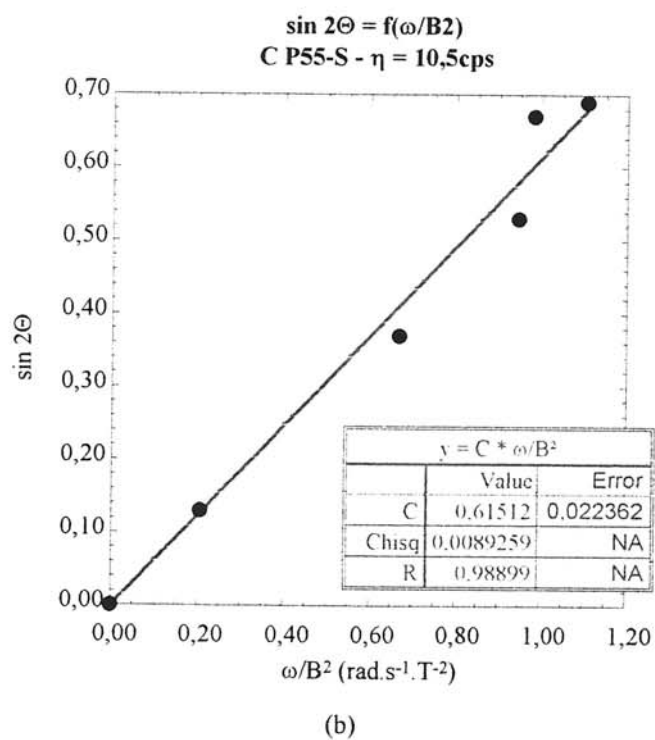
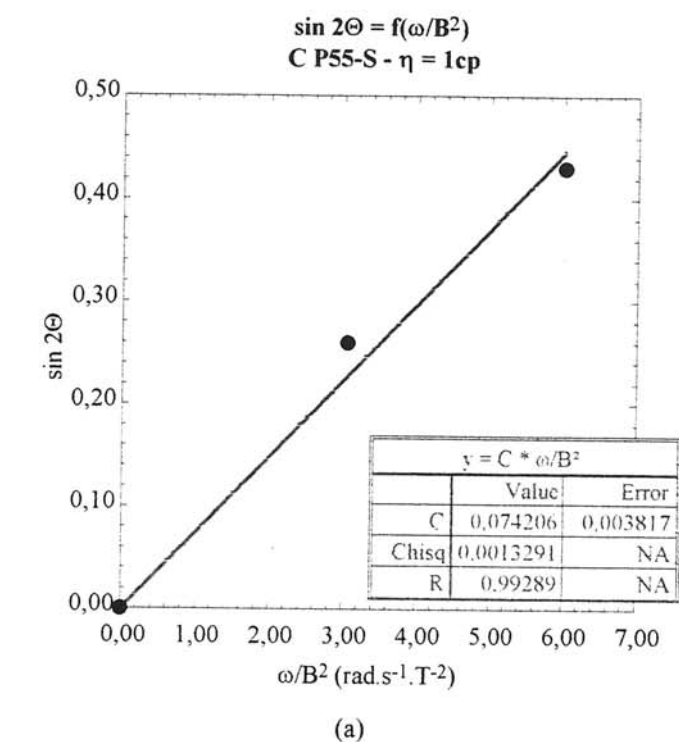


Figure IV-7 : Calcul de la pente C pour les fibres de carbone P55-S : (a) $\eta = 1\text{cp}$, (b) $\eta = 10,5\text{cps}$.

Les valeurs de C obtenues sont regroupées dans le tableau IV-3.

Les valeurs du coefficient de frottement visqueux obtenues ($\xi_{\text{expérimental}}$) sont à comparer aux valeurs théoriques ($\xi_{\text{théorique}}$) obtenues à partir de l'équation (3) ($\xi = 2\pi\eta L^3 / (6\ln(L/r)-3)$, Partie I, Chapitre III).

Fibres	T300	T300	P55-S	P55-S
$\Delta\chi 10^{-6}$ (uem/g)	0,14	0,14	4,01	4,01
η (cps)	1	10,5	1	10,5
C (s.T ² /rad)	0,80	9,70	0,07	0,61
R	0,99	0,99	0,99	0,99
R _{minimum}	0,99	0,88	0,99	0,81
Retenu	non	oui	non	oui
$\xi_{\text{expérimental}} 10^{-12}$ (J.s)	0,019	0,23	0,23	1,94
$\xi_{\text{théorique}} 10^{-12}$ (J.s)	0,027	0,28	0,22	2,31
Ecart relatif (%)	42	22	5	20

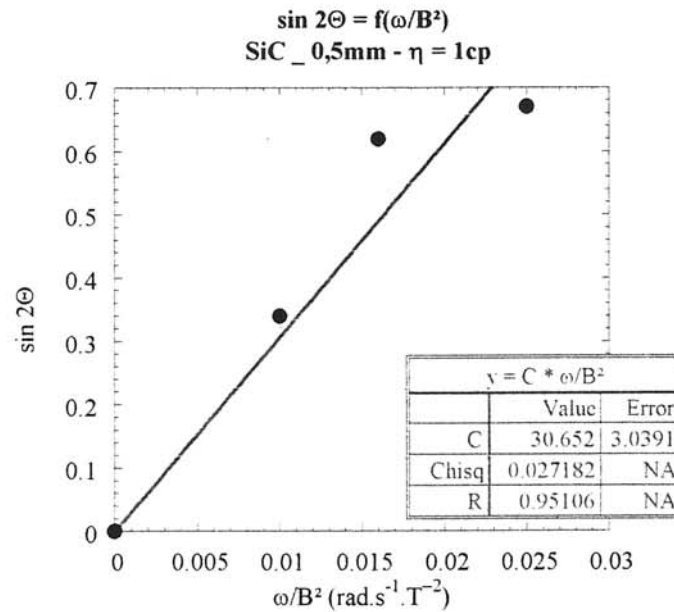
Tableau IV-3 : Détermination de la constante C et calcul du coefficient de frottement visqueux ξ .

Les valeurs les plus significatives de C sont celles obtenues pour les expériences réalisées avec un fluide de viscosité $\eta=10,5\text{cps}$. En effet, la viscosité du fluide a permis d'obtenir une dispersion des fibres meilleure que dans le fluide de viscosité 1cp donc un plus grand nombre de points expérimentaux. De plus, la dispersion de ces points sur le graphe est meilleure et le coefficient de corrélation linéaire R est nettement supérieur au coefficient de corrélation linéaire minimum R_{minimum} ; ce sont ces valeurs qui sont retenues pour la suite de l'étude.

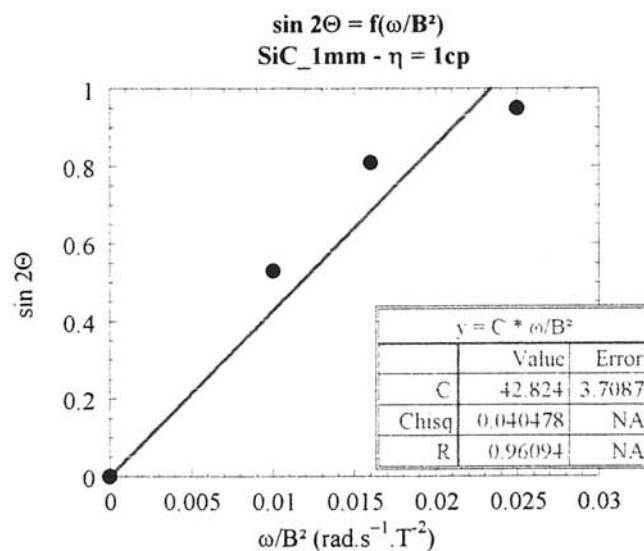
Nous pouvons noter que l'écart relatif est de l'ordre de 20%, ce qui est tout à fait acceptable, comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, compte tenu des incertitudes de mesure sur les angles, la valeur du champ magnétique, la vitesse de rotation de la cellule, la mesure de la longueur, du rayon et de l'anisotropie de susceptibilité diamagnétique des fibres.

IV.2.1.2. Fibres de SiC : résultats expérimentaux :

Comme pour les fibres de carbone, à partir des valeurs de θ nous construisons les courbes $\sin 2\theta = f(\omega/B^2)$ dont la pente est C (Figure IV-8).



(a)



(b)

Figure IV-8 : Détermination de la constante C pour les fibres de SiC Nicalon : (a) L = 0,5mm, (b) L = 1mm.

Les valeurs de C obtenues sont regroupées dans le tableau IV-4 :

Fibres	SiC - 0,5 mm	SiC - 1mm
$\chi_{app} 10^{-4}$	2,3	2,3
η (cp)	1	1
C (s.T ² /rad)	30,65	42,82
R	0,95	0,96
R _{minimum}	0,95	0,95
$\xi_{\text{expérimental}} 10^{-12}$ (J.s)	0,028	0,31
$\xi_{\text{théorique}} 10^{-12}$ (J.s)	0,03	0,24
Ecart relatif (%)	7	29

Tableau IV-4 : Détermination de la constante C et calcul du coefficient de frottement visqueux ξ .

Les valeurs du coefficient de frottement visqueux obtenues ($\xi_{\text{expérimental}}$) sont également à comparer aux valeurs théoriques ($\xi_{\text{théorique}}$) obtenues à partir de l'équation (3) ($\xi = 2\pi\eta L^3 / (6\ln(L/r)-3)$, Partie I, Chapitre III).

Comme pour les fibres de carbone, l'écart relatif est de l'ordre de 20%. ceci est tout à fait acceptable compte tenu des incertitudes de mesure liées à la difficulté d'orienter les fibres de SiC qui ne présentent qu'un effet de forme, alors que les fibres de carbone prennent en compte l'anisotropie magnétique.

IV.2.1.3. Vérification des hypothèses :

L'expérience de la cellule tournante, qui nous permet de déterminer ξ , permet également de vérifier les hypothèses initiales :

- . le mouvement des fibres, par rapport au fluide, est suffisamment lent pour pouvoir négliger les forces d'inertie,
- . l'écoulement du fluide est laminaire,

Le type d'écoulement d'un fluide est caractérisé par le nombre de Reynolds Re , nombre sans dimension :

$$Re = \rho_L U d / \eta \quad (22)$$

avec : ρ_L masse volumique du fluide,

U vitesse du fluide ($U = R\omega$, R rayon de la cellule et ω sa vitesse angulaire)

d diamètre de la fibre,

η viscosité du fluide.

Les différentes valeurs du nombre de Reynolds obtenues à partir des valeurs expérimentales (tableau IV-5) montrent que dans tous les cas $Re \ll 5$. Nous en déduisons que l'écoulement du fluide autour de la fibre est laminaire et essentiellement déterminé par les forces visqueuses [BRU 70], [CAN]. L'écoulement est représenté figure IV-9.

	SiC 1cp	C T300 1cp	C T300 10,5cps	C P55-S 1cp	C P55-S 10,5cps
ω (rad/s)	Re (10.E-5)	Re (10.E-5)	Re (10.E-5)	Re (10.E-5)	Re (10.E-5)
0,51	3,82	1,78	0,18	-	-
0,54	-	-	-	2,7	0,27
0,63	4,71	2,2	-	3,15	0,38
0,75	-	-	0,26	3,75	0,41
0,81	6,12	-	-	-	-
0,94	-	3,3	0,33	4,7	0,47
1,25	-	-	0,44	-	-

Tableau IV-5 : Calcul du nombre de Reynolds.

La valeur maximale du nombre de Reynolds atteinte au cours des expériences est $Re = 6.10^{-5}$.

Or, par définition, $Re = \text{forces d'inertie} / \text{forces visqueuses}$.

Les forces d'inertie sont donc négligeables devant les forces visqueuses. L'écoulement autour du cylindre est purement visqueux, il n'y a pas de décollement. De plus, cet

écoulement étant symétrique et sans oscillation, il n'y a donc pas de mouvement de rotation du cylindre sur lui-même.

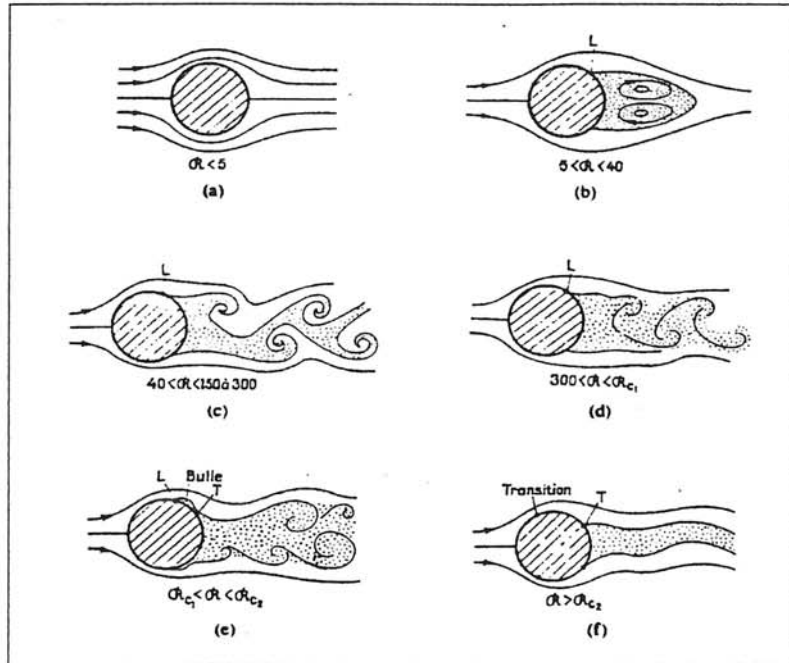


Figure IV-9 : Structure de l'écoulement autour d'un cylindre d'axe perpendiculaire au déplacement du fluide. Aux très faibles valeurs de Re , l'écoulement est symétrique [COM II].

De plus, si nous faisons un calcul de l'ordre de grandeur des différents couples intervenant dans l'équation du mouvement, nous constatons que le couple magnétique C_m et le couple visqueux C_v sont cinq ordres de grandeur supérieurs au couple d'inertie C_i . Le moment d'inertie I des fibres est donc négligeable.

IV.2.2. Détermination expérimentale des temps caractéristiques d'orientation :

Elle consiste à visualiser l'orientation sous champ des fibres de carbone dispersées dans un fluide transparent et suffisamment visqueux, afin d'estimer leur temps d'orientation.

La mesure de l'angle d'une même fibre par rapport à la direction du champ, pour chaque image du film, permet de tracer la courbe θ en fonction de t , pour chaque type de fibre et chaque valeur de champ fixée. Cette courbe sera paramétrée à partir de l'équation (12). Un

ajustement de la courbe suivant ce modèle permet d'accéder au temps caractéristique d'orientation τ . La détermination expérimentale de la valeur de l'angle initial étant assez aléatoire, cette valeur est également choisie comme variable d'ajustement.

La fraction volumique (0,05%) de fibres est dispersée, par ultrasons pendant 15 minutes, dans la cellule contenant la glycérine dont la viscosité élevée permet une bonne dispersion et une bonne suspension des fibres. Cette dernière est alors placée sous champ et maintenue immobile.

De façon à obtenir une information significative et facile à interpréter toutes les fibres sont préalablement orientées parallèlement entre elles. La cellule est ensuite tournée d'environ un quart de tour et soumise au champ magnétique. Le mouvement de rotation de l'ensemble des fibres est alors filmé à la vitesse d'une image par seconde, pour chaque valeur de champ (Figure IV-10).

Les valeurs de θ relatives à une même fibre, et pour des valeurs de B comprises entre 4 et 8T, sont portées en fonction du temps. La variation est représentée sur les figures IV-11 et IV-12.

Cinétique d'orientation de fibres de carbone T300 sous un champ magnétique de 6T.

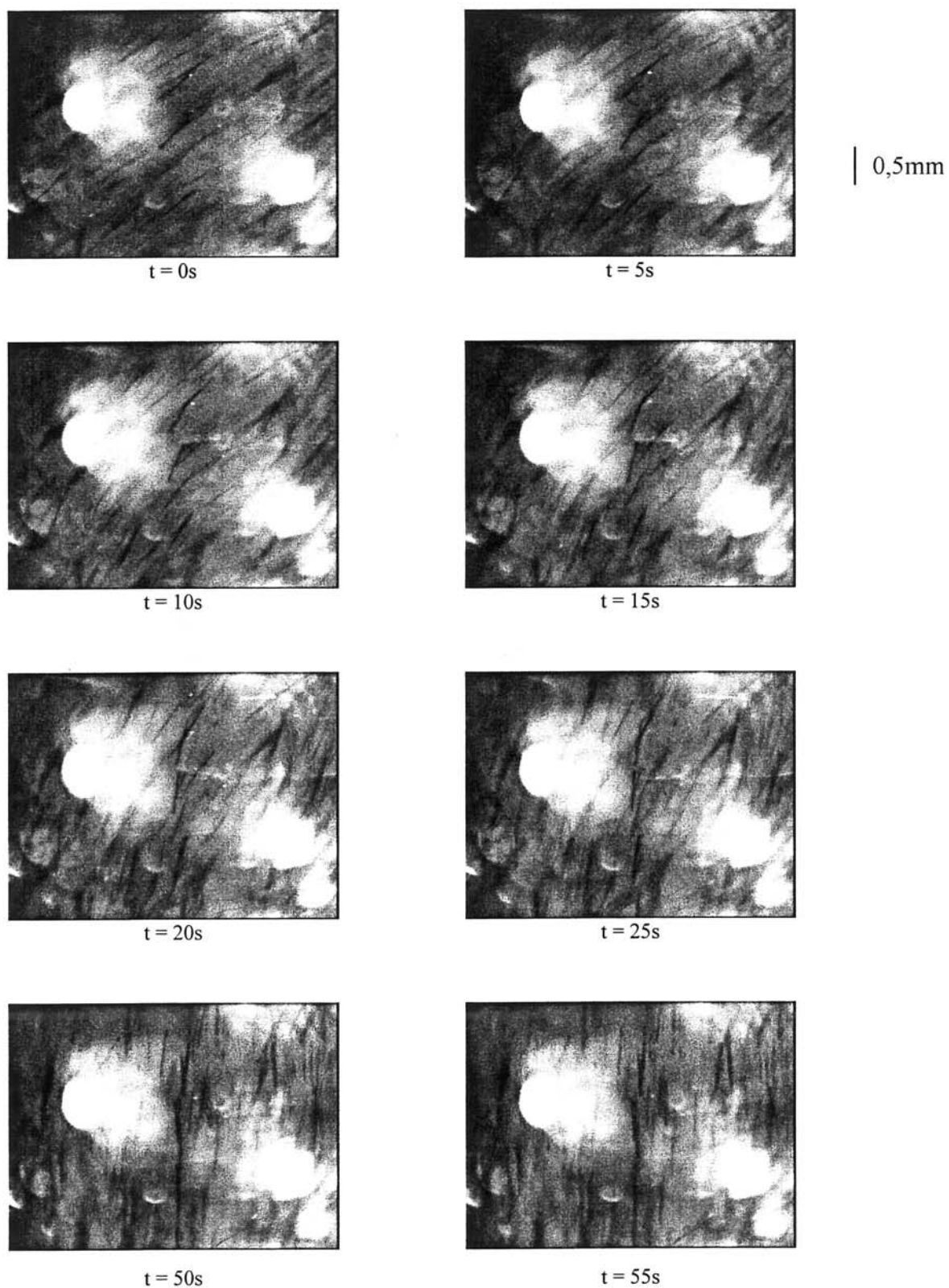
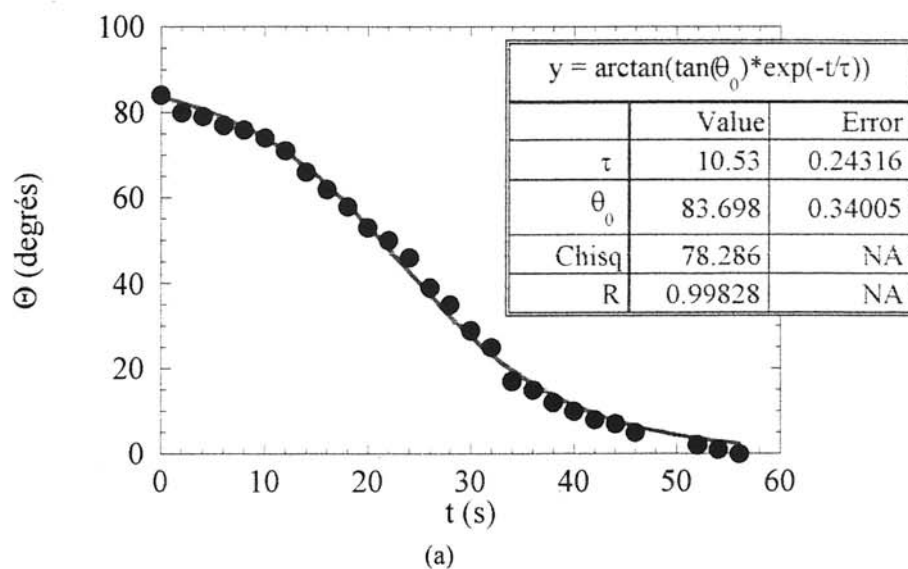


Figure IV-10 : Visualisation de l'orientation des fibres de carbone T300 au cours du temps ($B=6T$).

**Cinétique d'orientation (C T300 / 7T)
Détermination du temps caractéristique**



**Cinétique d'orientation (C T300 / 8T)
Détermination du temps caractéristique**

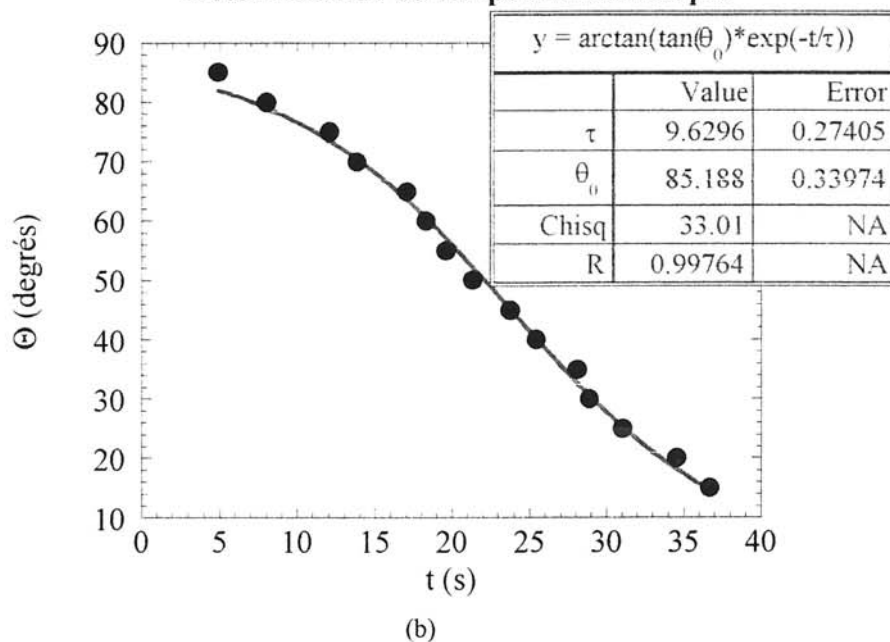


Figure IV-11 : Détermination du temps caractéristique de fibres de carbone T300 : (a) $B = 7T$, (b) $B = 8T$.

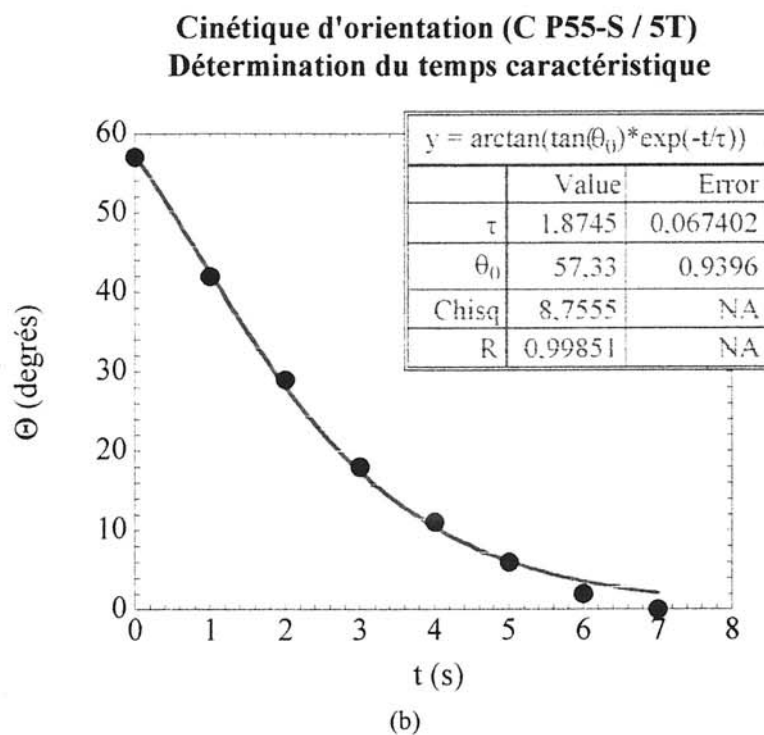
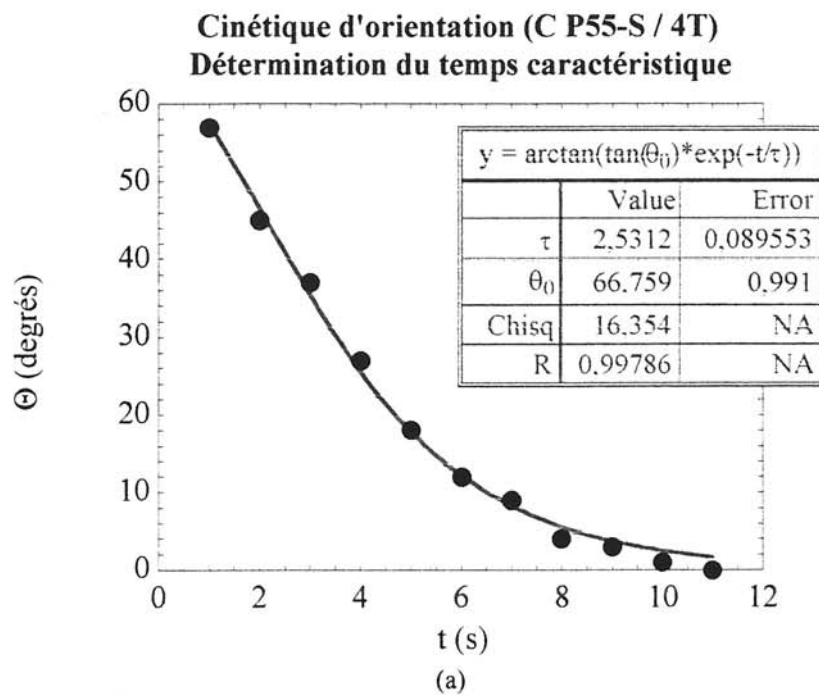


Figure IV-12 : Détermination du temps caractéristique des fibres de carbone P55-S : (a) $B = 4T$, (b) $B = 5T$.

Les valeurs des temps caractéristiques d'orientation obtenues expérimentalement ($\tau_{\text{expérimental}}$) sont regroupées dans le tableau IV-6. Ces valeurs sont à comparer aux valeurs calculées ($\tau_{\text{théorique}}$) à partir de l'équation (15) ($\tau = \xi\mu_0/(\Delta\chi VB^2)$).

Fibres	T300	T300	P55-S	P55-S	P55-S
B (T)	7	8	4	5	6
$\tau_{\text{expérimental}}$ (s)	10,53	9,63	2,53	1,87	1,43
$\tau_{\text{théorique}}$ (s)	17	13	3,25	2,08	1,44
écart relatif (%)	60	35	28	11	0

Tableau IV-6 : Valeurs des temps caractéristiques d'orientation τ .

Nous remarquons que la comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales est très satisfaisante pour les fibres de carbone P55-S qui sont des fibres à haut module c'est à dire pour lesquelles l'anisotropie de susceptibilité est importante. En revanche, l'accord est beaucoup moins bon pour les fibres de carbone T300 pour lesquelles l'anisotropie de susceptibilité est plus faible. Nous pouvons donc penser que cet écart provient de la mesure de susceptibilité dont la précision est supérieure pour les fibres de carbone P55-S. Néanmoins, les valeurs obtenues montrent que quelle que soit la fibre utilisée, son orientation est tout à fait possible dans un temps de l'ordre de la minute.

IV.3. CONCLUSION :

Les deux expériences que nous avons réalisées ont montré que :

. l'équation (3) ($\xi = 2\pi\eta L^3/(6\ln(L/r)-3)$) permet de calculer assez précisément le coefficient de frottements visqueux d'une fibre cylindrique dans un fluide,

. l'équation (12) ($\theta(t) = \arctan[\tan\theta_0 \exp(-t/\tau)]$) rend bien compte du mouvement de rotation d'une fibre ou d'une faible fraction volumique de fibres au sein d'un fluide visqueux,

. l'équation (17) ($t = \tau \text{Ln}(\tan\theta_o/\tan\theta_f)$) permet d'estimer assez précisément le temps d'orientation d'une fibre connaissant ses caractéristiques géométriques, ses propriétés magnétiques, la viscosité du fluide et l'intensité du champ magnétique appliqué, θ_o et θ_f étant fixés.

CONCLUSION

Le travail présenté dans cette première partie était multiple :

- . d'une part, vérifier que toute fibre diamagnétique peut être orientée par un champ magnétique intense,
- . d'autre part, établir une équation du mouvement suffisamment générale pour prendre en compte tous les cas d'étude. Le modèle établi permet de calculer le temps d'orientation d'un ensemble de fibres (à condition que la fraction volumique reste faible) de dimensions connues, quelle que soit la viscosité du milieu, l'intensité du champ et la susceptibilité des fibres,
- . enfin, vérifier expérimentalement que ce modèle était valide et que les approximations étaient acceptables.

Un dispositif expérimental original permettant de visualiser l'orientation des fibres en milieu statique ou tournant a permis la validation de l'équation du temps d'orientation et la vérification des hypothèses.

La seule restriction du modèle concerne la fraction volumique. En effet, lorsque celle-ci devient supérieure à 3% [YAM 89], les contacts interfibres s'opposent à une orientation spontanée des fibres ; le modèle n'est alors pas applicable.

Un des objectifs de notre étude étant d'élaborer des matériaux composites à propriétés anisotropes, il est nécessaire de connaître le temps d'orientation des fibres lors de l'élaboration. Nous supposons dans toute la suite de ce travail que les fibres s'orientent dans un système suffisamment dilué pour rester dans le domaine d'application du modèle. Dans ce cas, nous supposons qu'il n'y a aucune interaction entre les fibres et donc qu'elles s'orientent indépendamment les unes des autres. Le temps maximal d'orientation est donc donné par les fibres faisant un angle proche de 90 degrés avec la direction du champ magnétique.

En calculant le temps caractéristique d'orientation τ pour une fibre et en posant $\theta_0 = 89$ degrés et $\theta_f = 1$ degré, l'équation (17) nous permet de déterminer t . De plus, les expériences de validation du modèle ayant montré que les temps calculés sont supérieurs de l'ordre de 20% aux temps expérimentaux, nous serons certains qu'à l'issue de ce temps t , l'orientation des fibres sera achevée. C'est cette démarche que nous utiliserons dans la deuxième partie de l'étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [ABR 76] **M. Yu. Abritska, V.Kh. Vitola, Ya.Kh. Karklin, A.E. Mikelson, V.N. Moshnyaga, S.I. Semin.** "Control of structure of crystallizing metals by a constant magnetic field". *Magnitnaya Gidrodinamika*, **3**, 119 - 124, (1976).
- [ARA 78] **S. Arajs, C.A. Moyer and G. Kote.** « Diamagnetic susceptibility of carbon fibre reinforced epoxy resin composites ». *Journal of Materials Science Letters*, **13**, 2061 - 2063, (1978).
- [BEA 92] **E. Beaugnon.** "Les champs magnétiques statiques dans la synthèse des matériaux ; étude expérimentale de systèmes modèles". Thèse I.N.P.Grenoble, mars 1992.
- [BRU 70] **E.A. Brun, A. Martinot-Lagarde, J. Mathieu.** "Mécanique des fluides". Tome III, Dunod, (1970).
- [CAN] **S. Candel.** "Mécanique des Fluides - Cours". Dunod.
- [CHA 78] **M. Chabre.** "Diamagnetic anisotropy and orientation of α helix in frog rhodopsin and meta II intermediate". *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **75** (11), 5471 - 5474, (1978).
- [CIA 97] **E. Ciampi, J.W. Emsley, G.R. Luckhurst, B.A. Timimi, G. Kothe and M. Tittelbach.** « The dynamics of field-induced director reorientation for a nematic phase comprised of flexible molecules ». *Journal of Chemistry Physics*, **107** (15), 5907 - 5913, (1997).
- [CLA 72] **P.E. Cladis.** « New Method for Measuring the Twist Elastic Constant K_{22}/χ_a and the Shear Viscosity γ_1/χ_a for Nematics ». *Physical Review Letters*, **28** (25), 1629 - 1631, (1972).
- [COM II] **R. Comolet.** "Mécanique expérimentale des fluides". Tome II, Masson, (1982).
- [COM 97] **X. Commeinhes, P. Davidson, C. Bourgaux and J. Livage.** « Orientation of Liquid-Crystalline Suspensions of Vanadium Pentoxide Ribbons by a Magnetic Field ». *Advanced Materials*, **9** (11), 900 - 903, (1997).
- [DEM 58] **S.T. Demetriades.** « Effect of Electrostatic Fields on the Orientation of Colloidal Particles Immersed in Shear Flow ». *The Journal of Chemical Physics*, **29** (5), 1054 - 1063, (1958).
- [DRE 97] **M.S. Dresselhaus.** « Future directions in carbon science ». *Annual Review of Materials Science*, **27**, 1 - 34, (1997).
- [DUL 93] **G.S. Dulkovich, B. Kosovic and S. Lee.** « Magnetized Fiber Orientation : Control in Solidifying Composites : Numerical Simulation ». *Journal of Heat Transfer*, **115**, 255 - 262, (1993).

- [FIS 79] **D.B. Fischbach, D.W. Gilbert.** "Diamagnetic characterization of carbon fibres from pitch mesophase, pitch and polyacrylonitrile". *Journal of Materials Science*, **14**, 1586 - 1592, (1979).
- [FIR 97] **A. Firouzi, D.J. Schaefer, S.H. Tolbert, G.D. Stucky and B.F. Chmelka.** « Magnetic-Field-Induced Orientational Ordering of Alkaline Lyotropic Silicate-Surfactant Liquid Crystals ». *Journal of American Chemical Society*, **119**, 9466 - 9477, (1997).
- [GAY 65] **Gay and Gasparoux.** « Les carbones, Groupe d'Etude Carbones » Masson, Paris, (1965).
- [GUI 84] **M. Guigon, A. Oberlin and G. Désarmot.** « Microtexture and structure of some high-modulus, PAN-based carbon fibers ». *Fibre Science and Technology*, **20**, 177 - 198, (1984).
- [HAT 88] **H. Hatta and S. Yamashita.** "Fiber Orientation Control by Means of Magnetic Moment". *Journal of Composite Materials*, **22**, 484 - 500, (1988).
- [HER 68] **A. Herpin.** "Théorie du magnétisme". (1968).
- [HER 94] **J. Heremans, C.H. Olk, and D.T. Morelli.** "Magnetic susceptibility of carbon structures". *Physical Review B*, **49** (21), 15122 - 15125, (1994).
- [HU 96] **X.-P. Hu.** « The Molecular Structure of Polyacrylonitrile Fibers ». *Journal of Applied Polymer Science*, **62**, 1925 - 1932, (1996).
- [HUA 94] **Y. Huang and R.J. Young.** « Microstructure and mechanical properties of pitch-based carbon fibres ». *Journal of Materials Science*, **29**, 4027 - 4036, (1994).
- [IMA 95] **M. Imai, H. Naito, M. Okuda and A. Sugimura.** "Determination of Rotational Viscosity and Pretilt Angle in Nematic Liquid Crystals from Transient Current : Influence of Ionic Conduction". *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **259**, 37 - 46, (1995).
- [JEF 22] **G.B. Jeffery.** « The Motion of Ellipsoidal Particules Immersed in a Viscous Fluid ». *Proceedings of Royal Society, London*, **A102**, 161 - 179, (1922).
- [KAR 82] **D.M. Karpinos, G.I. Yaglo, L.M. Apininskaya, N.F. Efremova, and Yu.A. Maksimenko.** "Magnetic orientation of fine particle in composite materials". *Poroshkovaya Metallurgiya*, **6** (234), 79 - 82, (1982).
- [KIR 81] **G.E. Kirko and G.L. Malkova.** « Comportement de fils ferromagnétiques sous champ magnétique, comme renforts de matériaux composites ». *Mécanique des matériaux composites*, **5**, 914 - 918, (1981).

- [KIR 82] **G.E. Kirko** and **G.L. Malkova**. « Calcul du moment de résistance d'un cylindre en rotation dans un fluide visqueux ». *Electrodynamique Technique*, **4**, 104 - 106, (1982).
- [KIR 84] **G.E. Kirko**, **G.L. Malkova**. "Répartition des morceaux de fils ferromagnétiques dans le volume du matériau composite après application d'un champ magnétique à direction variable". *Mécanique des matériaux composites*, **3**, 546 - 550, (1984).
- [KNE 82] **H. Knepe**, **F. Schneider** and **N.K. Sharma**. « Rotational viscosity γ_1 of nematic liquid crystals ». *Journal of Chemistry Physics*, **77** (6), 3203 - 3208, (1982).
- [KOB 96] **M. Kobayashi**, **Y. Ishikawa** and **S. Kato**. « Magnetizing Characteristics of Circular Cylinders in Perpendicularly Applied Magnetic Field ». *IEEE Transactions on Magnetics*, **32** (1), 254 - 258, (1996).
- [LAN 60] **L.D. Landau** and **E.M. Lifshitz**. "Electrodynamics of continuous media". Volume 8 of Course of Theoretical Physics, Pergamon Press, (1960).
- [MAD 95] **A. Madroño**. « Possibilities for the vapour-liquid-solid model in the vapour-grown carbon fibre growth process ». *Journal of Materials Science*, **30**, 2061 - 2066, (1995).
- [MAD 96] **A. Madroño**, **E. Ariza** and **M. Verdu**. « A model of duplex structure for short vapour-grown carbon fibres ». *Journal of Materials Chemistry*, **6** (6), 1059 - 1065, (1996).
- [MAT 96] **M.J. Matthews** and **M.S. Endo**. "Magnetic alignment of pitch-based carbon fibers". *Applied Physics Letters*, **69** (3), 430 - 432, (1996).
- [MIK 81] **A.E. Mikelson** and **Ya.Kh. Karklin**. "Control of crystallization processes by means of magnetic fields". *Journal of Crystal Growth*, **52**, 524 - 529, (1981).
- [MOO 87] **J.S. Moore** and **S.I. Stupp**. "Orientation Dynamics of Main - Chain Liquid Crystal Polymers. 2. Structure and Kinetics in Magnetic Field". *Macromolecules*, **20**, 282 - 293, (1987).
- [NAS] **R. Naslain**. « Introduction aux matériaux composites. 2 - Matrices métalliques et céramiques ». Editions du C.N.R.S., (1979).
- [OBE 82] **A. Oberlin**. « Microstructure and properties of carbonaceous materials ». *Journal de Microscopie et de Spectroscopie Electroniques*, **7**, 327 - 340, (1982).
- [OYA 82] **A. Oya** and **H. Marsh**. « Review . Phenomena of catalytic graphitization ». *Journal of Materials Science*, **17**, 309 - 322, (1982).

- [PER 34] **F. Perrin.** "Mouvement brownien d'un ellipsoïde (I). Dispersion diélectrique pour des molécules ellipsoïdales". Le Journal de Physique et le Radium, Série VII - Tome V (10), 497 - 511, (1934).
- [PIN 54] **H.T. Pinnick.** "Magnetic susceptibility of Carbons and Polycrystalline Graphites". Physical Review, **94** (2), 319 - 326, (1954).
- [PIQ 93] **T. Piquero.** « Revêtements multicouches de fibres de carbone par R.C.V.D. en vue de l'élaboration de composites à matrice métallique ». Thèse Université Lyon I, décembre 1993.
- [PRO 71] **J. Prost and H. Gasparoux.** « Determination of Twist Viscosity Coefficient in the Nematic Mesophases ». Physics Letters, **36A** (3), 245 - 246, (1971).
- [RAN 92] **P. de Rango.** "Synthèse et caractérisation d'oxydes supraconducteurs à haute température critique. Texturation par solidification sous champ magnétique". Thèse U.J.F. - Grenoble I, janvier 1992.
- [ROY 94] **F. Royer, A. Dahoun, C. Paulick, et C. G'sell.** "Orientation de fibres de carbone dans une matrice polymère sous l'action de champs magnétiques". Comptes rendus des neuvièmes journées nationales sur les composites, Saint - Etienne, 22 -24 novembre 1994, **1**, 77 - 84, (1994).
- [RUL 67] **W. Ruland.** « X-Ray Studies on Preferred Orientation in Carbon Fibers ». Journal of Applied Physics, **38** (9), 3585 - 3589, (1967).
- [SCH 96] **Y. Schmitt, C. Paulick, F.X. Royer, J.G. Gasser,** "Magnetic field induced orientational order of conductive fibers in non conductive liquids". Journal of Non-Crystalline Solids, **205-207**, 135 - 138, (1996).
- [SCO 76] **C.B. Scott and D.B. Fischbach.** "Diamagnetic studies on as-processed carbon fibers". Journal of Applied Physics, **47** (12), 5329 - 5335, (1976).
- [SER 96] **Ph. Serp and J.L. Figueiredo.** « A microstructural investigation of vapor-grown carbon fibers ». Carbon **34**, **11**, 1452 - 1454, (1996).
- [SHE 97] **Q. Shengru, Z. Shaorong, B. Shirong and S. Xiaoyan,** « The interfacial friction of unidirectionnal C/C composites fabricated in a magnetic field ». Carbon, **35** (3), 389 - 392, (1997).
- [SHO 63] **M.A Short and P.L. Walker, Jr.** « Measurement of interlayer spacings and crystal sizes in turbostratic carbons ». Carbon, **1**, 3 - 9, (1963).
- [TSA 90] **J.-S. Tsai and C.-H. Lin.** « The change of crystal orientation from polyacrylonitrile precursor to its resulting carbon fibre ». Journal of Materials Science Letters, **9**, 921 - 922, (1990).

- [TSA 93] **J.-S. Tsai.** « Measurement of the aromatization index for oxidized polyacrylonitrile fibre by the orientation distribution pattern ». *Journal of materials Science*, **12**, 1911 - 1913, (1993).
- [TSA 96] **J.-S. Tsai.** « Relationship between two-stage carbonization speeds for polyacrylonitrile based carbon fibre ». *Journal of Materials Science Letters*, **15**, 835 - 836, (1996).
- [UBB 76] **A.R. Ubbelhode.** "Carbons as a route to synthetic metals". *Carbon*, **14**, 1 - 5, (1976).
- [VOL 84] **F. Volino, J.M. Allonneau, A.M. Giroud-Godquin, R.B. Blumstein, E.M. Stickles and A. Blumstein.** « NMR study of segregation by molecular mass in a polydisperse nematic polymer. » *Molecular Crystals and Liquid Crystals Letters*, **102**, 21 - 33, (1984).
- [WAN 96] **P.H. Wang, Z.R. Yue and J.Liu.** « Conversion of Polyacrylonitrile Fibers to Activated Carbon Fibers : Effect of Activation ». *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, 923 - 929, (1996).
- [WAN 97] **P.H. Wang, J.Liu, J. Zho and C.Y. Xu.** « Effect of heat treatment on surface properties of polyacrylonitrile-based activated carbon fibres ». *Journal of Materials Science Letters*, **16**, 187 - 189, (1997).
- [WHI 68] **S.G. Whittington and S.J. Gill.** "Motion of an anisotropic crystal in a rotating magnetic field". *British Journal of Applied Physics, série 2*, **1**, 381 - 384, (1968).
- [YAM 89] **S. Yamashita, H. Hatta, T. Sugano and K. Murayama.** « Fiber Orientation control of Short Fiber Composites : Experiment ». *Journal of Composite Materials*, **23**, 32 - 41, (1989).
- [YAM 92] **S. Yamashita, H. Hatta, T. Takei and T. Sugano.** « Interlaminar Reinforcement of Laminated Composites by Addition of Oriented Whiskers in the Matrix ». *Journal of Composite Materials*, **26** (9), 1254 - 1268, (1992).
- [YOS 69] **K. Yoshio and H. Wanatabe.** « Physical Principles and Techniques of Protein Chemistry ». Ed. by S.J. Leach. Part.A, 345 - 346, (1969).
- [ZHA 95] **L. Zhao and B.Z. Jang.** « Fabrication, structure and properties of quasi-carbon fibres ». *Journal of Materials Science*, **30**, 4535 - 4540, (1995).
- [ZHU 96] **Y. Zhu, M.A. Wilding, S.K. Mukhopadhyay.** « Estimation, using infrared spectroscopy, of the cyclisation of poly(acrylonitrile) during the stabilization stage of carbon fibre production ». *Journal of Materials Science*, **31**, 3831 - 3837, (1996).

PARTIE II

APPLICATION A LA REALISATION DE MATERIAUX COMPOSITES A MATRICE METALLIQUE

ETUDE DE FAISABILITE D'UN COMPOSITE ANISOTROPE - CHOIX DE LA METHODE D'ELABORATION	77
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	110

ETUDE DE FAISABILITE D'UN COMPOSITE ANISOTROPE

CHOIX DE LA METHODE D'ELABORATION

II.1. CAHIER DE CHARGES :	78
II.2. METHODES D'ELABORATION :	79
II.2.1. Le rhéomoulage :	79
II.2.1.1. Choix de la matrice :	80
II.2.1.2. Elaboration par rhéomoulage :	81
II.2.1.3. Orientation sous champ :	82
II.2.1.4. Conclusion :	82
II.2.2. Le forgeage liquide ou squeeze casting :	84
II.2.2.1. choix de la matrice :	85
II.2.2.2. Elaboration de la préforme :	85
II.2.2.3. Elaboration du composite :	87
II.2.2.4. Etude microstructurale :	87
II.2.2.5. Conclusion :	88
II.2.3. La voie feuillards :	91
II.2.3.1. Choix de la matrice :	92
II.2.3.2. Elaboration des préformes :	92
II.2.3.3. Elaboration des matériaux composites :	92
II.2.3.4. Etude microstructurale :	95
II.2.3.5. Conclusion :	96
II.2.4. La métallurgie des poudres :	100
II.2.4.1. Choix de la matrice :	100
II.2.4.2. Elaboration des préimprégnés :	101
II.2.4.3. Elaboration des matériaux composites :	101
II.2.4.4. Etude microstructurale :	102
II.2.4.5. Conclusion :	105
II.2.5. Elaboration de composites renforcés par des fibres de SiC ou Al ₂ O ₃ :	105
II.2.5.1. Elaboration d'une préforme :	105
II.2.5.2. Elaboration d'un matériau composite par métallurgie des poudres :	106
II.2.5.2.1. Elaboration des préimprégnés :	107
II.2.5.2.2. Elaboration des matériaux composites :	107
II.2.5.3. Etude microstructurale :	108
II.2.6. Conclusion :	109

Les conditions d'orientation des fibres par un champ magnétique étant déterminées, nous aborderons dans cette deuxième partie la mise en œuvre de matériaux composites à matrice métallique renforcés par des fibres courtes alignées sous champ magnétique avec pour objectif essentiel de montrer la faisabilité d'un tel composite.

II.1. CAHIER DE CHARGES :

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce mémoire, les fibres de carbone s'orientent beaucoup plus facilement et plus rapidement sous champ magnétique que les autres types de fibres. C'est donc ce type de renfort que nous privilégierons pour déterminer la méthode d'élaboration des matériaux composites. Les fibres choisies pour cette étude sont dans tous les cas des fibres de carbone FT 700 coupées à une longueur de 1mm.

Néanmoins, nous étudierons également la possibilité d'élaborer des matériaux renforcés par des fibres d'alumine ou de carbure de silicium. Les fibres choisies (C, SiC, Al_2O_3) sont dans tous les cas des fibres courtes de 1mm de longueur.

Le choix de la matrice métallique s'effectuera en fonction des contraintes inhérentes à chaque méthode d'élaboration ; il tiendra compte d'une maîtrise des propriétés des composites anisotropes correspondants de manière à tester le gain de performance réalisé dans nos systèmes. Dans ces conditions, les métaux ou alliages principalement utilisés pour élaborer des matériaux composites à matrice métallique renforcés par des fibres de carbone seront l'aluminium, le titane et le cuivre ; pour chaque méthode d'élaboration le choix de la matrice s'effectuera entre ces différents métaux.

La mise en œuvre d'un composite anisotrope longitudinal implique un certain nombre de contraintes à maîtriser :

- . les fibres courtes constituant le renfort doivent être toutes orientées dans une même direction,
- . la répartition des fibres au sein de la matrice doit être homogène,
- . la fraction volumique du renfort doit être suffisamment élevée pour pouvoir prétendre à une amélioration significative des propriétés du matériau,
- . la méthode doit pouvoir être généralisée à tout type de matrice.

Ce sont donc ces principales caractéristiques que nous allons évaluer dans chacune des techniques afin d'étayer le choix de la méthode d'élaboration.

II.2. METHODES D'ELABORATION :

La méthode d'élaboration finalement retenue sera optimisée et les matériaux qu'elle aura permis de synthétiser seront étudiés de façon approfondie dans la troisième partie de ce mémoire.

Les procédés d'élaboration de matériaux composites à matrice métallique peuvent être classés en deux catégories : les procédés par voie liquide (le rhéomoulage et le forgeage liquide) et les procédés par voie solide (la voie feuillards et la métallurgie des poudres) :

- . les procédés par voie liquide se heurtent à deux difficultés majeures :
 - . le mouillage médiocre de la plupart des fibres céramiques par de nombreux métaux liquides au voisinage de leurs températures de fusion,
 - . la réactivité à haute température entre métaux liquides et renforts fibreux, qui entraîne une dégradation des fibres et limite ainsi ces procédés aux métaux à bas point de fusion,
- . les procédés par voie solide reposent sur la déformation plastique à chaud et sur la diffusion à l'état solide de la matrice sous pression. Ils peuvent être conduits par voie feuillards ou par métallurgie des poudres.

II.2.1. Le rhéomoulage :

Ce procédé est particulièrement utilisé pour l'élaboration de matériaux composites à matrice à base aluminium, magnésium ou cuivre. Il consiste à incorporer directement les fibres courtes ou le renfort particulaire au sein de la matrice métallique à l'état liquide. L'incorporation des fibres se fait par l'intermédiaire d'un vortex créé dans le métal liquide grâce à un mélangeur dont la vitesse de rotation est variable. (Figure 1)

L'incorporation du renfort doit prendre en compte les phénomènes suivants :

- . le rejet des fibres par le métal liquide soit en raison du mauvais mouillage des fibres céramiques par un métal liquide, soit en raison d'un écart de densités trop important entre les deux constituants,
- . la floculation des fibres qui se produit d'autant plus aisément que le renfort est de faible taille et de fraction volumique élevée,
- . les dégradations thermochimiques et mécaniques du renfort au cours de l'opération de brassage à haute température,
- . l'oxydation du métal liquide si le brassage est effectué en atmosphère oxydante.

Bien qu'il soit possible de faciliter l'incorporation du renfort en améliorant sa mouillabilité à l'aide de traitement de surface du renfort ou à l'aide d'éléments d'alliage dans la matrice, cette technique est mal adaptée à l'obtention d'une distribution homogène de fibres excédant une fraction volumique de 10%.

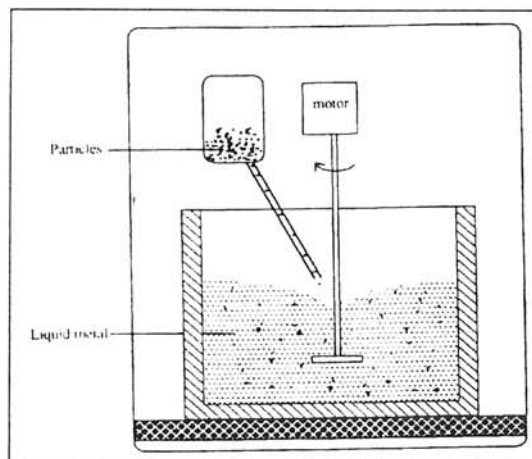


Figure 1 : Représentation schématique du procédé de dispersion [SUR].

II.2.1.1. Choix de la matrice :

Le choix de matrice s'est porté sur l'aluminium et ses alliages en raison, à la fois de leur très bas point de fusion ($T_f = 662,4^{\circ}\text{C}$), de leur densité ($d = 2,7$) voisine de celle des fibres ($d = 1,76$) et de la faible viscosité de l'aluminium liquide très proche de celle de l'eau.

[ROT 61], ce qui devrait permettre une orientation rapide des fibres sous champ. Des études précédemment menées au Laboratoire [GIR 87], [COU 91], [COU 93], nous retiendrons l'alliage d'aluminium AS7G06 ($T_f = 570^\circ\text{C}$) contenant environ 7% de silicium et 0,6% de magnésium. En effet, comme l'a montré D. Coupard [COU 93], l'aluminium quasi pur entraîne un rejet systématique des fibres de carbone hors du bain d'aluminium en raison du mauvais mouillage entre les deux constituants.

II.2.1.2. Elaboration par rhéomoulage :

L'élaboration des composites orientés s'effectue en deux étapes :

. la première étape consiste à incorporer les fibres dans la matrice liquide par rhéomoulage, ce qui conduit à un composite isotrope,

. la deuxième étape consiste à orienter les fibres sous un champ magnétique intense au sein du métal liquide.

L'incorporation des fibres se fait en phase semi - solide [COU 91], le malaxage assuré par une hélice pouvant pallier dans une certaine mesure, l'absence de mouillage spontané et éviter la ségrégation des deux constituants ainsi que la floculation des fibres. En revanche, si la dégradation thermochimique des fibres est minimisée par un tel abaissement de température, la durée et la vigueur du brassage ont tendance à endommager mécaniquement le renfort. De plus, la présence de magnésium et de silicium dans l'alliage, bien que facilitant également le mouillage, impose de travailler sous flux d'argon afin d'éviter une oxydation trop importante de l'alliage [JAY 96].

Une fois l'incorporation des fibres achevée ($V_F = 5\%$), le mélange est homogénéisé pendant 15mn. L'hélice est alors retirée du mélange qui se solidifie à température ambiante. Toutefois, dès que le brassage est stoppé, en raison de l'écart de densité entre les fibres de carbone T300 ($\rho_C = 1,76$) et l'alliage d'aluminium ($\rho_{Al} = 2,7$), les fibres ont tendance à se concentrer dans la partie supérieure de l'échantillon.

II.2.1.3. Orientation sous champ :

Les essais ont été effectués au sein de l'Equipe Matformag du CNRS de Grenoble.

Un échantillon du composite est placé dans un creuset réfractaire en alumine lui-même placé dans un four résistif cylindrique, inséré dans le trou de champ d'une bobine supraconductrice. L'enceinte du four, formée d'une chemise de refroidissement à eau, est raccordée à un groupe de pompage secondaire permettant d'obtenir un vide de 10^{-6} mbar. La puissance du four est régulée en température grâce à un thermocouple situé contre la résistance. La température de l'échantillon est mesurée grâce à un second thermocouple placé en contact avec le creuset (Figure 2).

Les échantillons sont fondus et solidifiés sous atmosphère d'hélium, en présence d'un champ magnétique vertical $H_{\text{élab}}$. La température maximale atteinte ($T_{\text{max}} = 690^{\circ}\text{C}$) est maintenue en palier pendant 6mn. Le champ magnétique, $H_{\text{élab}} = 7\text{T}$, est appliqué pendant 20mn. Le chauffage est alors coupé et la température ambiante est atteinte au bout de 6 heures.

L'observation d'un échantillon par MEB fait apparaître une concentration de fibres en surface et une absence de fibres au cœur. Nous pouvons penser que lors de la fusion du composite sous champ, en l'absence de brassage, les fibres sont rejetées dans la partie supérieure des échantillons et s'y agglomèrent ce qui empêche leur orientation parallèlement au champ.

II.2.1.4. Conclusion :

Le rhéomoulage ne semble pas être une méthode d'élaboration adaptée pour réaliser des matériaux composites renforcés par des fibres courtes orientées par champ magnétique.

En effet, cette méthode ne permet pas d'élaborer des matériaux composites possédant une fraction volumique de renfort suffisante car il est techniquement impossible de réaliser en une seule étape rhéomoulage et orientation.

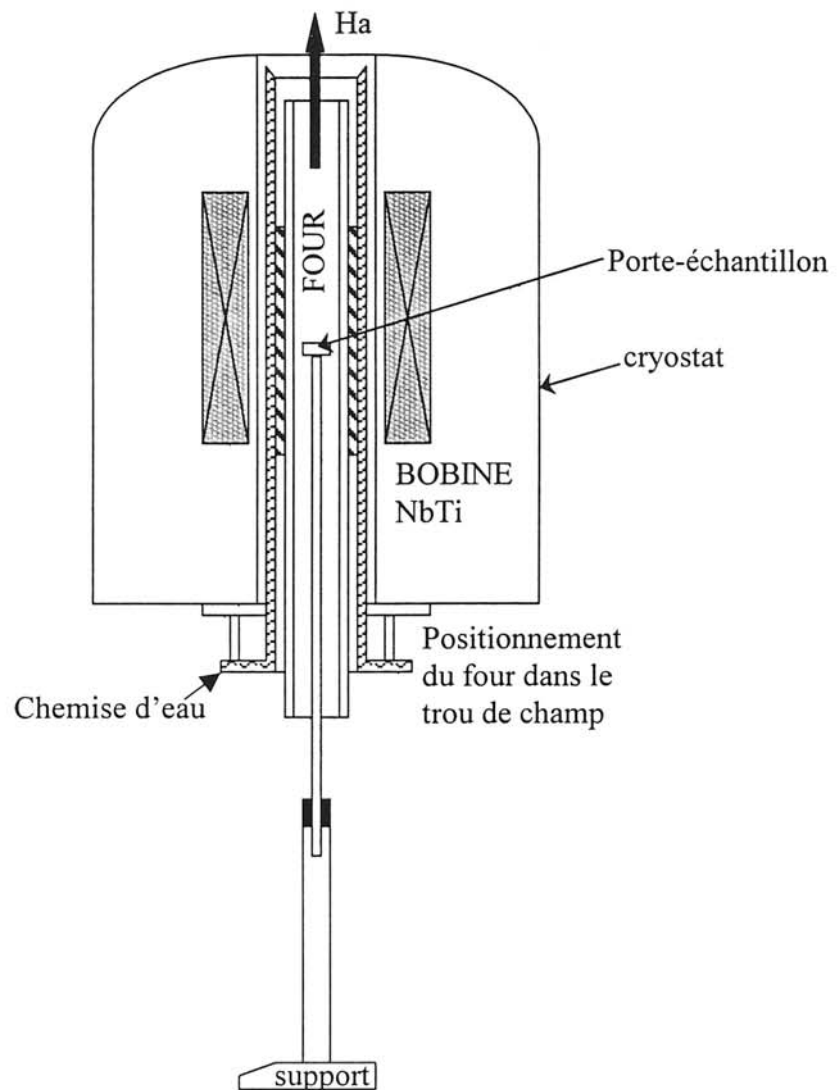


Figure 2 : Schéma du dispositif d'orientation sous champ magnétique intense.

II.2.2. Le forgeage liquide ou squeeze casting :

Ce procédé permet de pallier un éventuel mauvais mouillage et l'extrême réactivité de certains types de fibres vis à vis du métal liquide. Il s'adapte à tout type de renforts (fibres longues, fibres courtes ou particules). (Figure 3)

Il consiste à élaborer le produit fini ou semi-fini en trois opérations :

- 1 - la réalisation d'une préforme fibreuse poreuse,
- 2 - l'infiltration par le métal liquide de la préforme préchauffée par imprégnation par coulée par gravité,
- 3 - la solidification sous pression élevée (100 à 200 MPa) du métal liquide, de manière à assurer les qualités métallurgiques et géométriques du produit fini en éliminant les porosités.

Cette technique utilise donc une préforme qui doit présenter à la fois une distribution homogène du renfort comportant des porosités ouvertes et une résistance à la compression suffisante afin d'éviter toute déformation ou endommagement durant l'étape d'infiltration.

La mise en oeuvre de la préforme est une étape particulièrement délicate [MOR 93a], [MOR 93b], [JU 94], [YAN 95]. Toutefois, contrairement aux préformes architecturées à fibres longues qui ne peuvent être obtenues qu'en faisant appel à des technologies complexes de tissage multidirectionnel à l'unité, les préformes à fibres courtes peuvent être réalisées à l'aide de techniques relativement simples dérivant de celles de l'industrie papetière.

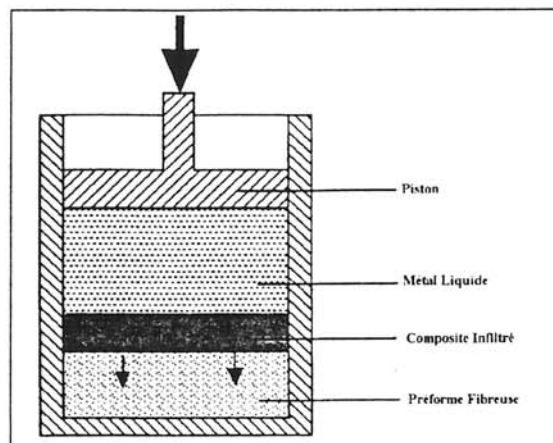


Figure 3 : Représentation schématique du procédé de forgeage liquide [SUR].

II.2.2.1. choix de la matrice :

La matrice retenue est, comme pour le rhéomoulage et pour les mêmes raisons, l'alliage d'aluminium AS7G06.

L'élaboration de matériaux composites par squeeze casting s'effectue également en deux étapes :

- . l'élaboration d'une préforme fibreuse orientée,
- . l'infiltration de cette préforme par le métal liquide.

II.2.2.2. Elaboration de la préforme :

La préforme sera constituée du renfort orienté, dispersé de manière homogène, c'est-à-dire dans lequel les fibres seront maintenues parallèles entre elles et non jointives. Cette disposition des fibres nécessite l'utilisation de divers liants au cours d'une mise en œuvre qui comprend plusieurs étapes.

La première étape consiste à réaliser un mélange des fibres en présence de deux liants :

- . un liant céramique (non fugitif) ayant pour rôle de maintenir, après dégradation du liant organique, la structuration de la préforme (fibres parallèles et espacées) [BIH 96],
- . un liant organique de faible viscosité (milieu support) permettant l'orientation des fibres sous champ. Après polymérisation, ce liant tout en maintenant les fibres orientées,

donnera une certaine rigidité à la préforme et en facilitera la manipulation. Il devra par ailleurs être facilement dégradé (liant fugitif) préalablement à l'infiltration.

Le liant céramique est obtenu à partir d'une solution colloïdale de particules d'alumine α [BIH 96]. Le pH de la solution colloïdale est fixé à 4, afin d'éviter l'agglomération des particules d'alumine en suspension. Le diamètre des particules d'alumine α est de $1\mu\text{m}$ ce qui leur permet de s'insérer entre les fibres et de les maintenir séparées les unes des autres. Les caractéristiques physico-chimiques du liant céramique conditionnent le choix du liant organique : en effet, le liant céramique provenant d'une dispersion aqueuse, le liant organique doit être hydrophile et doit polymériser à relativement basse température.

Parmi les liants organiques présentant les caractéristiques physico-chimiques adaptées au procédé, nous avons retenu deux dispersions aqueuses :

- . le Luphen D200A commercialisé par BASF,
- . le Plectol DV240 commercialisé par Röhm et Haas.

Le Luphen D200A est une dispersion anionique aqueuse d'un élastomère polyester polyuréthane. Toutefois, le pH de cette dispersion ($\text{pH} = 7,5$), la rend impropre au mélange avec le liant céramique ($\text{pH} = 4$) car il entraîne une coagulation de l'élastomère qui provoque la ségrégation des fibres dans le mélange.

Le Plectol DV240 est une dispersion aqueuse d'une résine acrylique autoréticulante. Après l'évaporation de l'eau nous obtenons un film transparent souple. Cette dispersion est stable par ajout d'eau, ce qui permet d'en diminuer la viscosité. Son pH acide ($\text{pH} = 2$) permet de la mélanger avec la suspension colloïdale d'alumine et d'obtenir une bonne dispersion des fibres. Sa température de dégradation thermique (240°C) permettra de la retenir comme précurseur du liant organique fugitif. Nous choisissons une dilution à 30 %, correspondant à une viscosité de 80cps, dans laquelle le temps d'orientation des fibres est $t_{\text{calculé}} = 11\text{s}$, compatible avec une élaboration de composite.

La dispersion fibres - liants ainsi réalisée est placée dans l'entrefer de l'électroaimant et soumise à l'action d'un champ magnétique de 2T pendant 2mn pour permettre l'orientation des fibres.

L'étape suivante consiste à polymériser le liant organique dans l'entrefer afin de donner à la préforme une rigidité suffisante pour la rendre manipulable. Après sédimentation des fibres et des particules d'alumine, le mélange est porté à 90°C pendant 45mn afin d'éliminer l'eau du mélange et de polymériser le liant acrylique. Nous réalisons ainsi un matériau composite à matrice organique contenant à la fois les fibres de carbone orientées et les particules d'alumine α .

Dans une troisième étape, ce composite est porté à 375°C pendant 45mn pour obtenir la dégradation thermique du liant organique et le frittage du liant céramique. La préforme unidirectionnelle ainsi obtenue se présente sous la forme d'un parallélépipède rigide de 47x35x2 mm³. La fraction volumique de fibres y est de 40 % (Figure 4).

II.2.2.3. Elaboration du composite :

Dans une quatrième étape, la préforme est placée à la partie inférieure d'un moule en acier potéyé au nitrure de bore et préchauffé à 350°C. L'alliage d'aluminium fondu est coulé à 600°C dans le moule, où une pression de 40MPa lui est appliquée lors du refroidissement.

Le lingot obtenu (52x80x60mm³) est ensuite démoulé puis découpé.

II.2.2.4. Etude microstructurale :

Une observation d'une section transversale du composite en microscopie électronique à balayage montre que : (Figure 5)

- . la préforme (gris foncé) est totalement infiltrée par l'alliage d'aluminium (gris clair),
- . les fibres ne sont pas désorientées au cours du processus d'élaboration et les contacts interfibres sont peu nombreux,

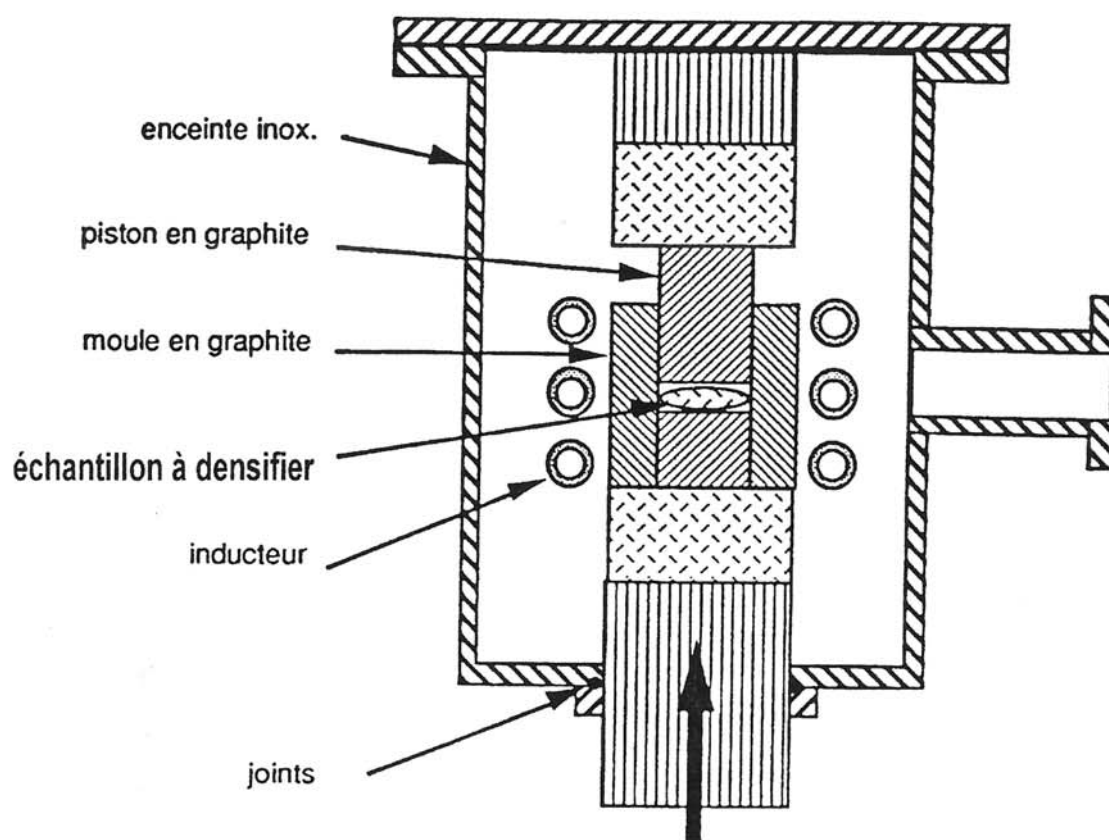


Figure 7 : Représentation schématique du système de compression à chaud sous vide.

Les matériaux composites sont obtenus sous forme de pastilles de 12mm de diamètre et d'une épaisseur maximale de 2mm. Les conditions d'élaboration des composites, suivant la nature de la matrice, sont regroupées dans le tableau 1 :

Matrice	Aluminium	Titane
épaisseur d'un feuillard (μm)	250	130
<u>déliantage</u> :		
P (MPa)	10	10
T ($^{\circ}\text{C}$)	420	420
t (mn)	90	90
<u>densification</u> :		
P (MPa)	50	80
T ($^{\circ}\text{C}$)	620	850
t (mn)	30	30
V_F (%)	5	5

Tableau 1 : Conditions d'élaboration des matériaux.

II.2.3.4. Etude microstructurale :

Pour les deux types de composites élaborés, matrices titane ou aluminium, l'orientation des fibres est conservée. Toutefois, comme nous pouvions le craindre, la répartition des fibres n'est pas homogène au sein d'une même préforme, la distance interfibres n'est pas constante, des glissements des fibres se produisent au cours de l'étape de densification, ce qui entraîne la formation d'agglomérats de fibres qui s'ajoutent à ceux créés lors de l'élaboration de la préforme. (Figures 8a et 9a)

Dans le cas des composites à matrice titane, les feuillards métalliques n'ont pas flué entre les fibres de carbone ce qui a entraîné un écrasement et une dégradation mécanique de ces dernières. Les fibres ont également été dégradées par la formation à l'interface de TiC (Figure 10a) qui se trouve également dans la zone de soudage des feuillards de titane. (Figure 8b)

- . la matrice ne présente pas de porosités,
- . la présence de Al_4C_3 n'a pas été mise en évidence, ce qui est peut être dû à l'élément d'alliage Si qui protège les fibres de carbone des réactions avec l'aluminium [CHE 96],
- . une quantité importante de liant céramique est présente au sein de la matrice, ce qui est préjudiciable à sa tenue mécanique.

II.2.2.5. Conclusion :

Nous pouvons déduire de ces observations que bien que le squeeze casting permette d'élaborer des matériaux composites à matrice métallique renforcés par des fibres courtes orientées, nous ne pouvons pas retenir ce procédé d'élaboration. En effet, même s'il permet de conserver l'orientation du renfort, il n'est pas applicable à tous les types de matrices et nécessiterait d'avoir recours à un liant fugitif ce qui entraînerait une désorientation des fibres lors de l'infiltration de la préforme par le métal liquide.

Les procédés d'élaboration par voie liquide n'étant pas adaptés, nous étudierons la faisabilité des procédés par voie solide : la voie feuillards et la métallurgie des poudres.

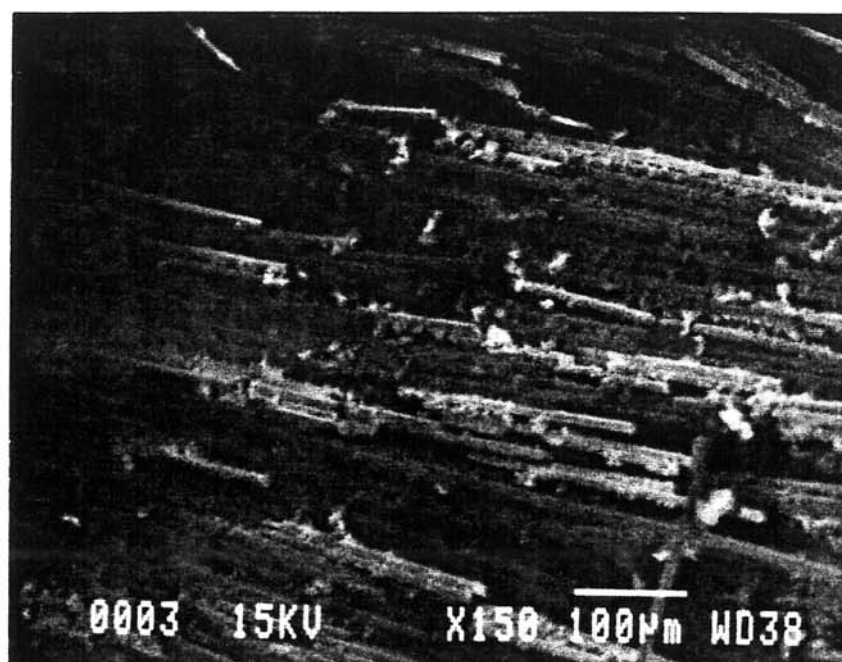
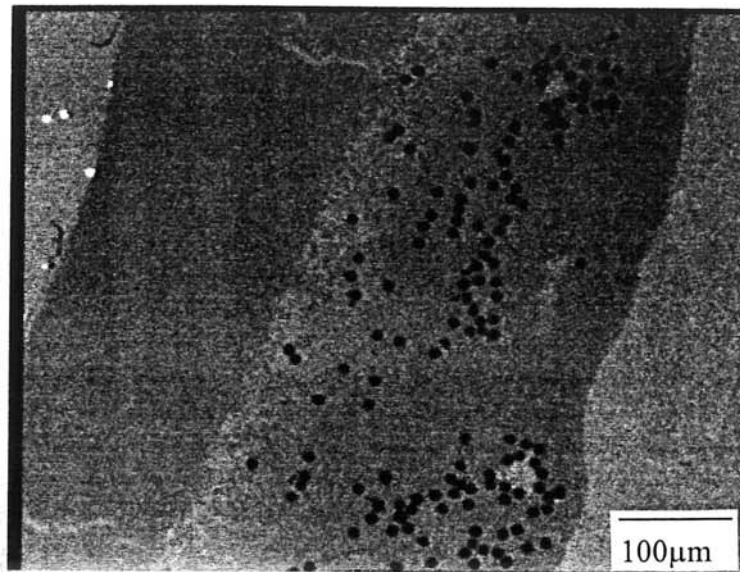


Figure 4 : Observation au MEB de la préforme après frittage du liant céramique.



(Observation en électrons rétrodiffusés. Grossissement 150)

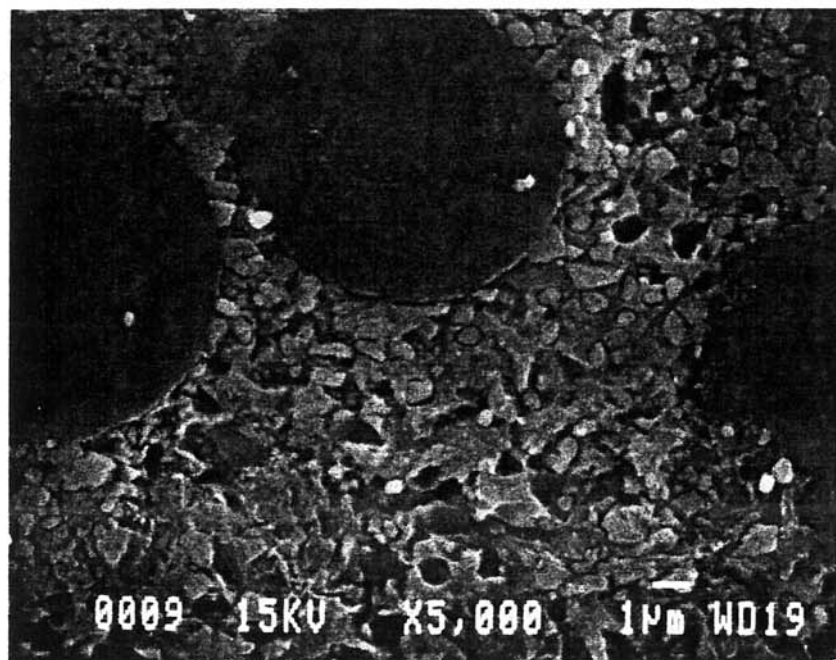


Figure 5 : Observation au MEB d'une coupe transversale de la préforme après infiltration.

II.2.3. La voie feuillards :

La compression à chaud de feuillards métalliques est la méthode fréquemment employée pour l'obtention à l'état solide de demi-produits (par exemple plaques, profilés). Elle est particulièrement indiquée, compte tenu des températures modérées de sa mise en œuvre, pour les métaux relativement réfractaires (par exemple le titane) et les systèmes fibre - matrice chimiquement très réactifs.

Elle s'applique à des métaux présentant une déformation plastique et susceptibles d'exister en feuilles laminées et dont l'épaisseur est adaptée au diamètre du renfort. Elle est donc particulièrement bien adaptée aux composites à matrice d'aluminium et de titane.

Elle est mise en œuvre par compression à chaud d'un empilement alterné de feuillards métalliques et de monocouches de fibres maintenues alignées par un liant organique. Cet empilement est alors placé dans la matrice d'une presse à plateaux chauffants, en vue de densifier l'ensemble par déformation plastique et diffusion. Un palier à température modérée et sous faible pression permet d'éliminer entièrement le liant organique sans détruire pour autant l'orientation du renfort, avant de procéder à la densification proprement dite. Les feuillards sont déformés par pressage à chaud de manière à faire fluer la matrice autour des fibres pour constituer un matériau dense et consolidé par soudage - diffusion de la matrice. Compte tenu du caractère très oxydable des constituants, la densification est conduite sous vide poussé ou en atmosphère inerte.

Lorsque le système renfort/matrice n'est pas en équilibre thermodynamique, il est nécessaire de limiter la durée de la compression à chaud. Corrélativement, la pénétration par écoulement plastique de la matrice entre les renforts va diminuer. Cette diminution pourrait être compensée par une augmentation de la température et de la pression pour augmenter la vitesse de fluage. Toutefois l'augmentation de la température va activer l'interdiffusion renfort/matrice ce qui risque d'endommager les fibres par formation d'une interphase, tandis que l'augmentation de la pression dégradera mécaniquement les fibres.

II.2.3.1. Choix de la matrice :

L'étude de la faisabilité de cette technique est effectuée sur des matrices d'aluminium ou de titane. En effet, ces matrices ont déjà fait l'objet au Laboratoire de plusieurs études qui pourront être utilisées comme référence.

Le renfort, comme pour le squeeze casting, se présente sous la forme de fibres discontinues ; l'élaboration se décompose en trois étapes principales :

- . préparation d'une préforme fibreuse orientée sous champ magnétique,
- . réalisation d'un empilement alterné de préformes et de feuillards métalliques,
- . élimination du liant organique puis densification de la matrice par pressage à chaud.

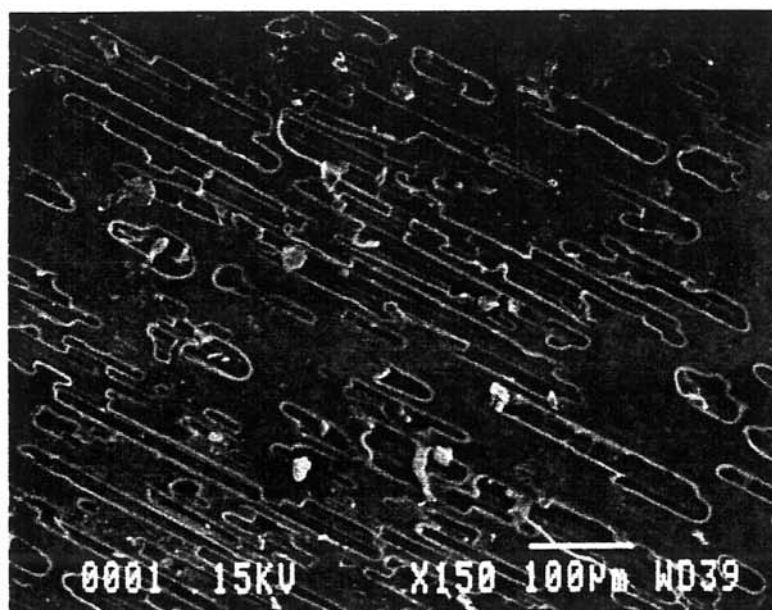
II.2.3.2. Elaboration des préformes :

Elle est identique à celle utilisée précédemment. Les fibres de carbone FT 700 sont dispersées dans le Plectol DV 240. La dispersion est orientée sous 2T pendant 2mn, puis le solvant est éliminé et le liant polymérisé. Toutefois, les fibres de carbone parfaitement orientées sont en contact les unes avec les autres (Figure 6), à la différence du squeeze casting où les particules d'alumine les maintiennent séparées. La préforme unidirectionnelle obtenue se présente sous la forme d'un parallélépipède souple de $47 \times 35 \times 0,5 \text{ mm}^3$. La fraction volumique de fibres est de 30 % par rapport au liant.

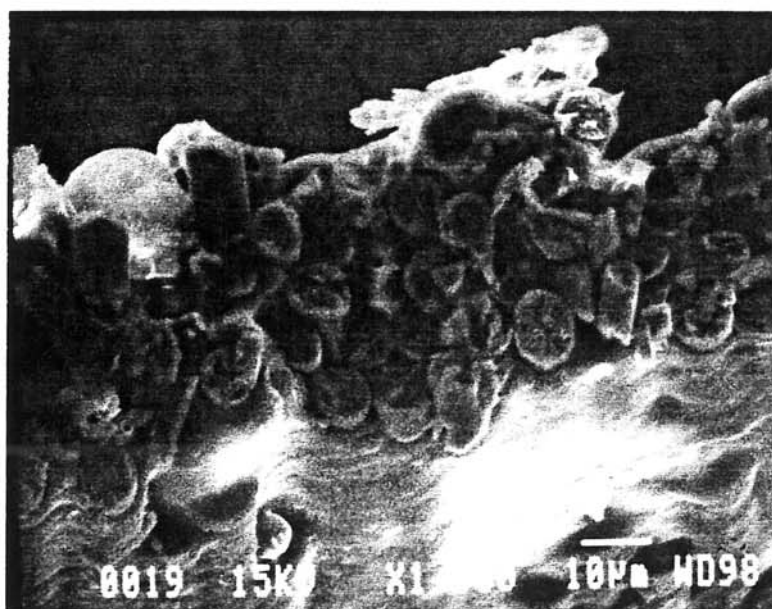
Les caractéristiques de la préforme laissent à penser que le fluage des feuillards entre les fibres, au cours de l'étape de densification, ne pourra pas se faire de façon homogène. Néanmoins, un des intérêts principaux de cette partie étant de vérifier si l'orientation des fibres est conservée à l'issue de l'élaboration des matériaux, nous étudierons cette méthode dans son intégralité.

II.2.3.3. Elaboration des matériaux composites :

Les préformes obtenues sont insérées entre des feuillards métalliques, puis l'ensemble est placé dans un creuset en graphite. La dégradation thermique du liant organique et la densification de la matrice sont réalisées dans une enceinte de compression à chaud uniaxiale mise au point par L. Clochefert [CLO 95] (Figure 7).



(a)



(b)

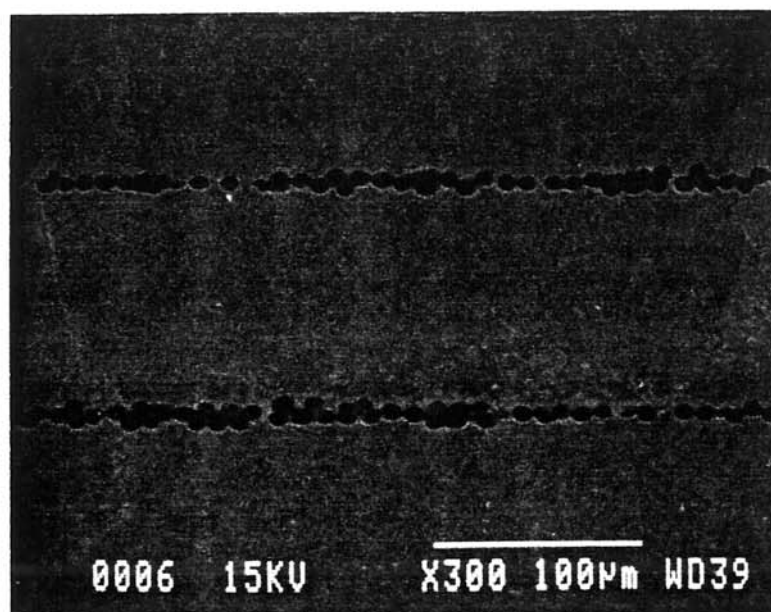
Figure 6 : Observation au MEB de la préforme : (a) - vue longitudinale, (b) - coupe transversale.

Dans le cas des composites à matrice aluminium, les feuillets métalliques ont flué entre les fibres de carbone qui ne sont pas déformées. D'autre part, certaines zones interfibres présentent des défauts de soudage entre les feuillets. Par ailleurs, la formation de Al_4C_3 n'a pas pu être mise en évidence. (Figure 9b)

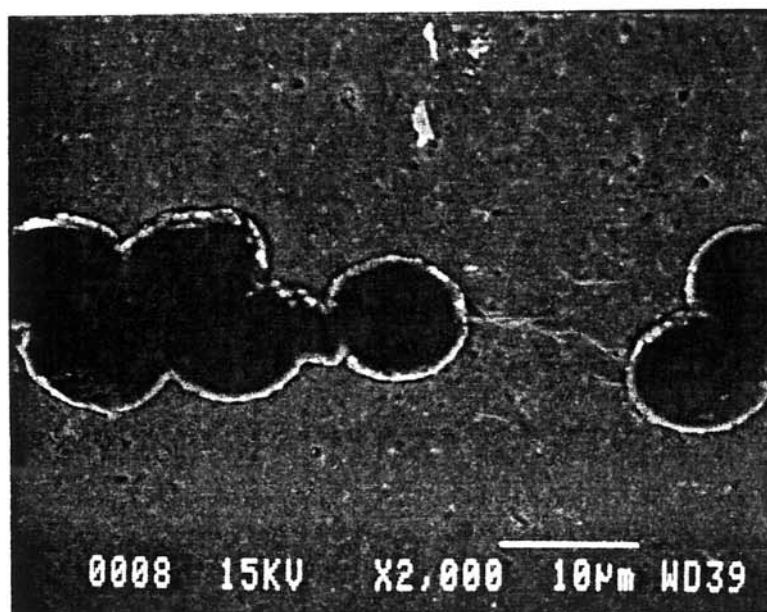
II.2.3.5. Conclusion :

La voie feuillets est également à rejeter. Cette technique d'élaboration est en général utilisée pour les renforts continus et nécessite la réalisation de préformes monocouches dans lesquelles les fibres d'une même couche doivent être espacées d'un pas régulier ainsi que les fibres de deux couches adjacentes [DEL 93].

Or, nous avons utilisé des renforts discontinus de 1mm de long. Il semble techniquement impossible de réaliser, avec ce type de renfort, des préformes monocouches dans lesquelles les fibres seraient régulièrement espacées entre elles. Néanmoins, ce procédé d'élaboration nous a permis de vérifier que, malgré le caractère sacrificiel du liant, l'orientation des fibres est conservée lors de la densification de la matrice métallique.

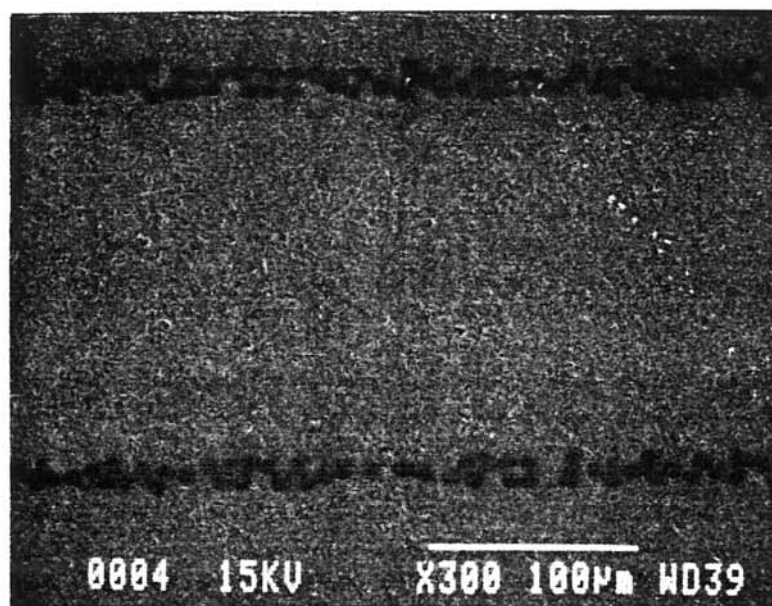


(a)

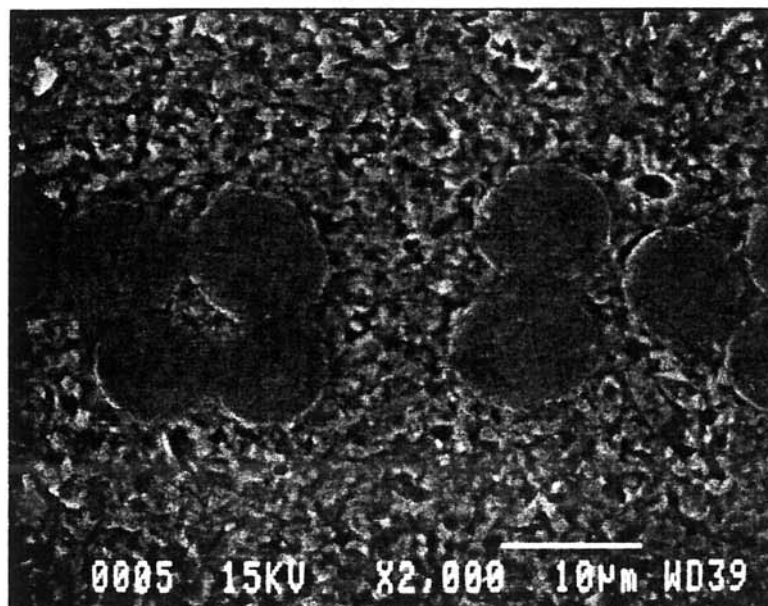


(b)

Figure 8 : Observation au MEB d'une section transversale du composite C/Ti : (a) - vue des préformes, (b) - défaut de soudage dans l'espace interfeuillards.



(a)



(b)

Figure 9 : Observation au MEB d'une section transversale du composite C/Al : (a) - vue des préformes, (b) - défaut de soudage dans l'espace interfeuilards.

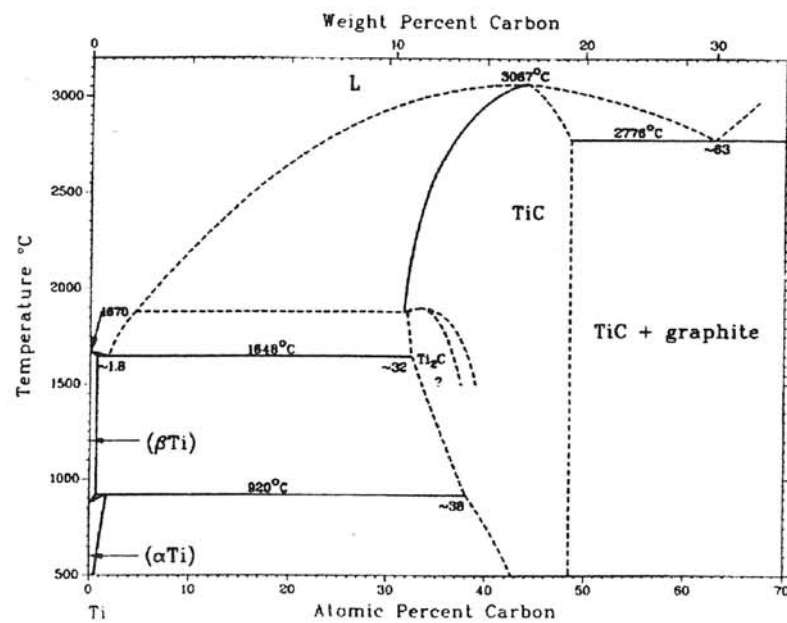


Figure 10a : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système binaire Ti - C [MAS 86]

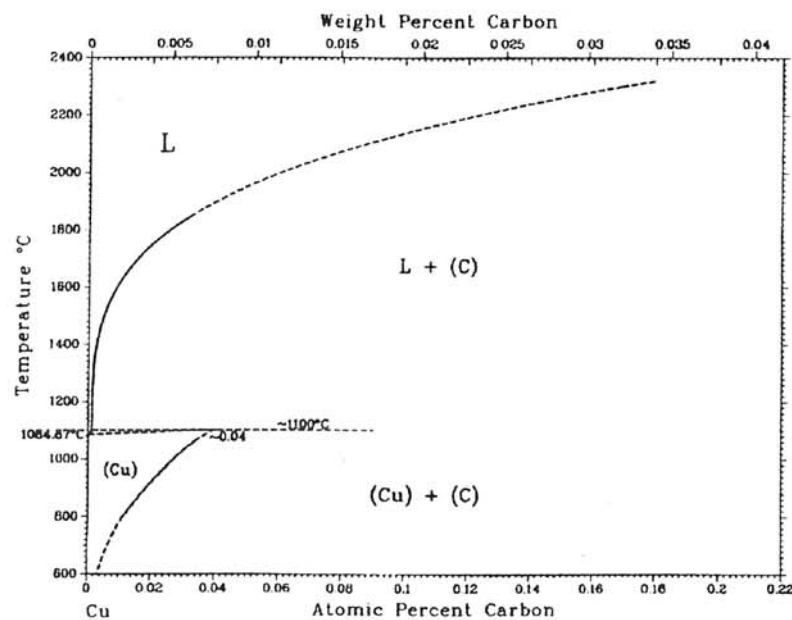


Figure 10b : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système binaire Cu - C [MAS 86]

II.2.4. La métallurgie des poudres :

Cette méthode d'élaboration consiste à densifier, par pressage isostatique ou unidirectionnel à chaud, un mélange de poudre métallique et de renfort.

Les paramètres principaux de cette méthode sont la température du métal, la pression appliquée, le temps de pressage à chaud et le rapport des diamètres de la poudre métallique et du renfort.

La principale difficulté réside dans la ségrégation qui s'établit entre les deux constituants surtout pour les fractions volumiques élevées du renfort. Pour y remédier, le mélange sera avantageusement réalisé en utilisant un liquide support comme dans le cas des céramiques et des cermets. Le frittage est préférentiellement effectué par compression isostatique à chaud pour minimiser les porosités résiduelles.

Les procédés d'élaboration reposant sur la métallurgie des poudres ont l'avantage d'être bien adaptés aux matrices réfractaires ou de composition complexe, de n'exiger que des températures modérées et de ne faire appel qu'à des technologies bien maîtrisées par ailleurs. En revanche, ils ne sont applicables qu'aux fibres les plus courtes et la granulométrie de la poudre doit être adaptée afin d'éviter tout endommagement du renfort surtout pour les fractions volumiques élevées de fibres.

II.2.4.1. Choix de la matrice :

Nous avons effectué l'étude de la faisabilité de cette technique sur deux matrices différentes, le cuivre et le titane. Ces métaux sont en effet disponibles sous forme de poudre métallique de granulométrie relativement faible adaptée à la taille des fibres (10 μ m pour le cuivre et 45 μ m pour le titane). L'aluminium n'a pas été retenu à cause de la pellicule d'alumine présente sur les grains de la poudre métallique ce qui rend l'opération de densification plus délicate car la couche d'oxyde doit être brisée.

II.2.4.2. Elaboration des préimprégnés :

L'élaboration des préformes de squeeze casting a montré qu'il est tout à fait possible d'orienter les fibres de carbone dans un fluide chargé ; nous allons nous attacher à optimiser la technique d'élaboration de ces préformes et à la transposer à la métallurgie des poudres :

le liant organique (Plextol DV240) est le même que celui précédemment utilisé. Il sert donc à l'orientation des fibres sous champ et donne la rigidité à la préforme. Dans cette mise en œuvre, c'est la poudre métallique qui va jouer le même rôle que les particules d'alumine dans le liant céramique et permettra de maintenir les fibres séparées. De plus, cette poudre métallique étant précurseur de la matrice, elle devrait favoriser l'étape de densification.

Les fibres de carbone FT700 et la poudre métallique sont donc dispersées dans le liant organique de faible viscosité. Cette dispersion, placée dans un creuset, est introduite dans l'entrefer de l'électroaimant et soumise à l'action d'un champ magnétique de 2T pendant 2mn. Après sédimentation des fibres et de la poudre, le mélange est laissé à température ambiante pendant 45mn dans l'entrefer afin d'évaporer tout le solvant et de polymériser le liant. Nous obtenons ainsi un matériau composite à matrice organique contenant les fibres de carbone parfaitement orientées, mélangées à la poudre métallique. Le préimprégné unidirectionnel obtenu se présente sous la forme d'une pastille souple de 12 mm de diamètre. La fraction volumique de fibres est de 10 % par rapport à la poudre métallique.

II.2.4.3. Elaboration des matériaux composites :

Les préimprégnés obtenus sont placés dans un creuset en graphite. La dégradation thermique du liant organique et la densification de la matrice sont réalisées dans l'enceinte de compression à chaud uni-axiale citée précédemment [CLO 95]. Les matériaux composites sont obtenus sous forme de pastilles de 12mm de diamètre et d'une épaisseur maximale de 1mm. Les conditions d'élaboration des composites, suivant la nature de la matrice, sont regroupées dans le tableau 2 :

matrice	Cuivre	Titane
granulométrie de la poudre (μm)	10	45
<u>déliantage</u> :		
P (MPa)	10	10
T ($^{\circ}\text{C}$)	420	420
t (mn)	90	90
<u>densification</u> :		
P (MPa)	50	80
T ($^{\circ}\text{C}$)	900	850
t (mn)	60	30
V _F (%)	10	10

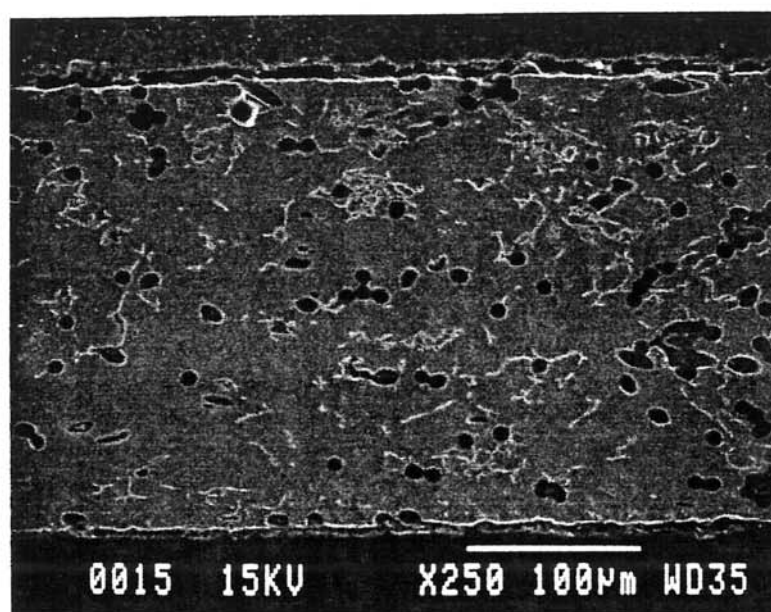
Tableau 2 : Conditions d'élaboration des matériaux.

II.2.4.4. Etude microstructurale :

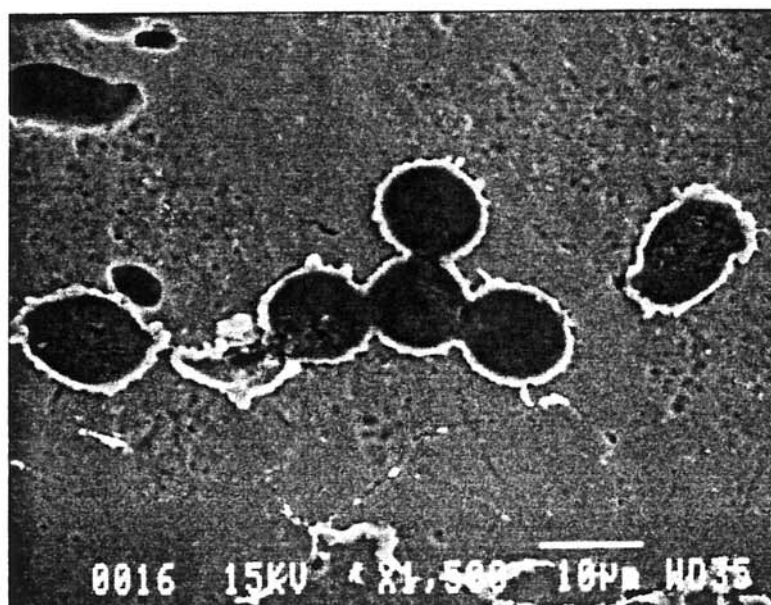
Pour les deux types de composites élaborés, matrices cuivre et titane, l'orientation des fibres est conservée, mais leur répartition spatiale est différente suivant la nature de la matrice.

Dans le cas des composites à matrice titane, la matrice présente une importante porosité résiduelle et contient une quantité importante de TiC due à une élimination incomplète du liant organique qui, en se décomposant à haute température, a réagi avec le titane. Les fibres de carbone sont bien orientées mais leur répartition spatiale au sein de la matrice n'est pas homogène et il y a de nombreux contacts interfibres et des interpénétrations de fibres ce qui entraîne leur dégradation mécanique. Les fibres ont également été dégradées thermochimiquement par la formation interfaciale de TiC (Figure 11).

Dans le cas des composites à matrice cuivre, la matrice a bien densifié et présente très peu de porosités résiduelles. Par contre, elle contient elle aussi des résidus carbonés provenant de la dégradation thermique du liant, qui n'a donc pas été éliminé en totalité. Les fibres de carbone sont bien orientées, leur répartition spatiale est correcte et elles ne présentent pratiquement pas de contacts interfibres. Elles ne sont pratiquement pas dégradées

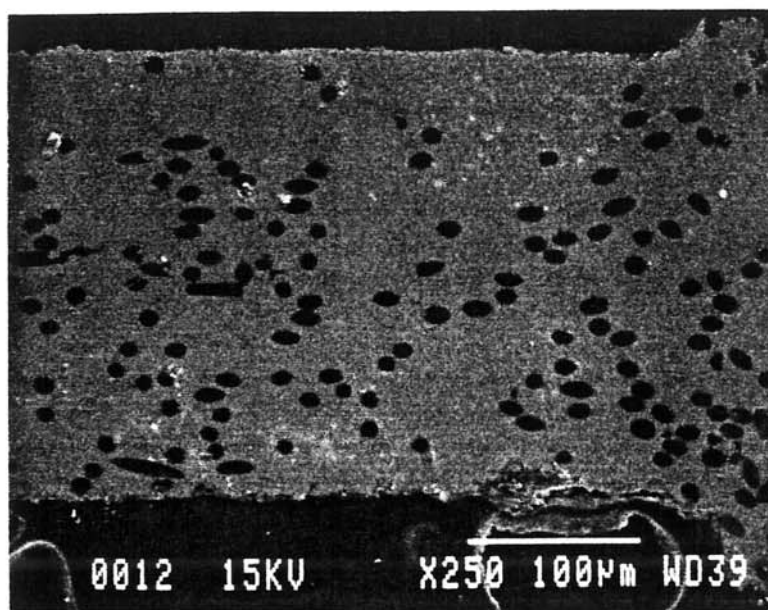


(a)

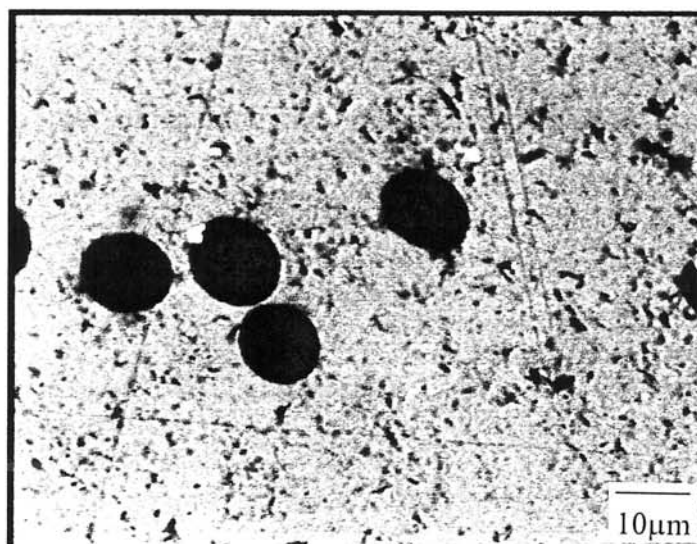


(b)

Figure 11 : Observation au MEB d'une section transversale du composite C/Ti : (a) - présence de TiC au sein de la matrice et importante porosité résiduelle, (b) - formation de TiC interfacial, dégradation des fibres.



(a)



(électrons rétrodiffusés. Grossissement x1000)

(b)

Figure 12 : Observation au MEB d'une section transversale du composite C/Cu : (a) - répartition homogène des fibres, (b) - présence de résidus carbonés dus à la dégradation thermique du liant, au sein de la matrice.

mécaniquement (nous observons la rupture de quelques fibres) et ne sont pas dégradées thermochimiquement du fait de l'absence de réaction interfaciale entre le cuivre et le carbone (Figures 10b et 12).

II.2.4.5. Conclusion :

La métallurgie des poudres est donc la seule technique permettant d'obtenir les matériaux composites présentant les caractéristiques recherchées : fibres orientées dans une même direction et réparties de façon homogène au sein de la matrice.

II.2.5. Elaboration de composites renforcés par des fibres de SiC ou Al_2O_3 :

Comme nous l'avons vu dans la première partie de cette étude, il est possible d'orienter des fibres à susceptibilité diamagnétique isotrope en jouant sur la susceptibilité du milieu support. C'est ce que nous entreprenons pour les fibres SiC et Al_2O_3 en utilisant le caractère fortement paramagnétique du nitrate de gadolinium.

Préalablement à la réalisation d'un composite par métallurgie des poudres, qui semble être la méthode la mieux adaptée, nous étudierons la faisabilité de l'orientation en réalisant une préforme organique.

II.2.5.1. Elaboration d'une préforme :

Nous réalisons une solution 1M de nitrate de gadolinium dans la suspension Plextol DV 240. Les fibres de SiC Nicalon sont ensuite dispersées dans cette solution. Ce mélange, versé dans un creuset, est alors placé dans le trou de champ d'une bobine supraconductrice et soumis à l'action d'un champ magnétique vertical intense de 16T pendant 2h. Après sédimentation des fibres, le solvant est évaporé in situ à température ambiante pendant 24h sous champ magnétique, grâce à un courant d'air froid qui entraîne la polymérisation du liant qui semble être ralenti par la présence du nitrate de gadolinium. La préforme obtenue se présente sous la forme d'une pastille souple de 20mm de diamètre et 10mm de hauteur. La fraction volumique de fibres y est de 30 % par rapport au liant. Nous obtenons ainsi un

matériau composite à matrice organique contenant les fibres de SiC en partie orientées mais dont certaines sont en contact (Figure 13) :

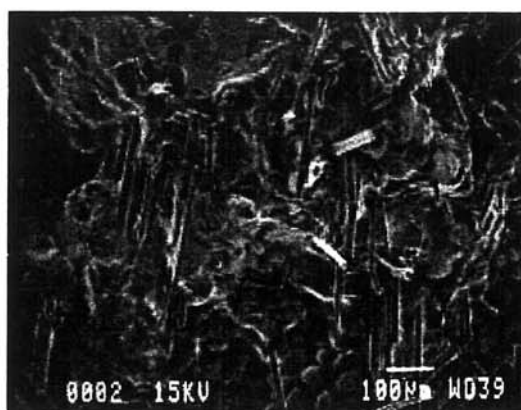


Figure 13 : Observation au MEB de la préforme Plextol/SiC.

L'obtention de cette préforme nécessite l'utilisation d'un champ magnétique intense pendant plusieurs heures pour un résultat partiel. De plus, après traitement thermique, le gadolinium demeure au sein de la préforme ce qui peut être dommageable pour les propriétés mécaniques du matériau.

II.2.5.2. Elaboration d'un matériau composite par métallurgie des poudres :

Nous venons de montrer la faisabilité de l'orientation de fibres à susceptibilité magnétique isotrope dans un milieu support de susceptibilité adaptée. Bien que ce procédé ne soit que partiellement satisfaisant, nous allons l'utiliser pour réaliser un MCMM par métallurgie des poudres.

Nous avons choisi une matrice ferromagnétique, une poudre de nickel ($T_f = 1453^\circ\text{C}$), qui jouera le même rôle que le nitrate de gadolinium dans le milieu support.

Dans ces conditions, l'utilisation de fibres de SiC, qui conduisent à la formation de siliciure de nickel n'est pas envisageable. Nous leur préférons Al_2O_3 .

Le nickel étant un métal ferromagnétique, en le dispersant sous forme de poudre de faible granulométrie dans un fluide, nous devrions obtenir un ferrofluide et donc orienter les fibres d'alumine par modification de leur susceptibilité apparente. De plus, la poudre étant ferromagnétique, les grains métalliques devraient s'orienter sous forme de chapelet parallèlement aux lignes de champ et induire également une orientation mécanique des fibres.

II.2.5.2.1. Elaboration des préimprégnés :

Les fibres de Al_2O_3 et la poudre métallique sont dispersées dans un liant organique de faible viscosité. Cette dispersion, versée dans un creuset, est alors placée dans l'entrefer de l'électroaimant et soumise à l'action d'un champ magnétique de 2T pendant 2mn. Après sédimentation des fibres et de la poudre, le mélange est laissé à température ambiante pendant 45mn dans l'entrefer afin d'évaporer tout le solvant et de polymériser le liant. Nous obtenons ainsi un matériau composite à matrice organique contenant les fibres d' Al_2O_3 , mélangées à la poudre métallique. Le préimprégné obtenu se présente sous la forme d'une pastille souple de 12 mm de diamètre. La fraction volumique de fibres est de 10 % par rapport à la poudre métallique.

II.2.5.2.2. Elaboration des matériaux composites :

Le préimprégné obtenu est placé dans un creuset en graphite. La dégradation thermique du liant organique et la densification de la matrice sont réalisées dans l'enceinte de compression à chaud uni-axiale citée précédemment [CLO 95]. Le matériau composite est obtenu sous forme d'une pastille de 12mm de diamètre et de 2mm d'épaisseur. Les conditions d'élaboration du composite sont regroupées dans le tableau 3 :

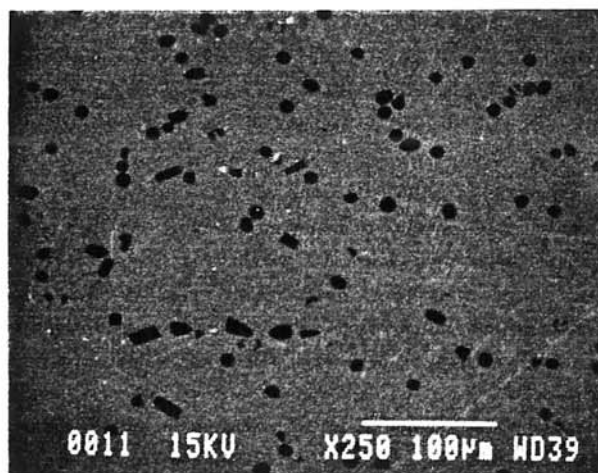
Matrice	Nickel
granulométrie de la poudre (μm)	40
<u>déliantage</u> :	
P (MPa)	10
T ($^{\circ}\text{C}$)	420
t (mn)	90
<u>densification</u> :	
P (MPa)	80
T ($^{\circ}\text{C}$)	900
t (mn)	40
V_F (%)	10

Tableau 3 : Conditions d'élaboration du composite Ni/ Al_2O_3 .

II.2.5.3. Etude microstructurale :

Pour ce matériau composite, l'orientation des fibres est satisfaisante, et leur répartition spatiale est dans l'ensemble homogène. Il n'y a pas de réaction interfaciale (Figure 14). En revanche, certaines fibres ont été endommagées lors de l'étape de densification de la matrice.

Nous pouvons néanmoins affirmer qu'il a été possible, dans ces conditions particulières, d'orienter par champ magnétique des fibres de Al_2O_3 dans une matrice métallique judicieusement choisie.

Figure 14 : Observation au MEB d'une section transversale du composite Ni/ Al_2O_3 .

II.2.6. Conclusion :

Il ressort des différents essais que nous avons entrepris que parmi toutes les techniques d'élaboration étudiées pour réaliser des matériaux composites présentant des propriétés structurales anisotropes, la métallurgie des poudres est la mieux adaptée. C'est donc cette méthode d'élaboration que nous retiendrons pour la suite de notre étude. Il est en effet nécessaire d'optimiser le procédé et les conditions d'élaboration afin d'obtenir un matériau de dimensions suffisamment importantes pour pouvoir être testé en particulier sur le plan mécanique.

Les paramètres sur lesquels nous aurons à intervenir sont :

- . le type de liant organique et ses conditions de dégradation thermique afin d'éviter toute réaction avec la matrice, dommageable pour les propriétés mécaniques du matériau,
- . la granulométrie de la poudre métallique,
- . les conditions d'orientation des fibres sous champ magnétique, au sein du liant organique chargé par la poudre métallique,
- . les conditions d'élaboration du matériau composite.

Ce travail fait l'objet de la troisième partie de ce manuscrit.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [BIH 96] **J.C. Bihr.** « Le matériau composite NiAl - Al₂O₃ ». Thèse Université Bordeaux I, janvier 1996.
- [CHE 96] **H.-M. Cheng, B.-L. Zhou, A. Kitahara, S. Akiyama and K. Kobayashi.** « Effect of silicon additions on characteristics of carbon reinforced aluminium composites during thermal exposure ». *Journal of Materials Research*, **11** (5), (1996).
- [CLO 95] **L. Clochefert.** « Matériaux composites à matrice intermétallique TiAl renforcée par des fibres de carbone : Corrélation entre interactions chimiques fibres-matrice et comportement mécanique ». Thèse Université Bordeaux I, octobre 1995.
- [COU 91] **B. Coutand.** « Etude de la déformabilité à haute température de matériaux composites à matrice d'alliage léger renforcés par des fibres courtes ». Thèse Université bordeaux I, février 1991.
- [COU 93] **D. Coupard.** « Etude du phénomène d'absorption ou de rejet d'un renfort fibreux au cours de la solidification de l'aluminium liquide ». Thèse Université Bordeaux I, juillet 1993.
- [DEL 93] **F. Della Martina.** « Elaboration, stabilité physico-chimique et comportement mécanique de matériaux composites à base d'aluminures de titane renforcés par des filaments de carbure de silicium ». Thèse Université Bordeaux I, octobre 1993.
- [GIR 87] **F. Girot.** « Elaboration et caractérisation de matériaux composites à matrice d'alliage léger renforcée par des fibres courtes ou des whiskers ». Thèse Université Bordeaux I, janvier 1987.
- [JAY 96] **V. Jayaram.** « The role of volatile solute elements in directed melt oxidation of aluminium alloys ». *Journal of Materials Science*, **31**, 4591 - 4598, (1996).
- [JU 94] **C.P. Ju, K.I. Chen and J.H. Chern Lin.** « Process, microstructure and properties of squeeze-cast short-carbon-fibre-reinforced aluminium-matrix composites ». *Journal of Materials Science*, **29**, 5127 - 5134, (1994).
- [MAS 86] **T.B. Massalski.** « Binary Alloy Phase Diagram ». American Society for Metals, Ohio, (1986).
- [MOR 93a] **A. Mortensen, V.J. Michaud and M.C. Flemings.** « Pressure-Infiltration Processing of Reinforced Aluminium ». *Journal Of Metals*, 36 - 43, (1993).
- [MOR 93b] **A. Mortensen, V.J. Michaud and M.C. Flemings.** « Researching Meatl-Matrix Composites at MIT's Department of Materials Science and Engineering ». *Journal Of Metals*, 62 - 63, (1993).

- [SUR] **S. Suresh, A. Mortensen and A. Needleman.** « Fundamentals of metal-matrix composites ». (1993).
- [ROT 61] **E. Rothwell.** « A precise Determination of the Viscosity of Liquid Tin, Lead, Bismuth, and Aluminium by an Absolute Method ». *Journal of the Institute of Metals*, **90**, 389 - 394, (1961-62).
- [YAN 95] **X.F. Yang and X.M. Xi.** « Critical wetting angle for spontaneous liquid infiltration into packed fibres or spheres ». *Journal of Materials Science*, **30**, 5099 - 5102, (1995).

PARTIE III

ELABORATION DE MATERIAUX COMPOSITES ANISOTROPES PAR METALLURGIE DES POUDRES

CHAPITRE I :	114
OPTIMISATION DES CONSTITUANTS	
CHAPITRE II :	125
REALISATION DES MATERIAUX COMPOSITES	
CHAPITRE III :	135
CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET MECANIQUE	
CONCLUSION	158
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	160

CHAPITRE I

OPTIMISATION DES CONSTITUANTS

I.1. FIBRES DE GRAPHITE UTILISEES :	115
I.2. INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES DE LA POUDRE METALLIQUE :	116
I.2.1. Influence de la morphologie de la poudre métallique:	116
I.2.2. Influence de la taille de la poudre :	116
I.2.3. Influence de la fraction volumique de fibres :	117
I.3. MORPHOLOGIE DES POUDRES UTILISEES :	118
I.4. CHOIX DU LIANT :	119
I.4.1. Caractéristiques du SBS :	121
I.4.2. Etude expérimentale du déliantage et de la déshydruration:	122
I.4.3. Conclusion :	123

A ce stade de l'étude il convient, pour réaliser des matériaux composites et obtenir des éprouvettes permettant une caractérisation significative, de choisir le renfort de graphite le mieux adapté et d'optimiser d'une part le liant, d'autre part la granulométrie de la poudre métallique. En effet, les propriétés mécaniques des matériaux élaborés par métallurgie des poudres et les conditions de densification sont fortement dépendantes de la morphologie, de la taille et de la microstructure de la poudre métallique de départ [EYL 80].

Les matrices retenues pour élaborer ces matériaux composites sont, comme nous l'avons préalablement précisé, le cuivre et le titane.

Le système graphite/cuivre a été retenu malgré l'absence de réaction interfaciale qui risque d'être pénalisante pour les propriétés mécaniques du matériau.

Par ailleurs le titane, malgré un large domaine d'utilisation n'existe pas sous forme de poudre présentant la granulométrie requise. Ce type de poudre est en cours de développement au Laboratoire ; elle est obtenue à partir d'une poudre commerciale d'hydruure de titane (de granulométrie voisine de $45\mu\text{m}$) dont la fragilité permet par un broyage à température ambiante d'en diminuer la granulométrie.

I.1. FIBRES DE GRAPHITE UTILISEES :

Nous avons précédemment envisagé quatre fibres de carbone : T300, M40, P55-S et FT 700.

Les fibres de carbone les plus couramment utilisées pour l'élaboration de matériaux composites sont les fibres ex-PAN. Dans ce cas, les fibres TORAYCA M40 présentent le meilleur compromis aussi bien au niveau des caractéristiques mécaniques que magnétiques.

L'étude de la microstructure des fibres de carbone au chapitre II de la partie I a montré que les fibres M40 sont très proches, au niveau de leur structure et de leurs propriétés des fibres de carbone ex-brai-mésophase de plus bas module. C'est donc ce type de fibres que nous retiendrons pour élaborer les matériaux composites.

I.2. INFLUENCE DES CARACTERISTIQUES DE LA POUDRE METALLIQUE

:

I.2.1. Influence de la morphologie de la poudre métallique:

Les propriétés mécaniques des matériaux élaborés par métallurgie des poudres dépendent fortement de la morphologie de la poudre métallique. Mais, de nombreux auteurs [GER 89], [BOS 92], [ALM 95] ont montré que dans le cas particulier des matériaux composites élaborés par métallurgie des poudres et renforcés par des fibres courtes orientées, la taille de la poudre métallique utilisée joue un rôle prépondérant par rapport à sa morphologie sur l'orientation des fibres. En particulier, l'utilisation d'une poudre sphérique permet, contrairement aux poudres irrégulières qui conduisent à la formation de pontages et d'agglomérats de poudre, d'avoir un bon écoulement des grains et donc une bonne compacité du matériau final [KEL 80], [LIU 93].

I.2.2. Influence de la taille de la poudre :

German et al. [GER 89] ont montré que l'alignement des fibres dans une poudre métallique constituée de particules sphériques est favorisée par une très faible granulométrie (5 μ m). De plus, sous certaines conditions de frittage, la taille de la poudre peut avoir une influence sur la taille des grains de la matrice, donc sur les propriétés mécaniques du matériau [SMU 80].

La distribution de la taille des grains influence également la compacité du mélange : les particules de petite taille s'insèrent entre les particules de plus grande taille et permettent ainsi d'obtenir une densité plus élevée.

I.2.3. Influence de la fraction volumique de fibres :

Comme nous l'avons indiqué dans la première partie de cette étude, plus la fraction volumique augmente, plus les fibres ont tendance à s'agglomérer et plus leur orientation est difficile.

Un modèle simple développé par Alman et al.[ALM 95] montre l'interdépendance entre la taille des grains de la poudre métallique, le diamètre des fibres, la fraction volumique et l'alignement des fibres dans la poudre métallique.

Comme le montre la figure I-1, pour que l'orientation des fibres se produise, la taille maximum de la poudre doit être inférieure à λ , distance bord à bord entre deux fibres.

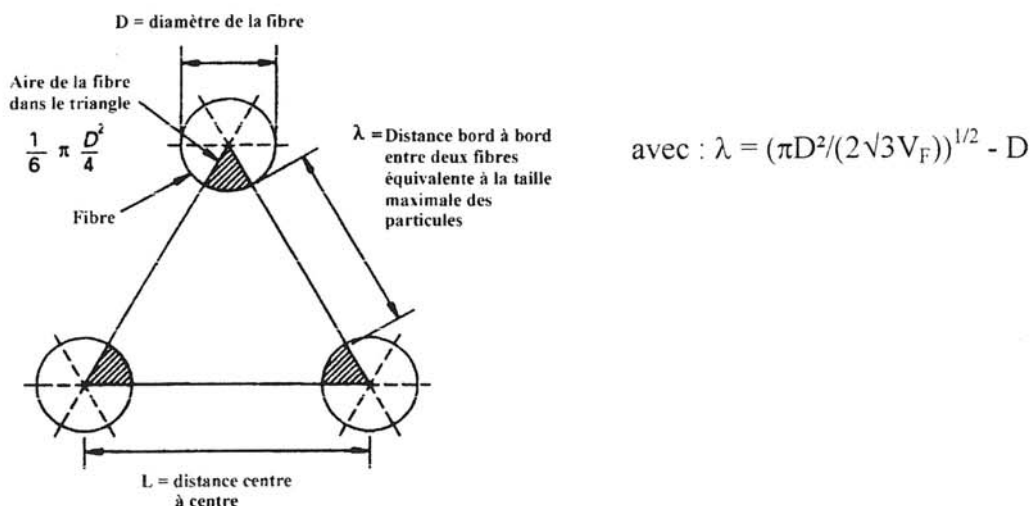


Figure I-1 : Relation entre la taille de la poudre, le diamètre des fibres et la fraction volumique.

Néanmoins, ce modèle doit être considéré comme une première approximation puisqu'il ne tient pas compte de plusieurs facteurs tels que la longueur des fibres et l'agglomération des particules. De plus, le modèle est basé sur une distribution uniforme des fibres. Toutefois, il démontre que pour aligner une fraction volumique suffisamment

importante de fibres dans la poudre métallique, celle-ci doit être constituée de particules de diamètre d'autant plus faible que les fibres sont de petit diamètre.

La mise en œuvre de la métallurgie des poudres implique donc d'utiliser une poudre métallique de morphologie sphérique adaptée au diamètre et à la fraction volumique des fibres utilisées.

Connaissant le diamètre des fibres Torayca M40 utilisées ($D = 6,5\mu\text{m}$), il est alors possible de tracer la courbe $\lambda = f(V_F)$ (Figure I-2) :

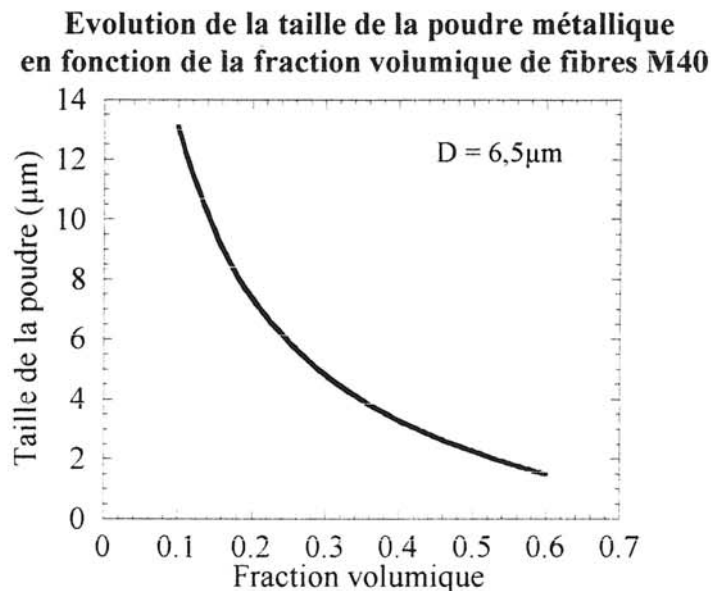


Figure I-2 : Influence de la fraction volumique de fibres M40 sur la taille de la poudre métallique nécessaire pour l'alignement des fibres.

D'après ce modèle, la taille optimale de la poudre métallique associée à la fibre Torayca M40 varie de 13 à $5\mu\text{m}$ lorsque la fraction volumique de fibres passe de 10 à 30%. Une fraction volumique de 10% est une valeur trop faible pour prétendre avoir un matériau composite ; une fraction volumique de 30% nécessiterait d'avoir une poudre métallique dont la taille des grains serait voisine de $5\mu\text{m}$. Une telle poudre n'étant pas facilement disponible et présentant des coûts élevés, nous avons opté pour une taille de grains de l'ordre de $8\mu\text{m}$ qui correspond à une fraction volumique de 20% susceptible d'apporter une amélioration significative des propriétés du métal.

I.3. MORPHOLOGIE DES POUDRES UTILISEES :

. Poudre de cuivre :

C'est une poudre commerciale (Aldrich) pour laquelle une observation au microscope électronique à balayage montre que la morphologie des grains est pratiquement sphérique (Figure I-3) :

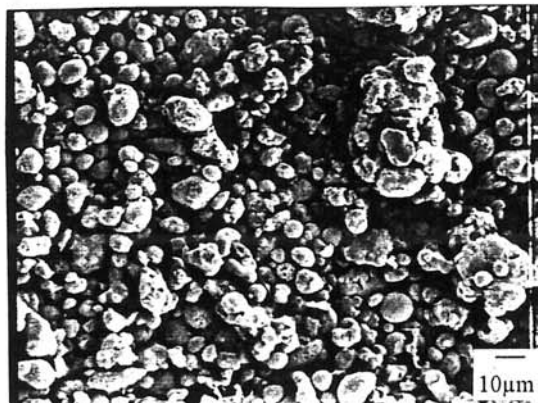


Figure I-3 : Morphologie des grains de la poudre de Cu (Grossissement x500).

Cette poudre de cuivre présente une taille de grains voisine de 7 - 8 μm, correspondant à la granulométrie requise.

. Poudre de titane :

La poudre de titane est obtenue par déshydrogénation à 720°C pendant 30mn de la poudre d'hydrure de titane [KOA 80].

Afin d'obtenir une poudre finale de faible granulométrie, la poudre commerciale d'hydrure de titane (Goodfellow 45 μm) est broyée pour donner une poudre finale de 8 à 12 μm dont l'observation au microscope électronique à balayage montre que la morphologie des grains est anguleuse (Figure I-4) :

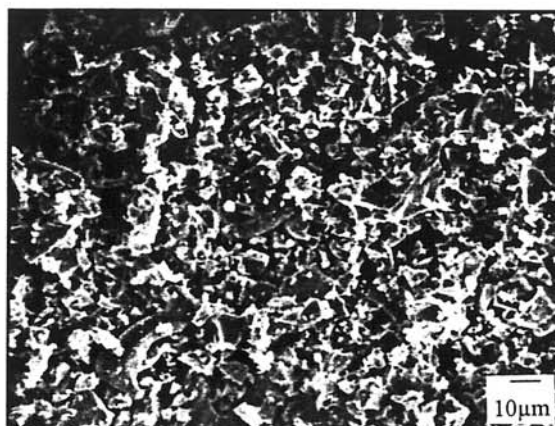


Figure I-4 : Morphologie des grains de la poudre de TiH₂ (Grossissement x500).

Bien que cette poudre d'hydruure de titane présente une taille de grains, comprise entre 8 et 12 μm, légèrement supérieure à celle requise par le modèle et une morphologie non sphérique, nous l'adopterons pour notre étude.

I.4. CHOIX DU LIANT :

Comme nous l'avons vu dans la Partie II, la réalisation des préimprégnés nécessite l'utilisation d'un liant organique afin d'assurer une bonne cohésion entre les particules métalliques tout en évitant leur agglomération. Ce liant polymère devra ensuite être éliminé à relativement basse température afin d'éviter toute contamination du métal par le carbone, en particulier avec le titane qui forme facilement des carbures ou des composés d'insertion. Cette élimination se fera par chauffage sous vide secondaire à une température inférieure à 350°C.

Les polymères thermoplastiques susceptibles d'être utilisés comme liant doivent répondre aux exigences suivantes :

- . conduire à un demi-produit ayant une tenue mécanique suffisante pour être manipulable,

- . présenter :
 - . une bonne solubilité dans un solvant à température ambiante,
 - . une température de polymérisation basse afin d'éviter la désorientation des fibres par convection thermique,
 - . un temps de polymérisation court,
 - . une réactivité faible avec la matrice et les fibres,
 - . un taux final minimal pour limiter la formation de carbures avec la matrice,
 - . une température de décomposition thermique suffisamment basse afin d'éviter une dégradation thermique et une oxydation des fibres.
- . s'éliminer totalement sans contaminer les poudres avant 350°C.

L'emploi des dispersions aqueuses Luphen D200 et Plextol DV240 utilisées dans la Partie II est écarté en raison des risques d'oxydation du titane.

De nouveaux liants organiques ont été retenus. Ce sont :

- . Polydiméthylsiloxane (PDMS),
- . copolymère bloc Styrène-Butadiène-Styrène (SBS),
- . Polystyrène (PS).

Nous les avons testés sur des demi-produits poudre + liant pour évaluer leur tenue thermique et leur réactivité. Du fait de l'extrême réactivité du titane avec le carbone et l'oxygène, il nous a semblé plus intéressant de conduire cette étude en choisissant une poudre de titane plutôt qu'une poudre de cuivre.

Après traitements thermiques sous vide secondaire (10^{-5} mbar) à 300°C et 800°C (température de frittage), ces échantillons ont été caractérisés par diffraction X et microanalyse X.

L'utilisation du PDMS conduit à la formation de Ti_5Si_3 et présente une cinétique de décomposition très lente dont le palier est supérieur à 400°C.

Ce liant est écarté pour la suite de notre étude.

D'autre part, des analyses thermogravimétriques relatives au liant seul ont montré que seuls SBS et PS pouvaient être éliminés avant 400°C. Toutefois, le PS qui conduit à un demi-produit trop rigide qui nécessiterait l'ajout d'un plastifiant est également rejeté.

Ces premières informations montrent que seul le SBS semble convenir pour la suite de l'étude. Une étude plus approfondie doit être menée pour s'assurer qu'il satisfait l'ensemble des critères précédemment définis (cf p. 120).

I.4.1. Caractéristiques du SBS :

Les caractéristiques recherchées sur le liant nous ont amené à prendre en compte son comportement mécanique, sa température de transition vitreuse T_G et sa température de décomposition.

I.4.1.1. Comportement mécanique :

Le demi-produit, pour être manipulable, doit être flexible à température suffisamment basse. Une rigidité faible peut être obtenue en diminuant le taux de cristallinité. Mais étant donné la composition de notre demi-produit (environ 15% de liant et 85% de poudre métallique TiH_2), la variation de ce taux ne modifie pas énormément la flexibilité de notre échantillon. On peut également plastifier le polymère, ce qui se fait souvent par copolymérisation. C'est le cas du SBS où le butadiène qui joue le rôle de plastifiant a pour fonction de réduire la contrainte à la rupture et d'abaisser la T_G . Il doit répondre aux mêmes exigences que le liant : décomposition avant 350°C et molécule non oxygénée.

I.4.1.2. Influence de la T_G :

La température de transition vitreuse, pour un polymère amorphe ou partiellement cristallin, est la température à partir de laquelle les mouvements dans les chaînes sont possibles. On obtient alors une phase visqueuse pouvant être mise en forme. Une T_G basse permet une manipulation et un moulage plus simple du polymère à température ambiante. Pour obtenir une telle température, les chaînes doivent être de taille moyenne et avoir une polarité peu élevée. De plus, la longueur des chaînes doit être sensiblement la même dans tout l'échantillon [OUD 94].

I.4.2. Etude expérimentale du déliantage et de la déshydruration:

Dans le cas de l'hydru de titane, qui est le précurseur du titane, la déshydrogénation débute vers 350°C. Il est donc nécessaire que la dégradation thermique du liant intervienne avant celle-ci.

Des analyses thermogravimétriques portant sur le liant seul, ont permis de déterminer la zone thermique de décomposition du liant entre 240 et 400°C. Des essais de déliantage - déshydruration des demi-produits à différentes températures variant entre 330 et 370°C, sous vide secondaire, ont permis de déterminer la température ($T = 340^\circ\text{C}$) de dégradation thermique du liant permettant son élimination quasi totale. Les analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) de l'échantillon traité à 340°C ne permettent pas, en effet, de mettre en évidence la présence de résidus carbonés. Une analyse par diffraction des rayons X de la poudre métallique n'a pas montré de modification significative du paramètre de la maille du titane (maille hexagonale, $c/a = 1,587$) ou de celle de l'hydru de titane (maille cubique, $a = 4,42\text{\AA}$). Il n'y a donc pas pollution de la matrice métallique par le liant.

I.4.3. Conclusion :

Le SBS sera le liant retenu pour la suite de notre étude. En effet, après dégradation thermique à 340°C pendant 13h et déshydruration du TiH_2 à 720°C, les analyses montrent

que le carbone est éliminé ce qui permet de penser que le déliantage s'est effectué de façon complète, sans entraîner la formation de TiC.

CHAPITRE II

REALISATION DES MATERIAUX COMPOSITES

II.1. ELABORATION DE PREIMPREGNES ORIENTES :	126
II.1.1. Dispositif expérimental :	126
II.1.2. Optimisation de la viscosité du liant :	127
II.1.3. Estimation du temps d'orientation des fibres :	129
II.1.4. Elaboration de préimprégnés orientés :	129
II.2. ELABORATION DES MATERIAUX COMPOSITES :	131
II.2.1. Dispositif expérimental :	131
II.2.2. Elaboration de matériaux composites :	132

Comme nous l'indiquons dans la Partie II, l'élaboration de matériaux composites par métallurgie des poudres s'effectue en quatre étapes principales :

- . l'orientation sous champ des fibres en suspension dans un fluide chargé par une poudre métallique,
- . l'élimination du solvant et la polymérisation du liant,
- . la dégradation thermique et l'élimination du liant,
- . la densification de la matrice par frittage.

Les deux premières étapes concernent l'élaboration des préimprégnés. Les deux étapes suivantes concernent l'élaboration des matériaux composites.

II.1. ELABORATION DE PREIMPREGNES ORIENTES :

II.1.1. Dispositif expérimental :

Les fibres étant orientées dans un fluide, il est nécessaire à l'issue de l'orientation, d'éliminer l'excès de solvant et de liant par filtration. Nous avons donc conçu et réalisé un dispositif expérimental amagnétique permettant de réaliser sous champ, à la fois l'orientation des fibres et la filtration du fluide (Figure II-1) :

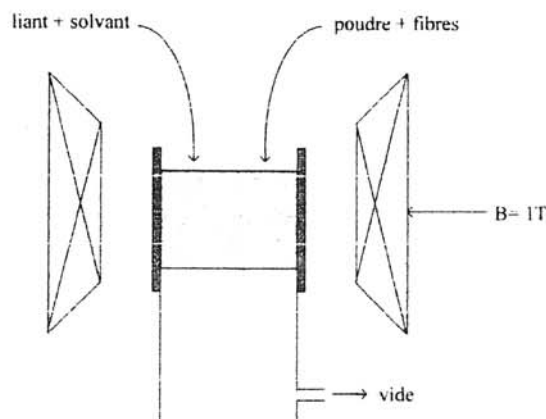


Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental d'élaboration des préimprégnés sous champ.

Ce dispositif est constitué d'une enceinte cylindrique en aluminium dans laquelle est versé le mélange liant + solvant + fibres + poudre métallique. Ce cylindre est fixé sur un piston creux en téflon permettant l'aspiration, à travers un filtre, du liant et du solvant. Un contre piston en téflon permet d'achever, par pression du préimprégné, l'élimination de l'excès de liant et de solvant.

II.1.2. Optimisation de la viscosité du liant :

Le liant est le fluide dans lequel s'effectue l'orientation. Sa viscosité doit :

- . permettre une orientation rapide des fibres sous champ,
- . limiter la ségrégation fibres - poudre métallique ; en effet, la différence de densité entre les fibres de carbone M40 ($d = 1,81$) et la poudre de cuivre ($d = 8,94$) est susceptible d'entraîner une sédimentation beaucoup plus rapide des grains de la poudre de cuivre que des fibres de carbone et donc séparation des deux constituants.

Il est donc nécessaire d'optimiser la viscosité du liant afin d'obtenir en même temps qu'une orientation rapide des fibres, une suspension homogène et stable dans le temps du mélange fibres - poudre métallique. Il en résultera une répartition spatiale homogène du renfort au sein de la matrice. Pour cela, il faut que les fibres et la poudre décantent à des vitesses égales ou à défaut très voisines.

Dans un travail récent, D. Coupard [COU 93] a donné l'expression de la vitesse v_f de décantation d'une fibre. L'expression peut s'appliquer à des fibres de carbone orientées suivant les lignes de champ d'un champ magnétique horizontal, l'axe des fibres étant perpendiculaire à la direction de décantation. :

$$v_f = (\text{Ln}(7,4/\text{Re})) (1/(4\eta)) r_f^2 |\rho_f - \rho_L| g \quad (1)$$

avec : Re nombre de Reynolds, estimé à 10^{-5} (Partie I, Chapitre IV),

η viscosité du fluide,

r_f rayon de la fibre,

ρ_f et ρ_L , respectivement masse volumique de la fibre et du fluide.

Il est de même possible d'analyser la vitesse de décantation d'une poudre métallique sphérique. Si la poudre métallique considérée est angulaire et non sphérique, comme c'est le cas pour TiH_2 , le calcul de la vitesse de décantation s'effectue en considérant la sphère enveloppe des grains.

v_s d'une sphère est donnée par la loi de Stokes (pour $\text{Re} < 0,3$) :

$$v_s = (2/(9\eta))r_s^2 |\rho_s - \rho_L| g \quad (2)$$

avec r_s rayon de la sphère.

Le tracé des courbes $v_f = f_1(\eta)$ et $v_s = f_2(\eta)$ montre que quelle que soit la viscosité, le rapport des vitesses v_f / v_s reste inchangé (Figure II-2). Néanmoins, une viscosité élevée, de l'ordre de 0,5Pl (500cps), permet d'obtenir un mélange fibres - poudre métallique homogène et évite une ségrégation précoce des fibres et de la poudre métallique au cours de l'étape d'orientation des fibres.

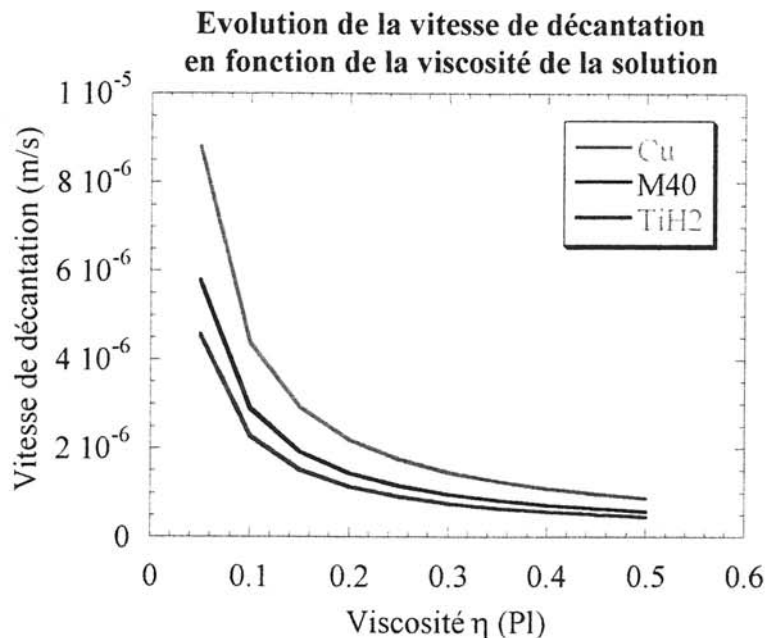


Figure II-2 : Evolution de la vitesse de décantation des fibres et de la poudre en fonction de la viscosité de la solution.

II.1.3. Estimation du temps d'orientation des fibres :

Comme nous l'avons précisé dans la Partie II, nous nous plaçons dans les conditions de validité du modèle établi dans la Partie I, Chapitre III ; nous considérerons donc un système dilué dans lequel les fibres s'orientent indépendamment les unes des autres. Le temps d'orientation est donc donné par les fibres faisant un angle voisin de 90 degrés avec la direction du champ magnétique. Pour une viscosité de 0,5Pl et un champ magnétique de 2T, qui est celui de notre dispositif d'étude, le temps d'orientation est $t = 60s$.

II.1.4. Elaboration de préimprégnés orientés :

La viscosité optimale du liant (0,5Pl) est obtenue en dissolvant le liant organique SBS dans le toluène (20% en masse). Les fibres de carbone M40 et la poudre métallique (Cu ou TiH_2) sont dispersées dans cette solution. Afin d'avoir une dispersion suffisamment diluée facilitant l'orientation, la fraction volumique de fibres par rapport au fluide sera choisie égale à 3%, valeur qui ne modifie en rien la fraction volumique de fibres par rapport à la poudre métallique qui est, elle, maintenue à 20%. Cette dispersion est alors versée dans le dispositif expérimental, lui-même placé dans l'entrefer de l'électroaimant, et soumise à l'action d'un champ magnétique de 2T pendant 60s. La dispersion est filtrée sous champ pendant 10mn afin d'éliminer l'excès de solvant et de liant tout en conservant l'orientation des fibres. Après sédimentation des fibres et de la poudre métallique, le préimprégné obtenu est placé dans une étuve à 70°C pendant 60mn afin d'achever l'évaporation du toluène et la polymérisation du SBS à coeur. Nous obtenons ainsi un matériau composite à matrice organique contenant les fibres de carbone parfaitement orientées, mélangées à la poudre métallique. Le préimprégné unidirectionnel obtenu se présente sous la forme d'une pastille de 48mm de diamètre et 5mm d'épaisseur pour la poudre de cuivre (Figure II-3) ou 2mm d'épaisseur pour la poudre d'hydrure de titane.

La quantité finale de liant au sein du préimprégné est de 5% en masse.

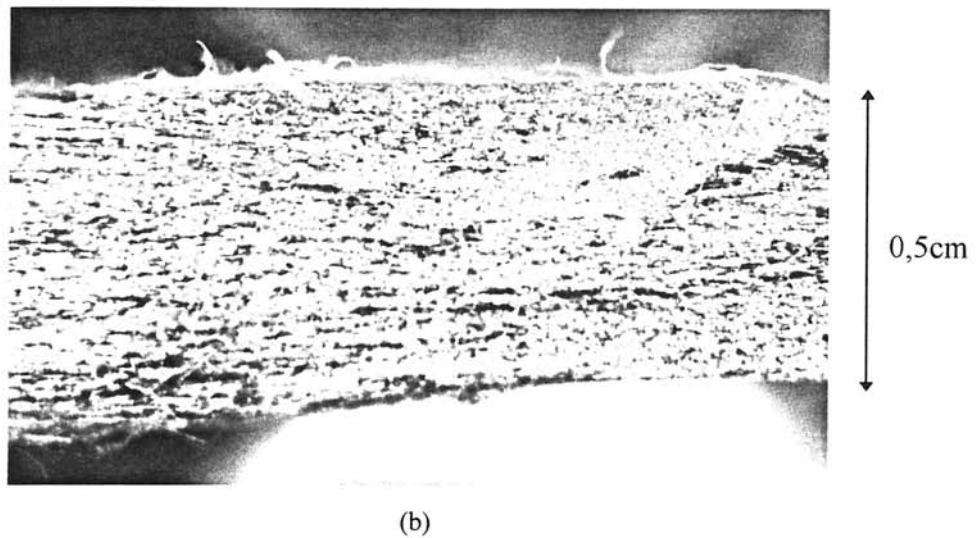
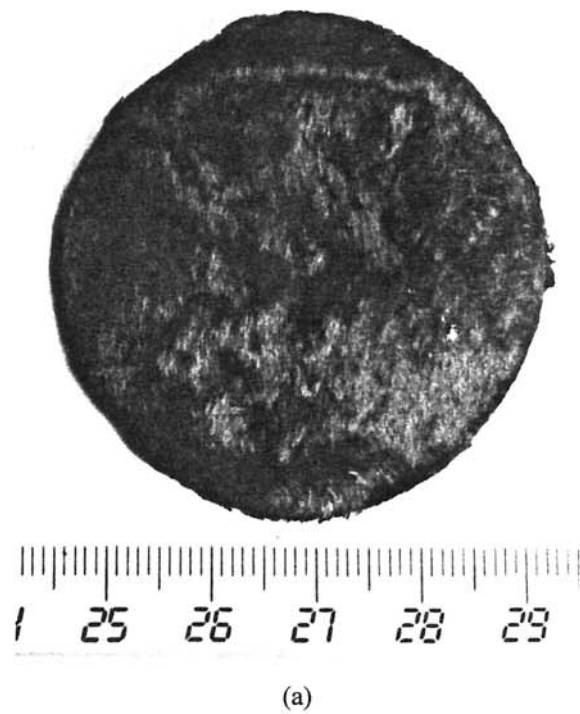


Figure II-3 : Préimprégné C/Cu ($V_F = 20\%$) : (a) vue de dessus, (b) section longitudinale.

II.2. ELABORATION DES MATERIAUX COMPOSITES :

II.2.1. Dispositif expérimental :

Le dispositif utilisé pour l'élaboration des matériaux composites est un dispositif de pressage à chaud réalisé par R. Pailler [PAI 79] puis modifié par F. Della Martina [DEL 93] (Figure II-4) :

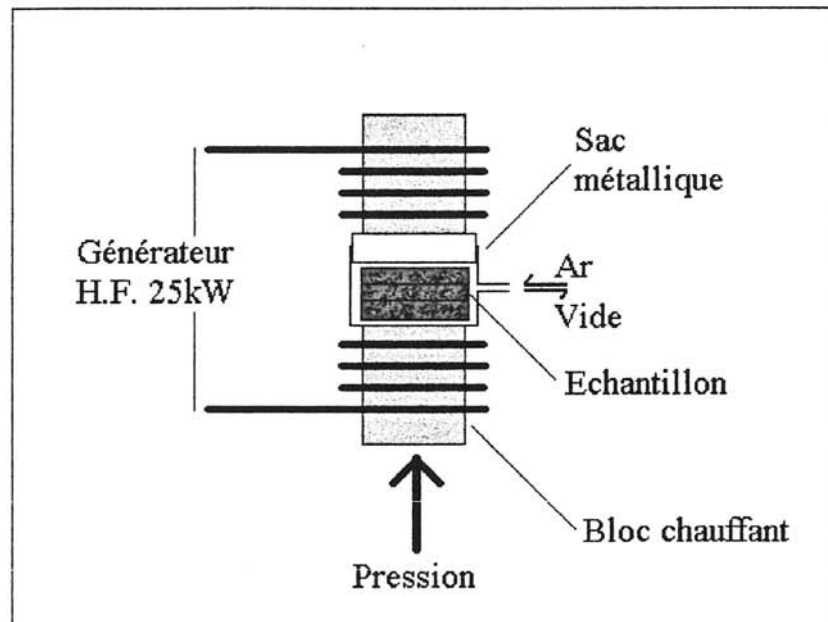


Figure II-4 : Schéma du dispositif de pressage à chaud destiné à l'élaboration de matériaux composites.

Il assure les fonctions de chauffage et de pression grâce à une presse outillée d'un vérin hydraulique. Il applique la force nécessaire sur les préimprégnés à travers deux blocs chauffants constitués d'un superalliage réfractaire dont le chauffage est assuré par un système inductif alimenté par un générateur haute fréquence de 25kW.

II.2.2. Elaboration de matériaux composites :

Dans le cas des composites à matrice cuivre, malgré la vigilance apportée lors du liantage, l'écart important entre la densité des fibres et celle du cuivre est susceptible d'entraîner une certaine ségrégation fibres - poudre métallique. Il n'est donc pas envisageable d'élaborer un matériau composite d'épaisseur suffisante à partir d'un seul préimprégné. Il est préférable d'empiler plusieurs préimprégnés pour élaborer un seul composite.

Dans le cas des composites à matrice titane, l'écart entre la densité des fibres et celle de l'hydruure de titane est suffisamment faible pour pouvoir être négligé. Toutefois, pour évaluer la possibilité d'adapter la méthode d'élaboration à d'autres types de matériaux composites à matrice métallique, nous avons envisagé l'élaboration d'un composite à renforcement sélectif unidirectionnel constitué d'une âme en titane non renforcé de 1mm d'épaisseur et de zones surfaciques renforcées unidirectionnellement de 0,5mm d'épaisseur [QUE]. Cette configuration nous oblige également à empiler des préimprégnés.

Pour les deux types de composites les empilements sont placés dans un moule en acier inox, lui-même placé dans une enceinte étanche, en acier réfractaire, permettant de faire le vide ou d'effectuer un balayage gazeux. Dans le but de limiter l'oxydation des matrices, le frittage est réalisé sous flux d'argon. Les conditions d'élaboration des composites sont regroupées dans le tableau II-1 :

Composites	C-M40 / Cu	C-M40 / Ti
<u>élimination thermique du liant :</u>		
P (MPa)	10	10
T (°C)	340	340
t (H)	3	13
vide	primaire	primaire
<u>déshydrogénation :</u>		
T (°C)	-	350
t (min)	-	30
<u>densification :</u>		
P (MPa)	50	80
T (°C)	900	700
t (min)	60	30
sous balayage d'Ar	oui	oui
V _F (%)	20	10

Tableau II-1 : Conditions d'élaboration des matériaux composites.

Les matériaux composites à matrice cuivre sont obtenus sous forme de pastilles de 50mm de diamètre et de 3mm d'épaisseur (Figure II-5) :

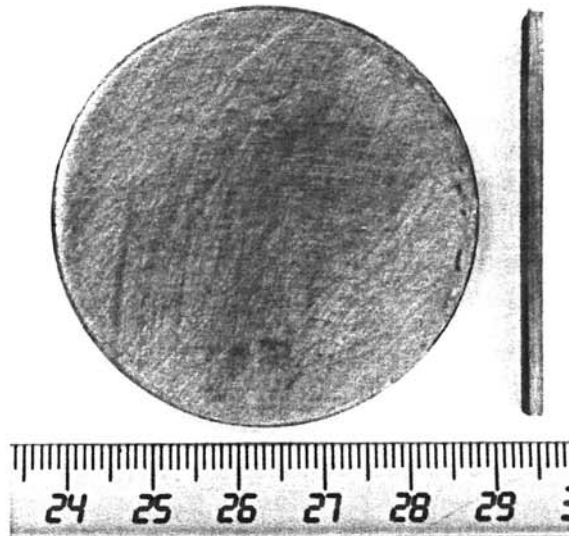


Figure II-5 : Composite C/Cu ($V_F = 20\%$).

Les matériaux composites à matrice titane sont obtenus sous forme de pastilles de 50mm de diamètre et de 2mm d'épaisseur (Figure II-6).



Figure II-6 : Composite C/Ti ($V_F = 10\%$).

Dans le but d'étudier l'influence de l'orientation des fibres sur les propriétés physiques et mécaniques des matériaux à matrice cuivre, nous avons également élaboré, dans les mêmes conditions, un matériau composite à matrice cuivre dans lequel les fibres ne sont pas orientées ($V_F = 20\%$) ainsi qu'un échantillon de cuivre non renforcé qui servira de référence.

Les caractérisations physico-chimiques et microstructurales ainsi que l'étude des propriétés physiques et mécaniques des composites élaborés font l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUE ET MECANIQUE

III.1. ETUDE MICROSTRUCTURALE :	136
III.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE :	140
III.3. PROPRIETES PHYSIQUES :	143
III.3.1. Densité :	143
III.3.2. Coefficient de dilatation thermique :	144
III.4. CARACTERISATION MECANIQUE :	146
III.4.1. Essais de microdureté :	146
III.4.2. Flexion trois points :	146
III.4.3. Essais de traction :	149
III.4.4. Etude fractographique :	152
III.5. CONCLUSION :	156

La caractérisation microstructurale et physico-chimique des matériaux réalisés va permettre de s'assurer que le traitement thermique n'a introduit ni désorientation, ni dégradation des fibres. Par ailleurs, la réalisation d'éprouvettes obtenues par découpe des composites orientés parallèlement à la direction des fibres va permettre d'effectuer les caractérisations suivantes :

- . mesure de densité,
- . mesure du coefficient de dilatation thermique longitudinal,
- . flexion trois points,
- . essais de traction.

III.1. ETUDE MICROSTRUCTURALE :

- . composite C / Cu :

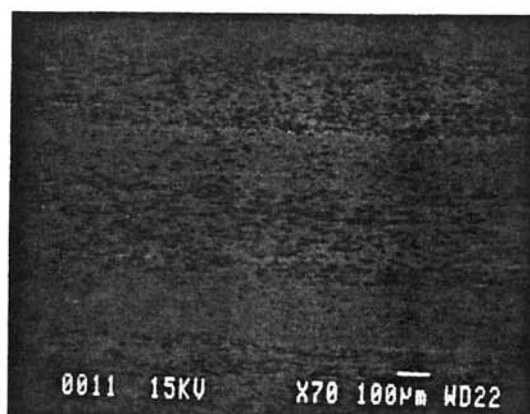
L'observation au microscope électronique à balayage d'une section transversale et d'une section longitudinale montre que (Figure III-1) :

- . la répartition des fibres au sein de la matrice se présente sous forme de strates, en raison de la différence de densité entre la poudre métallique et les fibres,
- . au sein de ces strates :
 - . la répartition des fibres est homogène,
 - . l'orientation des fibres est conservée,
 - . il y a peu de contact interfibres,
- . il n'y a pas de réaction interfaciale fibre - matrice, comme nous nous y attendions et cette interface ne présente pas de porosité,
- . il n'y pas de rupture apparente des fibres due à la densification de la matrice,
- . la matrice présente des porosités et du carbone résiduel dus à la dégradation thermique du liant et à son élimination incomplète.

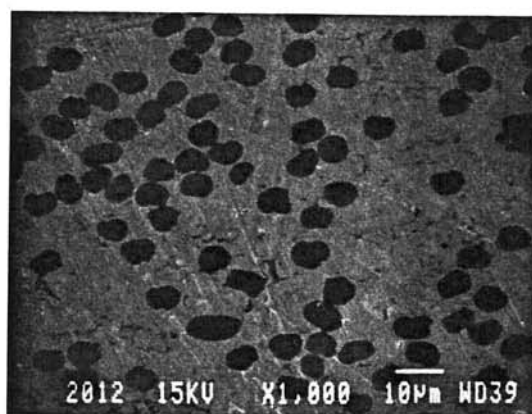
- . composite C / Ti :

L'observation au microscope électronique à balayage d'une section transversale et d'une section longitudinale d'un matériau composite montre que (Figure III-2) :

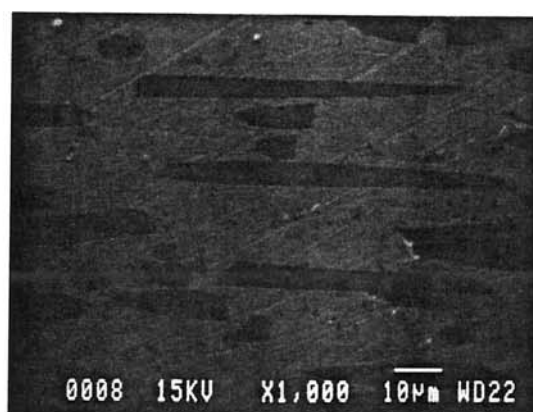
- . le matériau se présente sous forme de trois strates parfaitement distinctes :
 - . une partie centrale constituée de titane non renforcé de 1mm d'épaisseur environ, parfaitement densifiée, ne présentant pas de porosités
 - . deux zones surfaciques renforcées par des fibres orientées dont la fraction volumique est $V_F^L = 20\%$ (V_F^L : fraction volumique locale), de 0,5mm d'épaisseur environ,
 - . au sein de ces zones renforcées :
 - . la répartition des fibres est parfaitement homogène,
 - . l'orientation des fibres est conservée,
 - . il n'y a pratiquement pas de contact interfibres,
 - . il n'y a apparemment pas de réaction interfaciale fibre - matrice,
 - . la matrice présente des porosités et des précipités de TiC dus à la dégradation thermique du liant,
 - . le TiC présent à l'interface fibre - matrice semble être dû à la dégradation thermique du liant et non à une dégradation thermo - chimique du renfort,
 - . il y a endommagement mécanique des fibres par fracture du renfort lors de la densification de la matrice,
- . la fraction volumique totale du composite est $V_F^T = 10\%$.



(a)

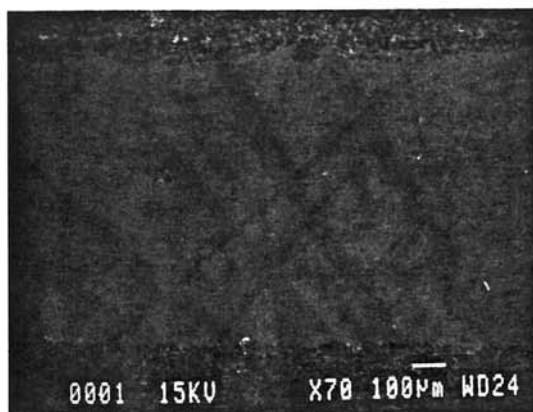


(b)

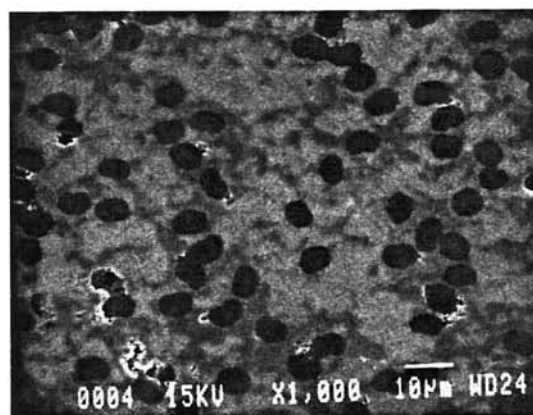


(c)

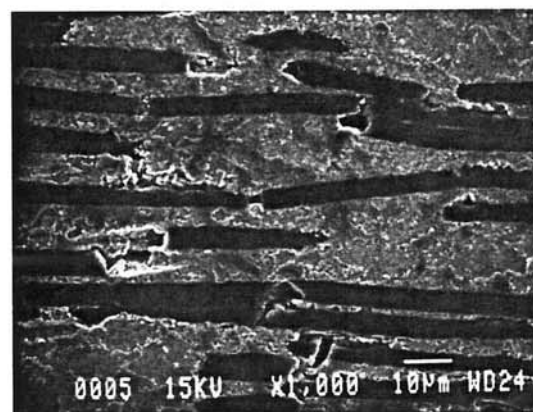
Figure III-1 : Observation au MEB d'un matériau composite C / Cu (20% orienté) :
(a) vue générale, (b) section transversale, (c) section longitudinale.



(a)



(b)



(c)

Figure III-2 : Observation au MEB d'un matériau composite C / Ti à renforcement sélectif (10% orienté) :
(a) vue générale, (b) section transversale, (c) section longitudinale.

III.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE :

Afin de déterminer la composition chimique des matrices et donc une éventuelle pollution en oxygène et en carbone (résidus carbonés provenant de la dégradation thermique du liant), des analyses par microsonde X des matériaux composites élaborés ont été réalisées.

. composites C / Cu :

Les profils de composition obtenus dans une région de la matrice jouxtant une fibre sont donnés figure III-3 :

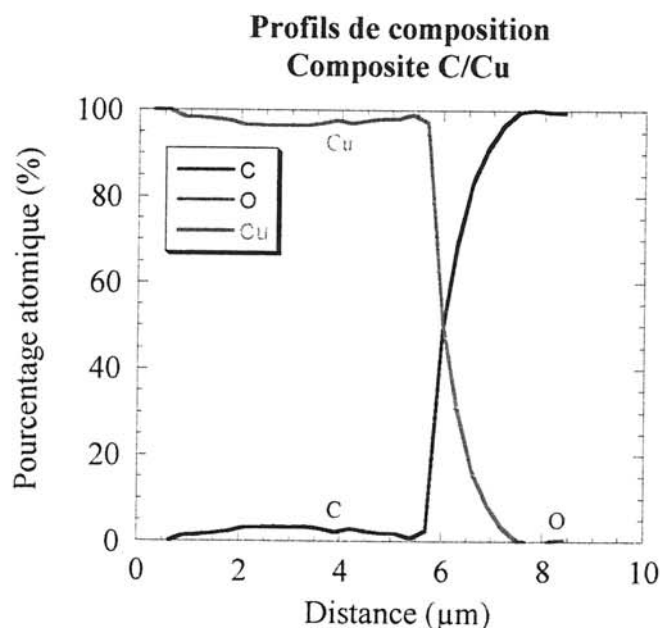


Figure III-3 : Profils de composition d'une région de la matrice jouxtant une fibre au sein d'un composite C / Cu.

Ces profils montrent l'existence de deux zones distinctes : la fibre dont la composition reste constante, la matrice dont la composition varie peu mais contenant environ 2,5% atomique de carbone, soit une fraction volumique de 2% environ. La zone interfaciale est très nette, comme cela était prévisible, à cause de l'absence de réaction interfaciale fibre - matrice. L'oxydation du matériau est très faible car le signal de l'oxygène est quasi nul et se confond avec le bruit de fond.

Ces résultats sont confirmés par les cartographies élémentaires obtenues (Figure III-4).

. composite C / Ti :

Les profils de composition obtenus dans une région allant de la matrice non renforcée à la matrice renforcée jouxtant une fibre sont donnés figure III-5 :

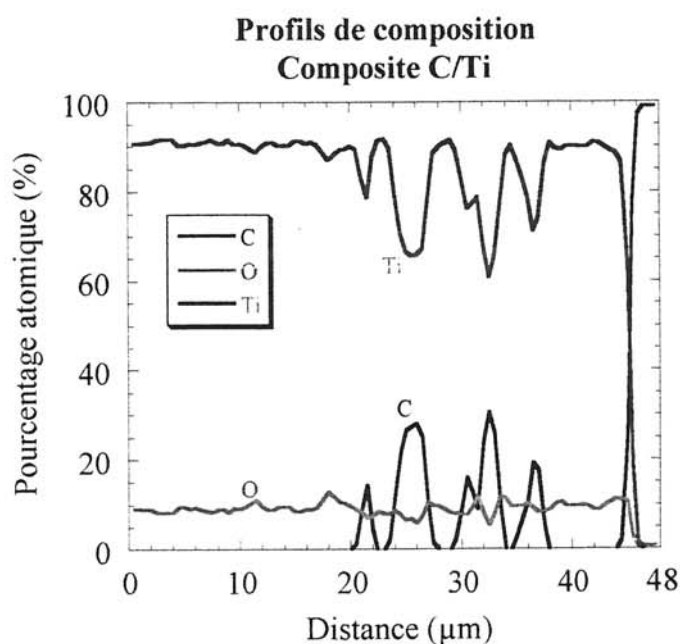


Figure III-5 : Profils de composition d'une région allant de la matrice non renforcée à la matrice renforcée jouxtant une fibre au sein d'un composite C / Ti.

Ces profils montrent que l'oxydation du titane est très importante car le pourcentage atomique d'oxygène au sein de la matrice est de l'ordre de 10%. La zone non renforcée de la matrice ne contient pas de carbone résiduel, comme nous pouvions nous y attendre. En revanche, la zone renforcée de la matrice contient une quantité importante de carbone résiduel sous forme de TiC. La zone interfaciale est très nette, il n'y a donc pas de réaction interfaciale fibre - matrice ; cela est dû aux conditions d'élaboration du matériau qui, grâce à une température d'élaboration suffisamment basse, limitent la diffusion du carbone des fibres vers la matrice de titane.

Ces résultats sont confirmés par les cartographies élémentaires obtenues (Figure III-6).

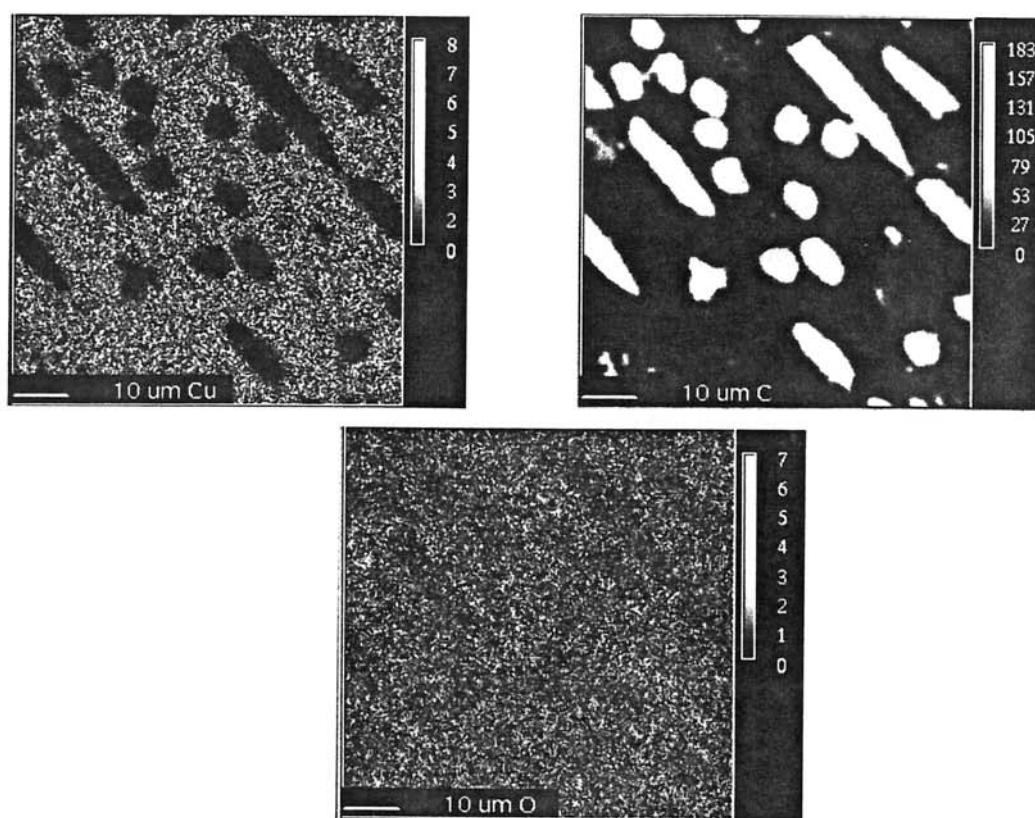


Figure III-4 : Cartographies élémentaires obtenues par microanalyse X d'un composite C/Cu.

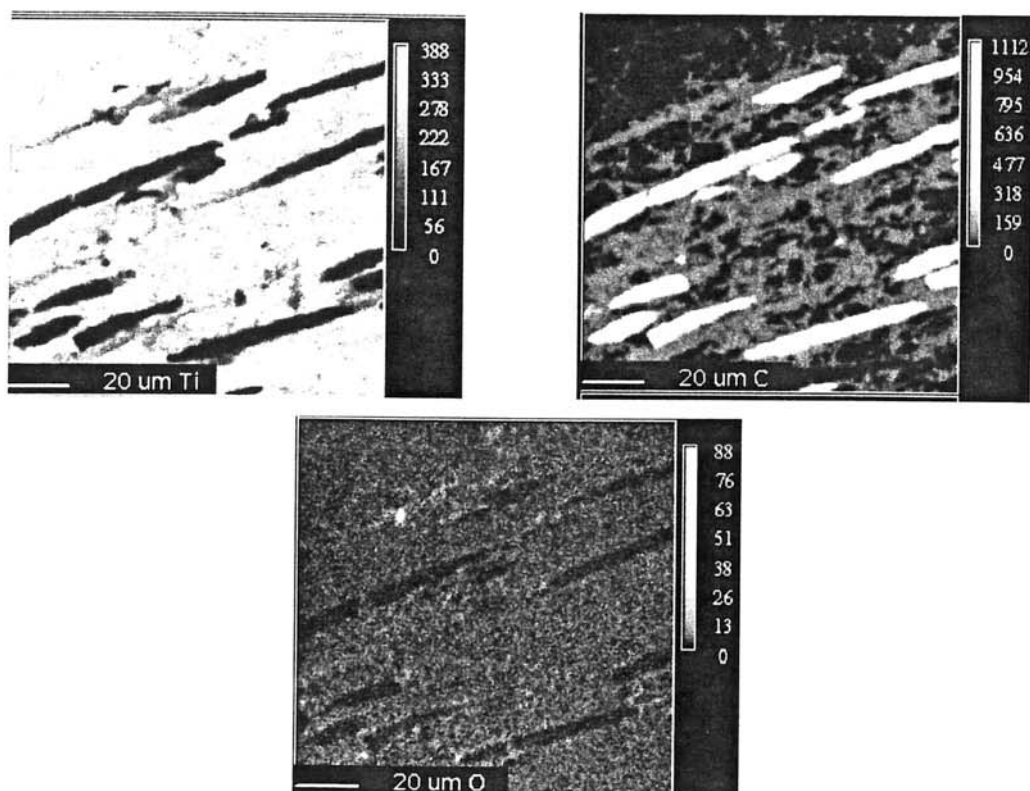


Figure III-6 : Cartographies élémentaires obtenues par microanalyse X d'un composite C/Ti.

III.3. PROPRIETES PHYSIQUES :

Toutes les propriétés physiques des matériaux élaborés ont été obtenues sur les composites à matrice titane ainsi que sur le cuivre non renforcé (échantillon référence) et sur les composites à renfort non orienté et orienté, dans le but de valider les matériaux et d'étudier l'influence de l'orientation du renfort sur les propriétés.

III.3.1. Densité :

Les mesures de densité ont été réalisées d'après le principe d'Archimède sur une balance électronique Mettler de 0,01mg de précision, avec de l'eau distillée à 25°C. Les valeurs obtenues sont à comparer avec les valeurs théoriques calculées à partir de la loi des mélanges.

Connaissant la densité des matériaux élaborés, la porosité résiduelle est calculée par la formule :

$$V_p = 1 - d/d_0$$

où V_p est la fraction volumique des pores, d la densité mesurée du matériau et d_0 sa densité théorique déterminée par la loi des mélanges.

Les valeurs des densités expérimentales et théoriques des matériaux ainsi que leur porosité résiduelle sont regroupées dans le tableau III-1 :

Matériau	Densité mesurée	Densité théorique	V_p (%)
Cu	$8,62 \pm 0,05$	8,94	3,50
C / Cu (20% non orienté)	$7,20 \pm 0,05$	7,51	4,12
C / Cu (20% orienté)	$7,27 \pm 0,05$	7,51	3,20
C / Ti (10% orienté)	$3,95 \pm 0,05$	4,18	5,50

Tableau III-1 : Densité et porosité résiduelle des matériaux.

Ces valeurs montrent que la porosité résiduelle est assez importante au sein de la matrice, mais c'est en fait la somme de la porosité résiduelle et du carbone résiduel. La densification des matériaux ayant été réalisée sous flux d'argon, et non sous vide afin d'éviter toute oxydation, les pores présents au sein de la matrice n'ont pas pu être totalement éliminés.

III.3.2. Coefficient de dilatation thermique :

Les mesures du coefficient de dilatation thermique (CTE) ont été effectuées sur les matériaux à matrice cuivre uniquement. En effet, ces matériaux sont susceptibles d'être utilisés en électronique comme drains thermiques et sont donc soumis, au cours de leur utilisation, à des cyclages thermiques.

Ces mesures ont été réalisées sous argon, sur des échantillons parallélépipédiques $2 \times 6 \times 15 \text{ mm}^3$, avec une rampe de température de $2^\circ\text{C}/\text{mn}$, de la température ambiante à 350°C . Seul le coefficient de dilatation thermique longitudinal a été mesuré. En effet, le CTE des fibres de carbone, parallèlement à leur axe principal est négatif ($-1,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ pour les fibres de carbone M40), alors que le CTE du cuivre est positif ($16 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Le CTE du composite C / Cu orienté doit donc être plus petit, dans la direction d'orientation des fibres, que celui du composite non orienté, lui-même plus faible que celui du cuivre massif [STE 97]. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau III-2 :

Matériau	CTE ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)		
	100°C	200°C	300°C
Cu	14,34	16,33	16,94
C / Cu (20% non orienté)	12,06	14,31	15,30
C / Cu (20% orienté)	9,34	11,70	13,45

Tableau III-2 : Valeurs expérimentales des CTE des composites C/Cu.

Elles confirment l'évolution du CTE attendue. La présence de fibres de carbone M40 orientées ($V_F = 20\%$) au sein de la matrice cuivre permet de diminuer le CTE de 20 à 30%, dans le sens d'orientation. Les valeurs obtenues pour le cuivre sont proches de la valeur

théorique. De 20 à 150°C, les valeurs obtenues pour le composite orienté sont proches de la valeur calculée : $8,64.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ [TUR 46].

Il convenait d'évaluer l'influence de la différence des CTE entre cuivre et fibre sur la microstructure du composite. La micrographie présentée sur la figure III-7 illustre ce comportement :

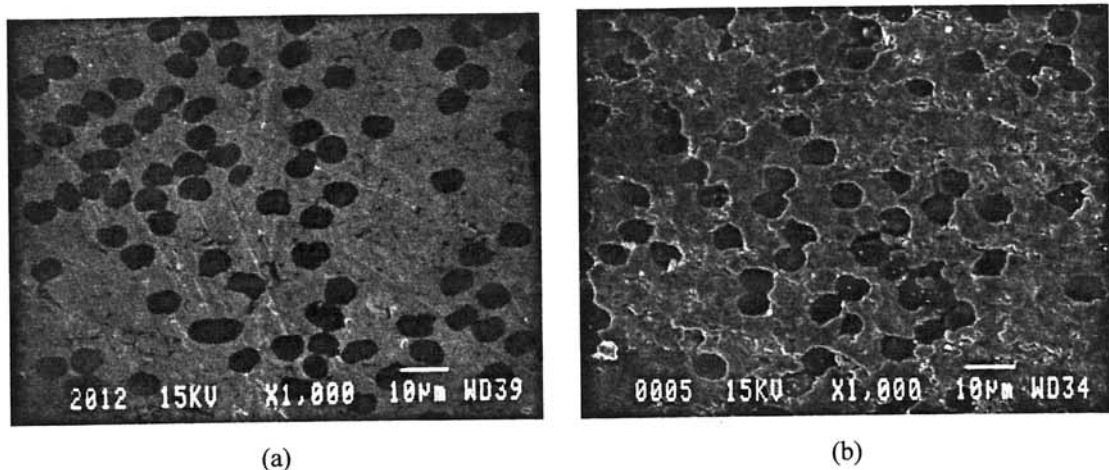


Figure III-7 : Section transversale d'un composite C/Cu (20% orienté) :

(a) après élaboration, (b) après trois cycles entre 20°C et 350°C.

L'écart important entre les CTE du cuivre et des fibres provoque l'apparition d'un champ de contraintes thermiques résiduelles internes élevé. La relaxation de ces contraintes, au cours des cycles thermiques, s'effectue par déformation plastique de la matrice. Cela entraîne un endommagement des matériaux par apparition de micro - vides à l'interface fibre - matrice et donc une décohésion fibre - matrice. Il y a également délaminage entre les différentes couches constitutives des matériaux. Cela se traduit également par une augmentation des dimensions des matériaux (de l'ordre de 0,13% pour les matériaux à renfort orienté et de 0,02% pour ceux à renfort non orienté) au cours des cycles et une dégradation des propriétés mécaniques [STE 94], [TAY].

III.4. CARACTERISATION MECANIQUE :

III.4.1. Essais de microdureté :

Les essais de microdureté Vickers ont été réalisés sur les matériaux à matrice titane afin de déterminer une éventuelle pollution par l'oxygène. Bien que l'élaboration ait été réalisée sous flux d'argon, cette pollution n'est pas exclue.

les valeurs obtenues sont de l'ordre de 375 Hv, ce qui correspond à un pourcentage atomique d'oxygène résiduel non négligeable, de l'ordre de 2%.

III.4.2. Flexion trois points :

Les essais de flexion trois points ont été réalisés au Laboratoire de Génie Mécanique de Bordeaux sur des éprouvettes parallélépipédiques $2 \times 8 \times 45 \text{ mm}^3$.

Les courbes obtenues peuvent être observées aux figures III-8 et III-9 :

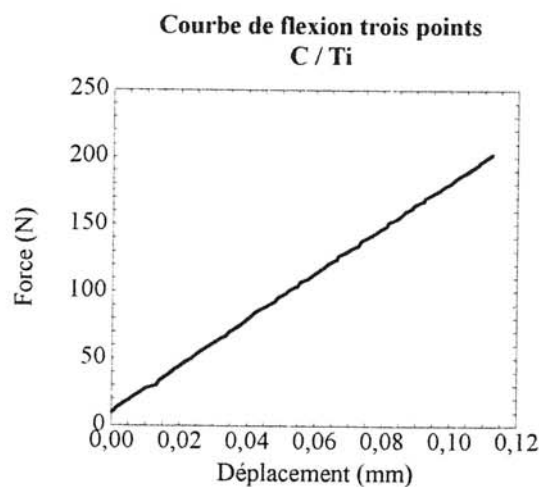
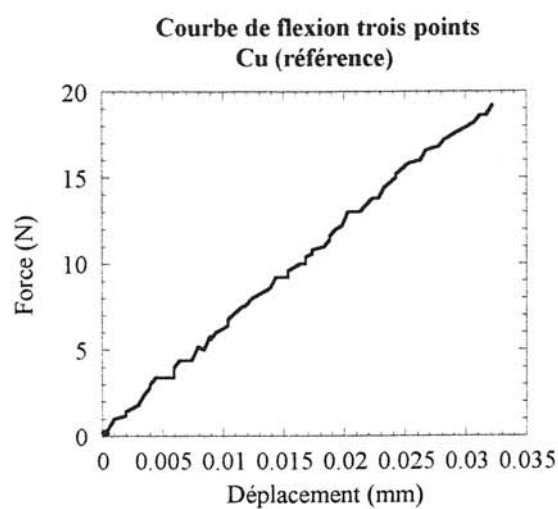
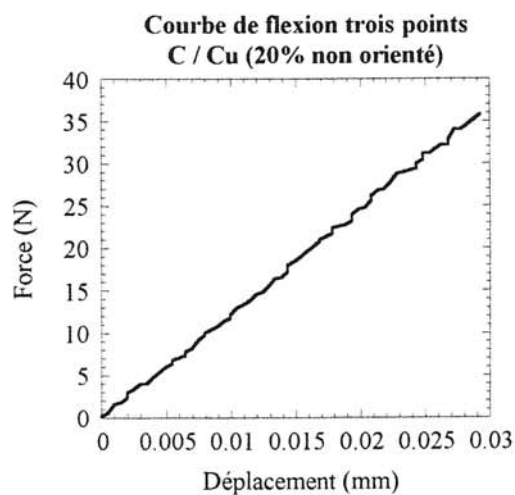


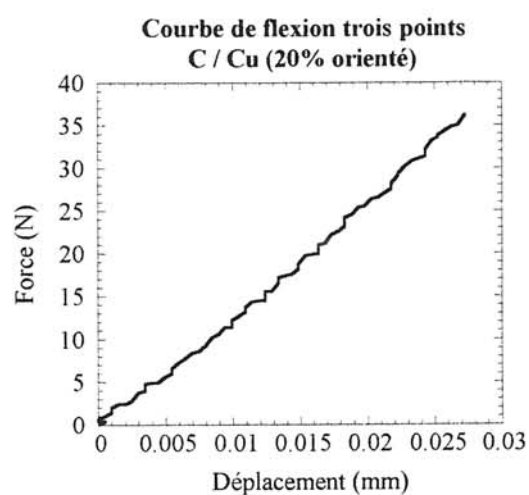
Figure III-8 : Courbe de flexion trois points : C/Ti (10% orienté).



(a)



(b)



(c)

Figure III-9 : Courbes de flexion trois points : (a) Cu (référence), (b) C/Cu (20% non orienté), (c) C/Cu (20% orienté).

Ces essais permettent de définir le module d'élasticité en flexion E_f déterminé par la formule $E_f = L^3 F / (4bh^3 f)$. les valeurs expérimentales obtenues sont regroupées dans le tableau III-3 :

Matériau	E_f (GPa)
Cu	69
C / Cu (20% non orienté)	68
C / Cu (20% orienté)	86
C / Ti (10% orienté)	110

Tableau III-3 : Valeurs expérimentales de E_f .

Les résultats obtenus pour les matériaux à matrice cuivre ne permettent de mettre en évidence, ni l'efficacité du renforcement au sein de la matrice, ni l'efficacité de son orientation. En effet, le module d'Young mesuré, pour les trois types de matériaux, est de l'ordre de 70 - 90GPa, valeurs très inférieures aux valeurs théoriques ($E_{Cu} = 120\text{GPa}$, $E_{Cu-C \text{ orienté}} = 174\text{GPa}$ (loi des mélanges)). Il semble donc que l'adhésion fibre - matrice due exclusivement au frettage de la matrice ne soit pas suffisante pour assurer une amélioration significative des propriétés mécaniques [SUN 91]. En effet, pour des températures inférieures à 1000°C le coefficient de diffusion du carbone dans le cuivre est très faible. Il n'y a donc aucune interaction chimique due à la diffusion à l'interface et les liaisons C-Cu doivent être de nature mécanique ou physique [ZHU 97].

Toutefois, si nous nous référons aux essais conduits sur des échantillons élaborés dans les mêmes conditions que le matériau composite, nous observons que par rapport à l'échantillon de cuivre de référence, l'incorporation d'un renfort non orienté ne permet pas d'augmenter le module en flexion (diminution de 1,5%), tandis que l'orientation de ce renfort permet d'augmenter d'une manière significative le module en flexion (24%).

Les résultats obtenus pour les matériaux à matrice titane ne permettent pas de mettre en évidence l'efficacité du renforcement sélectif. En effet, la valeur expérimentale du module

en flexion obtenue correspond au module théorique du titane pur (110GPa), alors que la valeur théorique attendue est $E_f = 150\text{GPa}$ [QUE].

III.4.3. Essais de traction :

Les essais de traction ont été réalisés au Laboratoire de Génie Mécanique de Bordeaux sur des éprouvettes parallélépipédiques $2 \times 8 \times 50\text{mm}^3$ équipées de jauges de contraintes dont le facteur de jauge est de $2,065 \pm 0,5\%$.

Les courbes obtenues peuvent être observées aux figures III-10 et III-11 :

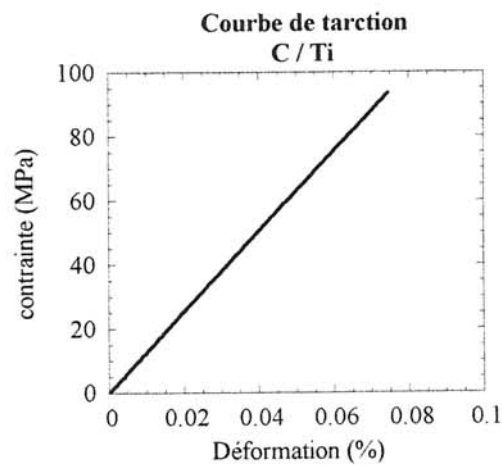
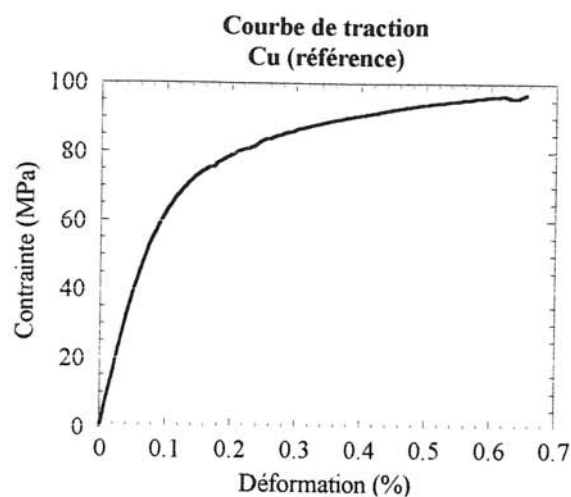
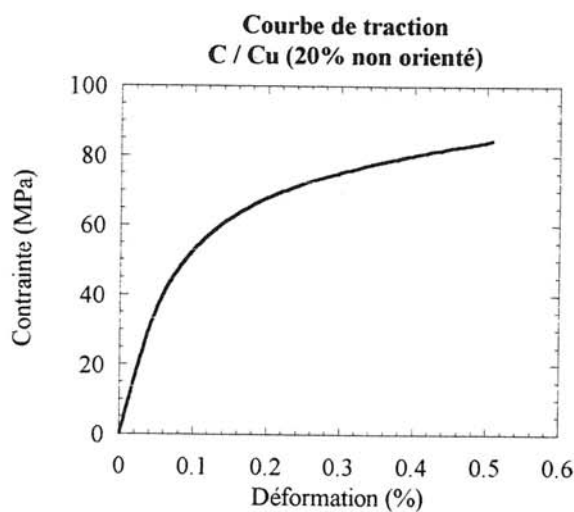


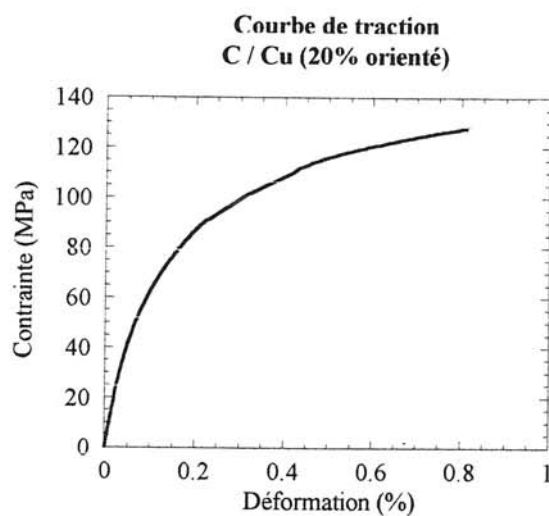
Figure III-10 : Courbe de traction : C/Ti (10% orienté).



(a)



(b)



(c)

Figure III-11 : Courbes de traction : (a) Cu (référence), (b) C/Cu (20% non orienté), (c) C/Cu (20% orienté).

Ces courbes permettent de définir les variables suivantes :

- . le module d'élasticité longitudinale E_L déterminé par la méthode des moindres carrés,
- . la contrainte à la rupture σ_M .

Les valeurs expérimentales de E_L et σ_M sont regroupées dans le tableau III-4 :

Matériau	E_L (GPa)	σ_M (MPa)
Cu	82	96,85
C / Cu (20% non orienté)	77	84,46
C / Cu (20% orienté)	104	128,69
C / Ti (10% orienté)	127	-

Tableau III-4 : Valeurs expérimentales de E_L et σ_M (sens longitudinal).

. composites C/Cu :

Comme pour les essais de flexion trois points, les essais de traction ne permettent pas de mettre en évidence l'efficacité du renfort. Néanmoins, en comparant les trois matériaux, nous constatons que :

- . l'incorporation d'un renfort non orienté entraîne une certaine fragilisation du composite (diminution de 6% du module longitudinal et de 13% de la contrainte à la rupture),
- . l'incorporation d'un renfort orienté entraîne une augmentation de 27% du module longitudinal et de 33% de la contrainte à la rupture.

L'orientation du renfort permet un bon écoulement de la matrice entre les fibres et nous observons une légère striction du matériau lors de la traction. En revanche, cet écoulement est bloqué par l'orientation aléatoire des fibres dans le matériau non orienté ce qui contribue à une certaine fragilisation. De plus, la liaison interfaciale étant faible, une sollicitation qui ne serait pas tout à fait dans l'axe des fibres conduirait à une composante normale à l'interface et à la rupture prématurée du composite.

Ces résultats sont proches de ceux obtenus par la flexion trois points.

. composite C/Ti :

Les essais de traction n'ont pas permis d'atteindre la rupture des matériaux. La valeur du module longitudinal obtenue ($E = 127\text{GPa}$) est supérieure à celle du titane pur ($E_{\text{Ti}} = 110\text{GPa}$) mais inférieure à la valeur théoriquement attendue calculée par la loi des mélanges ($E_{\text{théorique}} = 145\text{GPa}$). Ce comportement a deux origines : d'une part la faible cohésion interfaciale fibre - matrice, d'autre part une rupture des fibres après élaboration par compression à chaud. Leur longueur moyenne est alors de l'ordre de $40\mu\text{m}$, ce qui diminue considérablement la longueur utile par rapport à la longueur nécessaire au transfert de charge. Il en résulte des glissements aux interfaces et une diminution de la rigidité par rapport à la valeur calculée.

Les contraintes thermiques résiduelles engendrées dans le composite au cours de l'étape de refroidissement, lors de leur élaboration, influent sur les propriétés mécaniques. Ces contraintes sont dues à la différence entre le coefficient de dilatation thermique de la matrice (Cu et Ti) bien plus élevé que celui du carbone dans les directions longitudinales et radiales aux fibres ($\text{CTE} \cdot 10^{-6} \text{°C}^{-1}$: C-M40 (longitudinal): -1,2 ; Cu : 16 ; Ti : 8,9) [VIL 91]. Il en résulte une compression longitudinale et radiale de ces fibres et une tension longitudinale et radiale de la matrice [AKA 92], [WEI 93].

Pour les deux types de matériaux composites élaborés, matrice cuivre et matrice titane, l'adhérence fibre - matrice est donc une adhérence mécanique due au frottement des fibres par la matrice.

III.4.4. Etude fractographique :

L'étude fractographique a été menée en examinant au microscope électronique à balayage les faciès de rupture obtenus lors des essais de traction pour les matériaux à matrice cuivre et lors des essais de flexion trois points pour les matériaux à matrice titane.

Les faciès de rupture des matériaux à matrice cuivre sont représentés sur la figure III-12. Ils montrent que :

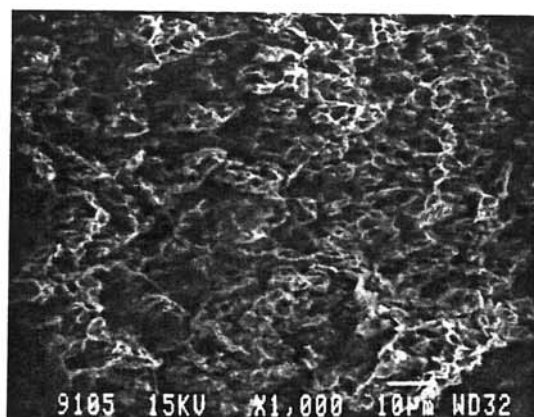
- . dans tous les cas, la rupture de la matrice est intragranulaire et ductile,
- . la déformation de la matrice a entraîné une décohésion autour des fibres,
- . dans le cas des matériaux renforcés, il y a déchaussement des fibres de 30 à 40µm dans la direction de sollicitation,
- . le déchaussement des fibres est net et sans formation de ligaments métalliques à la surface des fibres. Cette décohésion est due à l'absence d'adhésion à l'interface fibre - matrice,
- . les empreintes des fibres au sein de la matrice révèlent la présence de porosités.

Les faciès de rupture des matériaux à matrice titane sont représentés sur la figure III-13. Ils montrent que :

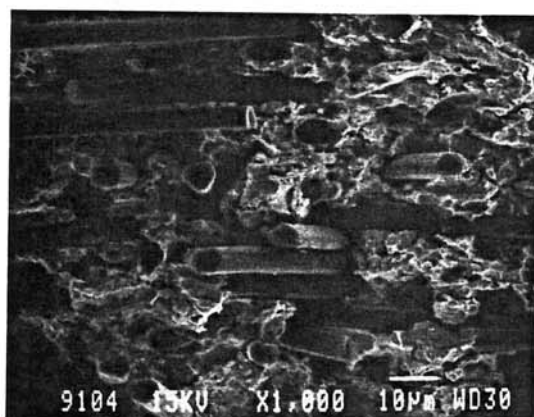
- . la rupture de la matrice est intergranulaire et fragile à cause de la décohésion des grains de la poudre métallique,
- . il y a déchaussement des fibres de 30 à 40µm dans la direction de sollicitation,
- . le déchaussement des fibres est net et sans formation de ligaments métalliques à la surface des fibres. Cette décohésion est due à l'absence d'adhésion à l'interface fibre - matrice.

L'élaboration du composite C/Ti à relativement basse température a eu pour conséquence de diminuer l'interaction fibre - matrice et de rapprocher son comportement de celui des composites C/Cu.

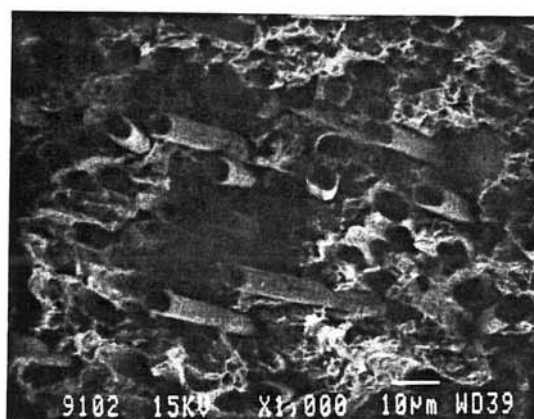
Pour les deux types de matériaux composites élaborés, la taille des grains de la matrice est voisine de celle des grains de la poudre métallique initiale. Nous n'observons donc pas de croissance granulaire lors de l'étape de densification.



(a)

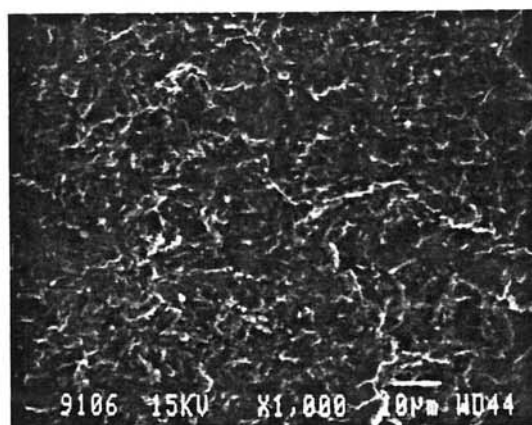


(b)

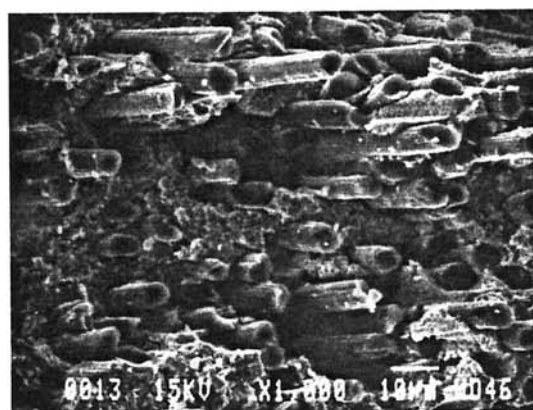


(c)

Figure III-12 : Faciès de rupture de : (a) Cu (référence), (b) C/Cu (20% non orienté), (c) C/Cu (20% orienté).



(a)



(b)

Figure III-13 : Faciès de rupture de C / Ti : (a) zone non renforcée, (b) zone renforcée.

III.5. CONCLUSION :

Les propriétés mécaniques des matériaux composites élaborés sont, en valeur absolue, relativement médiocres. Cela est principalement dû à une très faible adhésion fibre - matrice, adhésion uniquement mécanique qui ne permet pas un transfert de charge suffisant de la matrice vers les fibres. De plus, les contraintes thermiques résiduelles présentes au sein des matériaux, engendrées par le procédé d'élaboration, entraînent la dégradation des propriétés mécaniques par création de champs de contraintes aux extrémités des fibres [WEI 93]. Lors de sollicitations en tension des matériaux, ces champs de contraintes provoquent la création de micro - vides et de micro - endommagements aux extrémités des fibres, qui se propagent le long des fibres et entraînent la rupture des matériaux et la décohésion des fibres.

Un autre facteur dégradant les propriétés des matériaux est le carbone résiduel présent dans la matrice. Ce carbone résiduel, dû à la dégradation thermique du liant et à son élimination incomplète, provoque une densification insuffisante de la matrice. Néanmoins, nous n'observons pas de délaminage localisé dans les zones de soudure des préformes, ce qui souligne une certaine qualité de l'élaboration des matériaux.

Dans le cas des composites à matrice cuivre, la répartition des fibres n'étant pas régulière, un certain nombre de fibres sont en contact les unes avec les autres, les propriétés mécaniques sont dégradées. En effet, comme l'ont montré Weissenberk et al. [WEI 93] et Berthelot et al. [BER 94], le module d'Young dépend fortement de la distribution des fibres, c'est à dire du chevauchement des fibres voisines et des distances entre fibres. De plus, la distribution des fibres dans le matériau influe fortement sur les contraintes internes.

Dans le cas des composites à matrice titane, afin de limiter la formation de TiC interfacial, l'étape de densification a été réalisée en augmentant la pression et en diminuant la température. La dégradation thermo - chimique des fibres a ainsi été évitée mais les fibres sont fracturées et leur longueur varie entre 50 et 100 μ m. Etant donné l'absence d'adhésion fibre - matrice, cette longueur n'est pas suffisante pour permettre aux fibres de jouer leur rôle

de renfort. De plus, si la déshydrogénation du titane n'est pas complète, l'hydrogène interstitiel fragilise le matériau.

L'évaluation du comportement observé doit toutefois être nuancée en considérant que les procédés d'élaboration n'ont pas été optimisés.

Il convient en effet de remarquer que par rapport à des matériaux composites de référence, c'est à dire de même matrice et de même fraction volumique, les essais de traction montrent que l'incorporation d'un renfort orienté entraîne une nette augmentation de la rigidité et de la contrainte à la rupture des matériaux composites élaborés, ce qui était l'objectif de l'étude.

CONCLUSION

Le travail présenté dans cette troisième partie était triple :

- . d'une part, optimiser les constituants utilisés dans l'élaboration des matériaux (granulométrie des poudres métalliques, type de liant organique et conditions de dégradation thermiques),

- . d'autre part, optimiser les conditions d'élaboration des matériaux composites,

- . enfin, caractériser ces matériaux sur le plan microstructural et mécaniquement.

Un dispositif expérimental permettant l'orientation des fibres sous champ au sein du mélange liant-poudre métallique, ainsi que la filtration de cette suspension, nous permet d'élaborer des préimprégnés orientés, étape préalable indispensable à l'élaboration des matériaux.

Les matériaux composites anisotropes sont obtenus par compression uniaxiale à chaud de ces préimprégnés.

Les caractérisations microstructurales permettent de mettre en évidence la conservation de l'orientation du renfort au cours de l'étape d'élaboration.

Les essais mécaniques (flexion trois points, traction) permettent de mettre en évidence l'efficacité de l'orientation du renfort sur les propriétés finales des matériaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [AKA 92] **T. Akatsu, Y. Tanabe, Y. Matsuo and E. Yasuda.** « Mechanical Properties of Uni-Directionally Oriented SiC-Whisker/ Al_2O_3 Composite ». *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **100** (11), 1297 - 1303, (1992).
- [ALM 95] **D.E. Alman and N.S. Stoloff.** « Structure and properties of aligned short fibre - reinforced intermetallic matrix composites ». *Journal of materials Science*, **30**, 5251 - 5258, (1995).
- [BOS 92] **A. Bose, D.E. Alman and N.S. Stoloff,** in « Advances in Powder metallurgy and Particulate Materials - 1992 », **Vol. 9**, « Particulate Materials and Processes », edited by J.M. Capse and R.M. German (MPIF/APMI, Princeton, NJ, 1992), p. 209.
- [COU 93] **D. Coupard.** « Etude du phénomène d'absorption ou de rejet d'un renfort fibreux au cours de la solidification de l'aluminium liquide ». Thèse Université Bordeaux I, juillet 1993.
- [DEL 93] **F. Della Martina.** « Elaboration, stabilité physico-chimique et comportement mécanique de matériaux composites à base d'aluminures de titane par des filaments de carbure de silicium ». Thèse Université Bordeaux I, mai 1993.
- [EYL 80] **D. Eylon, R.E. Omlor, R.J. Bacon and F.H. Froes.** « Morphological and microstructural evaluation of various titanium alloy powder ». *Powder metallurgy of titanium alloys*, Proceedings, Las Vegas, February 26-28, (1980).
- [GER 89] **R.M. German and A. Bose.** « Fabrication of Intermetallic Matrix Composites ». *Materials Science Engineering.*, **A107**, 107 - 116, (1989).
- [KEL 80] **C.A. Kelto, B.A. Kosmal, D. Eylon and F.H. Froes.** « Titanium powder metallurgy - A perspective ». *Powder metallurgy of titanium alloys*, Proceedings, Las Vegas, February 26-28, (1980).
- [KOA 80] **W.H. Koa and L.M. Orsborn.** « Consolidation characteristics of rotating electrode and hydride titanium powders ». *Powder metallurgy of titanium alloys*, Proceedings, Las Vegas, February 26-28, (1980).
- [LIU 93] **Y.B. Liu, S.C. Lim, L. Lu and M.O. Lai.** « Fabrication of metal - matrix - particulate composites using powder metallurgy techniques ». *ICCM/9, Metal Matrix Composites, I*, 770 - 778, (1993).
- [OUD 94] **C. Oudet.** « Polymères : structures et propriétés ». Masson éditeur, Paris, (1994).
- [PAI 79] **R. Pailler.** « Les matériaux composites fibres de bore - titane. Essai de corrélation entre interactions chimiques fibres - matrice et caractérisations mécaniques ». Thèse Université Bordeaux I, avril 1979.

- [QUE] **J.M. Quenisset, Y. Le Petitcorps, C. Arvieu, S. Gorsse and G. Marion.** « Etude d'un composite à matrice titane ». Rapport interne.
- [SMU 80] **J.E. Smugeresky and D.B. Dawson.** « Effect of powder particule size and hot isostatic pressing temperature on the properties of Ti-6Al-6V-2Sn ». Powder metallurgy of titanium alloys, Proceedings, Las Vegas, February 26-28, (1980).
- [STE 94] **P. Stefanick and P. Sebo.** « Thermal expansion of copper-carbon fiber composites ». Theoretical and Applied Fracture Mechanics, **20**, 41 - 45, (1994).
- [STE 97] **P. Stefanick, S. Kavecky, G. Korb, G. Groboth and P. Sebo.** « Thermal expansion of copper matrix composite with spiral arrangement of carbon fibres ». Journal of Materials Science Letters, **16**, 392 - 394, (1997).
- [SUN 91] **S.J. Sun and M.D. Zhang.** « Interface characteristics and mechanical properties of carbon fibre reinforced copper composites ». Journal of Materials Science, **26**, 5762 - 5766, (1991).
- [TAY] **M. Taya and R.J. Arsenault.** « Metal Matrix Composites - Thermomechanical Behavior ». Pergamon Press.
- [TUR 46] **P.S. Turner.** « Thermal expansion stresses in reinforced plastics ». Journal of Research of the National Bureau of Standards, **37**, 239 - 250, (1946).
- [VIL 91] **J.-F. Villeneuve.** « Etude de la dilatation thermique et du comportement thermomécanique en traction et torsion de quelques fibres céramiques monofilamentaires ». Thèse Université Bordeaux I, septembre 1991.
- [WEI 93] **E. Weissenbek and F.G. Rammerstorfer.** « Influence of the fiber arrangement on the mechanical and thermo-mechanical behavior of short fiber reinforced MMCs ». Acta Metallurgical Materials, **41** (10), 2833 - 2843, (1993).
- [ZHU 97] **Z. Zhu, X. Kuang, G. Carotenuto and L. Nicolais.** « Fabrication and properties of carbon fibre-reinforced copper composite by controlled three-step electrodeposition ». Journal of Materials Science, **32**, 1061 - 1067, (1997).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour but d'évaluer la faisabilité de l'élaboration de matériaux composites renforcés par des fibres courtes orientées par un champ magnétique statique. De tels matériaux étaient en effet susceptibles de présenter une amélioration significative de leur tenue mécanique dans la direction de l'effort.

La démarche qui a été entreprise pour atteindre cet objectif s'est déroulée en trois étapes qui consistaient à définir les exigences du cahier des charges, orientation et augmentation du module d'Young, à préciser les différentes contraintes physiques et techniques qui en résultaient, puis à évaluer les diverses solutions pour conduire au choix du procédé.

Le procédé adopté se devait d'être aussi général que possible. Nous avons donc, pour une fibre susceptible de se déplacer dans un fluide visqueux, établi, pour la première fois dans ce domaine, une équation du mouvement prenant en compte tous les cas d'étude, c'est à dire aussi bien le cas particulier des fibres à anisotropie magnétocristalline (fibres de carbone) que l'ensemble des autres fibres isotropes (SiC , Al_2O_3 , verre). Le modèle ainsi établi s'applique au calcul du temps d'orientation d'un ensemble de fibres (de faible fraction volumique) de dimensions connues, quelles que soient la viscosité du milieu, l'intensité du champ magnétique et la susceptibilité magnétique des fibres.

Il montre que l'orientation des fibres de carbone est toujours rapide, de l'ordre de quelques minutes et compatible avec un procédé d'élaboration. Les fibres isotropes en revanche, nécessiteraient des temps de plusieurs jours rendant leur utilisation problématique.

La validation de ce modèle nous a conduit à concevoir et à réaliser un dispositif original permettant de visualiser l'orientation des fibres en milieu statique ou tournant.

Ces observations nous ont permis d'accéder au temps d'orientation expérimental qui est toujours inférieur au temps calculé d'environ 20%. Nous avons ainsi la certitude que l'orientation est effective dans le temps choisi.

Ce dispositif a également permis de déterminer le coefficient de frottement visqueux, grandeur difficilement accessible expérimentalement, de mesurer les susceptibilités magnétiques radiales et longitudinales des fibres et de mettre en évidence le caractère

laminaire de l'écoulement. Nous en avons déduit le caractère pertinent des approximations introduites dans la résolution du modèle.

Disposant d'une information fiable sur les temps d'orientation nous avons, dans une deuxième étape, testé les différentes voies d'élaboration des MCMM afin d'en évaluer la compatibilité avec l'action simultanée d'un champ magnétique.

Malgré l'attrait présenté par une orientation in-situ, le rhéomoulage a été éliminé à priori, le métal fondu rejetant les fibres et les dégradant.

Des préformes orientées nécessaires aux procédés d'élaboration par forgeage liquide ou par la voie feuillards ont été réalisées. Elles étaient formées à partir d'un liant organique fugitif, le Plectol dont la viscosité, le temps de polymérisation et la température de déliantage étaient compatibles avec les conditions de mise en œuvre du composite.

Ces procédés ont été écartés car l'infiltration de la préforme après déliantage désorientait les fibres tandis que l'impossibilité de réaliser des préformes de très faible épaisseur rendait inopérante la voie feuillards.

La métallurgie des poudres a donc été la méthode retenue. Nous avons pour cela utilisé les poudres de cuivre et de titane de granulométrie adaptée (quelques microns) au diamètre des fibres. L'orientation préalable des fibres a nécessité l'utilisation d'un fluide support. Le SBS a été choisi : il se décompose à suffisamment basse température pour que ses résidus ne dégradent pas le métal. Par ailleurs, sa viscosité peut être modulée pour prévenir la sédimentation des fibres et permettre leur déplacement quelle que soit la fraction volumique choisie. Enfin, une dispersion statistique des grains de poudre métallique dans ce liant constitue un précurseur favorisant la densification.

Cette étape intermédiaire a nécessité la mise au point d'un dispositif de pression-filtration amagnétique adapté à l'entrefer de l'électroaimant pour permettre la réalisation de préimprégnés fibreux.

L'élaboration du composite est effectuée par compression uniaxiale à chaud d'un empilement de préimprégnés. Ceux-ci peuvent être de même fraction volumique, c'est le choix que nous avons fait pour le couple C/Cu, ou présenter des fractions volumiques différentes et conduire à des matériaux à renforcement sélectif comme nous l'avons réalisé pour le couple C/Ti.

Les matériaux obtenus satisfont l'objectif initial que nous nous sommes fixés. En effet :

. **les composites à matrice cuivre**, malgré l'absence de réaction interfaciale et donc une très faible adhésion fibre-matrice montrent, par rapport aux matériaux références :

- . une diminution de 20 à 30% du CTE,
- . une augmentation de 24% du module en flexion,
- . une augmentation de 27% du module longitudinal,
- . une augmentation de 33% de la contrainte à la rupture,

. **les composites à matrice titane** et à renforcement sélectif font apparaître :

- . une absence d'influence sur le module en flexion,
- . une augmentation du module longitudinal de 15%.

Ces résultats montrent que l'utilisation d'un champ magnétique peut être envisagée au cours de l'élaboration d'un MCM et présenterait un intérêt particulier pour la réalisation de matériaux à renforcement sélectif ou à gradient de renforcement, par exemple les composites C/Ti en cours de développement au Laboratoire.

Un développement à plus grande échelle nécessiterait toutefois d'optimiser le procédé d'élaboration en s'affranchissant en particulier du carbone résiduel dû à la dégradation thermique du liant.

Le procédé pourrait alors s'appliquer à la réalisation de pièces spécifiques présentant des géométries particulières dans lesquelles l'orientation du renfort devrait présenter une ou plusieurs directions privilégiées.

ANNEXES

Liste des Figures

Partie I :

<u>Figure II-1 :</u>	21
Microstructure des fibres de carbone [GUI 84], [OBE 82].	
<u>Figure II-2 :</u>	21
Structure du graphite hexagonal [GAY 65].	
<u>Figure II-3 :</u>	22
Diagrammes de diffraction des rayons X des fibres de carbone ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5406\text{\AA}$).	
<u>Figure II-4 :</u>	23
Coupe schématique d'un grain de carbone turbostratique : il est constitué de cristallites plus ou moins orientés, chacun d'eux étant défini par une taille moyenne L_a et une épaisseur L_c [NAS].	
<u>Figure II-5 :</u>	25
Relation entre E et la taille des cristallites.	
<u>Figure II-6 :</u>	28
Mesure de l'anisotropie de susceptibilité diamagnétique des fibres de carbone ex-PAN : (a) T300, (b) M40.	
<u>Figure II-7 :</u>	29
Mesure de l'anisotropie de susceptibilité diamagnétique des fibres de carbone ex-brai-mésophases : (a) P55-S, (b) FT700.	
<u>Figure II-8 :</u>	31
Evolution de la susceptibilité magnétique massique des cristallites en fonction de leur diamètre [PIN 54].	
<u>Figure III-1 :</u>	35
Couples agissant sur une fibre.	
<u>Figure IV-1 :</u>	49
Schéma du dispositif expérimental.	

<u>Figure IV-2 :</u>	50
Vue de la bobine supraconductrice.	
<u>Figure IV-3 :</u>	50
Vue du dispositif expérimental.	
<u>Figure IV-4 :</u>	53
Angle de déviation de la fibre par rapport à la direction du champ, lorsque la cellule est en rotation.	
<u>Figure IV-5 :</u>	53
Variation de l'intensité du couple magnétique en fonction de l'angle θ .	
<u>Figure IV-6 :</u>	55
Calcul de la pente C pour les fibres de carbone T300 : (a) $\eta = 1\text{cp}$, (b) $\eta = 10,5\text{cps}$.	
<u>Figure IV-7 :</u>	56
Calcul de la pente C pour les fibres de carbone P55-S : (a) $\eta = 1\text{cp}$, (b) $\eta = 10,5\text{cps}$.	
<u>Figure IV-8 :</u>	58
Détermination de la constante C pour les fibres de SiC Nicalon : (a) $L = 0,5\text{mm}$, (b) $L = 1\text{mm}$.	
<u>Figure IV-9 :</u>	61
Structure de l'écoulement autour d'un cylindre d'axe perpendiculaire au déplacement du fluide. Aux très faibles valeurs de Re , l'écoulement est symétrique [COM II].	
<u>Figure IV-10 :</u>	63
Visualisation de l'orientation des fibres de carbone T300 au cours du temps ($B=6T$).	
<u>Figure IV-11 :</u>	64
Détermination du temps caractéristique de fibres de carbone T300 : (a) $B = 7T$, (b) $B = 8T$.	
<u>Figure IV-12 :</u>	65
Détermination du temps caractéristique de fibre de carbone P55-S : (a) $B = 4T$, (b) $B = 5T$.	

Partie II :

<u>Figure 1 :</u>	80
Représentation schématique du procédé de dispersion [SUR].	
<u>Figure 2 :</u>	83
Schéma du dispositif d'orientation sous champ magnétique intense.	
<u>Figure 3 :</u>	85
Représentation schématique du procédé de forgeage liquide [SUR].	
<u>Figure 4 :</u>	89
Observation au MEB de la préforme après frittage du liant céramique.	
<u>Figure 5 :</u>	90
Observation au MEB d'une coupe transversale de la préforme après infiltration.	
<u>Figure 6 :</u>	93
Observation au MEB de la préforme : (a) - vue longitudinale, (b) - coupe transversale.	
<u>Figure 7 :</u>	94
Représentation schématique du système de compression à chaud sous vide.	
<u>Figure 8 :</u>	97
Observation au MEB d'une section transversale du composite C/Ti : (a) - vue des préformes, (b) - défaut de soudage dans l'espace interfeuilards.	
<u>Figure 9 :</u>	98
Observation au MEB d'une section transversale du composite C/Al : (a) - vue des préformes, (b) - défaut de soudage dans l'espace interfeuilards.	
<u>Figure 10a :</u>	99
Diagramme d'équilibre thermodynamique du système binaire Ti - C [MAS 86].	
<u>Figure 10b :</u>	99
Diagramme d'équilibre thermodynamique du système binaire Cu - C [MAS 86].	
<u>Figure 11 :</u>	103
Observation au MEB d'une section transversale du composite C/Ti : (a) - présence de TiC au sein de la matrice et importante porosité résiduelle, (b) - formation de TiC interfacial, dégradation des fibres.	

<u>Figure 12 :</u>	104
Observation au MEB d'une section transversale du composite C/Cu : (a) - répartition homogène des fibres, (b) - présence de résidus carbonés dus à la dégradation thermique du liant, au sein de la matrice.	
<u>Figure 13 :</u>	106
Observation au MEB de la préforme Plectol/SiC.	
<u>Figure 14 :</u>	108
Observation au MEB d'une section transversale du composite Ni/Al ₂ O ₃ .	

Partie III :

<u>Figure I-1 :</u>	117
Relation entre la taille de la poudre, le diamètre des fibres et la fraction volumique.	
<u>Figure I-2 :</u>	118
Influence de la fraction volumique de fibres M40 sur la taille de la poudre métallique nécessaire pour l'alignement des fibres.	
<u>Figure I-3 :</u>	119
Morphologie des grains de la poudre de Cu (Grossissement x500).	
<u>Figure I-4 :</u>	120
Morphologie des grains de la poudre de TiH ₂ (Grossissement x500).	
<u>Figure II-1 :</u>	126
Schéma du dispositif expérimental d'élaboration des préimprégnés sous champ.	
<u>Figure II-2 :</u>	128
Evolution de la vitesse de décantation des fibres et de la poudre en fonction de la viscosité de la solution.	
<u>Figure II-3 :</u>	130
Préimprégné C/Cu ($V_F = 20\%$).	

<u>Figure II-4 :</u>	131
Schéma du dispositif de pressage à chaud destiné à l'élaboration de matériaux composites.	
<u>Figure II-5 :</u>	133
Composite C/Cu ($V_F = 20\%$).	
<u>Figure II-6 :</u>	133
Composite C/Ti ($V_F = 10\%$).	
<u>Figure III-1 :</u>	138
Observation au MEB d'un matériau composite C / Cu (20% orienté) : (a) vue générale, (b) section transversale, (c) section longitudinale.	
<u>Figure III-2 :</u>	139
Observation au MEB d'un matériau composite C / Ti à renforcement sélectif (10% orienté) : (a) vue générale, (b) section transversale, (c) section longitudinale.	
<u>Figure III-3 :</u>	140
Profils de composition d'une région de la matrice jouxtant une fibre au sein d'un composite C / Cu.	
<u>Figure III-4 :</u>	142
Cartographies élémentaires obtenues par microanalyse X d'un composite C/Cu.	
<u>Figure III-5 :</u>	141
Profils de composition d'une région allant de la matrice non renforcée à la matrice renforcée jouxtant une fibre au sein d'un composite C / Ti.	
<u>Figure III-6 :</u>	142
Cartographies élémentaires obtenues par microanalyse X d'un composite C/Ti.	
<u>Figure III-7 :</u>	145
Section transversale d'un composite C/Cu (20% orienté) : (a) après élaboration, (b) après trois cycles entre 20°C et 350°C.	
<u>Figure III-8 :</u>	146
Courbe de flexion trois points : C/Ti (10% orienté).	
<u>Figure III-9 :</u>	147
Courbes de flexion trois points : (a) Cu (référence), (b) C/Cu (20% non orienté), (c) C/Cu (20% orienté).	

<u>Figure III-10 :</u>	149
Courbe de traction : C/Ti (10% orienté).	
<u>Figure III-11 :</u>	150
Courbes de traction : (a) Cu (référence), (b) C/Cu (20% non orienté), (c) C/Cu (20% orienté).	
<u>Figure III-12 :</u>	154
Faciès de rupture de : (a) Cu (référence), (b) C/Cu (20% non orienté), (c) C/Cu (20% orienté).	
<u>Figure III-13 :</u>	155
Faciès de rupture de C / Ti : (a) zone non renforcée, (b) zone renforcée.	

Liste des Tableaux

Partie I :

<u>Tableau II-1 :</u>	18
Principales caractéristiques des fibres de carbone étudiées.	
<u>Tableau II-2 :</u>	24
Mesures des tailles des cristallites des fibres de carbone.	
<u>Tableau II-3 :</u>	27
Mesures de susceptibilités diamagnétiques des fibres de carbone (avec $\chi_m = (\chi_{//} + 2\chi_{\perp})/3$).	
<u>Tableau II-4 :</u>	31
Valeurs de χ_m , L_c et E des fibres utilisées.	
<u>Tableau III-1 :</u>	43
Relation entre le temps maximum d'orientation et le temps caractéristique.	
<u>Tableau III-2 :</u>	44
Caractéristiques physiques des fibres utilisées.	
<u>Tableau III-3 :</u>	44
Temps caractéristiques d'orientation des fibres SiC et Al_2O_3 .	
<u>Tableau III-4 :</u>	45
Temps caractéristiques d'orientation des fibres de carbone.	
<u>Tableau IV-1 :</u>	51
Principales caractéristiques des fibres étudiées.	
<u>Tableau IV-2 :</u>	52
Principales caractéristiques des fluides utilisés.	
<u>Tableau IV-3 :</u>	57
Détermination de la constante C et calcul du coefficient de frottement visqueux ξ .	
<u>Tableau IV-4 :</u>	59
Détermination de la constante C et calcul du coefficient de frottement visqueux ξ .	

<u>Tableau IV-5 :</u>	60
Calcul du nombre de Reynolds.	
<u>Tableau IV-6 :</u>	66
Valeurs des temps caractéristiques d'orientation τ .	
<u>Partie II :</u>	
<u>Tableau 1 :</u>	95
Conditions d'élaboration des matériaux.	
<u>Tableau 2 :</u>	102
Conditions d'élaboration des matériaux.	
<u>Tableau 3 :</u>	108
Conditions d'élaboration du composite Ni/Al ₂ O ₃ .	
<u>Partie III :</u>	
<u>Tableau II-1 :</u>	132
Conditions d'élaboration des matériaux composites.	
<u>Tableau III-1 :</u>	143
Densité et porosité résiduelle des matériaux.	
<u>Tableau III-2 :</u>	144
Valeurs expérimentales des CTE des composites C/Cu.	
<u>Tableau III-3 :</u>	148
Valeurs expérimentales de E_f .	
<u>Tableau III-4 :</u>	151
Valeurs expérimentales de E_L et σ_M (sens longitudinal).	

Formulaire

Partie I :

Formule de Scherrer :	$L = K\lambda_{\text{CuK}\alpha} / (\beta_{\text{éch}} \cos\theta)$
Couple d'inertie :	$C_i = I(d^2\theta/dt^2)$
Couple visqueux :	$C_v = -\xi(d\theta/dt)$
Coefficient de frottements visqueux :	$\xi = 2\pi\eta L^3 / (6L\ln(L/r) - 3)$
Expression générale du couple magnétique :	$C_m = \int_V \mathbf{M} \wedge \mathbf{B} dV + \int_V \mathbf{r} \wedge \mathbf{M} \cdot \nabla \mathbf{B} \cdot dV$
Couple magnétique :	
Fibre à anisotropie de forme :	$C_m = ((1-3n)/4\mu_0)\chi^2 B^2 V \sin 2\theta$
Fibre à anisotropie magnétocristalline :	$C_m = (1/2\mu_0)\Delta\chi B^2 V \sin 2\theta$
Anisotropie de susceptibilité :	$\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$
Energie magnétique :	
Fibre à anisotropie de forme :	$\Delta E = ((1-3n)/4\mu_0)\chi^2 B^2 V$
Fibre à anisotropie magnétocristalline :	$\Delta E = (1/2\mu_0)\Delta\chi B^2 V$
Equation bilan des couples agissant sur une fibre :	$C_m + C_v = C_i$
Simplification de l'équation bilan (en posant $C_i = 0$) :	$2\tau(d\theta/dt) + \sin 2\theta = 0$
Solution de l'équation bilan simplifiée :	$\theta(t) = \arctan[\tan\theta_0 \exp(-t/\tau)]$
Temps d'orientation d'une fibre :	$t = \tau \ln(\tan\theta_0 / \tan\theta_f)$
Temps caractéristique d'orientation :	
Fibre à anisotropie de forme :	$\tau = 2\xi\mu_0 / \chi^2 B^2 V(1-3n) = \xi/2\Delta E$
Fibre à anisotropie magnétocristalline :	$\tau = \xi\mu_0 / \Delta\chi B^2 V = \xi/2\Delta E$
Susceptibilité apparente d'une fibre à anisotropie de forme :	$\chi_{\text{app}} = \chi - \chi_m$
Expression de l'équation bilan aux petits angles :	$I(d^2\theta/dt^2) + \xi(d\theta/dt) + A2\theta = 0$
Autre simplification de l'équation bilan (en posant $C_i = 0$) :	$\sin 2\theta = C\omega/B^2$

Expression du coefficient C :

Fibre à anisotropie de forme :

$$C = (4\xi\mu_0)/(\chi^2V) = 2\tau B^2$$

Fibre à anisotropie magnétocristalline :

$$C = (2\xi\mu_0)/(\Delta\chi V) = 2\tau B^2$$

Vitesse limite de rotation de la cellule :

Fibre à anisotropie de forme :

$$\omega < (\chi^2 B^2 V)/(4\xi\mu_0)$$

Fibre à anisotropie magnétocristalline :

$$\omega < (\Delta\chi B^2 V)/(2\xi\mu_0)$$

Nombre de Reynolds :

$$Re = \rho_L U d / \eta$$

Partie III :

Vitesse de décantation :

d'une fibre :

$$v_f = (\ln(7,4/Re))(1/(4\eta))r_f^2 |\rho_f - \rho_L| g$$

d'une sphère :

$$v_s = (2/(9\eta))r_s^2 |\rho_s - \rho_L| g$$

