



**HAL**  
open science

## Le composite cuivre / nanofibres de carbone

Cécile Vincent

► **To cite this version:**

Cécile Vincent. Le composite cuivre / nanofibres de carbone. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008. Français. NNT: . tel-00377607

**HAL Id: tel-00377607**

**<https://theses.hal.science/tel-00377607>**

Submitted on 22 Apr 2009

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

n° 3664

**THESE**

présentée à

**L'UNIVERSITE BORDEAUX 1**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

**par Cécile VINCENT**

**POUR OBTENIR LE GRADE DE**

**DOCTEUR**

**SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE**

## **Le composite cuivre / nanofibres de carbone**

Directeurs de thèse : J. M. Heintz et J. F. Silvain

Co-directeur : N. Chandra

Soutenue le 19 Novembre 2008

Devant la commission d'examen formée de :

M. Claude DELMAS	Directeur de recherche CNRS, Directeur de l'ICMCB, Bordeaux
M. Sylvain DUBOIS	Professeur, Phymat, Université de Poitiers
M. Karl JOULAIN	Maître de conférences, ENSMA, Université de Poitiers
M. Jean-Marc HEINTZ	Professeur, ICMCB, ENSCPB
M. Jean-François SILVAIN	Directeur de recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux
M. Pierre-Marie GEFFROY	Chargé de recherche CNRS, SPCTS, Université de Limoges
M. Namas CHANDRA	Professeur, College of Engineering, University of Nebraska, Lincoln

Membre invité :

M. Jacques SALAT	Ingénieur thermicien, Hispano-Suiza
------------------	-------------------------------------



## Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB – UPR 9048). Je remercie Monsieur Claude Delmas, Directeur de l'ICMCB, de m'avoir accueilli au sein de son l'institut et d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je tiens également à remercier Messieurs Karl Joulain, Maître de Conférences à l'Université de Poitiers, et Sylvain Dubois, Professeur à l'Université de Poitiers, de m'avoir fait l'honneur de juger ces travaux en qualité de rapporteur, ainsi que Jacques Salat, cadre supérieur à Hispano Suiza d'avoir fait partie de mon jury.

Je tiens à exprimer mes très sincères remerciements à Messieurs Jean-Marc Heintz, Professeur à l'Université de Bordeaux I, et Jean-François Silvain, Directeur de Recherche à l'ICMCB, pour la qualité de leur encadrement et leur soutien durant ces années de thèse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Pierre-Marie Geffroy, Chargé de Recherche au SPCTS à Limoges, qui a su m'apporter ses connaissances scientifiques lors de son post-doc à l'ICMCB.

Je remercie Monsieur Namas Chandra, qui m'a accueilli pendant trois mois au sein de son équipe de recherche au College of Engineering à l'université du Nebraska, et qui m'a fait bénéficier de son expérience et de ses compétences tout au long de ces travaux.

Mes remerciements s'adressent ensuite au Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse (CREMEM) pour la mise à disposition de leur matériel ainsi que leur aide qui a permis le bon déroulement de mes travaux. Je tiens à remercier les différents services communs de l'ICMCB tels que le service diffraction des rayons X, la microanalyse, la cryogénie, l'atelier, le service informatique, le service mesures électriques, l'ensemble du personnel de l'infrastructure, la bibliothèque. Je remercie également l'ensemble du personnel administratif : accueil, secrétariat, service gestion, service mission pour leur efficacité.

Je souhaite remercier les collègues de mon groupe : Amélie Veillere, Nicolas Combaret, Guillaume Lacombe, Erwan Plougonven, Martial Giton, Eric Cartman, Grégory Lalet, Grégory Hauss, Hossein Henni, Dominique Bernard qui ont contribué à une bonne ambiance de travail pendant les trois années de thèse, ainsi que mes collègues des autres groupes pour leur joie et leur bonne humeur au quotidien.

Je remercie enfin ma famille et mes amis qui m'ont témoigné un soutien indéfectible dans l'accomplissement de ma thèse.

## Table des matières

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre 1 : Le cuivre</b> .....	3
<b>I- Introduction</b> .....	4
1) <i>Synthèse de poudres de cuivre : généralités</i> .....	4
2) <i>Poudres étudiées</i> .....	4
<b>II- Mise en forme - densification</b> .....	6
1) <i>Introduction</i> .....	6
2) <i>Influence de différents paramètres sur la densification du cuivre</i> .....	7
2.1) <u>Morphologie des grains</u> .....	7
2.2) <u>Temps de frittage</u> .....	8
2.3) <u>Pression appliquée</u> .....	9
2.4) <u>Atmosphère de frittage</u> .....	9
3) <i>Microstructures des échantillons frittés</i> .....	11
<b>III- Propriétés thermiques et thermomécaniques</b> .....	13
1) <i>Propriétés thermiques : résultats expérimentaux</i> .....	13
1.1) <u>Influence de l'atmosphère de densification</u> .....	13
1.2) <u>Influence de la nature chimique de la poudre de cuivre</u> .....	14
1.3) <u>Influence de la morphologie des pores</u> .....	14
1.4) <u>Evolution non linéaire de la conductivité</u> .....	15
1.5) <u>Conclusion</u> .....	17
2) <i>Propriétés thermiques : modélisation</i> .....	17
2.1) <u>Modèles analytiques</u> .....	18
2.1.1) <b>Présentation des modèles</b> .....	18
2.1.2) <b>Résultats</b> .....	19
2.1.3) <b>Autres modèles</b> .....	20
2.1.4) <b>Résultats des « autres modèles »</b> .....	22
2.2) <u>Modèles numériques</u> .....	25
2.2.1) <b>Fraction volumique de pores</b> .....	26
2.2.2) <b>Forme et orientation des pores</b> .....	28
3) <i>Propriétés thermomécaniques</i> .....	31
<b>IV-Conclusion</b> .....	31
<b>Références bibliographiques</b> .....	33
<b>Index des tableaux et figures</b> .....	34

<b>Chapitre 2 : Les nanofibres de carbone</b> .....	37
<b>I - Introduction</b> .....	38
<b>II - Elaboration des NFC</b> .....	38
1) CVD.....	38
2) Electrospinning.....	39
<b>III - Structure – propriétés des NFC</b> .....	40
1) Les différentes structures.....	40
2) Influence des conditions de synthèse sur la structure des NFC.....	43
2.1) <u>Influence du catalyseur / substrat</u> .....	43
2.2) <u>Influence de la température</u> .....	43
3) Propriétés des NFC.....	44
4) Percolation des nanofibres de carbone.....	45
<b>IV - Fonctionnalisation – dispersion des NFC</b> .....	48
1) Fonctionnalisation.....	48
2) Dispersion par méthode chimique.....	53
3) Dispersion par méthode physique.....	55
<b>V - Utilisation des NFC dans les composites</b> .....	59
1) Composites à matrice organique.....	60
2) Composites à matrice céramique.....	60
3) Composites à matrice métallique.....	61
<b>VI - Autres applications</b> .....	62
<b>VII- Conclusion</b> .....	62
<b>Références bibliographiques</b> .....	63
<b>Index des tableaux et figures</b> .....	66
<b>Chapitre 3 : Le composite cuivre-nanofibres de carbone</b> .....	67
<b>I- Introduction</b> .....	68
<b>II- Les différentes méthodes d'élaboration</b> .....	68
1) <u>Métallurgie des poudres</u> .....	68
1.1) <u>Expériences</u> .....	68
1.2) <u>Densification et microstructure</u> .....	69
2) <u>Dépôt chimique électroless</u> .....	71
2.1) <u>Principe</u> .....	71
2.2) <u>Activation des NFC</u> .....	72
2.3) <u>Dépôt du cuivre</u> .....	74

2.4) <u>Résultats</u> .....	77
2.5) <u>Densification et microstructure</u> .....	78
3) <i>Dépôt par décomposition d'un sel</i> .....	80
3.1) <u>Principe</u> .....	80
3.2) <u>Microstructure du dépôt</u> .....	82
<b>3.2.1) Chlorure de cuivre</b> .....	82
<b>3.2.2) Nitrate de cuivre et NFC activées</b> .....	83
<b>3.2.3) Nitrate de cuivre et NFC brutes et fonctionnalisées</b> .....	84
3.3) <u>Densification et microstructure</u> .....	85
4) <i>Frittage des poudres composites</i> .....	87
<b>III- Propriétés</b> .....	89
1) <i>Densité</i> .....	89
2) <i>Conductivité thermique</i> .....	90
2.1) <u>Métallurgie des poudres</u> .....	90
2.2) <u>Dépôt électroless</u> .....	92
2.3) <u>Décomposition du sel métallique</u> .....	93
3) <i>Coefficient d'expansion thermique</i> .....	94
<b>IV- Modélisation</b> .....	96
1) <i>Modèles analytiques</i> .....	96
2) <i>Modèles numériques</i> .....	101
2.1) <u>Modèle simplifié (NFC alignées)</u> .....	101
2.2) <u>Influence de l'orientation des NFC</u> .....	103
2.3) <u>Prise en compte des interfaces Cu / NFC</u> .....	105
<b>V-Conclusion</b> .....	107
<b>Références bibliographiques</b> .....	109
<b>Index des tableaux et figures</b> .....	111
<b>Conclusion</b> .....	113
<b>Références bibliographiques</b> .....	117
<b>Annexes : Techniques de caractérisation</b> .....	125
<b>I-Mesure de densité</b> .....	126
<b>II-Diffraction des rayons X</b> .....	127
<b>III-Microscopie optique</b> .....	127
<b>IV-Microscopie électronique à balayage</b> .....	128
<b>V-Microscopie électronique en transmission</b> .....	129

<b>VI-Spectroscopie infrarouge – micro-Raman</b> .....	130
1) <i>FT – IR</i> .....	131
2) <i>Micro – Raman</i> .....	131
<b>VII-Spectroscopie de photoélectrons X</b> .....	132
<b>VIII-Mesure de dilatation thermique</b> .....	132
1) <i>Principe</i> .....	132
2) <i>Expériences</i> .....	133
<b>IX-Mesure de diffusivité thermique</b> .....	134
1) <i>Méthode flash laser</i> .....	135
1.1) <u>Principe</u> .....	135
1.2) <u>Analyse des thermogrammes</u> .....	135
1.3) <u>Incertitudes de mesure</u> .....	137
2) <i>Méthode thermoélectrique</i> .....	138
2.1) <u>Présentation</u> .....	138
2.2) <u>Principe physique</u> .....	139
2.3) <u>Expériences et résultats</u> .....	140
<b>X-Simulation numérique</b> .....	141
1) <i>Introduction</i> .....	141
2) <i>Calcul de la conductivité thermique effective</i> .....	141
3) <i>Calcul du coefficient d'expansion thermique</i> .....	146
<b>Références bibliographiques</b> .....	148
<b>Index des tableaux et figures</b> .....	148



## Introduction

La fiabilité des modules d'électronique de puissance, en terme de durée de vie, devient aujourd'hui problématique. Les composants actifs tels que les puces en silicium produisent, lors du fonctionnement du système, une quantité de chaleur importante qu'il faut évacuer. S'il est vrai que les drains thermiques, actuellement en cuivre, remplissent parfaitement leur fonction de dissipateurs de chaleur grâce à leur bonne conductivité thermique ( $400 \text{ W/m.K}$ ), il n'en reste pas moins que la durée de vie des modules est limitée par la différence entre les coefficients de dilatation thermique (CDT) du drain thermique (cuivre :  $17.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et du substrat en alumine du circuit imprimé ( $\approx 8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). En effet, ces dilatations hétérogènes créent des contraintes thermomécaniques fortes au niveau du joint de brasure (soudure) et dans la céramique (figure 1).

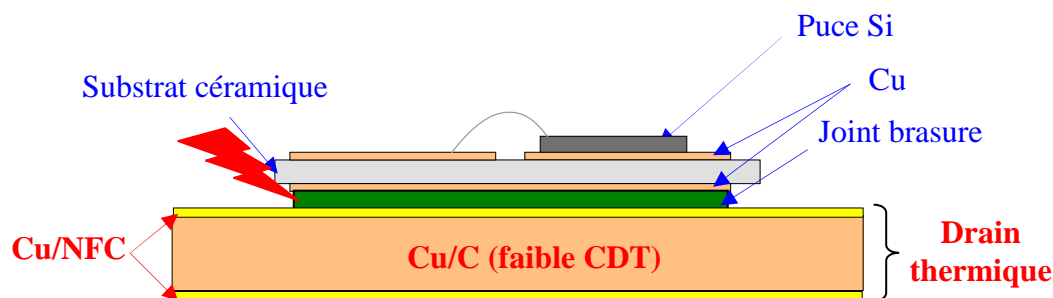


Figure 1 : Schéma d'un module électronique de puissance

Le projet développé dans cette thèse consiste à élaborer un matériau innovant, de conductivité thermique élevée pouvant s'intégrer en tant que film mince dans un drain thermique multicouche. Ce drain est constitué d'une partie massive en composite cuivre/fibres de carbone de CDT proche de celui de l'alumine ce qui permet de réduire significativement les contraintes dans le système. Cependant, la conductivité thermique du composite Cu/C est limitée ( $< 300 \text{ W/m.K}$ ), la dissipation de la chaleur dans le plan se fait donc grâce à des films minces très conducteurs.

Aucun élément de la classification périodique ne possédant les propriétés requises, nous avons dû réfléchir à l'élaboration d'un matériau composite pour combiner les caractéristiques de plusieurs éléments. Le but premier du drain thermique est de dissiper la chaleur ; nous avons donc choisi une matrice métallique. L'argent est le métal le plus conducteur ( $429 \text{ W/m.K}$ ) mais son prix prohibitif nous a conduit à choisir le cuivre qui a une conductivité de  $400 \text{ W/m.K}$ . Pour ce qui est du renfort, le diamant présente d'excellentes propriétés de conduction thermique et un CDT faible mais sa dureté rend l'usinage des composites délicat. Les nanotubes de carbone (NTC) semblent être de bons candidats pour notre application puisque leur conductivité thermique est estimée à plus de  $5000 \text{ W/m.K}$  et leur CDT est proche de 0 dans le sens longitudinal. Toutefois la faible taille des NTC ( $< 50 \text{ nm}$ ) engendre de nombreux problèmes de dispersion qui ne facilitent pas l'obtention de composites avec une distribution homogène de ces nano-renforts. C'est pourquoi, nous avons finalement choisi de travailler avec des nanofibres de

carbone (NFC) de conductivité égale à 1200 W/m.K et de taille plus élevée qui facilite leur incorporation dans la matrice métallique.

Nous avons dans un premier temps étudié les propriétés individuelles de chacun des constituants du composite. Les propriétés thermiques de la matrice seule, mise en forme par compression uniaxiale à chaud, feront l'objet du Chapitre 1. La fonctionnalisation / dispersion des nanofibres de carbone sera présentée dans le Chapitre 2. Nous nous sommes ensuite penchés dans le Chapitre 3 sur la réalisation d'un composite à propriétés adaptées à notre cahier des charges. En annexe, les différentes techniques de caractérisation utilisées durant cette étude seront détaillées.

Pour compléter ces outils expérimentaux, nous avons étudié et utilisé des modèles analytiques et numériques qui prennent en compte différents phénomènes physiques mis en jeu afin de prédire et d'optimiser la configuration des composites. Ces simulations réalisées à l'aide de COMSOL Multiphysics, logiciel de modélisation par éléments finis, et d'expressions analytiques issues de la littérature, ont également permis d'expliquer certains résultats expérimentaux.

*Chapitre 1*

---

**Le cuivre**

## I – Introduction

Le cuivre est le meilleur conducteur thermique métallique après l'argent. Il est donc couramment utilisé en tant que drain thermique dans le domaine de l'électronique de puissance pour ses excellentes capacités à évacuer la chaleur. Cependant, les propriétés thermiques du cuivre chutent très rapidement dès lors qu'il contient des défauts tels que de la porosité. Nous allons donc étudier dans ce chapitre la mise en forme du cuivre pur ainsi que ses propriétés thermiques et thermomécaniques en utilisant des approches expérimentales complétées de résultats analytiques et numériques.

### 1) Synthèse de poudres de cuivre : généralités

Le cuivre est présent sous forme naturelle dans les gisements dits « porphyres cuprifères » dans les cordillères ouest-américaines. Le minerai contient environ 1 % de cuivre sous forme d'oxyde ou associé à l'élément soufre. Ce minerai est broyé et enrichi par flottation, il est ensuite mis en forme par extrusion, fonderie ou conservé en poudre [M2240].

Il est ensuite possible d'obtenir à partir des poudres grossières de cuivre, des poudres fines sphériques à granulométrie contrôlée par le procédé d'atomisation.

Le cuivre porté à l'état liquide peut être divisé sous l'impact de jets d'un fluide (gaz ou liquide) sous haute pression, éjecté en fines gouttelettes par centrifugation, ou bien agité par vibration ultrasonique.

La synthèse des poudres de cuivre peut également se faire par voie chimique en réduisant un composé cuivré (oxyde, sulfure, chlorure...) ou en électrolysant une solution de sel métallique. Les particules synthétisées par cette méthode sont de forme dendritique puisqu'elles résultent d'un processus de germination-croissance.

### 2) Poudres étudiées

Nous disposons au laboratoire de deux types de poudres provenant de Ecka Granules Poudmet : l'une sphérique et l'autre dendritique dont les principales caractéristiques physiques sont décrites dans le tableau 1 et dont la microstructure est visible sur la figure 1.

Tableau 1 : Caractéristiques physiques des poudres de Cuivre utilisées pour cette étude

	<b>Cu sphérique</b>	<b>Cu dendritique</b>
Diamètre moyen	15 $\mu\text{m}$	26 $\mu\text{m}$
Densité		8,96
Surface spécifique	18-30 $\text{m}^2/\text{g}$	18 $\text{m}^2/\text{g}$
Conductivité thermique		400 $\text{W}/\text{m.K}$
Température de fusion		1083 $^{\circ}\text{C}$

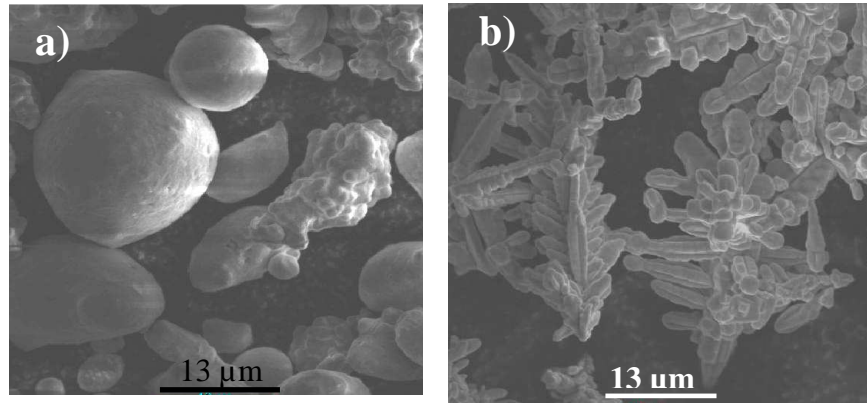


Figure 1 : Micrographies MEB a) Poudre de cuivre sphérique ; b) Cuivre dendritique

A l'échelle macroscopique, la poudre de cuivre sphérique commerciale présente une couleur brune caractéristique de la présence d'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$  (figure 2).

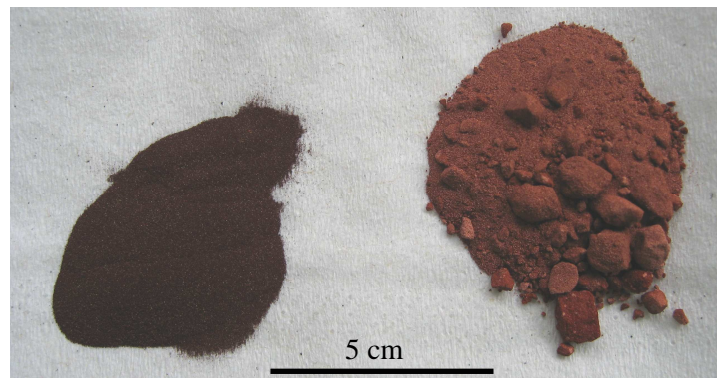


Figure 2 : A gauche poudre de cuivre sphérique, à droite poudre de cuivre dendritique

Cette poudre sphérique est produite par atomisation, probablement sous flux d'eau, ce qui oxyde le cuivre liquide. A température ambiante et pression atmosphérique, c'est l'oxyde  $\text{CuO}$  qui est stable thermodynamiquement (figure 3). Une fois que les grains sont oxydés à l'état liquide lors de leur synthèse, ils demeurent à l'état oxydé en refroidissant.

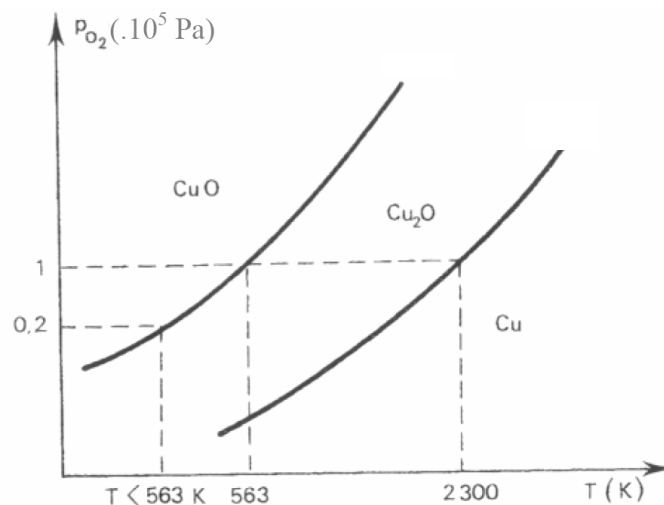


Figure 3 : Diagramme  $PO_2 = f(T^\circ)$  du cuivre et ses oxydes [ROC05]

Le cuivre dendritique est synthétisé par électrolyse sous  $P_{O_2}$  contrôlée puisque la poudre contient moins de 0,25 % d'oxygène (données fournisseur). Bien que d'un point de vue thermodynamique l'oxyde de cuivre  $CuO$  soit stable à T et P ambiantes, la cinétique d'oxydation du cuivre pur dans l'air dans ces conditions ne conduit pas à la formation d'une quantité importante d'oxyde.

## II - Mise en forme – densification

### 1) Introduction

Différents procédés dont l'extrusion, la fonderie et la métallurgie des poudres permettent d'obtenir le cuivre sous forme massive. L'extrusion de métaux nécessite un équipement conséquent et la fonderie implique le passage à l'état liquide ce qui n'est pas compatible avec une application composite avec du carbone. En effet, le caractère non mouillant des nanofibres de carbone vis-à-vis du cuivre empêche le mélange effectif des fibres et du cuivre et ne permet donc pas l'élaboration d'un composite homogène.

Il est donc plus adapté de travailler à partir d'une poudre de cuivre qui est mise en forme par compression à chaud. Toutefois, cette technique engendre l'apparition d'un certain nombre de défauts tels que des porosités. Dans ce travail, la mise en forme des poudres de cuivre dendritique et sphérique a été donc réalisée par compression uniaxiale à chaud. Il est nous apparu nécessaire d'étudier ce procédé de densification afin de réduire au maximum tous les défauts pouvant altérer les propriétés thermiques du cuivre. L'effet de différents paramètres tels que la température, l'atmosphère, la pression appliquée et le temps de frittage a été considéré afin d'évaluer leur influence sur le taux de densification du cuivre.

Le montage expérimental de compression uniaxiale à chaud est brièvement décrit sur la figure 4. La poudre est placée dans un moule en graphite entre deux pistons en graphite ou en acier. Celui-ci est placé au centre d'une bobine de cuivre reliée à un générateur modulable en fréquence. Le moule étant conducteur, il s'échauffe sous l'effet du champ magnétique présent au centre de la bobine. La température du moule graphite est contrôlée par un thermocouple inséré dans sa paroi. On peut réaliser les expériences sous vide ou sous atmosphère contrôlée (Ar, Ar/ $H_2$ ,...).

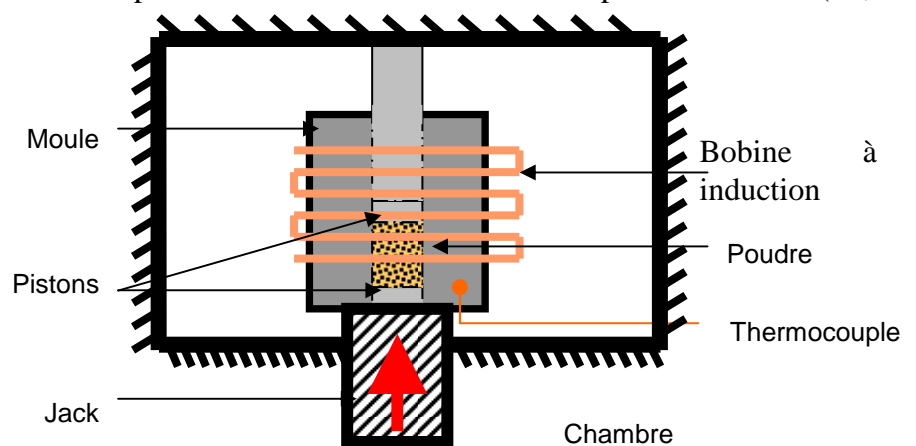


Figure 4 : Montage de compression à chaud utilisé

## 2) Influence de différents paramètres sur la densification du cuivre

Nous avons étudié la mise en forme des deux types de poudre (cuivre sphérique et cuivre dendritique) et plus particulièrement l'influence de paramètres tels que la morphologie des grains, le temps, la pression et l'atmosphère de densification.

La densification du cuivre s'effectue par frittage en phase solide, principalement par diffusion aux joints de grains. Dès que la température est assez élevée, il y a formation et croissance de ponts solides entre les grains qui vont ainsi se souder. L'empilement des grains est au départ aléatoire et hétérogène et est sensiblement conservé car il y a peu de réarrangement locaux pendant le frittage. La densification va donc se faire par élimination de la porosité aux joints de grains et les pores isolés les plus petits seront difficiles à éliminer pendant la compression à chaud [LAM04].

### 2.1) Morphologie des grains

Nous avons dans un premier temps comparé en microscopie électronique à balayage les microstructures d'échantillons de poudre de cuivre dendritique et sphérique compressés à chaud (figure 5).

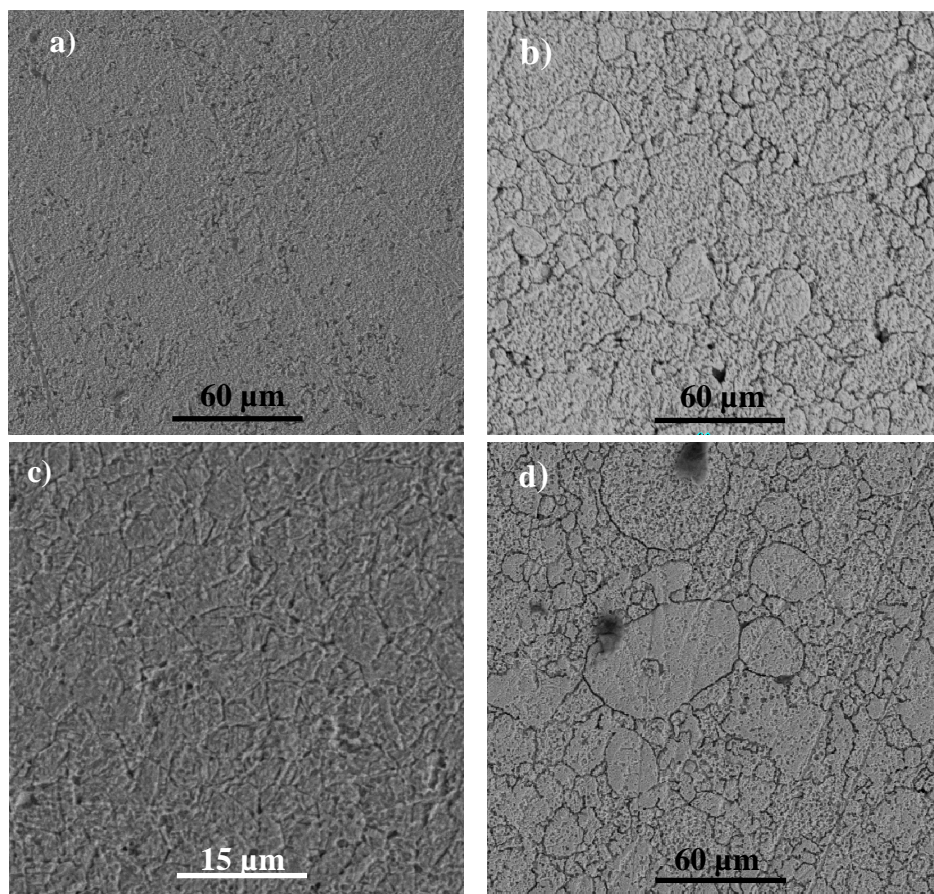


Figure 5 : Micrographies MEB de cuivre compressé à chaud contenant différentes fractions volumiques de porosité : a) Cu dendritique 10,9 % ; b) Cu sphérique 10,79% ; c) Cu dendritique 4,64% ; d) Cu sphérique 5,76%

Les microstructures des échantillons de cuivre dendritique et sphérique sont relativement différentes. Dans le cas du cuivre dendritique, la porosité est présente sous forme de petits pores sphériques répartis aléatoirement. On ne distingue plus la forme des dendrites de départ car celles-ci se sont déformées sous la pression appliquée. Dans le cas des échantillons de cuivre sphérique frittés, la forme initiale des grains est bien conservée et la porosité apparaît clairement située aux joints de grains. Les pores ne sont pas sphériques mais s'apparentent à des fissures intergranulaires.

Aux températures de densification utilisées (650°C), la pression appliquée ( $\approx 50$  MPa) est suffisante pour atteindre le domaine de plasticité du cuivre. Cependant, les grains de cuivre étant dans un moule fermé, on observe des effets de frettage au niveau des contacts entre les grains. Ainsi ceux-ci se déforment principalement au niveau des points de contact avec les autres grains. Sous l'effet de ces déformations, la porosité va diminuer et la forme des grains va être globalement préservée. Si l'échantillon n'était pas dans une enceinte fermée, on observerait une déformation aplatisant les grains dans le sens perpendiculaire à la charge (figure 6).

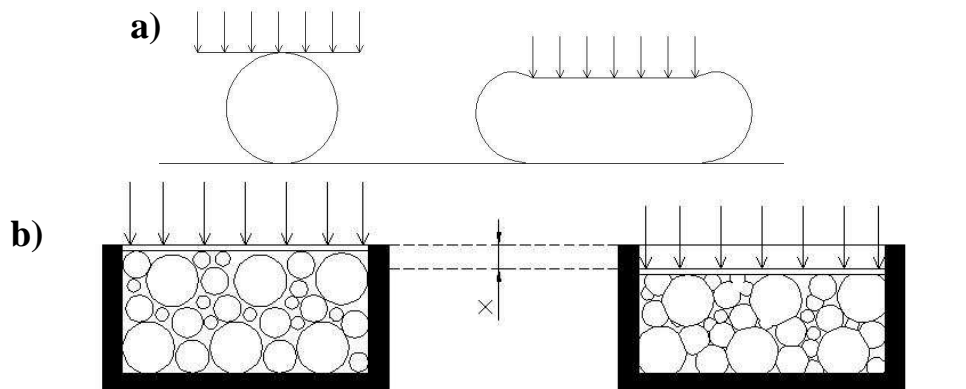


Figure 6 : Déformation du cuivre sous l'application d'une pression ; a) Cas d'un seul grain ; b) Cas réel d'un empilement de grains dans un moule rigide

## 2.2) Temps de frittage

Les échantillons de cuivre ont été chauffés à 550°C puis pressés pendant des temps allant de 1 à 20 min. Le temps « 0 min » signifie que l'échantillon a été fritté sans pression.

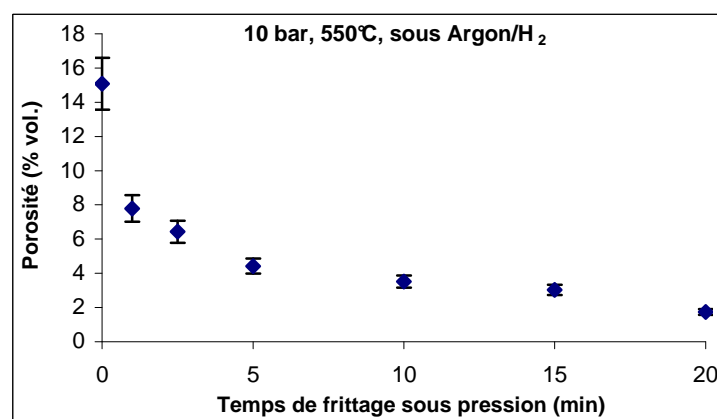


Figure 7 : Evolution de la porosité en fonction du temps de frittage (Cu dendritique)



Comme cela est attendu, la porosité diminue lorsque le temps de frittage sous pression augmente (figure 7). Dès que la pression est appliquée, la densité augmente significativement (de 85 à 92 % de la densité théorique) mais ensuite l'élimination de la porosité est un processus plus lent, en particulier pour des porosités inférieures à 4 %. Pour des temps de compression de quelques minutes, la porosité ouverte est éliminée. Ensuite, il s'agit de l'élimination de la porosité devenue isolée qui met en œuvre des mécanismes dont l'énergie d'activation est plus élevée.

Pour cette température de 550°C et au-delà de 20 minutes, aucune amélioration n'est observée ; le temps de frittage choisi est donc de 20 minutes.

### 2.3) Pression appliquée

Les matériaux à base de cuivre sont usuellement mis en forme par compression à chaud sous des pressions uniaxiales allant de 50 à 100 MPa [KIM06] [KOR02]. Une série d'échantillons de poudre de cuivre dendritique a donc été frittée sous différentes pressions : de 0 à 30 bar, soit 0 à 80 MPa, à 650°C pendant 10 minutes afin de déterminer les conditions de pression permettant d'atteindre une densification maximale.

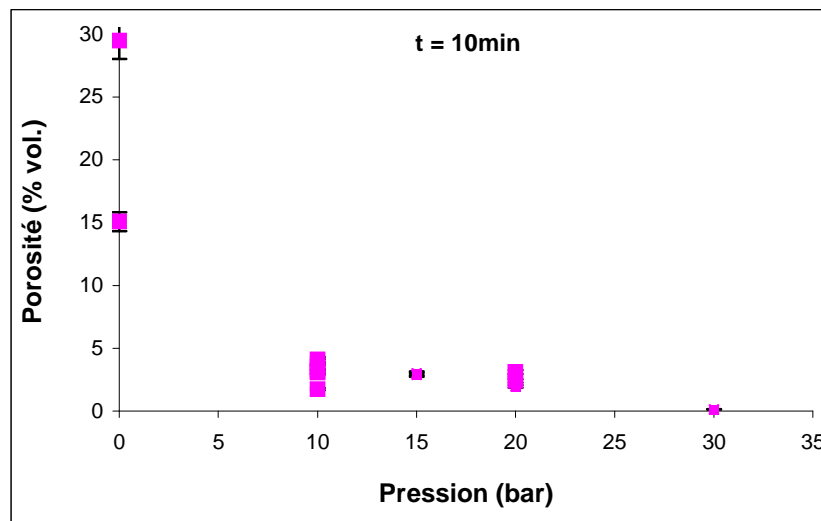


Figure 8 : Evolution de la porosité en fonction de la pression appliquée (Cu dendritique)

La figure 8 montre très clairement que la fraction volumique de pores diminue lorsque la pression croît, jusqu'à atteindre un taux de porosité proche de zéro, soit une densification pratiquement de 100 % à 30 bars. Si l'on effectue un frittage naturel, c'est-à-dire sans appliquer de pression sur l'échantillon, la densification est très mauvaise (environ 70 %) car la température est trop basse pour activer les phénomènes de diffusion. Nous presserons donc par la suite les échantillons sous 30 bars soit 80 MPa.

### 2.4) Atmosphère de frittage – nature chimique de la poudre

Nous avons mesuré le taux de porosité dans des échantillons de cuivre sphérique, désoxydé ou non, frittés sous vide ou sous Argon/H<sub>2</sub>.

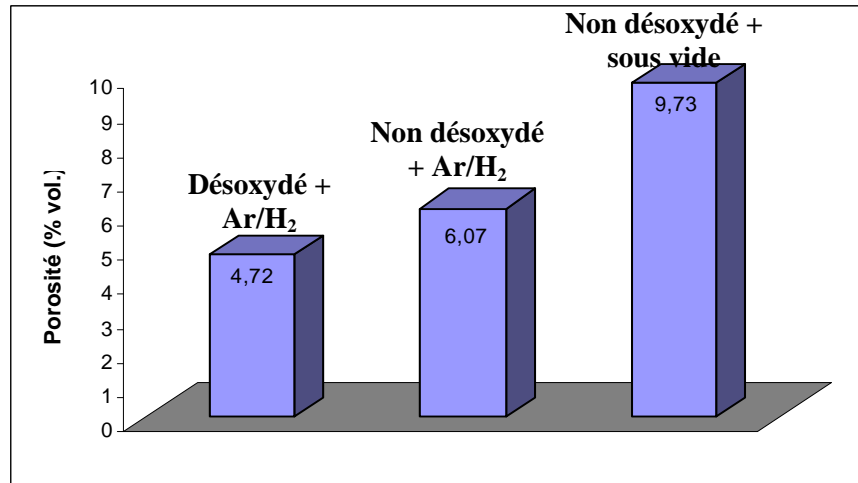


Figure 9 : Influence de l'atmosphère sur la densification du cuivre sphérique

Comme l'indique la figure 9, pour des conditions de température et de pression identiques, la porosité résiduelle est toujours plus importante dans les échantillons de poudre non désoxydée, même lorsque le frittage est réalisé sous atmosphère réductrice d'Ar/H<sub>2</sub>. En effet, le gaz réduit préférentiellement la surface de l'échantillon en cuivre métallique qui peut densifier correctement dans ces conditions de pression et de température. Cela conduit à la formation d'une couche dense qui ne permet plus la diffusion à l'état gazeux (rapide) de l'hydrogène et donc limite la réduction de l'oxyde de cuivre au cœur de la pastille. On a alors affaire au frittage d'un mélange d'oxyde de cuivre et de cuivre ce qui bloque la densification. L'échantillon obtenu est très hétérogène avec un cœur poreux et une surface dense (figure 10).



Figure 10 : Coupe d'une pastille de cuivre oxydé compressé à chaud

L'atmosphère de frittage a moins d'influence sur la densification du cuivre dendritique. En effet, ce type de poudre n'est pas oxydé et le cuivre pur est stable à 650°C jusqu'à une pression partielle d'oxygène de  $2 \cdot 10^4$  Pa. On effectue les frittages sous une pression de  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr soit environ 7 Pa ce qui correspond au domaine de stabilité du cuivre. Les échantillons de cuivre dendritique frittés sous vide ou sous atmosphère réductrice se seront donc pas oxydés dans les conditions de pression et température choisies pour réaliser les mises en forme.

### 3) Microstructures des échantillons frittés

Les microstructures des échantillons de cuivre sphérique et dendritique pressés à chaud ont été observées par microscopie électronique à balayage. Les micrographies ont déjà été décrites précédemment dans le paragraphe II-2.1), mais l'effet d'une pression uniaxiale lors du frittage va être mis en exergue dans ce paragraphe.

Il semblerait, d'après les micrographies de la figure 11, que dans le cas des échantillons de cuivre dendritique, la porosité ne présente pas d'orientation préférentielle. Par contre, pour les échantillons de cuivre sphérique les plus poreux, les micrographies montrent que les interfaces entre les grains et les pores semblent orientées majoritairement selon une même direction.

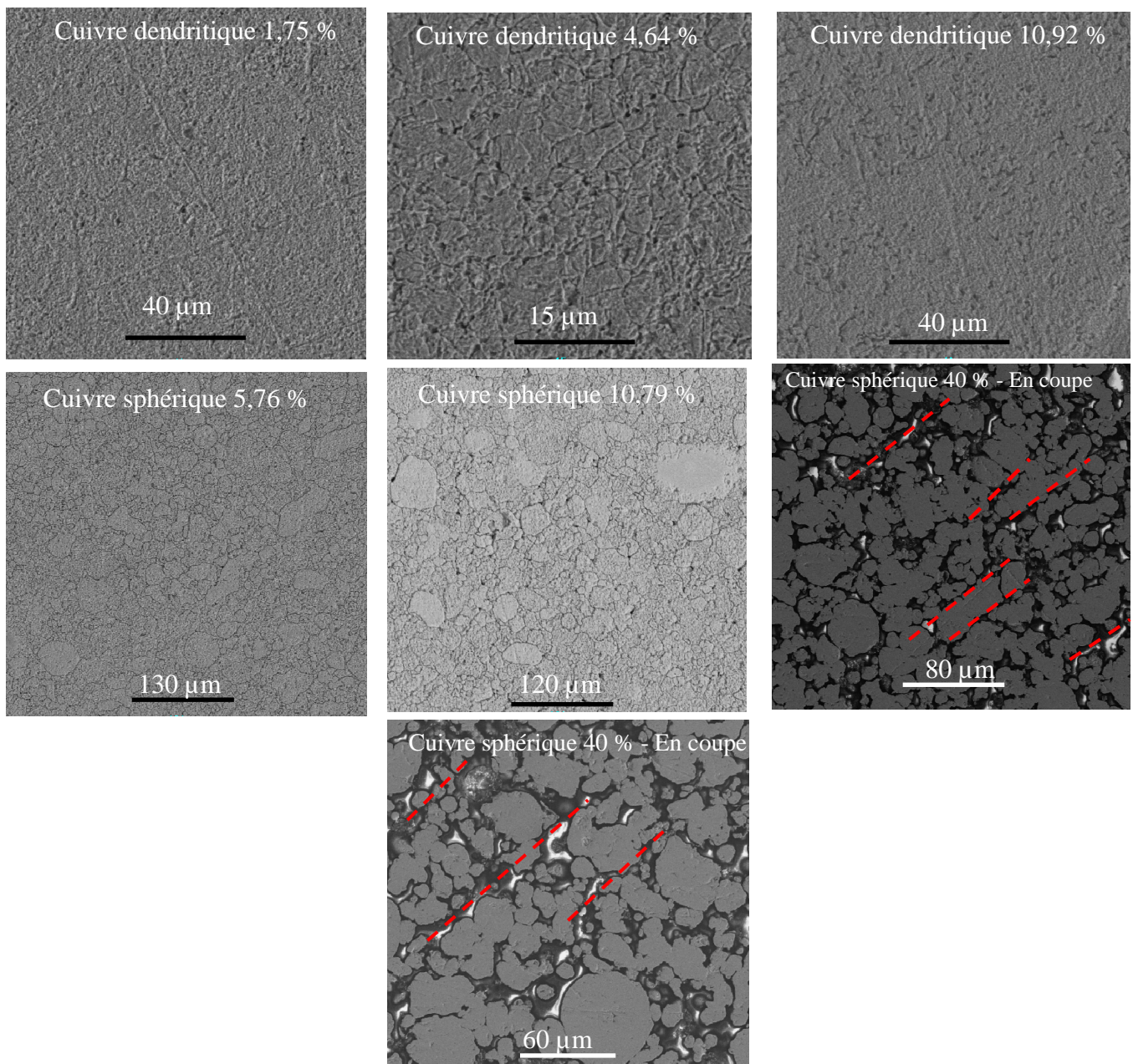


Figure 11 : Micrographies MEB de cuivre contenant différents taux de porosité

O. Lame a étudié le frittage par compression à chaud de poudres métalliques en effectuant un suivi in-situ par micro-tomographie X [LAM04]. Il a montré l'apparition d'une microstructure anisotrope sous l'effet de la pression uniaxiale appliquée pendant le frittage. Les interfaces entre les grains s'orientent majoritairement perpendiculairement à la direction de compression (figure 12).

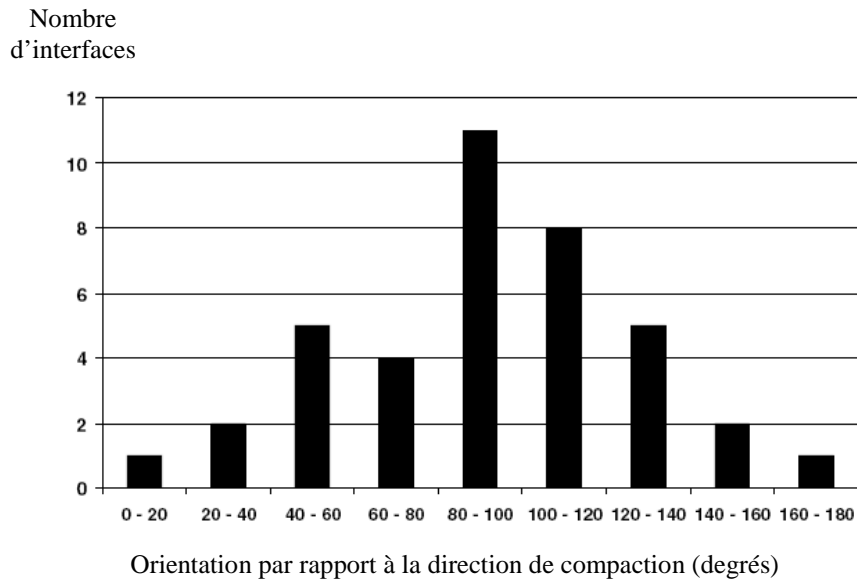


Figure 12 : Orientation des interfaces entre les grains par rapport à la direction de compression (cas d'un acier) [LAM04]

Ainsi, les pores sont en théorie anisotropes et orientés préférentiellement perpendiculairement à la direction de compression. Pour s'en assurer, une micrographie d'un échantillon de cuivre sphérique poreux a été binarisée afin de mieux identifier ce phénomène d'orientation des interfaces (figure 13).

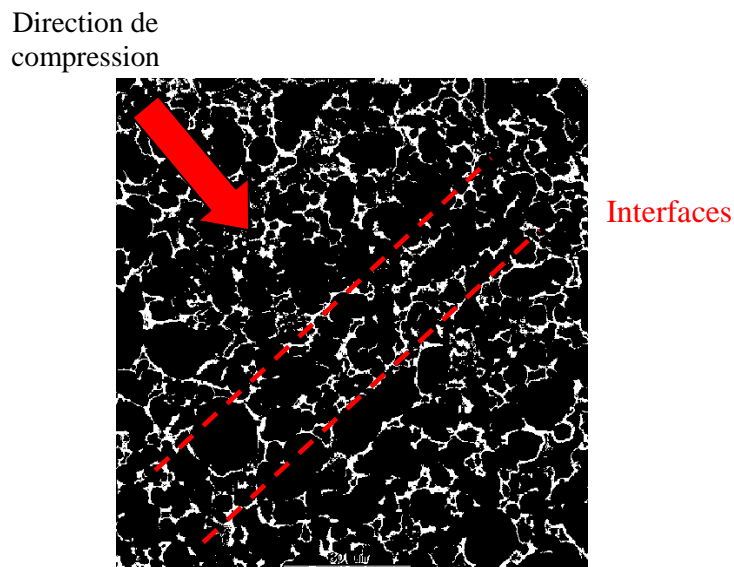


Figure 13 : Micrographie de cuivre sphérique poreux binarisée

Les interfaces apparaissent majoritairement orientées selon un angle perpendiculaire à la direction de compression. Nos observations sont en accord avec celles effectuées par O.Lame : il y a une orientation préférentielle de la porosité sous l'effet de la charge appliquée lors du frittage. Nous allons voir dans les paragraphes suivants l'influence de la morphologie des pores ainsi que de leur orientation sur les propriétés thermiques du cuivre.

### III – Propriétés thermiques et thermomécaniques

Intuitivement, il est clair que la porosité joue un rôle sur les propriétés thermiques des matériaux massifs. En effet, les pores contiennent un gaz qui se comporte comme un isolant thermique : plus un matériau est poreux moins il sera conducteur thermique. Nous avons mesuré la diffusivité thermique et calculé la conductivité thermique des échantillons de cuivre pressés à chaud comme cela a été décrit au paragraphe II-2) afin d'évaluer l'influence de la fraction volumique de porosité sur leurs propriétés thermiques. Les valeurs expérimentales qui sont présentées sont complétées par des valeurs que nous avons calculées à partir de différents modèles analytiques et des valeurs numériques obtenues grâce aux simulations par éléments finis.

#### 1) Propriétés thermiques : résultats expérimentaux

L'objectif de cette étude est de déterminer les conditions de mise en forme optimales afin d'obtenir un matériau massif dense de conductivité thermique égale à la conductivité théorique du cuivre, c'est-à-dire 400 W/m.K.

##### 1.1) Influence de l'atmosphère de densification

Les résultats des mesures de conductivité sur des échantillons de cuivre dendritique frittés sous vide et sous atmosphère d'argon + 5 % d'hydrogène sont présentés sur la figure 14.

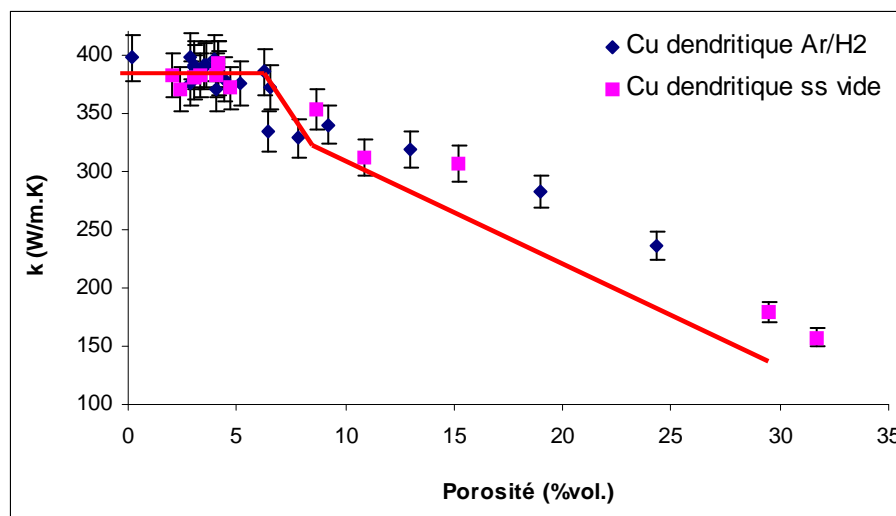


Figure 14 : Evolution de la conductivité thermique du cuivre en fonction de la fraction volumique de porosité

Les valeurs des conductivités thermiques du cuivre dendritique fritté sous vide ( $5.10^{-2}$  Torr) ou sous atmosphère réductrice sont relativement proches. Comme il a été démontré dans le paragraphe II-2.4), ceci est dû au fait que la poudre dendritique commerciale n'est pas oxydée au départ, et qu'elle ne s'oxydera pas sous atmosphère neutre ou réductrice (vide  $\approx 10^{-2}$  Torr ou Ar + 5 %  $H_2$ ).

### 1.2) Influence de la nature chimique de la poudre de cuivre

La figure 15 montre les résultats concernant la poudre de cuivre sphérique brute frittée sous vide et la poudre sphérique désoxydée avant mise en forme et frittée sous Ar/ $H_2$ .

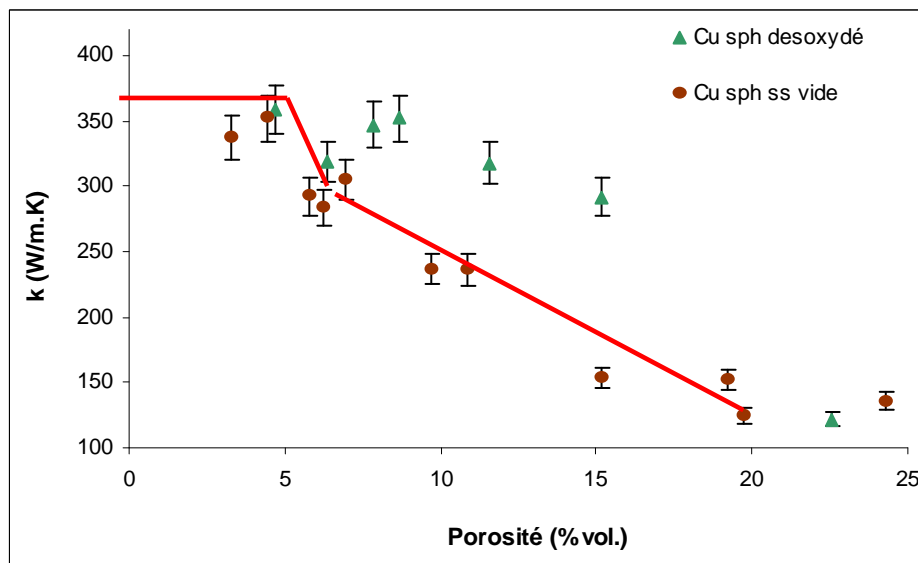


Figure 15 :  $k = f(\% \text{ volumique porosité})$  pour Cu sphérique désoxydé ou non avant frittage

Les valeurs de la figure 15 montrent que la conductivité thermique du cuivre sphérique est plus faible si la poudre est frittée sans désoxydation préalable. Comme on l'a vu précédemment au II-2.4), la poudre de cuivre sphérique brute est oxydée et se densifie mal même sous atmosphère réductrice. Il est donc logique que la conductivité thermique des échantillons issus de poudre brute soit faible puisqu'ils sont poreux à très poreux et contiennent de l'oxyde de cuivre peu conducteur ( $\approx 75$  W/m.K).

On constate d'après les figures 14 et 15 que la diminution de la conductivité thermique n'est pas linéairement proportionnelle à la fraction volumique de porosité. On distingue un seuil autour de 6 % où une décroissance soudaine des valeurs de conductivité est observée. Ceci sera détaillé par la suite dans le paragraphe III-1.3).

### 1.3) Influence de la morphologie des pores

Les valeurs de conductivité d'échantillons de cuivre dendritique et sphérique frittés sous Ar/ $H_2$  sont comparées sur la figure 16. La poudre sphérique est réduite avant frittage afin de ne pas faire intervenir l'effet de l'oxyde de cuivre.

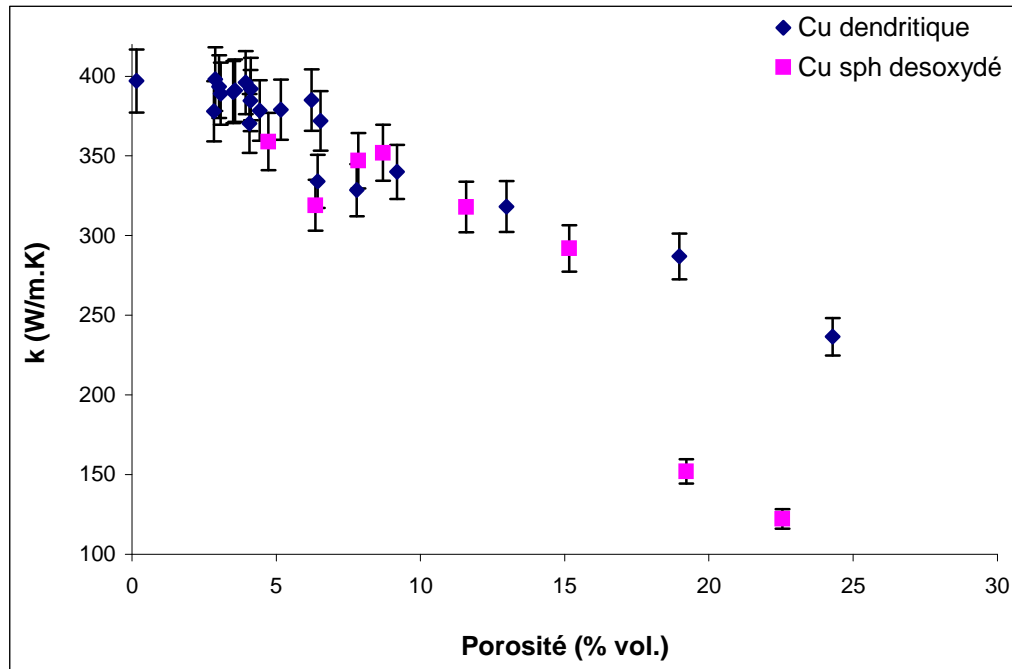


Figure 16 : Evolution de  $k$  avec la fraction volumique de porosité pour du cuivre dendritique et sphérique

Bien que la morphologie de la porosité ainsi que sa répartition soient différentes pour les deux poudres, on s'aperçoit que leurs conductivités thermiques sont du même ordre de grandeur. A fort taux de porosité (à partir de 20 %), on constate cependant que le cuivre sphérique désoxydé a une conductivité plus faible que celle du cuivre dendritique. En fait, lorsque la fraction volumique de porosité est importante, les pores ne peuvent plus être considérés comme étant sphériques. Cela fait donc intervenir un paramètre orientation des pores, primordial dans le cas du cuivre sphérique. Les micrographies montrent que la porosité s'oriente majoritairement perpendiculairement à la direction de compression dans les échantillons de cuivre sphérique. La mesure de diffusivité s'effectuant également transversalement par rapport à cette orientation préférentielle, il est logique que la conductivité thermique des échantillons de cuivre sphérique (pores orientés défavorablement) soit inférieure à celle des échantillons de cuivre dendritique. Pour confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de faire des mesures de diffusivité dans la direction perpendiculaire, ce qui implique de préparer des échantillons de plus grande taille que ce qui a été réalisé lors de ce travail. Si l'orientation de la porosité est effectivement le paramètre prépondérant qui fait décroître la conductivité du cuivre sphérique, des valeurs plus élevées que celles du cuivre dendritique devraient être mesurées dans l'autre direction pour le cuivre sphérique.

#### 1.4) Evolution non linéaire de la conductivité

Reprenons la courbe représentant l'évolution de la conductivité thermique avec la porosité. Afin de s'affranchir de l'influence de l'oxyde de cuivre, le graphique de la figure 17 présente seulement les valeurs mesurées pour le cuivre dendritique.

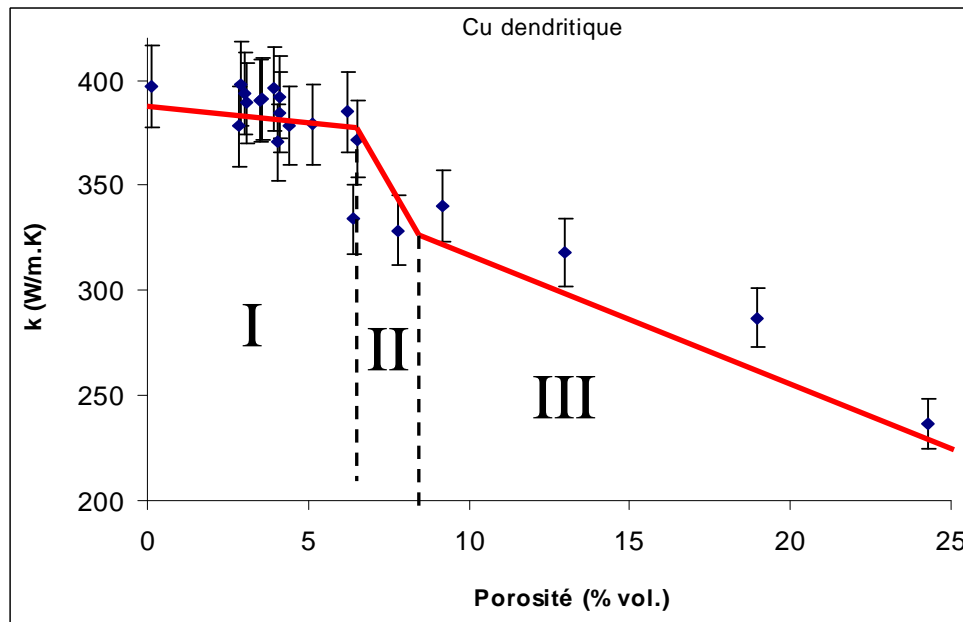


Figure 17 :  $k = f(\% \text{ vol. porosité})$ , Cas du cuivre dendritique

La relation qui lie la conductivité thermique et la fraction volumique de porosité ne se résume pas à une simple loi linéaire. On distingue globalement 3 comportements sur la courbe ci-dessus :

- I : Entre 0 et 6 % : Décroissance linéaire et faible de  $k$  avec la porosité,
- II : Entre 6 et 9 % : Chute brutale de la conductivité thermique avec la porosité,
- III : Après 9 % : Décroissance linéaire de  $k$  avec la porosité, plus importante que dans le domaine I.

Ce type d'évolution a déjà été observé par W.M. Lima et al. [LIM05] pour de l'acier où la transition se situe vers 8 % (figure 18).

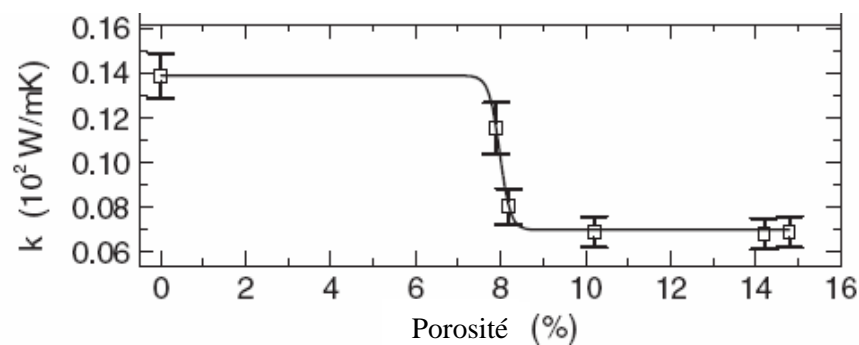


Figure 18 : Evolution de la conductivité thermique de l'acier en fonction de la fraction volumique de porosité [LIM05]

Ce phénomène est encore mal expliqué, mais cette chute brutale de conductivité pourrait être attribuée à l'apparition au sein du matériau d'une porosité interconnectée. En effet, dès lors qu'un chemin continu de pores est formé, le flux de chaleur est bloqué, ce qui fait diminuer fortement la conductivité globale du matériau (figure 19).



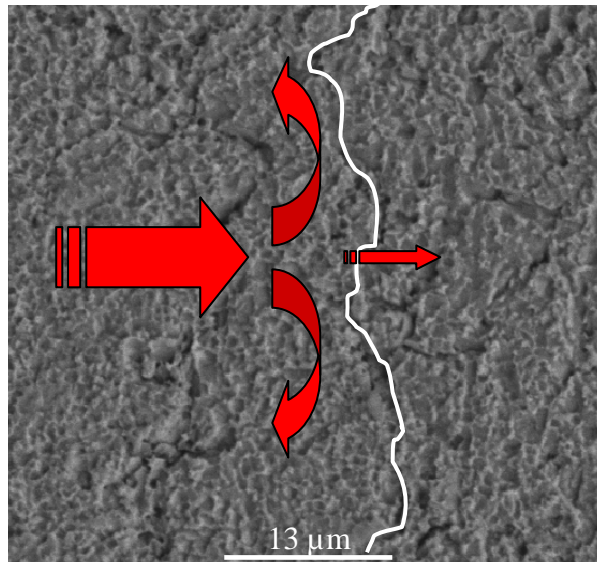


Figure 19 : Exemple d'un échantillon de cuivre dendritique contenant de la porosité interconnectée

Il est connu que pour les matériaux frittés, le passage d'une porosité de type interconnectée à une porosité isolée a lieu pour des valeurs de densité relatives proches de 94 % de la densité théorique, ce qui correspond à un seuil de porosité de 6 % [GER96]. Cette transformation microstructurale est donc bien en accord avec nos résultats expérimentaux de mesure de la conductivité thermique et ceux de la littérature. Le passage d'une porosité fermée à une porosité ouverte au sein de nos matériaux frittés serait donc responsable de la diminution importante et non linéaire de leur conductivité thermique.

### 1.5) Conclusion

Les expériences menées sur les deux types de poudre nous ont permis de choisir la poudre dendritique pour la réalisation du composite Cu/NFC car elle ne nécessite pas de désoxydation préalable et elle permet d'atteindre des taux de densification proches de 100 %. Les conditions opératoires optimales pour la densification de ce type de poudre sont 650°C, 80 MPa, 20 min et une atmosphère d'argon + 5 % d'hydrogène pour éviter la formation d'oxyde de cuivre.

### 2) *Propriétés thermiques : modélisation*

Nous avons cherché à savoir si le comportement observé expérimentalement pouvait être interprété par des modèles analytiques et si la simulation numérique pouvait rendre compte de l'évolution non linéaire de la conductivité thermique avec la fraction volumique de porosité.

Nous avons uniquement pris en compte les résultats expérimentaux obtenus pour le cuivre dendritique afin de s'affranchir de l'influence de l'oxyde de cuivre qui est contenu dans les échantillons de cuivre sphérique.

## 2.1) Modèles analytiques

Nous avons eu recours dans un premier temps à des modèles analytiques car ils ont l'avantage d'être simples. Ils permettent de calculer rapidement les propriétés thermiques de matériaux à microstructure idéalisée et de les confronter à celles des matériaux réels dont la microstructure est peu connue.

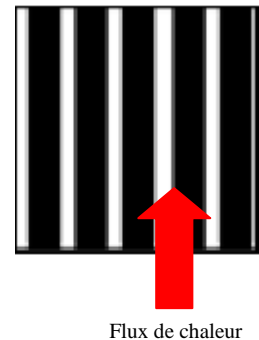
### 2.1.1) Présentation des modèles

Des dizaines de modèles analytiques ont été développés pour évaluer la conductivité thermique effective  $k_{\text{eff}}$  de matériaux biphasés et plus particulièrement de matériaux poreux. Trois modèles de base ont tout d'abord été étudiés. Les principaux paramètres utilisés sont décrits ci-dessous :

$k_m$  : conductivité de la matrice (prise ici égale à 400 W/m.K)  
 $k_p$  : conductivité de la seconde phase (égale ici à 0,026 W/m.K)  
 $v_m$  : fraction volumique de matrice  
 $v_p$  : fraction volumique de seconde phase

- Modèle parallèle :

C'est un modèle équivalent à la loi des mélanges. Deux matériaux empilés sous forme de couches parallèles au flux de chaleur sont considérés. La résistance de contact entre les couches est supposée nulle, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune perte de flux lors du passage d'une couche à une autre. Cela conduit à des valeurs de conductivité thermique qui correspondent normalement à la borne supérieure de conductivité d'un matériau biphasé [NAI05].

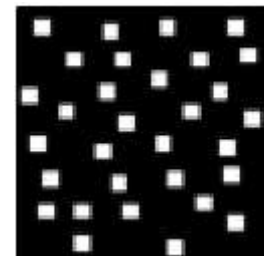


$$k_{\text{eff}} = v_p \cdot k_p + v_m \cdot k_m$$

- Modèle de Maxwell – Eucken [CAR05] [NAI05]:

Ce modèle de Maxwell décrit des sphères non conductrices isolées, n'interagissant pas entre elles.

$$k_{\text{eff}} = k_m \frac{k_p + 2k_m + 2v_p(k_p - k_m)}{k_p + 2k_m + v_p(k_m - k_p)}$$



- Théorie du milieu effectif (notée EMT) [CAR05] :

Pour ce modèle, les deux phases sont réparties aléatoirement et considérées comme continues, elles jouent un rôle équivalent sur la conductivité thermique.

$$k_{\text{eff}} = \frac{1}{4} \left[ k_p (3v_p - 1) + k_m (3k_m - 1) + \left( \sqrt{[k_p (3k_p - 1) + k_m (3k_m - 1)]^2 + 8k_p k_m} \right) \right]$$



### 2.1.2) Résultats

Sur la figure 20, les valeurs de conductivité calculées grâce à ces modèles sont représentées et comparées aux valeurs mesurées par la technique laser flash pour du cuivre dendritique fritté sous Ar/H<sub>2</sub>.

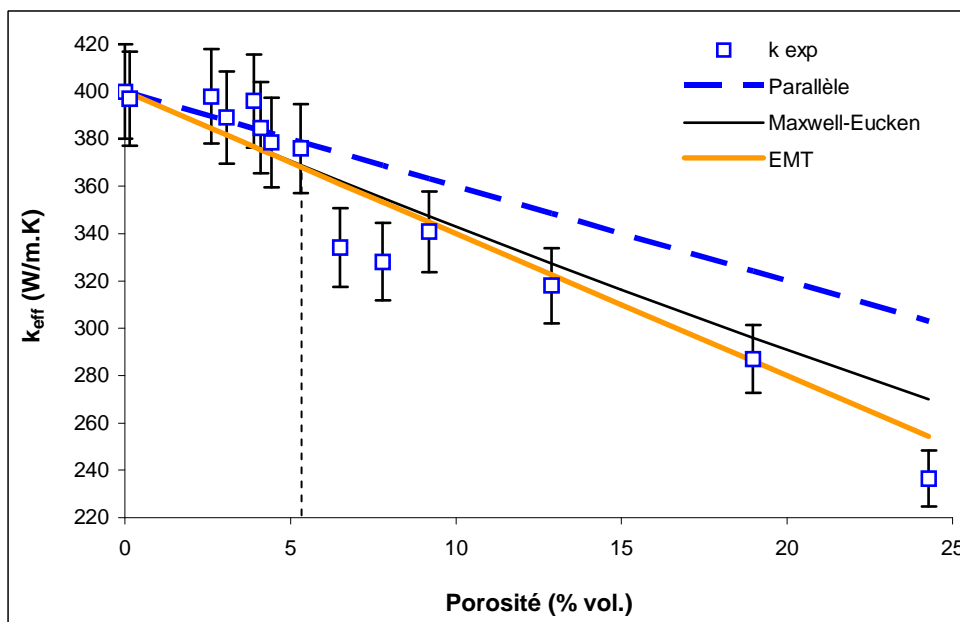


Figure 20 : Evolution de  $k$  en fonction du taux de porosité : modèles analytiques et valeurs expérimentales

Le modèle parallèle (loi des mélanges) donne bien les valeurs de conductivité les plus élevées dans tout le domaine de porosité étudié. Les deux autres modèles conduisent à des valeurs proches qui ne se distinguent significativement que pour des porosités supérieures à 15%. Pour les faibles taux de porosité (< 6 %), les valeurs calculées à partir des trois modèles restent dans le domaine d'incertitude des valeurs expérimentales. Le modèle parallèle semble le plus en adéquation mais cette géométrie idéalisée ne correspond pas du tout à la microstructure des matériaux réels : les observations des échantillons peu poreux, faites en MEB, montrent que la porosité apparaît sous forme de pores isolés, non connectés. Ensuite les deux autres modèles donnent les mêmes valeurs, acceptables, alors que le modèle EMT, par construction même (interconnection de la porosité), ne peut pas être significatif pour des taux faibles de porosité. Le recours à ces modèles analytiques dans les faibles porosités pour faire le lien entre microstructure et conductivité thermique n'est en fait pas pertinent.

A partir de 6 % de porosité, la conductivité thermique mesurée chute fortement mais là encore aucun des modèles considérés ne permet de rendre compte de ce phénomène. Par contre, au-delà de 10-15 %, le modèle EMT est en assez bon accord avec les valeurs expérimentales, ce qui suggère l'existence d'une interconnectivité de la porosité dans le cuivre. Ceci concorde avec les micrographies présentées au paragraphe 3) du II (10 % porosité), qui montrent la présence de nombreux chemins continus formés par les pores dans le matériau, ce qui bloque le passage du flux de chaleur et fait chuter brutalement les valeurs de conductivité (figure 21).

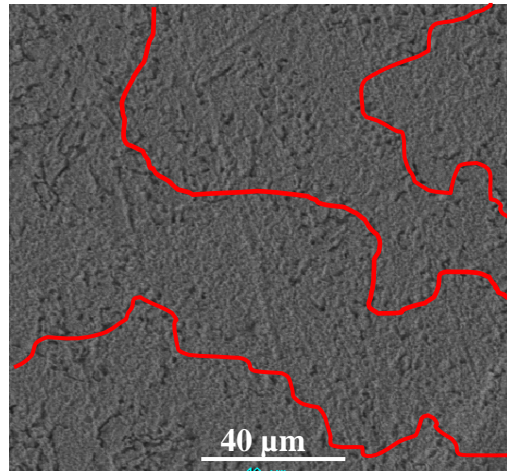


Figure 21 : Echantillon de cuivre dendritique fritté présentant des chemins continus de pores

En résumé, ces modèles sont très généraux et ne sont pas adaptés pour prendre en compte la microstructure des échantillons frittés aux faibles valeurs de porosité. Au-delà de 10-15 %, la théorie du milieu effectif (EMT) qui se base sur une répartition aléatoire et continue de la porosité, concorde bien avec le comportement de nos matériaux. Par contre, aucun des trois modèles ne permet dans sa globalité de rendre compte de la discontinuité de la conductivité thermique entre 6 et 8 % de porosité. Nous avons donc recherché d'autres modélisations qui prennent en compte davantage de paramètres tels que la forme de la porosité ou bien une résistance de contact aux interfaces air/cuivre.

### 2.1.3) Autres modèles

- Modèle de Maxwell-Eucken faisant intervenir la forme de la porosité [YOU] :

$$k_{\text{eff}} = k_m(1-v_p) / (1+\beta.v_p)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta = 0 \text{ pour des pores en forme d'aiguilles parallèles au flux de chaleur,} \\ \beta = 0,5 \text{ pour des pores sphériques isolés,} \\ \beta = 2/3 \text{ si les pores sont cylindriques et dispersés aléatoirement,} \\ \text{enfin } \beta > 2/3 \text{ lorsque les pores ovoïdaux sont orientés perpendiculairement au flux (figure 22).} \end{array} \right.$$

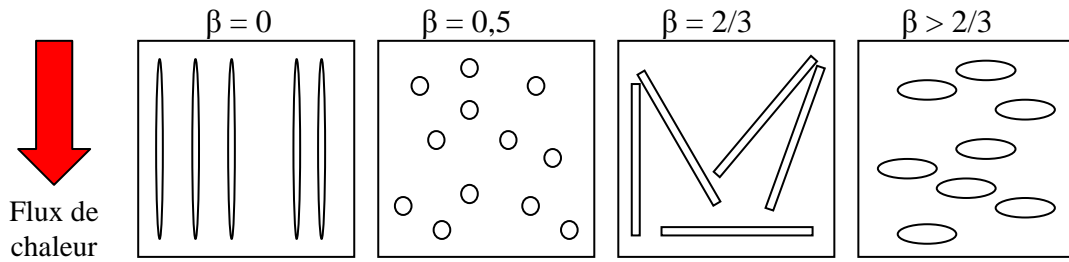


Figure 22 : Pores de différents rapports de forme utilisés dans le modèle de Maxwell-Eucken

- Modèle de Schulz [SCH81]:

Ce modèle fait intervenir aussi des paramètres de forme et d'orientation de la porosité.

$$k_{\text{eff}} = k_m(1-v_p) \frac{1 - \cos^2\alpha}{1-F} + \frac{\cos^2\alpha}{2F}$$

$\alpha$  est l'angle entre le pore et le flux de chaleur et F un facteur de forme (figure 23).

Cette équation est sous la forme simplifiée ne faisant pas intervenir la conductivité thermique du gaz contenu dans les pores.

Lorsque  $F = 1/2$ , on considère des pores cylindriques infinis ce qui revient à prendre en compte des pores ouverts traversant le matériau (figure 23).

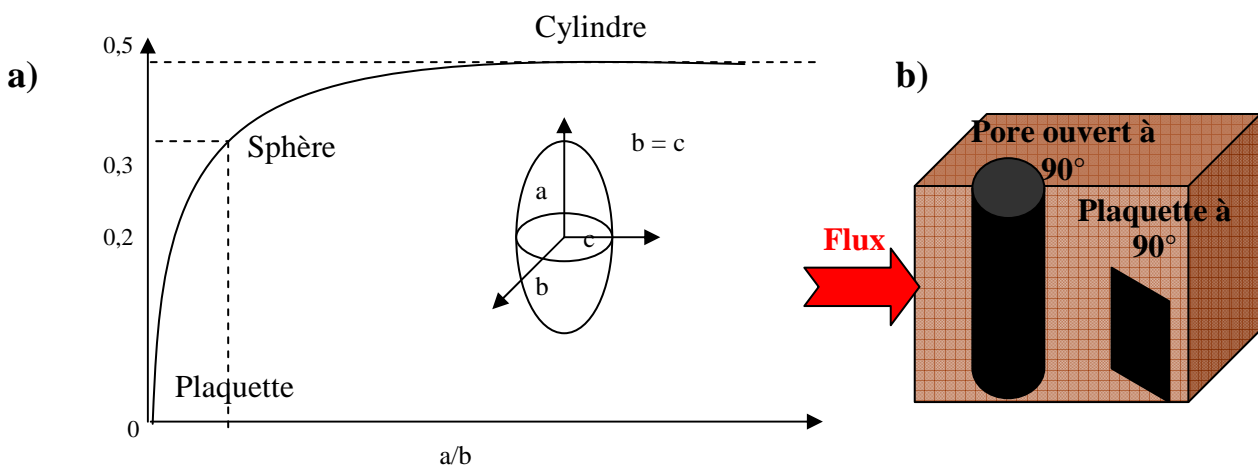


Figure 23 : a) Définition du facteur de forme de la porosité ; b) exemple des formes modélisées

- Modèle EMT modifié [GRA02] :

La base du raisonnement est celle du modèle EMT classique mais en y introduisant une contribution des joints de grains sous la forme d'une résistance thermique de contact. La conductivité de la matrice n'est alors plus égale à la conductivité théorique idéale (monocristal) mais à une conductivité corrigée  $k_{poly}$  :

$$k_{poly} = \left[ \frac{1}{k_{mono}} + n \cdot R_{th} \right]^{-1}$$

$n$  est le nombre d'interfaces par unité de longueur et  $R_{th}$  la résistance thermique de contact aux joints de grains en  $K.m^2/W$ .

#### 2.1.4) Résultats des « autres modèles »

- Modèle de Maxwell – Eucken :

La figure 24 représente la comparaison entre les valeurs de conductivité thermique du cuivre expérimentales et celles calculées avec le modèle de Maxwell-Eucken pour différentes formes de porosité.

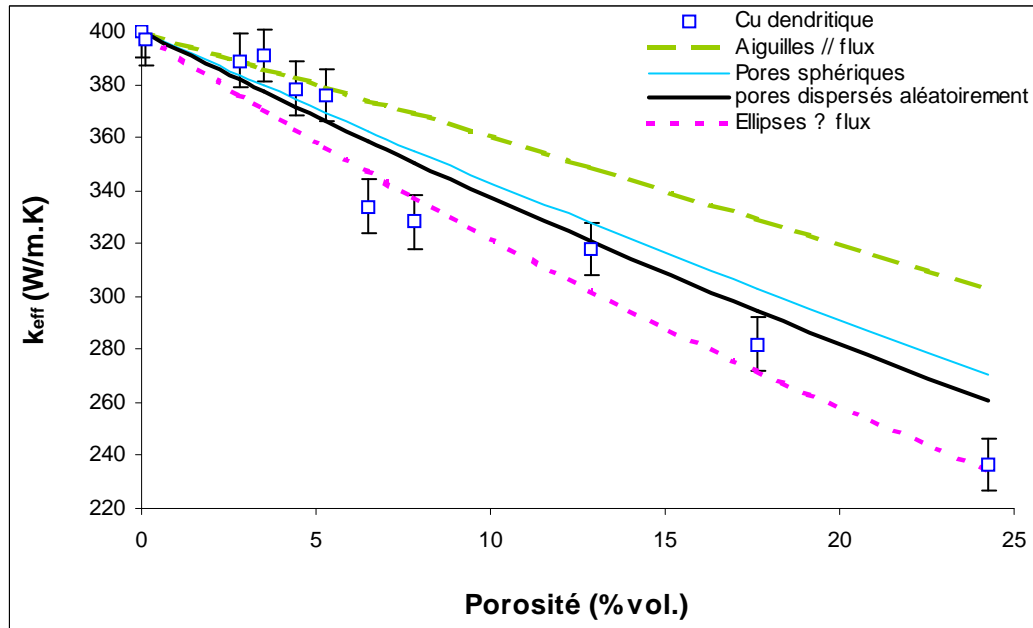


Figure 24 : Evolution de la conductivité thermique avec la fraction volumique de porosité : modèle Maxwell-Eucken avec différentes formes de porosité et valeurs expérimentales

L'introduction de facteurs de forme de la porosité n'apporte pas d'amélioration significative quant à la modélisation de la conductivité thermique de ces matériaux poreux. A faible fraction volumique de pore, plusieurs modèles peuvent convenir avec des microstructures comprises entre des aiguilles orientées parallèlement au flux, des sphères distribuées aléatoirement dans le matériau et des pores cylindriques dispersés aléatoirement également. La précision n'est en fait pas suffisante pour corrélérer la conductivité avec la microstructure.

Au-delà de 6 % de porosité, les résultats expérimentaux sont proches des valeurs calculées par deux des modèles : notre matériau se comporte comme une matrice contenant des pores dispersés aléatoirement et/ou des ellipses perpendiculaires au flux de chaleur ce qui est plutôt en accord avec les micrographies présentées au paragraphe II-3). La porosité est donc répartie de manière aléatoire et est orientée préférentiellement perpendiculairement à la direction de compaction, c'est-à-dire perpendiculairement à la direction de mesure de diffusivité thermique.

S'il est donc difficile de prendre en compte de manière précise la microstructure, ces calculs suggèrent que la rupture en terme de conductivité thermique dans ces matériaux frittés est bien liée à une évolution microstructurale de la porosité. A faible porosité, les quelques pores présents sont isolés et de type sphérique ou très allongés. Cela est suivi par une transition vers une porosité interconnectée autour de 6 % puis, dans le dernier domaine, la porosité est plus importante sous forme de cylindres ou d'ellipses majoritairement orientées perpendiculairement à l'axe de pressage.

- Modèle de Schulz (figure 25):

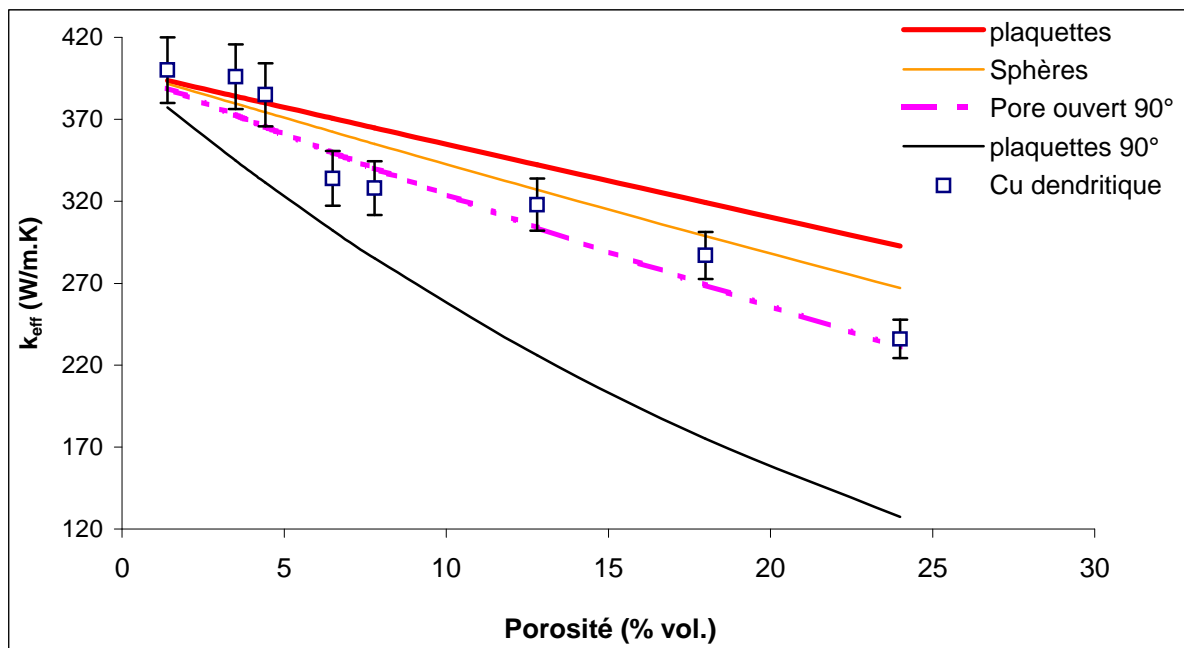


Figure 25 : Evolution de la conductivité thermique avec la fraction volumique de porosité : modèle de Schulz avec différentes formes de porosité et valeurs expérimentales

Les observations précédentes s'appliquent aussi à la description des résultats du modèle de Schulz. A faible fraction volumique, la conductivité correspond plutôt à celle d'un matériau contenant une porosité sous forme d'objets répartis aléatoirement et à plus forte porosité (>10 %) le cuivre peut être assimilé à un matériau contenant des pores cylindriques orientés perpendiculairement au flux de chaleur. La transition entre les deux régimes correspondrait bien à une modification de l'orientation de la porosité.

- Modèle EMT modifié (prise en compte de résistances thermiques de contact) :

Les modèles présentés jusqu'à présent faisaient intervenir comme paramètre essentiel la porosité (taux et forme). Or, lors de l'élaboration de nos matériaux par frittage, la microstructure évolue non seulement en terme de porosité, mais aussi en terme de grains (taille, interfaces). L'apport de ce modèle est d'appréhender l'effet des joints de grains comme limiteur de flux thermique. Deux paramètres sont à prendre en compte : la valeur de la résistance thermique de

contact pour les joints de grains qui a été choisie égale à  $R_{th} = 1.10^{-9}$  K.m<sup>2</sup>/W (estimation d'après [GUN05]) et n le nombre de joints par unité de longueur présents dans le matériau, que nous avons laissé variable. La figure 26 présente les résultats de ce calcul. Bien évidemment, plus n augmente plus la conductivité chute pour une valeur de porosité donnée. Cette courbe montre aussi que le comportement thermique du matériau est relativement bien décrit pour des valeurs de n inférieures à 10000 à l'exception des porosités comprises entre 5 et 10 %. Dans ce cas, des valeurs de n plus élevées comprises entre 100000 et 200000 permettraient de rendre compte de la non linéarité de la conductivité thermique. Cette analyse est reportée sur la figure 27 qui illustre l'évolution qualitative de n en fonction de la porosité. Elle est obtenue en ajustant la valeur de n dans le modèle EMT modifié pour retrouver la valeur expérimentale de conductivité du matériau.

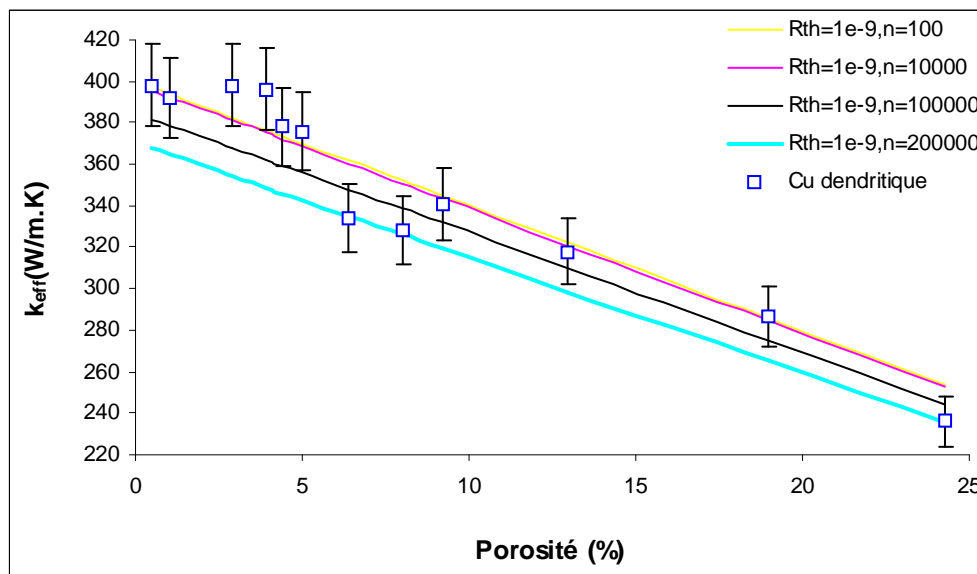


Figure 26 : Evolution de la conductivité thermique avec la fraction volumique de porosité : modèle EMT avec résistance de contact et valeurs expérimentales

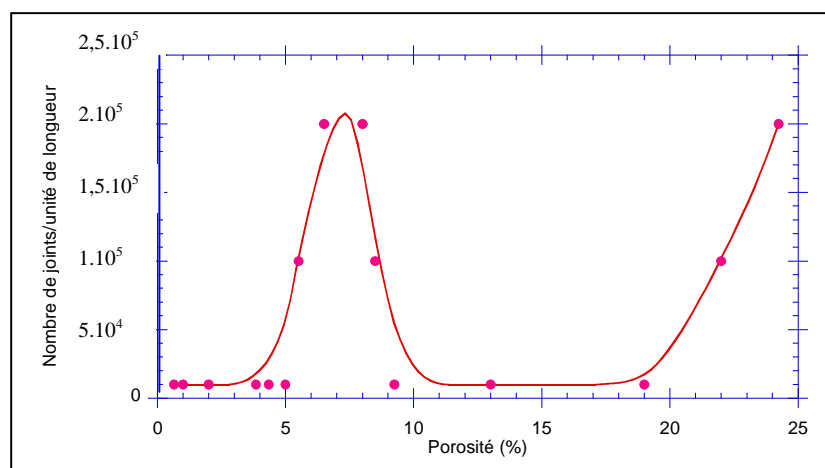
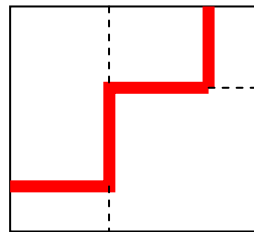


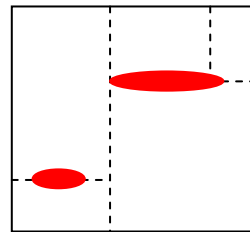
Figure 27 : Evolution du nombre de joints de grains par unité de longueur en fonction de la porosité obtenue par ajustement du modèle EMT modifié



En fait, les valeurs de  $n$  plus élevées pour des porosités comprises entre 5 et 10 % et supérieures à 15 % correspondent bien aux évolutions microstructurales observées lors d'un frittage. En début de frittage (forte porosité), la taille des grains est très proche de la taille des grains initiale avec un grand nombre de joints de grains. Ensuite, la densification du matériau s'accompagne d'une croissance granulaire qui induit la disparition d'un certain nombre de joints de grain. Enfin, la dernière étape du frittage est amorcée avec le passage d'une porosité interconnectée à une porosité isolée. Ce phénomène correspond à la rupture du réseau continu de pores avec la formation de nouvelles interfaces solides-solides aux endroits où les parois des pores se sont rejointes (une illustration schématique est proposée figure 28). La poursuite de la consolidation fait se résorber ces interfaces et un faible nombre de joints de grains est obtenu pour les échantillons les plus denses.



Porosité interconnectée sous forme de cylindres



Porosité isolée sous forme d'ellipses

*Figure 28 : Représentation schématique de la transformation porosité interconnectée-porosité isolée*

*(traits pleins = porosité ; traits pointillés = joints de grains)*

L'augmentation significative de  $n$  qui traduit d'une autre manière l'évolution microstructurale au voisinage de la transition porosité interconnectée-porosité isolée, vient conforter nos analyses concernant l'évolution non régulière de la conductivité au voisinage d'un seuil de 6 à 8 % de porosité.

## 2.2) Modèles numériques

La modélisation analytique apparaît limitée puisqu'elle ne peut pas prendre en compte un grand nombre de paramètres, ni décrire des microstructures particulières. Nous nous sommes donc tournés vers des modèles numériques pour palier au caractère trop général des modèles analytiques.

Ces modèles numériques ont été élaborés avec COMSOL Multiphysics selon la procédure détaillée en annexe. Afin de représenter au mieux le matériau réel, nous avons imaginé différentes configurations où les paramètres fraction volumique, forme et orientation des pores peuvent être modifiés aisément.

### 2.2.1) Fraction volumique de pores

Nous avons dans un premier temps étudié l'influence de la fraction volumique de pores sur la conductivité thermique du matériau. Pour cela, nous avons choisi un volume élémentaire représentatif (VER) contenant 15 pores de taille variable en fonction du pourcentage volumique souhaité, en considérant deux géométries différentes dans lesquelles la porosité est répartie de manière différente : pores isolés et pores répartis aléatoirement avec interconnexions possibles (figure 29). De plus, une autre configuration, ne contenant qu'un seul pore, a été testée pour mettre en évidence le rôle du nombre de pores pour une porosité donnée (configuration 3, figure 29).

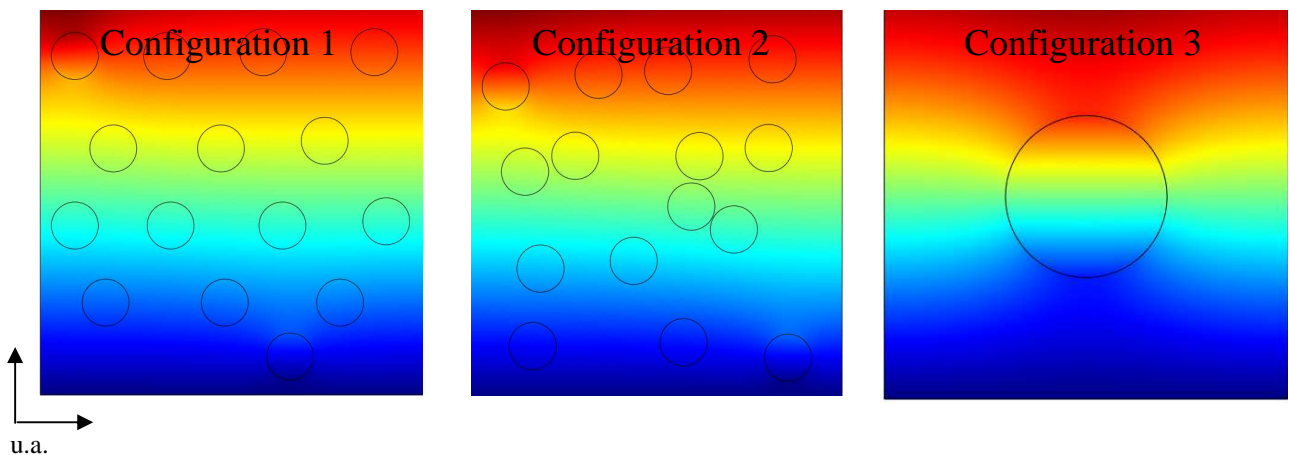


Figure 29 : Représentation des trois répartitions de pores étudiées, pour une porosité donnée

Pour une même fraction volumique de porosité, la conductivité thermique effective sera variable selon la répartition de la porosité. En effet, les pores étant isolants et la matrice conductrice, le flux de chaleur va préférentiellement traverser la matrice (figure 30) et la manière dont sont disposés les pores les uns par rapport aux autres va modifier les chemins préférentiels libres dans la matrice.

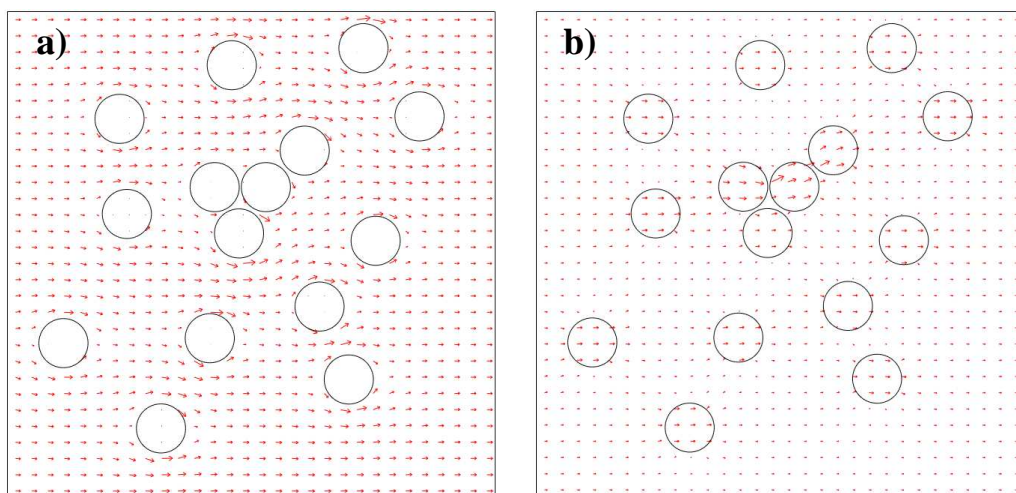


Figure 30 : Matrice contenant des inclusions a) isolantes, b) plus conductrices que la matrice

L'évolution de la conductivité thermique en fonction de la fraction volumique de porosité est représentée sur la figure 31 pour les trois configurations et pour le cuivre dendritique.

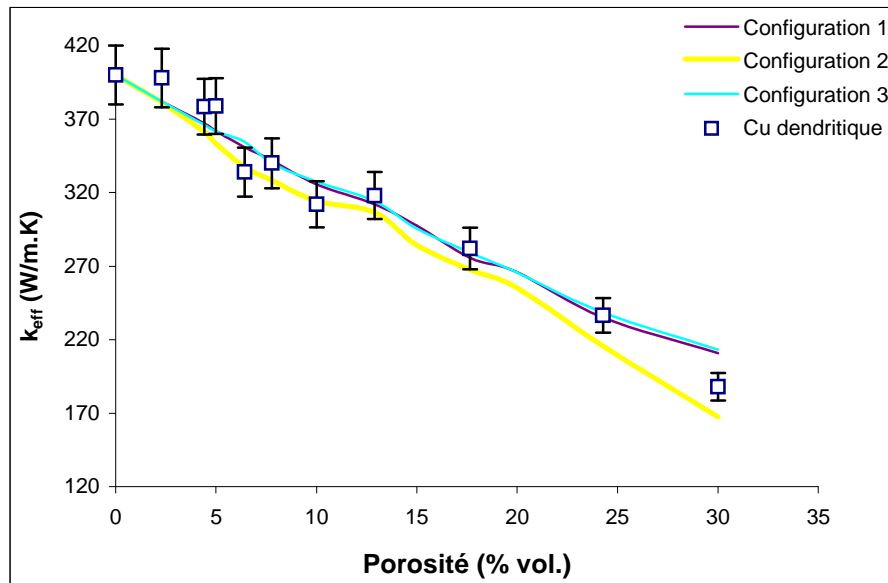


Figure 31 : Evolution de la conductivité avec la fraction volumique de pores et la géométrie (config. 1 : pores dispersés, config. 2 : pores connectés, config. 3 : pore unique)

Les configurations 1 et 3 aboutissent à des valeurs similaires, avec une décroissance régulière de la conductivité thermique en fonction du pourcentage volumique de porosité. L'accord avec les valeurs expérimentales semble bon. Toutefois, ce type de géométrie ne permet pas de rendre compte d'un effet de seuil au voisinage de 5 % de porosité. Ceci ne fait que traduire le fait que la géométrie (microstructure numérique) ne change pas quel que soit la porosité, ce qui n'est pas représentatif de la microstructure réelle.

Les valeurs calculées pour la configuration 2, c'est-à-dire lorsque les pores sont interconnectés, sont inférieures à celles des deux autres configurations dès que le taux de porosité est supérieur à 5 %. Nous rappelons que plus les pores sont connectés, plus les lignes de flux sont déviées, en particulier si le pore formé est orienté par rapport au flux de chaleur [CAR05], et moins la conductivité thermique est élevée (figure 32). L'évolution de  $k_{\text{eff}}$  avec la fraction volumique de pores pour la configuration 2 n'est alors pas linéaire : chaque décroissance brutale est associée à l'interconnection de pores formant un pore de forme allongée orienté par rapport au flux thermique. Cette configuration est assez représentative de la microstructure réelle pour des taux de porosité compris entre 5 et 10 % et pour lesquels on passe de la porosité isolée à de la porosité interconnectée. Pour les forts taux de porosité (> 10 %), la simulation tendrait à prouver que la microstructure devrait être constituée de pores sphériques isolés et de plus en plus gros. Nous savons que cela n'est pas représentatif du matériau réel mais il faut rappeler que ces calculs sont conduits en 2D. La représentativité d'une porosité interconnectée tridimensionnelle en 2D se traduit essentiellement par des sphères ou des ellipses non connectées selon leur orientation. Le modèle de sphères isolées correspond alors à la borne supérieure de conductivité

(interconnexions selon l'axe Oz, figure 32). La configuration 2 qui décrit des connexions de pores pouvant être désorientés par rapport au flux thermique (plan Ox, Oy), conduit alors aux valeurs de conductivité les plus défavorables. Les valeurs expérimentales s'échelonnent donc entre ces configurations puisque le matériau réel présente des interconnexions de pores dans les trois directions de l'espace

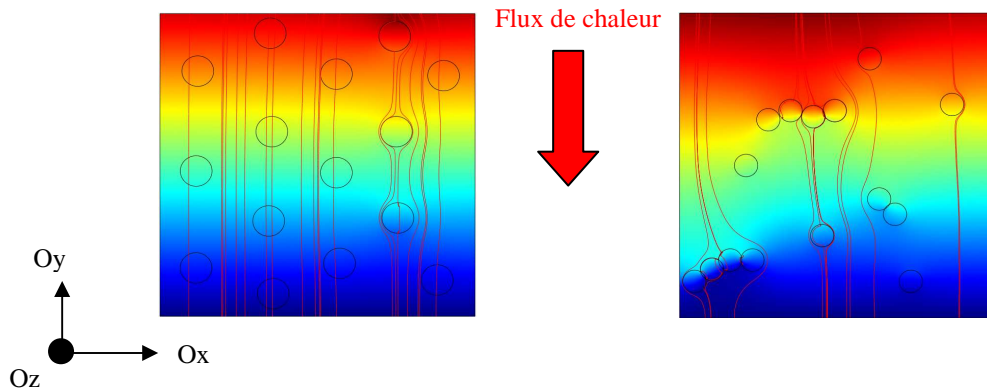


Figure 32 : Lignes de flux thermique pour les configurations 1 et 2

### 2.2.2) Forme et orientation des pores

Parmi les autres paramètres analysés, nous avons déjà envisagé l'effet de la forme et de l'orientation des pores, avec les modèles analytiques de Maxwell-Eucken et Schulz (paragraphe 2.1.3). Nous avons utilisé ici la simulation numérique pour compléter ces résultats et mieux visualiser les phénomènes thermiques mis en jeu.

Une matrice de cuivre contenant des pores alignés de différents rapports de forme a été modélisée avec COMSOL Multiphysics (figure 33). Le rapport de forme est défini comme celui d'une ellipse : rapport entre la dimension du grand axe et du petit axe, soit  $a/b$ .

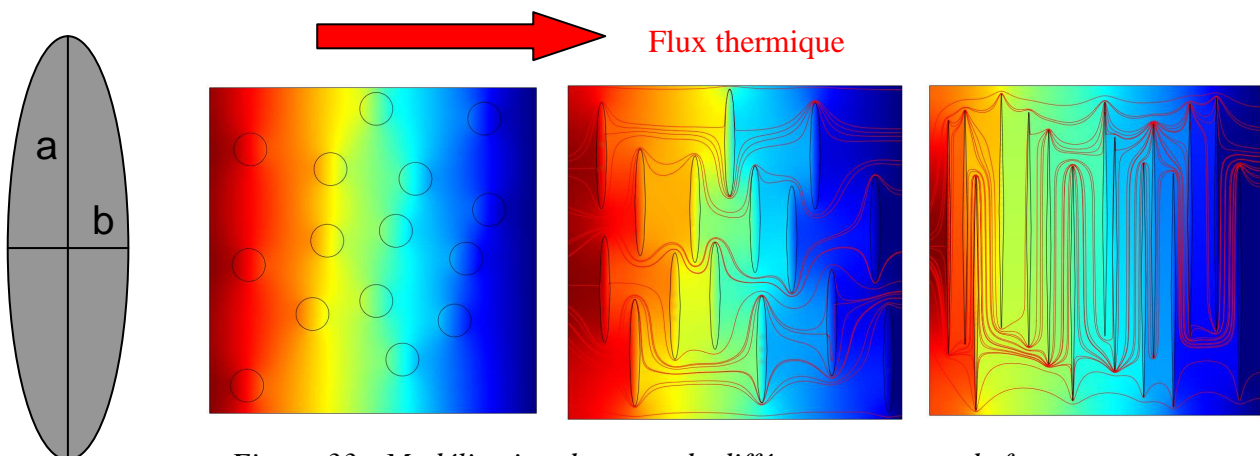


Figure 33 : Modélisation de pores de différents rapports de forme

La conductivité thermique effective du cuivre contenant des pores a donc été calculée pour des rapports de forme compris entre 1 et 50. Ce calcul a été réalisé pour différentes fractions volumiques de porosité et le grand axe des pores a été orienté perpendiculairement au flux thermique pour se placer dans les mêmes conditions qu'une mesure laser flash. En effet, nous

rappelons que la porosité a tendance à être orientée perpendiculairement à la direction de compression (figure 34) et la mesure de la diffusivité des échantillons est effectuée dans le même axe que celui de la compression, soit l'axe Oz.

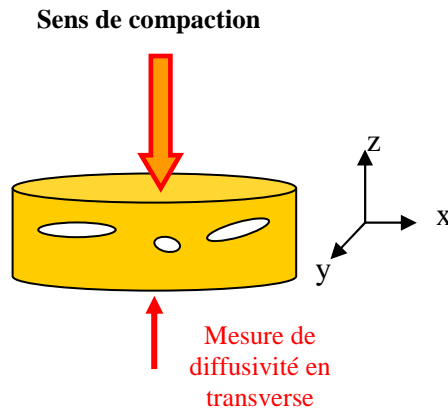


Figure 34 : Orientation préférentielle de la porosité sous l'action de la pression appliquée lors du frittage et sens de la mesure de diffusivité

La figure 35 présente l'évolution de la conductivité thermique selon l'axe x (perpendiculaire aux pores) en fonction du rapport de forme et de la fraction volumique des pores.

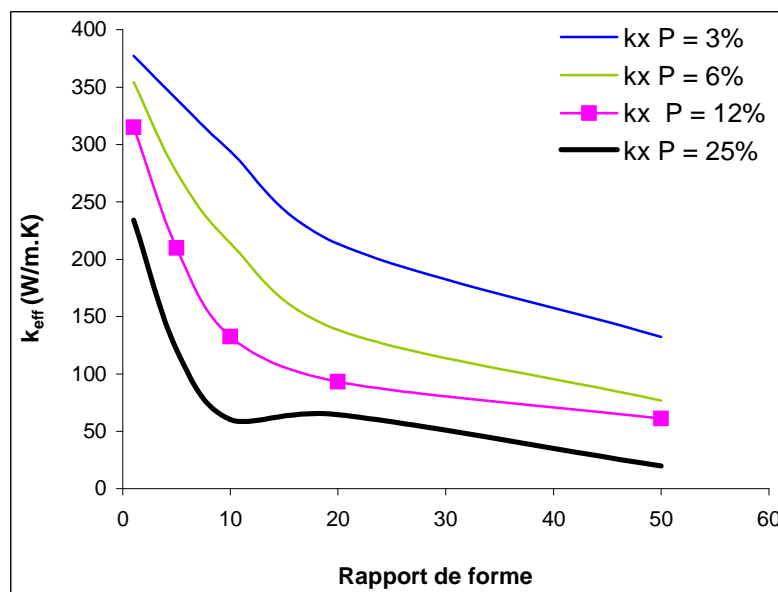


Figure 35 : Evolution de la conductivité transverse en fonction du rapport de forme des pores et pour différents taux de porosité

Logiquement, la conductivité thermique transverse, i.e. perpendiculaire aux ellipses, diminue lorsque le rapport de forme des pores augmente. Le flux de chaleur doit contourner les pores isolants donc plus la porosité sera de forme allongée et perpendiculaire à celui-ci, plus le flux thermique sera bloqué et la conductivité thermique faible. La figure 36 permet de comparer

directement les valeurs expérimentales aux valeurs simulées pour les différents facteurs de forme.

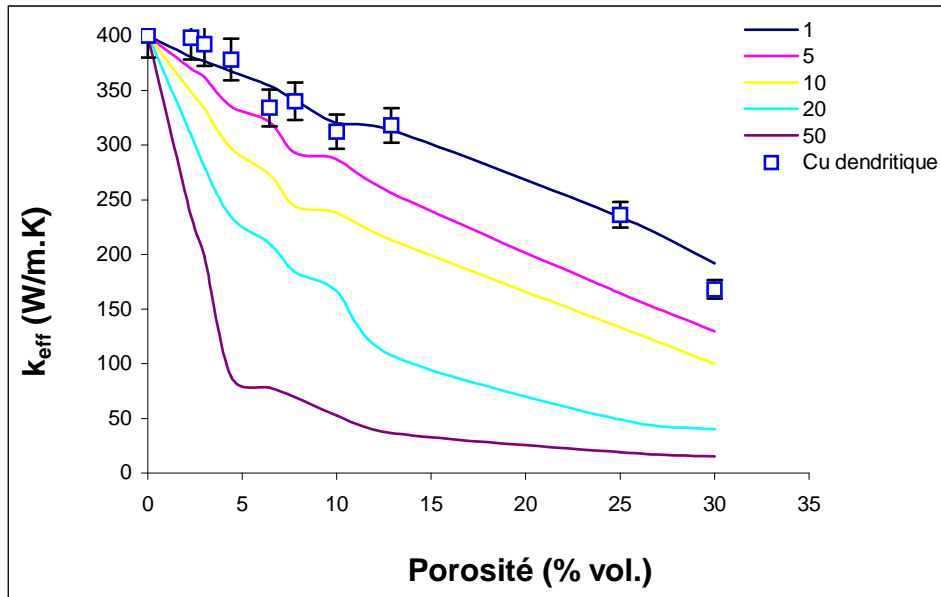


Figure 36 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la fraction volumique de pores et pour différents rapports de forme de la porosité

Pour présenter ces résultats un peu différemment, le rapport de forme des pores dans le matériau densifié a été tracé en ajustant les valeurs de conductivité mesurées expérimentalement avec celles de la conductivité calculée d'après les modèles numériques. L'évolution de ce rapport de forme en fonction de la fraction volumique de porosité est reportée sur la figure 37.

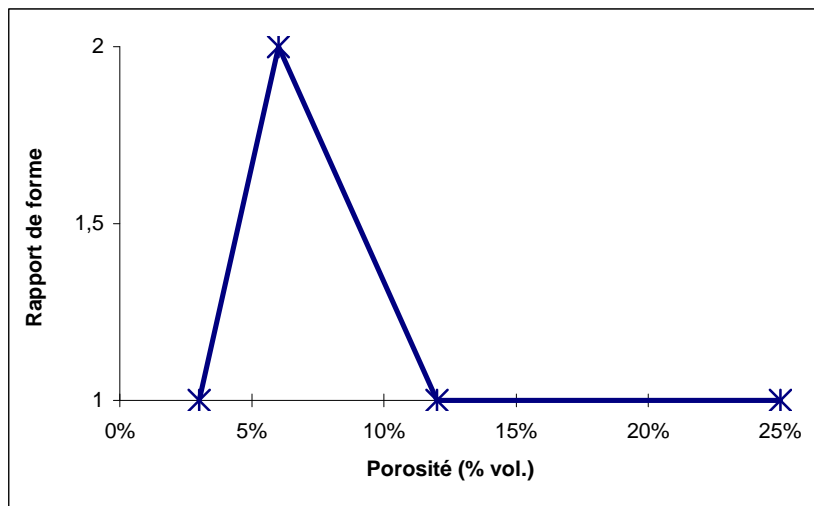


Figure 37: Evolution du rapport de forme estimé d'après les modèles numériques à partir des valeurs expérimentales en fonction de la fraction volumique de porosité

Il semblerait que la forme sphérique soit celle qui convienne le mieux pour décrire la conductivité en fonction de la porosité, à l'exception du domaine 5-10 %. Pour les plus faibles valeurs, ce résultat conforte ceux obtenus à partir des modélisations analytiques et est cohérent

avec la microstructure d'un matériau fortement densifié (porosité isolée et sphérique [GER96]). Pour la zone 5-10 %, l'augmentation du facteur de forme traduit là encore le phénomène microstructural évoqué précédemment (III-2) de la transition de la porosité isolée (sphère) à un réseau de porosité interconnectée (cylindres). Pour les taux de porosité plus importants, la forme sphérique n'est certainement pas en correspondance avec la microstructure réelle des échantillons. Le modèle utilisé (figure 33) suppose en effet que les pores ellipsoïdaux sont tous placés perpendiculairement au flux de chaleur ce qui n'est pas le cas dans le matériaux réel où les pores sont orientés de manière aléatoire dans un plan perpendiculaire à la direction de compaction (figure 11). Nous voyons ici la limite de la modélisation en 2D lorsque la représentation du matériau s'écarte trop de l'échantillon réel.

### 3) Propriétés thermomécaniques

Le coefficient d'expansion thermique du cuivre pur est en théorie de  $17.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Cette valeur a été vérifiée au laboratoire par mesure dilatométrique d'échantillons de cuivre dendritique et sphérique compressés à chaud (voir VIII en annexe). La figure 38 montre une courbe dilatométrique d'un échantillon de cuivre dendritique densifié. La moyenne de l'ensemble des valeurs de CDT mesurées est égale à  $17,49 .10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

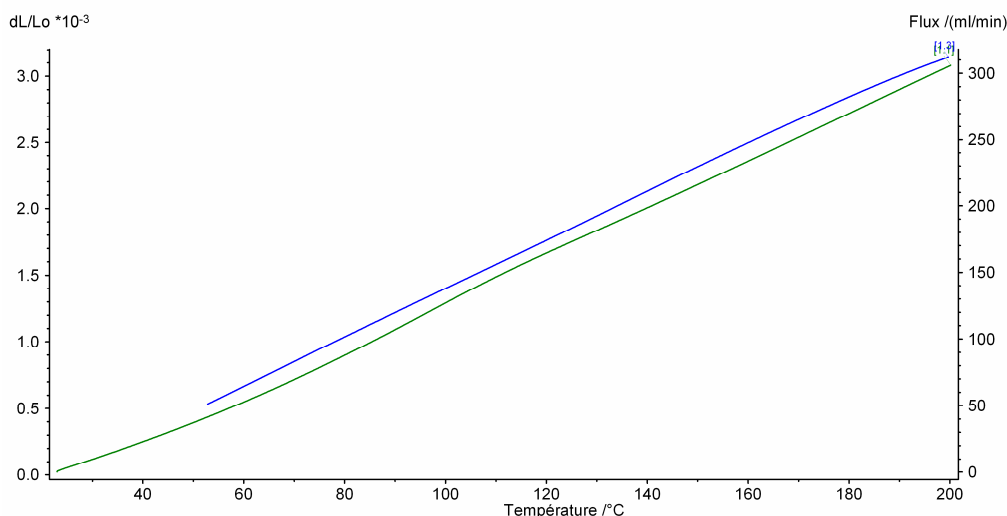


Figure 38 : Courbe dilatométrique de cuivre dendritique densifié

## IV – Conclusion

L'étude de la matrice de cuivre, plus particulièrement de sa mise en forme et les propriétés thermiques en découlant, nous a permis de comprendre l'importance d'une bonne densification lorsque l'on souhaite obtenir un matériau le plus conducteur thermique possible. Ainsi, nous avons pu déterminer qu'il était impératif que le cuivre atteigne au moins 95 % de sa densité théorique faute de quoi il contient de la porosité interconnectée et sa conductivité thermique chute en deçà de 350 W/m.K. Nous avons sélectionné pour l'élaboration de nos futurs composites la poudre de cuivre dendritique, d'une part parce qu'elle contient beaucoup moins

d'oxyde de cuivre que la poudre sphérique, et d'autre part parce que la forme dendritique des grains permet une meilleure déformation, et donc une meilleure densification, lors de la compression à chaud. Après étude de différents paramètres tels que le temps de frittage, l'atmosphère, la pression appliquée, ... nous avons déterminé les conditions de frittage optimales. Pour atteindre un taux de densification proche de 100 % il est nécessaire de compresser la poudre de cuivre sous 30 bars pendant 20 min à 650°C, sous vide ou sous atmosphère réductrice d'Ar + 5 % d'H<sub>2</sub>. Ce sont ces conditions expérimentales qui seront choisies par la suite pour le frittage du composite cuivre/nanofibres de carbone.

Ce travail nous a aussi permis au travers des simulations analytiques et numériques de faire le lien entre la microstructure, la morphologie de la porosité et la conductivité thermique. En particulier, le passage d'une porosité interconnectée à une porosité isolée en fin de frittage se traduit très clairement par une rupture significative de la conduction thermique. Il est donc indispensable de franchir cette transition et d'assurer un taux de porosité résiduel inférieur à 5 %.



## Références bibliographiques

- [CAR05] : J.K.Carson et al. ; Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials ; International Journal of Heat and Mass Transfer ; vol.48 ; p.2150-2158 ; 2005.
- [GER96]: R.M. German, Sintering theory and practice, John Wiley & Sons, New York, chap 3 : Solid state sintering fundamentals ; 1996.
- [GRA02] : S.Grandjean et al. ; Conductivité thermique de matériaux poreux : modélisations analytique et numérique ; Congrès Matériaux 2002.
- [GUN05] : B. C. Gundrum et al. ; Thermal conductance of metal-metal interfaces ; Physical Review B ; vol.72 ; p. 245426.1-245426-5 ; 2005.
- [KAR89] : G.K. Karapetyan et al. ; Influence of porosity on the thermal expansion of powder metallurgy materials ; Powder Metallurgy and Metal Ceramics ; vol. 28 ; n°1 ; p.40-42 ;1989.
- [KIM06]: K.T.Kim et al.; Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites ; Materials and Science Engineering A; vol. 430; p. 27-33; 2006.
- [KOR02]: J.Korab et al.; Thermal expansion of cross-ply and woven carbon fibre-copper matrix composites; Composites Part A; vol.33; p.133-136; 2002.
- [LAM04] : O.Lame et al. ; Bulk observation of metal powder sintering by X-ray synchrotron microtomography ; Acta Materialia ; vol. 52 ; p.977-984 ; 2004.
- [LIM05]: W.M.Lima et al. ; The effect of porosity on thermal properties: towards a threshold of particle contact in sintered stainless steel; Journal of Physics: Condensed Matter; vol. 17; p.1239-1249; 2005.
- [M2240] : P.Blazy, E.A.Jdid ; Article des Techniques de l'Ingénieur : Cuivre : Ressources, procédés et produits ; M2 240 1-14.
- [NAI05] : B.Naitali ; Thèse de doctorat : Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective ; n°612005 ; Université de Limoges ; Faculté des Sciences et Techniques.
- [ROC05] : J.Rocchi ; Thèse de doctorat : couplage entre modélisations et expérimentations pour étudier le rôle de l'oxydation et des sollicitations mécaniques sur la rhéologie et les débits de troisième corps solide, cas de l'usure de contacts de géométrie conforme ; Institut national des sciences appliquées de Lyon ; 2005.
- [SCH81] B.Schulz, Thermal conductivity of porous and highly porous materials; High Temperatures – High Pressures ; vol.13 ; p.649-660 ; 1981.
- [YOU]: <http://www.ms.ornl.gov/programs/fusionmatls/pdf/dec2001/02.4%20-%2057-63%20YOUNGBLOOD.pdf>; consulté le 29 / 08 / 08.

## Index des tableaux et figures

Tableau 1 : Caractéristiques physiques des poudres de Cuivre utilisées pour cette étude.....	4
Figure 1 : Micrographies MEB a) Poudre de cuivre sphérique ; b) Cuivre dendritique .....	5
Figure 2 : A gauche poudre de cuivre sphérique, à droite poudre de cuivre dendritique.....	5
Figure 3 : Diagramme $PO_2 = f(T^\circ)$ du cuivre et ses oxydes [ROC05].....	5
Figure 4 : Montage de compression à chaud utilisé .....	6
Figure 5 : Micrographies MEB de cuivre compressé à chaud contenant différentes fractions volumiques de porosité : a) Cu dendritique 10,9 % ; b) Cu sphérique 10,79% ; c) Cu dendritique 4,64% ; d) Cu sphérique 5,76% .....	7
Figure 6 : Déformation du cuivre sous l'application d'une pression ; a) Cas d'un seul grain ; b) Cas réel d'un empilement de grains dans un moule rigide .....	8
Figure 7 : Evolution de la porosité en fonction du temps de frittage (Cu dendritique) .....	8
Figure 8 : Evolution de la porosité en fonction de la pression appliquée (Cu dendritique).....	9
Figure 9 : Influence de l'atmosphère sur la densification du cuivre sphérique.....	10
Figure 10 : Coupe d'une pastille de cuivre oxydé compressé à chaud .....	10
Figure 11 : Micrographies MEB de cuivre contenant différents taux de porosité .....	11
Figure 12 : Orientation des interfaces entre les grains par rapport à la direction de compression (cas d'un acier) [LAM04] .....	12
Figure 13 : Micrographie de cuivre sphérique poreux binarisée.....	12
Figure 14 : Evolution de la conductivité thermique du cuivre en fonction de la fraction volumique de porosité .....	13
Figure 15 : $k = f$ (% volumique porosité) pour Cu sphérique désoxydé ou non avant frittage.....	14
Figure 16 : Evolution de $k$ avec la fraction volumique de porosité pour du cuivre dendritique et sphérique .....	15
Figure 17 : $k = f$ (% vol. porosité), Cas du cuivre dendritique.....	16
Figure 18 : Evolution de la conductivité thermique de l'acier en fonction de la fraction volumique de porosité [LIM05] .....	16
Figure 19 : Exemple d'un échantillon de cuivre dendritique contenant de la porosité interconnectée.....	17
Figure 20 : Evolution de $k$ en fonction du taux de porosité : .....	19
modèles analytiques et valeurs expérimentales.....	19
Figure 21 : Echantillon de cuivre dendritique fritté présentant des chemins continus de pores ...	20
Figure 22 : Pores de différents rapports de forme utilisés dans le modèle de Maxwell-Eucken ..	21
Figure 23 : a) Définition du facteur de forme de la porosité ; b) exemple des formes modélisées .....	21
Figure 24 : Evolution de la conductivité thermique avec la fraction volumique de porosité : .....	22
modèle Maxwell-Eucken avec différentes formes de porosité et valeurs expérimentales.....	22
Figure 25 : Evolution de la conductivité thermique avec la fraction volumique de porosité : .....	23
modèle de Schulz avec différentes formes de porosité et valeurs expérimentales.....	23
Figure 26 : Evolution de la conductivité thermique avec la fraction volumique de porosité : .....	24
modèle EMT avec résistance de contact et valeurs expérimentales.....	24
Figure 27 : Evolution du nombre de joints de grains par unité de longueur en fonction de la porosité obtenu par ajustement du modèle EMT modifié .....	24
Figure 28 : Représentation schématique de la transformation porosité interconnectée-porosité isolée (traits pleins = porosité ; traits pointillés = joints de grains). .....	25
Figure 29 : Représentation des trois répartitions de pores étudiées, pour une porosité donnée....	26
Figure 30 : Matrice contenant des inclusions a) isolantes, b) plus conductrices que la matrice...	26

Figure 31 : Evolution de la conductivité avec la fraction volumique de pores et la géométrie (config. 1 : pores dispersés, config. 2 : pores connectés, config. 3 : pore unique) .....	27
Figure 32 : Lignes de flux thermique pour les configurations 1 et 2 .....	28
Figure 33 : Modélisation de pores de différents rapports de forme .....	28
Figure 34 : Orientation préférentielle de la porosité sous l'action de la pression appliquée lors du frittage et sens de la mesure de diffusivité .....	29
Figure 35 : Evolution de la conductivité transverse en fonction du rapport de forme des pores et pour différents taux de porosité.....	29
Figure 36 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la fraction volumique de pores et pour différents rapports de forme de la porosité .....	30
Figure 37: Evolution du rapport de forme estimé d'après les modèles numériques à partir des valeurs expérimentales en fonction de la fraction volumique de porosité .....	30
Figure 38 : Courbe dilatométrique de cuivre dendritique densifié.....	31



*Chapitre 2*

---

**Les nanofibres de  
carbone**

## I – Introduction

Les nanotubes de carbone (NTC) suscitent un engouement qui ne cesse de croître ces dernières années tant leurs propriétés semblent surpasser celles des matériaux existants : conductivité thermique estimée jusqu'à 6000 W/m.K, propriétés mécaniques remarquables, stockage de grandes quantités de gaz ou de nanoparticules... Cependant, leur prix est encore très élevé et leur petite taille rend leur dispersion et donc leur utilisation difficile. De plus, leurs parois tolèrent relativement mal les traitements de fonctionnalisation et de dispersion que l'on doit mettre en place pour les incorporer dans des matériaux composites. Il semble donc intéressant de se tourner vers les nanofibres de carbone (NFC) qui présentent d'excellentes propriétés électriques, thermiques, mécaniques et offrent une plus grande facilité de manipulation. Les différentes techniques d'élaboration des NFC, ainsi que les structures et propriétés qui en découlent vont être présentées dans ce chapitre. Nous verrons également comment préparer les NFC par différents procédés physiques et chimiques en vue de leur incorporation dans des composites.

## II - Elaboration des NFC

La frontière entre nanotubes multi-parois et nanofibres est parfois mal définie dans la littérature. Les termes nanofibres ou nanotubes seront tous les deux employés en sachant que pour les nanotubes il s'agit uniquement de multiparois de diamètre proche de celui des NFC. En outre, les techniques de synthèse et de fonctionnalisation sont sensiblement identiques pour les deux matériaux.

### 1) CVD

La CVD ou dépôt chimique en phase vapeur est la technique la plus couramment utilisée pour la synthèse de nanofibres et nanotubes. Elle peut être assistée par laser ou plasma mais le mécanisme principal reste toujours le même. Des particules telles que le fer, le nickel, le cuivre, le cobalt et leurs alliages, déposées sur un substrat, servent de catalyseur à la croissance des nanofibres. Ces catalyseurs sont généralement synthétisés par précipitation / décomposition de sels métalliques. Les substrats les plus couramment employés sont l'alumine, la silice, la silice mésoporeuse et les zéolites [CHA07]. L'ensemble substrat + catalyseur est placé dans un réacteur que l'on porte à haute température et dans lequel on fait circuler un flux gazeux. Le gaz, à base de carbone (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>...), se décompose sur le catalyseur qui sert de point de départ à la croissance de la nanofibre (site de germination). Au fur et à mesure, un filament carboné croît à partir de la particule de catalyseur perpendiculairement au substrat comme le montre la figure 1 [LIM07] [LUC06].

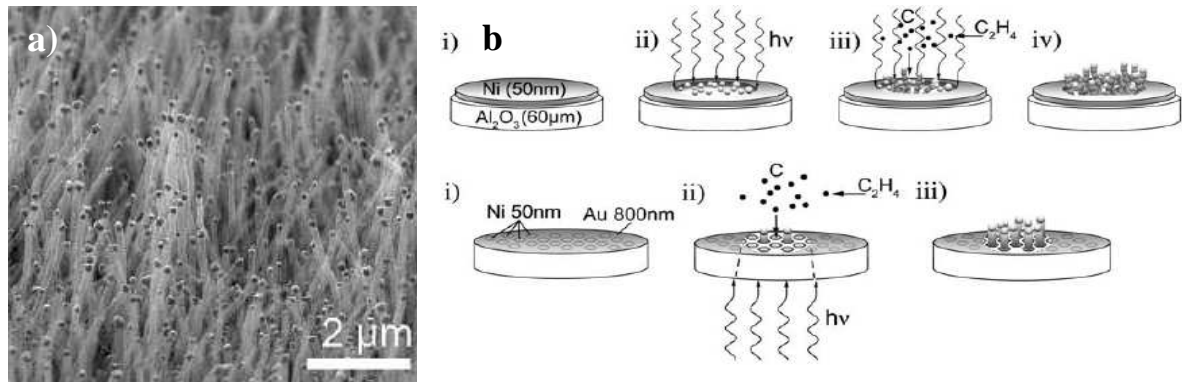


Figure 1 : a) Tapis de NFC sur leur substrat ; b) Mécanisme de synthèse de NFC par CVD laser [LON07]

De nombreux paramètres tels que la nature du gaz, du catalyseur et du substrat, la température du réacteur (typiquement entre 420 et 920°C [LON07]), influent sur la structure finale des nanofibres [OMI06]. Il est d'ailleurs courant d'obtenir, en faisant varier les conditions opératoires, des nanotubes multi-parois, des nanofibres ou bien un mélange des deux [CHA07]. La synthèse est suivie d'un processus de séparation des NFC du substrat et de purification car les NFC piègent, en croissant, des particules métalliques de catalyseur. Pour cela les nanofibres sont immergées dans un bain d'acide (HF, HCl...) et traitées thermiquement.

Remarque : Des recherches concernant la synthèse de nanofibres de carbone sur des supports solubles à l'eau tels que NaSiO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont menées afin d'éviter cette étape de décapage chimique des NFC qui pourrait les endommager. Ainsi, les nanofibres sont séparées du substrat par simple lavage à l'eau [STE02].

## 2) Electrospinning

Des fibres de polyacrylonitrile sont dissoutes dans un solvant, le DiMéthylFormamide par exemple, et placées dans une seringue munie d'une aiguille creuse de faible diamètre. Une haute tension est appliquée au système et permet de collecter les fibres projetées par un flux d'air comprimé sur une feuille métallique en rotation (figure 2). Les diamètres obtenus à partir d'une seringue de 0,5 mm sont d'environ 200 nm [KIM04]. Les nanofibres sont ensuite calcinées à très haute température pour rendre leur structure cristalline [ZUS05].

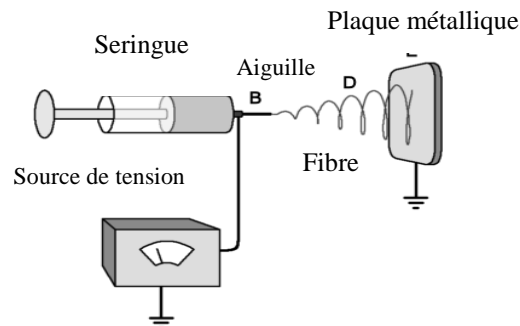


Figure 2 : Principe de l'electrospinning [NEO08]

### III - Structure-propriétés des NFC

Il n'existe pas une structure unique de NFC mais un grand nombre qui dépend de la méthode d'élaboration et des conditions expérimentales.

#### 1) Les différentes structures

##### - Structure « herringbone » :

Cette structure consiste en un empilement de couches de graphène orientées symétriquement de part et d'autre de l'axe de la fibre comme on peut le voir sur la figure 3. Ces couches sont stabilisées par des atomes d'hydrogène inclus dans la structure de la fibre. L'orientation des feuillets dépend de la quantité d'hydrogène présente dans le gaz utilisé pour la synthèse [MAR06]. Le centre de la fibre est parfois constitué d'un cylindre de carbone amorphe.

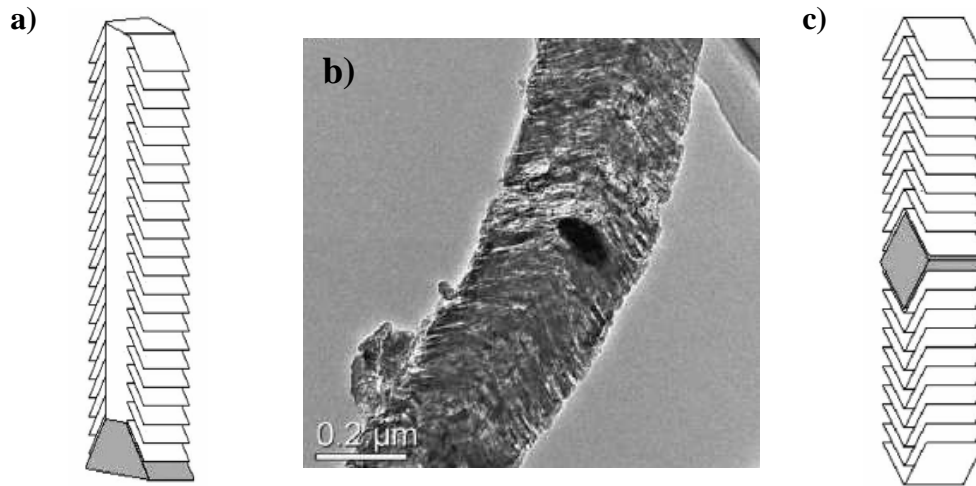


Figure 3 : a) Structure herringbone [MAR06] ; b) Micrographie MET d'une NFC de structure herringbone [LIM06] ; c) Structure herringbone avec cœur solide [MAR06]

##### - Structure en plaquettes ou lamellaire :

Il s'agit de petits feuillets de graphène empilés perpendiculairement à l'axe de la nanofibre (figure 4). Celle-ci doit contenir une quantité non négligeable d'hydrogène pour stabiliser les feuillets [MAR06].

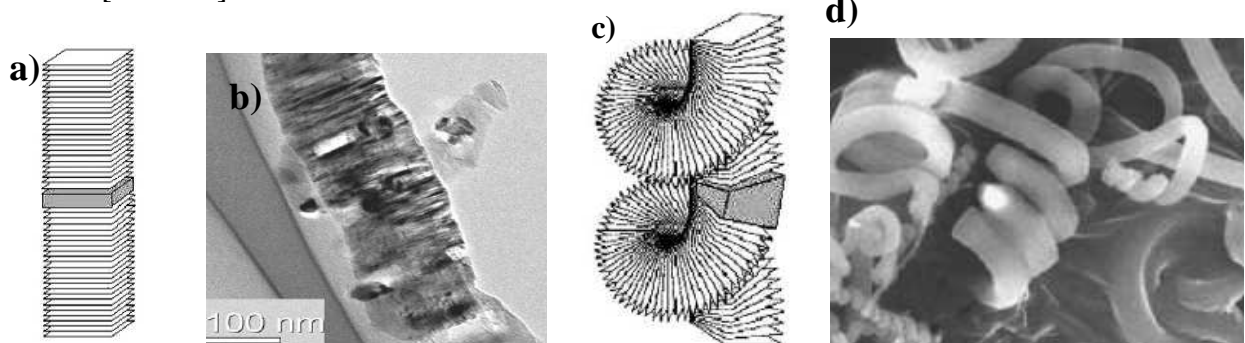


Figure 4 : a) Schéma d'une NFC lamellaire ; b) Micrographie MET [LIM06] ; c) Schéma d'une NFC lamellaire en spirale ; d) Micrographie MEB [XIE05]



**- Structure conique ou « stacked cup » :**

Ce type de nanofibre est constitué d'un feuillet continu de graphène enroulé sur lui-même qui se forme en présence de gaz soufré (figure 5).

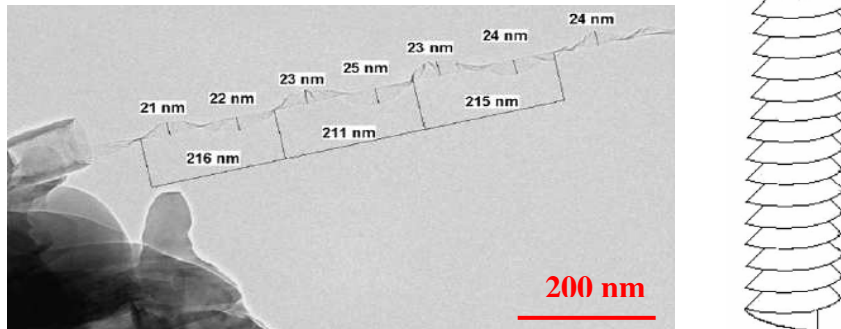


Figure 5 : Déroulement du feuillet d'une NFC « stacked cup » [AGU07](micrographie MET) ; Schéma d'une NFC conique [MAR06]

**- Structure en bambou :**

La diffusion non continue du carbone provoque une vitesse de croissance de la nanofibre non linéaire et entraîne des variations périodiques de son diamètre [LON07]. Les NFC sont formées de compartiments séparés par un feuillet graphitique comme illustré sur la figure 6.

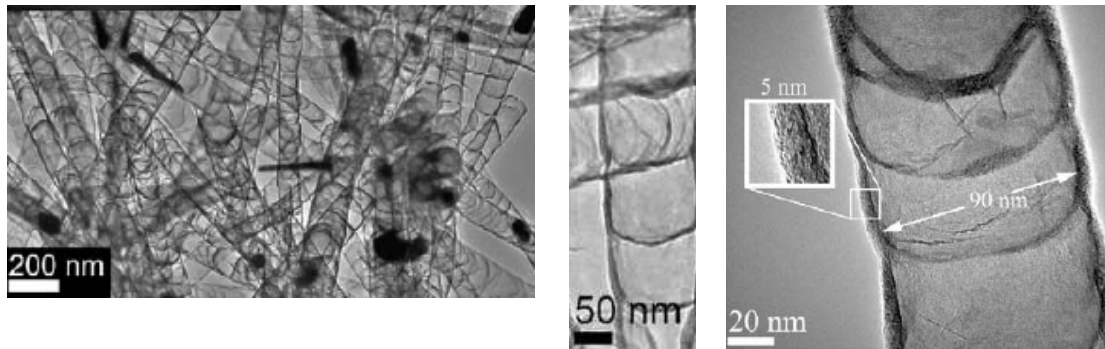


Figure 6 : Micrographies MET d'une NFC type « bambou » [LON07]

**- Structure en ruban :**

Les feuillets de graphène sont orientés parallèlement à l'axe de la fibre sans être enroulés, de telle sorte que la fibre vue en coupe n'est pas un cylindre (figure 7).

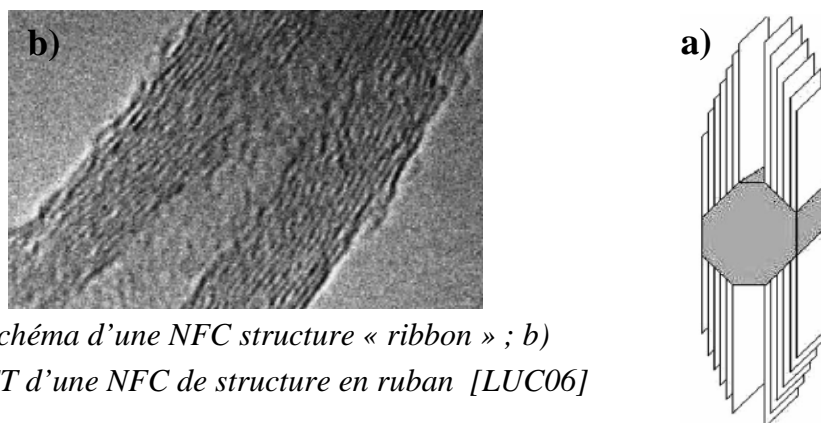


Figure 7 : a) Schéma d'une NFC structure « ribbon » ; b) Micrographie MET d'une NFC de structure en ruban [LUC06]

**- Structure tubulaire (figure 8) :**

Cette structure est similaire à la structure des nanotubes de carbone multi-parois (MWNT). Ces nanofibres sont constituées d'un nanofilament qui croît à partir de la particule de catalyseur recouvert de couches de carbone amorphe déposé par CVD.



Figure 8 : Schéma d'un MWNT / nanofibre tubulaire

Les nanofibres utilisées au laboratoire sont des Vapor Grown Carbon Nanofibers provenant de la société Showa Denko (Japon). Comme le montrent les micrographies de la figure 9, elles sont formées de feuillets concentriques d'environ 10 nm d'épaisseur. Le cœur de la fibre est constitué d'un cylindre central de quelques nanomètres de diamètre (figure 9-a). Ce cylindre correspond au chemin emprunté par la particule de catalyseur lors de la croissance du filament carboné.

Leur diamètre est d'environ 150 nm et leur longueur comprise entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ . Les clichés de diffraction indiquent que les NFC ne sont pas ou peu cristallisés (figure 9-d).

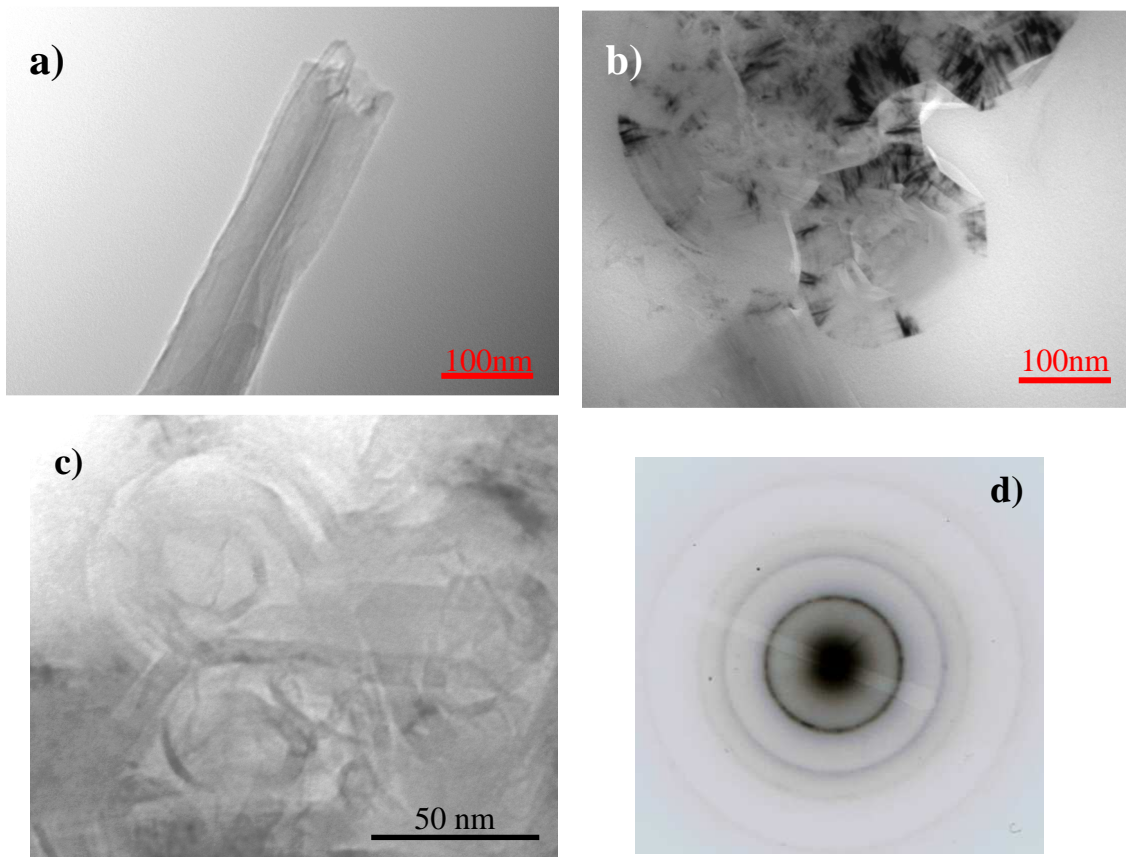


Figure 9: a-c) Micrographies MET des VGCF utilisées au laboratoire ; d) Cliché de diffraction d'une NFC

## 2) Influence des conditions de synthèse sur la structure des NFC

### 2.1) Influence du catalyseur / substrat

L'orientation cristallographique préférentielle des cristaux de catalyseurs et l'interaction catalyseur/substrat vont déterminer en partie la structure de la nanofibre. Ainsi, la taille des particules des catalyseurs va imposer le diamètre du filament carboné. Si le flux gazeux se décompose sur des grains de taille nanométrique, des filaments de diamètre nanométrique, c'est à dire des nanotubes, vont croître. De même, si les particules de catalyseur forment des clusters de taille supérieure, on obtiendra des nanofibres. Par exemple, pour une température donnée et un catalyseur NiO, on obtient des nanotubes de carbone si le substrat est de la silice, un mélange de nanotubes et nanofibres s'il est en CeO<sub>2</sub> et seulement des nanofibres si le catalyseur est fixé sur la zéolite HZSM-5 [CHA07]. En effet, les interactions entre le catalyseur et le substrat vont conditionner la taille des particules de catalyseur et donc la nature des filaments produits. Bien que les mécanismes de formation des NFC ne soient pas parfaitement connus, il a été constaté que :

- Le catalyseur fer donne des NFC « platelets » à basse température (970°C) et des NFC tubulaires à plus haute température (1170°C).
- Des particules de Ni ou Ni-Fe vont mener principalement à des NFC de structure « herringbone » [MAR06].

### 2.2) Influence de la température

La structure dépend également de la température de synthèse : par exemple, dans le cas de la croissance de NFC à partir de l'alliage fer-nickel, on obtiendra une structure en plaquettes et un diamètre de 100-200 nm pour une température de synthèse T = 580°C et une structure tubulaire et un diamètre de 20-40 nm à 630°C (voir figure 10) [TAN04].

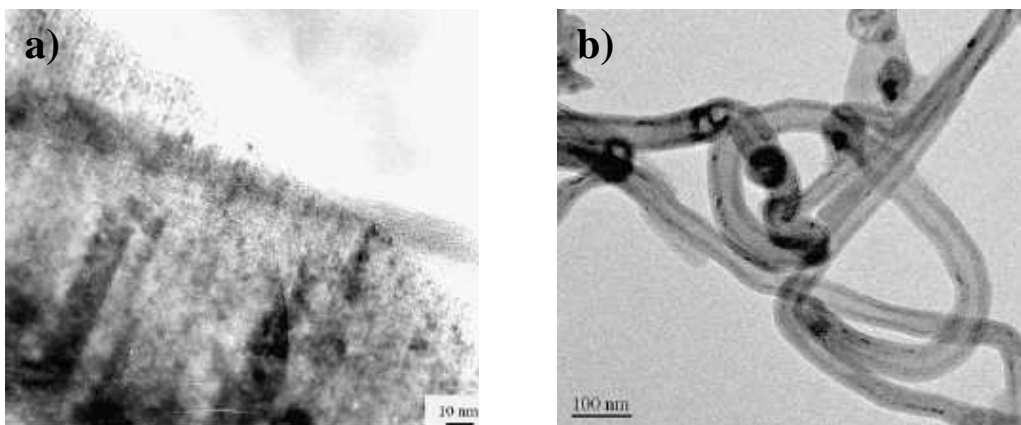


Figure 10 : Micrographies MET de NFC

a) Structure lamellaire (580°C), b) Structure tubulaire (630°C)[TAN04]

Plus généralement, un accroissement de la température augmente la cinétique de réaction ce qui conduit à des nanotubes plutôt qu'à des nanofibres [MAR06].

### 3) Propriétés des NFC

La bibliographie concernant les propriétés des nanofibres de carbone seules est assez restreinte. On retrouve principalement des données concernant les nanotubes de carbone ou bien les NFC associées à une matrice. Ces données proviennent le plus souvent des résultats obtenus par spectroscopie Raman, infrarouge et par des mesures de surface spécifique et d'études structurales en microscopie en transmission. Les propriétés thermiques, mécaniques sont relativement difficiles à évaluer puisque les nanofibres de carbone sont presque toujours regroupées en pelotes. Les valeurs annoncées dans la littérature sont généralement des données théoriques non vérifiées expérimentalement.

Nous avons tout de même trouvé quelques données expérimentales concernant les MWNT :

Il a été mesuré par D.J. Yang et al. [YAN04] une conductivité thermique parallèle d'environ 200 W/m.K ce qui est bien inférieur aux données théoriques qui sont habituellement annoncées (> 1000 W/m.K). La conductivité transverse, quant à elle, est comprise entre 6 et 10 W/m.K ce qui est conforme aux valeurs calculées numériquement. Les conductivités électriques mesurées selon leur axe et perpendiculairement à leur axe sont respectivement de  $1-4.10^4 \Omega^{-1}.m^{-1}$  et  $2-25.10^2 \Omega^{-1}.m^{-1}$  ce qui prouve dans ce cas là encore, une forte anisotropie des propriétés de transport dans les MWNT.

Les propriétés mécaniques des nanotubes multi-parois, bien qu'inférieures à celles des nanotubes mono-paroi sont remarquables : leur module d'Young avoisine les 1 TPa et leur résistance à la flexion est très élevée (14,2 GPa) car leur flexibilité est très importante. De plus, leur coefficient de dilatation thermique longitudinal négatif est une caractéristique mécanique intéressante pour la réalisation d'un composite Cu/NFC à CDT réduit.

Dans le tableau 1 sont présentées les caractéristiques physiques données par le fournisseur des fibres utilisées dans ce travail:

Tableau 1 : Données fournisseur Showa Denko Carbon Sales Inc.

Diamètre (nm)	150
Longueur ( $\mu$ m)	10~20
Densité réelle	2
Surface spécifique ( $m^2/g$ )	13
Résistivité électrique ( $\Omega$ cm)	$1 \times 10^{-4}$
Conductivité thermique (W/m.K)	1200
Distance inter réticulaire (nm)	0,679

---

La longueur et le diamètre des NFC ont pu être vérifiés par microscopie électronique à balayage. Nous avons observé sur les micrographies (figure 11) de nombreuses pelotes compactes de NFC, ainsi que des protubérances pouvant correspondre à des particules de catalyseur piégées aux extrémités des fibres.

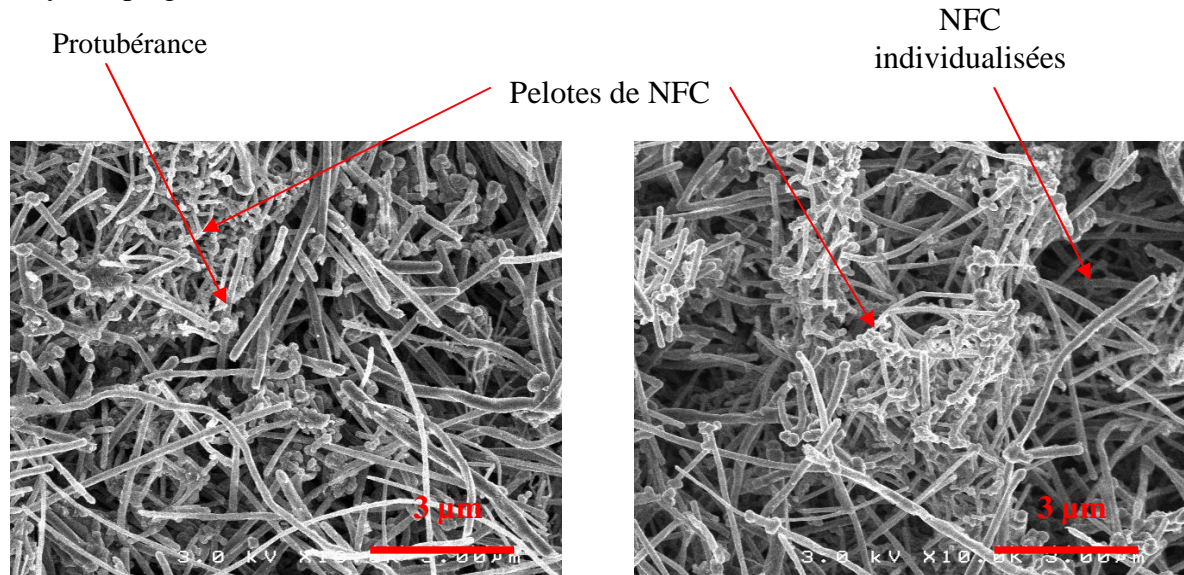


Figure 11 : Micrographies MEB de VGCF Showa Denko

Les analyses par XPS n'ont pas permis de détecter de particules de catalyseurs métalliques, mais ont révélé la présence d'environ 3 % d'oxygène et 0,4 % de silicium. Il est possible que ces nanofibres aient été synthétisées sur un substrat en silice et qu'il subsiste des traces de cet élément. La présence d'oxygène est très probablement due à des groupements de type – OH fixés à la surface des NFC sur les sites présentant des défauts structuraux ou apportés par le procédé de purification des fibres.

#### 4) Percolation des nanofibres de carbone

La percolation correspond à la formation d'un chemin continu par la phase minoritaire traversant de part et d'autre un matériau. Au-delà du seuil de percolation le matériau adopte certaines propriétés de la phase minoritaire (figure 12).

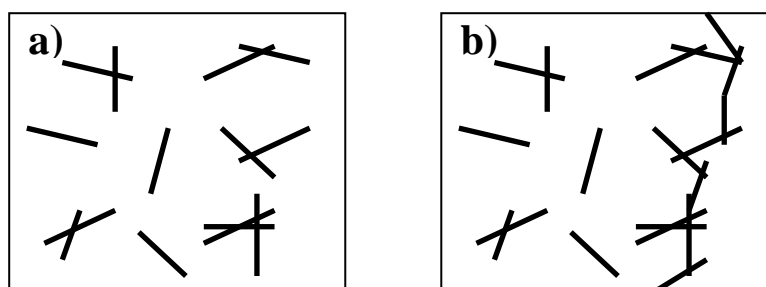


Figure 12 : a) Réseau non percolant de fibres dans une matrice , b) Réseau percolant de fibres en 2D

Il est primordial d'avoir une idée de l'ordre de grandeur du seuil de percolation des NFC pour estimer la fraction volumique idéale à incorporer dans le composite. En effet, il est souhaitable de ne pas travailler trop au-delà de ce seuil au risque de rencontrer des problèmes de densification provoqués par la formation d'un réseau rigide de renfort empêchant le réarrangement granulaire de la matrice. De plus, si l'on dépasse le seuil de percolation des NFC, il va y avoir création de nombreux points de contact entre les fibres, contacts supposés très peu conducteurs thermiquement et qui font décroître la conductivité effective du composite.

Le seuil de percolation dépend principalement du rapport de forme du renfort. Plus celui-ci est élevé (fibres par exemple) plus le seuil sera bas. Par conséquent, la forme du renfort, sphère, fibre ou plaquette, aura une influence sur la valeur du seuil. L'orientation du renfort influe également sur le seuil de percolation. En effet, la probabilité de contact entre deux fibres sera faible si les fibres sont alignées dans la matrice et élevée si elles sont orientées aléatoirement. Sur la figure 13-a), on peut voir l'évolution du seuil de percolation dans un composite avec le rapport de forme du renfort, et ce pour trois configurations différentes : inclusions alignées, orientées aléatoirement dans un plan et orientées aléatoirement en 3D. Lorsque les inclusions sont alignées dans la matrice, le seuil de percolation est relativement élevé (environ 20 %) et constant quel que soit le rapport de forme. En effet, on peut facilement imaginer que la probabilité d'intersection de deux inclusions alignées est indépendante de leur longueur comme illustré sur la figure 13-b).

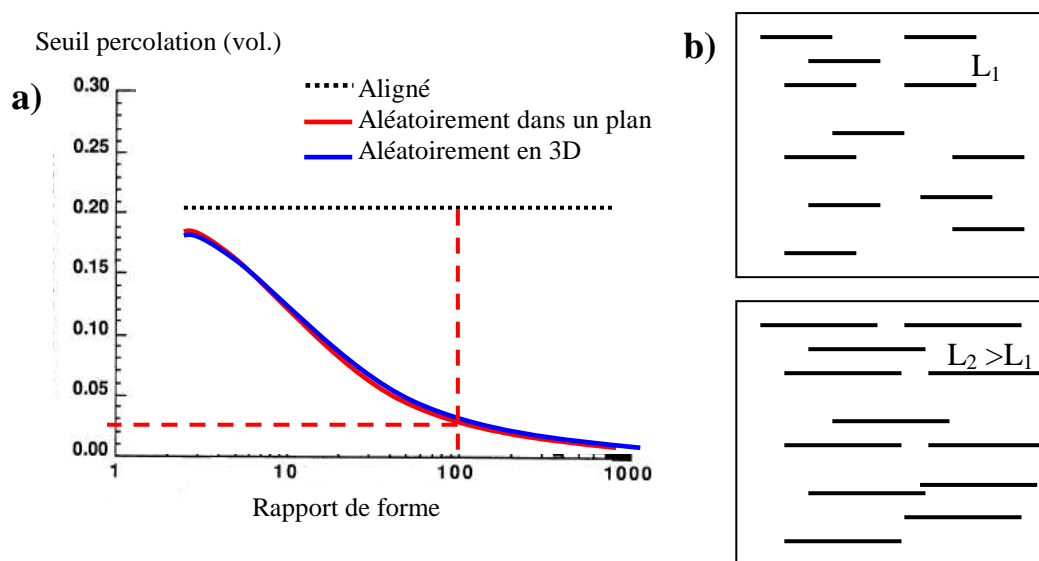


Figure 13 : a) Seuil de percolation en fonction du rapport de forme du renfort [MUN91] ;  
 b) Influence de la longueur des inclusions alignées dans la matrice

En revanche, lorsque les inclusions sont dispersées aléatoirement, en 2D ou en 3D, le seuil de percolation diminue significativement lorsque le rapport de forme augmente. Plus les inclusions sont de forme allongée, plus la probabilité d'intersection avec une inclusion voisine augmente, ce qui fait décroître le seuil de percolation.

Le rapport de forme des NFC étudiées ici est d'environ 100 (15  $\mu\text{m}$  de long, 150 nm de diamètre). D'après les estimations de S.H. Munson - Mc Gee (figure 13), et en faisant l'hypothèse que les nanofibres sont réparties aléatoirement en 3D ou tout du moins aléatoirement dans un plan dans le composite Cu/NFC, on atteint le seuil de percolation vers 2–3 % en volume de NFC.

D'après T.Natsuki et al. les nanofibres de rapport de forme 100 percolent à environ 6 % en volume dans une matrice polymère type PS ou PP (figure 14).

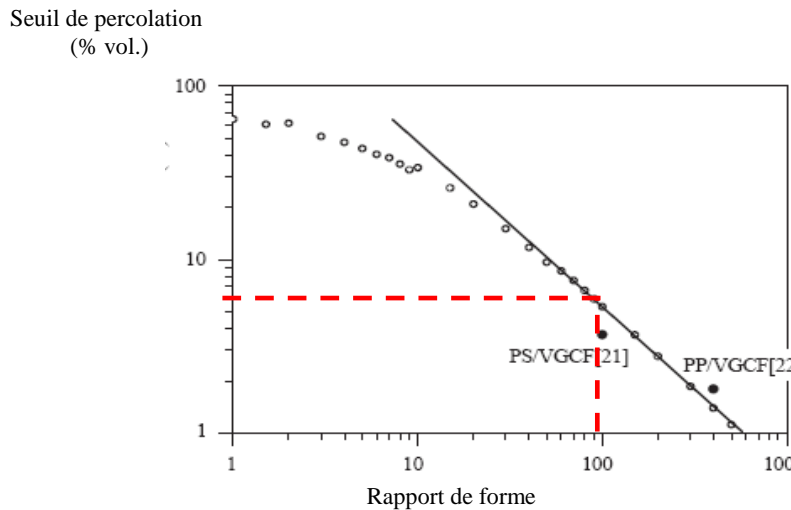


Figure 14 : Evolution du seuil de percolation avec le rapport de forme du renfort [NAT05]

Les observations effectuées en microscopie électronique à balayage ont montré que les NFC étaient flexibles et formaient des filaments non rectilignes, ce qui n'est pas pris en compte sur les courbes précédemment exposées. Le modèle de Yi et al. fait intervenir la périodicité des fibres, considérées comme des sinusoides, ce qui a permis de corriger les valeurs de seuil de percolation prédites par les modèles classiques (figure 15).

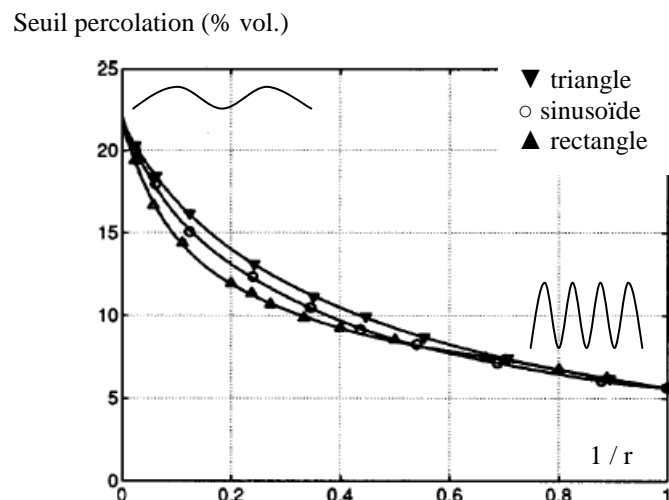


Figure 15 : Evolution du seuil de percolation avec l'inverse du rayon de courbure [YI04]

Lorsque le renfort tend vers une forme rectiligne (fibres de carbone micrométriques par exemple), il y a percolation vers 20 % en volume. En revanche, si le renfort forme une sinusoïde de période faible comme dans le cas d'un composite cuivre/nanofibres de carbone, le seuil de percolation se situe autour de 5 % en volume car la probabilité d'intersection avec d'autres fibres augmente.

D'après les données récoltées dans la littérature et nos hypothèses de départ : rapport de forme proche de 100, forme non rectiligne, orientation aléatoire dans un plan, on peut estimer le seuil de percolation des NFC dans un composite entre 2 et 5 % en volume. Ceci signifie qu'en théorie le composite doit adopter les propriétés de conduction thermique du renfort même lorsque celui-ci contient environ 5 % en volume de NFC. En ce qui concerne le CDT, il faut travailler à plus forte fraction volumique car il n'y a pas de cohésion chimique a priori entre les fibres et le cuivre. Il faut donc dépasser le seuil de percolation pour que les propriétés mécaniques des NFC modifient significativement celles du cuivre.

#### **IV – Fonctionnalisation – dispersion des NFC**

Les nanofibres/nanotubes de carbone sont inertes chimiquement et ne peuvent pas créer de liaison chimique avec les autres éléments. Il est donc nécessaire de modifier leur surface pour toute utilisation dans des composites en tant que renfort. Pour cela, plusieurs traitements en voie liquide sont envisageables : ultrasons, ajout de surfactants, traitement chimique de surface, etc.

De plus, de par leur morphologie, les NFC ont tendance à s'agglomérer ce qui conduit à une mauvaise densification et des gradients de propriétés au sein des composites. Dans ce paragraphe sont présentées les différentes méthodes permettant de fonctionnaliser les NFC et d'obtenir des suspensions stables de NFC en milieu liquide.

##### *1) Fonctionnalisation*

La fonctionnalisation est une modification de la surface des NFC. Elle consiste à greffer des groupements réactifs halogénés ou oxygénés sur leur paroi externe pour accroître leur réactivité de surface. Pour notre étude, nous nous intéresserons à la fixation de groupements tels que –COOH et –OH dans l'optique de la réalisation d'un dépôt de cuivre à la surface des nanofibres de carbone.

L'apport de ces groupements s'effectue par une fonctionnalisation dans des bains d'acide. Typiquement, il s'agit d'un mélange d'acide nitrique et sulfurique [BIT03] [XIN05] chauffé à reflux. Certaines équipes de recherche ont réussi à greffer ces groupements oxygénés en utilisant l'acide nitrique seul à 115°C pendant au moins 10 min [LAK04]. D'autres solutions oxydantes telles que  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{HNO}_3$  permettent de fonctionnaliser les NFC mais elles ne conviennent pas si l'on veut déposer ensuite le cuivre par dépôt électroless (revêtements très hétérogènes) [GOM08].



Dans notre étude, il est nécessaire de fonctionnaliser les NFC pour réaliser des dépôts chimiques de cuivre. Pour cela, elles sont immergées dans un bain d'acide : HCl, HNO<sub>3</sub> à 63 % ou un mélange HNO<sub>3</sub> à 63 % / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 95 % (2/3) à reflux, sous agitation magnétique. Elles sont ensuite filtrées sur papier millipore et rincées à l'eau distillée jusqu'à pH neutre.

Le temps et la température du bain d'acides ainsi que la nature même des acides ont été optimisés afin de greffer suffisamment de groupements fonctionnels sans détériorer les NFC. Le tableau 2 regroupe les différentes expériences réalisées au laboratoire pour fonctionnaliser les nanofibres.

Tableau 2 : Paramètres expérimentaux mis en oeuvre pour la fonctionnalisation des NFC

	Température (°C)	Temps (h)	Agitation	Acide
1	100	1	Magnétique	Nitrique/sulfurique
2	100	4	Magnétique	Nitrique/sulfurique
3	100	8	Magnétique	Nitrique/sulfurique
4	120	2	Magnétique	Nitrique/sulfurique
5	120	2	Magnétique	Nitrique
6	120	2	Magnétique	Chlorhydrique
7	ambiante	12	Magnétique	Nitrique
8	ambiante	0,5	Ultrasons	Nitrique/sulfurique
9	140	2	Magnétique	Nitrique/sulfurique

#### - Influence de l'acide utilisé :

Des études chimiques de la surface des NFC après traitement acide ont été réalisées par spectroscopie de photoélectrons X (voir annexe VII). L'analyse des spectres du C1s et O1s nous permet de suivre l'évolution du taux d'oxygène lié à la surface des NFC après traitement. La taille du faisceau est d'environ 100 µm<sup>2</sup> ce qui entraîne l'analyse simultanée de plusieurs NFC. A l'aide de cette technique seule une couche superficielle d'épaisseur voisine de 1 nm est analysée.

Les spectres caractéristiques du carbone 1s (270-300 eV) et de l'oxygène 1s (520-542 eV) ont été enregistrés en mode haute résolution ( $\Delta E = 0,36$  eV). Il ont ensuite été décomposés en plusieurs contributions suivant un modèle Gaussien - Lorentzien, en tenant compte de la largeur à mi-hauteur, l'intensité et la position en énergie des pics. L'identification des pics est réalisée à l'aide de bases de données XPS [SUR].

Tableau 3 : Evolution de la quantité d'oxygène à la surface des NFC après traitement acide

	Teneur en oxygène (XPS)
NFC brute	0,8 %
NFC + HCl (120°C, 2h)	5 %
NFC + HNO <sub>3</sub> (120°C, 2h)	1,8 %
NFC + (HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (100°C, 1 h)	9,46 %
NFC + (HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (120°C, 2 h)	11,73 %
NFC + (HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (100°C, 4 h)	14,68 %
NFC + (HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) (100°C, 8 h)	13,54 %

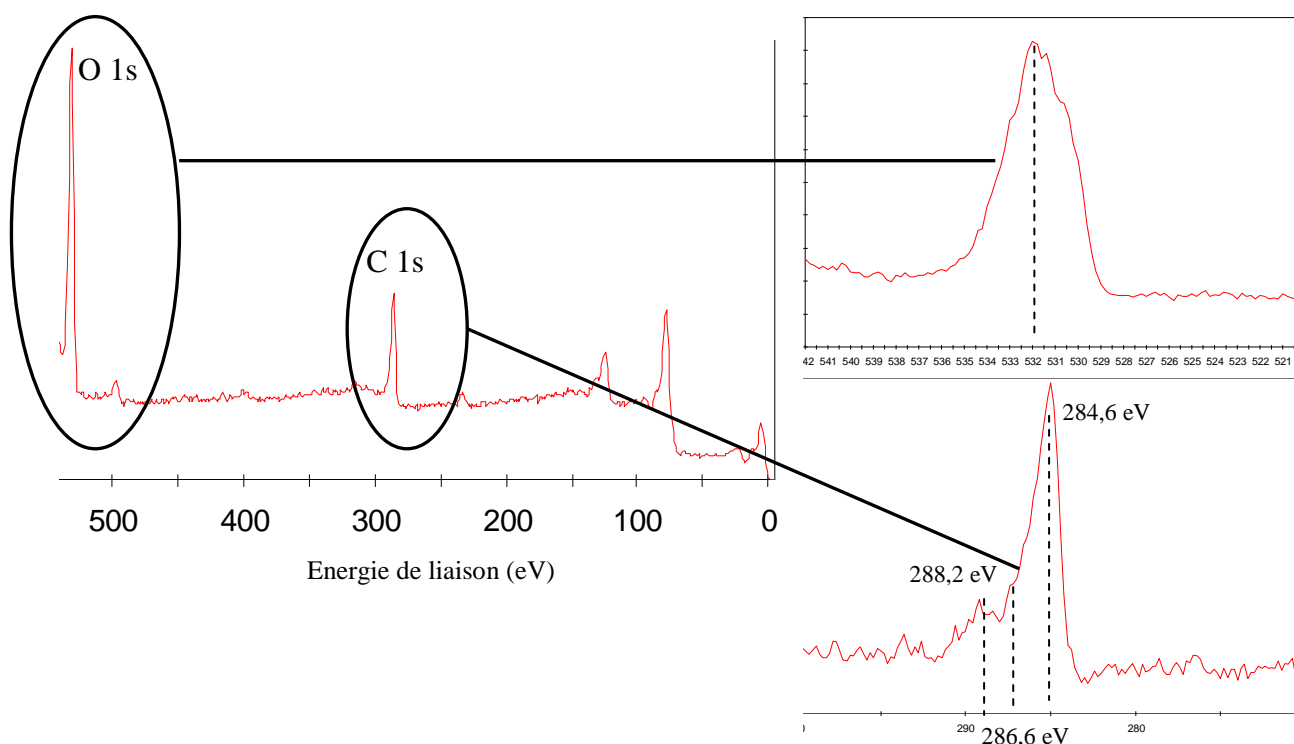


Figure 16 : Spectre général des NFC traitées avec zoom sur les pics C1s et O1s

La tableau 3 montre l'évolution du taux d'oxygène en surface des NFC en fonction du type de traitement acide et de la durée de celui-ci. On peut remarquer que le taux d'oxygène augmente jusqu'à une valeur voisine de 15 % pour des temps d'immersion dans HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 4 h (à 100°C). Le traitement à l'acide chlorhydrique et nitrique seul ne permettent pas dans ces conditions d'augmenter suffisamment la quantité d'oxygène à la surface des NFC. Pour limiter la durée des fonctionnalisations, nous avons choisi de les réaliser à 120°C pendant 2 h, ce qui apporte environ 12 % d'atomes d'oxygène à la surface des NFC.

Les pics de carbone sont localisés autour de 284,6 eV, 286,6 eV et 288,2 eV. Ils sont généralement attribués aux liaisons C-C (NFC), C-O et C=O (traitement des NFC). Le pic de l'oxygène à 533,7 eV est lié aux liaisons O-C et O=C (figure 16).

**- Influence de la température :**

Les NFC traitées chimiquement par le mélange  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  pendant 2 h à différentes températures ont été analysées par spectroscopie infrarouge (voir annexe VI). Le tableau 4 regroupe les longueurs d'onde des bandes apparaissant sur les spectres obtenus (figure 17).

Tableau 4: Longueurs d'onde de vibration de liaisons impliquées dans les NFC fonctionnalisées

Longueur d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupe
1160-1220	C-O
1580	C=C
1300-1400	C=O stretching symétrique
1615-1630	C=O stretching antisymétrique
2500-3300	OH de COOH
3200-3500	OH liés
3610-3640	OH libres

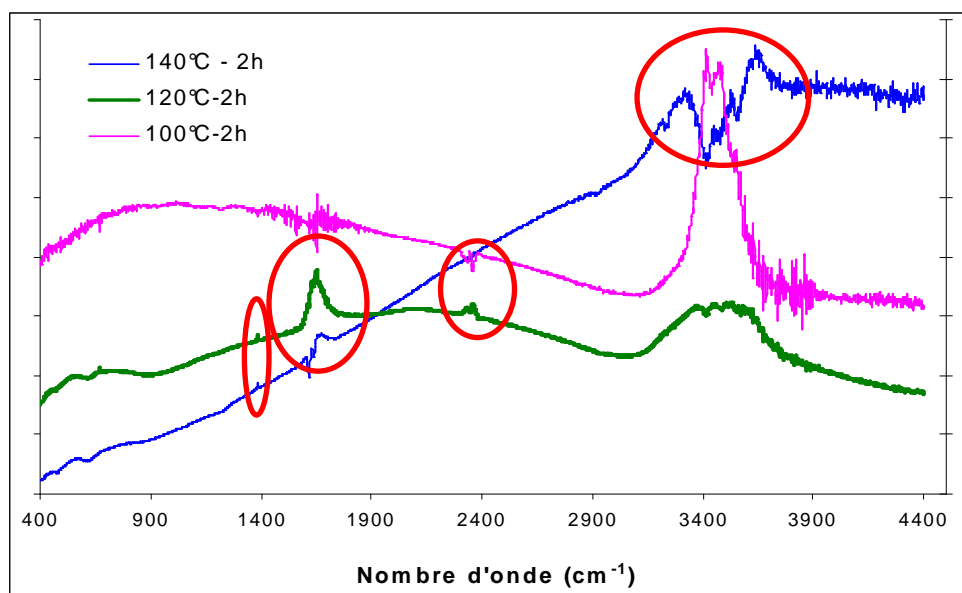


Figure 17 : Spectres infrarouge de NFC fonctionnalisées dans  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  pendant 2 h à différentes températures

Les bandes apparaissant vers  $1400 \text{ cm}^{-1}$  et  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , sur les spectres des NFC fonctionnalisées à  $120^\circ\text{C}$  et  $140^\circ\text{C}$  (figure 17) sont caractéristiques des vibrations des liaisons C=O que l'on trouve dans les groupements acides carboxyliques. La figure 17 montre un spectres IR des NFC traitées à  $100^\circ\text{C}$  pendant 2 h. Il ne présente pas ces bandes ; on peut donc conclure qu'une fonctionnalisation dans ces conditions de température et de pression n'est pas propice au greffage de groupements oxygénés sur les NFC.

Un temps d'immersion de 8 h à cette température permet d'accroître les intensités des bandes caractéristiques des liaisons C = O et -OH (figure 18), mais pour des raisons pratiques, nous avons choisi un temps de fonctionnalisation plus court, ce qui impose une augmentation de la température du bain d'acides.

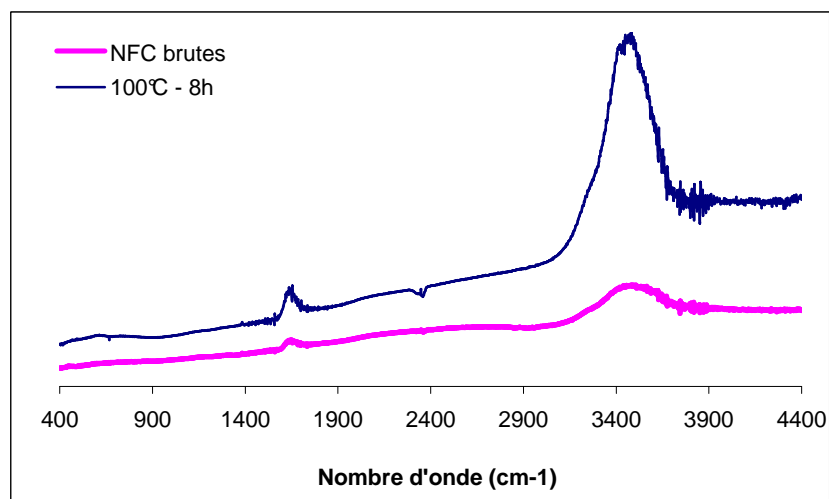


Figure 18 : Spectres IR des NFC brutes et fonctionnalisées 8 h à 100°C dans  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

D'après les analyses spectroscopiques effectuées sur les NFC, une fonctionnalisation de 2 h à 120°C dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique permet le greffage de groupements fonctionnels de type  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  à leur surface (figure 19).

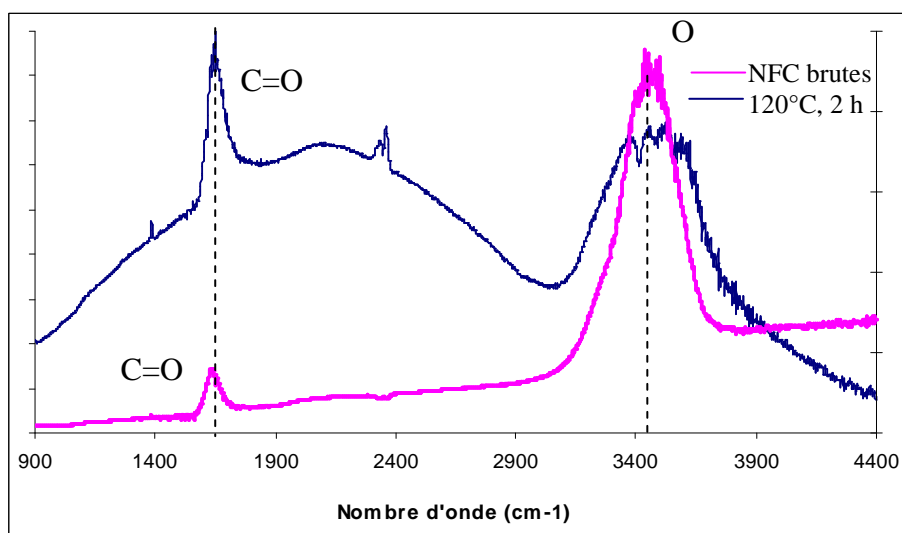


Figure 19 : Spectres infrarouge de NFC brutes et fonctionnalisées 120°C, 2 h

Le protocole suivi pour fonctionnaliser les nanofibres de carbone en vue de leur incorporation dans un composite cuivre / NFC est donc le suivant. Pour 500 mg de nanofibres brutes :

On mélange 15 mL d'acide sulfurique et 10 mL d'acide nitrique aux NFC dans un ballon que l'on porte à 120°C à reflux. La solution est mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 h. On récupère les NFC en filtrant le bain acide sur millipore et en rinçant abondamment à l'eau distillée. Celles-ci sont ensuite séchées sous air à 100°C dans une étuve. Une fois les nanofibres fonctionnalisées, il reste à les disperser. Le paragraphe suivant est donc consacré aux techniques permettant de disperser les nanofibres de carbone.

## 2) Dispersion par méthode chimique

On peut diviser les techniques de dispersion chimique en deux groupes selon le type d'interaction mis en jeu entre la nanofibre (ou le nanotube) et le surfactant : il est possible de créer une liaison forte entre l'agent dispersant et la surface des NFC ou bien de faire intervenir des liaisons faibles de type VDW qui ne modifient pas la chimie de surface de la NFC.

### - Liaisons covalentes :

Le processus de dispersion débute par une fonctionnalisation des NFC. Un traitement en voie liquide dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique est le plus couramment employé et permet de greffer des groupements carboxyliques sur la paroi externe de la NFC. Il est possible également de fixer des groupements à base de fluor en utilisant des acides fluorés tels que l'acide fluorhydrique HF ou l'acide peroxytrifluoroacétique [LI05] ou un plasma gazeux de type CF<sub>4</sub> par exemple [PLA04] (figure 20).

Une fois la fonctionnalisation effectuée, la surface de la nanofibre peut accueillir des macromolécules liées de manière covalente aux groupements fonctionnels. Ainsi, il est possible de stabiliser des suspensions de NFC fonctionnalisées en les liant chimiquement à des copolymères.

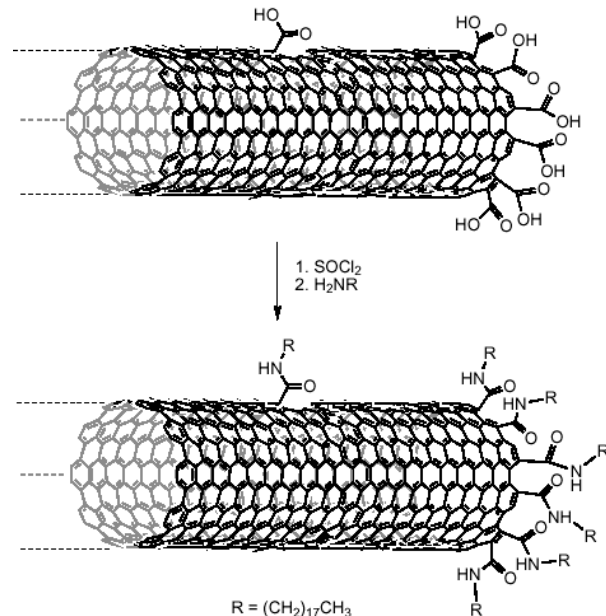
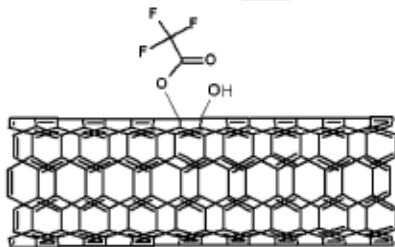


Figure 20 : Exemple de greffage de chaînes polymériques sur la surface fonctionnalisée d'un NTC [LI05] [LAB]

Cette approche engendre de nombreuses modifications de la structure carbonée externe des NFC, ce qui peut altérer leurs propriétés de conduction électronique. Il est toutefois possible d'obtenir des suspensions stables de nanofibres de carbone dans une multitude de solvants sans pour autant créer de liaisons covalentes entre la surface carbonée et l'agent dispersant.

### - Liaisons faibles :

L'agent dispersant, appelé aussi surfactant, est un tensioactif ionique ou non (molécule amphiphile), tel que le Triton X100, le NaDDBS, le SDS,.... Les nanotubes / nanofibres étant inertes chimiquement, il est nécessaire aussi dans ce cas de les fonctionnaliser. On détermine

ensuite leur point de charge nulle (PCN) afin d'ajuster le pH du milieu dispersant. Si les NFC sont fonctionnalisées par un mélange d'acides ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ , ...) leur PCN sera inférieur à 7, en revanche si elles sont fonctionnalisées par une base ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_3$ , ...) leur PCN sera supérieur ou égal à 7. Le surfactant va s'adsorber à la surface des NFC par attraction Coulombienne, une délocalisation partielle des électrons  $\pi$  ou par interactions hydrophiles – hydrophobes entre les groupements fonctionnels et les molécules de surfactant. Celles-ci englobent alors les NFC, soit perpendiculairement à leur surface (cf. figure 21-b) soit en formant une hélice (figure 21-a). Le mélange NFC (NTC) / surfactant est sonifié pour permettre le passage des molécules de dispersant à l'intérieur des pelotes de NFC et l'on obtient une suspension stable par répulsion stérique entre les chaînes de surfactant ou par interactions hydrophobes – hydrophiles entre le dispersant et le solvant. Les NFC sont ensuite récupérées par centrifugation de la solution.

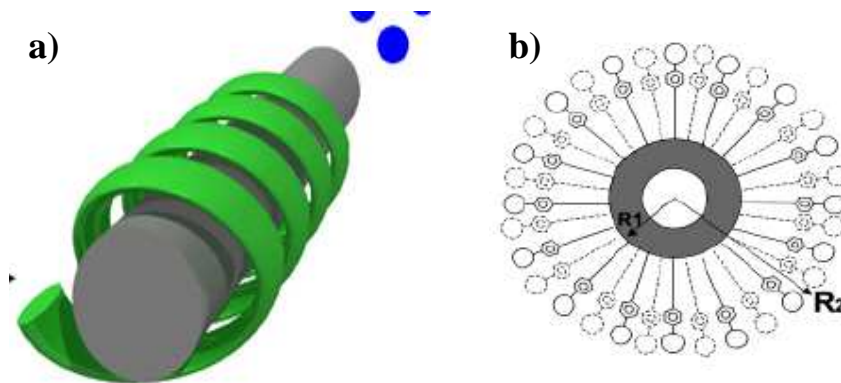


Figure 21 : Exemples a) d'enrobage d'un NTC par un polymère [LAB] ; b) d'interaction nanotube/surfactant [MAT03]

Cette méthode de dispersion est efficace mais la présence de surfactants de forte masse moléculaire sur les nanofibres rend leur surface indisponible à d'éventuels dépôts métalliques. On peut donc réaliser des suspensions stables de NFC avec des particules nanométriques de  $\text{ZrO}_2$  [ZHU04],  $\text{TiO}_2$  [SUN02] sans modifier fondamentalement leur surface. Celles-ci coagulent simplement avec les NFC portant la charge opposée (dépend de la fonctionnalisation) et provoque une répulsion électrostatique entre les nanofibres. Ces suspensions sont stables pour une gamme de pH donnée, la zone de stabilité étant déterminée par mesure du point isoélectrique des NFC. Grâce à ces procédés de dispersion, l'intégrité des NFC est conservée ce qui peut être vérifié aisément par spectroscopie Raman.

Penicaut et al. forment des sels polyélectrolytes en réduisant les nanotubes de carbone (applicable aussi aux NFC) avec des ions alcalins tels que le lithium ou le sodium. Ces sels sont solubles dans les solvants polaires aprotiques et forment des suspensions stables thermodynamiquement [PEN04].

L'ajout d'un élément dispersant permet d'individualiser de manière efficace les nanofibres de carbone. Cependant, ces éléments deviennent gênants lors de l'incorporation des NFC dans les composites à matrice céramique ou métallique. En effet, lors de l'étape de mise en forme, les dispersants sont souvent mal éliminés ce qui provoque principalement une mauvaise densification. Il est donc intéressant de disperser les NFC sans ajouter de composé chimique supplémentaire si l'on vise une application composite.

### 3) Dispersion par méthode physique

Ce paragraphe décrit les techniques expérimentales permettant d'obtenir des suspensions stables de nanotubes et nanofibres de carbone sans avoir recours à l'addition d'éléments chimiques.

- La dispersion des NFC peut être améliorée par une réduction significative de leur longueur car une fois raccourcies elles ont moins tendance à s'enchevêtrer et sont plus facilement individualisées. Il est possible de réduire la taille des NFC en les broyant avec des billes en acier placées dans un broyeur vibrant de faible puissance. Plus le temps de broyage est long, plus la longueur des fibres est réduite, sans destruction apparente de leurs parois (pas de modification du diamètre).

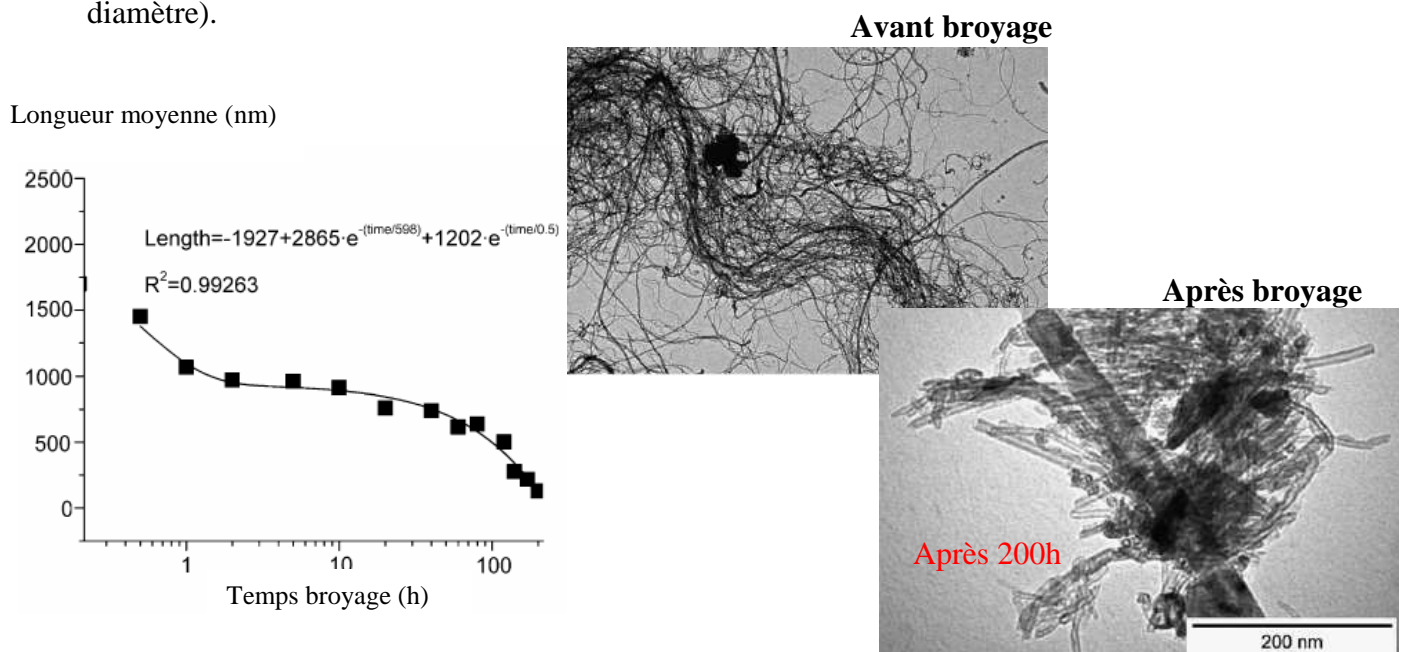


Figure 22 : Exemple d'évolution de la longueur de NTC avec le temps de broyage [KUK05]

A.Kukoveez et al. sont parvenus à réduire la longueur de nanotubes multi-parois de 1500 à environ 200 nm après 200 h de broyage. Les clichés de microscopie en transmission montrent effectivement que les NTC sont moins enchevêtrés lorsque leur rapport de forme est faible, ce qui est valable également valable pour les nanofibres (figure 22).

- La méthode de dispersion physique la plus courante pour les petites particules telles que les nanofibres de carbone fait intervenir les ultrasons. Les traitements aux ultrasons doivent être parfaitement contrôlés car ils engendrent parfois des modifications radicales de la structure carbonée, comme en témoignent les travaux de Kingsuk Mukhopadhyay. En effet, des nanotubes comptant au départ 11 feuillets de graphène, sont réduits à 6 feuillets au bout de 4 h de traitement, les autres feuillets étant transformés en carbone amorphe. Au bout de 8 h la plupart des feuillets sont devenus amorphes, et au bout de 24 h la transformation est complète et les nanotubes ne sont plus cristallisés (figure 23) [MUK02].

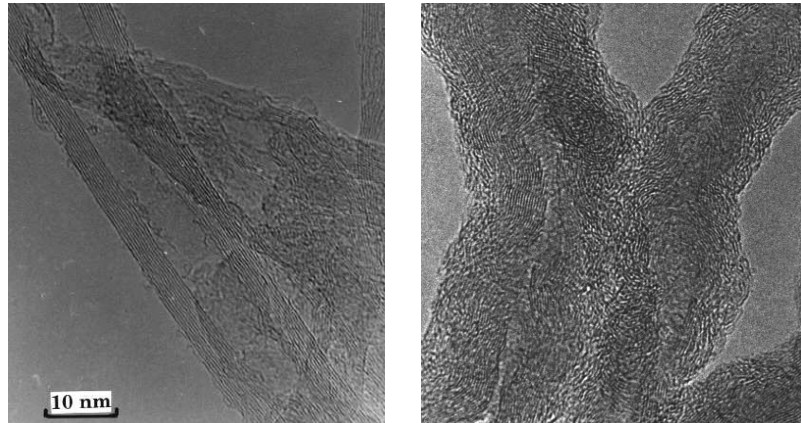


Figure 23 : Nanotubes bruts (à gauche) et sonifiés 24 h (à droite)[MUK02]

Il est avéré que les méthodes de dispersion dynamiques faisant intervenir les ultrasons ont tendance à casser les nanotubes/nanofibres. Dans notre cas, on les préférera tout de même aux méthodes chimiques mettant en jeu des surfactants pour des raisons d'élimination de ces additifs chimiques lors de l'incorporation des NFC dans les composites. Il est alors nécessaire d'adapter le temps et la puissance des ultrasons pour disperser suffisamment les NFC sans les détériorer.

Nous avons réalisé des essais de dispersion des NFC non fonctionnalisées, en milieu aqueux ou alcoolique, par ultrasons à température ambiante. La durée de la sonication a été optimisée afin que les suspensions soient stables pendant plusieurs jours. Pour ces expériences, la concentration des NFC dans l'éthanol est de  $0,67 \text{ g.L}^{-1}$ .

L'application d'ultrasons sur les NFC brutes dans l'eau n'a pas permis d'obtenir une suspension stable puisque les NFC, non mouillantes dans l'eau, sont restées à la surface du liquide même après plusieurs heures de sonication [LI03].

Nous avons ultrasonné des NFC brutes dans de l'éthanol pendant 1 h, 4 h et 8 h et mesuré le temps de décantation de la solution NFC/éthanol (figure 24 et tableau 5).



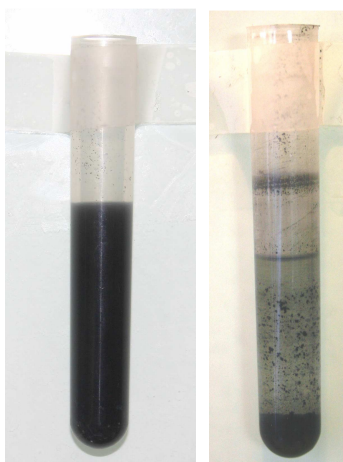


Figure 24 : Suspension de NFC sonifiées 1 h dans EtOH, a) A  $t = 0$ , b) A  $t = 24$  h

Tableau 5 : Durée de stabilité d'une suspension de NFC brutes dans l'éthanol en fonction du temps de traitement aux ultrasons

Temps d'ultrasons (h)	Temps décantation (jours)
0	0
1	1
4	5
8	8

Plus le temps de sonication est long, plus la suspension est stable. Ce phénomène est attribué à une détérioration partielle de la surface des nanofibres par greffage de groupements fonctionnels oxygénés à leur surface, ce qui permet aux NFC de se repousser par interaction électrostatique. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons analysé par XPS la surface des NFC sonifiées afin de voir s'il y avait une modification de celle-ci .

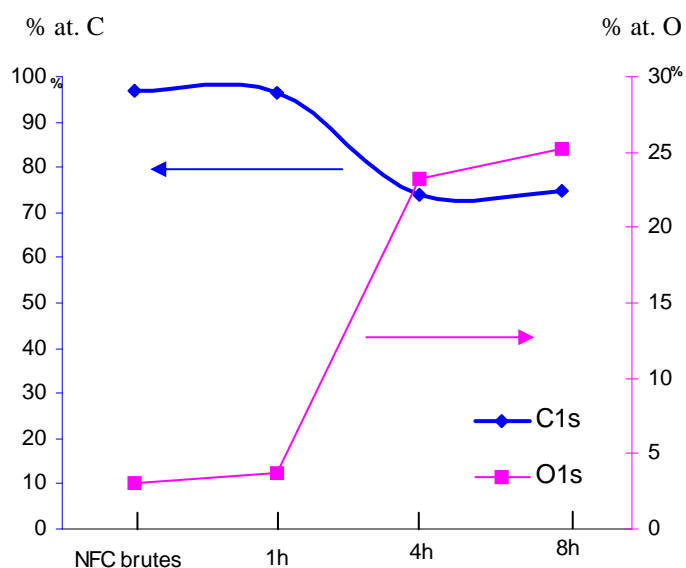


Figure 25 : Analyse XPS de NFC sonifiées dans l'éthanol

La figure 25 montre l'évolution du taux d'oxygène en surface des NFC en fonction du temps de traitement aux ultrasons dans l'eau. Un taux de 25 % est atteint pour des temps de traitement de 8 h. Il serait donc, à priori, intéressant de sonifier les NFC pendant 8 h car cela permet de fixer un grand nombre de groupements oxygénés à leur surface et ainsi d'obtenir des suspensions stables pendant plusieurs jours. On peut cependant se poser la question de l'influence des ultrasons à forte puissance sur les propriétés des NFC pour des temps si longs. Comme on l'a vu au début de ce paragraphe, les nanostructures sont facilement détériorées par les ultrasons. Nous avons donc observé par microscopie électronique à balayage les NFC sonifiées (figure 26).

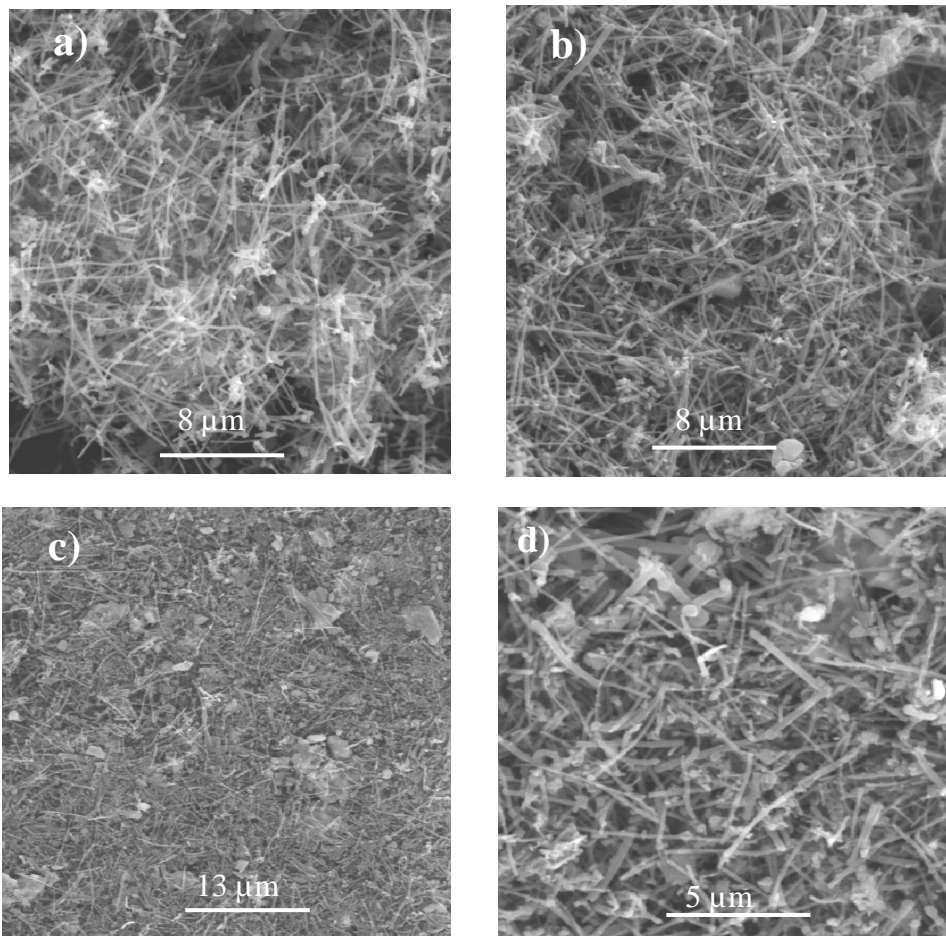


Figure 26 : Micrographies MEB a) NFC brutes, b) sonifiées 1 h, c) d) 8 h

On ne note pas de différence en MEB entre les nanofibres brutes et sonifiées 1 h. En revanche, pour un temps de sonication de 8 h on peut remarquer que la longueur des NFC est diminuée d'environ 50 % et l'on observe de nombreux débris mêlés aux nanofibres. Il semblerait donc qu'un traitement de 8 h soit trop agressif pour les NFC mais il faudrait pouvoir mesurer les propriétés thermiques des fibres pour différents temps de traitement afin de mieux évaluer l'influence des ultrasons.

C.W. Padgett et D.W. Brenner ont modélisé les propriétés thermiques de nanotubes monoparoïis en fonction de leur degré de fonctionnalisation. D'après leurs travaux, la conductivité thermique serait divisée par 10 lorsque 5 % des atomes de surface du nanotube sont attachés à un groupement fonctionnel (ici groupes phényle) comme le montrent les courbes de la figure 27.

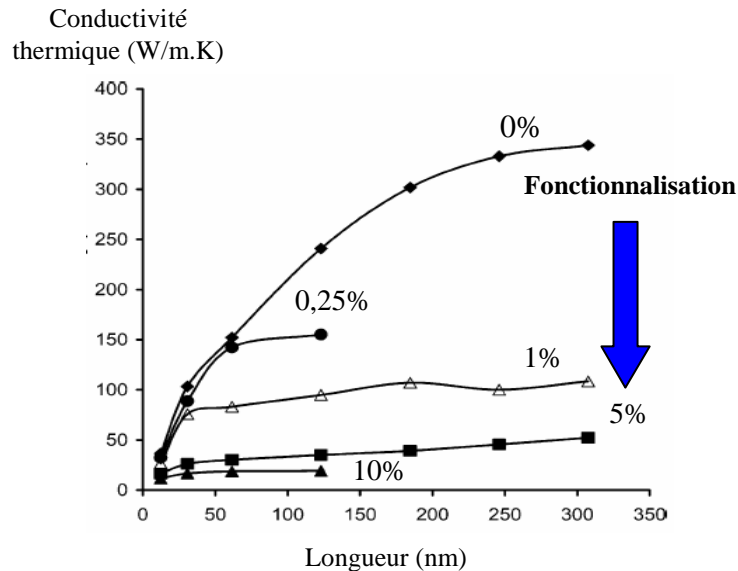


Figure 27 : Evolution de la conductivité thermique de SWNT en fonction de leur longueur pour différents degrés de fonctionnalisation [PAD04]

Les quantifications faites par XPS indiquent qu'au bout d'une heure d'ultrasons la surface des NFC contient environ 4 % d'atomes d'oxygène. Il est donc fortement probable que la conductivité thermique des nanofibres de carbone ayant subi un traitement aux ultrasons soit plus faible que la conductivité théorique idéale. Les nanofibres de carbone sont donc relativement difficiles à manipuler car il faut les fonctionnaliser pour réaliser des composites à interfaces fortes, tout en préservant au maximum leur propriétés intrinsèques.

## V – Utilisation des NFC dans les composites

Le développement constant des technologies de pointe engendre une demande de matériaux toujours plus performants que ce soit au niveau des propriétés chimiques ou physiques. Les polymères qui ont des propriétés mécaniques et de conduction thermique/électrique faibles pourraient être utilisés en combinaison avec des NFC pour remplacer les métaux dans le domaine de l'aéronautique. Ce type de matériau allègerait particulièrement certaines structures et améliorerait leur résistance à la corrosion. Les propriétés mécaniques de résistance à la rupture, ténacité, résistance à la friction des céramiques ainsi que leur faible conductivité thermique peuvent être améliorées par les nanofibres de carbone et donc élargir leurs domaines d'applications. Les métaux, quant à eux, sont bons conducteurs électriques et thermiques mais leurs propriétés mécaniques sont leur point faible, par exemple dans les drains thermiques, où le cuivre a un coefficient de dilatation trop élevé.

Les excellentes propriétés mécaniques, thermiques, électriques des nanofibres de carbone peuvent être exploitées pour améliorer celles des matériaux organiques, céramiques ou métalliques. De par leur rapport de forme élevé, le seuil de percolation des NFC est très bas (moins de 5 % en volume), il est donc possible d'atteindre les propriétés recherchées par ajout d'une très faible fraction volumique de NFC dans la matrice.

Les différents procédés permettant l'élaboration de ces composites sont décrits dans les paragraphes suivants.

### *1) Composites à matrice organique [TIB07][HAM04]*

Typiquement, les composites à matrice thermoplastique (polypropylène, polyéthylène,...) sont élaborés par un mélange des NFC au polymère à la température appropriée suivi d'un procédé d'extrusion [ZEN04]. Dans le cas des matrices thermodurcissables, résine époxy par exemple, le mélange s'effectue dans un solvant, assisté d'ultrasons pour disperser les nano-renforts et homogénéiser la solution. Il suffit ensuite d'évaporer le solvant et de mettre en forme la poudre obtenue [LAI04]. Les composites fabriqués de cette manière sont le plus souvent isotropes mais il est possible d'orienter les nano-renforts par un procédé d'injection.

Une fonctionnalisation préalable des nanofibres est nécessaire pour créer une forte adhésion avec la matrice et ainsi permettre le transfert des propriétés, notamment mécaniques, du renfort vers la matrice.

### *2) Composites à matrice céramique*

#### **- Mélange de poudres :**

Les NFC sont dispersées à l'aide d'un traitement ultrasonique et éventuellement d'un surfactant. La poudre céramique  $ZrO_2$  [DUS07],  $TiO_2$  [SUN02],  $Al_2O_3$  [EST08][VER07] est elle aussi mise en suspension. Les deux suspensions sont mélangées et séchées. Un traitement de sonication supplémentaire du mélange céramique / NFC n'est pas conseillé car dans le cas de l'alumine par exemple, les particules très dures endommagent les NFC.

#### **- Croissance in situ de la céramique :**

Ces travaux sont menés, entre autres, au CIRIMAT à Toulouse par A.Peigney, E.Flahaut et Ch. Laurent. Cette technique permet d'obtenir une meilleure répartition des nano-renforts dans la matrice. Une solution solide à base d'aluminium et de fer est réduite sous flux gazeux,  $H_2-CH_4$  par exemple, ce qui produit en même temps les nanotubes et la céramique. On obtient alors dans le réacteur une poudre composite NTC/Fe- $Al_2O_3$  [VER07].

#### **- Mélange de précurseurs de la céramique et des NFC :**

Avec la méthode de croissance in situ, c'est celle qui produit les composites les plus homogènes en terme de répartition du renfort puisqu'en théorie chaque NFC doit être recouverte

de céramique. Les NFC fonctionnalisées sont mises en suspension en milieu aqueux et sonifiées avec un sel,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  si l'on souhaite une matrice alumine par exemple. On évapore le solvant et on sèche cette poudre sous air pour l'oxyder. On obtient ainsi une poudre homogène NTC ou NFC /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comportant des liaisons fortes entre la matrice et le renfort [CHA05].

La méthode sol-gel est également utilisée pour synthétiser des composites homogènes et à liaisons fortes, silice / NFC par exemple [ROU04].

Les poudres composites obtenues par ces trois procédés sont mises en forme par pressage à chaud classique ou par Spark Plasma Sintering (SPS) qui permet d'atteindre les hautes températures de frittage des céramiques plus rapidement et limiter le phénomène de croissance granulaire.

### 3) Composites à matrice métallique

Parmi les matrices métalliques les plus utilisées, on retrouve le cuivre, l'argent, le magnésium et l'aluminium. L'ajout de NFC a principalement pour but d'adapter les propriétés mécaniques de ces métaux en fonction de l'application souhaitée. Il est possible d'élaborer ces composites sous forme de films minces, poudres, matériaux massifs par les techniques suivantes :

#### - La métallurgie des poudres :

Cette technique consiste en un simple mélange de la poudre métallique et des NFC. L'homogénéisation se fait généralement dans un mélangeur 3D (Turbula) contenant des billes en acier inoxydable ou en céramique ce qui peut engendrer une certaine pollution et un endommagement des NFC.

#### - Le procédé de dépôt « electroless » :

C'est une synthèse en voie liquide qui fait intervenir un processus de réduction d'ions métalliques sur la surface des nanofibres, ce qui aboutit à un film métallique homogène sur les NFC.

- **Le revêtement de NFC** à partir d'un sel métallique que l'on dissout le plus souvent dans l'alcool puis que l'on fait recristalliser en laissant évaporer le solvant.

- **Le coulage en bande** qui permet à partir d'une suspension métal / NFC d'obtenir des films minces dans lesquels les NFC sont orientées dans la direction du coulage.

Les poudres obtenues par l'une ou l'autre de ces techniques sont densifiées par pressage à chaud ou par SPS, sous atmosphère inerte ou sous vide.

- **Le squeeze casting** consiste à remplir de métal liquide sous haute pression un moule contenant une préforme de renfort rigide. L'intérêt est d'obtenir des composites à texture contrôlée.

- **L'extrusion** permet d'élaborer des composites fortement anisotropes en étirant à chaud une préforme.

Ainsi, les propriétés mécaniques du magnésium telles que le module d'Young ont pu être améliorées par les nanotubes [CAR04], l'argent et l'aluminium renforcés de NTC voient leur dureté augmenter d'environ 30 % [FEN05] [DEN07]. Il est également possible de diminuer

d'environ 12 % le coefficient d'expansion thermique d'un alliage d'aluminium en y ajoutant seulement 1 % en masse de NTC [DEN08]. Pour résumer, l'incorporation des nanotubes / nanofibres dans une matrice métallique permet d'augmenter le module d'Young, la dureté, la contrainte à la rupture, à condition que la teneur en renfort avoisine le seuil de percolation. Au-delà de ce seuil, les NFC forment des d'agglomérats ce qui peut altérer la densification lors de la mise en forme.

## VI – Autres applications

De par leurs propriétés remarquables, les NFC peuvent être utilisées sous d'autres formes que dans les composites. Voici quelques exemples des applications possibles [YOO]:

- **Sources électroniques à émission de champ** : Plus l'émetteur est pointu et de fort rapport de forme, plus la source sera puissante et brillante. La géométrie des nanofibres de carbone est donc particulièrement adaptée à la réalisation de sources puissantes.
- **Sources à rayons X**, haute résolution, miniaturisées à base de NFC pour des appareils médicaux portables par exemple.
- Dans le domaine **biologique**, l'injection intracellulaire de matériel génétique grâce à des tapis de nanofibres.
- **Sonde pour AFM** : La petite taille des NFC et leur bonne résistance mécanique en font d'excellentes sondes haute résolution.
- **Membranes nanoporeuses** pour filtrer, séparer des éléments chimiques ou délivrer des médicaments.
- **Stockage de l'hydrogène** : Un gramme de nanofibres pourrait stocker plusieurs litres d'hydrogène.
- **Support pour catalyseurs** : Il est simple de recouvrir les NFC d'un métal très réactif que l'on peut ensuite récupérer en brûlant le support carboné.

## VII- Conclusion

Les nanofibres de carbone sont des matériaux prometteurs en tant que renforts dans les composites. Cependant, disperser les NFC sans les détériorer ni encombrer leur surface de macromolécules reste une étape délicate. En effet, les propriétés des composites renforcés par des nanofibres de carbone, quelle que soit la nature de la matrice, sont contrôlées par le degré de dispersion des NFC et leur répartition dans la matrice mais aussi et surtout par la nature des interfaces entre les NFC et la matrice. Si l'adhésion entre les deux constituants n'est pas suffisante, les propriétés mécaniques, électriques et thermiques du renfort ne se transfèrent pas à la matrice et les propriétés globales du composite sont en deçà des propriétés escomptées. Il est donc primordial, lors de l'élaboration des composites à base de NFC, de maîtriser l'état de surface des NFC et donc les interfaces matrice/NFC afin d'exploiter au mieux les propriétés du renfort.

## Références bibliographiques

- [AGU07]: J.V.Agullo et al.; Evidence for growth mechanism and helix-spiral cone structure of stacked-cup carbon nanofibers; *Carbon*; vol.45; p.2751-2758; 2007.
- [ANG99] : L.M.Ang et al ; Electroless plating of metals onto carbon nanotubes activated by a single-step activation method ; *Chemistry of Materials* ; vol.11 ; p. 2115-2118 ; 1999.
- [BIT03] : J.H.Bitter et al ; Synthesis of highly loaded highly dispersed nickel on carbon nanofibers by homogeneous deposition–precipitation ; *Catalysis Letters* ; vol.89 ; n°1-2 ; p.139-142 ; 2003.
- [CHA05] : S.I.Cha et al. ; Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process ; *Scripta Materialia* ; vol.53 ; p.793-797 ; 2005.
- [CHA07] : S.P. Chai et al. ; Synthesizing carbon nanotubes and carbon nanofibers over supported-nickel oxide catalysts via catalytic decomposition of methane ; *Diamond and related Materials* ; vol.16 ; p. 1656-1664 ; 2007.
- [DEN07] : C.F.Deng et al. ; Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites; *Materials Science and Engineering A*; vol.444; p.138-145; 2007.
- [DEN08] : C.F.Deng et al. ; Thermal expansion behaviors of aluminum composites reinforced with carbon nanotubes ; *Material Letters* ; 2008.
- [DUS07] : A.Duszova et al. ; Zirconia/carbon nanofiber composite ; *Scripta Materialia* ; 2007.
- [EST08] : M Estili, A.Kawasaki ; An approach to mass-producing individually alumina-decorated MWNT with optimised and controlled compositions ; *Scripta Materialia*, 2008.
- [FEN04]: Y.Feng, H.Yuan; Electroless plating of carbon nanotubes with silver; *Journal of Materials Science*; vol.39; p.3241-3243; 2004.
- [FEN05] : Y.Feng, H.L.Yuan, M.Zhang ; Fabrication and properties of silver-matrix composites reinforced by carbon nanotubes ; *Materials Characterization* ; vol.55 ; p. 211-218 ; 2005.
- [GOM08] : J.M.Gomez de Salazar et al. ; Preparation of CNFs surface to coat with copper by electroless process ; *Materials Letters* ; vol.62 ; p. 494-497 ; 2008.
- [HAM04] : E. Hammel et al. ; Carbon nanofibers for composite applications ; *Carbon* ; vol.42 ; p. 1153-1158 ; 2004.
- [KIM04] : C.Kim et al. ; Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning ; *Journal of Raman spectroscopy* ; vol.35 ; p.928-933 ; 2004.
- [KUK05] : A.Kukovecz et al. ; Long-time low-impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes ; *Carbon* ; vol.43 ; p. 994-1000 ; 2005.

[LAB] : [www.labos.upmc.fr/lcmcp/newsite/files/livage/Cours%202005-06/42-Nanotubes.ppt](http://www.labos.upmc.fr/lcmcp/newsite/files/livage/Cours%202005-06/42-Nanotubes.ppt) ; consulté le 24 juin 2008.

[LAI04] : M.Lai et al. ; The morphology and thermal properties of multi-walled carbon nanotube and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite ; Polymer International ; vol. 53 ; p. 1479-1484 ; 2004.

[LAK04] : P.V.Lakshminarayanan et al. ; Nitric oxidation of vapor grown carbon nanofibers ; Carbon ; vol.42 ; p.2433-2442 ; 2004.

[LI03] : D.Li et al. ; Dispersion of carbon nanotubes in aqueous solutions containing poly(diallyldimethylammonium chloride) ; Journal of Materials Science Letters ; vol. 22 ; p.253-255 ; 2003.

[LI05] : M.Liu et al. ; Chemical modification of single-walled carbon nanotubes with peroxytrifluoroacetic acid ; Carbon ; vol.43 ; p.1470-1478 ; 2005.

[LIM06] : S.Lim et al. ; Carbon nanofibers with radially oriented channels ; Carbon ; vol.45 ; p. 173-179 ; 2007.

[LON07] : R. Longtin et al. ; Selective area synthesis of aligned carbon nanofibers by laser-assisted catalytic chemical vapor deposition ; Diamond and related materials ; vol.16 ; p. 1541-1549 ; 2007.

[LUC06] : A. de Lucas et al. ; Catalytic synthesis of carbon nanofibers with different graphene plane alignments using Ni deposited on iron pillared clays ; Applied catalysis A :General ; vol. 301 ; p. 123-132 ; 2006.

[MAR06] : I.Martin-Gullon et al. ; Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor ; Carbon ; vol.44 ; p.1572-1580 ; 2006.

[MAT03] : O.Matarredona et al. ; Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS ; J.Phys.chem B. ; vol. 107 ; p.13357-13367 ; 2003.

[MUK02] : K. Mukhopadhyay, C. D. Dwivedi, G. N. Mathur ; Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication ; Letters to the editor / Carbon ; vol.40 ; p. 1369-1383 ; 2002.

[MUN91] : S.H.Munson-Mc Gee ; Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network ; Physical Review B ; vol.43 ; n°4 ; p. 3331-3336 ; 1991.

[NAT05] : T.Natsuki et al. ; Percolation study of orientated short-fiber composites by a continuum model ; Physica A ; vol.352 ; p. 498-508 ; 2005.

[OMI06] : Y.Ominami ; Interface characteristics of vertically aligned carbon nanofibers for interconnect applications ; Applied Physics Letters ; vol.89 ; p.263114-1 – 263114-2 ; 2006.

[PAD04] : C.W.Padgett, D.W.Brenner ; Influence of chemisorption on the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes ; Nano Letters ; vol.4 ; n°6 ; p.1051-1053 ; 2004.



[PEN04] : A.Penicaud et al. ; Spontaneous dissolution of a single-wall carbon nanotube salt ; Journal of American Chemical Society ; vol. 127 ; p.8-9 ; 2004.

[ROU04] : J.H.Rouse ; Polymer-Assisted Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Alcohols and Applicability toward Carbon Nanotube/Sol-Gel Composite Formation ; Langmuir ; vol.21 ; p.1055-1061 ; 2005.

[SUN02] : J.Sun, L.Gao ; Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation ; Carbon ; vol.41 ; p.1063-1068 ; 2002.

[STE02] : Eve S. Steigerwalt and C. M. Lukehart ; Preparation of Graphitic Carbon Nanotubes with the Use of Water-Soluble Supports ; Journal of Nanoscience and Nanotechnology ; vol.2 ; n°1 ; p. 25-28 ; 2002.

[SUR] : <http://www.lasurface.com/database/liaisonxps.php>, consulté le 17 septembre 2008.

[TAN04] : Atsushi Tanaka, Seong-Ho Yoon \*, Isao Mochida ; Formation of fine Fe–Ni particles for the non-supported catalytic synthesis of uniform carbon nanofibers ; Carbon ; vol.42 ; p. 1291-1298 ; 2004.

[TIB07] : G.G. Tibbetts et al. ; A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites ; Composites Science and Technology ; vol.67 ; p. 1709-1718 ; 2007.

[VER07] : B.Vergne ; Thèse de doctorat : Mise en forme de composites nanotubes de carbone/alumine et modélisation de leur conductivité thermique ; n°142007 ; université de Limoges, faculté des sciences de techniques ; 2007.

[XIE05] : G.Xie et al. ; Ni-Fe-Co-P coatings on coiled carbon nanofibers ; Carbon ; vol.43 ; p.3181-3194 ; 2005.

[XIN05] : Y.Xing et al. ; Sonochemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes ; Langmuir ; vol.21 ; p.4185-4190 ; 2005.

[XU04] : C.Xu et al. ; Preparation of copper nanoparticles on carbon nanotubes by electroless plating method ; Materials Research Bulletin ; vol.39 ; p. 1499-1505 ; 2004.

[YAN04] : D.J. Yang et al. ; Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes ; Physics Letters A ; vol. 329 ; p. 207-213 ; 2004.

[YI04] : Y.B.Yi et al. ; Statistical geometry of random fibrous networks, revisited: Waviness, dimensionality, and percolation ; Journal of Applied Physics ; vol.96 ; n°3 ; p. 1318-1327.

[YOO] : H.Yoong, T.Jabbar ; Carbon nanofibers get new respect,  
[http://www.rdmag.com/pdf/ONE/RD\\_SELA\\_Nanofibers.pdf](http://www.rdmag.com/pdf/ONE/RD_SELA_Nanofibers.pdf)

[ZEN04] : J.Zeng et al. ; Processing and properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nanofiber composite ; Composites Part B ; vol.35 ; p.245-249 ; 2004.

[ZHU04] : J.Zhu et al. ; Dispersing carbon nanotubes in water : a noncovalent and nonorganic way ; J.Phys.Chem.B ; vol.108 ; p.11317-11320 ; 2004.

[ZUS05] : E.Zuss et al. ; Mechanical and structural characterization of electrospun-PAN derived carbon nanofibers ; Carbon ; vol.43 ; p.2175-2185 ; 2005.

## Index des tableaux et figures

Figure 1 : a) Tapis de NFC sur leur substrat ; b) Mécanisme de synthèse de NFC par CVD laser [LON07] .....	39
Figure 2 : Principe de l'électrospinning [NEO08] .....	39
Figure 3 : a) Structure herringbone [MAR06] ; b) Micrographie MET d'une NFC de structure herringbone [LIM06] ; c) Structure herringbone avec cœur solide [MAR06].....	40
Figure 4 : a) Schéma d'une NFC lamellaire ; b) Micrographie MET [LIM06] ; c) Schéma d'une NFC lamellaire en spirale ; d) Micrographie MEB [XIE05] .....	40
Figure 5 : Déroulement du feuillet d'une NFC « stacked cup » [AGU07](micrographie MET) ; Schéma d'une NFC conique [MAR06].....	41
Figure 6 : Micrographies MET d'une NFC type « bambou » [LON07] .....	41
Figure 7 : a) Schéma d'une NFC structure « ribbon » ; b) Micrographie MET d'une NFC de structure en ruban [LUC06] .....	41
Figure 8 : Schéma d'un MWNT / nanofibre tubulaire .....	42
Figure 9: a-c) Micrographies MET des VGCF utilisées au laboratoire ; d) Cliché de diffraction d'une NFC .....	42
Figure 10 : Micrographies MET de NFC .....	43
a) Structure lamellaire (580°C) , b) Structure tubulaire (630°C)[TAN04] .....	43
Tableau 1 : Données fournisseur Showa Denko Carbon Sales Inc. ....	44
Figure 11 : Micrographies MEB de VGCF Showa Denko .....	45
Figure 12 : a) Réseau non percolant de fibres dans une matrice , b) Réseau percolant de fibres en 2D .....	45
Figure 13 : a) Seuil de percolation en fonction du rapport de forme du renfort [MUN91] ; .....	46
b) Influence de la longueur des inclusions alignées dans la matrice.....	46
Figure 14 : Evolution du seuil de percolation avec le rapport de forme du renfort [NAT05] .....	47
Figure 15 : Evolution du seuil de percolation avec l'inverse du rayon de courbure [YI04] .....	47
Tableau 2 : Paramètres expérimentaux mis en oeuvre pour la fonctionnalisation des NFC.....	49
Tableau 3 : Evolution de la quantité d'oxygène à la surface des NFC après traitement acide ....	50
Figure 16 : Spectre général des NFC traitées avec zoom sur les pics C1s et O1s .....	50
Tableau 4: Longueurs d'onde de vibration de liaisons impliquées dans les NFC fonctionnalisées .....	51
Figure 17 : Spectres infrarouge de NFC fonctionnalisées dans HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pendant 2 h à différentes températures .....	51
Figure 18 : Spectres IR des NFC brutes et fonctionnalisées 8 h à 100°C dans HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ...	52
Figure 19 : Spectres infrarouge de NFC brutes et fonctionnalisées 120°C, 2 h.....	52
Figure 20 : Exemple de greffage de chaînes polymériques sur la surface fonctionnalisée d'un NTC [LI05] [LAB] .....	53
Figure 21 : Exemples a) d'enrobage d'un NTC par un polymère [LAB] ; b) d'interaction nanotube / surfactant [MAT03].....	54
Figure 22 : Exemple d'évolution de la longueur de NTC avec le temps de broyage [KUK05] ...	55
Figure 23 : Nanotubes bruts (à gauche) et sonifiés 24 h (à droite)[MUK02] .....	56
Figure 24 : Suspension de NFC ultrasonnées 1 h dans EtOH, a) A t = 0, b) A t = 24 h.....	57
Tableau 5 : Durée de stabilité d'une suspension de NFC brutes dans l'éthanol en fonction du temps de traitement aux ultrasons .....	57
Figure 25 : Analyse XPS de NFC ultrasonnées dans l'éthanol.....	57
Figure 26 : Micrographies MEB a) NFC brutes, b) ultrasonnées 1 h, c) d) 8 h.....	58
Figure 27 : Evolution de la conductivité thermique de SWNT en fonction de leur longueur pour différents degrés de fonctionnalisation [PAD04].....	59

*Chapitre 3*

---

**Le composite  
cuivre-nanofibres de carbone**

## I – Introduction

Nous avons montré dans les chapitres précédents comment maîtriser les procédés de fonctionnalisation et dispersion des nanofibres de carbone ainsi que les propriétés thermiques d'une matrice de cuivre pur en adaptant les conditions de mise en forme. Nous disposons donc de toutes les bases nécessaires à l'élaboration du composite Cu/NFC. Pour cela, plusieurs possibilités sont envisageables : un mélange mécanique des nanofibres de carbone et de la poudre de cuivre, ou bien la synthèse du cuivre in situ pour revêtir individuellement chaque nanofibre. Chacune des techniques produit des composites qui diffèrent principalement de par la nature des interfaces entre le renfort et la matrice, ainsi que l'état de dispersion des NFC. L'objectif étant d'obtenir un composite de conductivité thermique supérieure à celle du cuivre (400 W/m.K) combinée à un CDT proche de celui de l'alumine ( $\cong 8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), il est primordial que ces interfaces Cu/NFC soient fortes. Il faut, de plus, que le composite soit homogène, c'est-à-dire que le renfort soit parfaitement dispersé dans la matrice, afin de mettre en place un réseau percolant de nanofibres tout en limitant l'apparition de pelotes de NFC pour atteindre les propriétés recherchées.

La densité des échantillons, premier témoin de l'homogénéité du matériau a été mesurée comme indiqué dans le I en annexe. Les microstructures ont été observées par microscopie électronique à balayage et microscopie électronique en transmission. Enfin, nous avons mesuré la conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique des composites et comparé ces résultats expérimentaux aux résultats donnés par la modélisation analytique et numérique.

## II – Les différentes méthodes d'élaboration

Nous avons exploré trois voies de synthèse du composite cuivre – nanofibres de carbone : la métallurgie des poudres, le dépôt électroless de cuivre sur les NFC et le dépôt de cuivre sur les nanofibres par décomposition d'un sel métallique. Ces trois techniques de synthèse produisent des nano composites Cu-NFC qui sont densifiés par compression uniaxiale à chaud.

### 1) *Métallurgie des poudres*

#### 1.1) Expériences

Cette technique est la plus simple à mettre en œuvre, c'est pourquoi nous l'avons étudiée en premier. Il s'agit en effet d'un simple mélange de la poudre métallique et des nanofibres. Celui-ci s'effectue usuellement en voie sèche par broyage dans un mortier [FEN05] ou dans un turbula contenant des billes céramiques [CAR04]. On peut également réaliser le mélange par voie liquide en appliquant des ultrasons aux nanofibres et à la poudre métallique placés dans une solution d'éthanol [DEN07].

Nous avons choisi de mélanger le cuivre dendritique (Chapitre 1) et les nanofibres de carbone fonctionnalisées (Chapitre 2) en milieu aqueux. En effet, les nanofibres sont très agglomérées et se dispersent mal par simple mélange mécanique en voie sèche. Le passage par la

voie liquide a donc permis de disperser les NFC par le biais d'un traitement prolongé aux ultrasons. La poudre de cuivre est ajoutée à la suspension de NFC et l'homogénéisation faite à l'aide d'ultrasons à forte puissance (jusqu'à 200 W). La poudre composite est filtrée sur millipore et séchée à l'étuve à 120°C sous air puis frittée par pressage uniaxial à chaud.

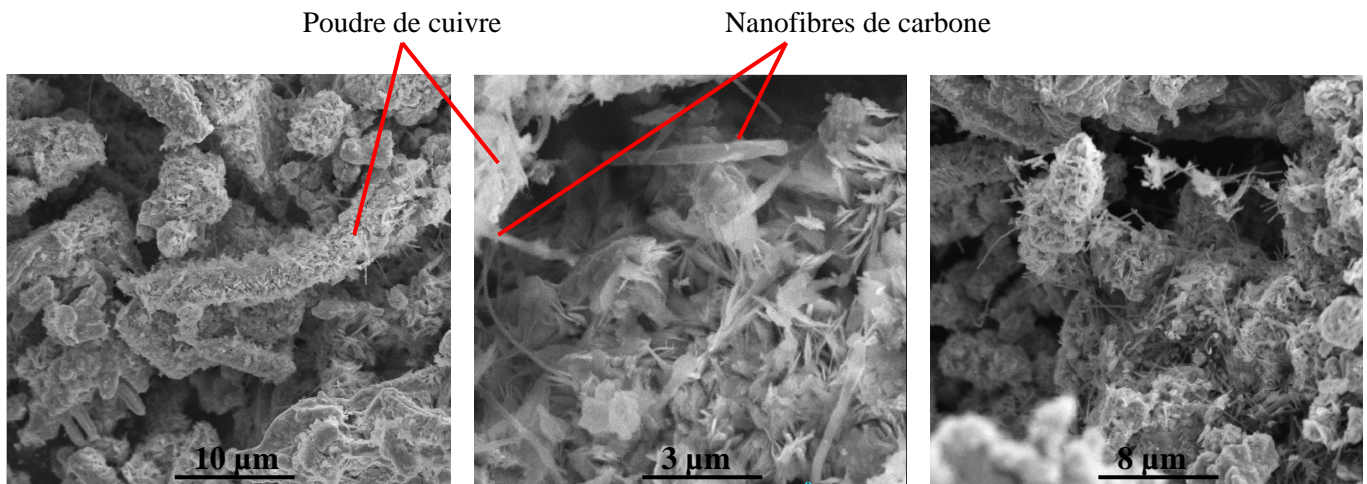


Figure 1 : Poudre Cu/NFC élaborée par métallurgie des poudres

La figure 1 montre trois micrographies du nanocomposite Cu/NFC juste après séchage. La dispersion des nanofibres n'apparaît pas très bonne dans la poudre obtenue. En effet, du fait de la grande différence de taille entre les grains de cuivre dendritique et les renforts de carbone, on retrouve les NFC agglomérées autour des grains de cuivre.

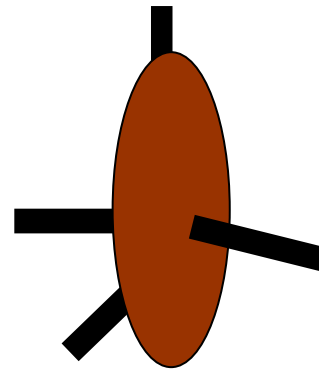


Figure 2 : Grain de cuivre englobant des NFC

De plus, l'absence de réaction chimique entre C et Cu lors de la synthèse de la poudre composite n'est pas favorable à la création d'interface forte entre le renfort et la matrice. Toutefois, ces échantillons ont été densifiés et ont servi de base pour l'étude de la densification des composites.

### 1.2) Densification et microstructure

Les poudres obtenues sont densifiées par compression uniaxiale à 650°C, sous une pression variant de 50 à 80 MPa, pendant 20 minutes. L'atmosphère de frittage est réductrice (Ar/H<sub>2</sub>) pour éviter la formation d'oxyde de cuivre. Ce type de mélange réalisé par métallurgie des poudres ne contient pas d'oxyde, il n'est donc pas nécessaire d'effectuer une désoxydation de la poudre avant le frittage. Les échantillons densifiés ont été observés par microscopie électronique à balayage et en transmission.

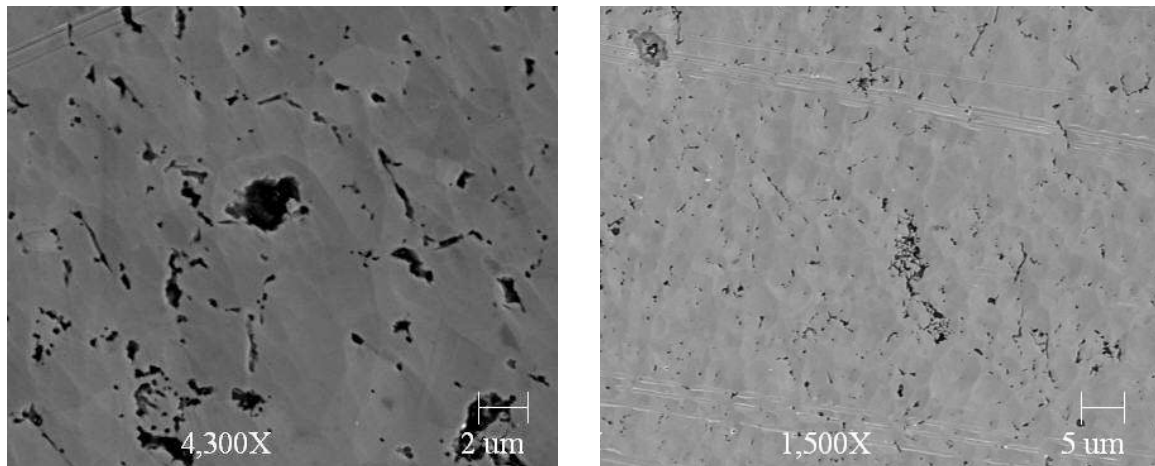


Figure 3 : Micrographies MEB du composite Cu- 5 % NFC élaboré par métallurgie des poudres

Les micrographies MEB de la figure 3 montrent un composite contenant quelques pores. Les nanofibres ne sont pas visibles sur ce type de cliché car d'une part, la fraction volumique de NFC est relativement faible (5 %), et d'autre part le polissage du cuivre, qui est un métal « mou » peut provoquer un étalement de celui-ci sur la surface et ainsi recouvrir les nanofibres. Il faudrait observer les échantillons massifs en coupe pour espérer voir les NFC.

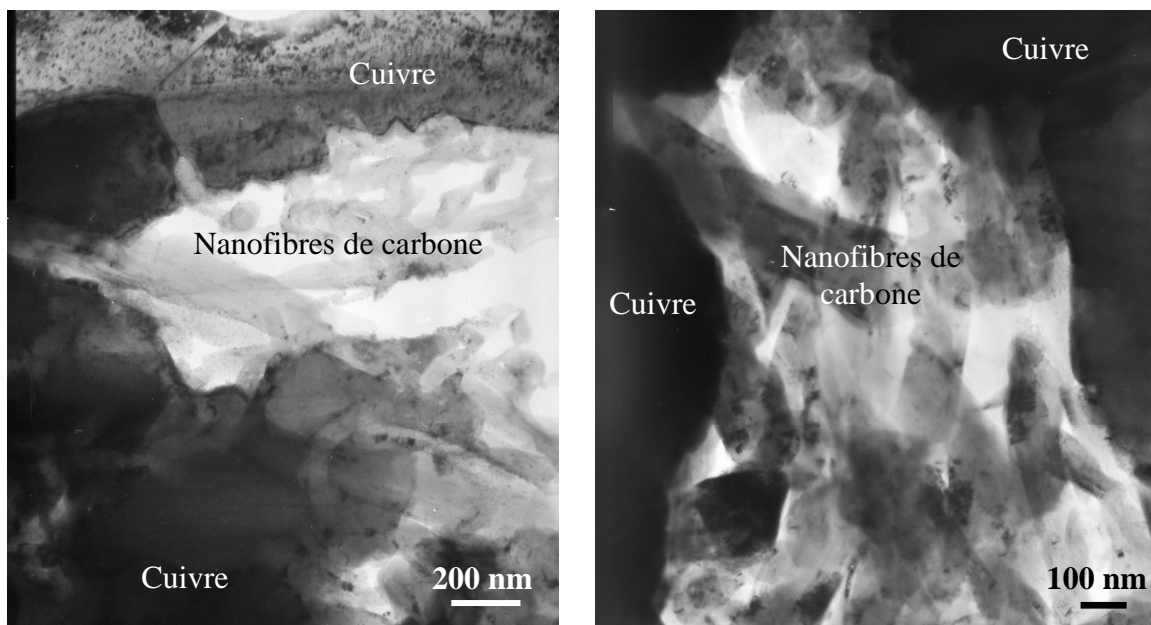


Figure 4 : Micrographies MET du composite Cu – 5 % NFC élaboré par métallurgie des poudres

L'observation par MET des matériaux densifiés (figure 4) montre également le phénomène observé sur les micrographies MEB des poudres. Les nanofibres de carbone sont agglomérées à la surface des grains de cuivre et il n'y a pas de cohésion entre les NFC et la matrice.

Le procédé de métallurgie des poudres ne permet pas de créer une accroche chimique entre le renfort et la matrice, ce qui n'est pas favorable à un bon transfert thermique au sein du composite. En outre, l'importante différence de taille entre les grains de cuivre dendritique et les nanofibres de carbone entraîne des hétérogénéités dans la microstructure du composite.

Nous avons donc cherché à enrober les NFC individualisées de cuivre afin d'obtenir un matériau homogène. De plus, nous avons ajouté un élément à l'interface fibre/matrice afin de créer une liaison chimique entre les deux constituants. Cette accroche chimique peut s'effectuer par le biais des éléments oxygène, étain et palladium ou une combinaison des trois. Nous allons étudier, dans les paragraphes qui suivent, l'élaboration de composites cuivre – nanofibres de carbone par des méthodes chimiques de dépôt.

## 2) Dépôt chimique électroless

### 2.1) Principe

Cette technique consiste à revêtir chaque nanofibre d'un film de cuivre en créant une liaison chimique forte entre le renfort et la matrice. Le dépôt par voie électroless est une réaction autocatalytique ne nécessitant pas d'apport de courant. Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  contenus dans la solution sont réduits par un agent réducteur (ici le formaldéhyde) et se déposent à la surface des fibres sur les sites où sont greffés des ions palladium, très réactifs. Les clusters de métal déposés catalysent la suite du dépôt et un revêtement uniforme est obtenu sur toute la surface de la fibre avec des épaisseurs variables selon les paramètres expérimentaux (figure 5).

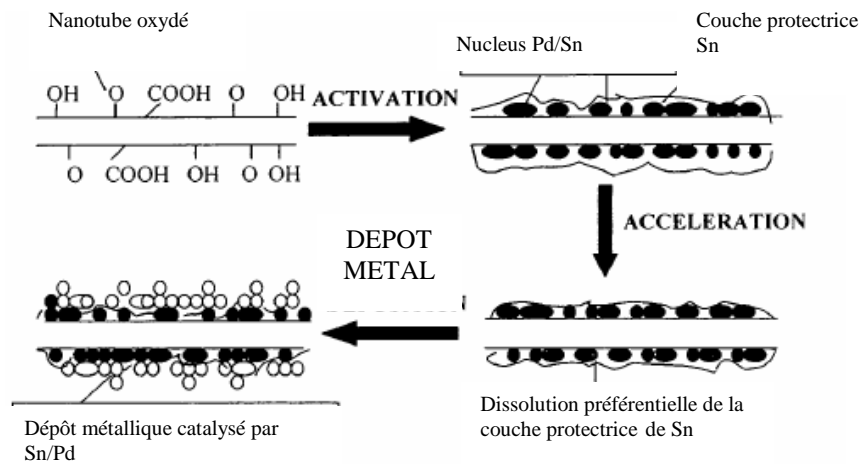


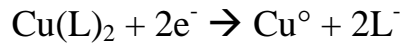
Figure 5 : Principe du dépôt électroless [ANG99]

La réaction chimique mise en jeu lors du dépôt est la suivante [MIS96]:

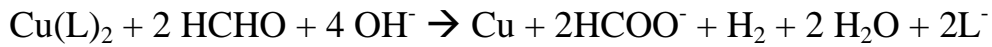
½ équation anodique :



½ équation cathodique :



Equation bilan:



L représente l'agent complexant, soit dans notre cas le tartrate de potassium/sodium :  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ . Ici l'ion  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{2-}$  est formé et il empêche la précipitation du cuivre en  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

### 2.2) Activation des NFC

Les nanofibres sont dans un premier temps fonctionnalisées afin de greffer des groupements organiques à leur surface (Chapitre 2). Il faut ensuite activer les NFC en créant des sites catalytiques sur lesquels le cuivre métallique peut se déposer. Pour cela, on utilise des solutions acides de chlorure d'étain et de chlorure de palladium. La durée de l'immersion des NFC dans les bains d'étain et palladium est variable : de 3 [KIM05] à 30 minutes [CHA99]. Il est possible également d'effectuer l'activation en une seule étape en plaçant les NFC dans une solution où les deux chlorures sont mélangés [ANG99].

Remarque : Il a été reporté dans certaines publications [ANG00] que le vieillissement de la solution de chlorure d'étain modifiait la structure des dépôts de cuivre. Un temps de maturation de 3 jours serait optimal et permettrait de revêtir de manière très dense la surface des NFC de Pd.

Nous avons opté pour une activation en deux étapes et des temps d'immersion des NFC faibles. La composition des bains utilisés pour l'activation des nanofibres (données pour 200 mg de NFC fonctionnalisées) est décrite dans le tableau 1.

- Les NFC sont plongées dans le bain d'étain à température ambiante, pendant 3 minutes sous agitation magnétique.
- Les nanofibres sont séparées de la phase liquide par filtration sous pression réduite sur un filtre millipore, et elles sont rincées à l'eau distillée.
- Elles sont immergées ensuite de la même façon dans le bain de chlorure de palladium porté à 70°C, pour faciliter la dissolution de  $\text{PdCl}_2$ .

Tableau 1 : Composition des bains d'étain et palladium pour activation des NFC

<b>SnCl<sub>2</sub></b>	2 g
<b>HCl (37 %)</b>	8 mL (9,48 g)
<b>Eau</b>	50 mL
<b>PdCl<sub>2</sub></b>	50 mg
<b>HCl (37 %)</b>	0,5 mL (0,6 g)
<b>Eau</b>	50 mL



Nous avons observé par spectroscopie micro-Raman l'évolution de la structure de surface des NFC après les différentes étapes du traitement chimique (figure 6).

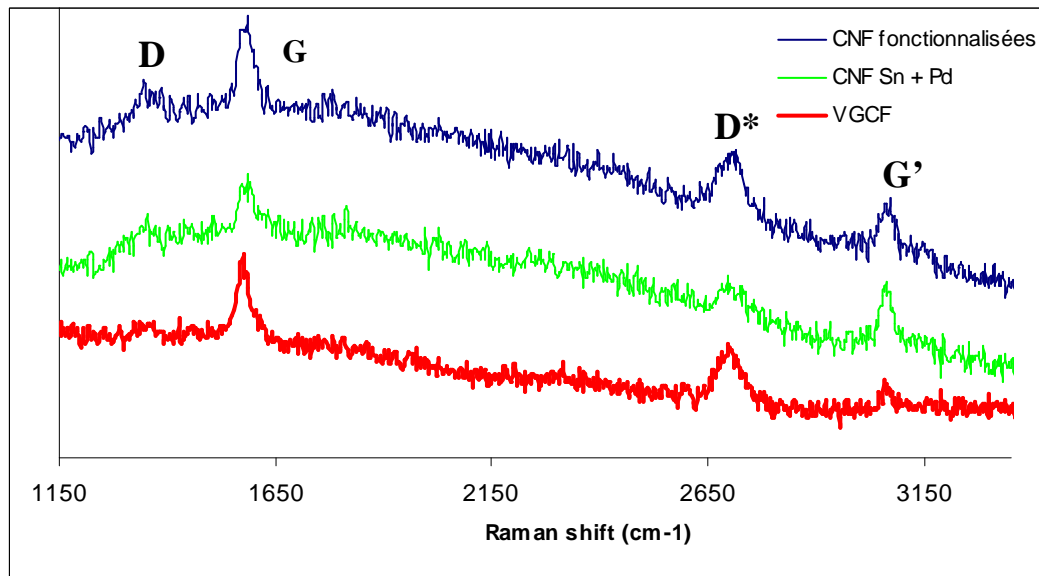


Figure 6 : Spectres micro-Raman de NFC après différents traitements de surface

Bande D : 1320 – 1370  $\text{cm}^{-1}$   
 Bande D\* : 2700  $\text{cm}^{-1}$   
 Bande G : 1530 – 1610  $\text{cm}^{-1}$  + épaulement vers 1601-1612  $\text{cm}^{-1}$   
 Bandes du second ordre : 2682 – 2692  $\text{cm}^{-1}$  et 2914 – 3218  $\text{cm}^{-1}$

Le graphite monocristallin et le pyrographite (structures fortement orientées) ne présentent qu'un seul pic intense G à 1582  $\text{cm}^{-1}$ . Lorsque des défauts (C sp<sup>3</sup>, lacunes, joints de grains...) sont présents dans la structure carbonée, la bande D et les bandes de second ordre apparaissent.

Le degré de désordre cristallin des NFC peut être évalué en comparant les intensités des pics D et D\*, D et G. Une augmentation du rapport  $I_D/I_{D^*}$  démontre une plus forte présence de C hybridés sp<sup>3</sup>, ce qui se traduit par un certain désordre ou encore un matériau moins cristallisé. Plus le rapport  $I_D/I_G$  est petit, plus le nombre d'atomes de carbone sp<sup>2</sup> est important et donc plus la structure est ordonnée [MUR06][FER06][ZUS05][ROD05].

De plus, il faut remarquer que la bande G initialement vers 1575  $\text{cm}^{-1}$  est déplacée vers 1585  $\text{cm}^{-1}$  lorsque la surface des NFC a été traitée, ce qui confirme la désorganisation de la structure carbonée [ZHU03].

Tableau 2 : Analyse des spectres Raman des NFC selon le traitement de surface

	$I_D/I_{D^*}$	$I_D/I_G$
VGCF	0,2899	0,211
NFC fonctionnalisées	0,578	0,369
NFC activées Sn / Pd	1,057	0,597

L'analyse des spectres de la figure 6 (tableau 2) concorde avec les résultats annoncés par la bibliographie, c'est-à-dire que le ratio  $I_D/I_{D^*}$  augmente lorsque les NFC sont fonctionnalisées et activées. Ceci prouve que ces traitements de surface créent de nombreux C sp<sup>3</sup> à la surface des NFC correspondant aux C sur lesquels sont fixés les groupements actifs –OH, –COOH, ... Il en va de même pour le rapport  $I_D/I_G$  qui augmente dans le cas des NFC fonctionnalisées et activées.

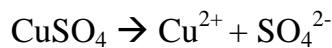
### 2.3) Dépôt du cuivre

Les données trouvées dans la littérature indiquent que les bains de cuivre élaborés pour réaliser des dépôts électroless se composent de :

- sulfate de cuivre,
- agent complexant tel que l'EDTA [XU04][CHA99]; le tartrate de potassium/sodium [BAR07],
- agent réducteur, généralement le formaldéhyde HCHO,
- une base qui est le plus souvent de la soude,
- parfois un stabilisateur ou un dispersant [XU04][BAR07][ARA03].

Remarque : Il est possible de revêtir des NFC non activées par l'étain et le palladium. Il est alors nécessaire d'ajouter au bain de cuivre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour amorcer la réaction [XU04].

La fraction volumique  $x$  de NFC à incorporer au bain de cuivre est calculée comme suit :



$$n_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{Cu}} = n_{\text{CuSO}_4}$$

$$n_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}}/M_{\text{Cu}} = m_{\text{CuSO}_4}/M_{\text{CuSO}_4} \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{CuSO}_4} = 4 \text{ g} \\ M_{\text{CuSO}_4} = 159,61 \text{ g/mol} \\ M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g/mol} \end{array} \right.$$

$$x = V_{\text{NFC}} / (V_{\text{NFC}} + V_{\text{Cu}}) \text{ soit } x = \frac{\frac{m_{\text{NFC}}}{d_{\text{NFC}}}}{\frac{m_{\text{NFC}}}{d_{\text{NFC}}} + \frac{m_{\text{Cu}}}{d_{\text{Cu}}}}$$

$$m_{\text{NFC}} = \frac{x}{1-x} * \frac{m_{\text{Cu}} * d_{\text{NFC}}}{d_{\text{Cu}}} \quad (2)$$

De l'expression (1) on peut déduire  $m_{\text{Cu}}$  et donc calculer grâce à l'équation (2) la masse de NFC (en grammes) à peser.

Les données pour 4 g de sulfate de cuivre sont regroupées dans le tableau 3 :

Tableau 3 : Masse de NFC nécessaire selon la fraction volumique souhaitée, pour 4 g de sulfate de cuivre

Fraction volumique (%)	$m_{\text{NFC}}$ (g)
0,5	0,0018
1	0,0036
2	0,0072
5	0,01871
10	0,0395

Les NFC activées sont placées dans un bain de cuivre dont la composition est donnée dans le tableau 4 :

Tableau 4 : Composition du bain de cuivre pour dépôt électroless

<b>CuSO<sub>4</sub></b>	4 g
<b>Tartrate K-Na</b>	20 g
<b>Soude</b>	26,6 g
<b>Eau</b>	200 mL

Remarques :

- Le pH doit être impérativement supérieur à 12 sinon la réaction n'a pas lieu [XU04][CHA99][GOM08].
- On ajoute au bout de 40-50 minutes une solution de HCHO diluée (6 mL + 25 mL d'eau) afin de réduire les ions cuivre fixés à la surface des NFC par l'intermédiaire du palladium. Si l'agent réducteur n'était pas dilué, la réaction de réduction serait immédiate et conduirait à une mauvaise répartition des particules de cuivre sur les NFC [XU04].
- On effectue usuellement le dépôt à température ambiante. Des essais ont cependant été réalisés à une température de 50°C : ceci accélère la réaction et ne modifie pas la morphologie du revêtement de cuivre comme le montrent les micrographies de la figure 7.

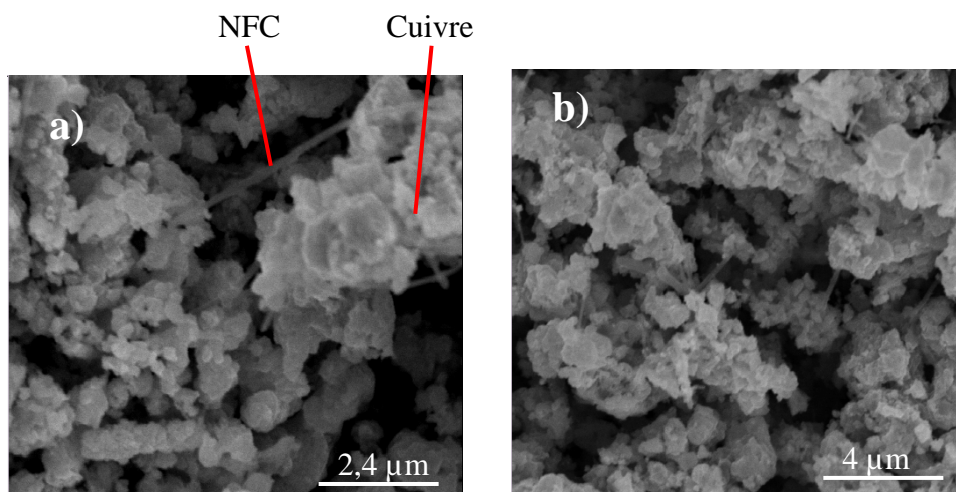


Figure 7 : Dépôt de cuivre sur des NFC, a) Réaction à  $T_{\text{ambiante}}$ , b) à  $T = 50^{\circ}\text{C}$

L'évolution de la température et du pH a été suivie tout au long du processus de dépôt grâce à un pH-mètre électronique couplé à une sonde de température (figure 8). Un fort dégagement gazeux de  $H_2$  (effervescence) est observé ainsi qu'une élévation de la température dès l'ajout du formaldéhyde, ce qui témoigne du début de la réaction de réduction.

Un pH neutre et une décoloration complète de la solution, indiquent que la réaction est terminée.

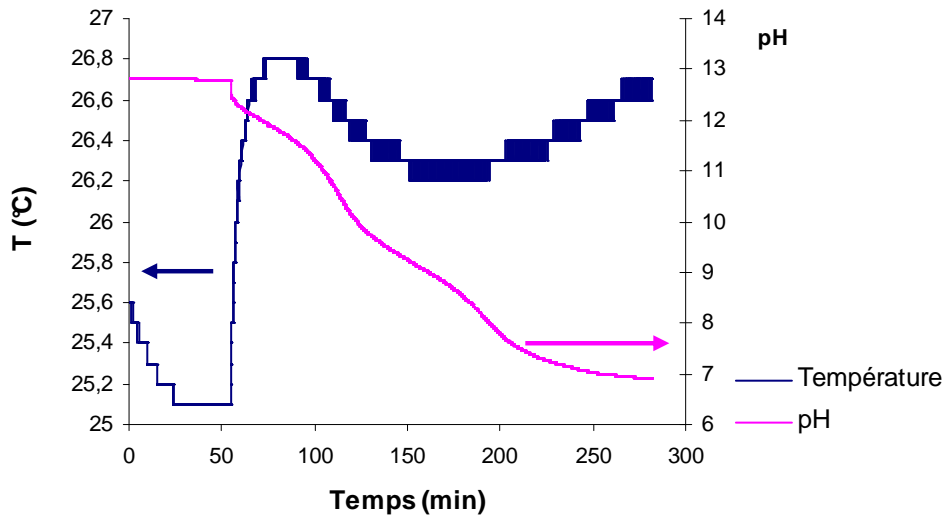


Figure 8 : Evolution de la température et du pH d'un bain de cuivre lors du dépôt électroless

Si la soude est en large excès, le pH ne décroît pas pendant la réaction. Le dépôt est alors beaucoup plus homogène comme cela est décrit dans le paragraphe suivant.

La solution est filtrée sur millipore ; la poudre Cu-NFC est rincée à l'eau distillée puis séchée à l'étuve sous air à  $100^{\circ}C$ .

Nous avons réalisé un dépôt « electroless » sur des NFC non activées par le palladium, comme l'indiquaient les travaux de Xu et al. [XU04]. La composition du bain de cuivre a été conservée et nous avons simplement ajouté immédiatement après le formaldéhyde du sulfate de sodium. Dès lors, une forte effervescence de la solution a été observée puis celle-ci est devenue limpide et de pH neutre une heure après l'ajout de l'agent réducteur (figure 9).

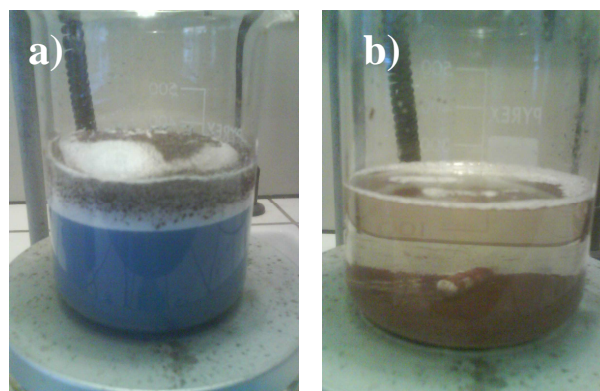


Figure 9 : a) Forte effervescence dès l'ajout du  $Na_2SO_4$ , b) NFC revêtues de Cu

#### 2.4) Résultats

- Les NFC revêtues de cuivre à pH constant ont été observées en microscopie électronique à balayage (figure 10). Le dépôt est homogène et compte tenu de la taille des nanofibres (150 nm) et du diamètre des objets observés en MEB, nous estimons l'épaisseur du dépôt à environ une centaine de nanomètres. La quasi-totalité des NFC est recouverte de cuivre.

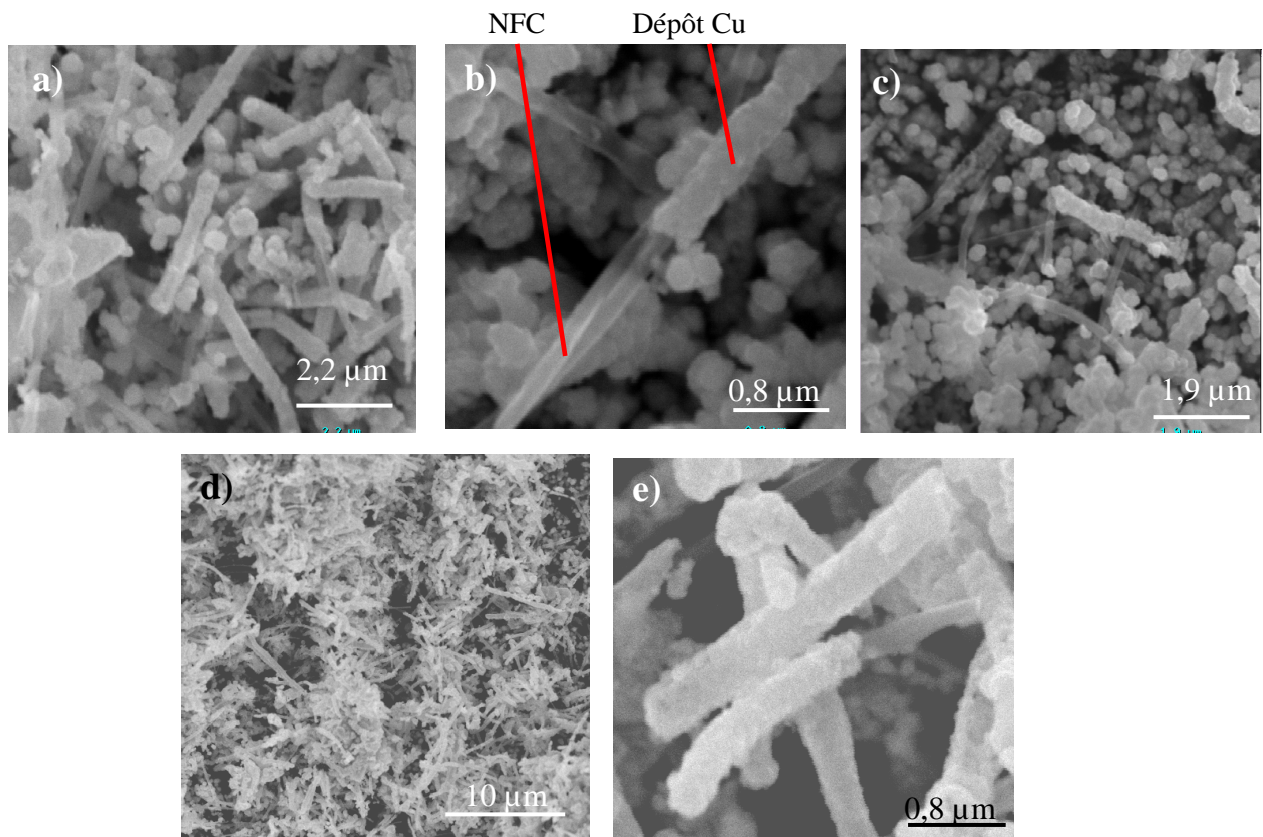


Figure 10 : NFC revêtues de cuivre par dépôt electroless à pH constant

- Si le pH est moins élevé au départ, le dépôt est beaucoup moins homogène : de nombreuses NFC ne sont pas revêtues et le cuivre est présent sous forme de gros agglomérats de plusieurs microns (figure 11).

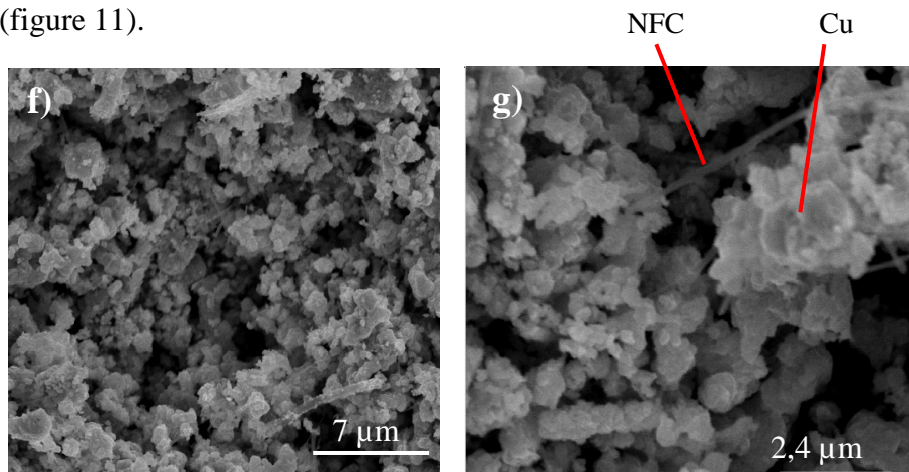


Figure 11 : NFC revêtues de Cu par dépôt electroless - décroissance du pH pendant la réaction

- Un dépôt de cuivre a été élaboré sur des NFC non activées par l'étain et le palladium. Le dépôt est constitué de grains sphériques d'environ 1  $\mu\text{m}$  et toutes les nanofibres ne sont pas recouvertes (figure 12).

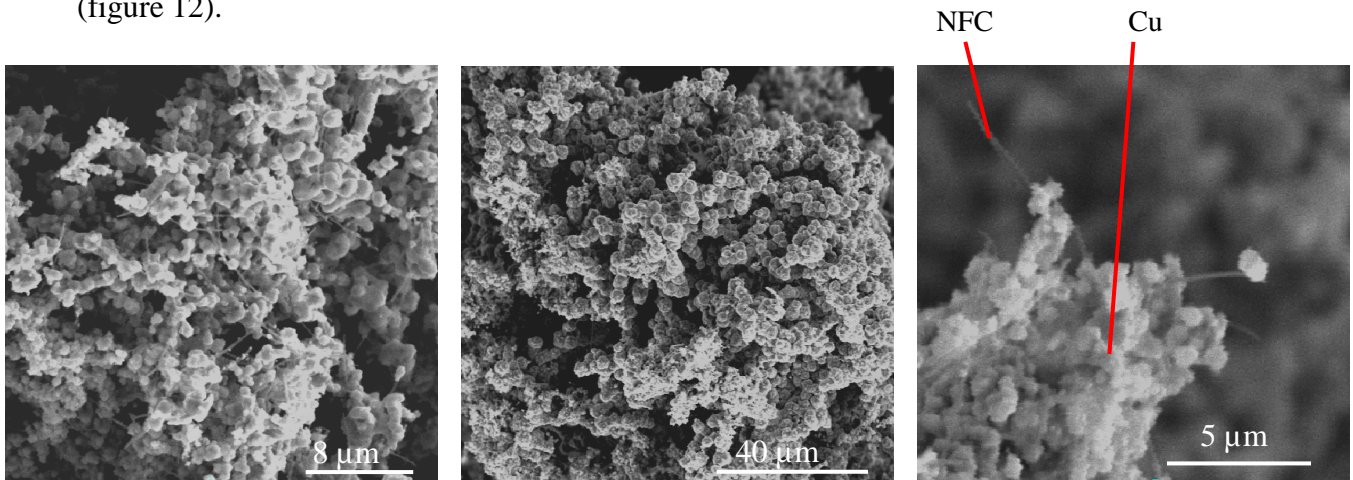


Figure 12 : NFC non activées revêtues de Cu par dépôt electroless

Les observations en microscopie électronique à balayage nous montrent qu'un dépôt homogène, épais d'une centaine de nanomètres et recouvrant la très grande partie des NFC est obtenu lorsque le pH de départ est supérieur à 12 ou maintenu constant pendant la réaction.

### 2.5) Densification et microstructure

Les poudres synthétisées par dépôt « electroless » sont densifiées par compression uniaxiale dans les mêmes conditions que les poudres obtenues par mélange. Il est toutefois nécessaire de désoxyder les poudres avant frittage car l'oxygène présent dans le bain de sulfate de cuivre entraîne la formation d'oxyde de cuivre pendant la phase de dépôt.

Les échantillons frittés ont été observés en microscopie électronique à balayage et en transmission.

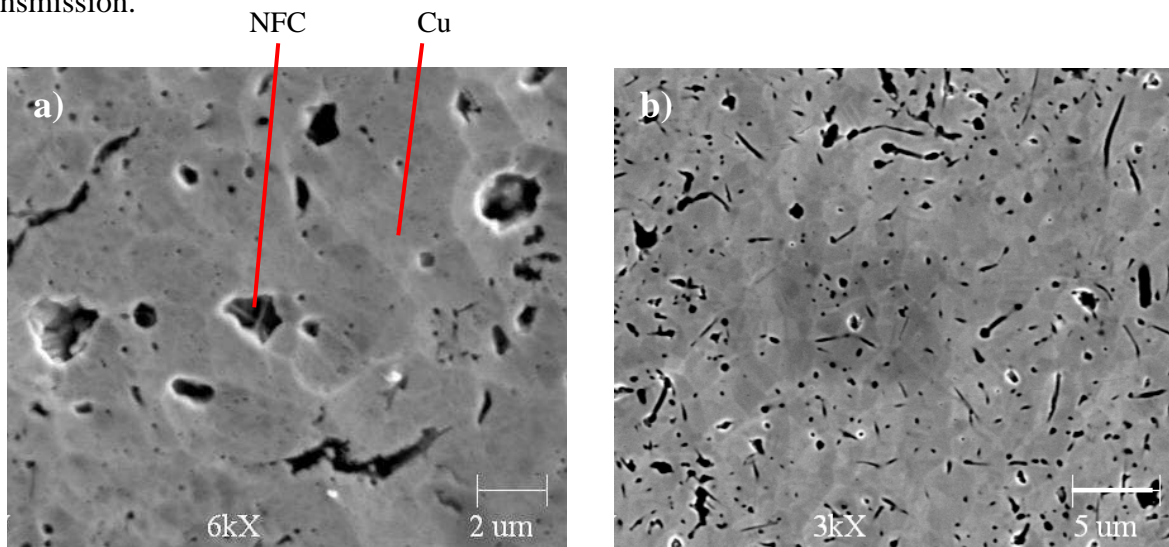


Figure 13 : Micrographies MEB du composite Cu - 5 % NFC élaboré par dépôt electroless

L'échantillon observé sur la figure 13 contient une grande quantité de pores équiaxes de taille inférieure à  $2\ \mu\text{m}$  dans lesquels on peut apercevoir quelques NFC. Des pores allongés sont aussi présents sur cette surface préparée par polissage et décapage ionique. Compte tenu de leurs dimensions, il est vraisemblable qu'ils correspondent à des nanofibres arrachées avec une partie de leur enrobage lors de l'étape de préparation. Cette observation nous laisse à penser que les interfaces nanofibres/matrice ne sont pas aussi fortes que ce qui était souhaité.

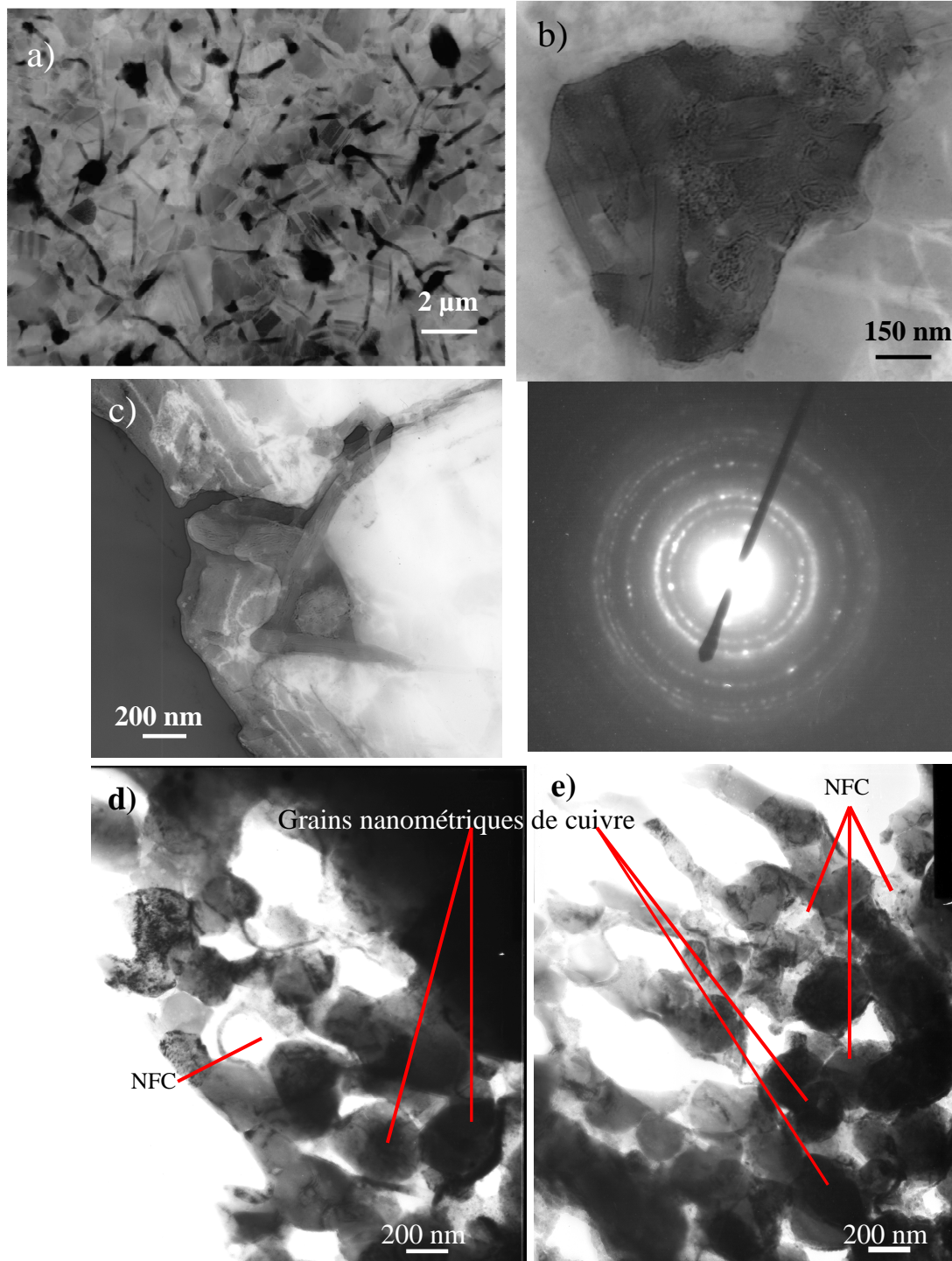


Figure 14 : Micrographies MET d'un échantillon densifié Cu – 5 % NFC élaboré par dépôt electroless

La micrographie a) de la figure 14 montre une bonne répartition des nanofibres de carbone dans la matrice, ainsi qu'une bonne densification du composite. Sur les clichés b) et c), des agglomérats de quelques fibres sont observables. Ces NFC, de par leur flexibilité semblent, à cette échelle, orientée aléatoirement dans le cuivre.

Les micrographies d) et e) de la figure 14, présentent des zones amincies d'un échantillon mal densifié avec des grains de cuivre de taille nanométrique (200 nm). En se référant aux observations en MEB des poudres (figure 9) où l'épaisseur de dépôt de Cu est évaluée à environ 100 nm, il semble que la croissance cristalline pendant le frittage soit faible. Le cliché de diffraction polycristallin du cuivre de la figure 14 confirme la taille nanométrique des grains.

### 3) Dépôt par décomposition d'un sel

#### 3.1) Principe

Nous nous sommes inspirés du protocole expérimental élaboré par Cha et al. [CHA05-2] pour réaliser le dépôt de cuivre (figure 15). Dans un premier temps, les nanofibres sont dispersées dans l'éthanol à l'aide d'ultrasons pendant 1 h. Cette étape apporte des groupements fonctionnels à la surface des NFC nécessaires à l'obtention d'une suspension stable. Dans un second temps, un sel de cuivre (acétate, sulfate, nitrate, chlorure...) est ajouté à la suspension de NFC. Le milieu est homogénéisé par agitation magnétique et chauffé à 70 – 80°C pour faire évaporer le solvant. La poudre ainsi synthétisée est calcinée à 500°C sous air pendant 2 h pour transformer le composé en CuO (Cu<sub>2</sub>O)/NFC. On obtient le composite Cu/NFC en réduisant la poudre sous atmosphère d'argon + 5 % d'hydrogène à 500°C pendant 1h.

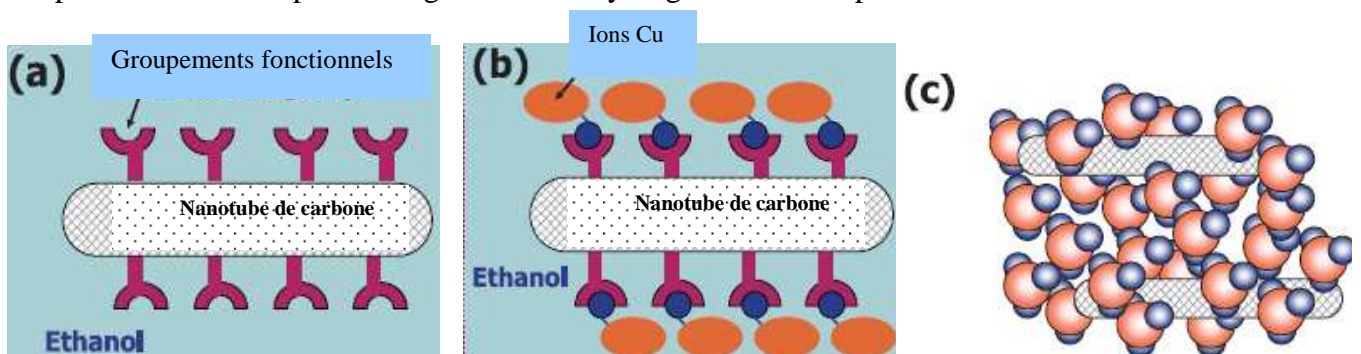


Figure 15 : a) fixation de groupements à la surface des NFC par fonctionnalisation, b) greffage des ions cuivre sur les groupements fonctionnels à la surface des NFC, c) NFC revêtues de groupements à base de cuivre

Plusieurs expériences ont été menées avec deux sels de cuivre : chlorure et nitrate. Nous avons réalisé ces expériences avec des NFC brutes, fonctionnalisées par un traitement acide, fonctionnalisées puis activées avec Sn/Pd. Dans tous les cas, les NFC ont été ultrasonnées dans l'éthanol pendant 1 h afin de les disperser au maximum. Le protocole et le calcul des quantités de matière sont décrits dans le cas du nitrate.



Des échantillons contenant différentes fractions volumiques de NFC ont été préparés, la masse de NFC à incorporer dans la solution de nitrate de cuivre a été calculée comme dans le cas du dépôt électroless :



$$\left\{ \begin{array}{l} M_{\text{sel}} = 241,55 \text{ g/mol} \\ M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g/mol} \\ m_{\text{sel}} = 10 \text{ g} \end{array} \right.$$

Soit  $x$  la fraction volumique de NFC souhaitée.  $m_{\text{NFC}} = \frac{x}{1-x} * \frac{m_{\text{Cu}} * d_{\text{NFC}}}{d_{\text{Cu}}}$  (cf. calcul au 2.3).

Le tableau 5 ci-dessous récapitule les masses de NFC nécessaires pour la synthèse de la poudre composite (pour 10 g de nitrate de cuivre trihydraté).

Tableau 5 : Masse de NFC nécessaire selon la fraction volumique souhaitée pour 10 g de nitrate de cuivre trihydraté

Fraction volumique	Masse de NFC pour 10 g de nitrate (g)
0,02	0,0119
0,05	0,0309
0,1	0,0652
0,2	0,1468
0,3	0,2516
0,4	0,3914

Une fois le solvant évaporé, la poudre obtenue est calcinée à 500°C sous air pendant 2 h pour la transformer en oxyde de cuivre.

La température de décomposition du sel a été déterminée à partir d'une analyse thermogravimétrique (figure 16) faite sur le nitrate seul après évaporation du solvant jusqu'à 700°C sous air.

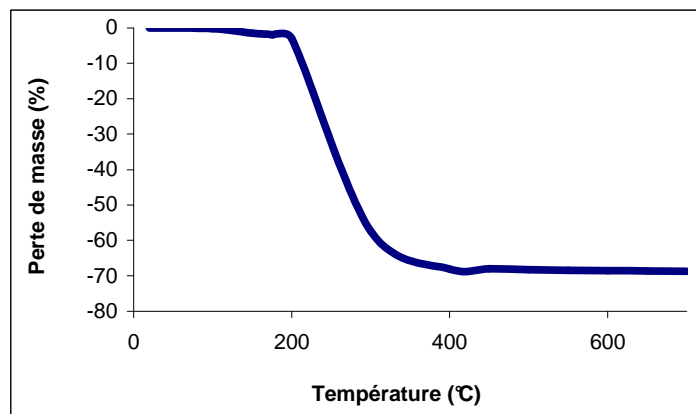
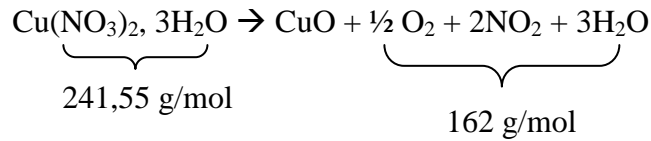


Figure 16 : Analyse thermogravimétrique de nitrate de cuivre

La perte de masse totale s'élève à 70 %, ce qui correspond bien à la réaction suivante :



L'oxyde est ensuite réduit par un traitement thermique à 500°C pendant 1 h sous argon/hydrogène :  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2$

La poudre a été analysée par diffraction des rayons X tout au long du processus de synthèse pour confirmer la présence des phases attendues (figure 17): un nitrate hydraté (précurseur), CuO après calcination et le cuivre après réduction.

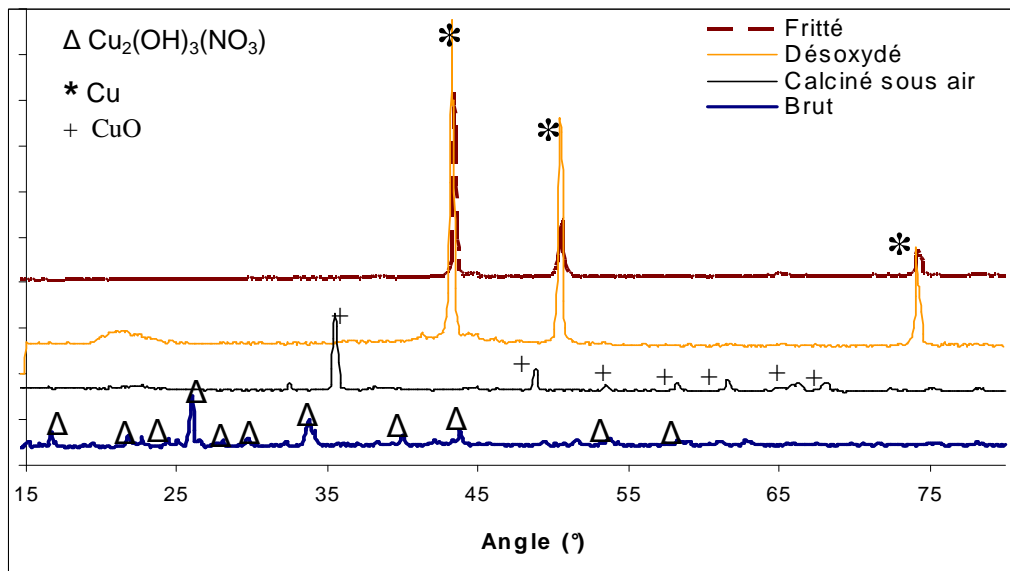
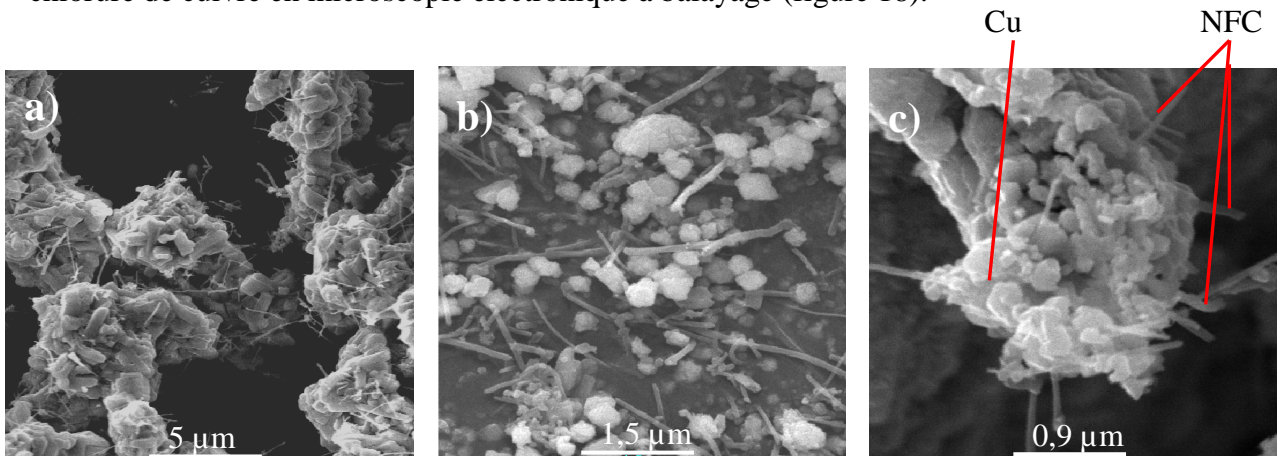


Figure 17 : Diagramme de DRX de la poudre brute jusqu'au matériau massif fritté

### 3.2) Microstructure du dépôt

#### 3.2.1) Chlorure de cuivre

Nous avons observé dans un premier temps les poudres obtenues par décomposition du chlorure de cuivre en microscopie électronique à balayage (figure 18).



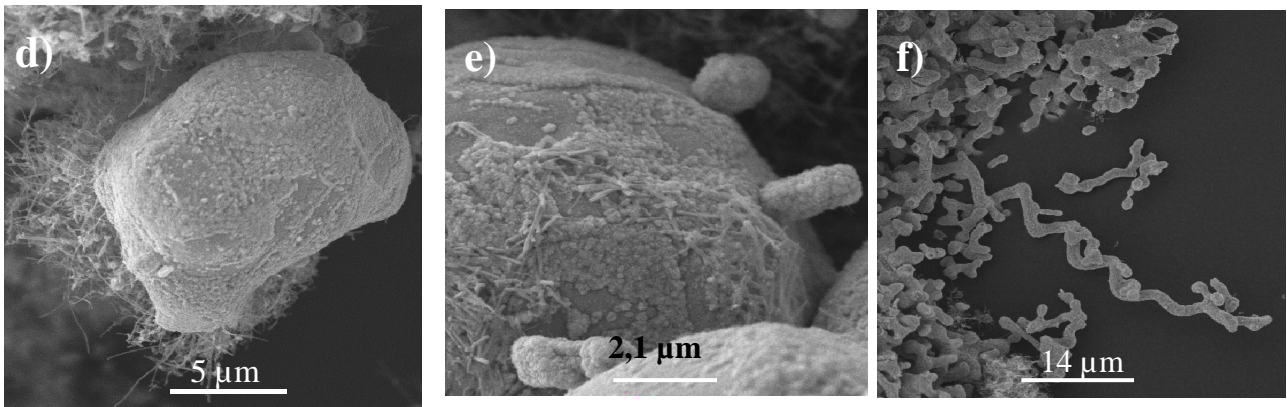


Figure 18 : a) Poudre composite élaborée à partir de chlorure de cuivre ; b) Poudre calcinée et réduite ; c) Poudre directement réduite à 500°C ; d) e) f) Poudre directement réduite à 700°C

Dans le cas de la décomposition du chlorure (figure 18), la poudre obtenue est constituée d'amas de cuivre sous forme de plaquettes d'environ 1  $\mu\text{m}$  dans lesquels les NFC sont emprisonnées. En fait l'utilisation de ce sel de cuivre ne conduit pas à la formation d'un dépôt homogène sur les nanofibres. De plus, ce précurseur de cuivre se sublime lors du traitement thermique ce qui ne permet pas de contrôler la fraction volumique de NFC dans le composite. Ce sel n'a donc pas été retenu par la suite pour réaliser le composite.

### 3.2.2) Nitrate de cuivre et NFC activées

Les observations suivantes ont été réalisées sur les poudres élaborées à partir de nitrate de cuivre (figure 19). Ce sel a été choisi car il se dissout bien dans l'éthanol et ne se sublime pas lors du traitement thermique. Nous avons dans un premier temps utilisé des nanofibres de carbone fonctionnalisées et activées avec Sn et Pd dans le but de créer des liaisons chimiques avec le cuivre déposé.

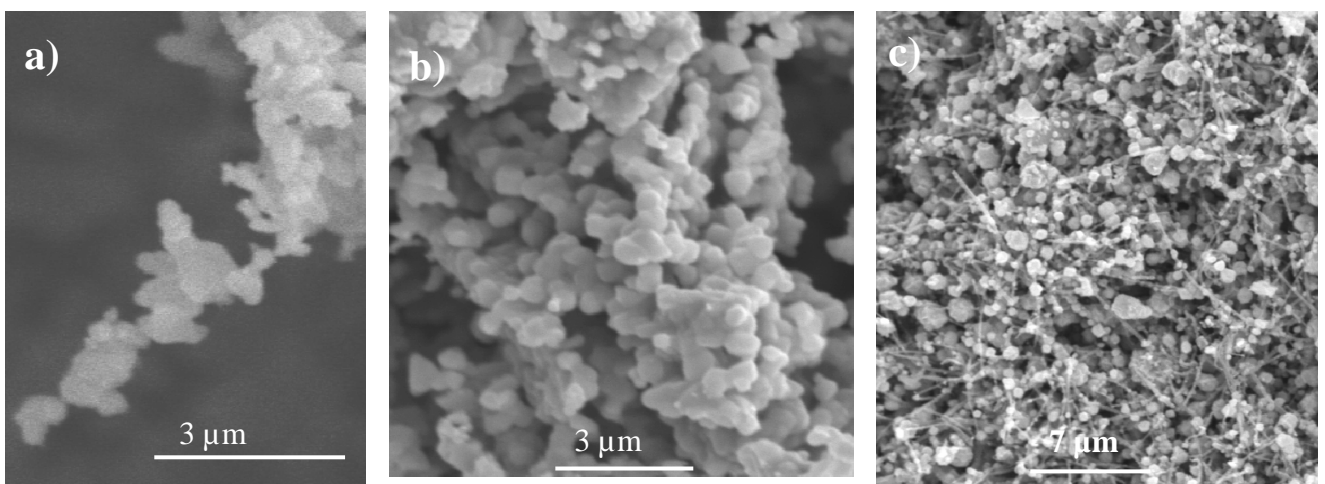


Figure 19 : Poudre composite élaborée à partir de nitrate de cuivre et de NFC activées Sn/Pd  
a), b) calcinée sous air à 500°C ; c) calcinée sous Ar/H<sub>2</sub> à 500°C

Le dépôt est ici plus épais qu'un dépôt de type electroless puisqu'on ne distingue plus les nanofibres. Il est constitué de grains de cuivre de taille comprise entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$ . La totalité des NFC semble avoir été recouverte (figure 19-a et b).

Les NFC revêtues ont également été calcinées sous atmosphère réductrice sans passer par l'étape de transformation en oxyde de cuivre, afin obtenir les poudres Cu/NFC en un seul traitement thermique. Il en résulte un grossissement des grains et une séparation nette entre les nanofibres et le cuivre (figure 19-c). Ce phénomène a déjà été observé par Kim et al. sur une poudre Cu/NFC élaborée par dépôt electroless et traitée thermiquement sous hydrogène [KIM05]. Ce type de morphologie ressemble à des fibres de carbone entourées par des gouttelettes de cuivre. Or, il est bien connu que le cuivre liquide ne mouille pas le carbone. La présence de groupement nitrates est susceptible de provoquer des réactions d'auto-combustion lors de la décomposition, qui induisent des températures localement très élevées. Une fusion du cuivre sous forme métallique (atmosphère réductrice) est alors envisageable pour une température imposée dans le four de 500°C. Ce phénomène est d'autant plus vraisemblable que la taille des cristallites du précurseur de cuivre est nanométrique et que la température de fusion d'un composé peut être notablement diminuée lorsque la taille des grains est nanométrique [YES07]. Inversement lorsque la décomposition du précurseur a lieu en atmosphère oxydante, CuO se forme en premier et les températures atteintes (même avec les phénomènes d'auto-combustion) ne sont pas suffisantes pour provoquer la fusion de l'oxyde et donc le phénomène de formation de gouttelettes ne se produit pas et le dépôt de CuO est régulier.

### 3.2.3) Nitrate de cuivre et NFC brutes et fonctionnalisées

Nous avons dans un second temps réalisé des dépôts de cuivre sur des nanofibres brutes ou simplement fonctionnalisées par un bain d'acide pour étudier l'influence du traitement de surface des NFC sur les propriétés thermiques du composite. Les poudres ainsi obtenues ont été calcinées à 500°C sous air et observées en microscopie électronique à balayage (figure 20).

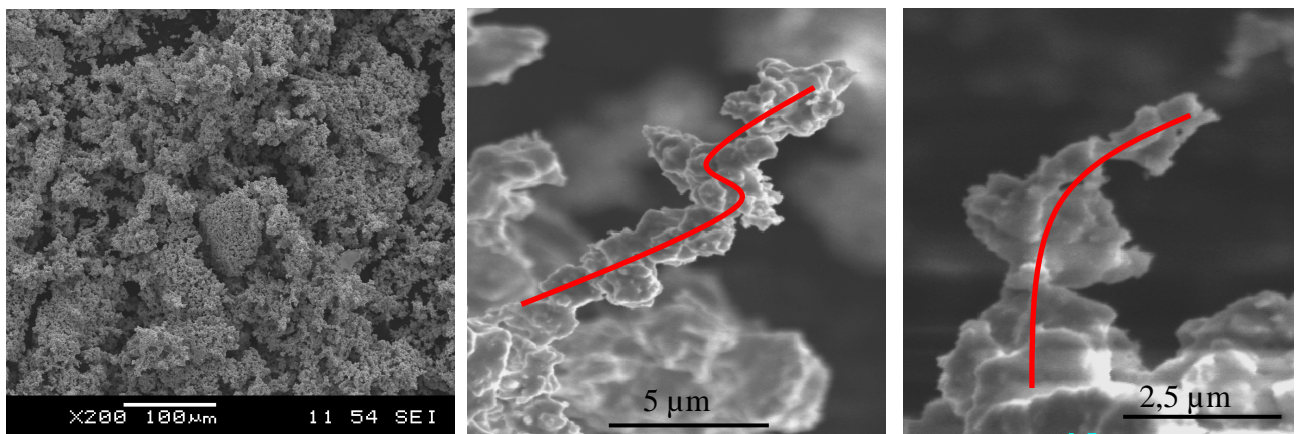
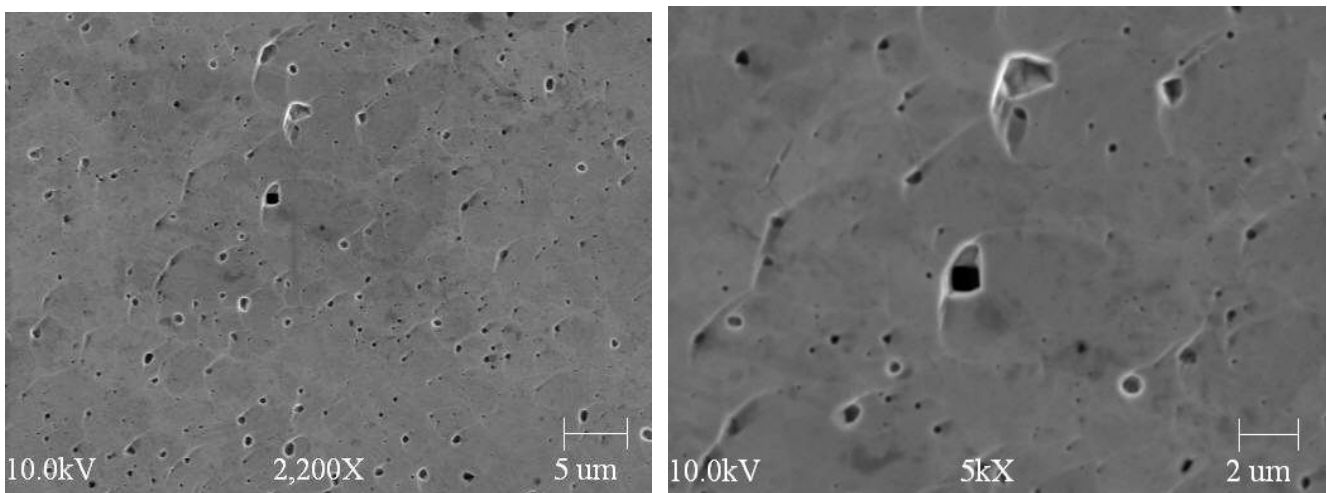


Figure 20 : Poudre composite synthétisée à partir de nitrate de cuivre et de NFC brutes calcinées sous air à 500°C

La poudre obtenue par décomposition du nitrate sur les nanofibres brutes est constituée de grains de 1 à 5  $\mu\text{m}$ . La totalité des NFC est recouverte de manière homogène par l'oxyde de cuivre. Le traitement de surface des fibres ne semble pas au premier abord avoir d'influence sur la microstructure du dépôt de cuivre.

### 3.3) Densification et microstructure

Les poudres de nanofibres de carbone revêtues de cuivre sont mises en forme par compression uniaxiale à chaud à 650°C, sous une pression comprise entre 50 et 80 MPa, pendant 20 minutes, sous atmosphère réductrice d'Ar/H<sub>2</sub>. Les échantillons densifiés ont été préparés comme indiqué dans le IV en annexe et observés en microscopie électronique à balayage.



*Figure 21 : Micrographie MEB du composite Cu-5 % NFC élaboré par décomposition de nitrate de cuivre*

Des pores de taille inférieure au  $\mu\text{m}$  sont observables sur les micrographies de la figure 21. Par contre, les NFC ne sont pas visibles comme cela a été le cas précédemment (II-1.2). Nous avons aussi observé ce type d'échantillon en microscopie électronique en transmission afin de visualiser les nanofibres dans le composite (figure 22).

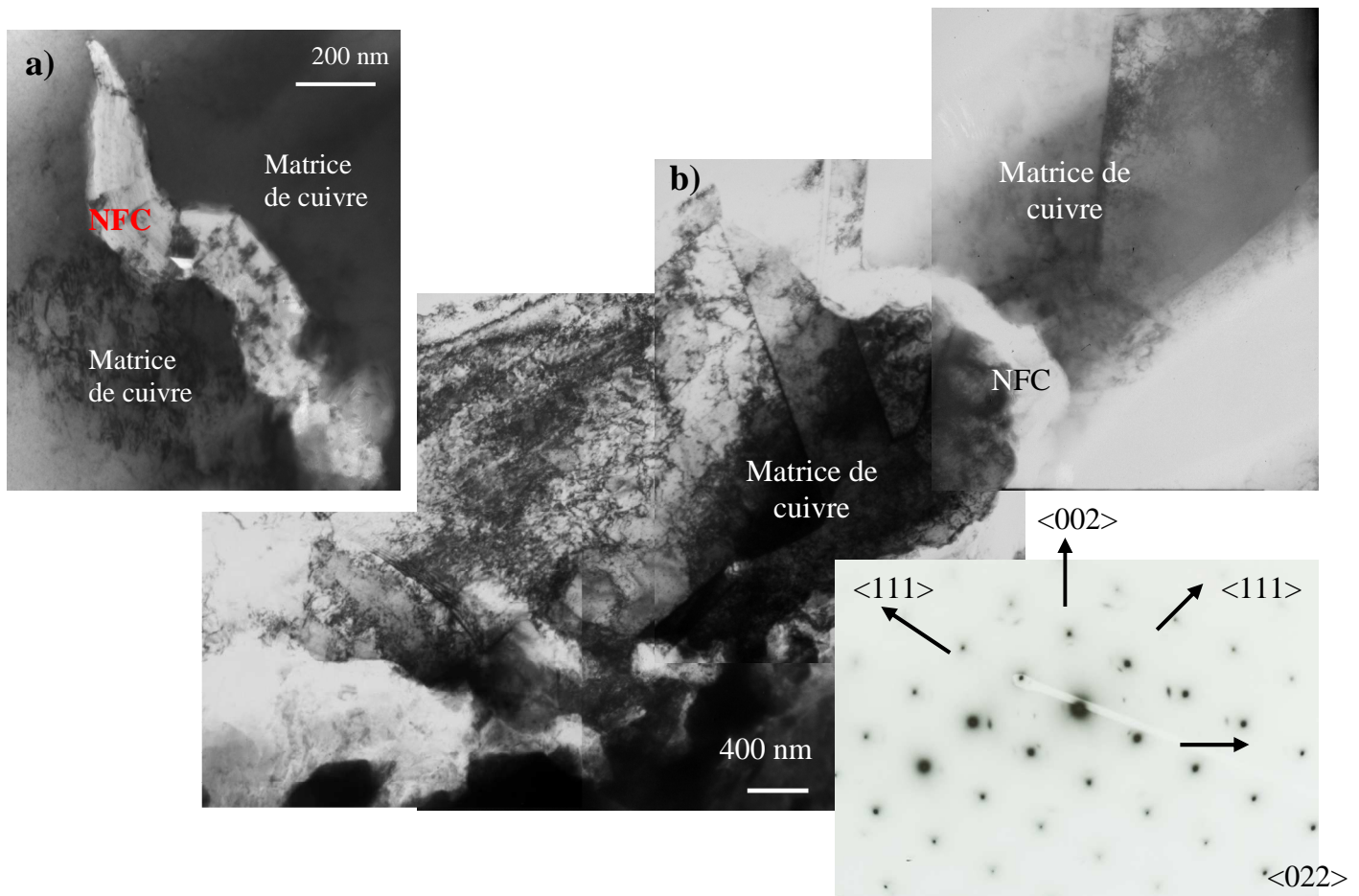


Figure 22 : a) b) Micrographies MET d'un échantillon Cu-5% NFC densifié, élaboré par décomposition du sel de cuivre (faible grandissement)

Les figure 22 et 23 montrent plusieurs micrographies obtenues sur un échantillon Cu/NFC élaboré par la méthode de décomposition d'un sel de cuivre. Plusieurs points importants sont analysés :

- La matrice de cuivre (figure 22-b) présente une forte densité de dislocations dans les grains voisins des NFC. Ces dislocations peuvent permettre l'accommodation des contraintes induites par la différence de CDT entre la matrice de cuivre et les NFC.

La taille des grains de cuivre est micronique (cf. cliché de diffraction d'un grain de cuivre - orientation  $\langle 110 \rangle$ ). Cette augmentation de la taille des grains par rapport aux grains initiaux nanométriques est due aux différents traitements thermiques subis par le dépôt.

Aucune porosité n'est visible sur les zones amincies, ce qui prouve que ces composites sont bien densifiés.

- La microstructure des NFC (figure 22-a et 23) est comparable à celle observée sur les fibres brutes avant dépôt (chapitre 2-III-1). Cette observation nous permet de penser que cette méthode d'élaboration n'induit pas de modification fondamentale de la structure des NFC et conserve leurs propriétés intrinsèques. Les nanofibres semblent bien dispersées dans la matrice, aucune agglomération n'est visible sur ces micrographies. La géométrie des NFC n'est pas rectiligne ce qui est en accord avec les observations faites en MEB.

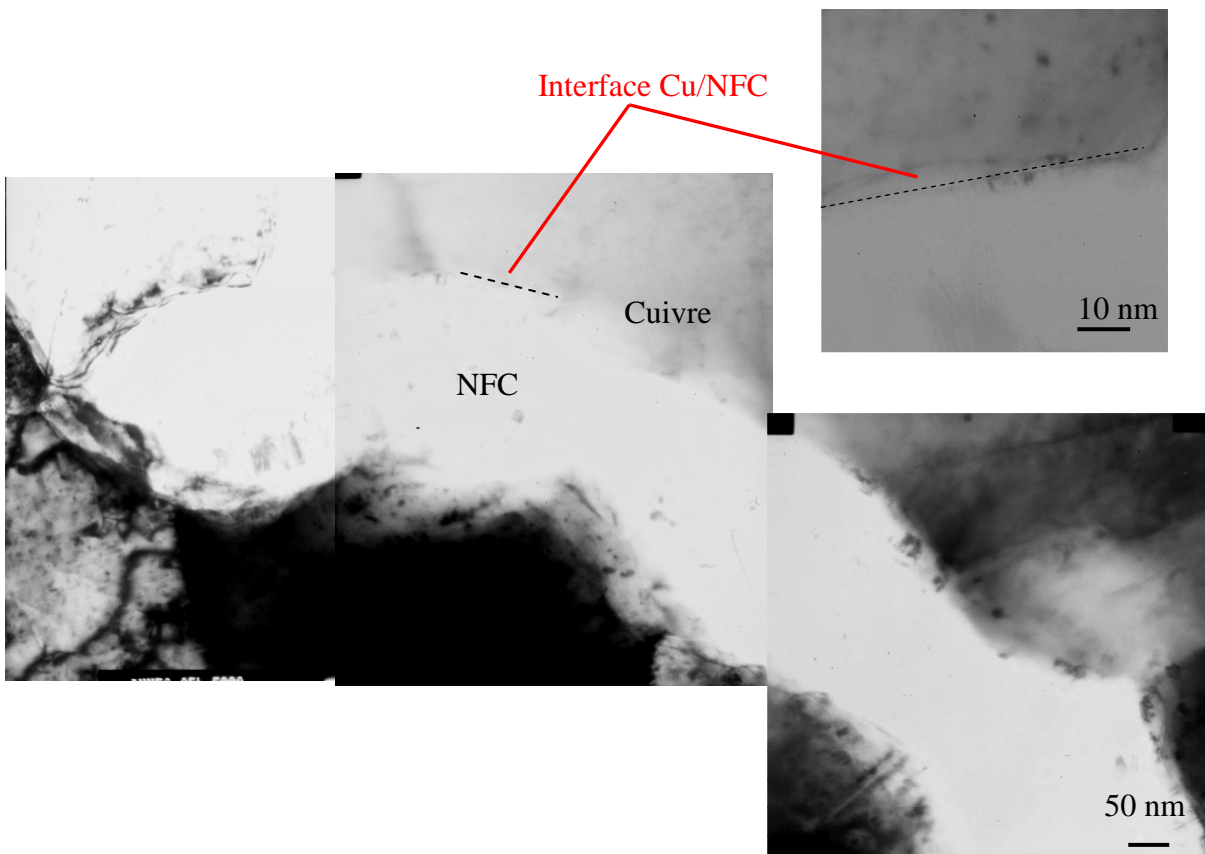


Figure 23 : Micrographie MET du composite Cu – 5 % NFC élaboré par décomposition de nitrate de cuivre (fort grandissement)

- Sur l'ensemble des échantillons observés en MET, aucune délamination ou porosité ne sont observées. Ces observations montrent une adhésion forte entre la matrice et le renfort. La présence de dislocations dans la matrice de cuivre aux interfaces Cu/NFC ainsi que les traitements chimiques imposés aux NFC (augmentation de la quantité d'oxygène en surface des NFC lié à une possible création de liaisons C-O-Cu) peut expliquer ces analyses.

#### 4) Frittage des poudres composites

Dans les conditions de frittage choisies (650°C, 20 min, 50-80 MPa), les poudres composites préparées par mélange peuvent être frittées telles quelles puisque le cuivre dendritique ne contient pas d'oxyde.

Par contre, les poudres élaborées par la méthode « electroless » sont très oxydées comme le montre le diagramme de DRX de la figure 24. Le frittage sous charge de la poudre non désoxydée, même sous Ar/H<sub>2</sub>, ne permet pas d'éliminer la totalité de l'oxyde de la pastille (cf. II 2.4) chapitre 1). Comme dans le cas du cuivre pur, un échantillon très hétérogène est obtenu avec un cœur oxydé et non densifié. La densification globale est donc insuffisante et par conséquent la tenue mécanique et les propriétés thermiques sont médiocres.

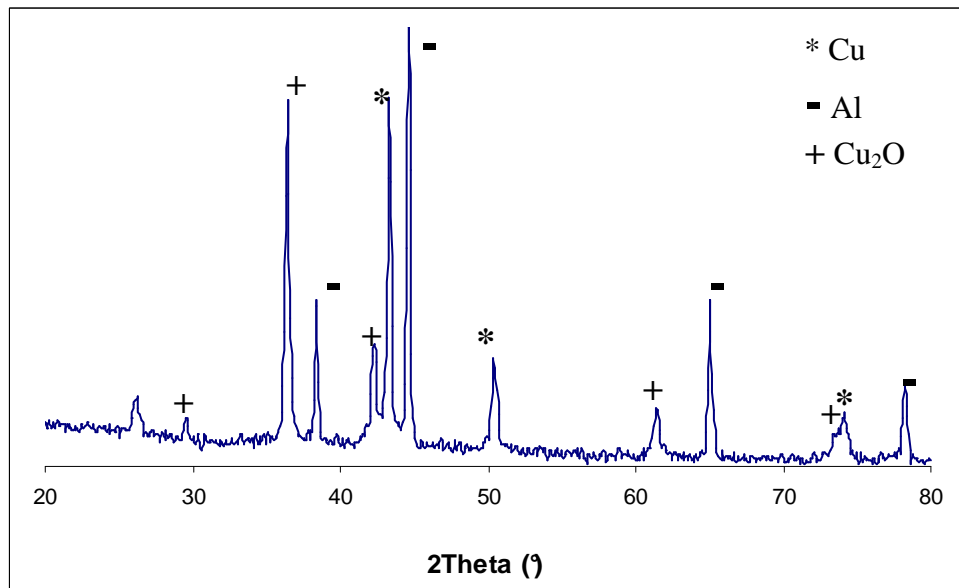


Figure 24 : Diagramme de DRX d'une poudre Cu-NFC synthétisée par voie electroless

Plus précisément, nous avons pu observer que la densification n'excède pas 95 % lorsque des poudres non désoxydées sont utilisées, tandis qu'une densification totale (~100 %) est obtenue si l'oxyde de cuivre est éliminé au préalable. De plus, l'oxyde de cuivre étant beaucoup moins conducteur thermique que le cuivre pur (respectivement 78 W/m.K et 400 W/m.K), il n'est donc pas souhaitable que le composite en contienne.

Il faut noter qu'il est difficile d'obtenir des échantillons denses à 100 % (figure 25) quand le pourcentage volumique de NFC augmente, dans la mesure où des amas de fibres créent des défauts d'empilement et des pores de grande dimension difficiles à éliminer.

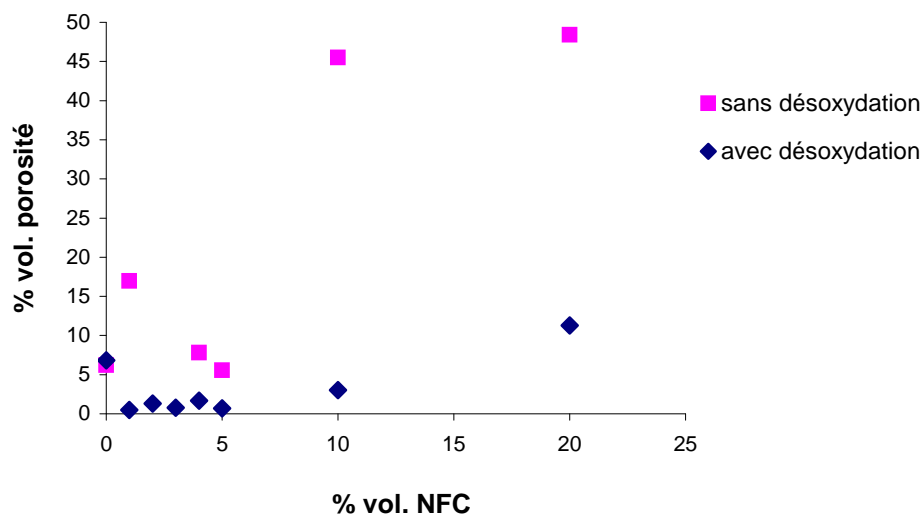


Figure 25 : Evolution de la porosité dans le composite désoxydé ou non selon la fraction volumique de NFC



En théorie, on devrait avoir grâce au procédé « electroless », une interface forte entre les fibres et la matrice constituée d'oxygène, d'étain et de palladium, et seulement une couche de groupements oxygénés dans le cas de la méthode par décomposition du sel de cuivre. A ce stade de l'étude et d'après les observations faites en microscopie électronique, il semblerait que les échantillons issus de la décomposition du nitrate de cuivre soient meilleurs en terme de répartition du renfort et d'interfaces cuivre/nanofibres que les composites élaborés par dépôt electroless. Les propriétés physiques mesurées pour les deux types de composites sont détaillées dans les paragraphes suivants, et devraient être à priori meilleures pour les échantillons élaborés par décomposition du sel de cuivre.

### III – Propriétés

#### 1) Densité

Les conclusions énoncées dans le chapitre 1 pour le cuivre pur indiquent qu'il est impératif que la densité soit proche de 100 % pour espérer atteindre une conductivité thermique proche de la conductivité théorique idéale. Nous avons donc mesuré tout d'abord la densité de chacun de nos échantillons par les méthodes décrites au Chapitre 4. Les résultats expérimentaux pour le composite Cu – NFC élaboré par métallurgie des poudres sont présentés sur la figure 26 car ce procédé de synthèse ne met en jeu aucune réaction chimique, la fraction volumique de NFC présente dans le composite est donc parfaitement contrôlée.

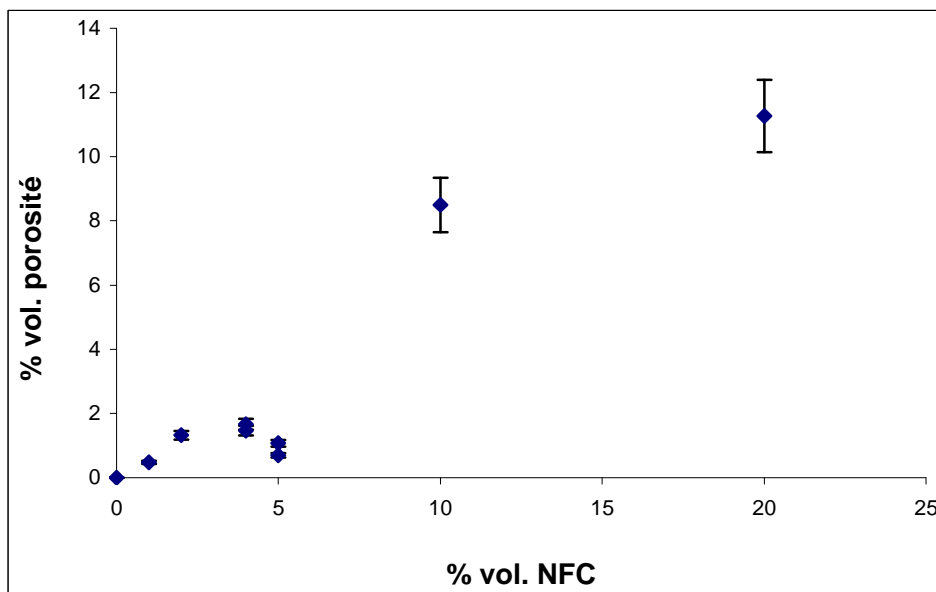


Figure 26 : Evolution de la fraction volumique de porosité avec la teneur en NFC (mét. poudres)

La densification du composite est correcte ( $\geq 98$  %) lorsque la fraction volumique de NFC n'excède pas 5 %. Au-delà de cette valeur, il devient difficile de densifier le composite car les nanofibres forment un réseau interconnecté rigide qui va empêcher le réarrangement des grains

de cuivre. De plus, à forte fraction volumique, les NFC sont davantage présentes sous forme de pelotes contenant des vides dans lesquels le cuivre ne peut pas pénétrer [VER07][PEI07][FEN05]. En théorie, il est tout à fait possible de modifier de manière significative les propriétés thermiques du cuivre en y ajoutant moins de 5 % en volume de NFC puisque le seuil de percolation des nanofibres se situe en deçà de cette valeur (cf. III-4 du Chapitre 2). Nous allons donc préférentiellement élaborer des composites contenant 5 % ou moins en volume de NFC, ce qui devrait permettre une bonne densification et une bonne répartition des nanofibres dans la matrice.

## 2) Conductivité thermique

Les résultats expérimentaux de diffusivité thermique seront présentés dans ce paragraphe plutôt que les valeurs de conductivité afin de ne pas prendre en compte l'incertitude liée à la densité de l'échantillon. Nous allons donc étudier ici les propriétés thermiques du composite Cu/NFC en fonction de la fraction volumique de NFC et comparer les résultats obtenus par les différents procédés d'élaboration.

### 2.1) Métallurgie des poudres

Voyons tout d'abord l'évolution de la diffusivité thermique du composite élaboré par métallurgie des poudres en fonction du taux de NFC qu'il contient et de l'atmosphère du traitement thermique (figure 27).

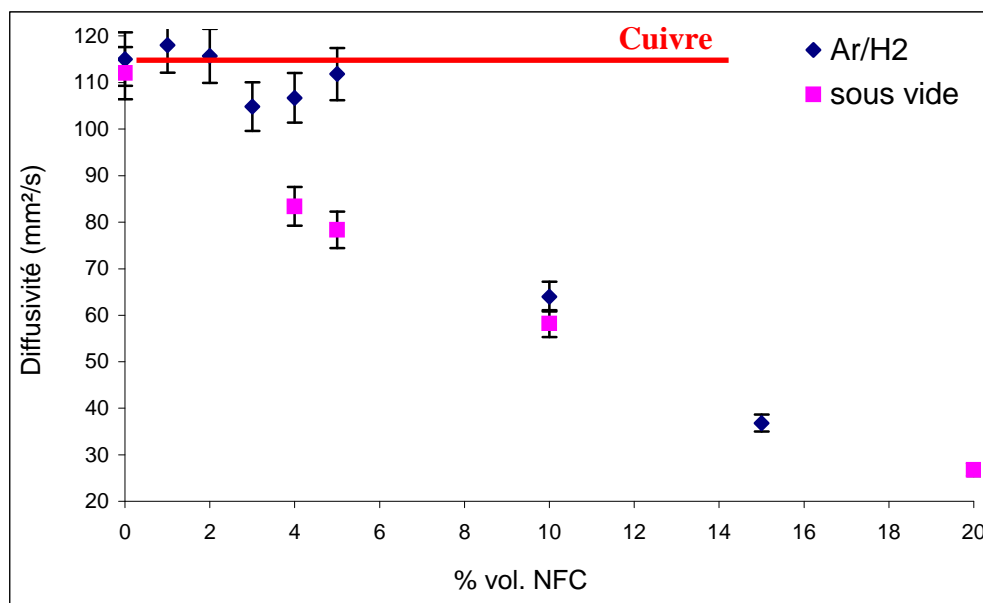


Figure 27 : Evolution de la diffusivité thermique du composite Cu/NFC élaboré par métallurgie des poudres en fonction du taux de NFC

Des différences notables sont observées pour quelques échantillons densifiés sous vide. Ceci tend à prouver que si la poudre n'est pas parfaitement désoxydée avant le frittage, alors un vide

primaire n'est pas suffisant dans ces conditions de température pour éliminer l'oxyde et les performances thermiques du matériau sont diminuées.

Par ailleurs, la diffusivité reste pratiquement constante jusqu'à une fraction volumique de NFC de 5 %. Au-delà, une chute de plus de 50 % de la diffusivité est observée. Ceci est du en partie à la porosité présente (environ 10 %) dans les composites contenant plus de 5 % en volume de NFC. Il est possible de s'affranchir de l'effet de la porosité en comparant la diffusivité du composite à celle du cuivre pur contenant le même taux de porosité. La figure 28 représente le rapport  $k_{\text{composite}} / k_{\text{cuivre}}$  à taux de porosité équivalent en fonction de la fraction volumique de NFC.

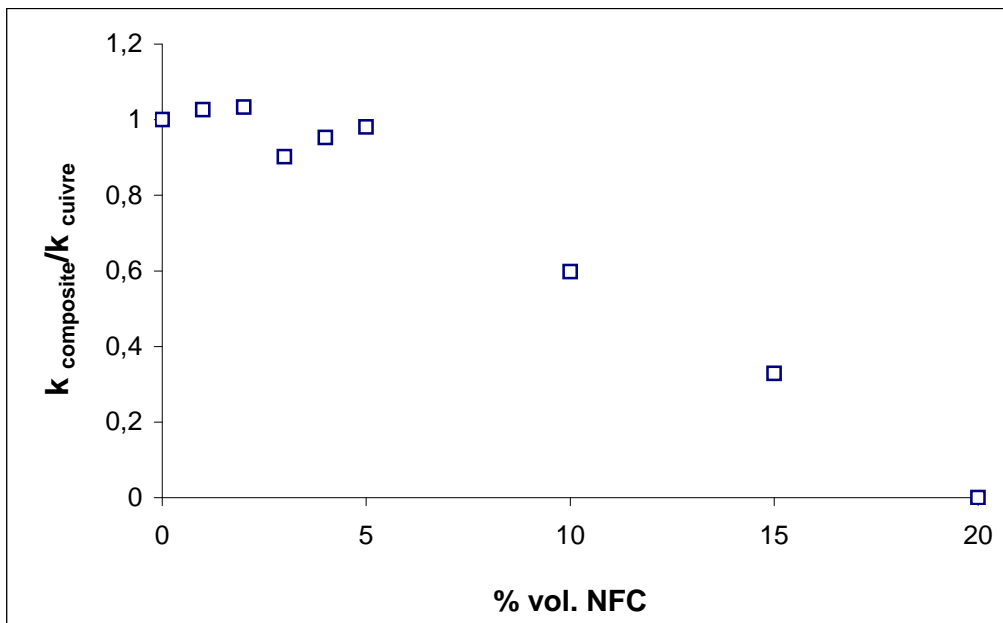


Figure 28 :  $k_{\text{composite}} / k_{\text{Cu}}$  de même porosité en fonction du pourcentage volumique de NFC

Il apparaît que même en prenant en compte le paramètre porosité, la diffusivité du composite est largement inférieure à celle du cuivre pur lorsque la fraction volumique de NFC excède 5 %. Le facteur principal responsable de cette chute de diffusivité est certainement lié au mauvais transfert thermique entre les nanofibres et la matrice et entre les nanofibres elles-mêmes. En effet, au-delà de 5 %, le seuil de percolation des NFC est atteint et il y a a priori davantage d'agglomérats de NFC dans lesquels les contacts fibre/fibre seraient peu conducteurs thermiques ce qui contribuerait à diminuer la conductivité globale du composite.

D'une manière générale, ce procédé de synthèse ne favorise pas la création de liaisons fortes entre le renfort et la matrice car le cuivre et le carbone ne réagissent pas. Il faut donc rajouter un élément entre les deux constituants afin de les lier chimiquement.

Les échantillons résultant d'un simple mélange mécanique peuvent être schématisés comme sur la figure 29. Etant donné qu'il n'y a pas de réaction chimique entre le renfort et la matrice, le contact entre les deux éléments n'est pas parfait ce qui n'est pas favorable à un bon transfert thermique. Cette absence de liaison chimique va empêcher également un transfert des propriétés

thermomécaniques de la fibre vers le cuivre, ce qui aura pour conséquence de ne pas faire diminuer le CDT du cuivre.

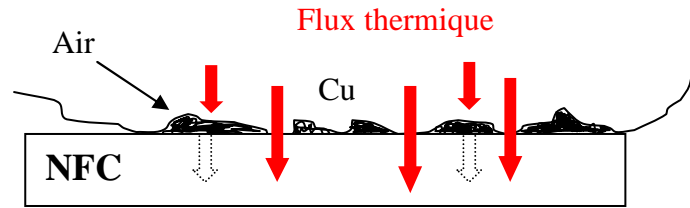


Figure 29 : Schéma d'une interface Cu/NFC dans un composite élaboré par métallurgie des poudres

## 2.2) Dépôt electroless

La diffusivité thermique des composites synthétisés par dépôt electroless devrait être en principe meilleure puisque ce procédé chimique permet la création d'une liaison chimique entre la nanofibre et le cuivre. La figure 30 présente les résultats des mesures de diffusivité en fonction de la fraction volumique de NFC des composites élaborés par dépôt electroless et compression à chaud.

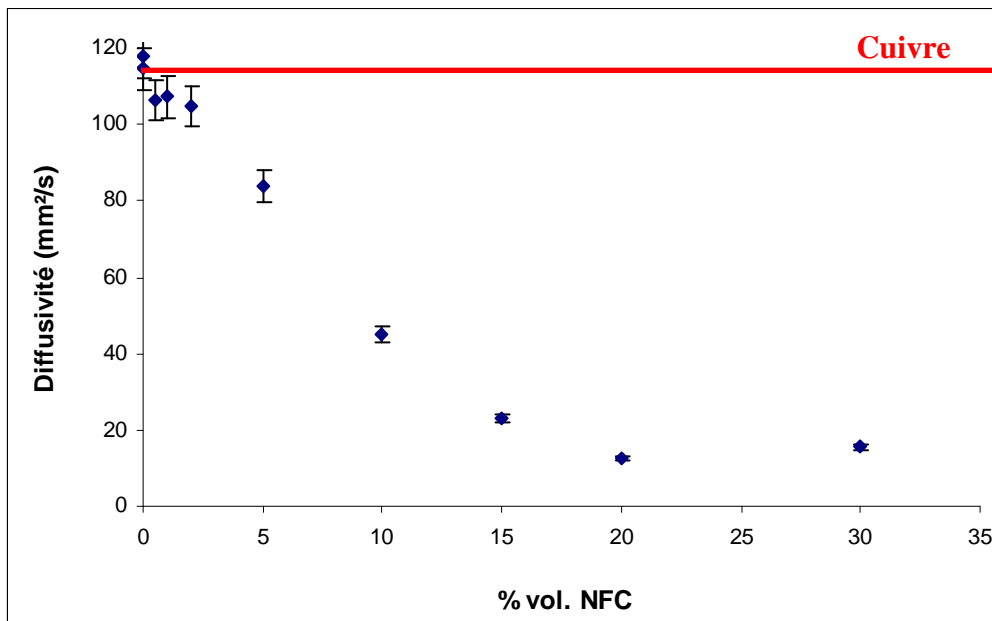


Figure 30 : Evolution de la diffusivité thermique du composite Cu/NFC élaboré par dépôt electroless en fonction du taux de NFC

En pratique, une forte décroissance de la conductivité thermique est observée dès 5 % en volume de NFC. Ceci est dû, dans ce cas encore, en partie à la forte porosité (> 10 %) contenue dans les échantillons à teneur supérieure à 5 % vol. de NFC. Le graphique de la figure 31 représente le rapport entre la conductivité du composite et celle du cuivre pur à taux de porosité équivalent. Ce rapport n'excède jamais 100 %, c'est-à-dire que la conductivité du composite est

toujours inférieure à celle du cuivre pur. Il est donc évident qu'hormis la porosité, d'autres paramètres font chuter la conductivité du composite.

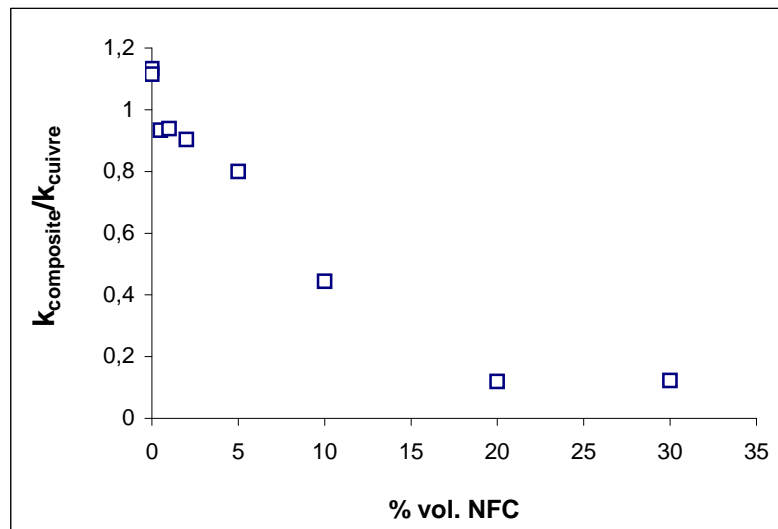


Figure 31 :  $k_{\text{composite}} / k_{\text{Cu pur}}$  pour un même taux de porosité en fonction du % vol. de NFC

Tout d'abord, il est possible que les traitements chimiques successifs imposés aux nanofibres altèrent leurs propriétés thermiques et que leur conductivité réelle soit beaucoup moins élevée que celle annoncée par le fabricant. La conductivité thermique du composite sera alors plus faible que celle escomptée.

De plus, les interfaces cuivre – nanofibres de carbone peuvent être également responsables de la chute de conductivité. Les NFC sont recouvertes de groupements oxygénés apportés par la fonctionnalisation, d'étain et de palladium, puis de cuivre. Cette succession d'éléments chimiques entre le renfort et la matrice peut agir comme résistance de contact qui ne favoriserait pas les transferts thermiques entre l'un et l'autre.

Enfin, il est très probable que la dispersion des NFC ne soit pas optimale lorsque le seuil de percolation est dépassé et que la présence de pelotes de nanofibres soit défavorable au transfert de la chaleur dans le matériau (présence d'interfaces peu conductrices fibre/fibre).

### 2.3) Décomposition du sel métallique

La figure 32 présente les valeurs mesurées pour les composites élaborés par décomposition du nitrate de cuivre sur des NFC de différentes natures : brutes, fonctionnalisées par  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  et activées Sn + Pd.

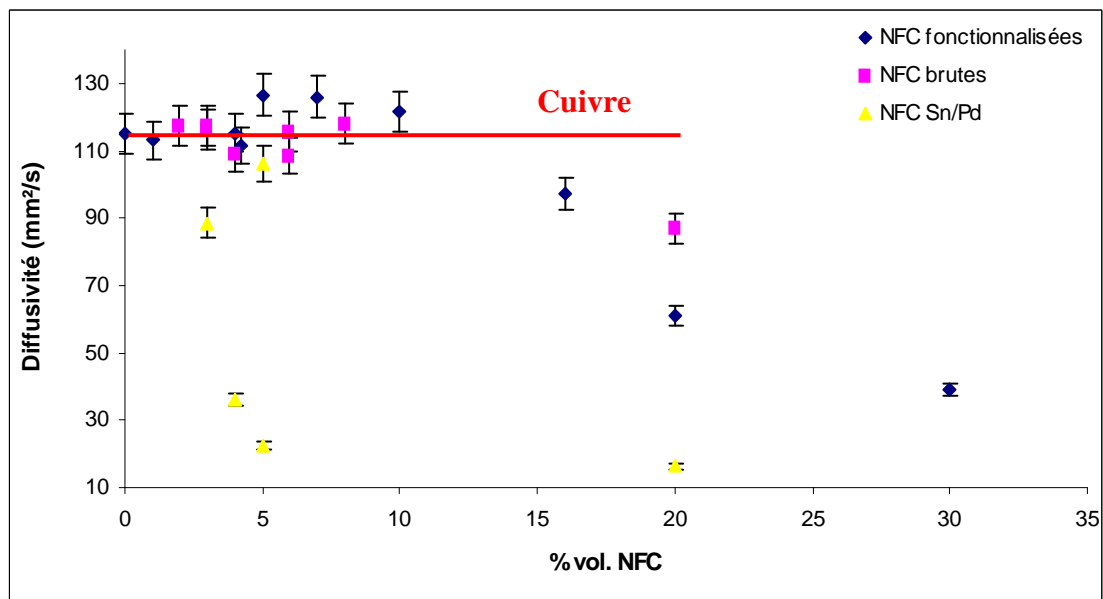


Figure 32 : Evolution de la diffusivité thermique du composite Cu/NFC élaboré par décomposition de nitrate de cuivre en fonction du taux de NFC

Comme le montre la figure 32, les composites à base de NFC activées Sn et Pd ont une diffusivité thermique nettement plus faible que ceux contenant des NFC brutes ou fonctionnalisées. Ceci confirme le fait que la succession de couches de groupements fonctionnels greffés à la surface des fibres constitue une barrière thermique à chaque interface NFC/Cu, ce qui diminue la conductivité thermique globale du matériau.

Nous avons pu améliorer les propriétés thermiques du cuivre pour une fraction volumique de NFC inférieure à 10 % en volume (résultats reproductibles). La présence de groupements oxygénés apportés par la fonctionnalisation ou par le traitement aux ultrasons semble constituer une interface favorable au transfert thermique entre les fibres et la matrice par le biais d'une liaison Cu – O - C.

Au-delà de 10 % des problèmes de densification sont rencontrés comme dans le cas des composites élaborés par les autres méthodes. L'amélioration des propriétés thermiques reste alors inférieure à ce qui pouvait être espéré. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les nanofibres n'ont peut-être pas la conductivité thermique annoncée par le fabricant et/ou, qu'elles sont insuffisamment dispersées et/ou, que les contacts entre fibres sont peu conducteurs et enfin que les interfaces NFC/Cu ne sont pas optimales pour le transfert de phonons.

### 3) Coefficient d'expansion thermique

Le composite Cu/NFC doit non seulement avoir de bonnes propriétés de conduction thermique mais aussi des propriétés thermomécaniques adaptées à une utilisation dans les drains thermiques pour l'électronique de puissance. Le composite est fixé par l'intermédiaire d'un joint

de brasure ou par la méthode DBC (Direct Bonding Copper) à un substrat en alumine dont le coefficient de dilatation est voisin de  $8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Lorsque le système est en fonctionnement, il chauffe et chacun de ses constituants se dilate. Le composite doit donc avoir un coefficient d'expansion thermique le plus proche possible de celui de l'alumine afin d'éviter l'apparition de contraintes mécaniques lors des montées et descentes en température liées à l'utilisation du système. Le schéma ci-dessous (figure 33) illustre les déformations engendrées par la différence de CDT entre le cuivre, habituellement utilisé pour cette application, et le substrat en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur lequel il est fixé. Grâce aux propriétés thermomécaniques remarquables des NFC (dilatation négative dans le sens longitudinal), une diminution importante du CDT du composite est attendue afin d'augmenter la durée de vie des circuits utilisés dans l'électronique de puissance.

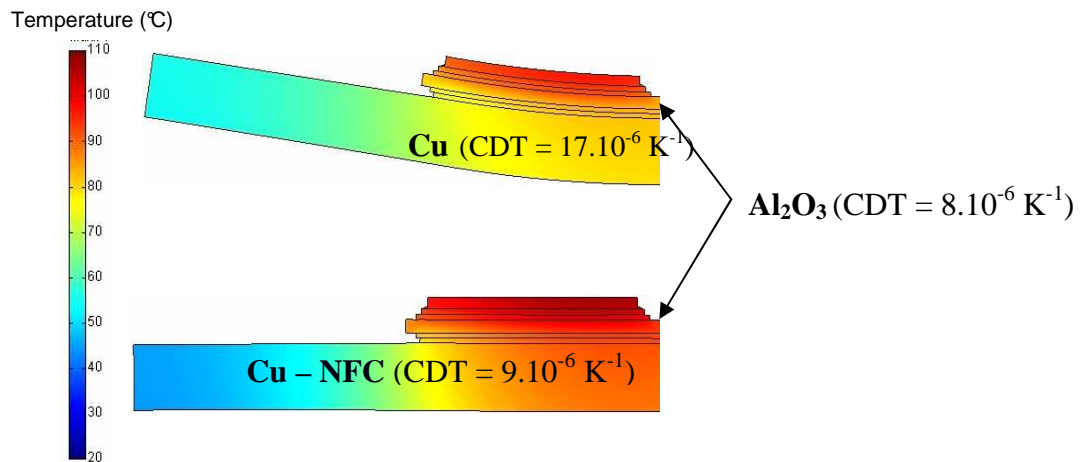


Figure 33 : Déformation d'un composant électronique de puissance soumis à une montée en température

Le coefficient de dilatation thermique des composites a été mesuré par dilatométrie (voir annexe VIII). Le CDT calculé par la loi des mélanges a été reporté sur la courbe de la figure 34. Les valeurs théoriques de coefficient d'expansion thermique de la matrice et du renfort ont été prises respectivement égales à  $17.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $-1.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

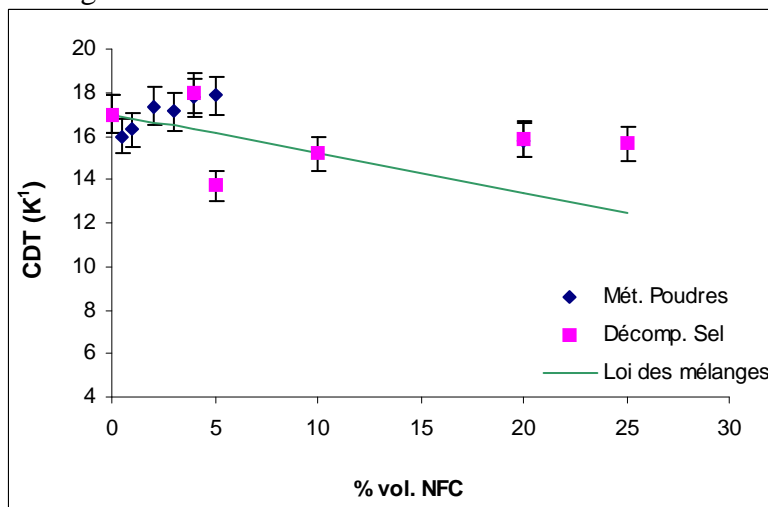


Figure 34 : Coefficient d'expansion thermique des composites élaborés par métallurgie des poudres et décomposition du sel de cuivre ; calculé avec la loi des mélanges

La décroissance attendue du coefficient de dilatation thermique du composite n'apparaît pas clairement sur la figure 34. Quelques échantillons donnent bien une valeur plus faible que celle du cuivre pur mais l'effet des nanofibres de carbone ne semble pas significatif pour les taux volumiques les plus importants. La mesure de la dilatation est effectuée dans le sens de la compression ; dans le cas d'un alignement des nanofibres perpendiculairement à cet axe, leur effet sur la dilatation du matériau est alors fortement amoindri (valeur de CDT beaucoup plus importante perpendiculairement à l'axe des NFC). Des essais complémentaires devront donc être réalisés sur des échantillons de plus grandes dimensions et selon les différentes directions de l'espace.

## IV – Modélisation

Nous avons, de même que pour le cuivre, réalisé des simulations analytiques et numériques des propriétés thermiques des composites cuivre – nanofibres de carbone afin d'évaluer et de comprendre nos résultats expérimentaux.

$k_{\text{eff}}$  : conductivité effective du matériau

$k_m, k_f$  : conductivités thermiques respectives de la matrice et du renfort

$V_m$  et  $V_f$  : fractions volumiques respectives de la matrice et du renfort

$R_{\text{th}}$  : résistance thermique à l'interface fibre / matrice

$C$  : conductance thermique (inverse de  $R_{\text{th}}$ )

$a$  : rayon de l'inclusion

### 1) Modèles analytiques

Beaucoup de modèles analytiques décrivant des matériaux biphasés existent, mais peu sont appropriés à notre cas, c'est à dire, aux composites à renforts nanométriques unidimensionnels.

- Le premier modèle étudié lorsqu'il s'agit de composites est la loi des mélanges. La conductivité  $k_{\text{eff}}$  d'un matériau biphasé s'exprime de la manière suivante :

$$k_{\text{eff}} = k_m \cdot V_m + k_f \cdot V_f$$

$k_m$  est égal à la conductivité thermique du cuivre pur, soit 400 W/m.K. La valeur de la conductivité thermique des NFC est de 1200 W/m.K dans le sens longitudinal et 5 W/m.K perpendiculairement à leur axe.



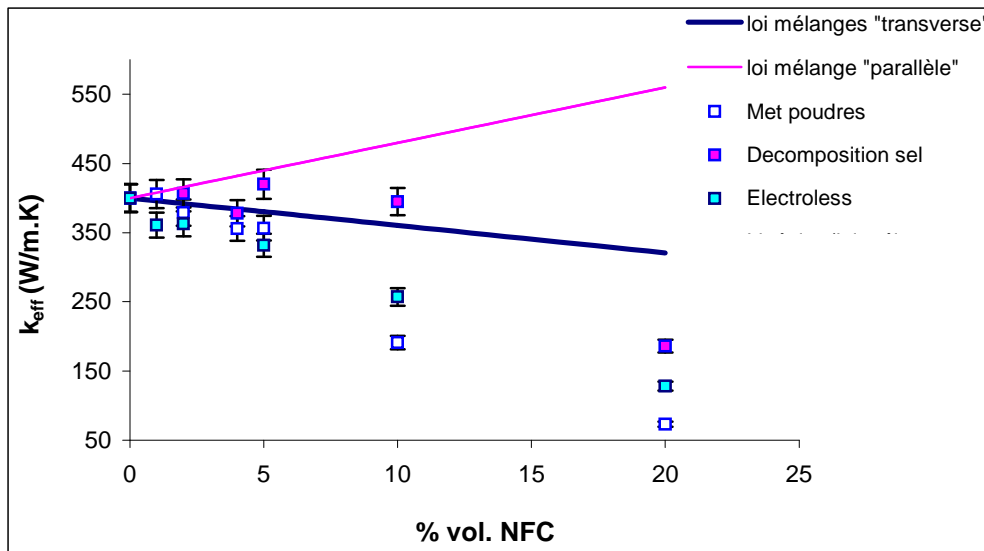


Figure 35 : Evolution de la conductivité thermique du composite en fonction de la fraction volumique de fibres : résultats expérimentaux et loi des mélanges

La figure 35 présente les valeurs de conductivité thermique mesurées expérimentalement en fonction de la fraction volumique de nanofibres, ainsi que les valeurs calculées d'après ce premier modèle. Afin d'obtenir les conductivités maximum et minimum grâce à ce modèle, nous avons fait la distinction entre une loi des mélanges dite « parallèle » où est pris en compte la conductivité des NFC selon leur axe, c'est-à-dire 1200 W/m.K et une loi dite « transverse » où est considéré la valeur de conductivité des NFC perpendiculairement à leur axe, i.e. 5 W/m.K.

Il est logique que les valeurs expérimentales des échantillons élaborés par dépôt electroless et métallurgie des poudres ne suivent pas la courbe théorique de loi des mélanges, puisque dans notre matériau composite :

- l'orientation des NFC est très probablement aléatoire ce qui moyenne la conductivité mesurée,
- les interfaces NFC/Cu ne sont pas parfaites et présentent des résistances thermiques.

De plus, ce type de composite contient de nombreux défauts tels que des porosités et des agglomérats de nanofibres contenant du vide, autant d'éléments qui tendent à diminuer la conductivité thermique réelle par rapport à la conductivité idéale.

En revanche, dans le cas du composite élaboré par décomposition du sel de cuivre, les valeurs expérimentales sont comprises entre les bornes données par ce modèle ce qui montre que les interfaces Cu/NFC semblent favorables au transfert de chaleur. Pour atteindre la borne supérieure jusqu'à de forts taux volumique de NFC, il faudrait que les NFC soient parfaitement orientées dans le composite et réaliser la mesure de diffusivité dans la direction des nanofibres.

- Modèle d'Hasselmann et Johnson [LEE06]:

Ce modèle fait intervenir davantage de paramètres tels que la taille de l'inclusion ainsi que la conductance  $C$  ( $W/K.m^2$ ) =  $1/R_{th}$  aux interfaces fibres/matrice,  $R_{th}$  étant la résistance thermique présente aux interfaces fibres/matrice.

$$k_{eff} = k_m \left[ 1 + \frac{v_e - \left( \frac{k_m}{C.a} \right) \frac{v_f k_f}{k_f - k_m}}{\frac{v_m}{2k_m} + \frac{1}{k_f + k_m} + \left( \frac{k_m}{C.a} \right) \frac{(1 + v_f) k_f}{2k_m (k_f - k_m)}} \right]$$

La valeur de  $a$  choisie correspond au diamètre des NFC, soit 150 nm. L'évolution de la conductivité thermique en fonction de la résistance thermique de contact pour différentes fractions volumiques de NFC est représentée sur la figure 36.

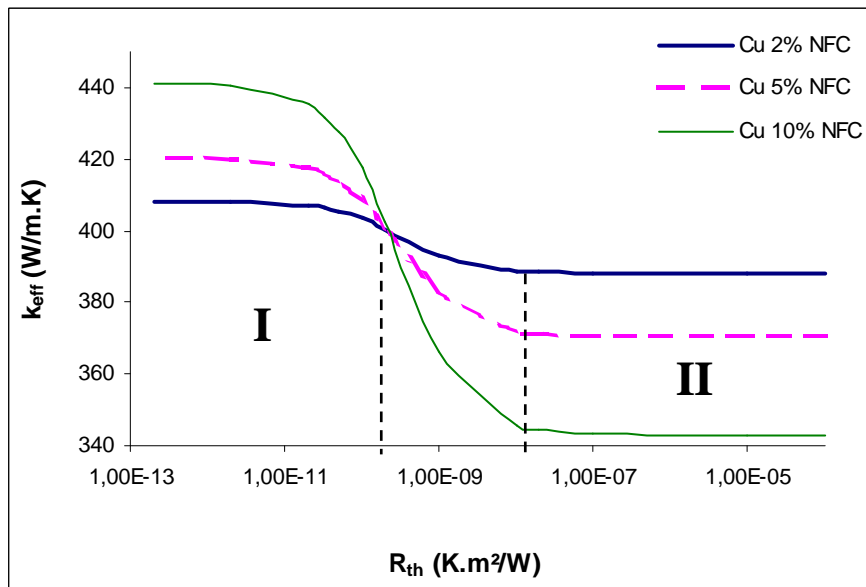


Figure 36 : Evolution de la conductivité thermique avec la résistance de contact aux interfaces Cu/NFC pour différentes fractions volumiques de NFC (2, 5 et 10 % en volume)

D'après les courbes de la figure 36, lorsque la résistance thermique de contact est élevée ( $> 1.10^{-8}$  K.m²/W, domaine II), c'est à dire lorsque les interfaces ne permettent pas un bon transfert de la chaleur entre le renfort et la matrice, la conductivité thermique est minimum. Dans ce cas, plus la fraction volumique de NFC augmente plus la conductivité thermique est faible puisque les interfaces Cu/NFC non conductrices sont prépondérantes.

Il y a ensuite un seuil (environ  $1.10^{-8}$  K.m²/W) au-delà duquel la conductivité augmente significativement jusqu'à atteindre une valeur asymptotique maximale. Dès que  $R_{th}$  est égale à environ  $2.10^{-10}$  K.m²/W (domaine I), la contribution des interfaces devient négligeable et plus on rajoute de NFC, plus la conductivité thermique du composite est élevée. Ceci est vrai jusqu'à une certaine fraction volumique de renfort. En effet, si nous avons pris en compte une résistance de contact aux interfaces entre nanofibres, la conductivité du composite serait inférieure à celle calculée ci-dessus pour les forts taux de NFC à cause de la multiplication des contacts NFC/NFC peu conducteurs [VER07].

Nous avons évalué la résistance de contact nanofibre/cuivre grâce au modèle de Hasselmann. L'évolution de la conductivité thermique du composite en fonction du taux volumique de NFC est présentée figure 37 pour différentes résistances de contact.

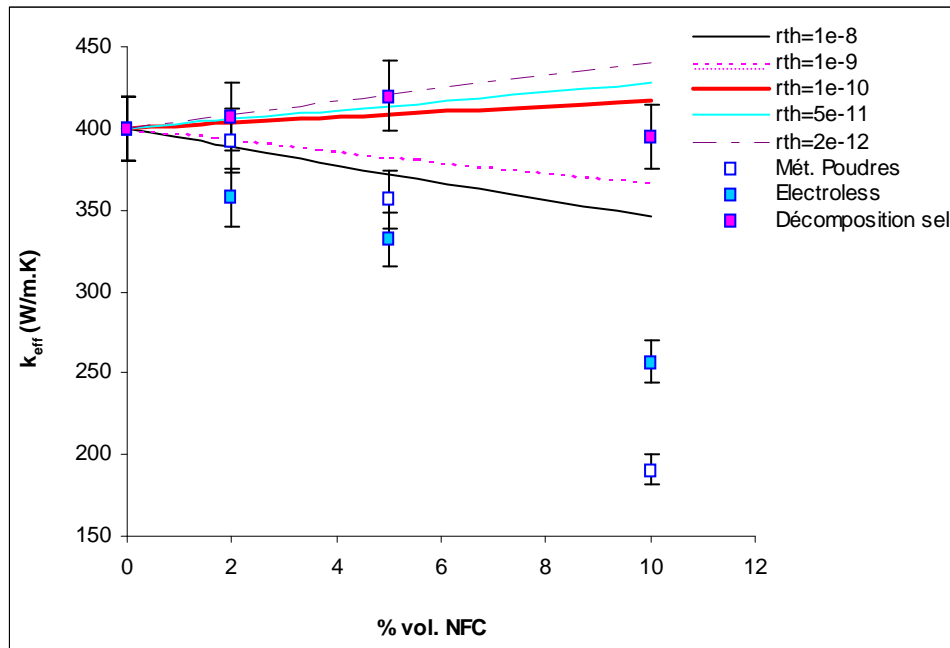


Figure 37 : Evolution de la conductivité thermique effective avec la fraction volumique de NFC pour différentes  $R_{th}$  ; valeurs expérimentales pour les différentes méthodes d'élaboration

Les valeurs expérimentales obtenues avec les trois méthodes de synthèse sont également reportées sur la figure 37. La conductivité des échantillons élaborés par dépôt « electroless » est inférieure à la conductivité prédite par le modèle de Hasselmann quelque soit la résistance de contact prise en compte. Ceci signifie que ce type d'échantillons a, d'une part, des interfaces Cu/NFC fortement résistives, et d'autre part des défauts de microstructure qui font diminuer la conductivité thermique effective du composite. On compte principalement parmi ces défauts la porosité et une petite quantité d'oxyde de cuivre résiduel.

La conductivité thermique des composites issus de la métallurgie des poudres pour une fraction volumique de NFC inférieure à 5 %, se rapproche de la conductivité prédite par le modèle pour une  $R_{th}$  de l'ordre de  $10^{-8}$  K.m<sup>2</sup>/W. Ceci signifie qu'en l'absence de liaison chimique entre le cuivre et les nanofibres de carbone, la résistance thermique de contact est estimée à environ  $10^{-8} - 10^{-9}$  K.m<sup>2</sup>/W. Au-delà de 5 % la valeur de conductivité du composite est en dessous de celle calculée par le modèle même lorsque la résistance de contact est élevée. Cette conductivité thermique médiocre est due très probablement à la présence de porosités aux interfaces et à une mauvaise dispersion des NFC, ce qui multiplie le nombre de contacts NFC/NFC peu conducteurs et par conséquent fait chuter la conductivité globale du composite.

En revanche, les matériaux élaborés par décomposition du nitrate de cuivre ont des conductivités thermiques proches de celles calculées avec le modèle d'Hasselmann. Pour les trois fractions volumiques étudiées sur la figure 37, la résistance de contact aux interfaces

NFC/Cu est inférieure à  $10^{-9}$  K.m<sup>2</sup>/W, ce qui témoigne d'interfaces transférant bien la chaleur. Cette valeur de  $R_{th}$  est à prendre avec précaution car elle est issue d'un modèle analytique relativement général. En effet, pour un tel composite, une interface serait considérée comme « idéale » lorsque  $R_{th}$  vaut environ  $10^{-8}$  K.m<sup>2</sup>/W [SCH08]. Lorsqu'il n'y a aucune liaison entre le renfort de carbone et la matrice cuivre cette résistance est estimée à  $10^{-6}$  K.m<sup>2</sup>/W [SCH08].

- Modèle composite à inclusions en forme d'aiguilles [BAL06]:

Les inclusions sont ici en forme d'aiguilles de longueur infinie alignées dans une matrice.

$$k_{eff} = k_f \left( 1 + 2v_f \frac{k_m - k_f}{k_m + k_f} \right)$$

- Modèle composite à renfort nanotubes de carbone [JU06] :

La forme elliptique est utilisée ici pour décrire les nano-renforts. Ce modèle considère les renforts répartis aléatoirement dans la matrice, c'est-à-dire un composite isotrope, et prend en compte une résistance thermique de contact aux interfaces renfort/matrice.

$$k_{eff} = k_m \left[ 1 + \left( \frac{v_f \alpha}{3} \cdot \frac{3}{\alpha + \frac{2x}{d} \cdot 3} \right) \right]$$

{  $\alpha$  est le rapport de forme du nano-renfort, ici égal à 100 et  $d$  son diamètre égal à 150 nm.  
 {  $x$  est le terme qui introduit la résistance de contact puisque  $x = R_{th} \cdot k_m$

Les deux modèles ont été regroupés sur la figure 38 ci-dessous :

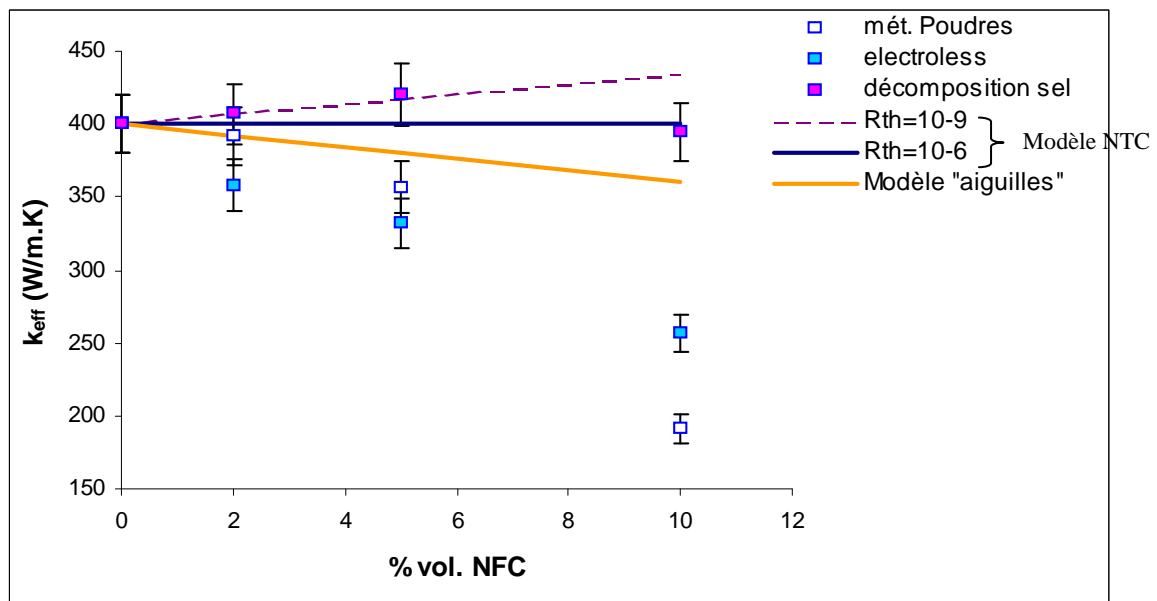


Figure 38 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la fraction volumique de NFC : valeurs expérimentales et analytiques d'après les modèles à inclusions de fort rapport de forme [BAL06] et composite renforcé de nanotubes [JU06]

Comme le montre la figure 38, le composite élaboré par décomposition du sel de cuivre a une conductivité proche de la conductivité théorique prédite par ce modèle avec une résistance de contact égale à  $10^{-9}$  K.m<sup>2</sup>/W jusqu'à une fraction volumique de 5 %, ce qui confirme une bonne répartition du renfort ainsi que des interfaces favorables aux transferts de chaleur pour ces faibles taux volumiques. Au-delà de 5 %, la valeur expérimentale est proche de la courbe calculée avec  $R_{th} > 10^{-6}$  K.m<sup>2</sup>/W. Ceci s'explique par le fait qu'à 10 % vol. de NFC, il y a de nombreux contacts entre nanofibres ayant une résistance thermique non négligeable. Nous pouvons donc dire que la résistance globale, comprenant la résistance des contacts Cu/NFC et NFC/NFC, est supérieure ou égale à  $10^{-6}$  K.m<sup>2</sup>/W. Le modèle décrivant des renforts de rapport de forme élevés et orientés perpendiculairement au flux thermique, ne s'adapte pas à notre composite. En effet, les nanofibres étant flexibles, elles ne sont pas présentes sous forme de filaments rectilignes alignés et indépendants dans la matrice. Ce modèle serait certainement plus adapté à un composite contenant des fibres de carbone, plus rigides.

Les composites élaborés par métallurgie des poudres ou dépôt électroless ont une conductivité thermique inférieure à celle prédite par tous les modèles, ce qui témoigne de la présence d'interfaces non favorables au transfert de chaleur (voir micrographies MET au II-1.2).

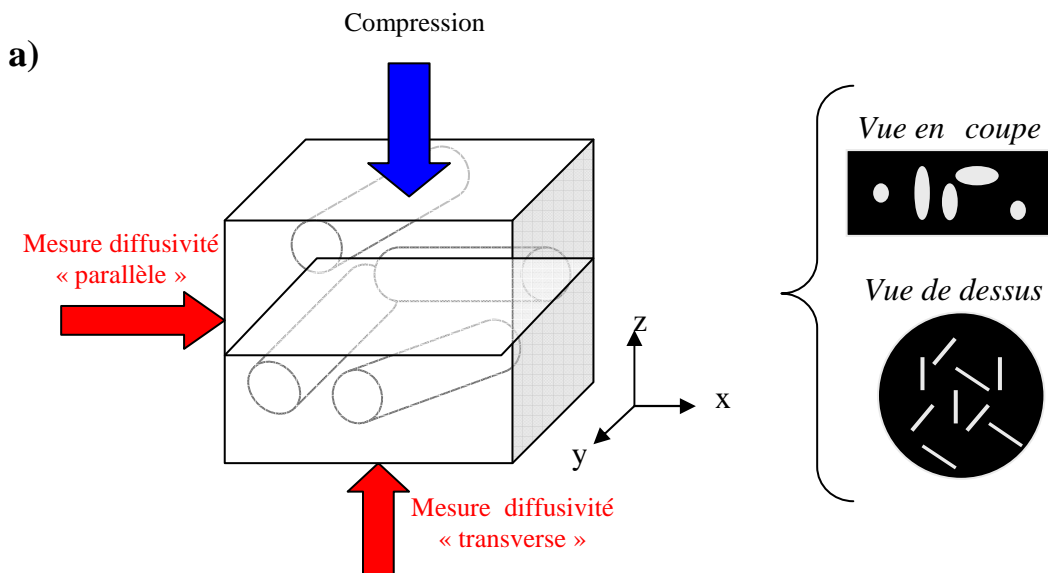
## 2) Modèles numériques

La procédure suivie pour modéliser le composite est reportée dans le X en annexe.

### 2.1) Modèle simplifié (NFC alignées)

#### - Géométrie :

Les nanofibres ont été représentées par des rectangles de rapport de forme supérieur ou égal à 10. En supposant que les NFC s'orientent aléatoirement dans un plan perpendiculaire au plan de compression lors de la mise en forme (figure 39-a), on peut aussi représenter les nanofibres sur les vues en coupe (i.e. dans un plan parallèle à l'axe de compression) par des cercles ou des ellipses comme le montre la figure 39-b). Le nombre d'inclusions représentées est de 10, ce qui est suffisant pour assurer la représentativité de la géométrie.



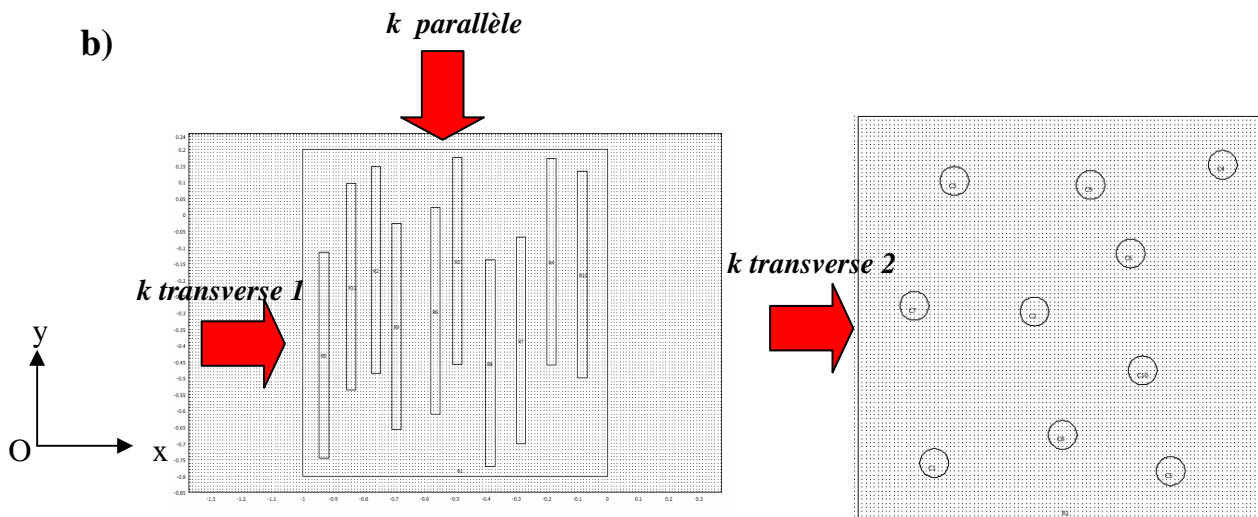


Figure 39 : a) Orientation idéale des fibres lors de la compression à chaud ; b) géométrie d'une section du composite Cu/NFC représentée sur COMSOL Multiphysics®

#### - Propriétés des matériaux :

Pour les nanofibres de carbone, nous avons choisi des valeurs de conductivité transverse et parallèle théoriques respectivement égales à 5 et 1200 W/m.K. Ces valeurs sont valables uniquement si les nanofibres sont orientées selon les axes (O, x, y) du repère. Nous verrons par la suite comment prendre en compte l'orientation des NFC dans ce repère. La conductivité du cuivre, quant à elle, est isotrope et égale à 400 W/m.K.

Pour déterminer les bornes supérieures et inférieures de la conductivité effective du matériau, nous avons représenté un modèle à fibres alignées selon l'axe (Oy) et n'étant pas en contact les unes avec les autres. Nous distinguons une conductivité dite « parallèle », qui correspond à des fibres alignées le long du flux thermique et une conductivité « transverse », notée  $k$  transverse 1 et 2 lorsque l'axe des NFC est perpendiculaire au flux thermique.

L'évolution de la conductivité thermique avec la fraction volumique de NFC est présentée sur la figure 40. Les points expérimentaux sont représentés par des carrés et les valeurs calculées numériquement par les courbes. Des bornes de la conductivité transverse 1 ont pu être définies selon la répartition du renfort dans la matrice (cf. chapitre 1 §2.2.1 du III).

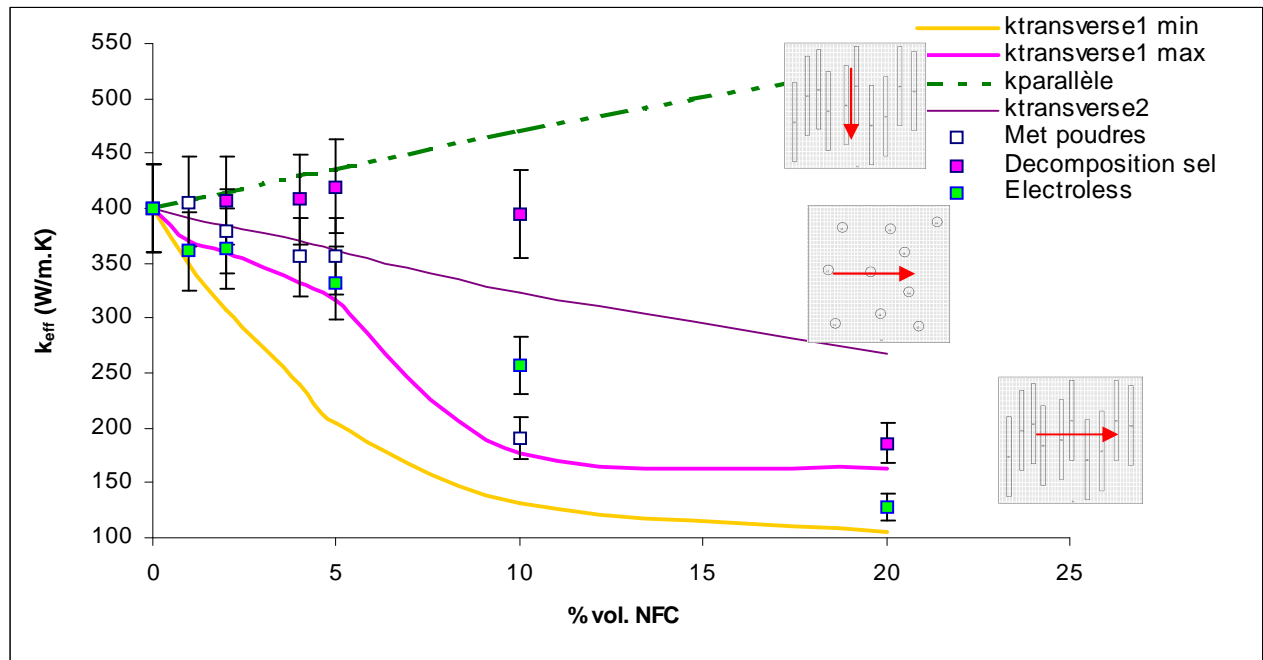


Figure 40 : Evolution de la conductivité thermique avec la fraction volumique de NFC : résultats expérimentaux et numériques (les schémas représentent une coupe idéalisée du composite et les flèches le sens du flux thermique appliqué)

Les valeurs expérimentales des échantillons préparés par métallurgie des poudres et dépôt electroless sont comprises entre les bornes transverse 2 et transverse 1 min. Pour ceux élaborés par décomposition du sel, la conductivité expérimentale est supérieure aux valeurs dites transverses. Les études en MET ont montré pour ce type d'échantillons que les interfaces sont de bonne qualité (II-3.3). L'amélioration de la conductivité pourrait alors s'expliquer par une orientation des nanofibres en partie dans la direction de compression ( $k_{global}$  des fibres compris entre  $k_{transverse}$  et  $k_{longitudinal}$  et supérieur à 400 W/m.K). En pratique, les NFC étant de très petite taille et très flexibles, le phénomène habituel d'orientation des fibres dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression ne semble pas avoir lieu. Le matériau est certainement moins anisotrope que celui obtenu avec des fibres de carbone microniques. Il faudrait réaliser des mesures de diffusivité dans la direction perpendiculaire à l'axe de compression pour vérifier cette hypothèse.

Ces modèles sont une première approche mais ne sont pas représentatifs d'un matériau réel. En effet, ils ne prennent pas en compte un certain nombre de paramètres tels qu'une orientation aléatoire du renfort dans la matrice ou bien une résistance thermique de contact aux interfaces Cu/NFC. Nous allons donc discuter dans les paragraphes suivants, des résultats numériques prenant en compte les paramètres énoncés ci-dessus.

## 2.2) Influence de l'orientation des NFC

Comme nous venons de le voir dans le matériau réel, les NFC, qu'elles soient sous forme de pelotes ou individualisées, ne sont pas totalement alignées dans la matrice. Il est donc nécessaire

de prendre en compte une désorientation des NFC dans nos modèles. On ne peut alors plus définir la conductivité des fibres comme étant égale 5 selon l'axe Ox et 1200 W/m.K selon Oy. Il faut prendre en compte leur désorientation par rapport à ces axes.

Pour cela, on applique une matrice de rotation au tenseur de conductivité des NFC :

$$\text{Conductivité} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 1200 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}$$

↑ Transposée de la matrice de rotation     
 ↑ Tenseur de conductivité     
 ↑ Matrice de rotation d'un angle  $\varphi$ /Ox

Pour montrer l'effet de la désorientation des fibres dans un plan, l'évolution de la conductivité thermique du composite a été représentée en fonction de l'angle de désorientation par rapport du flux de chaleur pour différentes fractions volumiques de NFC (figure 41).

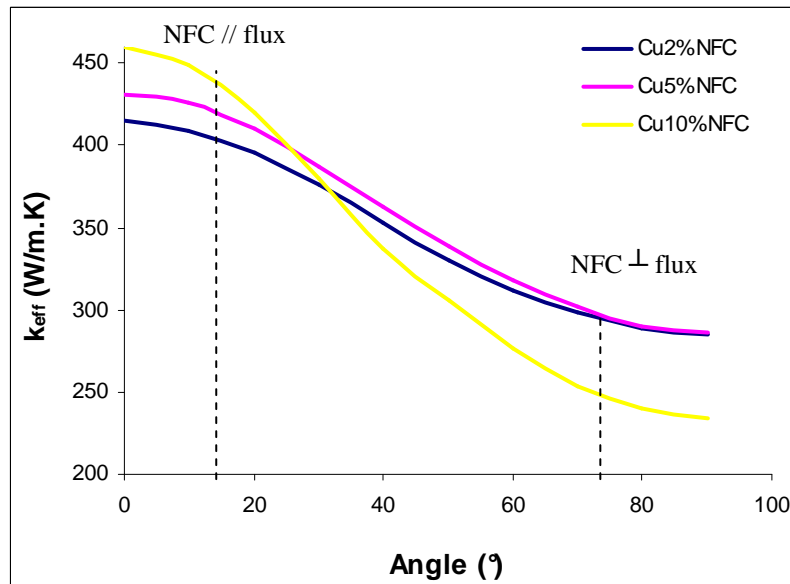


Figure 41 : Evolution de la conductivité thermique avec l'orientation des fibres dans un plan parallèle au flux thermique.

Au-delà d'une désorientation d'environ 15° de l'axe des fibres par rapport au flux thermique, la conductivité thermique résultante chute fortement (figure 41). Cela signifierait, dans le cas des composites obtenus par décomposition des sels ( $k \geq 400$  W/m.K), que les nanofibres sont orientées à plus ou moins 15° par rapport l'axe de compression ou tout au moins qu'une partie de la longueur des NFC se trouve au voisinage de l'axe de compression (même axe que le flux de chaleur). Un calcul numérique a été conduit en considérant une distribution d'angles pour l'ensemble des NFC (représentation schématique fig. 42-a). Le résultat (figure 42-b) montre là encore que les valeurs expérimentales de conductivité du composite obtenus par décomposition du sel sont significativement au dessus des valeurs numériques. La répartition des nanofibres dans ce composite pourrait donc être schématisée par le dessin de la figure 43.



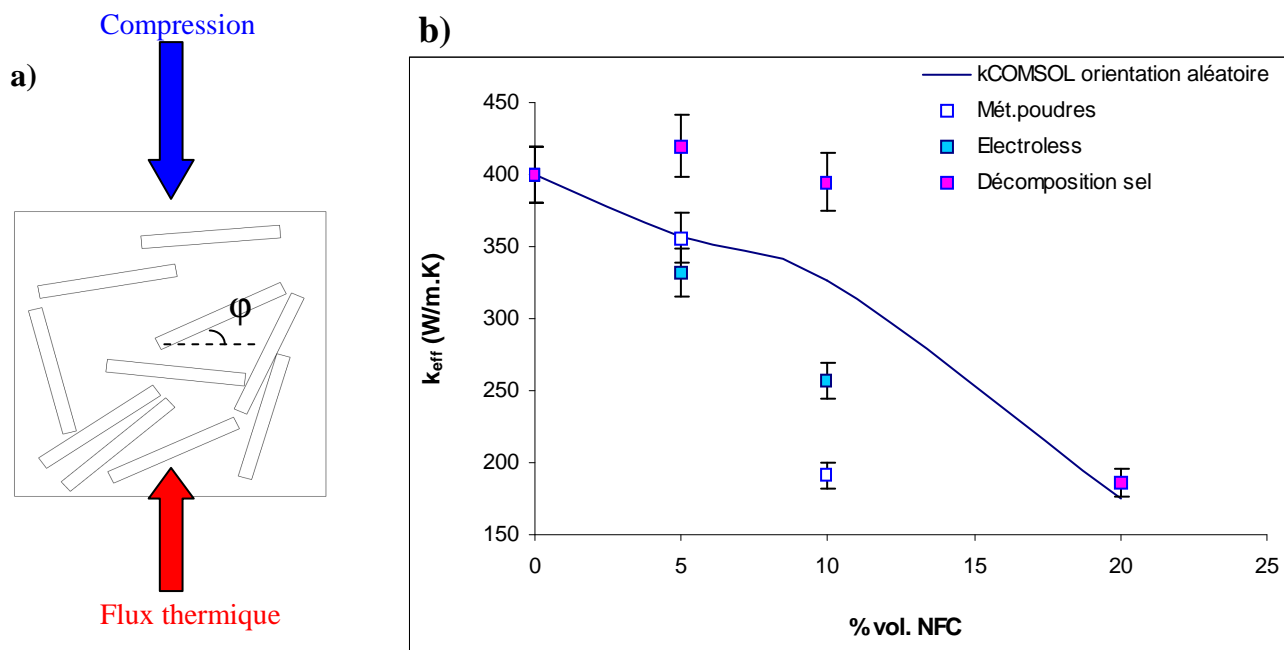


Figure 42 : Evolution de la conductivité thermique avec la fraction volumique de NFC ; résultats expérimentaux et numériques (fibres orientées aléatoirement dans un plan)

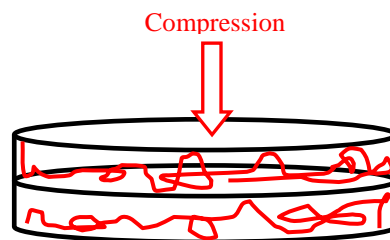


Figure 43 : Orientation des NFC pendant la mise en forme par compression uniaxiale à chaud

### 2.3) Prise en compte des interfaces Cu/NFC

Nous avons pu évaluer, grâce aux modèles analytiques, l'importance des interfaces fibres/matrice sur la conductivité thermique du composite. Le modèle de base sur COMSOL considère que la totalité du flux de chaleur est transmise de la matrice aux fibres. Nous avons pris en compte, dans cette partie, une résistance thermique aux interfaces fibres/matrice et nous sommes placés dans le cas où les fibres sont totalement dispersées afin de ne considérer que ces interfaces. Pratiquement, sous COMSOL Multiphysics®, nous introduisons dans les conditions aux limites un flux thermique à la frontière renfort – matrice (figure 44).

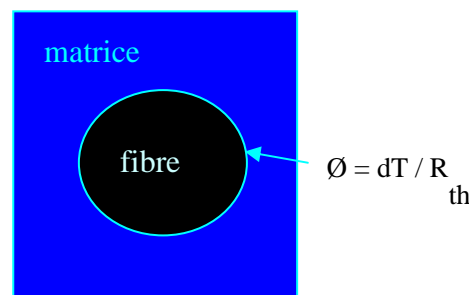


Figure 44 : Conditions aux limites à l'interface fibres/matrice

$dT$  est la différence de température entre la fibre et la matrice,  
 $R_{th}$  la résistance thermique de contact à l'interface fibre/matrice en  $K.m^2/W$ ,  
 $\Phi$  le flux en  $W/m^2$

**- Influence du nombre de NFC :**

Nous avons étudié l'influence du nombre de fibres dans le volume élémentaire représentatif (VER) sur la valeur de résistance thermique de contact, pour un composite Cu – 5 % NFC.

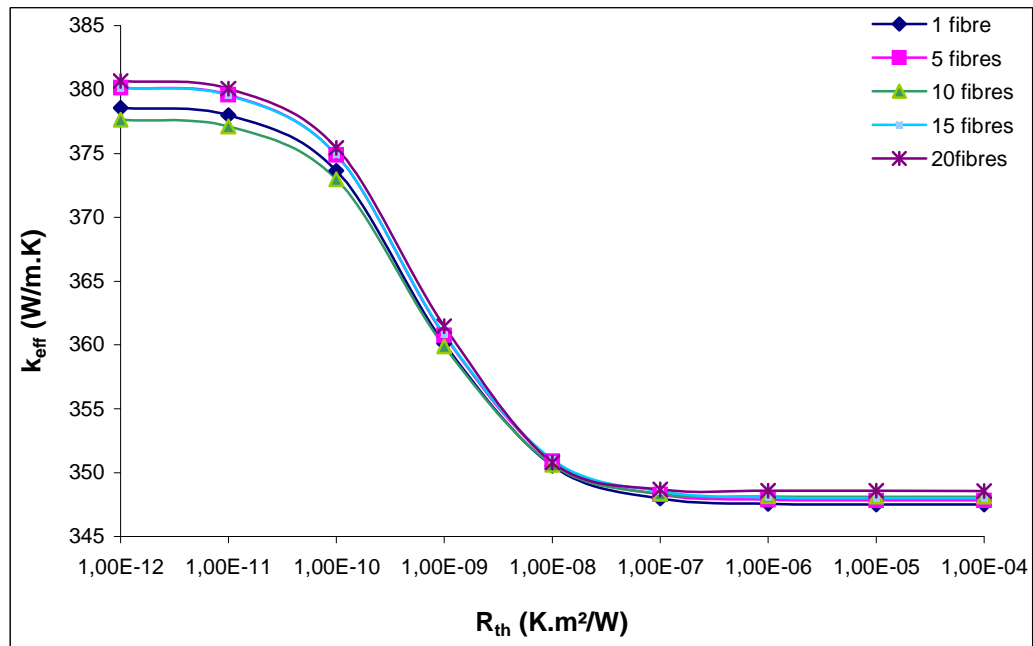


Figure 45 : Evolution de  $k_{eff}$  avec  $R_{th}$  en fonction du nombre de NFC dans le VER (NFC alignées selon Oy, moyenne de  $k_x$  et  $k_y$ )

Le nombre de fibres présentes, i.e. le nombre d'interfaces représentées, ne fait pas varier sensiblement les valeurs de conductivité du matériau (figure 45). En fait, lorsque la résistance est élevée, plus le nombre de fibres augmente, plus la longueur d'interface augmente, ce qui diminue la conductivité effective du matériau. Dans le cas contraire, c'est la compétition entre l'effet d'interface et de la conductivité de la fibre (supérieure à celle de la matrice) qui va jouer. D'une manière générale, ce paramètre modifie peu la conductivité du composite. Nous avons donc choisi des géométries contenant une dizaine de fibres pour limiter les temps de calcul.

**- Influence de  $R_{th}$  : NFC alignées**

L'évolution de la conductivité thermique en fonction de  $R_{th}$  est illustrée sur la figure 46 pour différents pourcentages volumiques de NFC. Les fibres sont alignées selon l'axe Oy et les conductivités transverse ( $k_x$ ) et parallèle ( $k_y$ ) sont représentées.

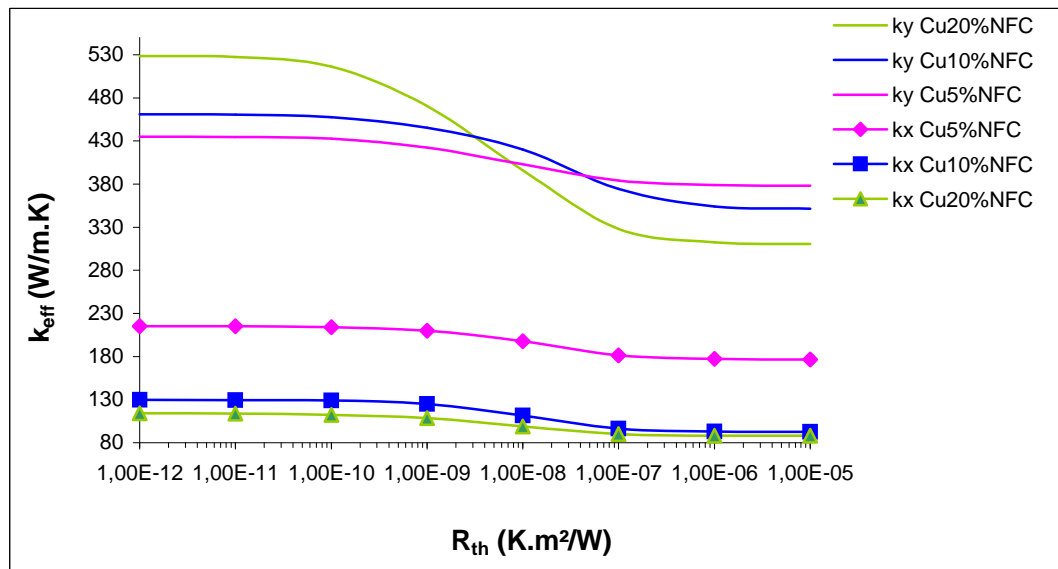


Figure 46 : Evolution de la conductivité thermique transverse ( $k_x$ ) et parallèle ( $k_y$ ) avec  $R_{th}$  pour différentes fractions volumiques de NFC (5, 10 et 20 % en volume)

Pour le composite élaboré par la méthode des sels, les valeurs expérimentales de conductivité thermique pour une fraction volumique de nanofibres de 5 % sont de l'ordre de 420 W/m.K. Les résultats précédents nous ont montré que les NFC étaient majoritairement orientées selon l'axe Oy. La simulation suggère que la résistance de contact dans ce matériau est relativement faible et de l'ordre de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>.K/W. Pour les composites préparés par les autres voies de synthèse, des valeurs élevées de résistance thermique des interfaces sont attendues ( $> 10^{-6}$  m<sup>2</sup>.K/W) mais elles ne suffisent pas à expliquer leurs faibles valeurs de conductivité. Cela peut être attribuable aux autres paramètres microstructuraux tels que la porosité ou les contacts NFC/NFC.

## V – Conclusion

Les trois procédés de synthèse décrits dans ce chapitre ont permis d'obtenir des poudres Cu/NFC de structures différentes :

- Dans les poudres élaborées par métallurgie des poudres le renfort n'est pas lié chimiquement à la matrice. De plus, le cuivre est non mouillant dans l'eau et sa forte densité provoque une décantation immédiate dès l'arrêt des ultrasons et donc la dispersion des NFC parmi les grains de cuivre n'est pas très bonne.
- Celles synthétisées par dépôt electroless sont constituées de NFC fonctionnalisées et activées plus ou moins individualisées et recouvertes de manière homogène de cuivre,
- Le matériau obtenu grâce à la décomposition du nitrate de cuivre se compose de NFC emprisonnées dans des amas de cuivre eux-mêmes constituées de grains d'environ 1  $\mu$ m.

Les poudres obtenues par les procédés chimiques sont désoxydées sous argon-hydrogène avant mise en forme car la présence d'oxyde de cuivre empêche la densification du composite. Le frittage est effectué par compression à chaud à 650°C, entre 50 et 80 MPa, pendant 20 min sous atmosphère réductrice d'Ar + 5 % H<sub>2</sub>.

Nous avons pu constater dans les trois cas une difficulté à densifier lorsque le composite contient plus de 5 % volumique de NFC. Ce phénomène s'explique par le fait qu'à forte teneur en NFC, un plus grand nombre de pelotes de nanofibres sont présentes et le cuivre ne pénètre pas à l'intérieur de ces pelotes même sous pression. Il subsiste alors de nombreuses porosités difficiles à éliminer. De plus, en travaillant bien au-dessus du seuil de percolation des NFC, il y a formation d'un réseau rigide de nanofibres empêchant le réarrangement des grains de cuivre lors du frittage. Il est donc préférable d'élaborer un composite à teneur en NFC faible, c'est à dire autour de 5 % en volume pour atteindre des taux de densification les plus élevés possibles.

En ce qui concerne les propriétés thermiques, nous ne sommes pas parvenus grâce à la technique de métallurgie des poudres à améliorer la conductivité thermique du cuivre. Ceci s'explique par le manque d'interfaces fortes entre le renfort et la matrice qui ne favorise pas les transferts thermiques. La deuxième voie de synthèse explorée, c'est à dire le dépôt chimique électroless, remédie à ce problème en liant chimiquement le renfort et la matrice, ce qui devrait d'un point de vue théorique améliorer la conductivité du composite. En pratique, la conductivité du composite n'est pas supérieure à celle du cuivre, elle est même inférieure à celle des composites élaborés par métallurgie des poudres. Dans ce cas, c'est le problème inverse qui se pose, il y a « trop d'interfaces » entre la nanofibre et le cuivre. En effet, les nanofibres sont tout d'abord fonctionnalisées pour greffer des groupements de type -OH, -COOH à leur surface, puis elles sont activées par des bains d'étain et de palladium pour créer des sites actifs permettant d'amorcer le dépôt, et enfin elles sont recouvertes de cuivre. Cette multitude d'éléments présents entre le cuivre et les NFC n'est pas non plus favorable à une bonne conduction thermique.

La dernière méthode de synthèse étudiée ne fait pas intervenir de réaction chimique d'oxydo-réduction comme dans le cas du dépôt électroless mais une simple recristallisation d'un sel métallique à la surface des nanofibres de carbone. Lorsqu'on utilise des NFC fonctionnalisées et activées, la conductivité thermique est faible pour les raisons énoncées ci-dessus. En revanche, si l'on synthétise la poudre à partir de nanofibres brutes ou simplement fonctionnalisées par un bain d'acides, on atteint des diffusivités thermiques supérieures à 115 mm<sup>2</sup>/s, valeur de référence du cuivre, pour des fractions volumiques allant de 1 à 10 %.

Les simulations analytiques et numériques nous ont permis d'étudier l'influence de différents paramètres (orientation du renfort, résistance aux interfaces Cu/NFC) sur la conductivité de configurations idéalisées. Contrairement aux composites Cu/fibres de C micronique, l'orientation des NFC dans les composites Cu/NFC semble être plutôt parallèle ( $\pm 15^\circ$ ) à l'axe de compression, ce qui permet de rendre compte des très bonnes valeurs de  $k$  pour les échantillons obtenus par la méthode de décomposition du nitrate. De plus, il a été possible d'après certains modèles analytiques et les modèles numériques, d'estimer dans ce type de composite et pour de faibles taux volumiques (pas de contribution des interfaces NFC/NFC), la résistance de contact aux interfaces Cu/NFC à environ  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  K.m<sup>2</sup>/W. Dans les matériaux élaborés par les deux autres techniques, la résistance thermique aux interfaces semble supérieure à  $10^{-6}$  K.m<sup>2</sup>/W mais les nombreux défauts de microstructure (porosité par exemple) sont également responsables de la conductivité médiocre.

## Références bibliographiques

- [ANG00]: L.M.Ang et al.; Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel; Carbon; vol. 38; p.363-372; 2000.
- [ANG99] : L.M.Ang et al ; Electroless plating of metals onto carbon nanotubes activated by a single-step activation method ; Chemistry of Materials ; vol.11 ; p. 2115-2118 ; 1999.
- [ARA03] : S.Arai, M.Endo ; Carbon nanofiber-Copper composite powder prepared by electrodeposition ; Electrochemistry communications ; vol.5 ; p.797-799 ; 2003.
- [BAL06]: B.Y.Balagurov, G.A.Vinogradov; Thermal conduction of composites with needle-shaped inclusions; Composites: Part A; vol.37; p.1805-1814; 2006.
- [BAR07] : J.Barcelona et al. ; Microstructural study of vapour grown carbon nanofibre/copper composites ; Composite Science and Technology ; In Press.
- [CAR04] : E.Carreno-Morelli et al. ; Carbon nanotubes/Magnesium composites ; Physica status solidi ; vol.201 ; n°8 ; p. R53-R55 ; 2004.
- [CHA05-2] : S.I.Cha et al. ; Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing ; Advanced materials, vol.17 ; p.1377-1381 ; 2005.
- [CHA99] : S.Y.Chang et al. ; Processing Copper and Silver Matrix Composites by Electroless Plating and Hot Pressing ; Metallurgical and materials Transactions A ; vol.30A ; p.1119-1136 ; 1999.
- [DEN07] : C.F.Deng et al. ; Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites ; Materials Science and Engineering A ; vol.444 ; p.138-145 ; 2007.
- [FEN05] : Y.Feng, H.L.Yuan, M.Zhang ; Fabrication and properties of silver-matrix composites reinforced by carbon nanotubes ; Materials Characterization ; vol.55 ; p. 211-218 ; 2005.
- [FER06] : A.C.Ferrari et al. ; Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers ; Physical Review Letters ; vol.97 ; p. 187401.1 – 187401.4 ; 2006.
- [GOM08] : J.M.Gomez de Salazar et al. ; Preparation of CNFs surface to coat with copper by electroless process ; Materials Letters ; vol.62 ; p. 494-497 ; 2008.
- [JU06] : S Ju, Z.Y. Li ; Theory of thermal contact conductance in carbon nanotube composites ; Physics Letters A ; vol. 353 ; p. 194-197 ; 2006.
- [KIM05] : I.S.Kim, S.K.Lee ; Fabrication of carbon nanofiber/Cu composite powder by electroless plating and microstructural evolution during thermal exposure ; Scripta Materialia ; vol.52 ; p.1045-1049 ; 2005.

[LEE06]: Y.M.Lee et al.; A generalized self-consistent method for calculation of effective thermal conductivity of composites with interfacial contact conductance; International Communications in Heat and Mass transfer; vol.33; p.142-150; 2006.

[MIS96]: K.G.Mishra, R.K.Paramguru ; Kinetics and mechanism of electroless deposition of copper ; Journal of Electrochemical Society ; vol.143 ; n°2 ; p. 510-516 ; 1996.

[MUR06]: H.Murphy, P.Papakonstantinou, T.I.T.Opkalugo ; Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups ; Journal of Vacuum Science and Technology B ; vol.24 ; n°2 ; p. 715-720 ; 2006.

[PEI07]: A.Peigney et al. ; Densification during hot-pressing of carbon nanotube–metal–magnesium aluminate spinel nanocomposites ; Journal of the European Ceramic Society ; vol. 27 ; p. 2183–2193 ; 2007.

[ROD05]: A.N.Rodrigues Da Silva et al. ; Electrostatic deposition of carbon nanofibers ; Materials Research ; vol.8 ; n°1 ; p.105-108 ; 2005.

[SIL07] : Electroless coating process of carbon nano fibers by copper metal ; Materials Science Forum ; vol. 534-36 (2) ; p. 1445-1448 ; 2007.

[VER07]: B.Vergne ; Thèse de doctorat : Mise en forme de composites nanotubes de carbone/alumine et modélisation de leur conductivité thermique ; n°142007 ; université de Limoges, faculté des sciences de techniques ; 2007.

[XU04]: C.Xu et al. ; Preparation of copper nanoparticles on carbon nanotubes by electroless plating method ; Materials Research Bulletin ; vol.39 ; p. 1499-1505 ; 2004.

[YES07]: O. A. Yeshchenko et al.; Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles embedded in a silica matrix ; Physical Review B ; vol. 75 ; p. 085434.1-085434.6 ; 2007.

[ZHA03]: L.Zhao, L.Gao ; Stability of multi-walled carbon nanotubes dispersion with copolymer with ethanol ; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects ; vol. 224 ; p.127-134 ; 2003.

[ZUS05]: E.Zuss et al. ; Mechanical and structural characterization of electrospun-PAN derived carbon nanofibers ; Carbon ; vol.43 ; p.2175-2185 ; 2005.

## Index des tableaux et figures

Figure 1 : Poudre Cu / NFC élaborée par métallurgie des poudres.....	69
Figure 2 : Grain de cuivre englobant des NFC.....	69
Figure 3 : Micrographies MEB du composite Cu- 5 % NFC élaboré par métallurgie des poudres .....	70
Figure 4 : Micrographies MET du composite Cu – 5 % NFC élaboré par métallurgie des poudres .....	70
Figure 5 : Principe du dépôt electroless [ANG99].....	71
Tableau 1 : Composition des bains d'étain et palladium pour activation des NFC .....	72
Figure 6 : Spectres micro-Raman de NFC après différents traitements de surface .....	73
Tableau 2 : Analyse des spectres Raman des NFC selon le traitement de surface .....	73
Tableau 3 : Masse de NFC nécessaire selon la fraction volumique souhaitée, pour 4 g de sulfate de cuivre .....	75
Tableau 4 : Composition du bain de cuivre pour dépôt electroless .....	75
Figure 7 : Dépôt de cuivre sur des NFC, a) Réaction à $T_{\text{ambiante}}$ , b) à $T = 50^{\circ}\text{C}$ .....	75
Figure 8 : Evolution de la température et du pH d'un bain de cuivre lors du dépôt electroless ...	76
Figure 9 : a) Forte effervescence dès l'ajout du $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , b) NFC revêtues de Cu.....	76
Figure 10 : NFC revêtues de cuivre par dépôt electroless à pH constant.....	77
Figure 11 : NFC revêtues de Cu par dépôt electroless - décroissance du pH pendant la réaction	77
Figure 12 : NFC non activées revêtues de Cu par dépôt electroless .....	78
Figure 13 : Micrographies MEB du composite Cu - 5 % NFC élaboré par dépôt electroless .....	78
Figure 14 : Micrographies MET d'un échantillon densifié Cu – 5 % NFC élaboré par dépôt electroless .....	79
Figure 15 : a) fixation de groupements à la surface des NFC par fonctionnalisation, b) greffage des ions cuivre sur les groupements fonctionnels à la surface des NFC, c) NFC revêtues de groupements à base de cuivre.....	80
Tableau 5 : Masse de NFC nécessaire selon la fraction volumique souhaitée pour 10 g de nitrate de cuivre trihydraté.....	81
Figure 16 : Analyse thermogravimétrique de nitrate de cuivre.....	81
Figure 17 : Diagramme de DRX de la poudre brute jusqu'au matériau massif fritté .....	82
Figure 18 : a) Poudre composite élaborée à partir de chlorure de cuivre ; b) Poudre calcinée et réduite ; c) Poudre directement réduite à $500^{\circ}\text{C}$ ; d) e) f) Poudre directement réduite à $700^{\circ}\text{C}$ .....	83
Figure 19 : Poudre composite élaborée à partir de nitrate de cuivre et de NFC activées Sn/Pd a), b) calcinée sous air à $500^{\circ}\text{C}$ ; c) calcinée sous $\text{Ar}/\text{H}_2$ à $500^{\circ}\text{C}$ .....	83
Figure 20 : Poudre composite synthétisée à partir de nitrate de cuivre et de NFC brutes calcinées sous air à $500^{\circ}\text{C}$ .....	84
Figure 21 : Micrographie MEB du composite Cu-5 % NFC élaboré par décomposition de nitrate de cuivre .....	85
Figure 22 : a) b) Micrographies MET d'un échantillon Cu-5% NFC densifié, élaboré par décomposition du sel de cuivre (faible grandissement) .....	86
Figure 23 : Micrographie MET du composite Cu – 5 % NFC élaboré par décomposition de nitrate de cuivre (fort grandissement) .....	87
Figure 24 : Diagramme de DRX d'une poudre Cu-NFC synthétisée par voie electroless.....	88
Figure 25 : Evolution de la porosité dans le composite désoxydé ou non selon la fraction volumique de NFC .....	88
Figure 26 : Evolution de la fraction volumique de porosité avec la teneur en NFC (mét. poudres) .....	89

Figure 27 : Evolution de la diffusivité thermique du composite Cu/NFC élaboré par métallurgie des poudres en fonction du taux de NFC .....	90
Figure 28 : $k_{\text{composite}} / k_{\text{Cu}}$ de même porosité en fonction du pourcentage volumique de NFC ....	91
Figure 29 : Schéma d'une interface Cu/NFC dans un composite élaboré par métallurgie des poudres .....	92
Figure 30 : Evolution de la diffusivité thermique du composite Cu/NFC élaboré par dépôt electroless en fonction du taux de NFC .....	92
Figure 31 : $k_{\text{composite}} / k_{\text{Cu pur}}$ pour un même taux de porosité en fonction du % vol. de NFC.....	93
Figure 32 : Evolution de la diffusivité thermique du composite Cu/NFC élaboré par décomposition de nitrate de cuivre en fonction du taux de NFC .....	94
Figure 33 : Déformation d'un composant électronique de puissance soumis à une montée en température.....	95
Figure 34 : Coefficient d'expansion thermique des composites élaborés par métallurgie des poudres et décomposition du sel de cuivre ; calculé avec la loi des mélanges .....	95
Figure 35 : Evolution de la conductivité thermique du composite en fonction de la fraction volumique de fibres : résultats expérimentaux et loi des mélanges .....	97
Figure 36 : Evolution de la conductivité thermique avec la résistance de contact aux interfaces Cu/NFC pour différentes fractions volumiques de NFC (2, 5 et 10 % en volume).....	98
Figure 37 : Evolution de la conductivité thermique effective avec la fraction volumique de NFC pour différentes $R_{\text{th}}$ ; valeurs expérimentales pour les différentes méthodes d'élaboration .	99
Figure 38 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la fraction volumique de NFC : valeurs expérimentales et analytiques d'après les modèles à inclusions de fort rapport de forme [BAL06] et composite renforcé de nanotubes [JU06] .....	100
Figure 39 : a) Orientation idéale des fibres lors de la compression à chaud ; b) géométrie d'une section du composite Cu/NFC représentée sur COMSOL Multiphysics®	102
Figure 40 : Evolution de la conductivité thermique avec la fraction volumique de NFC : résultats expérimentaux et numériques (les schémas représentent une coupe idéalisée du composite et les flèches le sens du flux thermique appliqué).....	103
Figure 41 : Evolution de la conductivité thermique avec l'orientation des fibres dans un plan parallèle au flux thermique.....	104
Figure 42 : Evolution de la conductivité thermique avec la fraction volumique de NFC ; résultats expérimentaux et numériques (fibres orientées aléatoirement dans un plan) .....	105
Figure 43 : Orientation des NFC pendant la mise en forme par compression uniaxiale à chaud	105
Figure 44 : Conditions aux limites à l'interface fibres/matrice.....	105
Figure 45 : Evolution de $k_{\text{eff}}$ avec $R_{\text{th}}$ en fonction du nombre de NFC dans le VER (NFC alignées selon Oy, moyenne de $k_x$ et $k_y$ ) .....	106
Figure 46 : Evolution de la conductivité thermique transverse ( $k_x$ ) et parallèle ( $k_y$ ) avec $R_{\text{th}}$ pour différentes fractions volumiques de NFC (5, 10 et 20 % en volume).....	107



---

# Conclusion

## Conclusion

L'objectif de ce travail était de relever le défi majeur, auquel sont confrontés les concepteurs de dispositifs d'électronique de puissance, à savoir l'amélioration de la fiabilité des assemblages électroniques à travers la mise au point de drains thermiques à propriétés (conductivité thermique et coefficient de dilatation thermique) adaptatives. La solution envisagée a été de développer des matériaux composites à matrice de cuivre et à renfort nanofibres de carbone qui pourraient être reportés ou directement élaborés sur des matériaux composite « classiques » type matrice de cuivre à renfort fibres de carbone. Les propriétés extraordinaires des NFC (conductivité thermique  $> 1000 \text{ W/m.K}$  et CDT longitudinal négatif) doivent permettre d'obtenir des conductivités thermiques dans le plan supérieures à celle du cuivre pur et ainsi de dissiper la chaleur dans ce plan pour abaisser la température des composants de puissance. La compatibilité du CDT avec le circuit imprimé à base d'alumine peut être également assurée par le composite Cu/C.

Notre projet s'est orienté selon trois axes :

- Etude de la densification et des propriétés thermiques d'une matrice de cuivre pur (cuivre dendritique et cuivre sphérique). Corrélation entre simulation analytique, numérique et résultats expérimentaux.
- Fonctionnalisation et dispersion de nanofibres de carbone. Caractérisation et compréhension des phénomènes de surface des NFC.
- Elaboration d'un composite cuivre/nanofibres de carbone de conductivité thermique élevée ( $> 400 \text{ W/m.K}$ ) et à coefficient de dilatation thermique proche de celui de l'alumine ( $8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) par trois méthodes : métallurgie des poudres, dépôt chimique électroless, décomposition de nitrate de cuivre sur des NFC. Caractérisation des propriétés thermiques et comparaison avec les résultats apportés par des modèles analytiques et numériques.

Il a été mis en évidence dans la première partie de cette étude, l'influence des défauts de microstructure, notamment de la porosité, sur les propriétés thermiques du cuivre. Il est apparu que la conductivité thermique diminuait avec une fraction volumique croissante de porosité. Cette décroissance n'étant pas linéaire, trois domaines ont été définis grâce à l'étude des microstructures par microscopie électronique à balayage (MEB) et aux résultats de la simulation analytique et numérique :

- De 0 à 6 % de porosité : Le cuivre contient des pores sphériques isolés, la conductivité thermique diminue faiblement,
- de 6 à 9 % : La chute brutale de la conductivité thermique correspond à l'apparition de porosité interconnectée. Celle-ci s'accompagne d'une multiplication des joints de grains apparentés à des résistances thermiques. La connection des pores engendre une évolution de leur géométrie, visible en MEB et confirmée par les simulations analytiques et numériques.

- plus de 9 % : L'interconnection croissante de la porosité avec la formation de chemins percolants entraîne une décroissance de la conductivité thermique. La porosité est alors présente sous forme d'objets allongés, orientés majoritairement perpendiculairement à l'axe de compression à chaud.

Les conditions optimales de mise en forme ont donc été déterminées afin de limiter l'apparition de porosité. Ainsi, une compression à 650°C, sous une pression de 30 bars, pendant 20 minutes et sous atmosphère réductrice d'argon/hydrogène permettent d'obtenir des échantillons denses de conductivité égale à la conductivité théorique du cuivre, c'est à dire 400 W/m.K. En outre, la poudre de cuivre dendritique a été préférentiellement utilisée à la poudre sphérique de cuivre qui contient de l'oxyde de cuivre, de conductivité thermique faible. La présence de cet oxyde conduit, de plus, à des échantillons moins denses qu'avec le cuivre dendritique, ce qui fait diminuer les propriétés thermiques des matériaux ainsi élaborés.

Dans un second temps, il a été nécessaire de fonctionnaliser la surface des nanofibres de carbone pour augmenter leur réactivité et permettre la création de liaisons chimiques avec le cuivre dans le composite. La fonctionnalisation des NFC a été réalisée à l'aide d'un mélange d'acides  $2\text{HNO}_3/3\text{H}_2\text{SO}_4$  à reflux à 120°C, pendant 2 h. Ce traitement chimique a engendré une augmentation de la quantité de défauts à la surface des NFC (vérifié par spectroscopie micro-Raman). Ces défauts ont été caractérisés et quantifiés par XPS ; ils sont présents sous la forme de groupements oxygénés de type  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  à hauteur d'environ 12 % pour le traitement choisi.

La dispersion des NFC dans l'eau et l'éthanol a également été étudiée. Le caractère non mouillant des nanofibres dans l'eau, même après plusieurs heures de traitement aux ultrasons à forte puissance nous a poussé à écarter ce solvant pour la réalisation du composite. Les NFC ont été dispersées avec succès à l'aide d'un traitement aux ultrasons de forte puissance pendant 1 h dans l'éthanol (suspensions stables plusieurs jours). Cette méthode de dispersion a permis de fixer environ 5 % d'oxygène à la surface des NFC. Les conséquences d'un tel traitement sur les propriétés thermiques des fibres restent inconnues mais les méthodes de dispersion chimiques consistant à greffer des macromolécules organiques sur les NFC ne sont pas appropriées à une application composite.

Dans un troisième temps, des matériaux composites Cu/NFC ont été élaborés par trois méthodes :

- La métallurgie des poudres : Elle consiste en un mélange de cuivre dendritique et de NFC. La mise en forme s'effectue, ainsi que pour les deux autres types de composites, par compression uniaxiale à 650°C, sous 50 MPa, pendant 20 minutes et sous atmosphère contrôlée d'argon/hydrogène. Les observations microstructurales montrent que les NFC sont agglomérées autour des grains de cuivre ce qui se traduit par une répartition inhomogène des nanofibres dans la matrice. Les conductivités thermiques mesurées par la méthode flash laser sont inférieures à la

conductivité du cuivre et une baisse des propriétés thermiques est observée lorsque la fraction volumique de NFC augmente.

Afin d'obtenir une répartition homogène des NFC dans la matrice de cuivre, deux méthodes chimiques de dépôt de cuivre autour de chaque nanofibre ont été optimisées :

- Le dépôt « electroless » : Il est réalisé à l'aide d'un bain de  $\text{CuSO}_4$  de pH supérieur à 12 dans lequel est incorporé un agent réducteur qui permet la transformation des ions cuivre en cuivre métallique sur la surface des NFC fonctionnalisées. Cette méthode a conduit à un dépôt homogène de cuivre sur les fibres mais le matériau final est mal densifié, relativement hétérogène, et les nanofibres apparaissent faiblement liées à la matrice (délamination observée au MET) malgré les traitements chimiques de surface réalisés sur les fibres. L'absence d'interface forte entre le renfort et la matrice ainsi que la mauvaise répartition des NFC dans le cuivre conduit à un composite de conductivité inférieure au cuivre, et inférieure à celle des matériaux issus de la métallurgie des poudres. De plus, la taille nanométrique des grains dans le matériau mis en forme est synonyme d'un grand nombre de joints de grains, chacun étant une résistance thermique, ce qui fait chuter la conductivité thermique finale du composite.

- La décomposition de nitrate de cuivre sur les NFC individualisées dans l'éthanol a conduit à un dépôt homogène de nitrate de cuivre constitué de grains de taille inférieure au micron. Les différents traitements thermiques de transformation du nitrate en oxyde de cuivre ( $500^\circ\text{C}$ , sous air) puis en cuivre ( $500^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$ ) ont entraîné une croissance granulaire (grains microniques) plus favorable au transfert de chaleur dans le composite. La bonne répartition du renfort et l'interface nette entre les fibres et le cuivre ont permis d'atteindre une conductivité thermique d'environ  $430 \text{ W/m.K}$  à une fraction volumique de 5 % de NFC, ce qui est supérieur à la conductivité du cuivre pur et très supérieur aux matériaux concurrents de type Al-SiC par exemple. L'obtention d'un tel composite renforcé de nanofibres de carbone dont la conductivité dépasse celle de la matrice est donc à notre connaissance une première mondiale.

En perspective, nous devons étudier plus en détail les propriétés thermomécaniques (dilatation thermique) des composites, notamment l'influence des interfaces Cu/NFC sur la valeur du CDT. Il serait intéressant également de réaliser des échantillons de plus grande dimension par la méthode de décomposition du sel de cuivre afin de réaliser des mesures thermiques dans plusieurs directions et ainsi déterminer l'orientation exacte des NFC dans le composite. Pour cela, le procédé de synthèse doit être adapté à une échelle semi-industrielle, ce qui est actuellement en cours d'étude. Des observations en microscopie électronique en transmission haute résolution couplées à de l'analyse élémentaire permettraient de mieux connaître la nature des interfaces entre le cuivre et les nanofibres et mieux comprendre les phénomènes de transfert thermique entre les deux éléments.

---

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [AGU07]: J.V.Agullo et al.; Evidence for growth mechanism and helix-spiral cone structure of stacked-cup carbon nanofibers; *Carbon*; vol.45; p.2751-2758; 2007.
- [ANG00]: L.M.Ang et al.; Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel; *Carbon*; vol. 38; p.363-372; 2000.
- [ANG99]: L.M.Ang et al.; Electroless plating of metals onto carbon nanotubes activated by a single-step activation method; *Chemistry of Materials*; vol.11; p. 2115-2118; 1999.
- [ARA03]: S.Arai, M.Endo; Carbon nanofiber-Copper composite powder prepared by electrodeposition; *Electrochemistry communications*; vol.5; p.797-799; 2003.
- [ASA04]: M.Asai et al.; Facile and Stable Dispersion of Carbon Nanotubes into a Hydrogel Composed of a Low Molecular-weight Gelator Bearing a Tautomeric Dye Group; *Chemistry Letters*; vol.33; n°2; p.120-121; 2004.
- [BAL06]: B.Y.Balagurov,G.A.Vinogradov; Thermal conduction of composites with needle-shaped inclusions; *Composites: Part A*; vol.37; p.1805-1814; 2006.
- [BAR07]: J.Barcelona et al.; Microstructural study of vapour grown carbon nanofibre/copper composites; *Composite Science and Technology*; In Press.
- [BIT03]: J.H.Bitter et al.; Synthesis of highly loaded highly dispersed nickel on carbon nanofibers by homogeneous deposition-precipitation; *Catalysis Letters*; vol.89; n°1-2; p.139-142; 2003.
- [CAR04]: E.Carreno-Morelli et al.; Carbon nanotubes/Magnesium composites; *Physica status solidi*; vol.201; n°8; p. R53-R55; 2004.
- [CAR05]: J.K.Carson et al.; Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials; *International Journal of Heat and Mass Transfer*; vol.48; p.2150-2158; 2005.
- [CHA05]: S.I.Cha et al.; Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process; *Scripta Materialia*; vol.53; p.793-797; 2005.
- [CHA05-2]: S.I.Cha et al.; Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing; *Advanced materials*, vol.17; p.1377-1381; 2005.
- [CHA07]: S.P. Chai et al.; Synthesizing carbon nanotubes and carbon nanofibers over supported-nickel oxide catalysts via catalytic decomposition of methane; *Diamond and related Materials*; vol.16; p. 1656-1664; 2007.
- [CHA99]: S.Y.Chang et al.; Processing Copper and Silver Matrix Composites by Electroless Plating and Hot Pressing; *Metallurgical and materials Transactions A*; vol.30A; p.1119-1136; 1999.

[CRI] : [http://www-crismat.ensicaen.fr/ecoleneem/Microscopie\\_electronique.pdf](http://www-crismat.ensicaen.fr/ecoleneem/Microscopie_electronique.pdf), Consulté le 19 juin 2008.

[DEG79] : A.Degiovanni et al. ; Mesure automatique de la diffusivité thermique ; Revue de Physique Appliquée ; Tome 14 ; p. 927 – 932 ; 1979.

[DEN07] : C.F.Deng et al. ; Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites; Materials Science and Engineering A; vol.444; p.138-145; 2007.

[DEN08] : C.F.Deng et al. ; Thermal expansion behaviors of aluminum composites reinforced with carbon nanotubes ; Material Letters ; 2008.

[DUS07] : A.Duszova et al. ; Zirconia/carbon nanofiber composite ; Scripta Materialia ; 2007.

[DAR04] : C.Daraio et al. ; Dynamic nanofragmentation of carbon nanotubes ; Nano Letters ; vol.4 ; n°10 ; p. 1915-1918 ; 2004.

[DEN07] : C.F.Deng et al. ; Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites ; Materials Science and Engineering A ; vol.444 ; p.138-145 ; 2007.

[EST08] : M Estili, A.Kawasaki ; An approach to mass-producing individually alumina-decorated MWNT with optimised and controlled compositions ; Scripta Materialia, 2008.

[FEN04] : Y.Feng, H.Yuan; Electroless plating of carbon nanotubes with silver; Journal of Materials Science; vol.39; p.3241-3243; 2004.

[FEN05] : Y.Feng, H.L.Yuan, M.Zhang ; Fabrication and properties of silver-matrix composites reinforced by carbon nanotubes ; Materials Characterization ; vol.55 ; p. 211-218 ; 2005.

[FER06] : A.C.Ferrari et al. ; Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers ; Physical Review Letters ; vol.97 ; p. 187401.1 – 187401.4 ; 2006.

[GER96] : R.M. German, Sintering theory and practice, John Wiley & Sons, New York, chap 3 : Solid state sintering fundamentals ; 1996.

[GOM08] : J.M.Gomez de Salazar et al. ; Preparation of CNFs surface to coat with copper by electroless process ; Materials Letters ; vol.62 ; p. 494-497 ; 2008.

[GRA02] : S.Grandjean et al. ; Conductivité thermique de matériaux poreux : modélisations analytique et numérique ; Congrès Matériaux 2002.

[GU02] : Z.Gu et al. ; Cutting single-walled carbon nanotubes through fluorination ; Nano Letters ; vol.2 ; n°9 ; p. 1009-1013 ; 2002.

[GUN05] : B. C. Gundrum et al. ; Thermal conductance of metal-metal interfaces ; Physical Review B ; vol.72 ; p. 245426.1-245426-5 ; 2005.

- [GUO08] : J. Guo et al. ; Development of pulsed laser-assisted thermal relaxation technique for thermal characterization of microscale wires ; Journal of Applied Physics, vol.103 ; 113505.1-113505.9 ; 2008.
- [HAM04] : E. Hammel et al. ; Carbon nanofibers for composite applications ; Carbon ; vol.42 ; p. 1153-1158 ; 2004.
- [JU06] : S Ju, Z.Y. Li ; Theory of thermal contact conductance in carbon nanotube composites ; Physics Letters A ; vol. 353 ; p. 194-197 ; 2006.
- [KAR89] : G.K. Karapetyan et al. ; Influence of porosity on the thermal expansion of powder metallurgy materials ; Powder Metallurgy and Metal Ceramics ; vol. 28 ; n°1 ; p.40-42 ;1989.
- [KIM04] : C.Kim et al. ; Raman spectroscopic evaluation of polyacrylonitrile-based carbon nanofibers prepared by electrospinning ; Journal of Raman spectroscopy ; vol.35 ; p.928-933 ; 2004.
- [KIM05] : I.S.Kim, S.K.Lee ; Fabrication of carbon nanofiber/Cu composite powder by electroless plating and microstructural evolution during thermal exposure ; Scripta Materialia ; vol.52 ; p.1045-1049 ; 2005.
- [KIM06]: K.T.Kim et al.; Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites ; Materials and Science Engineering A; vol. 430; p. 27-33; 2006.
- [KOR02]: J.Korab et al.; Thermal expansion of cross-ply and woven carbon fibre-copper matrix composites; Composites Part A; vol.33; p.133-136; 2002.
- [KUK05] : A.Kukovecz et al. ; Long-time low-impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes ; Carbon ; vol.43 ; p. 994-1000 ; 2005.
- [LAB] :  
<http://www.labos.upmc.fr/lcmcp/newsite/files/livage/Cours%202005-06/42-Nanotubes.ppt>;  
consulté le 24 juin 2008.
- [LAI04] : M.Lai et al. ; The morphology and thermal properties of multi-walled carbon nanotube and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite ; Polymer International ; vol. 53 ; p. 1479-1484 ; 2004.
- [LAK04] : P.V.Lakshminarayanan et al. ; Nitric oxidation of vapor grown carbon nanofibers ; Carbon ; vol.42 ; p.2433-2442 ; 2004.
- [LAM04] : O.Lame et al. ; Bulk observation of metal powder sintering by X-ray synchrotron microtomography ; Acta Materialia ; vol. 52 ; p.977-984 ; 2004.
- [LAN04] : B.J.Landi et al. ; Effects of Alkyl Amide Solvents on the Dispersion of Single-Wall Carbon Nanotubes ; J.Phys.Chem. B ; vol. 108 ; p.17089-17095 ; 2004.
- [LEE06]: Y.M.Lee et al.; A generalized self-consistent method for calculation of effective thermal conductivity of composites with interfacial contact conductance; International Communications in Heat and Mass transfer; vol.33; p.142-150; 2006.



[LI03] : D.Li et al. ; Dispersion of carbon nanotubes in aqueous solutions containing poly(diallyldimethylammonium chloride) ; Journal of Materials Science Letters ; vol. 22 ; p.253-255 ; 2003.

[LI05]: M.Liu et al. ; Chemical modification of single-walled carbon nanotubes with peroxytrifluoroacetic acid; Carbon; vol.43; p.1470-1478; 2005.

[LI06] : J.Li, Y.Zhang ; Cutting of multi walled carbon nanotubes ; Applied surface science ; vol.252 ; p. 2944-2948 ; 2006.

[LIM05]: W.M.Lima et al. ; The effect of porosity on thermal properties: towards a threshold of particle contact in sintered stainless steel; Journal of Physics: Condensed Matter; vol. 17; p.1239-1249; 2005.

[LIM06] : S.Lim et al. ; Carbon nanofibers with radially oriented channels ; Carbon ; vol.45 ; p. 173-179 ; 2007.

[LON07] : R. Longtin et al. ; Selective area synthesis of aligned carbon nanofibers by laser-assisted catalytic chemical vapor deposition ; Diamond and related materials ; vol.16 ; p. 1541-1549 ; 2007.

[LUC06] : A. de Lucas et al. ; Catalytic synthesis of carbon nanofibers with different graphene plane alignments using Ni deposited on iron pillared clays ; Applied catalysis A :General ; vol. 301; p. 123-132; 2006.

[M2240] : P.Blazy, E.A.Jdid ; Article des Techniques de l'Ingénieur : Cuivre : Ressources, procédés et produits ; M2 240 1-14.

[MAR06] : I.Martin-Gullon et al. ; Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor; Carbon; vol.44; p.1572-1580; 2006.

[MAT03] : O.Matarredona et al. ; Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS ; J.Phys.chem B. ; vol. 107 ; p.13357-13367 ; 2003.

[MIS96] : K.G.Mishra, R.K.Paramguru ; Kinetics and mechanism of electroless deposition of copper ; Journal of Electrochemical Society ; vol.143 ; n°2 ; p. 510-516 ; 1996.

[MIT02] : C.A.Mitchell et al. ; Dispersion of fonctionalized carbon nanotubes in polystyrene ; Macromolecules ; vol.35 ; p.8825-8830 ; 2002.

[MUK02] : K. Mukhopadhyay, C. D. Dwivedi, G. N. Mathur ; Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication ; Letters to the editor / Carbon ; vol.40 ; p. 1369-1383 ; 2002.

[MUN91] : S.H.Munson-Mc Gee ; Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network ; Physical Review B ; vol.43 ; n°4 ; p. 3331-3336 ; 1991.

[MUR06] : H.Murphy, P.Papakonstantinou, T.I.T.Opkalugo ; Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups ; Journal of Vacuum Science and Technology B ; vol.24 ; n°2 ; p. 715-720 ; 2006.

- [NAI05] : B.Naitali ; Thèse de doctorat : Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective ; n°612005 ; Université de Limoges ; Faculté des Sciences et Techniques.
- [NAT05] : T.Natsuki et al. ; Percolation study of orientated short-fiber composites by a continuum model ; Physica A ; vol.352 ; p. 498-508 ; 2005.
- [OMI06] : Y.Ominami ; Interface characteristics of vertically aligned carbon nanofibers for interconnect applications ; Applied Physics Letters ; vol.89 ; p.263114-1 – 263114-2 ; 2006.
- [PAB06] : W.Pabst, E.Gregorova ; A new percolation-threshold relation for the porosity dependance of thermal conductivity ; Ceramics International ; vol.32 ; p.89-91 ; 2006.
- [PAD04] : C.W.Padgett, D.W.Brenner ; Influence of chemisorption on the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes ; Nano Letters ; vol.4 ; n°6 ; p.1051-1053 ; 2004.
- [PAR02] : C.Park et al. ; Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication ; Chemical Physics Letters ; vol. 364 ; p.303-308 ; 2002.
- [PEI07] : A.Peigney et al. ; Densification during hot-pressing of carbon nanotube–metal–magnesium aluminate spinel nanocomposites ; Journal of the European Ceramic Society ; vol. 27 ; p. 2183–2193 ; 2007.
- [PEN04] : A.Penicaud et al. ; Spontaneous dissolution of a single-wall carbon nanotube salt ; Journal of American Chemical Society ; vol. 127 ; p.8-9 ; 2004.
- [R2850] : A.Degiovanni ; Article des Techniques de l'Ingénieur ; Conductivité et diffusivité thermique des solides ; R 2 850 ; p. 3-15.
- [R2955] : B.Hay, J.R.Filtz, J.C.Batsale ; Article des Techniques de l'Ingénieur ; Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash ; R 2 955 ; p. 1-12.
- [ROC05] : J.Rocchi ; Thèse de doctorat : couplage entre modélisations et expérimentations pour étudier le rôle de l'oxydation et des sollicitations mécaniques sur la rhéologie et les débits de troisième corps solide, cas de l'usure de contacts de géométrie conforme ; Institut national des sciences appliquées de Lyon ; 2005.
- [ROD05] : A.N.Rodrigues Da Silva et al. ; Electrostatic deposition of carbon nanofibers ; Materials Research ; vol.8 ; n°1 ; p.105-108 ; 2005.
- [ROU04] : J.H.Rouse ; Polymer-Assisted Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Alcohols and Applicability toward Carbon Nanotube/Sol-Gel Composite Formation ; Langmuir ; vol.21 ; p.1055-1061 ; 2005.
- [SAB04] : Y.Sabba, E.L.Thomas ; High-concentration dispersion of single-wall carbon nanotubes ; Macromolecules ; vol.37 ; p. 4815-4820 ; 2004.

[SCH08] : Th. Schubert et al. ; Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications ; Materials Science and Engineering A ; vol. 475 ; p. 39-44 ; 2008.

[SCH81] Schulz, B., Thermal conductivity of porous and highly porous materials. High Temperatures – High Pressures ; vol.13 ; p.649-660 ; 1981.

[SIL07] : Electroless coating process of carbon nano fibers by copper metal ; Materials Science Forum ; vol. 534-36 (2) ; p. 1445-1448 ; 2007.

[STE02] : Eve S. Steigerwalt and C. M. Lukehart ; Preparation of Graphitic Carbon Nano. bers with the Use of Water-Soluble Supports ; Journal of Nanoscience and Nanotechnology ; vol.2 ; n°1 ; p. 25-28 ; 2002.

[SUN02] : J.Sun, L.Gao ; Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation ; Carbon ; vol.41 ; p.1063-1068 ; 2002.

[SUR]: <http://www.lasurface.com/database/liaisonxps.php>, consulté le 17 septembre 2008.

[TAN04] : Atsushi Tanaka, Seong-Ho Yoon \*, Isao Mochida ; Formation of fine Fe–Ni particles for the non-supported catalytic synthesis of uniform carbon nanofibers ; Carbon ; vol.42 ; p. 1291-1298; 2004.

[TAN05] : Y.Tan, D.E.Resasco ; Dispersion of single-walled carbon nanotubes of narrow diameter distribution ; J.Phys.Chem. B ; vol.109 ; p.14454-14460 ; 2005.

[TIB07] : G.G. Tibbetts et al. ; A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites ; Composites Science and Technology ; vol.67 ; p. 1709-1718 ; 2007.

[VER07] : B.Vergne ; Thèse de doctorat : Mise en forme de composites nanotubes de carbone/alumine et modélisation de leur conductivité thermique ; n°142007 ; université de Limoges, faculté des sciences de techniques ; 2007.

[WAN04] : H.Wang et al. ; Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes with Surfactants: A Small Angle Neutron Scattering Study ; Nano Letters ; Vol.4 ; n°9 ; p.1789-1793 ; 2004.

[WAN04-2] : F.Wang et al ; Metallization of multiwalled carbon nanotubes with copper by an electroless deposition process ; Electrochemistry communications ; vol.6 ; p. 1042-1044 ; 2004.

[XIE05]: G.Xie et al.; Ni-Fe-Co-P coatings on coiled carbon nanofibers ; Carbon ; vol.43 ; p.3181-3194 ; 2005.

[XIN05] : Y.Xing et al. ; Sonochemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes ; Langmuir ; vol.21 ; p.4185-4190 ; 2005.

[XU04] : C.Xu et al. ; Preparation of copper nanoparticles on carbon nanotubes by electroless plating method ; Materials Research Bulletin ; vol.39 ; p. 1499-1505 ; 2004.

[YAN04] : D.J. Yang et al. ; Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes ; Physics Letters A ; vol. 329 ; p. 207-213 ; 2004.

[YES07]: O. A. Yeshchenko et al.; Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles embedded in a silica matrix ; Physical Review B ; vol. 75 ; p. 085434.1-085434.6 ; 2007.

[YI04] : Y.B.Yi et al. ; Statistical geometry of random fibrous networks, revisited: Waviness, dimensionality, and percolation ; Journal of Applied Physics ; vol.96 ; n°3 ; p. 1318-1327.

[YOO] : H.Yoong, T.Jabbar ; Carbon nanofibers get new respect,  
[http://www.rdmag.com/pdf/ONE/RD\\_SELA\\_Nanofibers.pdf](http://www.rdmag.com/pdf/ONE/RD_SELA_Nanofibers.pdf)

[YOU]: <http://www.ms.ornl.gov/programs/fusionmatls/pdf/dec2001/02.4%20-%2057-63%20YOUNGBLOOD.pdf>; consulté le 29 Août 2008.

[ZEN04]: J.Zeng et al.; Processing and properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nanofiber composite; Composites Part B; vol.35; p.245-249; 2004.

[ZHA03] : L.Zhao, L.Gao ; Stability of multi-walled carbon nanotubes dispersion with copolymer with ethanol ; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects ; vol. 224 ; p.127-134 ; 2003.

[ZHA04] : W.Zhang, M.J.Yang ; Dispersion of carbon nanotubes in polymer matrix by in-situ emulsion polymerization ; Journal of Materials Science ; vol.39 ; p.4921-4922 ; 2004.

[ZHE02] : G-B. Zheng, H. Sano, Y. Uchiyama ; New structure of carbon nanofibers after high-temperature heat-treatment ; Letters to the editor / Carbon ; vol.41 ; p.853-856 ; 2002.

[ZHO07] : J.H.Zhou et al. ; Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR ; Carbon ; vol.45 ; p. 785-796 ; 2007.

[ZHU03] : D.Zhu et al. ; Oxidative stabilization of PAN/VGCF composite ; Journal of applied polymer science ; vol.87 ; p.2063-2073 ; 2003.

[ZHU04] : J.Zhu et al. ; Dispersing carbon nanotubes in water : a noncovalent and nonorganic way ; J.Phys.Chem.B ; vol.108 ; p.11317-11320 ; 2004.

[ZIE05] : K.J. Ziegler et al. ; Controlled oxidative cutting of single-walled carbon nanotubes ; Journal of american chemical society ; vol. 127 ; p.1541-1547 ; 2005.

[ZUS05] : E.Zuss et al. ; Mechanical and structural characterization of electrospun-PAN derived carbon nanofibers ; Carbon ; vol.43 ; p.2175-2185 ; 2005.

*Annexes*

---

# **Techniques de caractérisation**

## I – Mesure de densité

La première caractérisation que l'on effectue sur les échantillons massifs est la mesure de leur densité afin de quantifier la fraction volumique de porosité qu'ils contiennent. En effet, la présence de pores influe grandement sur leur conductivité thermique. Pour chaque échantillon sont mesurées :

### - La densité apparente ou géométrique :

Par cette méthode on peut accéder au taux de porosité totale (ouverte + fermée) (cf. figure 1). On détermine la masse  $m$  en grammes de la pastille sèche et on mesure son volume  $V$  en  $\text{mm}^3$ . Le densité est calculée en divisant la masse par le volume :

$$\rho_g = \frac{m}{V}$$

### - La densité réelle :

On quantifie, grâce à cette technique basée sur la poussée d'Archimède, seulement la porosité interne, les pores ouverts étant remplis par le liquide dans lequel est immergé l'échantillon. La pastille est pesée à l'air, on obtient la masse  $m_1$ . Elle est ensuite immergée dans de l'eau à température ambiante, on obtient la masse  $m_2$ . Considérant que la densité de l'eau vaut 1 à cette température, on peut calculer la densité de l'échantillon en appliquant la formule suivante :

$$\rho_r = \frac{m_1}{m_1 - m_2}$$

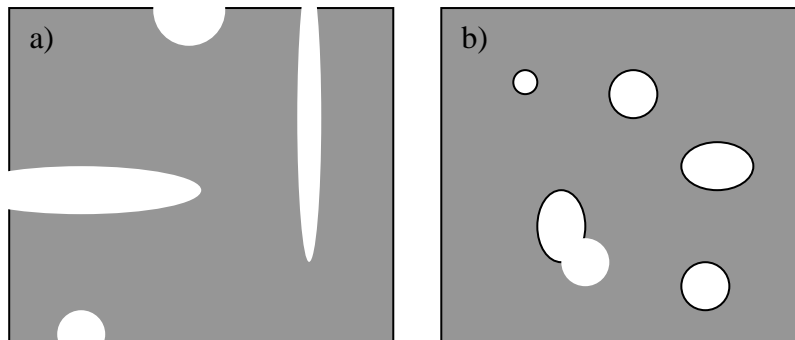


Figure 1 : a) Porosité ouverte ; b) Porosité fermée

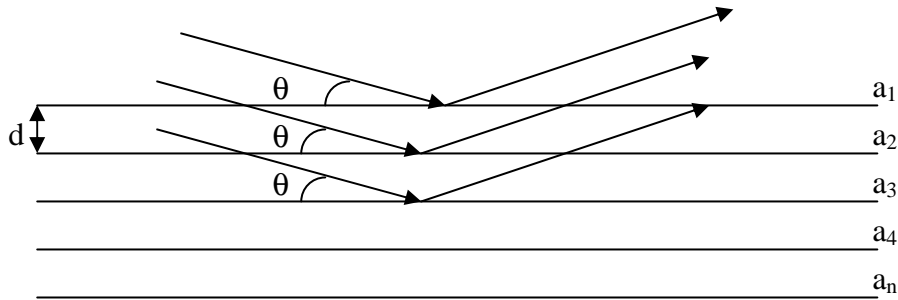
La fraction volumique de porosité est calculée en comparant les densités mesurées à la densité théorique. Cette densité théorique, dans le cas des composites Cu/NFC, est calculée en appliquant la loi des mélanges :

$$\rho_{\text{théorique}} = V_{\text{NFC}} \cdot \rho_{\text{NFC}} + V_{\text{Cu}} \cdot \rho_{\text{Cu}}$$

$V_{\text{NFC}}$  et  $V_{\text{Cu}}$  sont les fractions volumiques des NFC et du cuivre,  $\rho_{\text{NFC}}$  et  $\rho_{\text{Cu}}$  leurs densités respectives.

## II – Diffraction des rayons X

Les matériaux cristallins sont considérés comme des empilements d'atomes formant des plans réticulaires. Ces plans peuvent diffracter un rayonnement de petite longueur d'onde (quelques Angströms), tel que les rayons X, lorsqu'ils sont en condition de Bragg : le faisceau incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne peut être diffracté par une famille de plan (h, k, l) que s'il rencontre ces plans sous un angle  $\theta$ , dit angle de Bragg (cf. Figure 2).



$d$  = distance réticulaire

$a$  = plan réticulaire

Figure 2 : Diffraction d'un rayonnement par les plans réticulaires d'un cristal

En effectuant une rotation de l'échantillon polycristallin, on peut faire diffracter tous ses plans réticulaires et ainsi obtenir un diffractogramme sur lequel chaque diffraction par un plan apparaît sous la forme d'un pic plus ou moins intense. Un diffractogramme est donc caractéristique d'une phase donnée.

Dans notre cas, la DRX permet de vérifier la présence d'oxyde de cuivre, de nanofibres de carbone dans les composites ou bien encore de caractériser les phases présentes dans les poudres synthétisées par voie chimique tout au long de leur processus d'élaboration.

Le diffractomètre utilisé est un PANanalytical-Routine. L'acquisition des diffractogrammes est faite pour des angles compris entre 5 et 80° par pas de 0,1°. Le support utilisé étant en aluminium, les pics correspondants sont parfois visibles sur les diffractogrammes.

## III – Microscopie optique

La microscopie optique est basée sur un système de lentilles donnant une image agrandie de l'objet à observer. L'absorption ou la réfraction de la lumière artificielle utilisée pour éclairer l'échantillon à analyser est à l'origine des contrastes.

La résolution maximale  $d$  que l'on peut atteindre est donnée par la formule d'Abbe :

$$d = \lambda / 2 \underbrace{n \cdot \sin \alpha}_{\text{Ouverture numérique de l'objectif}}$$

Longueur d'onde du rayonnement incident

Le rayonnement incident est la lumière visible, soit une longueur entre 400 et 800 nm. L'indice de réfraction de l'air est 1 et  $\alpha$  est généralement  $60^\circ$ , la résolution maximale d'un microscope optique est donc d'environ  $0,2 \mu\text{m}$ . De plus, la profondeur de champ est très faible à cause de l'angle d'ouverture du faisceau de lumière élevé (environ  $60^\circ$ ), ce qui ne permet pas d'observer la topographie des échantillons.

La microscopie optique est donc utilisée ici pour observer principalement les porosités dans le cuivre. Les nanofibres de carbone, de par leur taille (150 nm de diamètre), ne sont pas visibles par cette technique.

La surface des échantillons solides doit être préparée avant l'observation par polissage et attaque chimique. Des papiers abrasifs SiC (de 120 à 4000) ou des disques spécifiques (surface diamantée ou composite) plus performants sont utilisés pour le polissage grossier. Les lubrifiants utilisés sont l'eau ou des suspensions diamantées / de silice colloïdale. Les durées de polissage sur chaque disque varient de 1 à 4 min.

Les joints de grains sont révélés par attaque chimique à l'eau oxygénée à 30 % ou une solution d'eau, d'acide hydrochlorique et chlorure de fer III (1 : 1 : 1) [BAR07].

L'observation est ensuite effectuée à l'aide d'un microscope optique Olympus PMG3 jusqu'au grossissement  $\times 1500$ . L'acquisition des images est réalisée avec une caméra CCD reliée à une unité centrale.

#### IV – Microscopie électronique à balayage

La résolution ainsi que la profondeur de champ étant limitées en microscopie optique, nous nous sommes tournés vers la microscopie électronique pour une observation plus détaillée et surtout topographique des composites Cu / NFC.

Le principe est totalement différent puisque le rayonnement incident n'est plus la lumière visible mais un faisceau d'électrons focalisé et monocinétique produit par un filament tungstène ou une pointe  $\text{LaB}_6$ . La faible longueur d'onde et le petit angle d'ouverture ( $\approx 1^\circ$ ) du faisceau permettent d'atteindre une résolution d'environ 0,2 nm ainsi qu'une grande profondeur de champ.

Le schéma de la figure 3 illustre les différents types d'interactions électrons – matière à l'origine des images produites en microscopie :

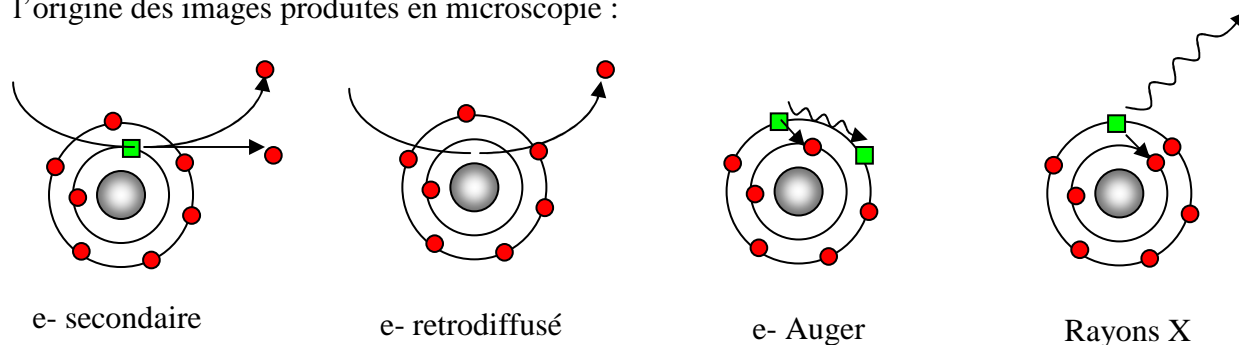


Figure 3 : Interactions lumière-matière à l'origine des images de microscopie électronique



- Les électrons secondaires sont des électrons peu liés provenant des couches superficielles du matériau (< 10 nm). Ces électrons, de faible énergie, renseignent sur la topographie de l'échantillon puisque leur nombre varie fortement selon le niveau de la surface analysée : un trou apparaîtra sombre (peu d'électrons émis) tandis qu'une pointe sera très brillante.

- Les électrons rétrodiffusés proviennent de l'interaction avec les noyaux et sont donc sensibles aux numéros atomiques : plus un atome est lourd, plus il va émettre d'électrons rétrodiffusés et plus il apparaîtra clair sur l'image. Ces électrons sont à l'origine du contraste de phase et permettent une analyse qualitative de l'échantillon.

- L'interaction des électrons primaires avec les couches électroniques profondes provoquent une ionisation interne suivie d'une désexcitation accompagnée d'un rayonnement X. Ce rayonnement permet de réaliser une analyse chimique du matériau observé (microanalyse EDX).

La microscopie électronique à balayage permet d'étudier dans notre cas :

- Les caractéristiques morphologiques des nanofibres de carbone (taille, état de surface, agglomération...)
- La morphologie des poudres synthétisées par voie chimique,
- La répartition et la taille de la porosité dans les échantillons massifs,
- La dispersion et la répartition des NFC dans le composite densifié.

Aucune préparation particulière n'est exigée sur nos échantillons pulvérulents car ils sont bons conducteurs électroniques. Les échantillons massifs sont observés après un polissage approprié et une révélation des joints de grains par attaque chimique (cf. Paragraphe III).

## **V – Microscopie électronique en transmission**

La microscopie électronique en transmission permet de travailler à une échelle inférieure en atteignant une résolution d'environ 0,2 nm ce qui permet de visualiser les interfaces de très faible épaisseur dans nos composites Cu / NFC.

A la différence du MEB, le faisceau d'électrons va ici traverser un échantillon d'une épaisseur de quelques nanomètres. Le MET a deux modes de fonctionnement (cf. figure 4) : le mode image permettant de visualiser l'échantillon et le mode diffraction qui permet d'accéder à sa structure cristalline après étude des clichés de diffraction.

- Les électrons, en traversant l'échantillon, sont plus ou moins absorbés selon son épaisseur et sa nature chimique. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut observer une image de la zone irradiée par les électrons dont les contrastes proviennent de l'épaisseur, de la cristallinité, du numéro atomique, des défauts structuraux du matériau.

- Le rayonnement incident en rencontrant les plans réticulaires du cristal peut être diffracté. En plaçant le détecteur dans le plan focal du faisceau, on obtient un cliché de diffraction caractéristique d'une structure cristalline.

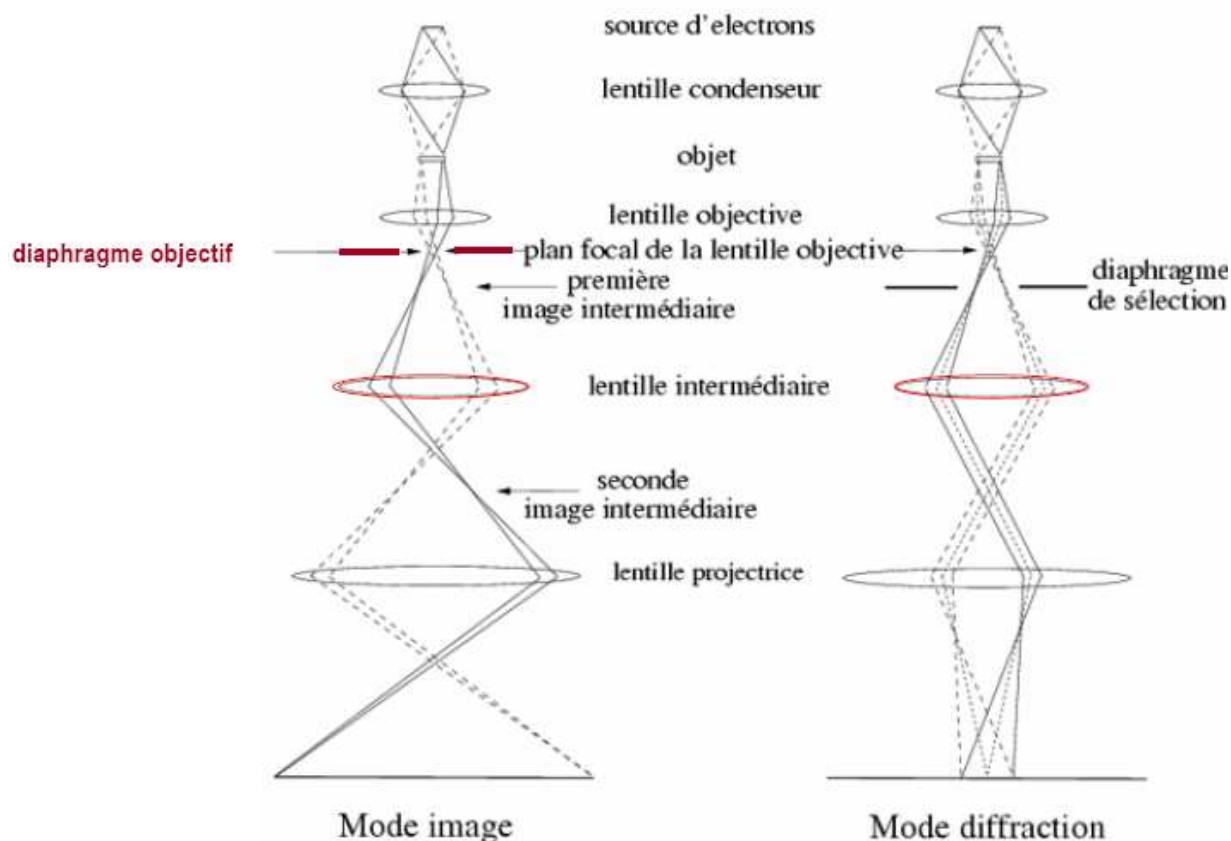


Figure 4 : Mode image et mode diffraction en microscopie électronique en transmission [CRI]

D'un point de vue pratique, les échantillons pulvérulents sont préparés par ultra-microtomie (coupes minces de la poudre incorporée dans une résine). Les échantillons massifs sont découpés en lames minces, polis mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'une vingtaine de microns. Ils sont ensuite placés sur une grille de MET puis polis ioniquement jusqu'à être transparents aux électrons (quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur).

## VI – Spectroscopie infrarouge – micro-Raman

Lors de l'étude de la fonctionnalisation des NFC, ces techniques de spectroscopie ont été utiles pour déterminer la nature des liaisons créées par les différents traitements de surface et évaluer la dégradation des NFC provoquée par ces traitements. La spectroscopie FTIR permet d'obtenir des informations sur la structure chimique d'un matériau, elle est complétée par la spectroscopie micro-Raman qui renseigne sur sa structure cristalline et ses propriétés électroniques.

### 1) FT-IR

La spectroscopie infrarouge est une des techniques les plus utilisées en chimie pour caractériser les composés organiques et organométalliques. Elle consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 15  $\mu\text{m}$  sur un échantillon et à analyser le rayonnement transmis par rapport à un faisceau de référence non perturbé par l'échantillon (voir figure 5).

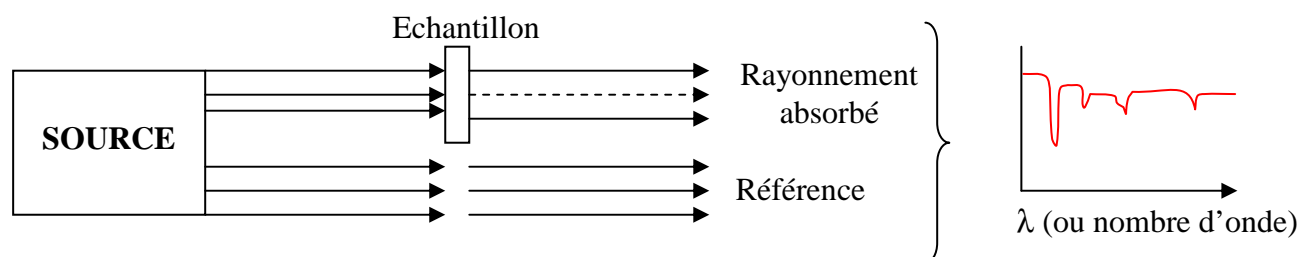


Figure 5 : Principe de la spectroscopie infrarouge

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité transmise. Ainsi, en balayant l'ensemble des longueurs d'onde du domaine de l'infrarouge, on obtiendra un spectre de bandes d'absorption sur lequel chaque bande est caractéristique d'un type de liaison.

Au laboratoire, les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Paragon 1000. La préparation des échantillons consiste en un mélange d'une faible quantité de poudre à caractériser avec de la poudre de KBr. On broie ce mélange et on le presse à froid afin d'obtenir une pastille transparente. Les spectres sont acquis entre 400 et 4400  $\text{cm}^{-1}$  tous les 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2) Micro-Raman

Cette technique de caractérisation non destructive consiste à focaliser (lentille x100) un faisceau de lumière monochromatique (laser Ar 514,5 nm) sur un échantillon et à analyser la lumière diffusée. Ce rayonnement diffusé est recueilli à l'aide d'une lentille et envoyé dans un monochromateur ; son intensité est alors mesurée avec un détecteur relié à un système informatique. Le rayonnement diffusé a une longueur d'onde différente de celle du rayonnement incident à cause de l'effet Raman : il y a diffusion inélastique d'un photon par la matière, ce qui implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule analysée via la création (décalage Stokes) ou l'absorption (décalage anti-Stokes) d'un phonon. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente et l'on obtient un spectre de bandes entre 1000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ , la résolution étant de 3  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité des bandes dépend du nombre de molécules interagissant avec le rayonnement et il est possible en comparant l'intensité de certaines raies caractéristiques de réaliser une analyse semi-quantitative .

## VII – Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X ou XPS a permis de compléter les résultats donnés en FTIR et micro-Raman en quantifiant les différents éléments présents à la surface des NFC.

L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes de surface (30 à 50 Angströms) par effet photoélectrique. Chaque photon incident possède une énergie  $h \cdot \eta$  ( $\eta$  est la fréquence et  $h$  la constante de Planck) qui est en partie dissipée lors de la rupture d'une liaison ( $E_L$  = énergie de liaison). L'énergie restante est transférée à l'électron émis sous forme d'énergie cinétique. Le spectre en énergie cinétique obtenu présente des pics caractéristiques de la nature même des atomes puisque l'on peut remonter à l'énergie de liaison grâce à la relation :

$$E_C = h \cdot \eta - E_L - \Phi_S$$

$\Phi_S$  est une constante liée au spectromètre (work function).

On peut obtenir des informations sur l'environnement chimique (degré d'oxydation) des atomes en examinant les déplacements des pics. Il est également possible de quantifier les éléments en mesurant l'aire de leurs raies caractéristiques, sachant que le seuil de détection est d'environ 0,1% atomique, soit 1 ppm. Il est possible d'accéder à des données plus en profondeur dans l'échantillon en décapant la surface à analyser par bombardement ionique. Les spectres XPS ont été acquis à l'aide d'un appareil UG ESCALAB 220 i-xc de source monochromatique de rayon X  $Al_{K\alpha}$  d'énergie 1486,6 eV. Tous les spectres ont été référencés par rapport au pic C1s du carbone de contamination, d'énergie 284,5 eV.

Sur l'ensemble des échantillons analysés, un premier spectre de survol permet de mettre en évidence toutes les espèces chimiques en présence. Ensuite, la fenêtre en énergie est réduite autour de chaque espèce chimique détectée pour augmenter la résolution et la précision des résultats.

## VIII – Mesure de dilatation thermique

### 1) Principe

Le coefficient de dilatation thermique (CDT) de nos matériaux est déterminé par dilatométrie grâce à un dilatomètre Netzsch DIL402C. Cette technique consiste à chauffer un échantillon de longueur initiale connue et à mesurer la variation de sa longueur au cours d'un cycle thermique. Ainsi on obtient une courbe  $\Delta L / L_0 = f(T^\circ)$ , la pente de cette courbe entre deux bornes de température donne une valeur instantanée du CDT du matériau en  $K^{-1}$ .

## 2) Expériences

Tout d'abord, il faut étalonner l'appareil (figure 6) en mesurant la dilatation thermique d'un échantillon étalon d'alumine alpha. Cet étalonnage permet de faire une mesure dite de correction, en prenant en compte la dilatation du porte-échantillon, du poussoir et de l'étalon. Lorsque l'on mesurera le CDT d'un échantillon inconnu, il faudra soustraire la courbe de correction à la courbe mesurée afin d'accéder à la valeur réelle du CDT.

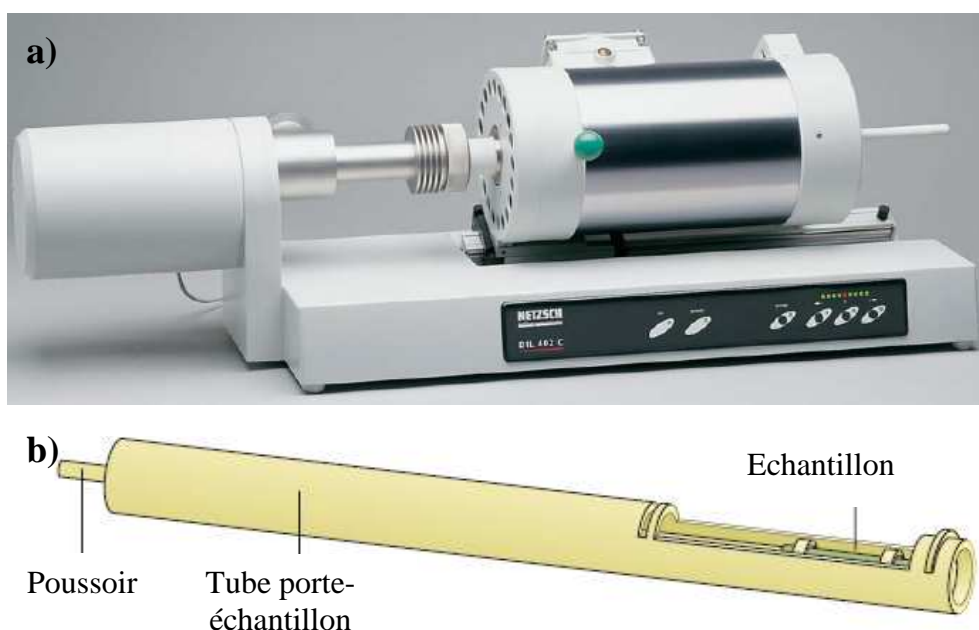


Figure 6 : a) Dilatmètre ; b) Détail du porte-échantillon [NET]

La figure 7 représente la courbe de température et l'allongement de l'échantillon. En choisissant des montées et descentes en température relativement lentes ( $2 - 3 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ ), la courbe de dilatation suit parfaitement la courbe de température.

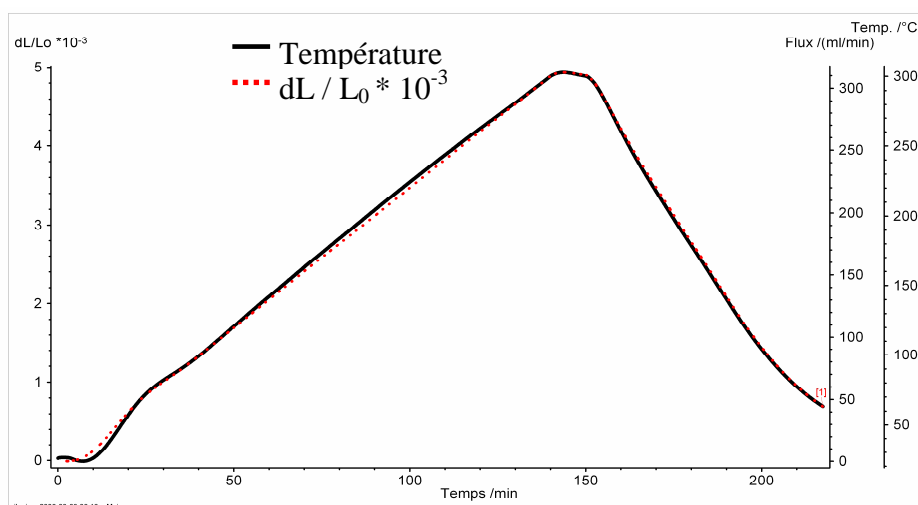


Figure 7 : Courbes  $dL / L_0 = f(t)$  et  $T = f(t)$

Voici sur la figure 8 la courbe de dilatation d'un échantillon en fonction de la température sans application du fichier de correction et avec :

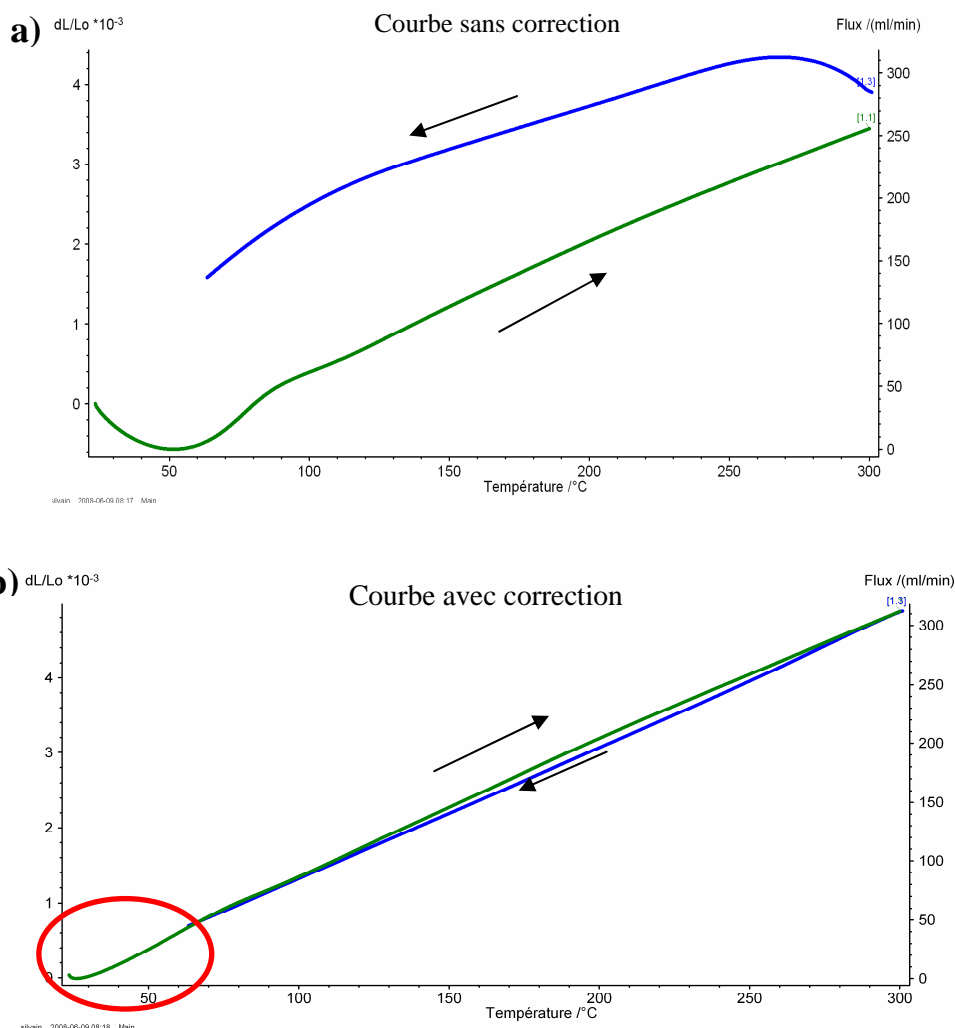


Figure 8 : Courbe de dilatométrie  $dL / L_0 = f(T^{\circ})$  ; a) Sans correction ; b) Avec correction

La précision que l'on peut atteindre si l'échantillon est correctement préparé : faces opposées parallèles et longueur égale à celle de l'étalon à  $\pm 20\%$ , est de l'ordre de 2 à 3 %.

Jusqu'à environ  $50^{\circ}\text{C}$ , on peut observer une non linéarité des courbes de dilatation due à la non homogénéité de la température dans l'appareil au début de l'expérience. Cette partie de courbe ne sera donc jamais utilisée pour l'évaluation du coefficient de dilatation thermique de nos échantillons.

## IX – Mesure de diffusivité thermique

La diffusivité thermique caractérise l'aptitude d'un matériau à diffuser la chaleur. C'est une propriété intervenant dans tous les processus de transfert de chaleur en régime instationnaire, c'est-à-dire pour lesquels la température varie avec le temps [R2955]. La méthode proposée ici pour mesurer la diffusivité thermique est la méthode flash laser.

## 1) Méthode flash laser

### 1.1) Principe

C'est une mesure en régime transitoire où l'on impose, à un échantillon opaque, cylindrique à faces parallèles, une impulsion de flux de chaleur uniforme sur la face  $x = 0$  (voir figure 9). Un capteur infrarouge (InSb) mesure l'évolution de la température en fonction du temps sur la face arrière  $x = e$  où  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon [R2850].

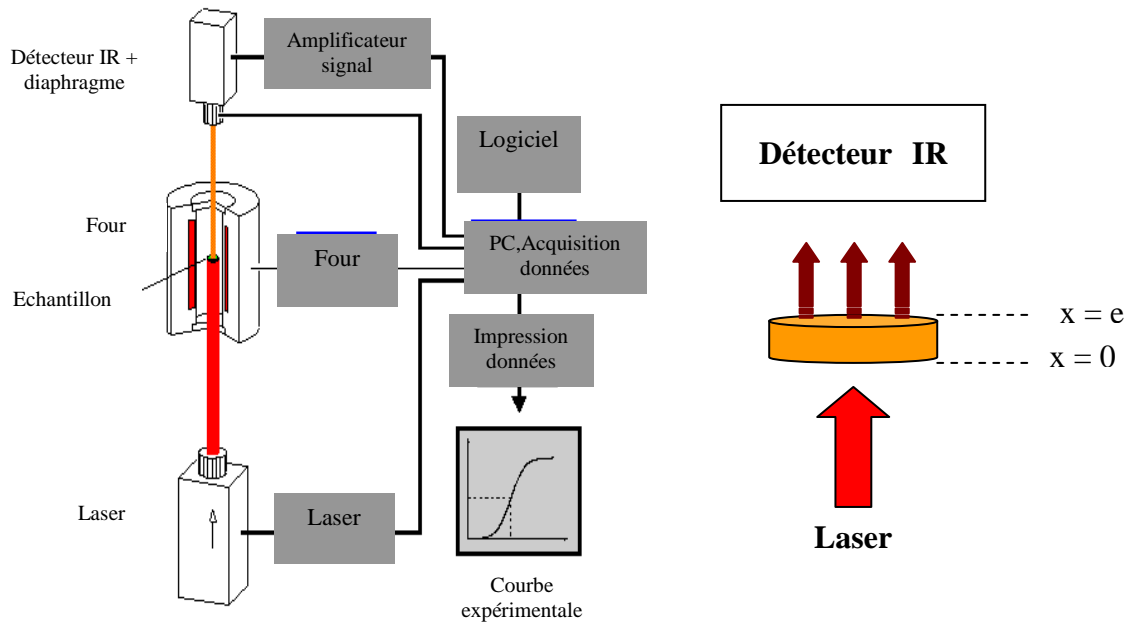


Figure 9 : Principe de la mesure laser flash

En pratique, les échantillons de forme cylindriques doivent avoir les faces opposées parfaitement parallèles afin d'assurer une bonne précision et reproductibilité de la mesure. Le diamètre des pastilles doit être de 6 mm et leur épaisseur comprise entre 2 et 5 mm. Les échantillons sont recouverts de graphite avant chaque mesure, afin d'éviter tout phénomène parasite de radiation et s'assurer que l'échantillon n'est pas transparent au rayonnement laser. Il est possible d'effectuer des mesures en température, sous atmosphère contrôlée, toutefois nous effectuerons les mesures à température ambiante et sous air.

### 1.2) Analyse des thermogrammes

La méthode originale d'analyse des thermogrammes a été proposée par Parker : il a établi un modèle analytique correspondant à une expérience où il n'y aurait pas de pertes de chaleur (pertes par les bords de l'échantillon) et pour lequel le calcul de la diffusivité «  $a$  » se fait grâce à la mesure du temps de demi-montée en température de la face arrière de l'échantillon.

On considère que l'énergie thermique du pulse laser est absorbée en un temps infiniment court et uniformément sur toute la surface de l'échantillon et que le flux thermique est unidimensionnel.

L'équation d'un transfert de chaleur 1D en régime transitoire est la suivante :  $\frac{\partial T}{\partial t} - a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$

Les conditions aux limites sont :  $\frac{\partial T(0, x)}{\partial x} = 0$  et  $\frac{\partial T(d, t)}{\partial x} = 0$

La condition initiale est :  $T(x, 0) = \frac{Q_0}{\rho \cdot C_p \cdot d}$

La solution de l'équation est donc :  $T(d, t) = T_{\infty} \cdot [1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \pi^2 a t / d^2)]$

Parker propose de calculer la diffusivité à partir du temps de demi-montée, c'est-à-dire le temps au bout duquel la face arrière atteint la moitié de sa température maximale :

$$a = 0,1388 \frac{l^2}{t_{0,5}}$$

$l$  est l'épaisseur de l'échantillon en mm et  $t_{0,5}$  le temps au bout duquel la température a atteint  $0,5 \cdot T_{\max}$ . Dans ce cas, la conduction est le seul phénomène de transport thermique entrant en jeu (pas de radiation), on se place dans des conditions adiabatiques (pas de pertes thermiques). Nos échantillons étant bons conducteurs thermiques, cette loi est la plus appropriée pour le calcul de la diffusivité.

Il est toutefois possible de prendre en compte les pertes thermiques grâce à la méthode de Degiovanni appelée également méthode des temps partiels [DEG79].

Le transfert de chaleur ne peut plus être considéré comme unidimensionnel à cause des pertes par rayonnement et convection et est défini comme suit :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$

Les conditions de limites sont dans ce cas :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{A } t = 0, T = T_0 \\ \text{En } r = R, \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{h_r}{\lambda} T \\ \text{En } z = e, \frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{h_e}{\lambda} T \text{ et pour } z = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{h_0}{\lambda} T \end{array} \right.$$

$h_0, h_e$  et  $h_r$  sont des coefficients d'échanges thermiques.



Ce système d'équations se résout par séparation des variables et l'on obtient l'expression de  $T(r, z, t)$  en fonction de la diffusivité, du temps et de l'épaisseur de l'échantillon. Finalement, l'expression de la diffusivité est :

$$a = \frac{e^2}{t_{5/6}^*} t_{5/6}^*$$

La valeur de  $t_{5/6}^*$  est déterminée à l'aide de courbes théoriques normalisées.

Les courbes représentant le signal reçu par le détecteur en fonction du temps pour un même échantillon sont présentées sur la figure 10 pour les deux modèles : l'un prenant en compte des pertes de chaleur par radiation et l'autre considérant des conditions adiabatiques.

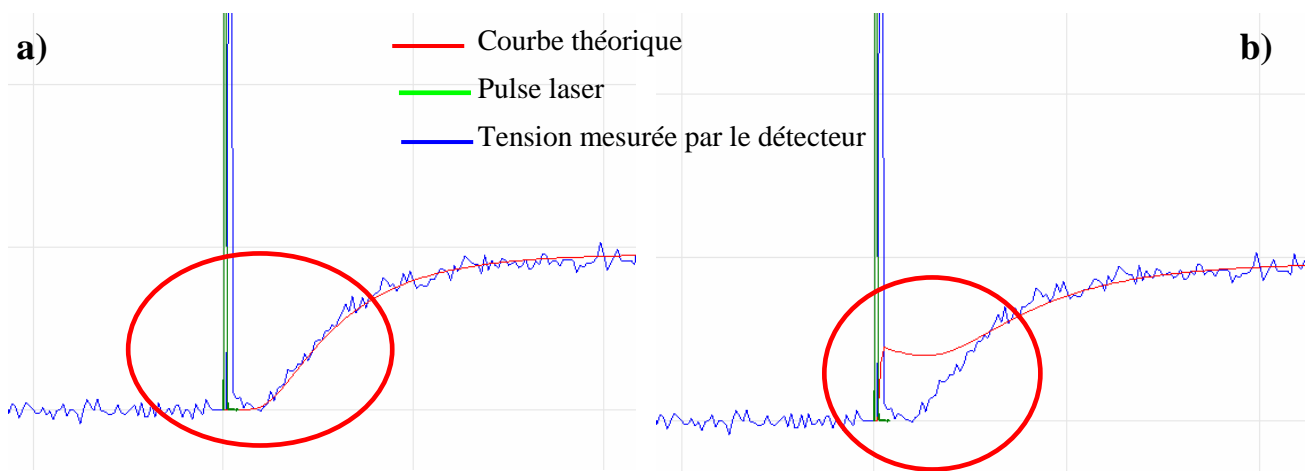


Figure 10 : Courbe expérimentales tension =  $f$ (temps) ; a) avec modèle « adiabatique » ; b) avec modèle « radiation »

Il apparaît que le modèle prenant en compte le phénomène de radiation ne suit pas la courbe expérimentale (en bleu) contrairement au modèle adiabatique. De plus la diffusivité calculée avec le modèle « radiation » est égale à  $85 \text{ mm}^2/\text{s}$  ce qui est très éloigné de la valeur théorique qui est de  $115 \text{ mm}^2/\text{s}$  et que l'on retrouve avec le modèle « adiabatique ».

### 1.3) Incertitudes de mesure

On recense de nombreuses sources d'imprécision :

- Mesure de l'épaisseur de l'échantillon,
- Planéité et parallélisme des faces,
- Nature de l'atmosphère de l'essai,
- Température du four,
- Tension délivrée par le détecteur de rayonnement,
- Bruit de fond, résolution et étalonnage de l'appareil,
- Dérive transitoire de la ligne de base du signal délivré par le détecteur,
- ...

Quel que soit le matériau, l'incertitude de mesure de la diffusivité thermique est comprise entre 3 et 5 % selon la température [R2955]. Pour chaque échantillon, une série de 10 mesures est effectuée afin de limiter l'incertitude sur la valeur de diffusivité.

Il est plus usuel d'exprimer l'aptitude d'un matériau à conduire la chaleur en terme de conductivité thermique. On peut calculer cette valeur à partir de la diffusivité grâce à la relation suivante :

$$k = a \cdot \rho \cdot C_p$$

où  $a$  est la diffusivité en  $m^2/s$ ,  $\rho$  la densité en  $kg/m^3$  et  $C_p$  la capacité calorifique en  $J/kg.K$ .

La capacité calorifique  $C_p$  théorique des composites est obtenue par une loi des mélanges :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{p \text{ cuivre}} = 385 \text{ J/kg.K} \\ C_{p \text{ carbone}} = 712 \text{ J/kg.K} \end{array} \right.$$

$$C_{p \text{ composite}} = \% \text{ massique}_{Cu} \cdot C_{p \text{ Cu}} + \% \text{ massique}_{NFC} \cdot C_{p \text{ NFC}}$$

## 2) Méthode thermoélectrique [GUO08]

### 2.1) Présentation

Cette technique est a été développée par l'équipe du Dr Wang à l'Université de Lincoln, NE, USA pour mesurer la diffusivité thermique d'objets micrométriques ou nanométriques 1D. C'est la seule méthode qui permet actuellement de mesurer les propriétés thermiques de fibres individualisées. J'ai pu accéder à cette nouvelle technique en Février 2007 dans les laboratoires du College of Engineering à Lincoln et mesurer notamment la diffusivité thermique de fibres de carbone micrométriques.

Cette méthode est basée sur le fait que les matériaux s'échauffent lorsqu'ils sont traversés par un courant électrique. Elle permet de mesurer en régime transitoire la conductivité thermique de tubes / fils métalliques, semi-conducteurs ou isolants, que l'on ne peut pas mesurer par la technique flash laser.

La fibre à mesurer est suspendue entre deux électrodes de cuivre comme le montre la figure 11. Un courant continu traverse la fibre et induit un échauffement. On peut relier cet accroissement de température aux propriétés de transfert de chaleur de celle-ci. Par exemple, pour une même longueur, si la fibre a une faible diffusivité, le temps mis pour atteindre l'état d'équilibre sera long et inversement. Le changement de température est accompagné d'une modification de la résistance de l'échantillon et donc de la tension à ses bornes. L'expérience consiste à mesurer la variation de cette tension et la relier à la variation de température dans l'échantillon. On peut accéder à la valeur de diffusivité en traçant l'évolution de la température en fonction du temps.

Si l'élément à mesurer n'est pas conducteur il est recouvert d'un film mince d'or pour le rendre conducteur électrique. Sa longueur doit être significativement plus grande que son diamètre, afin qu'il puisse être considéré comme unidimensionnel.

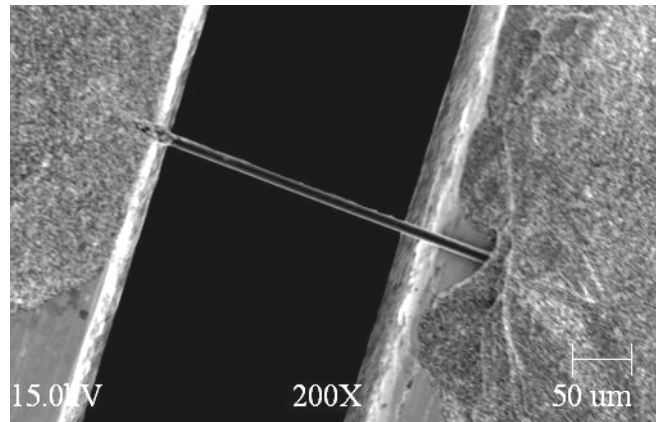


Figure 11 : Micrographie MEB d'une fibre de C fixée entre 2 électrodes

## 2.2) Principe physique

On considère un transfert thermique unidimensionnel. Le courant électrique est de la forme :  $Q(t)=H(t)q_0$  où  $H(t)$  est une fonction de Heaviside (cf. figure 12) et  $q_0$  la puissance thermique par unité de volume (supposé constant). Au temps 0, la température est égale à la température ambiante  $T_0$ .

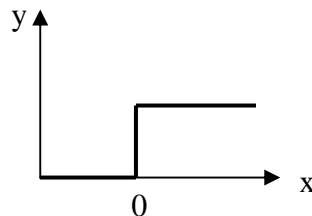


Figure 12 : Fonction de Heaviside

Les conditions aux limites considèrent que la température est constante partout dans l'échantillon à un temps  $t$  :  $T(x=0, t) = T(x=L, t) = T_0$ .

Le transfert thermique dans l'échantillon le long de la direction  $x$  à un temps  $t \geq 0$  est régi par l'équation suivante, en considérant que le phénomène de radiation est négligeable :

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q_0$$

où  $\rho$ ,  $C_p$ , et  $k$  sont respectivement la densité, la chaleur spécifique et la conductivité thermique de la fibre. Après résolution de cette équation différentielle partielle, on obtient l'expression de l'accroissement de la température en fonction du temps.

L'accroissement de température peut alors s'écrire :  $T^* = \frac{96}{\pi^4} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1 - \exp\left(-\frac{(2m-1)^2 \pi^2 a t}{L^2}\right)}{(2m-1)^4}$  (5)

A partir de l'équation (5), plusieurs méthodes de calcul sont possibles pour déterminer la diffusivité :

**- Régression linéaire au stage initial de l'échauffement électrique :**

Au tout début de l'expérience, le gradient de température dans l'échantillon est très faible, on néglige donc l'évolution de  $T^\circ$  entre 0 et  $\Delta t$ . L'augmentation de température normalisée en fonction du temps s'écrit  $T^* = 12a/L^2 \cdot \Delta t$  (eq. 5).  $T$  et  $\Delta t$  sont tracés expérimentalement, la longueur  $L$  de la fibre est connue, on peut donc déterminer la valeur de la diffusivité  $a$ .

**- Méthode du point caractéristique :**

Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, la température normalisée est seulement fonction de  $at/L^2$ . Un seul point caractéristique de la courbe  $T = f(t)$  peut donc être utilisé pour calculer la diffusivité. Il faut choisir ce point de telle façon que les valeurs selon  $x$  (temps) et  $y$  (température) changent significativement pour une très faible variation de  $\alpha$ . Cette condition est remplie pour le point caractéristique  $T^* = 0,8665$ .

**- Méthode des moindres carrés :**

L'accroissement de température est calculé d'après l'équation 5 pour différentes valeurs de  $\alpha$  choisies arbitrairement. La valeur de  $a$  aboutissant à la meilleure correspondance avec les valeurs expérimentales est choisie comme étant la valeur de diffusivité réelle de l'échantillon.

2.3) Expériences et résultats

La variation de température que subit l'échantillon est reliée directement à la tension enregistrée par l'oscilloscope. Cette tension est mesurée aux bornes de l'échantillon grâce à un pont de Wheatstone. La figure 13 a) montre l'évolution de la tension aux bornes de l'échantillon en fonction du temps après l'impulsion laser, et la figure b) la courbe  $T = f(t)$  obtenue à partir des données  $V = f(t)$ .

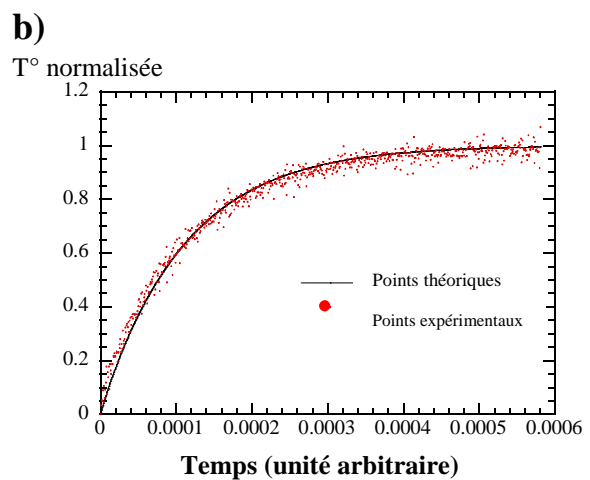
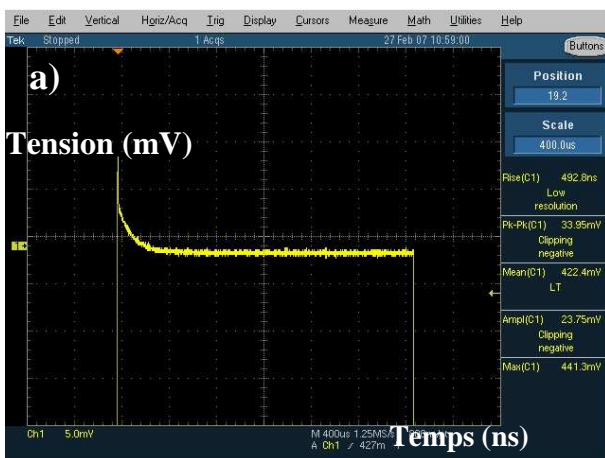


Figure 13 : a) Courbe expérimentale  $V = f(t)$ , b) Résultats du paramétrage de la courbe  $T = f(t)$

Pour valider la technique de mesure, on effectue un calibrage grâce à 3 fils de platine de différentes longueurs. La diffusivité est calculée avec les 3 méthodes de traitement des données décrites précédemment. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Diffusivité d'échantillons étalons de platine

	Fil Pt 1	Fil Pt 2	Fil Pt 3
Longueur (mm)	5,08	5,07	5,78
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	25,4	25,4	25,4
Résistance de l'échantillon ( $\Omega$ )	1,274	1,244	1,499
Courant direct (mA)	78,06	85,02	93,51
Diffusivité thermique ( $10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) méthode 1	1,89	2,01	2,41
Diffusivité thermique ( $10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) méthode 2	2,47	2,41	2,67
Diffusivité thermique ( $10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) méthode 3	2,53	2,55	2,78

Ces valeurs sont proches de celle donnée dans la littérature à 300K :  $2,51 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  ce qui valide la méthode de mesure et de traitement des données.

## X – Simulation numérique

### 1) Introduction

Il a paru essentiel lors de cette étude de ne pas s'en tenir aux résultats expérimentaux. Nous avons donc recherché dans la bibliographie des modèles analytiques pouvant décrire la conductivité thermique de matériaux poreux ou multiphasés. Nous avons également étudié des modèles numériques afin de mieux comprendre les résultats obtenus au laboratoire et optimiser nos matériaux.

COMSOL Multiphysics™ est un logiciel basé sur la méthode des éléments finis permettant de simuler des problèmes faisant intervenir un ou plusieurs phénomènes physiques telles que le transfert de chaleur, la mécanique des structures, la dynamique des fluides, etc. Grâce à ce programme, il est possible d'évaluer les propriétés thermiques et thermomécaniques d'un matériau donné qu'il soit mono ou multiphasé. Nous avons dans un premier temps étudié les propriétés thermiques du cuivre en fonction de la fraction volumique de porosité qu'il contient. Dans un second temps, nous nous sommes penchés sur les nombreux paramètres influençant la conductivité thermique des matériaux composites tels que la fraction volumique de renfort, l'orientation, la dispersion, les propriétés des interfaces...

### 2) Calcul de la conductivité thermique effective

Les transferts thermiques sont dus à trois phénomènes :

- La conduction, qui est un transfert de chaleur par diffusion du à un gradient de température dans un milieu solide ou liquide,
- La convection qui est un transfert de chaleur entre une surface et un fluide de température différente,
- Le rayonnement, qui est un transfert thermique dans un milieu immatériel du à l'émission d'ondes électromagnétiques par un corps chaud.

On négligera pour notre étude les phénomènes de convection et rayonnement.

Le modèle mathématique utilisé pour le transfert thermique par conduction est :

$$Q = \rho C \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (k \nabla T) \quad \text{Equation (1)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T \text{ est la température,} \\ \rho \text{ la densité,} \\ C \text{ la capacité calorifique,} \\ k \text{ la conductivité thermique,} \\ Q \text{ une source de chaleur,} \end{array} \right.$$

Les simulations sont faites pour des transferts de chaleur en régime stationnaire. La température en tout point du matériau est donc indépendante du temps, le premier terme de l'équation (1) s'annule, donc l'expression de la température en régime stationnaire est (équation de la chaleur de Fourier) :

$$\phi = -k \cdot \text{grad } T$$

$\phi$  est la densité de flux de chaleur en W/m<sup>2</sup>, k la conductivité thermique en W/m.K et T la température en K.

Les différentes étapes permettant de simuler les propriétés d'un matériau défini sont détaillées ci-dessous :

- Choix de la physique, ici « Transfert de Chaleur par conduction en régime stationnaire » (figure 14).

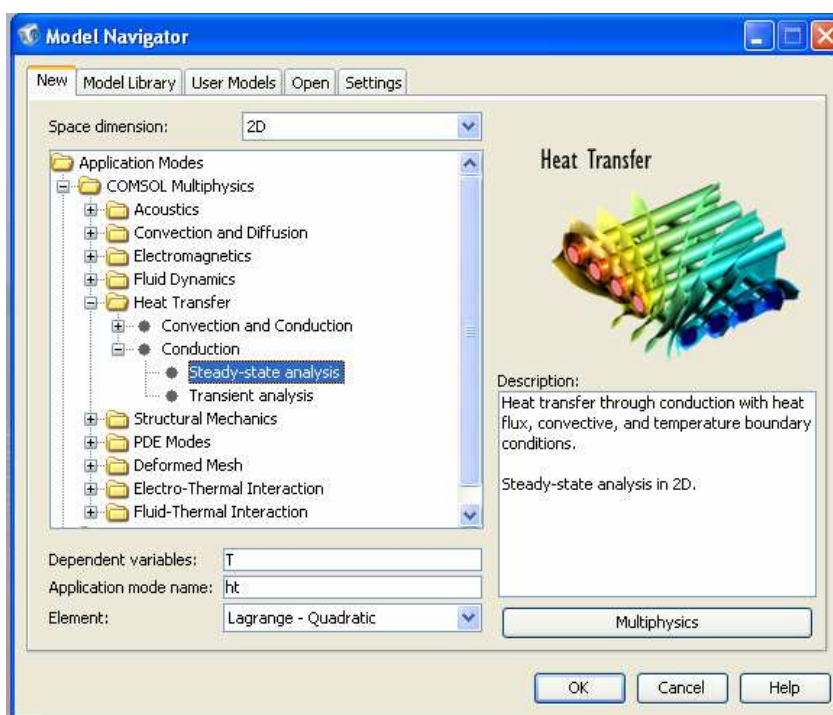


Figure 14 : Choix du type de modèle

- Choix d'un volume élémentaire représentatif (VER) (figure 15).

Il s'agit de représenter une portion de matériau représentative de la totalité de ce matériau. La géométrie est subdivisée en sous-domaines et chaque sous-domaine est défini par une frontière.

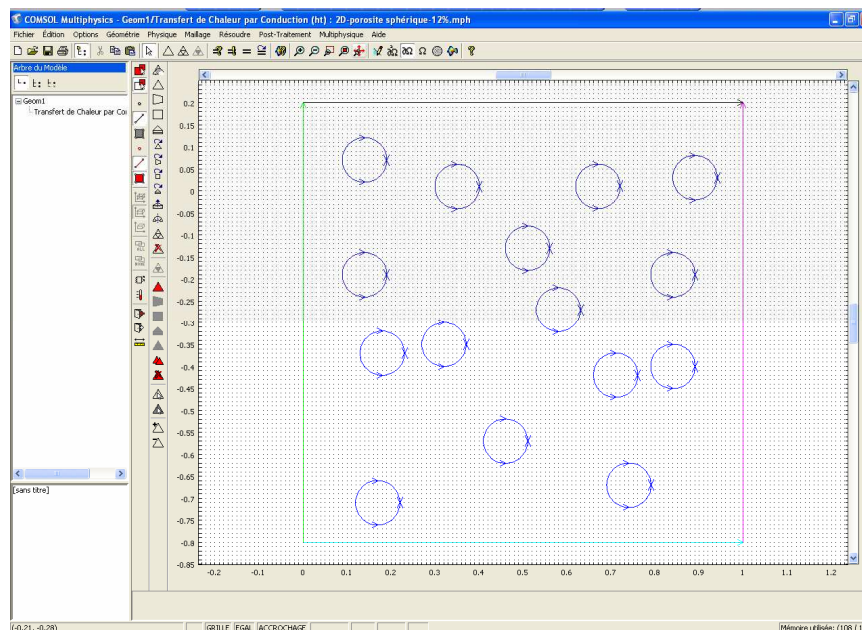


Figure 15 : Dessin de la géométrie à modéliser

- Définition des propriétés de chaque sous-domaine,

Il faut attribuer à chaque constituant les propriétés en rapport avec les propriétés physiques choisie, ici la conductivité thermique, la densité, ... (cf. figure 16).

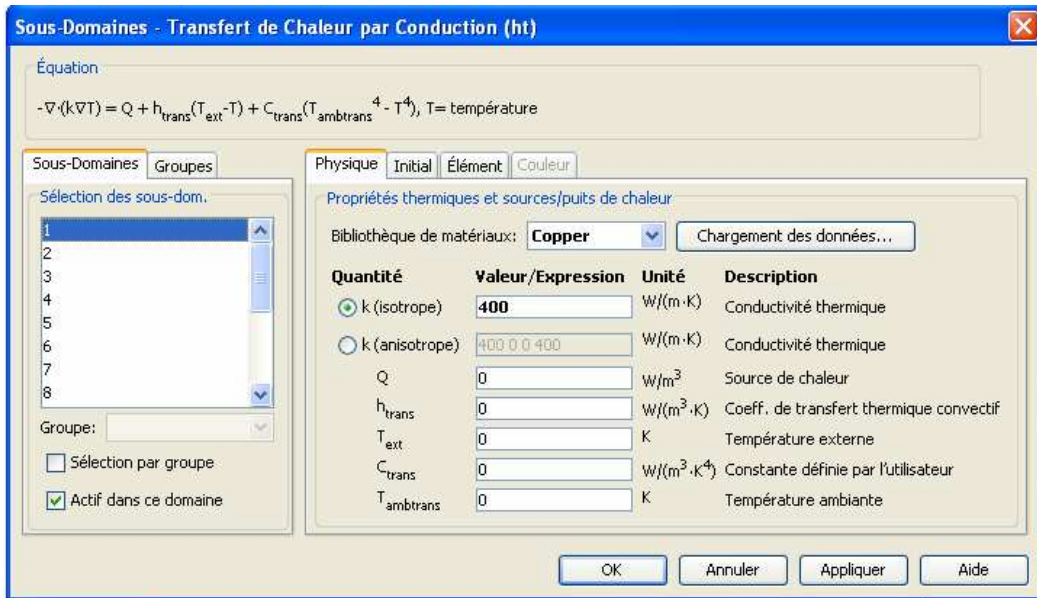


Figure 16 : Définition des propriétés de chaque sous-domaine

- Conditions aux limites (voir figure 17),

Appelées aussi conditions initiales, ce sont les hypothèses servant de base aux calculs. Ainsi, chaque frontière peut :

- **Conduire un flux de chaleur** :  $n \cdot (k \nabla T) = q_0 + h(T_{inf} - T) + C_{const}(T_{amb}^4 - T^4)$

h est un coefficient de transfert de chaleur par convection et C<sub>const</sub> est une constante liée à la l'émissivité du matériau et donc liée au phénomène de rayonnement. Ici, on prend en compte uniquement la conduction thermique, l'équation ci-dessus peut donc se résumer à l'expression :

$$n \cdot (k \nabla T) = q_0$$

- **Etre isolante** :  $n \cdot (k \nabla T) = 0$
- **Ou avoir une température fixée** :  $T = T_0$

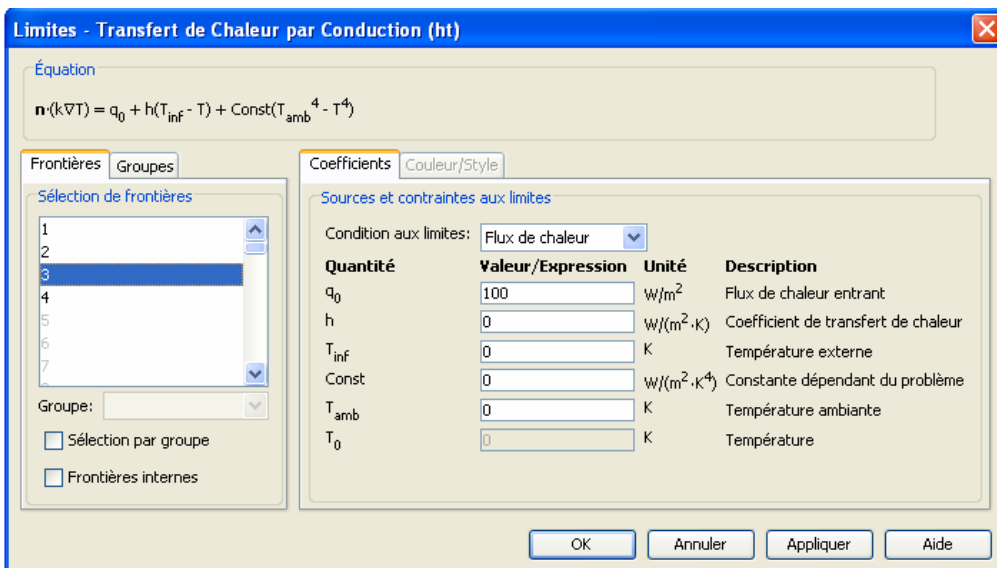


Figure 17 : Définition des conditions aux limites



- Maillage de la géométrie (figure 18),

Le maillage est une étape clé de la modélisation par éléments finis puisque ce sont les propriétés calculées dans chaque élément de maillage qui vont permettre de calculer les propriétés globales du matériau. Le maillage peut être triangulaire, quadrangle ou une association des deux. Il est possible d'adapter la taille du maillage en tout point du modèle.

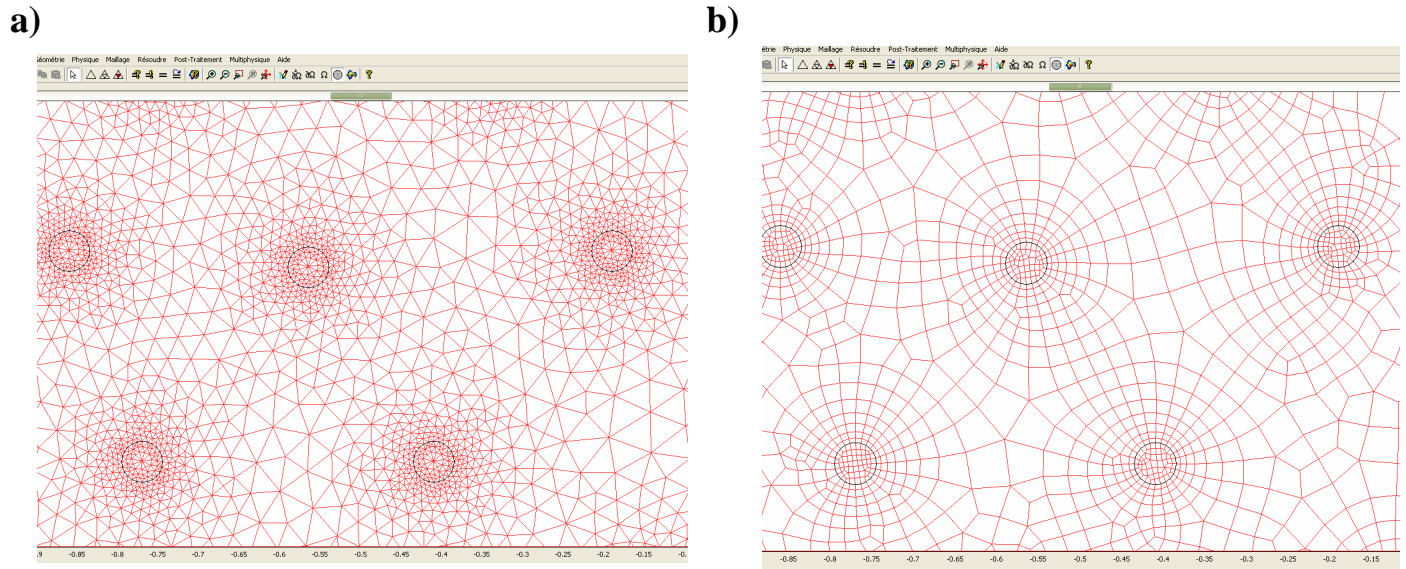


Figure 18 : Maillage a) Triangulaire, b) Quadrangle

- Calcul basé sur les équations décrites précédemment,
- Post-traitement des données calculées (figure 19).

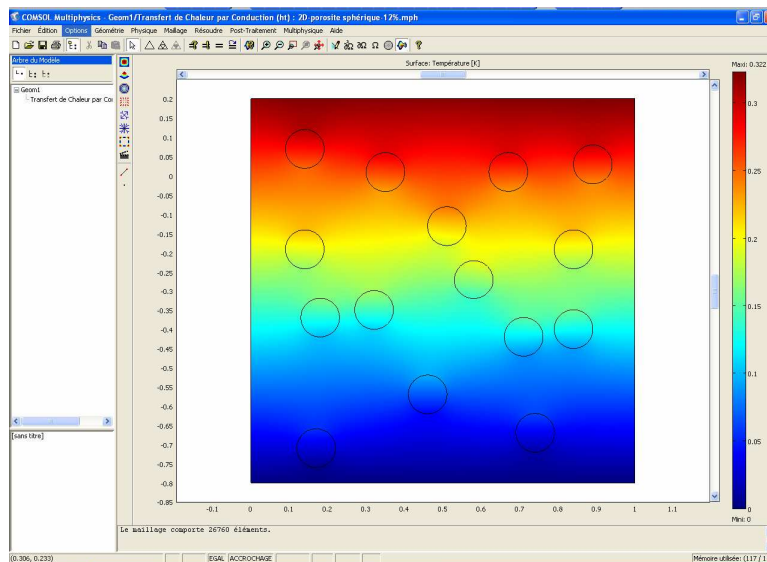


Figure 19 : Affichage des grandeurs physiques calculées

D'une manière pratique, pour calculer la conductivité effective des matériaux modélisés, nous nous sommes inspirés de la définition même de la conductivité thermique qui est une

quantité de chaleur transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température  $dT$  :

$$k = S * \phi / dT \text{ (équation 2)}$$

$S$  est la surface soumise au flux en  $m^2$   
 $\phi$  est le flux appliqué en  $W/m^2$ ,  
 $dT$  la différence de température entre les faces 1 et 3 en  $K.m$ .

Nous avons donc choisi les conditions aux limites suivantes (figure 20):

- On applique un flux de chaleur constant, fixé arbitrairement à  $100 W/m^2$  sur l'une des faces (ici face 3),
- La face opposée est maintenue à une température constante fixée à zéro pour simplifier le calcul (face 1),

Les deux faces restantes (2 et 4) sont, elles, isolantes.

Une fois le calcul effectué, on intègre sur la face 3 la variation de température créée par le flux imposé et on peut calculer la conductivité thermique du modèle grâce à l'équation (2).

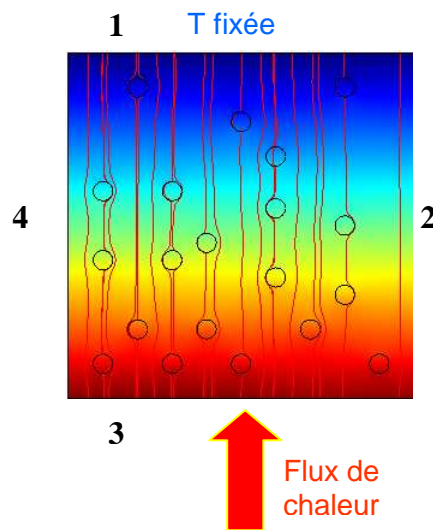


Figure 20 : Calcul de la conductivité thermique effective

### 3) Calcul du coefficient d'expansion thermique

Le logiciel COMSOL Multiphysics™ permet également de représenter et calculer la déformation et les contraintes subies par un matériau lorsqu'il est soumis à une élévation de température. Le module « mécanique des structures » propose la « physique » « Contraintes planes avec dilatation thermique », qui est en fait la combinaison des « physiques » « Contraintes planes » et « Transfert de chaleur par conduction ». La méthodologie est identique à celle suivie pour le calcul de la conductivité thermique : on représente un VER, on attribue à chaque matériau ses propriétés : module d'Young, coefficient de Poisson, dilatation, ... Pour ce qui est des conditions aux limites, on impose un déplacement nul en  $x$  sur la face 4 et nul en  $y$  sur la

face 1, ce qui revient à garder ces deux faces fixes (voir figure 21). On soumet toutes les faces à une température donnée, on maille la géométrie puis le logiciel effectue le calcul. Une fois le calcul terminé, on peut visualiser la forme de la géométrie soumise à la variation de température, on peut également accéder à différentes grandeurs physiques telles que les contraintes de cisaillement, contraintes normales, déformation..., en tout point du matériau.

Le coefficient d'expansion thermique du matériau selon les axes Ox ou Oy est donné par :

$$\text{CDT} = (\Delta L_{x,y} / L_{x,y}) / T$$

↑ ↑ ↑  
 Coefficient de dilatation (K<sup>-1</sup>)    Allongement selon x / y (m)    Longueur initiale x / y (m)    Température imposée (K)

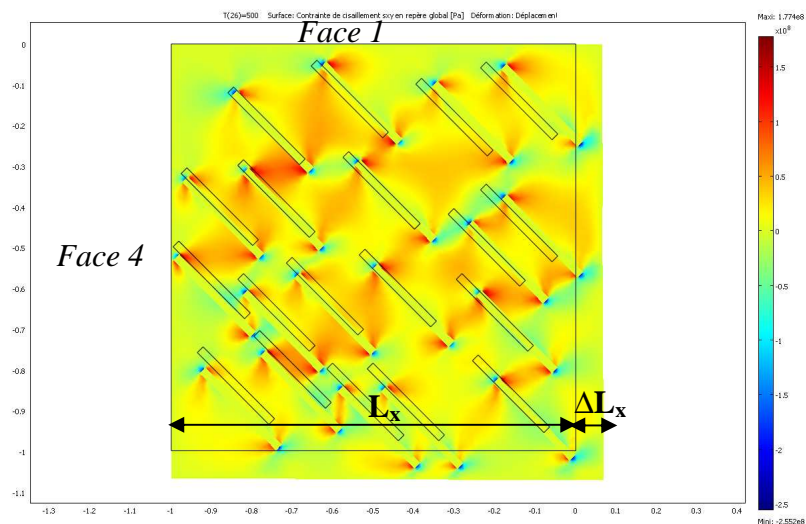


Figure 21 : Contraintes de cisaillement dans le composite + déformation due à la température

La longueur initiale L et la température T sont connues, la variation de longueur est obtenue par intégration sur la frontière concernée.

## Références bibliographiques

[BAR07] : J.Barcelona et al. ; Microstructural study of vapour grown carbon nanofibre/copper composites ; Composite Science and Technology ; In Press.

[CRI] : [http://www-crismat.ensicaen.fr/ecoleneem/Microscopie\\_electronique.pdf](http://www-crismat.ensicaen.fr/ecoleneem/Microscopie_electronique.pdf), consulté le 19/06/2008.

[NET] : <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/produits/detail/pid,16,t,6.html>; brochure produit DIL 402C ; consulté le 25/09/2008.

[R2850] : A.Degiovanni; Article des Techniques de l'Ingénieur; Conductivité et diffusivité thermique des solides ; R 2 850 ; p. 3-15.

[R2955] : B.Hay, J.R.Filtz, J.C.Batsale ; Article des Techniques de l'Ingénieur ; Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash ; R 2 955 ; p. 1-12.

[GUO08] : J. Guo et al. ; Development of pulsed laser-assisted thermal relaxation technique for thermal characterization of microscale wires ; Journal of Applied Physics, vol.103 ; 113505.1-113505.9 ; 2008.

## Index des tableaux et figures

Figure 1 : a) Porosité ouverte ; b) Porosité fermée .....	126
Figure 2 : Diffraction d'un rayonnement par les plans réticulaires d'un cristal .....	127
Figure 3 : Interactions lumière-matière à l'origine des images de microscopie électronique.....	128
Figure 4 : Mode image et mode diffraction en microscopie électronique en transmission [CRI] .....	130
Figure 5 : Principe de la spectroscopie infrarouge.....	131
Figure 6 : a) Dilatomètre ; b) Détail du porte-échantillon [NET] .....	133
Figure 7 : Courbes $dL / L_0 = f(t)$ et $T = f(t)$ .....	133
Figure 8 : Courbe de dilatométrie $dL / L_0 = f(T^\circ)$ ; a) Sans correction ; b) Avec correction ...	134
Figure 9 : Principe de la mesure laser flash .....	135
Figure 10 : Courbe expérimentales tension = f (temps) ; a) avec modèle « adiabatique » ; b) avec modèle « radiation » .....	137
Figure 11 : Micrographie MEB d'une fibre de C fixée entre 2 électrodes.....	139
Figure 12 : Fonction de Heaviside .....	139
Figure 13 : a) Courbe expérimentale $V = f(t)$ , b) Résultats du paramétrage de la courbe $T = f(t)$ .....	140
Tableau 1 : Diffusivité d'échantillons étalons de platine.....	141
Figure 14 : Choix du type de modèle .....	143
Figure 15 : Dessin de la géométrie à modéliser .....	143
Figure 16 : Définition des propriétés de chaque sous-domaine .....	144
Figure 17 : Définition des conditions aux limites .....	144
Figure 18 : Maillage a) Triangulaire, b) Quadrangle .....	145
Figure 19 : Affichage des grandeurs physiques calculées.....	145
Figure 20 : Calcul de la conductivité thermique effective .....	146
Figure 21 : Contraintes de cisaillement dans le composite + déformation due à la température .....	147

## Résumé

Le matériau composite Cu/NFC (Nano Fibre de Carbone) peut être utilisé en tant que drain thermique par les industriels de l'électronique de puissance. En remplacement du cuivre, il doit combiner une conductivité thermique élevée et un coefficient de dilatation thermique adapté à celui de la céramique du circuit imprimé (alumine ou nitrure d'aluminium). Après avoir étudié les propriétés de la matrice cuivre et des NFC, plusieurs méthodes de synthèse du composite Cu/NFC ont été développées. Le composite a tout d'abord été élaboré par métallurgie des poudres. Puis, dans le but d'améliorer l'homogénéité, il a été envisagé de revêtir individuellement chaque NFC par du cuivre déposé par voie chimique électroless ainsi que par une méthode originale de décomposition d'un sel métallique. Des mesures de densité et de propriétés thermiques (conductivité et dilatation) ainsi que les caractérisations microstructurales de ces matériaux montrent la complexité de l'élaboration d'un tel composite. En effet, la dispersion des nanofibres, la nature des interfaces fibres/matrice et surtout les phénomènes thermiques à l'échelle nanométrique sont autant de paramètres à contrôler afin d'obtenir les propriétés recherchées. La simulation numérique et analytique, qui a été mise en oeuvre en parallèle a été corrélée aux résultats expérimentaux, afin de prédire les propriétés finales de nos matériaux.

Mots clés : NanoFibres de Carbone, composite NFC/cuivre, dépôt chimique, conductivité thermique, modélisation

## Abstract

Cu/CNF (Carbon Nano Fiber) composite materials can be used as heat sink in power electronic devices. They can substitute Copper by combining a high thermal conductivity and a coefficient of thermal expansion close to the printed circuit one (alumina or aluminum nitride). After studying the properties of Copper matrix and CNF, three methods were set up for the elaboration of the Cu/CNF composite materials. It was first synthesized by a simple powder metallurgy process. Second, in order to obtain a better homogeneity, CNF were individually coated with Cu by an electroless deposition method. Third, an original technique involving the decomposition of a metallic salt has been used. Measurements of the density, the thermal properties (conductivity and dilatation), and the characterization of the microstructure of the composite materials have been performed. It reveals the complexity of the realization of such a composite. Indeed, the dispersion of CNF and the chemical nature of the Cu/CNF interfaces have to be controlled in order to reach the desired thermal properties. Analytical and numerical simulations have been conducted and correlated with the experimental results to predict final properties of our materials.

Keywords : Carbon NanoFibers, Copper/CNF composite, metallic coating, thermal conductivity, modelization.