



**HAL**  
open science

## Drains thermiques adaptatifs : Cuivre allié / Fibre de Carbone

Amélie Veillere

► **To cite this version:**

Amélie Veillere. Drains thermiques adaptatifs : Cuivre allié / Fibre de Carbone. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT : . tel-00472214

**HAL Id: tel-00472214**

**<https://theses.hal.science/tel-00472214>**

Submitted on 9 Apr 2010

**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° d'ordre : 3835

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Amélie VEILLERE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie des Matériaux



---

## **Drains thermiques adaptatifs : Cuivre allié / Fibres de carbone**

---

Directeurs de thèse :

Jean-François Silvain, Jean-Marc Heintz, Joël Douin et Namas Chandra

Soutenance prévue le 28 septembre 2009

Rapporteurs :

M. Jean-Marc CHAIX

Directeur de recherche, SIMaP, Grenoble

M. Zoubir KHATIR

Directeur de recherche, INRETS, Arcueil

Examineurs :

M. Namas CHANDRA

Professeur, College of Engineering, University of Lincoln, Nebraska

M. Sélim DAGDAG

Ingénieur R&D, Alstom transport, PEARL, Semeac

M. Claude DELMAS

Directeur de recherche CNRS, Directeur de l'ICMCB, Bordeaux

M. Joël DOUIN

Directeur de recherche CNRS, CEMES, Toulouse

M. Jean-Marc HEINTZ

Professeur, Université de Bordeaux 1

M. Jean-François SILVAIN

Directeur de recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux



**“ Le commencement de toutes les sciences,  
c’est l’étonnement de ce que les choses sont ce qu’elles sont.”**

**Aristote, Métaphysique.**





## Remerciements

Ce travail de thèse a été essentiellement réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) dirigé par Monsieur Claude Delmas à qui j'adresse mes remerciements pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur Jean-Marc Chaix, Directeur de Recherche CNRS au laboratoire de Science et ingénierie des matériaux et des procédés (SIMaP) de Grenoble et Monsieur Zoubir Khatir, Directeur de Recherche à l'Institut National de Recherche sur les Transport et leur Sécurité (INRETS) à Versailles, d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs et de participer au jury de thèse. Je tiens également remercier Monsieur Sélim Dagdag, Ingénieur R&D à Alstom transport, laboratoire PEARL à Semeac pour sa participation à mon Jury de thèse.

Me voilà arrivée à la fin de ces trois merveilleuses années de thèse, il ne me reste plus qu'à rédiger ma page de remerciements. Cette page est à la fois agréable et difficile à écrire, agréable car c'est enfin l'occasion pour moi de dire à toutes les personnes que j'ai côtoyé à quel point ça a été un plaisir de travailler avec elles, et difficile car évidemment il ne faut oublier personne. Je vais donc essayer de faire de mon mieux !!

Les premières personnes que je veux remercier sont bien évidemment mes directeurs de thèse qui m'ont soutenu et merveilleusement encadré. Merci Jean-François, maître des drains thermiques et de la métallurgie, pour toutes nos discussions scientifiques. Tes conseils avisés m'ont souvent permis d'avancer dans mes travaux et surtout un grand merci pour ta bonne humeur, ta confiance et ta franchise qui collaborent à une si bonne ambiance dans le groupe. Merci Jean-Marc, roi de la thermo et de la chimie, pour ton aide précieuse et ta rigueur qui m'ont permis de donner le meilleur de moi-même et merci aussi de m'avoir transmis ta passion de l'enseignement. Merci Joël, pro de la microscopie, pour avoir toujours répondu présent pour réaliser des analyses au pied levé et pour avoir pris du temps pour la correction de mon manuscrit.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Namas Chandra qui m'a accueillie pendant deux mois au sein de son équipe de recherche au College of Engineering à l'université du Nebraska-Lincoln. Merci de m'avoir permis de réaliser ce voyage qui a été une très bonne expérience tant scientifiquement que culturellement et humainement. Je remercie aussi tous les gens que j'ai pu côtoyer à Lincoln et notamment Susan qui a su apprivoiser mes "funny" fibres et obtenir de fabuleux résultats de nanoindentation.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les groupes et centres de ressources de l'ICMCB avec lesquels j'ai pu travailler et qui m'ont permis d'avancer dans mes recherches. Tout d'abord, un grand merci à Monsieur Michel Lahaye qui m'a beaucoup aidé pour les analyses en spectroscopie d'électron

Auger et en microsonde de Castaing. Merci Michel de m'avoir fait voyager, tout en travaillant, en me racontant tes périples au quatre coins du monde ! Merci aussi au Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse (CREMEM), et notamment à Madame Elisabeth Sellier, pour la mise à disposition de leur matériel ainsi que leur aide.

Je n'oublie évidemment pas tous les autres services avec lesquels j'ai été en contact et qui m'ont toujours aidé dans la bonne humeur. A commencer par le service de DRX et notamment Eric, toujours patient et disponible pour aider et former. Merci à Dominique Denux pour son aide et ses discussions philosophiques dans de nombreux domaines. Bien évidemment merci à monsieur Rodolphe, toujours disponible et de bons conseils. Merci aux trois compères des services missions et gestion, Carole, Christine et Gérard ainsi qu'à Stéphane, le roi des livres qui réussit toujours à trouver les données introuvables. Merci au service infrastructure qui arrive à faire de ce grand labo un lieu agréable et accueillant et ceci grâce aussi à Sandrine de l'accueil toujours souriante et serviable !! Et merci aux autres services à savoir l'atelier, le secrétariat, l'informatique...

Mon passage à l'ICMCB n'aurait jamais pu être aussi agréable sans la présence de nombreuses autres personnes, à commencer par mes deux "coburalistes", Nico et Guigui, mais aussi l'autre bureau de thésards, Cécile, Greg (number 1), Greg n°2 surnommé Dr. Hauss, Erwan, Valérie bien sûr et enfin tout les postdocs et stagiaires de passage, Hossein, Hansang, Lionel, Antoine, Marjorie, Dany, Deniz... Merci à vous tous pour les rigolades, les bonnes bouffes, le canyoning, l'acrobranche, le rafting, le paintball et tous ces autres délires... Je n'oublie pas aussi Monsieur Dominique, le chercheur baba cool aux cheveux longs, avec qui il est toujours extrêmement intéressant de discuter, je ne désespère pas de te voir un jour avec une cravate !!

Pendant mes trois années de thèse, j'ai eu la chance de pouvoir enseigner en TP à l'université de Bordeaux 1 puis à l'IUT Mesures physiques et je tiens à remercier sincèrement Mme Sandrine Payan et M. Fabrice Mauvy de m'avoir fait confiance pour cette première expérience de l'enseignement.

Ma thèse ayant été réalisée en collaboration avec le CEMES, j'ai eu à me déplacer régulièrement là-bas où j'ai toujours été très bien accueillie et où j'ai eu l'occasion de travailler avec des gens passionnés par leur travail et passionnant. Je remercie notamment M. Jacques Crestou, le roi de la préparation des échantillons de TEM toujours là pour aider et merci aussi à M. Florent Houdellier pour son aide en microscopie. Merci aussi aux autres personnes que j'ai pu côtoyer au CEMES, Florence, Cathy, Raph, P-E, Florian...

Je souhaite aussi remercier ici ma famille, mes parents, ma sœur, mes grands-parents et mes tantes qui ont toujours cru en moi et m'ont toujours soutenu et poussé pour que j'arrive jusque là. Et pour finir, je fais partie de ces gens qui pendant leur thèse ont non seulement enrichie leur vie professionnelle mais aussi personnelle. J'y ai rencontré mon amoureux qui m'a aidé, réconforté, remotivé, boosté et tant d'autres choses à chaque étape et je l'en remercie de tout mon cœur.





# Table des matières

<b>Avant-propos .....</b>	<b>13</b>
<b>Présentation des travaux de thèse.....</b>	<b>21</b>
<b>Chapitre 1 Le composite Cuivre/Carbone .....</b>	<b>23</b>
<b>1.1. Généralités sur les composites.....</b>	<b>25</b>
1.1.1. Définitions.....	25
1.1.2. Les différents types de composite pour applications thermiques .....	26
1.1.3. Méthodes d'élaboration des drains thermiques.....	28
1.1.3.1. Elaboration en phase liquide .....	29
1.1.3.2. Elaboration en phase solide.....	30
<b>1.2. La matrice .....</b>	<b>32</b>
1.2.1. Les différents choix possibles .....	32
1.2.2. Le cuivre .....	34
1.2.2.1. Extraction du cuivre .....	34
1.2.2.2. Synthèse de poudres de cuivre .....	35
<b>1.3. Le renfort .....</b>	<b>37</b>
1.3.1. Les différents types de renfort .....	37
1.3.2. Les fibres de carbone .....	38
1.3.2.1. Fibres de carbone obtenues à partir de rayonne (cellulose).....	39
1.3.2.2. Fibres de carbone ex-PAN .....	40
1.3.2.3. Fibres de carbone ex-brai .....	41
1.3.3. Les fibres utilisées pour cette étude .....	42
<b>1.4. L'interface .....</b>	<b>43</b>
1.4.1. Définition .....	43
1.4.2. Choix de l'élément d'addition (X) .....	46
1.4.3. Les poudres d'alliages utilisées.....	50
<b>1.5. Conclusion .....</b>	<b>54</b>

<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>55</b>
<b>Index des figures et des tableaux .....</b>	<b>58</b>
<b>Chapitre 2 Matériau modèle.....</b>	<b>61</b>
<b>2.1. Introduction .....</b>	<b>63</b>
<b>2.2. Le phénomène de diffusion.....</b>	<b>63</b>
2.2.1. Lois de Fick et coefficient de diffusion .....	63
2.2.2. Modes de diffusion .....	65
2.2.3. Mécanismes élémentaires de la diffusion .....	65
2.2.4. La diffusion dans le composite Cu-Cr/C .....	66
<b>2.3. Principe d'élaboration .....</b>	<b>68</b>
2.3.1. Principe de la pulvérisation cathodique .....	68
2.3.1.1. Historique.....	69
2.3.1.2. Principe de la pulvérisation cathodique .....	69
2.3.1.3. Processus d'arrachement du matériau à déposer : .....	71
2.3.1.4. Mécanisme de croissance : .....	71
2.3.2. Conditions expérimentales des dépôts .....	72
2.3.2.1. L'enceinte de pulvérisation .....	72
2.3.2.2. La copulvérisation.....	73
2.3.2.3. Les paramètres du dépôt .....	74
<b>2.4. Caractérisations de la zone interfaciale .....</b>	<b>76</b>
2.4.1. Caractérisation chimique .....	76
2.4.2. Caractérisation microstructurale .....	81
<b>2.5. Conclusion.....</b>	<b>83</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>85</b>
<b>Index des tableaux et des figures .....</b>	<b>86</b>
<b>Chapitre 3 Synthèse de poudres de cuivre allié par chimie des solutions.....</b>	<b>89</b>
<b>3.1. Introduction .....</b>	<b>91</b>
<b>3.2. Mise en forme des matériaux .....</b>	<b>91</b>

<b>3.3. Synthèse de la poudre.....</b>	<b>92</b>
3.3.1. Introduction.....	92
3.3.2. Principe de la “méthode des citrates” .....	95
3.3.3. L’étape de calcination .....	97
3.3.4. Etape de réduction.....	100
3.3.4.1. Réduction du cuivre allié Cu-Cr (0,77% at.de Cr).....	101
3.3.4.2. Réduction du matériau composite Cu-Cr/FC.....	108
3.3.5. Densification et caractérisations thermiques .....	112
<b>3.4. Conclusion .....</b>	<b>113</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>114</b>
<b>Index des tableaux et des figures .....</b>	<b>114</b>
<b>Chapitre 4   Elaboration et caractérisations des matériaux composites .....</b>	<b>117</b>
<b>4.1. Densification.....</b>	<b>119</b>
<b>4.2. Caractérisations.....</b>	<b>122</b>
4.2.1. Microstructurales et chimiques .....	122
4.2.1.1. Microscopie électronique à balayage.....	122
4.2.1.2. Microsonde de Castaing.....	124
4.2.1.3. Microscopie électronique en transmission (MET).....	126
4.2.2. Mécaniques .....	130
4.2.2.1. Principe de la nanoindentation.....	130
4.2.2.2. Mesures réalisées sur le matériau composite Cu-Cr + 30% CN80C .....	134
4.2.3. Thermiques .....	138
4.2.3.1. Diffusivité thermique : .....	138
4.2.3.2. Coefficient de dilatation thermique : .....	141
<b>4.3. Simulation numérique de matériaux composites .....</b>	<b>144</b>
4.3.1. Cas idéal.....	144
4.3.1.1. Calcul de la conductivité thermique.....	146
4.3.1.2. Calcul du coefficient de dilatation (CTE).....	149
4.3.2. Résistance de contact .....	151
<b>4.4. Conclusion .....</b>	<b>154</b>



<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>156</b>
<b>Index des tableaux et des figures .....</b>	<b>157</b>
<b>Conclusions générales .....</b>	<b>161</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>167</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>177</b>
<b>Annexe 1 : Principe de la profilométrie optique .....</b>	<b>179</b>
<b>Annexe 2 : Principe de la granulométrie laser .....</b>	<b>179</b>
<b>Annexe 3 : Microscopie Electronique en Transmission (MET).....</b>	<b>181</b>
<b>Annexe 4 : La microsonde de Castaing .....</b>	<b>185</b>
<b>Annexe 5 : La spectroscopie d'électron Auger .....</b>	<b>187</b>

# Avant-propos

Ces trente dernières années, le **domaine de l'électronique de puissance** a connu une forte progression dans de nombreux secteurs industriels (aéronautique, automobile, ferroviaire, forage). Cette évolution est liée à celle du marché de l'énergie fossile, qui a subi l'augmentation significative du prix du pétrole brut (Figure AP-1-a) et un accroissement de la demande. Bien que le prix de pétrole brut puisse fluctuer brutalement (Figure AP-1-b), celui-ci ne peut que croître de nouveau dans le futur, notamment avec l'épuisement croissant des gisements.

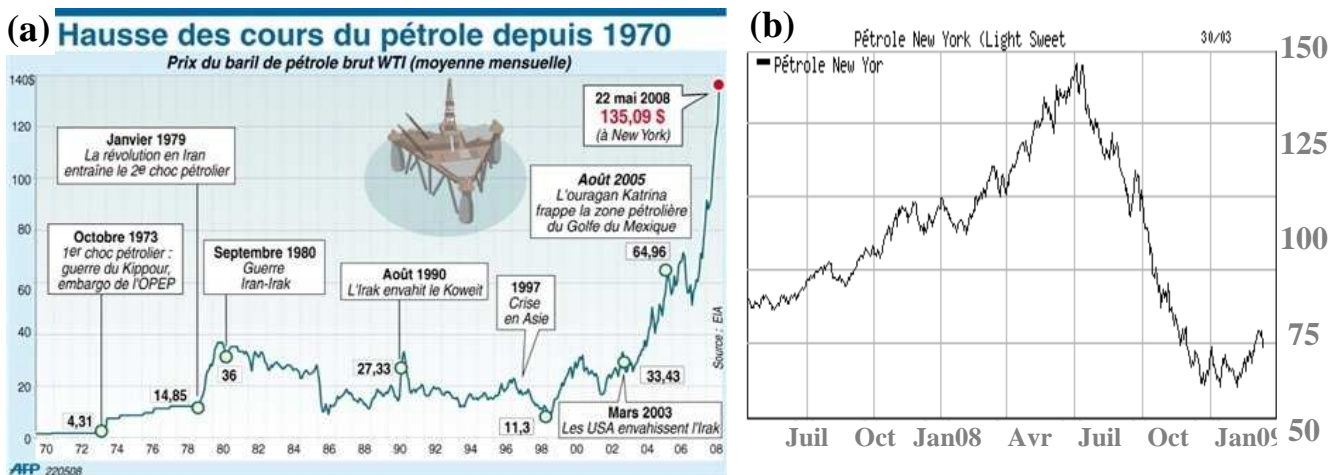


Figure AP- 1 : Evolution du prix du baril de pétrole brut (a) de1970 à 2008 [SAU2008] et (b) d'avril 2007 à mars 2009 [BOU2009]

L'utilisation de l'énergie électrique s'est donc imposée comme un nouveau choix technologique en particulier dans le domaine des transports (voitures électriques, trains électriques, ...), motivé notamment par une réduction de la consommation d'énergie et de l'émission de gaz polluants. Ce nouveau choix technologique doit se faire avec une fiabilité et une durée de vie des systèmes aussi performantes, voire meilleures, que celles des systèmes remplacés. Dès 1965, Gordon Moore, ingénieur et co-fondateur de la société Intel, prédisait une croissance exponentielle du nombre de transistors par unité de surface, avec un doublement tous les 18 mois (Figure AP-2). Cette avancée technologique croissante a permis une miniaturisation importante des systèmes électriques et l'utilisation de composants de plus en plus performants tout en diminuant leurs volumes et leurs poids.

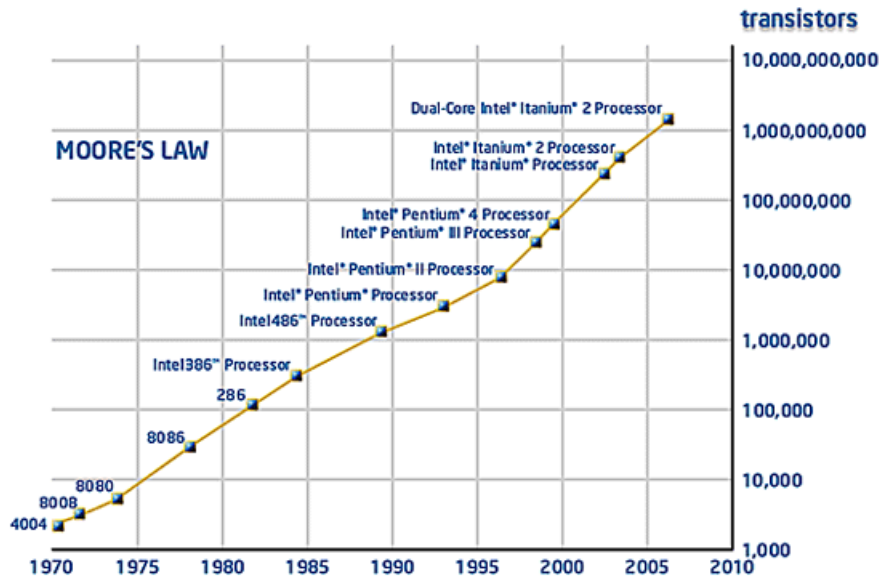


Figure AP- 2 : Loi de Moore (Source Intel)

Cette évolution se traduit donc par une densité de composants sur les circuits électriques de plus en plus importante. Par conséquent, la densité de chaleur dissipée par les systèmes a augmenté ; elle est passée de  $0,5 \text{ W.cm}^{-2}$  dans les années quatre-vingts à  $40 \text{ W.cm}^{-2}$  au début du siècle [VIS2000]. Les prédictions pour la fin de cette décennie sont encore plus sévères avec des flux de l'ordre de  $250 \text{ W.cm}^{-2}$  [ELL2004] (Figure AP-3).

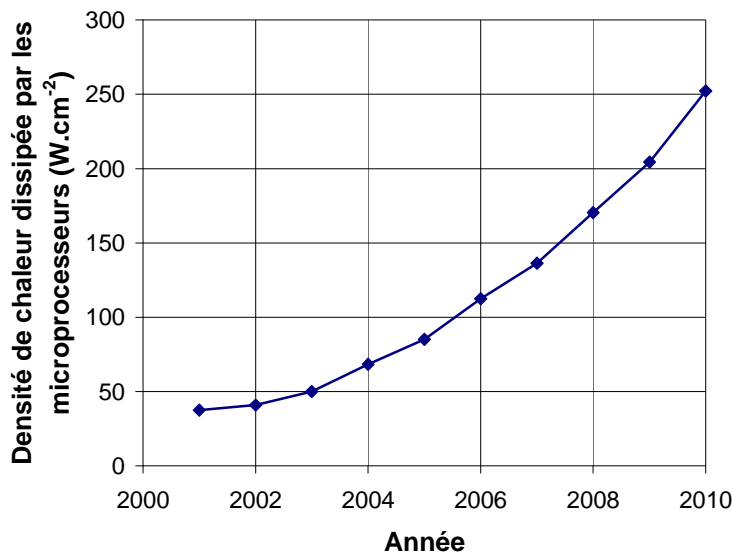
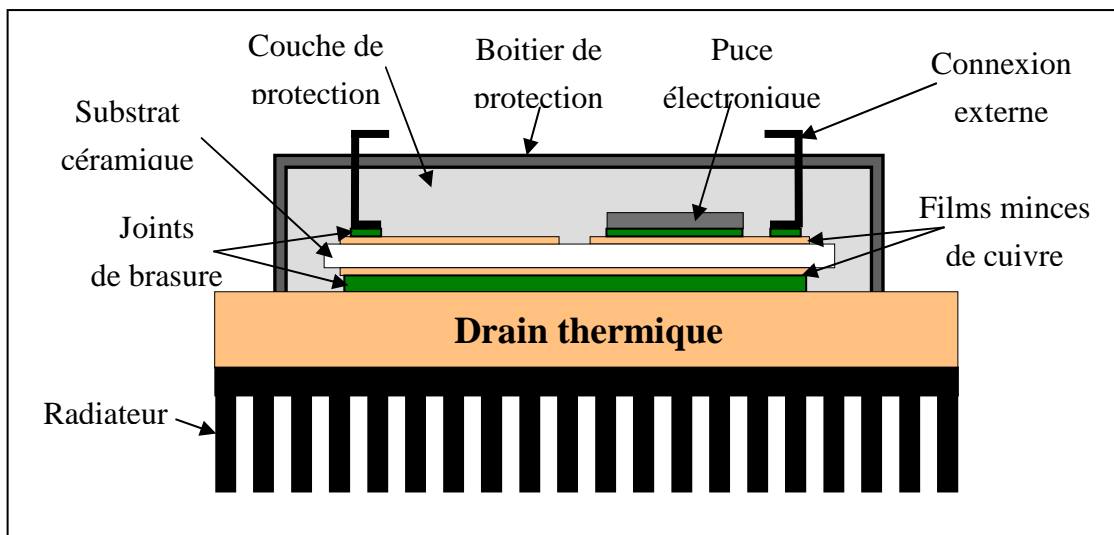


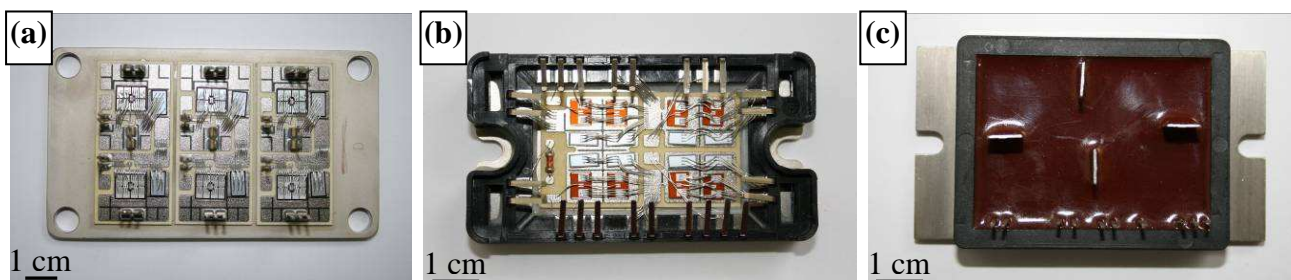
Figure AP- 3 : Evolution de la densité de puissance dissipée par les microprocesseurs [ELL2004]

Cette forte densité de chaleur, dissipée dans les composants de puissance, nécessite que l'on considère avec une attention particulière le problème général de la thermique et plus précisément du contrôle de la température des composants électroniques. Ainsi, l'analyse de l'ensemble de la chaîne thermique et plus particulièrement des systèmes de refroidissement doit être faite en considérant les propriétés thermomécaniques des matériaux. Nous voulons les meilleures performances, à moindre coût mais surtout avec la plus grande fiabilité. Tout ceci doit nous amener à définir de nouveaux matériaux et/ou des systèmes complets qui permettront de prendre en compte cette problématique qui est "le point clé" de l'électronique de puissance.

La figure AP-4 propose une représentation simplifiée d'un module de puissance composé de plusieurs couches de matériaux différents.



*Figure AP- 4: Schéma complet du module d'assemblage d'électronique de puissance.*



*Figure AP- 5: Micrographies optiques des ensembles (a) "circuit imprimé - drain", (b) " circuit imprimé - drain - boîtier" et (c) " circuit imprimé - drain - boîtier - gel de protection".*

Chaque composant de l'assemblage électronique a une fonction propre qui dépend des propriétés finales recherchées et qui est indispensable au bon fonctionnement de l'ensemble.

➤ La puce électronique :

Le cœur du composant de puissance est constitué d'une puce électronique, élément actif, qui assure la fonction électrique. Cette puce est composée d'un matériau semi-conducteur de quelques centaines de micromètres d'épaisseur. Bien que l'on commence à trouver sur le marché (1%) des puces en carbure de silicium pour des applications hautes températures (350°C), la très grande majorité (99%) de ces semi-conducteurs est réalisée en silicium. Ce sont donc les caractéristiques physiques du silicium qui fixe le domaine maximal de température en fonctionnement normal à 150°C.

➤ Le substrat céramique :

Cette puce électronique est ensuite montée sur un substrat céramique métallisé dont le rôle est multiple. Il permet de fournir une isolation électrique avec l'environnement externe de la puce tout en assurant un transfert thermique convenable et une bonne rigidité mécanique. Le substrat céramique le plus couramment utilisé est l'alumine ( $Al_2O_3$ ). Le nitrure d'aluminium (AlN) et le nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ) peuvent également être utilisés pour des applications plus spécifiques. Ces céramiques sont de bons isolants électriques et de relativement bons conducteurs thermiques (Tableau AP-1).

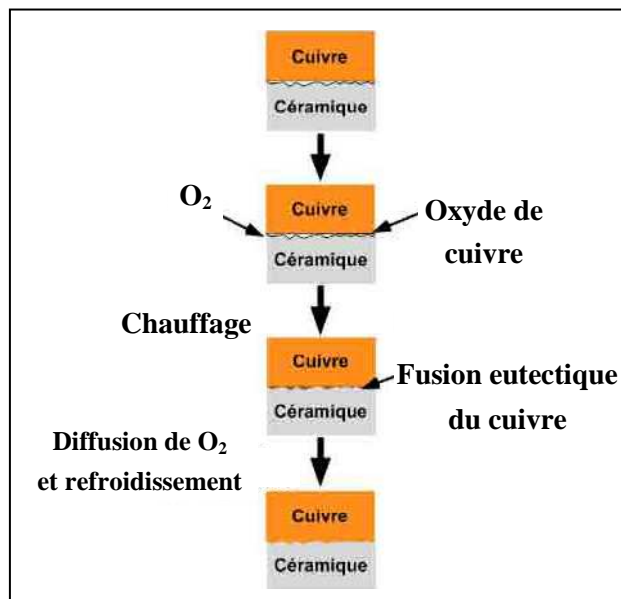
Propriétés physiques	$Al_2O_3$	AlN	$Si_3N_4$
Conductivité thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	24	180	60
Résistivité électrique ( $\Omega.m$ )	$10^{19}$	$5.10^{12}$	$10^{12}$

*Tableau AP- 1 : Principales propriétés physiques des céramiques utilisées comme isolant électrique dans les assemblages électroniques.*

Le substrat céramique doit être recouvert d'un film métallisé servant de circuit imprimé. Pour cela, différentes techniques peuvent être utilisées : DBC (Direct Bonding Copper), DBA (Direct Bonding Aluminium) et AMB (Active Metal Brazing).

- La technique du DBC consiste à faire adhérer à haute température de fines couches de cuivre (0,3 mm d'épaisseur) sur le substrat céramique ( $Al_2O_3$  ou AlN) (Figure AP-5). Ces films de cuivre permettent de graver le circuit électrique sur lequel la puce va être fixée.

- La technique du DBA est similaire à celle du DBC sauf que dans ce cas, le film métallique déposé est un film d'aluminium. Cette technique est principalement utilisée pour les substrats d'AlN.



*Figure AP- 6: Processus de réalisation d'un DBC [SCH2003]*

- La technique du AMB est, elle, généralement utilisée pour les substrats de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dans cette technique le film de cuivre est brasé sur le substrat céramique par l'intermédiaire d'une brasure haute température en Ag-Cu.

➤ Le boîtier et les couches de protection :

Avant d'être encapsulée dans un boîtier, la puce est tout d'abord recouverte d'une fine couche de polyimide (1 à 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) qui permet d'isoler électriquement les composants. Le tout est ensuite recouvert d'un isolant d'encapsulation (gel silicone ou résine époxy) qui permet une bonne tenue en tension mais aussi de combler les trous tout en isolant de l'environnement (humidité, lumière, ...). Le boîtier est utilisé pour contenir tout ces éléments et assurer la rigidité mécanique du montage.

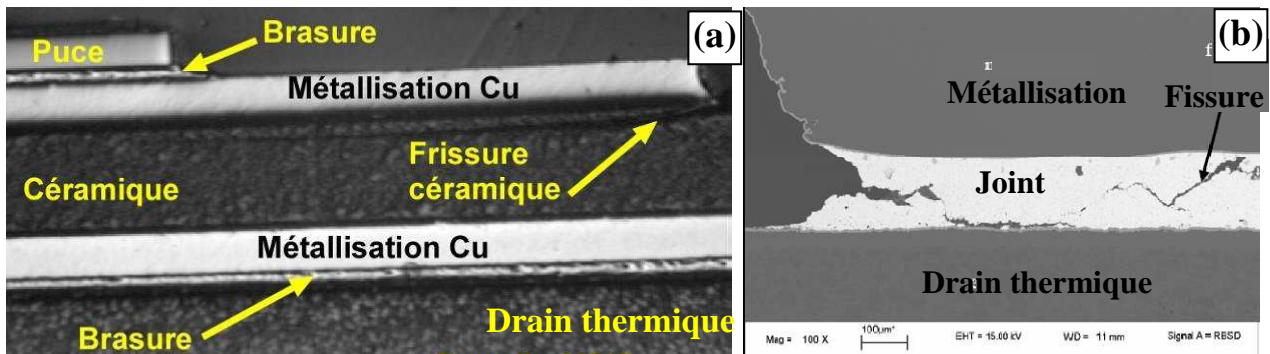
➤ Le drain thermique :

Un drain thermique est ajouté sous le substrat céramique pour permettre de dissiper la chaleur induite par la puce électronique lors du fonctionnement. La fiabilité de l'assemblage repose essentiellement sur une bonne efficacité thermique du drain et une bonne cohésion entre le substrat céramique et le drain. Etant donnée la différence importante entre les coefficients de dilatation du substrat céramique ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et du drain thermique (actuellement en cuivre, en aluminium ou en matériaux composites) (Tableau AP-2), nous observons de fortes contraintes

thermomécaniques qui engendrent des fissures dans l'assemblage (Figure AP-6), ce qui constitue un problème majeur en terme de fiabilité des modules de puissance.

Propriétés physiques	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Cu	Al	Al-SiC
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	24	180	60	400	218	180
Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> )	7,1	5,6	3,0	17	23	8,7

*Tableau AP- 2 : Propriétés thermiques des substrats céramiques et des drains thermiques utilisés dans les assemblages électroniques.*



*Figure AP- 7: Fissuration (a) dans la céramique et (b) dans le joint de brasure d'un assemblage électronique [PIE]*

➤ Le radiateur :

Des radiateurs peuvent être placés en dessous des drains thermiques afin d'évacuer la chaleur dissipée par le drain. Ce sont des composants qui fonctionnent grâce au phénomène de convection forcée, c'est à dire que le fluide (air ou eau) entourant le système est accéléré. Ce phénomène de convection forcée permet d'améliorer le coefficient d'échange avec le système et donc d'améliorer le refroidissement. Afin de dissiper d'importants flux de chaleur, il peut être intéressant d'utiliser l'énergie du changement de phase d'un fluide (eau, huile de paraffine, ...). C'est ce procédé qui est utilisé dans des dispositifs tels que les caloducs ou les boucles diphasiques [KAM2008].

L'élément de cet assemblage limitant la fiabilité l'ensemble est le drain thermique. C'est pourquoi notre étude est consacrée à l'élaboration de drains thermiques aux propriétés adaptatives en matériaux composites cuivre allié/fibre de carbone.

## **Références bibliographiques**

[BOU2009] : Site web Boursorama, [http://www.boursorama.com/graphiques/graphique\\_histo.phtml?symbole=CLMY09](http://www.boursorama.com/graphiques/graphique_histo.phtml?symbole=CLMY09), consulté le 30 mars 2009.

[ELL2004] : M.Ellsworth, “Chip power density and module cooling technology projections for the current decade”, IBM Corporation, 2004.

[KAM2008] : L. Kamenova, Thèse de doctorat, “Modélisation thermo-hydraulique de caloducs miniatures plats à faible épaisseur pour des applications électroniques”, Institut National Polytechniques de Grenoble, 2008.

[PIE] S. Pietranico, “Fiabilité des composants de puissance”, [http://www.farman.ens-cachan.fr/7\\_EPASF\\_Sylvain\\_Pietranico.pdf](http://www.farman.ens-cachan.fr/7_EPASF_Sylvain_Pietranico.pdf)

[SAU2008] : L. Saubadu (AFP/AFP/infographie - vendredi 30 mai 2008, 8h44), <http://fr.biz.yahoo.com/photos/newsmlmmd.71e90c1ccd2b129c6397f68844f8e54d.21-photo-evolution-du-prix-du-petrole-entre-1970-et-le-reco.html>, site consulté le 09 mars 2009.

[SCH2003] : J. Schulz-Harder, “Advantages and New Development of direct Bonded Copper Substrates”, *Microelectronics Reliability* 43, pp. 359–365, 2003.

[VIS2000] : R. Viswanath, and al., “Thermal Performance Challenges from Silicon Systems”, *Intel Technology Journal* Q3, 2000.

## **Index des figures et des tableaux**

Figure AP- 1 : Evolution du prix du baril de pétrole brut (a) de1970 à 2008 [SAU2008] et (b) d’avril 2007 à mars 2009 [BOU2009] .....	13
Figure AP- 2 : Loi de Moore (Source Intel).....	14
Figure AP- 3 : Evolution de la densité de puissance dissipée par les microprocesseurs [ELL2004]	14
Figure AP- 4: Schéma complet du module d’assemblage d’électronique de puissance.....	15
Figure AP- 5: Micrographies optiques des ensembles (a) “circuit imprimé - drain”, (b) “ circuit imprimé - drain - boîtier” et (c) “ circuit imprimé - drain - boîtier - gel de protection”.....	15
Figure AP- 6: Processus de réalisation d’un DBC [SCH2003] .....	17



Figure AP- 7: Fissuration (a) dans la céramique et (b) dans le joint de brasure d'un assemblage électronique [PIE] ..... 18

Tableau AP- 1 : Principales propriétés physiques des céramiques utilisées comme isolant électrique dans les assemblages électroniques..... 16

Tableau AP- 2 : Propriétés thermiques des substrats céramiques et des drains thermiques utilisés dans les assemblages électroniques..... 18

## *Présentation des travaux de thèse*

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'un programme inter-région, entre la région Aquitaine et la région Midi-Pyrénées. Pour ces deux régions, un laboratoire du CNRS et une entreprise ont collaboré à ces travaux : l'Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB) et la société Thermidrain en région Aquitaine et le Centre d'élaboration de matériaux et d'étude structurale (CEMES) et la fonderie Gillet en région Midi-Pyrénées. De plus, une collaboration avec l'université du Nebraska-Lincoln aux Etats-Unis a permis de compléter cette étude par une caractérisation, en nanoindentation, des zones interfaciales fibres/matrice.

Afin de palier les problèmes de fiabilité présentés précédemment, nous nous proposons dans cette étude d'élaborer de nouveaux matériaux aux propriétés adaptatives pour remplacer les drains thermiques actuels. Ces matériaux doivent posséder un coefficient de dilatation proche de celui du substrat céramique afin de diminuer les contraintes thermomécaniques et d'améliorer ainsi la tenue en cyclage thermique. De plus, ils doivent posséder une conductivité thermique élevée afin de permettre un bon transfert thermique. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés aux composites cuivre/carbone.

Dans le premier chapitre, nous présentons l'état de l'art concernant les différents matériaux utilisés pour l'élaboration de drains thermiques. A partir de cet état de l'art, nous avons déterminé le type de matrice et de renforts à utiliser dans nos matériaux composites afin d'obtenir les propriétés souhaitées pour les drains thermiques.

Afin d'étudier plus précisément les phénomènes d'interfaces, nous avons élaborés un matériau modèle par pulvérisation cathodique, qui sera étudié dans le second chapitre.

Puis notre étude se consacrera dans un troisième chapitre, à une méthode d'élaboration de poudres de cuivre faiblement alliées, de taille de grains nanométriques et de stœchiométrie contrôlée, par chimie des solutions.

Pour finir, nous nous intéresserons dans le quatrième et dernier chapitre aux matériaux composites qui seront utilisés pour l'élaboration des drains thermiques. Ces matériaux seront étudiés en termes de propriétés thermiques (conductivité thermique et coefficient de dilatation thermique) et mécanique (nanoindentation). Les propriétés chimiques et microstructurales des zones interfaciales fibre/matrice seront analysées respectivement par spectroscopie d'électrons Auger et microsonde de Castaing et par microscopie électronique à balayage et en transmission. De plus, nous utiliserons la simulation numérique pour déterminer le potentiel de ce type de matériaux composites ainsi que la valeur de la résistance optimale de contact.



---

---

# Chapitre 1

## Le composite Cuivre/Carbone

---

---

<b>1.1. Généralités sur les composites.....</b>	<b>25</b>
1.1.1. Définitions.....	25
1.1.2. Les différents types de composite pour applications thermiques .....	26
1.1.3. Méthodes d'élaboration des drains thermiques.....	28
1.1.3.1. Elaboration en phase liquide .....	29
1.1.3.2. Elaboration en phase solide.....	30
<b>1.2. La matrice .....</b>	<b>32</b>
1.2.1. Les différents choix possibles .....	32
1.2.2. Le cuivre .....	34
1.2.2.1. Extraction du cuivre .....	34
1.2.2.2. Synthèse de poudres de cuivre .....	35
<b>1.3. Le renfort .....</b>	<b>37</b>
1.3.1. Les différents types de renfort .....	37
1.3.2. Les fibres de carbone .....	38
1.3.2.1. Fibres de carbone obtenues à partir de rayonne (cellulose).....	39
1.3.2.2. Fibres de carbone ex-PAN .....	40
1.3.2.3. Fibres de carbone ex-brai .....	41
1.3.3. Les fibres utilisées pour cette étude .....	42
<b>1.4. L'interface .....</b>	<b>43</b>
1.4.1. Définition .....	43
1.4.2. Choix de l'élément d'addition (X).....	46
1.4.3. Les poudres d'alliages utilisées.....	50
<b>1.5. Conclusion.....</b>	<b>54</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>55</b>
<b>Index des figures et des tableaux .....</b>	<b>58</b>

## **1.1. Généralités sur les composites**

### **1.1.1. Définitions**

Un matériau composite est un solide polyphasé constitué par un mélange hétérogène d'un ou plusieurs matériaux, en contact intime à l'échelle microscopique. A l'échelle macroscopique, ils peuvent être considérés comme des matériaux homogènes dont les propriétés globales sont reproductibles.

Au sein d'un composite, les constituants élémentaires ne sont pas associés au hasard. En effet, leur association permet de conférer au composite, à l'échelle macroscopique et au moins dans certaines directions, un ensemble original de propriétés que les constituants pris isolément ne permettent pas d'atteindre [NAS1985] [KEL2001].

Un matériau composite est généralement constitué d'un renfort et d'une matrice. Le renfort est le matériau dispersé dans le composite sous forme de particules ou de fibres. La matrice, elle, est le matériau interconnecté qui entoure le renfort. Entre le renfort et la matrice, il existe une zone de liaison appelée interface (voir paragraphe 1.4).

Les composites sont généralement classés en trois grandes familles, selon la nature chimique de leur matrice :

- composites à matrice organique (CMO)
- composites à matrice céramique (CMC)
- composites à matrice métallique (CMM)

Notre étude porte sur les CMM. Ces composites ont été développés à partir des années 1960, avec l'utilisation de fibres monofilamentaires de bore, mais le coût très élevé de cette fibre n'a pas permis de développement industriel. Les CMM se sont vraiment développés depuis les années 1970 dans le but d'augmenter le module d'élasticité et la tenue à « haute » température de matrices d'alliages légers (Al, Mg) et semi-légers (Ti). Les matériaux de renfort sont principalement des céramiques (carbone, bore, alumine, carbure de silicium) sous forme de fibres et de particules fines [DEM1990]. Outre leur intérêt en terme de propriétés mécaniques, les CMM sont aussi utilisés pour des applications thermiques dans de nombreux domaines tel que l'aéronautique (radars, systèmes d'atterrissage et de freinage,...), l'automobile (moteur thermique, commandes électroniques, ...) et le ferroviaire (AGV : Automotrice Grande Vitesse).

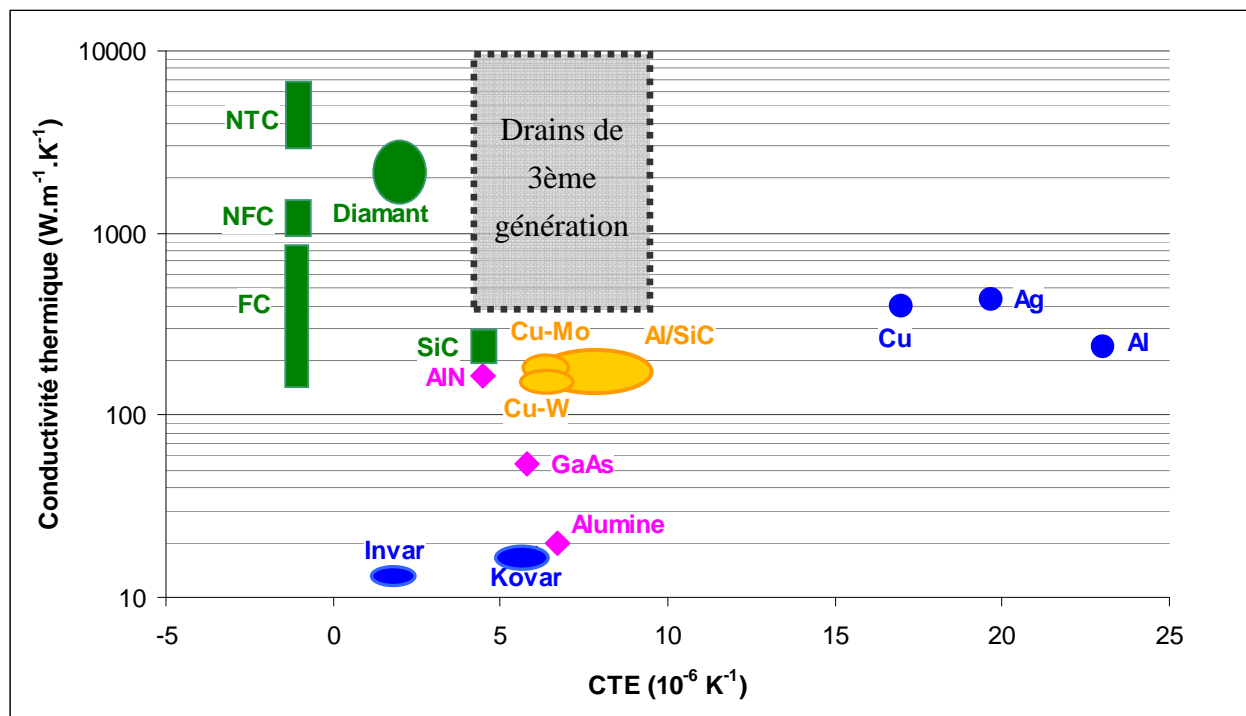
### 1.1.2. Les différents types de composite pour applications thermiques

Les matériaux composites peuvent être utilisés pour des applications thermiques liées à l'électronique de puissance. Depuis les 30 dernières années, la miniaturisation des composants et l'augmentation de leur nombre dans les assemblages électroniques a nécessité l'utilisation de systèmes de dissipation thermique de plus en plus performants. Ces systèmes, encore appelés drains thermiques, doivent posséder une très bonne conductivité thermique afin d'évacuer rapidement la chaleur mais aussi un coefficient de dilatation thermique (CTE : Coefficient of Thermal Expansion) proche de celui du substrat céramique, afin de diminuer les contraintes thermo-mécaniques entre les différents composants. Les drains thermiques peuvent être utilisés pour des applications dans des systèmes embarqués tel que les ordinateurs ou les téléphones portables ou encore l'aéronautique. Ils doivent donc posséder une densité la plus faible possible. La première génération de drains thermiques a été réalisée à partir de matériaux monolytiques : l'aluminium ou le cuivre. Mais ces deux matériaux possèdent un CTE très élevé ce qui génère, en fonctionnement, des contraintes mécaniques qui détériorent la fiabilité des assemblages. C'est pourquoi des alliages de cuivre-tungstène (Cu-W) ou de cuivre-molybdène (Cu-Mo) ont ensuite été utilisés afin d'obtenir des propriétés adaptatives et notamment un CTE proche de celui de la céramique. Ces drains thermiques ont un faible CTE mais une forte densité et une conductivité thermique plus faible que celle de l'aluminium (Tableau 1-1). Afin d'améliorer encore les propriétés, une deuxième génération de drains a été élaborée utilisant cette fois des composites, et notamment l'aluminium renforcé par des particules de carbure de silicium (Al/SiC) mais aussi des alliages tels que l'Invar ou le Kovar. Le composite Al/SiC a été le premier à être utilisé dans les années 1980 en microélectronique et en optoélectronique [SAU2004] [ZWE2006]. Quant à l'Invar et le Kovar, ce sont deux alliages inventés au début du XX<sup>ème</sup> siècle qui sont intéressants de par leur faible coefficient de dilatation mais qui possèdent une conductivité thermique beaucoup trop faible.

	Drains thermiques de 1 <sup>ère</sup> génération				Drains thermiques de 2 <sup>ème</sup> génération		
	Matériaux monolytiques		Alliages de cuivre				
Matériaux	Al	Cu	Cu-W (10-20% Cu)	Cu-Mo (15-20% Mo)	Invar (64%Fe,36%Ni)	Kovar (54%Fe,29%Ni,17%Co)	Al/SiC
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	218	400	180 - 200	160 - 170	13	17	180
CTE (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	23	17	6,5 – 8,3	7,0 – 8,0	1,7 - 2,0	5,0	8,7
Densité	2,7	8,9	15,7 – 17,0	10,0	8,0	8,4	3,0

Tableau 1-1 : Propriétés thermiques des drains thermiques de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> génération.

De nos jours, les drains thermiques commercialisés sont soit en cuivre pur soit en Al-SiC, mais ces deux matériaux ont atteint leurs limites. C'est pourquoi une troisième génération de drains thermiques est en cours de développement. La Figure 1-1 montre la conductivité thermique en fonction du CTE de substrats céramiques, de matrices et de renforts utilisés pour les assemblages électroniques. Sur cette figure les propriétés des drains thermique en Cu/Mo, Cu/W et Al/SiC ont été positionnés afin de servir de référence [SAU2004].



*Figure 1-1 : Conductivité thermique et CTE de substrats céramiques (en rose), matrices (en bleu), renforts (en vert) et matériaux de référence (en jaune) utilisés dans les assemblages électroniques. FC = Fibre de carbone, NFC = Nanofibre de carbone, NTC = Nanotube de carbone.*

Le drain thermique idéal serait un matériau possédant à la fois une très bonne conductivité thermique (supérieure au cuivre), un CTE proche de celui du substrat céramique (compris entre  $4.10^{-6}$  et  $8.10^{-6} K^{-1}$ ) et une densité inférieure à celle de l'aluminium ( $d < 2$ ). Afin d'obtenir des propriétés proches du matériau idéal, la troisième génération de drains thermiques combine des matrices métalliques telles que l'aluminium ou le cuivre, avec des renforts à haute conductivité thermique comme des fibres de carbone (FC), des nanofibres de carbone (NFC), des nanotubes de carbone (NTC), des particules de SiC ou, encore, des particules de diamant. Le tableau 1-2 donne une vue d'ensemble des propriétés thermiques des différents composites de troisième génération qui sont actuellement en cours de développement [ZWE2006] [BAR2008] [VIN2008] [PLA2009]. Dans ce tableau, la conductivité thermique est donnée à la fois dans le plan et perpendiculairement au plan pour les fibres de carbone car ce sont des matériaux anisotropes.



Matrice	Renforcement		Conductivité thermique dans le plan ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Conductivité thermique $\perp$ au plan ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	CTE dans le plan ( $10^{-6}.\text{K}^{-1}$ )	Densité	Références
	Type	% vol					
Matériau idéal			> 400		4-8	< 2	-
Aluminium	SiC	75	170-220	-	6,2-7,3	3,0	[ZWE2006]
	FC	60	190-230	120-150	8,0-9,5	2,4	[ZWE2006]
	Diamant	60	550-600	-	7,0-7,5	3,1	[PLA2009]
Cuivre	SiC	40	320	-	7,0-10,9	6,6	[ZWE2006]
	FC	30	300	180	6,5-9,5	6,8	[THE2007]
	NFC	10	430	430	17,0	8,3	[VIN2008]
	Diamant	50	420	-	5,5	5,4	[PLA2009]
Argent	Diamant	60	400-600	-	5,8	5,8	[PLA2009]

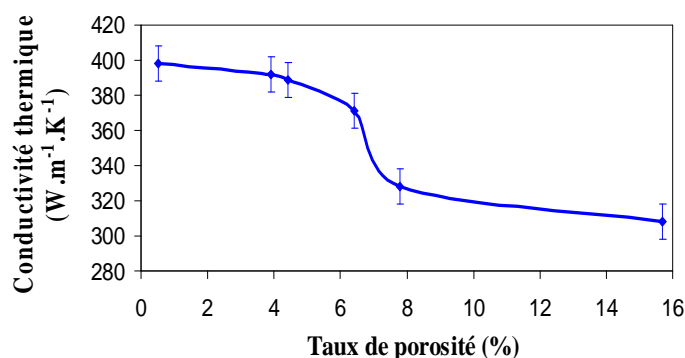
*Tableau 1-2 : Propriétés thermiques de composites utilisés dans les assemblages électroniques.*

*FC = Fibre de carbone, NFC = Nanofibre de carbone.*

Ces différents résultats montrent que des avancées ont été faites depuis les années 1980 et la deuxième génération de drains thermiques, notamment grâce à l'utilisation de renfort en diamant, même si, comme nous verrons dans le paragraphe 1.3, son utilisation pose des problèmes d'usinage. Au vu de ces résultats, il reste encore de nombreuses améliorations à apporter afin d'obtenir des propriétés qui se rapprochent de celles du matériau idéal.

### 1.1.3. Méthodes d'élaboration des drains thermiques

Les méthodes d'élaborations des CMM sont très variées, c'est pourquoi, dans ce paragraphe, nous nous consacrerons uniquement au cas particulier de l'élaboration des drains thermiques. Ce type de matériaux devant posséder une conductivité thermique élevée, les méthodes d'élaboration utilisées doivent permettre d'obtenir des matériaux très compacts à taux de porosité contrôlé et inférieur à 4%.



*Figure 1-2 : Evolution de la conductivité thermique du cuivre avec le taux de porosité [VIN2008].*

En effet, les pores contiennent un gaz (air, argon,...), isolant thermique, qui va perturber le flux de chaleur et donc abaisser la conductivité thermique du matériau. Il a d'ailleurs été montré (Figure 1-2) que pour un taux de porosité supérieur à 6% la valeur de la conductivité thermique décroît rapidement [VIN2008].

Les méthodes d'élaboration des drains thermiques peuvent se classer en deux groupes distincts à savoir l'élaboration en phase liquide et celle en phase solide.

### *1.1.3.1. Elaboration en phase liquide*

Dans cette méthode, la phase à disperser (renfort) est incorporée dans la matrice métallique à l'état liquide, suivi d'une étape de solidification. L'incorporation de la matrice liquide avec le renfort peut se faire par mélange (stir casting) ou par infiltration.

#### *- Le stir casting*

Le stir casting est la plus simple et la moins chère des méthodes d'élaboration en phase liquide. Dans cette méthode, le renfort est mélangé de manière mécanique avec la matrice en phase liquide. Le matériau composite en phase liquide ainsi obtenu est ensuite mis en forme par un procédé de fonderie. Avec ce procédé la proportion de renfort dans le composite est limitée (30% en volume maximum) et la dispersion du renfort dans la matrice n'est pas parfaitement homogène [KOP2008]. Il est possible d'augmenter la proportion de renfort dans le composite en ajoutant une étape au stir casting conventionnel. Une première solution consiste à laisser décanter le renfort dans le mélange liquide. Nous obtenons ainsi, après refroidissement, un composite à plus haute fraction volumique en renfort dans la partie inférieure. Une autre solution consiste à centrifuger le mélange liquide après l'étape de stir casting. Dans ce cas le composite à plus haute fraction volumique en renfort se situe dans la zone de l'échantillon proche de la paroi de la centrifugeuse. Cette étape supplémentaire, permet d'élaborer des composites avec une fraction volumique de renfort allant jusqu'à 70%. C'est d'ailleurs, une des méthodes qui est utilisée à l'heure actuelle pour élaborer les composites Al-SiC que nous trouvons dans les assemblages de puissance.

#### *- L'infiltration*

Dans cette méthode, le renfort (particule, fibre, tresse) se présente sous forme de préformes rigides. Cette préforme est infiltrée par le métal liquide qui comble l'espace libre entre les inclusions de renforts dispersés. La force motrice du procédé d'infiltration peut être la pression capillaire liée à la porosité de la préforme (infiltration spontanée) ou une force externe (gazeuse, mécanique, électromagnétique, centrifuge ou ultrasonique) appliquée à la matrice liquide (infiltration forcée). Cette méthode permet d'élaborer des composites à haute teneur en renfort mais elle nécessite l'utilisation de liants pour former la préforme, ce qui peut introduire des impuretés dans le

composite [KOP2008]. De plus, à température élevée, la réactivité de la matrice liquide peut être trop agressive vis-à-vis du renfort et le détériorer. Cette méthode est facilement utilisable dans le cas de matrice aluminium car celle-ci possède une faible température de fusion ( $T_f = 660^\circ\text{C}$ ) mais sa mise en œuvre peut être plus compliquée et plus onéreuse avec d'autres types de matrice métallique à plus haut point de fusion [BOU2002].

Le procédé d'infiltration est une des méthodes d'élaboration des matériaux Cu/W et Al/SiC utilisées dans les drains thermiques actuels. Il est aussi utilisé pour les matériaux composites renforcés par des particules de diamant.

### *1.1.3.2. Elaboration en phase solide*

Ce procédé est un procédé de métallurgie des poudres, c'est-à-dire que l'on mélange la matrice métallique sous forme de poudre avec le renfort sous forme de particules ou de fibres courtes. Ce mélange est alors compressé et fritté en phase solide. Il existe différents procédés de métallurgie des poudres, qui se distinguent par le mode d'application de la contrainte.

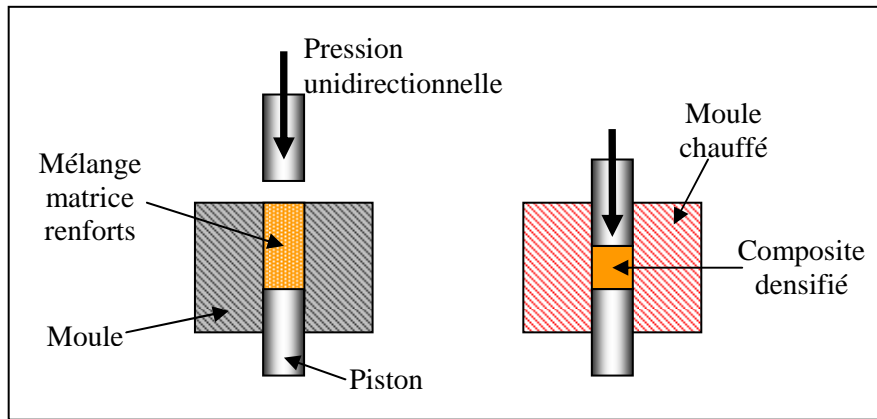
#### *- La métallurgie des poudres dite "conventionnelle"*

Elle consiste à mettre en forme la poudre par compression à température ambiante, avant de consolider les grains de poudre par chauffage à haute température, proche de la température de fusion. Cette dernière étape correspond au "frittage". Ce procédé ne permet pas toujours d'obtenir des matériaux suffisamment denses, c'est pourquoi la poudre est généralement soumise à une contrainte pendant le frittage. On parle alors de façon générale de compression à chaud [BOU2002].

#### *- La compression uniaxiale à chaud*

Cette technique consiste à appliquer au matériau à densifier une pression unidirectionnelle à une température proche de la température de fusion, ce qui favorise la compacité du composite final (Figure 1-3). Cette méthode permet l'élaboration de matériaux composites denses (taux de porosité inférieur à 5%) et à haute teneur en renforts (supérieure à 50% vol.). Cependant la contrainte maximale appliquée est limitée par la résistance des outils utilisés qui varie fortement avec la température de densification [KOP2008].

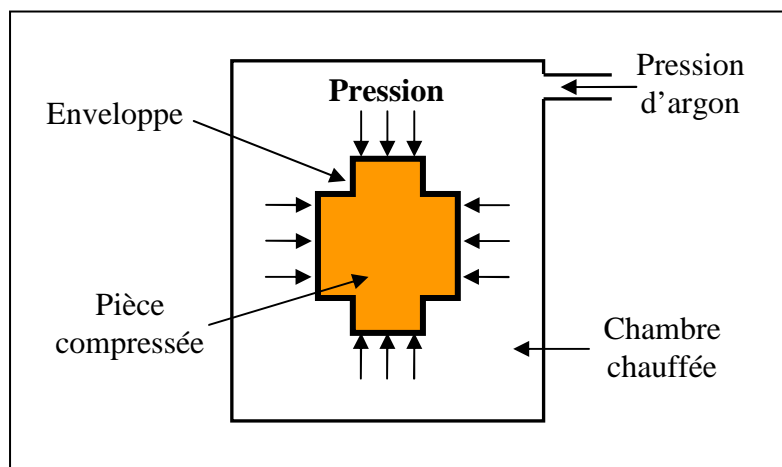
Ce procédé est couramment utilisé pour l'élaboration de matériaux composites à matrices cuivre et aluminium car ce sont des métaux ductiles à basse température. Ces métaux sont mélangés avec des particules telles que SiC ou W, ou encore avec des fibres ou des nanofibres de carbone. Cette méthode peut permettre d'orienter préférentiellement les renforts anisotropes (fibres) dans un plan perpendiculairement à l'axe de compression (voir chapitre 3).



*Figure 1-3 : Schéma de principe de la compression uniaxiale à chaud*

- *La compression isostatique à chaud (CIC ou HIP pour Hot Isostatic Pressing)*

Cette technique consiste à appliquer au matériau un ou plusieurs cycles de température et de pression (jusqu'à 2000°C et 2000 bars) afin de le densifier. Au préalable, le matériau est placé dans une enveloppe scellée sous vide. Cette enveloppe est chauffée à haute température puis une pression est appliquée de manière isotrope sur celle-ci à l'aide d'un gaz, généralement de l'argon (Figure 1-4). L'enveloppe permet d'éviter la pénétration du gaz dans les pores du matériau.

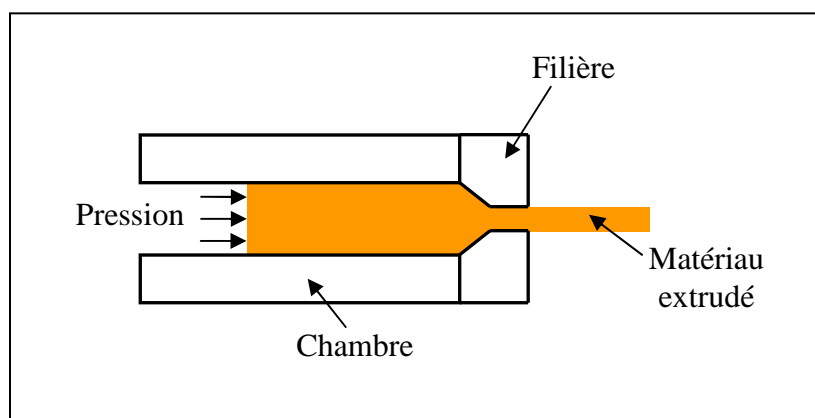


*Figure 1-4 : Schéma de principe de la compression isostatique à chaud*

Cette technique possède un coût très élevé notamment à cause de la mise en place d'une enveloppe autour du matériau à densifier. Afin de limiter les coûts, le matériau est mis en forme avant l'étape de CIC par une autre méthode (compression uniaxiale ou infiltration ou ...) qui permet d'obtenir un taux de porosité inférieur à 5%. Cette technique, couplée à une méthode de mise en forme, est intéressante industriellement pour la densification de pièces de petites dimensions [KOP2008].

- *L'extrusion (à froid et à chaud)*

L'extrusion est un procédé mécanique qui consiste à contraindre un matériau dense à traverser une filière de forme prédéfinie (Figure 1-5). Le matériau se déforme plastiquement afin d'adopter la géométrie de la filière. Cette déformation macroscopique induit une déformation microscopique (texturation, apparition de dislocations) qui sera d'autant plus importante que le rapport d'extrusion sera grand (rapport entre la surface initiale et la surface finale). Dans le cas de l'extrusion de matériaux composite, tel que aluminium/fibres de carbone, ce procédé doit permettre d'orienter préférentiellement les renforts anisotropes, dans une direction correspondant à la direction d'extrusion, d'induire une texturation de la matrice métallique et également de réduire la porosité.



*Figure 1-5 : Schéma de principe de l'extrusion*

## **1.2. La matrice**

### **1.2.1. Les différents choix possibles**

Les matrices métalliques les plus utilisées dans l'élaboration de drains thermiques sont, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, le cuivre, l'aluminium et l'argent. Les principales propriétés de ces trois métaux sont récapitulées dans le tableau 1-3.

<b>Matrice</b>	<b>Conductivité thermique (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	<b>CTE (10<sup>-6</sup>. K<sup>-1</sup>)</b>	<b>Densité</b>	<b>Coût du matériau massif [DEC2009] (€/kg)</b>
<b>Argent</b>	429	19,7	10,5	400
<b>Aluminium</b>	218	23,0	2,7	1,3
<b>Cuivre</b>	400	17,0	8,9	3,4

*Tableau 1-3 : Principales propriétés et coût des matrices utilisées pour l'élaboration des drains thermiques*

Nous avons expliqué précédemment que le composite idéal doit posséder une forte conductivité thermique ( $\lambda$ ), un faible CTE et une faible densité ( $d$ ). Il doit, bien sur, avoir aussi le coût (€) le plus faible possible. Afin de comparer les matrices et de déterminer celle dont les propriétés se rapprochent le plus de celles attendues pour le composite idéal, nous avons calculé, pour chaque matrice, des paramètres caractérisant l'efficacité du matériau dans les différents domaines importants (Equations 1-1 à 1-3). Le rapport "A" permet de comparer les propriétés thermo-mécaniques ( $\lambda$  et CTE) des différentes matrices : il devra donc être le plus élevé possible puisque, nous souhaitons avoir une forte conductivité thermique ( $\lambda$ ) et un faible CTE. Le rapport "B" permet d'associer les propriétés thermo-mécaniques et la densité : il devra lui aussi être le plus élevé possible puisque nous souhaitons le matériau le plus léger possible. Enfin le rapport "C" permet de tenir compte, en plus des propriétés thermo-mécaniques, du prix des différentes matrices : il devra être le plus faible possible pour tenir compte des contraintes financières. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 1-4.

Equation 1 - 1

$$A = \frac{\lambda}{CTE}$$

Equation 1 - 2

$$B = \frac{\lambda}{CTE \times d}$$

Equation 1 - 3

$$C = \frac{\lambda}{CTE \times \text{€}}$$

Matrice	A	B	C
Argent	<b>21,8</b>	2,1	0,05
Aluminium	10,3	<b>3,8</b>	<b>7,96</b>
Cuivre	<b>23,5</b>	2,6	<b>6,92</b>

*Tableau 1-4 : Résultats des équations 1-1 à 1-3 pour les trois types de matrices étudiées.*

Le rapport "A" montre que le cuivre et l'argent sont les matrices les plus adaptées en termes de propriétés thermo-mécaniques. Lorsque l'on ajoute le facteur densité (rapport "B"), l'aluminium est largement plus favorable que le cuivre ou l'argent, sa faible densité étant un atout en particulier pour l'utilisation de ses matériaux dans des systèmes embarqués (avionique, spatial...). Le rapport "C" indique clairement que l'argent est à éliminer car son coût, 130 à 400 fois plus élevé que les deux autres, le rend inabordable. En termes de coût, l'aluminium et le cuivre sont très proche. Le choix de la matrice sera donc déterminé en fonction du domaine d'application du composite final. Si nous souhaitons l'utiliser dans des systèmes embarqués il vaudra mieux choisir une matrice aluminium (faible densité). Mais dans le cas de systèmes non embarqués, le choix se portera sur le cuivre (meilleures propriétés thermo-mécaniques).

Les composites que nous souhaitons élaborer dans cette étude sont destinés à des systèmes d'électronique de puissance non embarqués (ferroviaire, automobile, forage, ...), c'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser le cuivre comme matrice dans nos composites. Dans le paragraphe suivant nous aborderons donc l'extraction du cuivre et la synthèse des poudres de cuivre.

### 1.2.2. Le cuivre

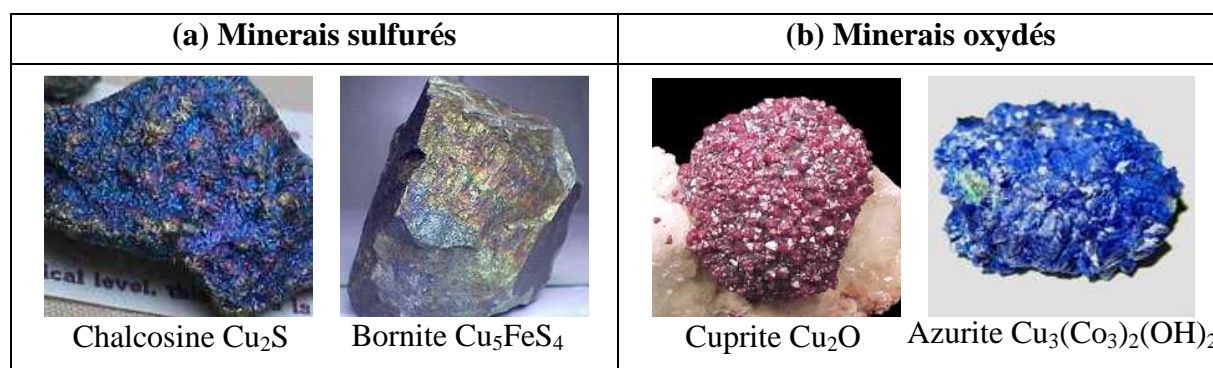
Etant donné qu'il existait à l'état natif, comme l'or et l'argent, le cuivre est l'un des métaux les plus anciennement connus (9000 ans avant JC). C'est un métal de couleur rouge-brun, excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité, et qui résiste bien à la corrosion.

#### 1.2.2.1. Extraction du cuivre

Le cuivre est présent dans l'écorce terrestre à la concentration de 55 ppm environ. Aujourd'hui, il n'existe plus à l'état natif et les minerais se présentent sous 2 formes :

- Les minerais sulfurés ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , ...) (Figure 1-6-a) représentent plus de 80% de la production. Ils sont purifiés par pyroméallurgie qui est un traitement par voie sèche (Figure 1-7) et qui consiste, après traitement mécanique, à introduire le minerai dans un four à  $1100^\circ\text{C}$  pour obtenir, après des étapes de convertissage de la matte et d'affinage, le cuivre métallique [CIC1992].

- Les minerais oxydés ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , ...) (Figure 1-6-b) sont purifiés par hydroméallurgie. L'hydroméallurgie est un traitement par voie humide qui consiste en une mise en solution sulfurique du métal par léchage du minerai, suivie d'un dépôt de cuivre par cémentation sur plaque d'acier.



*Figure 1-6 : Photographies (a) de minerais sulfurés et (b) de minerais oxydés [COP2009].*

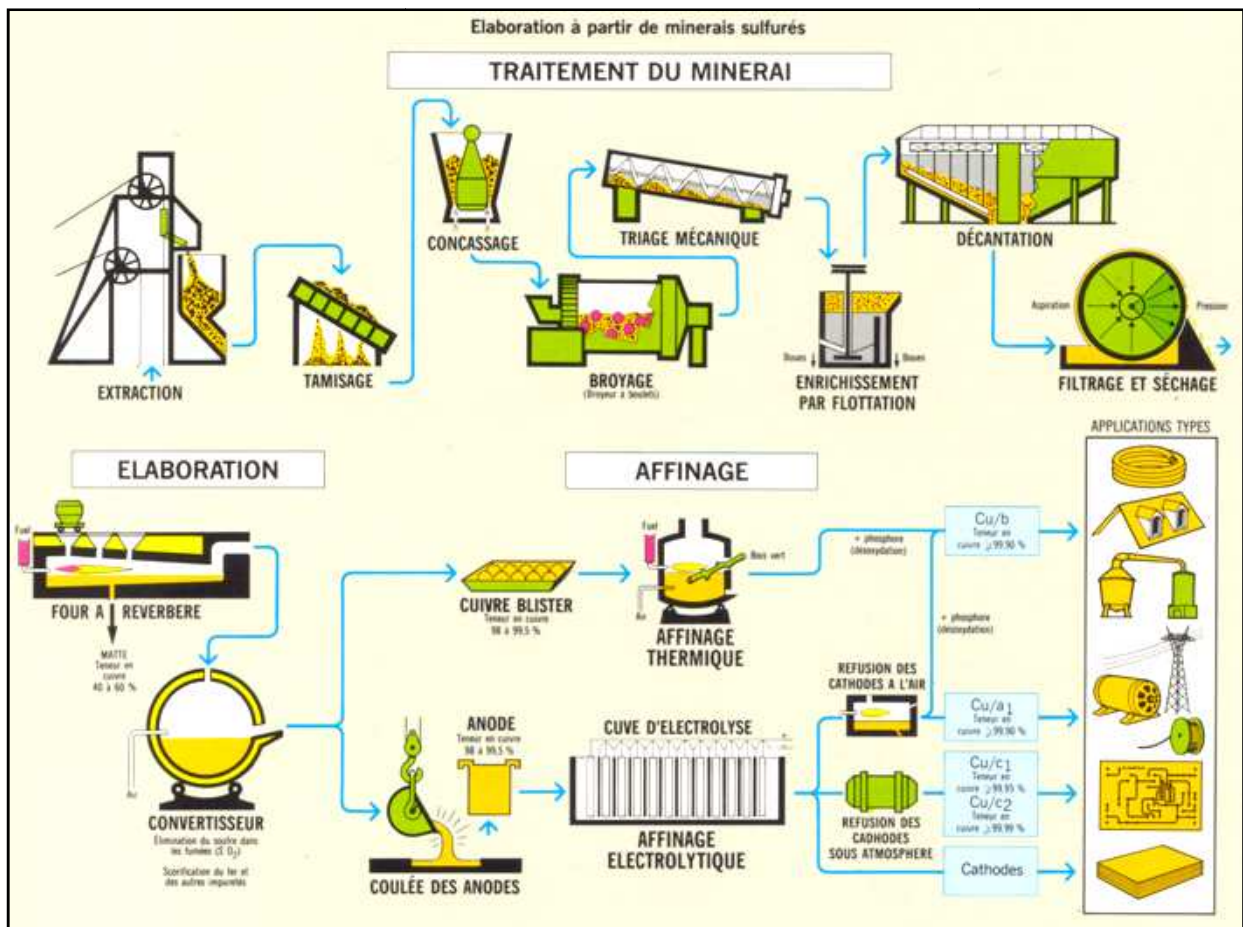


Figure 1-7 : Elaboration du cuivre par pyrométallurgie [COP2009]

Une fois extrait, le cuivre doit être traité afin d'obtenir des poudres de cuivre métallique qui pourront être utilisées pour la synthèse du matériau composite par métallurgie des poudres.

### 1.2.2.2. Synthèse de poudres de cuivre

De nombreuses techniques permettent d'élaborer des poudres. Dans le cas du cuivre, les méthodes utilisées sont essentiellement chimiques et par atomisation. Chaque technique peut avoir une influence sur la taille, la répartition, la morphologie, la composition des grains et le coût de la poudre finale.

#### - Les méthodes chimiques :

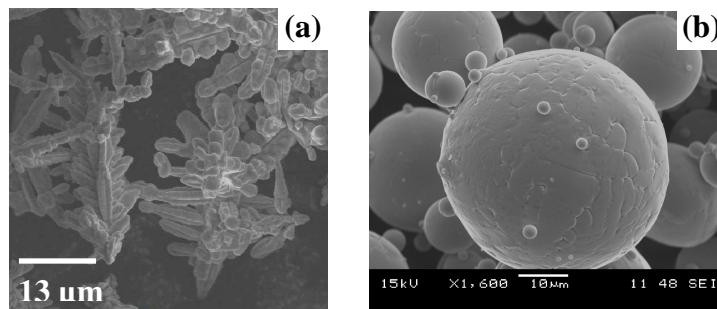
Il existe de nombreuses méthodes chimiques de préparation de poudres, qui se différencient de par l'espèce de départ et la réaction chimique mise en jeu. Nous pouvons utiliser des oxydes, des sulfates ou des composés carbonylés qui seront réduits, précipités ou décomposés afin d'obtenir une poudre de cuivre. Parmi ces méthodes chimiques, nous pouvons aussi citer l'électrolyse qui est une



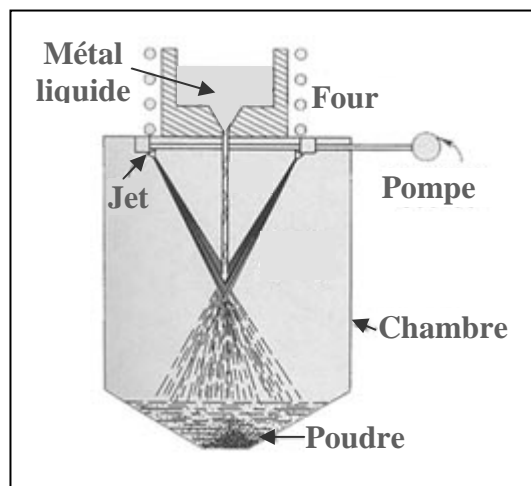
réduction dans laquelle l'ion métallique est neutralisé par le courant cathodique (Figure 1-8-a) [BOU2002] [BAR2002]. Les méthodes chimiques donnent des poudres de formes (plaquettes, trichites, dendrites, polycristaux, amorphes, ...) et de tailles diverses qui peuvent contenir des impuretés (chlorure, sulfures,...) liées à la réaction mise en jeu lors de la formation.

- *L'atomisation :*

La méthode d'atomisation consiste à "désintégrer" un écoulement de métal à l'état liquide en très fines gouttelettes qui se solidifient sous forme de poudre [BOU2002]. Il existe différents procédés d'atomisation qui dépendent du procédé de fracturation des gouttes liquides (par un fluide, par centrifugation, sous vide, par ultrasons). Le plus utilisé à l'échelle industrielle est l'atomisation par un fluide pour laquelle le métal liquide est fracturé par l'impact de jets de fluide sous haute pression (gaz, eau ou huile) (Figure 1-9). Les poudres obtenues par cette méthode sont de formes sphériques de granulométries diverses, en général inférieures à 150  $\mu\text{m}$  (Figure 1-8-b). Elles ne présentent pas d'impuretés chlorées ou sulfatées comme celles rencontrées dans les poudres produites par voie chimique, mais elles peuvent néanmoins contenir de l'oxygène, du soufre ou du carbone en faible quantité.



*Figure 1-8 : Micrographies MEB de poudre de cuivre obtenues (a) par électrolyse et (b) par atomisation*



*Figure 1-9: Schéma de principe de l'atomisation à l'eau [GER1994]*

### 1.3. Le renfort

#### 1.3.1. Les différents types de renfort

Lors de l'élaboration de drains thermiques, nous cherchons à optimiser les propriétés thermo-mécaniques des matériaux composites et pour cela la matrice métallique doit être combinée avec des renforts à haute conductivité thermique et faible CTE. Les renforts qui possèdent ces caractéristiques sont soit des particules de SiC soit des renforts de carbone (Tableau 1-5). Pour les renforts anisotropes, fibres (FC), nanofibres (NFC) et nanotubes de carbone (NTC), les valeurs de conductivités thermiques et de CTE données sont celles déterminées suivant l'axe principal de la fibre.

Renforts	Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )	Densité	Conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	CTE ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	Coût (€/kg)
SiC	30-300	3,2	200-300	4,5	50-200
FC	10	2,0-2,2	100-900	-1,0	30-400
NFC	0,1-0,2	2,0	1000-1200	-1,0	500-1000
NTC	0,01-0,1	2,0	3000-6000	-1,0	?
Diamant	20-400	3,1	1500-3000	1,0	200-2000

*Tableau 1-5 : Caractéristiques de différents types de renforts utilisés dans les drains thermiques  
FC = Fibre de carbone, NFC = Nanofibre de carbone, NTC = Nanotube de carbone.*

Les particules de SiC sont intéressantes car elles possèdent un faible CTE et présentent un coût raisonnable, mais leur faible conductivité ne permettra pas d'obtenir des composites avec une conductivité thermique supérieure à celle du cuivre. Le diamant synthétique est un renfort intéressant en termes de conductivité thermique et de CTE. De plus, son prix peut être compétitif pour des particules de grand diamètre (200 à 400  $\mu\text{m}$ ), mais le diamant est un matériau extrêmement dur et donc difficilement usinable, ce qui complique la mise en forme et augmente énormément les coûts de fabrication finaux. Les autres types de renforts que nous pouvons utiliser sont des renforts de carbone anisotropes et qui possèdent donc des propriétés physiques et mécaniques anisotropes. La plus grande difficulté pour les utiliser sera d'orienter le renfort dans le matériau final afin d'optimiser les propriétés dans une direction ou un plan privilégiés. Les nanofibres de carbone (NFC) et les nanotubes de carbone (NTC) ont d'excellentes propriétés thermo-mécaniques mais leur faible diamètre rend la dispersion et l'orientation dans la matrice très difficile. De plus, leur coût est très élevé en comparaison de celui de tous les autres renforts.

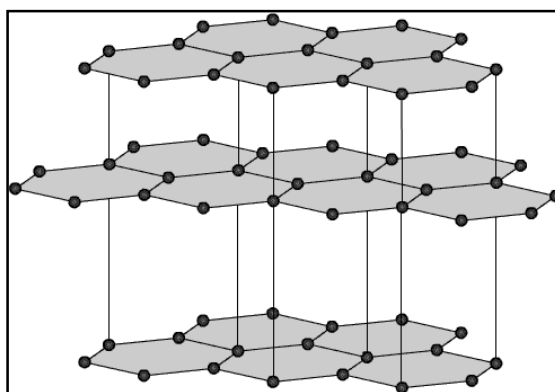
Les renforts que nous avons donc choisis pour cette étude sont les fibres de carbone qui possèdent des conductivités thermiques intéressantes, un faible CTE et un prix raisonnable. De plus leurs tailles micrométriques en fait un renfort beaucoup plus facile à manipuler que les nanofibres ou les nanotubes de carbone.

Dans le paragraphe suivant, nous allons décrire les différents types de fibres de carbone ainsi que leurs procédés d'élaboration et leurs propriétés physiques respectives.

### 1.3.2. Les fibres de carbone

La première utilisation connue de la fibre de carbone date de 1879, lorsque T. Edison utilisa une mince baguette de bambou carbonisée comme filament pour la première lampe à incandescence. Elles ont été réinventées vers 1955 par la National Carbon Company aux États-Unis et le groupe industriel Carbone Lorraine en France, par traitements thermiques de fibres ou de tissus de rayonne afin d'obtenir des textures carbonées pour des applications thermiques [DUP2008].

La structure de base d'une fibre de carbone découle de celle du graphite. Celui-ci est formé par la superposition de plans où les atomes de carbone sont disposés au sommet d'hexagones réguliers (Figure 1-10). La structure du graphite est fortement anisotrope, ce qui entraîne une anisotropie très grande de ses propriétés mécaniques et physiques. La fibre de carbone est constituée en grande partie de graphite qui est la forme cristalline stable du carbone. Dans le sens parallèle aux plans hexagonaux, le graphite possède des propriétés mécaniques aussi élevées que celles du diamant ( $E = 1015$  GPa). Pour réaliser des fibres à haute résistance, il faut donc que les plans hexagonaux graphitiques soient orientés parallèlement à la direction d'application de la contrainte, car dans le sens perpendiculaire la rigidité du graphite devient environ 30 fois plus faible ( $E = 35$  GPa) [BOU2004]. En termes de propriétés thermiques, il a été montré que plus la fibre est organisée plus la conductivité thermique sera élevée [PRA2004].



*Figure 1-10 : Structure cristallographique du graphite.*

La fibre de carbone est fabriquée à partir de fils polymères organiques appelées précurseurs. La nature chimique du précurseur mais aussi ses conditions d'élaboration et les traitements thermiques qui lui sont appliqués déterminent l'alignement des plans graphitiques et donc les propriétés thermiques et mécaniques de la fibre de carbone. Les précurseurs subissent une étape de pyrolyse suivie d'une graphitisation à plus ou moins haute température en fonction des propriétés finales souhaitées.

On distingue trois types de fibres de carbone : les fibres obtenues à partir de rayonne (ou cellulose ou « soie artificielle »), celles obtenues à partir de fils de polyacrylonitrile  $-(CH_2-CH-CN)_n$  - (PAN) et celles obtenues à partir de brai (mélange d'hydrocarbures aromatiques issu de la distillation de résidus de houille ou de pétrole).

### *1.3.2.1. Fibres de carbone obtenues à partir de rayonne (cellulose)*

Les fibres de carbone obtenues à partir de rayonne sont les premières qui ont été commercialisées au début des années 1970. De multiples précurseurs de type cellulosique peuvent être employés. Le plus utilisé est sans doute la soie artificielle appelée couramment rayonne, cellulose synthétique de formule chimique  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

Le processus de fabrication décrit par Cory [COR1970] se décompose en trois étapes :

- *Décomposition thermique* : tout d'abord l'eau adsorbée est éliminée de la rayonne par un traitement thermique à 100°C. Ce traitement entraîne une perte de masse d'environ 12 %. De 150 à 240°C, l'élimination de groupements hydroxyles et d'hydrogène permet la formation de liaison C=C et C=O en position équatoriale. De 240 à 400°C, la dégradation thermique commence. Elle produit des goudrons, suite à la formation de molécules de type pyranose et furanose, de l'eau et des gaz tels CO et CO<sub>2</sub>. Enfin au delà de 400°C chaque unité de cellulose se divise en résidus contenant quatre atomes de carbone qui s'assemblent pour former un polymère carboné conduisant à une structure de type graphitique. La perte de masse est d'environ 70 %.

- *Carbonisation* : la carbonisation est réalisée sous atmosphère inerte dans une gamme de températures de 900 à 1500°C et pour des temps très courts (moins d'une minute parfois). L'application d'une tension mécanique pendant la carbonisation permet d'accroître le degré d'orientation préférentielle et donc d'augmenter les propriétés mécaniques de la fibre, notamment le module d'élasticité longitudinal [BAC1965]. Le rendement global est alors de 20 à 25 %. Ces fibres ont une faible densité (1,6-1,7) avec une faible résistance à la rupture en traction de 400–700 MPa et un faible module de traction 30-50 GPa.

- *Graphitisation* : pour améliorer les propriétés des fibres ex-cellulose, souvent limitées par le précurseur, des traitements à haute température ont parfois été effectués sous tension, par exemple à 2800°C pendant quelques secondes. Des modules d'élasticité élevés (600-650 GPa) peuvent alors être obtenus [PRA2004].

La production de ces fibres a cessé car elles sont peu compétitives économiquement vis-à-vis des fibres de carbone obtenues à partir de PAN et de brais mésophases. Les principales raisons sont le faible rendement de la carbonisation (20%) et le coût élevé des procédés [DUP2008].

### 1.3.2.2. *Fibres de carbone ex-PAN*

Le précurseur le plus utilisé actuellement (70% de la production mondiale) est le fil de polyacrylonitrile (PAN). Le procédé d'obtention de fibre de carbone à partir de PAN est présenté en figure 1-11. La fibre de PAN est traitée à l'air dans une gamme de températures allant de 200 à 300°C. Une tension mécanique est appliquée pour maintenir l'orientation préférentielle des plans graphitiques dans la fibre. C'est durant cette étape qu'a lieu la formation de cycles hexagonaux par les groupes nitriles et la déshydrogénation. L'oxydation introduit de l'oxygène qui sert de lien entre les groupes. Le polymère obtenu est alors stabilisé. Une fois stabilisée, la fibre PAN est carbonisée entre 700 et 1500°C sous atmosphère neutre pendant quelques minutes. Lors de cette étape, les éléments hétérogènes sont éliminés sous forme de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>... Un matériau principalement formé de réseaux hexagonaux de carbone désordonnés est alors obtenu. La masse de la fibre chute approximativement de moitié pendant ces étapes (rendement en masse de carbone autour de 45 %), la fibre passe d'un diamètre initial de 35 µm à un diamètre final de 7 µm environ.

La fibre obtenue (Figure 1-12) a un module d'élasticité qui se situe dans une gamme intermédiaire (E ~ 250 GPa) et une contrainte à rupture qui peut atteindre 7 GPa : elle est alors dite "haute résistance". Un traitement thermique à des températures supérieures (2000 à 3000°C) favorise l'alignement des plans graphitiques suivant l'axe de la fibre et permet ainsi d'augmenter légèrement le module (E ~ 400 GPa) mais pas la contrainte à rupture qui chute. Un traitement à haute température sous tension mécanique permet, comme pour les fibres de cellulose, d'augmenter plus largement son module (E > 500 GPa). Dans ce cas, nous obtenons des fibres dites "haut module" [DUP2008] [PRA2004]. L'alignement des plans graphitiques étant aussi favorables aux propriétés thermiques, ce type de fibres possèdent une conductivité thermique élevée.

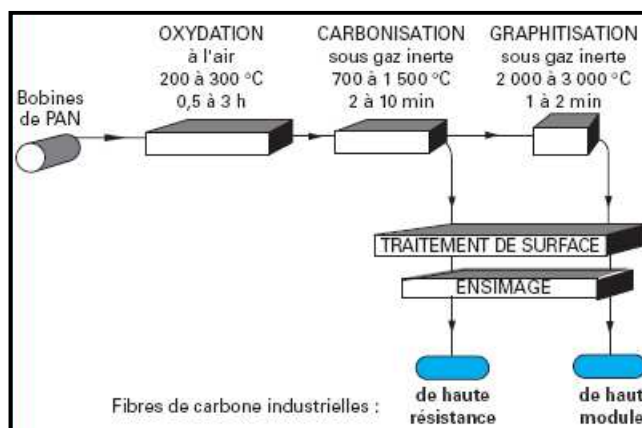
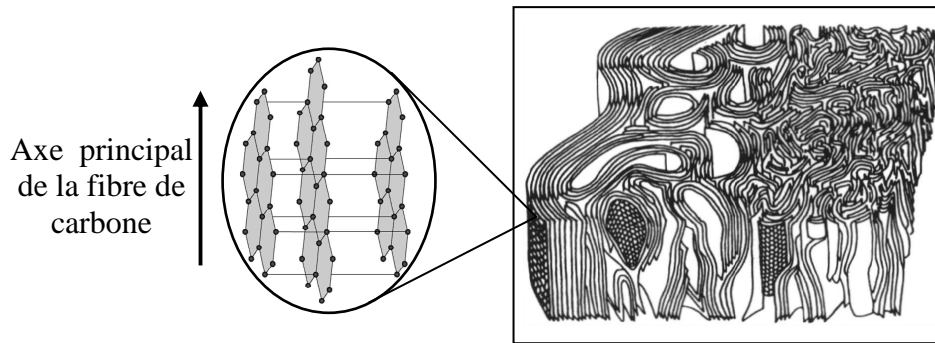


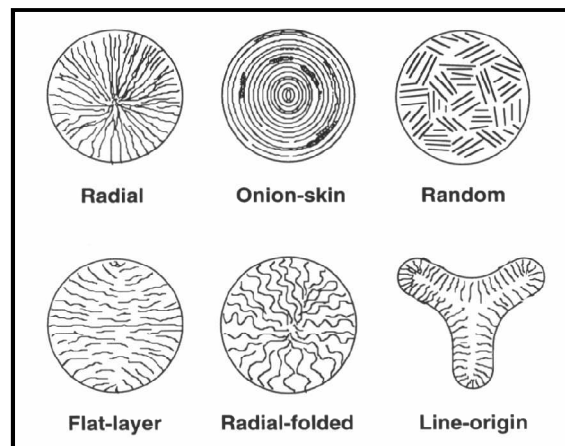
Figure 1-11 : Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN [DUP2008].



*Figure 1-12 : Représentation structurale d'une fibre ex-PAN*

### 1.3.2.3. Fibres de carbone ex-brai

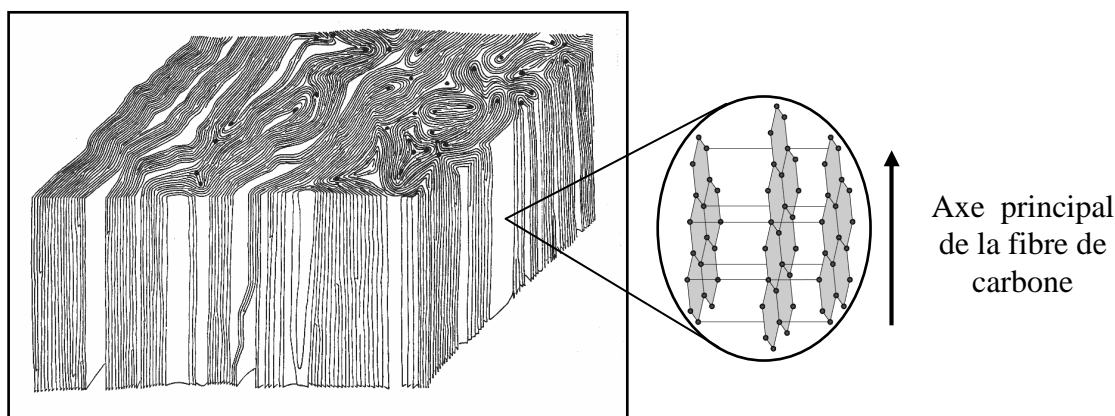
Les précurseurs utilisés sont constitués de brais, qui sont un mélange de nombreuses espèces aromatiques condensées généralement isotropes. Ils ont l'avantage de donner naissance, par chauffage à 350°C, à un état cristal liquide, la mésophase de carbone. Les brais naturels sont des résidus de la distillation de pétrole ou de houille. L'intérêt, lorsque les brais sont chauffés autour de 350°C suffisamment longtemps, est l'apparition d'une orientation préférentielle dans l'état liquide de ces brais naturels. Le procédé utilisé pour le filage du précurseur brai permet d'obtenir, selon la forme et les mouvements de l'agitateur du précurseur avant le passage dans les capillaires, des textures transverses de différents types (Figure 1-13).



*Figure 1-13 : Microstructures transverses de fibres ex-brai*

Lors de la phase de stabilisation, il n'est pas nécessaire d'appliquer une tension mécanique. En effet, contrairement au précurseur PAN, la relaxation est peu importante alors que l'orientation préférentielle est déjà très importante. Les fibres de précurseurs brais sont donc stabilisées par exposition sous air entre 230 et 280°C selon un processus similaire à celui utilisé pour les fibres ex-

PAN. Une fois stabilisée, la fibre ex-brai est traitée entre 1500 et 3000°C sous atmosphère neutre sans tension mécanique. Ceci a pour effet d'éliminer la quasi-totalité des éléments volatils hétérogènes comme pour la fibre ex-PAN. Durant ce traitement, une amélioration de l'orientation préférentielle est constatée. Ainsi, il est possible d'obtenir des fibres de très haut module avec des propriétés mécaniques proches de celles de graphite (Figure 1-14) et possédant des propriétés thermiques élevées, pouvant aller jusqu'à  $1000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cependant, des fibres de bas module peuvent être aussi obtenues en utilisant un brai isotrope comme précurseur.



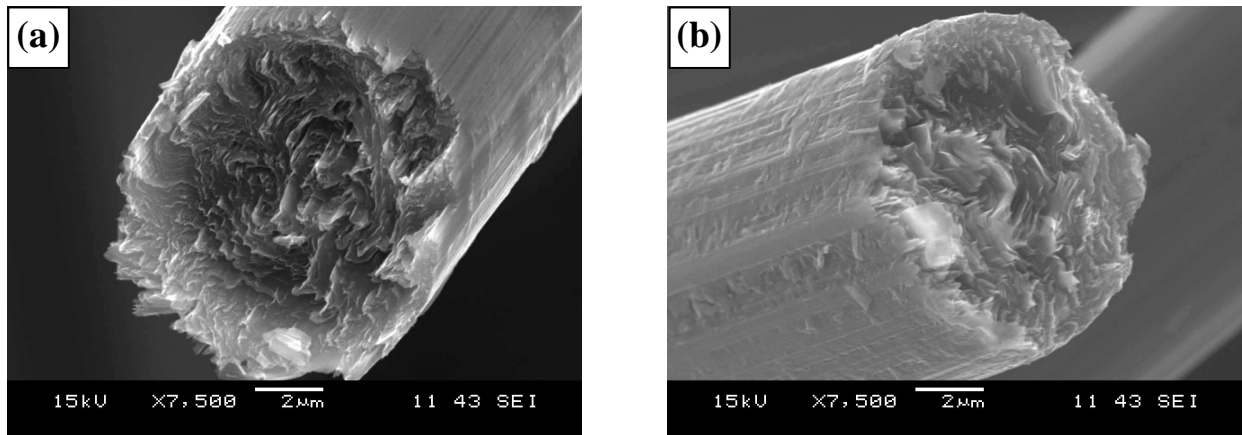
*Figure 1-14 : Représentation structurale d'une fibre ex-brai*

### 1.3.3. Les fibres utilisées pour cette étude

Pour cette étude, deux types de fibres de carbone ont été utilisées. Ce sont des fibres de carbone de type ex-brai qui possèdent les mêmes caractéristiques géométriques et de CTE mais dont la conductivité thermique selon l'axe est différente (Tableau 1-6). Ces fibres sont fabriquées par Nippon Graphite Corporation au Japon et se nomment CN80C (Figure 1-15-a) et XN100 (Figure 1-15-b).

Fibres	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	Longueur ( $\mu\text{m}$ )	Densité	CTE ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )		Conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	
				Axial	Transverse	Axial	Transverse
CN80C	10	100-400	2,1	-1,0	12	320	5
XN100	10	100-400	2,1	-1,0	12	900	5

*Tableau 1-6 : Caractéristiques des fibres de carbone utilisées dans notre étude [SUM] [NIP]*



*Figure 1-15 : Micrographie MEB des fibres de carbone utilisées dans l'étude.  
(a) CN80C – (b) XN100*

Lors de l'utilisation de ce type de renfort, il faut tenir compte des risques liés à leur probable dangerosité et prendre les précautions adaptées (masque, gant, lunette). La toxicité des fibres de carbone est davantage liée à leur structure physique qu'à leur structure chimique. C'est donc la granulométrie de la fibre qu'il est important de connaître (forme, diamètre, longueur). En effet, les fibres de diamètre inférieur à 3  $\mu\text{m}$  sont dites respirables, elles pénètrent profondément dans les poumons, bouchent les alvéoles pulmonaires et provoquent des insuffisances respiratoires. Mais si le diamètre est supérieur à 8 microns, cas de nos fibres, le risque est quasiment nul. Cependant, l'utilisation relativement récente des fibres de carbones à l'échelon industriel ne permet pas d'avoir un recul suffisant sur la détection de pathologies de type cancer dont le délai de survenue peut aller jusqu'à 50 ans après la fin de l'exposition.

## **1.4. L'interface**

### **1.4.1. Définition**

Un matériau composite est constitué, comme nous l'avons vu, d'une matrice, d'un renfort et d'une interface qui permet de relier la matrice à la phase dispersée. L'interface a un rôle primordial dans les propriétés finales du matériau composite car c'est elle qui va permettre le transfert de propriétés entre la matrice et le renfort. Dans les composites à matrice métallique, deux types de systèmes peuvent être rencontrés : les systèmes réactifs, pour lesquelles nous observons une réaction chimique entre la matrice et le renfort, nous parlons dans ce cas "d'interface réactives", et les systèmes non réactifs, pour lesquelles il y a une inertie chimique entre la matrice et le renfort, nous parlons alors "d'interfaces non réactives".



Nous pouvons parler d'un système réactif (Figure 1-18) lorsqu'il y a une instabilité chimique entre la matrice et le renfort, c'est-à-dire lorsqu'il y a formation d'une interphase dans la zone de réaction interfaciale. L'apparition de cette interphase peut dégrader le renfort et affaiblir ainsi les propriétés finales du composite. C'est le cas, par exemple, d'un composite à matrice aluminium renforcée par des fibres de carbone pour lequel il y a formation d'une interphase de carbure d'aluminium ( $Al_4C_3$ ) qui s'hydrolyse en milieu aqueux, créant des microcavités et des fissures aux interfaces. La dégradation de la fibre et la création de porosités entraînent la diminution des propriétés du matériau composite. Pour optimiser ce type de matériaux, il faut donc réduire la réactivité de l'interface. En général, la fibre est traitée en surface (dépôt d'une fine couche de  $TiC_xN_y$ , par exemple [FEL2000]) afin de diminuer les interactions matrice/fibre, tout en conservant une bonne adhésion.

Un système est dit non réactif (Figure 1-18) lorsqu'il n'y a pas, ou peu, d'interaction chimique entre la matrice et le renfort. Dans ce cas, nous observons à l'interface un frottement mécanique des renforts par la matrice, due à la mise en forme du composite par compression. Pour optimiser ce type de matériaux composites, il faut augmenter la réactivité entre la matrice et le renfort afin de créer une liaison chimique forte et donc permettre une meilleure adhésion à l'interface matrice/fibre. Dans le cas d'un composite cuivre-carbone, il y a une inertie chimique entre le cuivre et le carbone (Figure 1-16), donc l'interface cuivre/carbone est faible. En fonctionnement, cette interface risque de se délaminer (Figure 1-17) et entraîner ainsi la détérioration des propriétés thermo-mécaniques du composite.

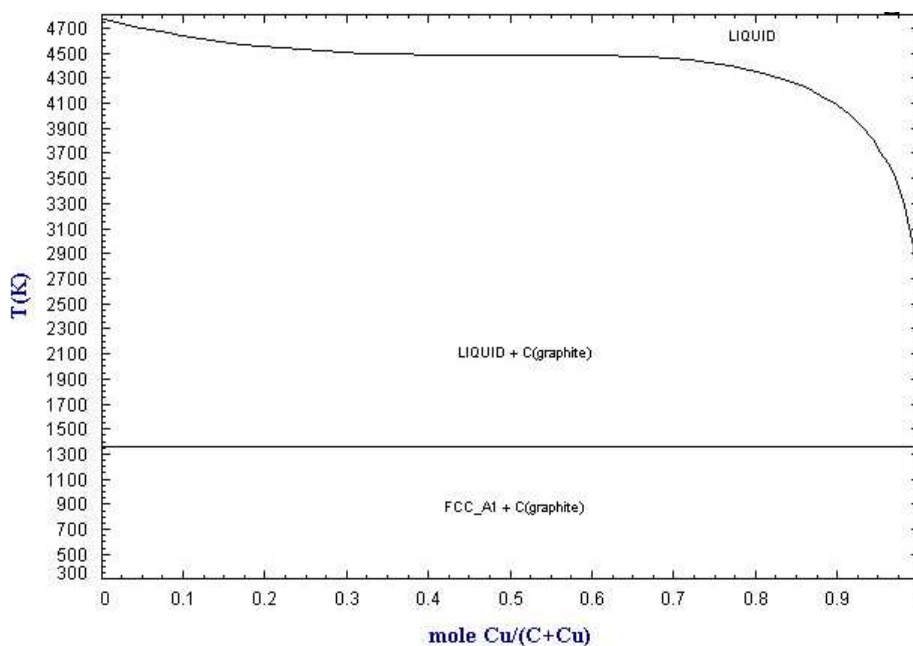


Figure 1-16 : Diagramme de phase cuivre-carbone [SGTE]

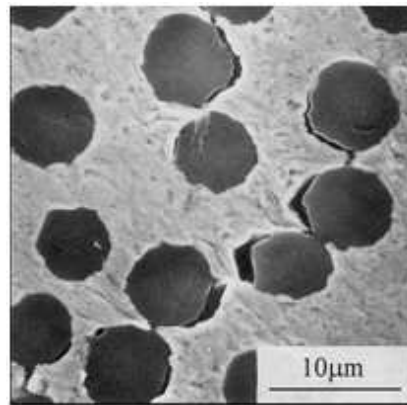


Figure 1-17 : Micrographie d'un composite Cu/C montrant des délaminations aux interfaces matrice/renforts [WAN2000].

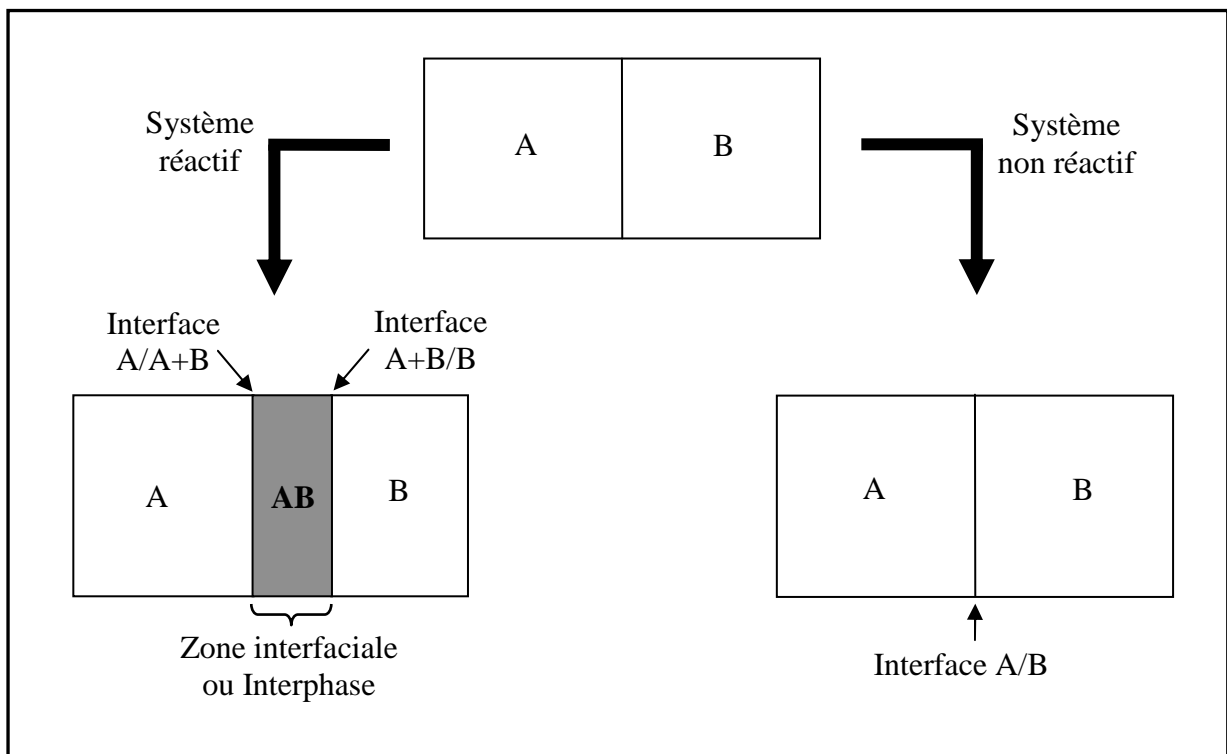


Figure 1-18 : Représentations schématiques des deux types d'interfaces rencontrées dans les composites à matrice métallique.

Afin de créer une adhésion chimique entre le cuivre et le carbone, une solution consiste à ajouter à la matrice de cuivre un élément d'addition aux propriétés carburigènes. Cette liaison chimique interfaciale doit permettre d'augmenter et de fiabiliser les transferts de propriétés entre la matrice et les renforts de carbone.

### 1.4.2. Choix de l'élément d'addition (X)

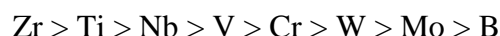
L'élément d'addition (X) à ajouter à la matrice de cuivre doit être carburigène, c'est-à-dire qu'il doit posséder une bonne affinité avec le carbone afin de former une liaison chimique forte, de type carbure C-X. Le caractère carburigène de l'élément d'addition peut être estimé grâce à la valeur de l'enthalpie libre standard ( $\Delta_r G^\circ$ ) de la réaction de formation du carbure correspondant. Afin de pouvoir comparer les différents carbures entre eux, nous avons ramené les valeurs d'enthalpie libre standard de réaction à la formation d'une mole de carbure (Tableau 1-7).

Plus l'enthalpie libre standard de réaction est négative, plus la réaction de formation du carbure est thermodynamiquement favorable et donc plus l'élément d'addition est carburigène.

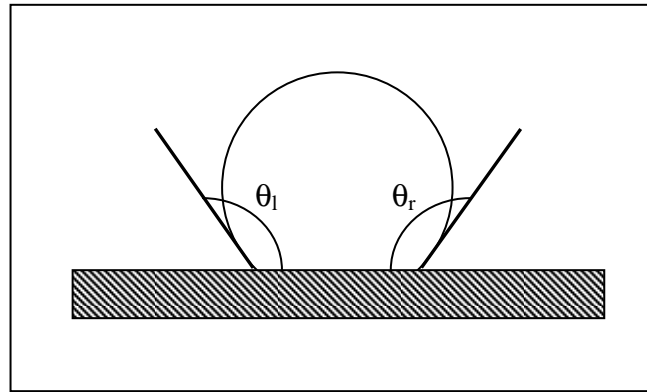
Carbure	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	TiC	ZrC	Mo <sub>2</sub> C	VC	WC	B <sub>4</sub> C	NbC
Composition ramenée à 1 mole	Cr <sub>0,6</sub> C <sub>0,4</sub>	Ti <sub>0,5</sub> C <sub>0,5</sub>	Zr <sub>0,5</sub> C <sub>0,5</sub>	Mo <sub>0,7</sub> C <sub>0,3</sub>	V <sub>0,5</sub> C <sub>0,5</sub>	W <sub>0,5</sub> C <sub>0,5</sub>	B <sub>0,8</sub> C <sub>0,2</sub>	Nb <sub>0,5</sub> C <sub>0,5</sub>
$\Delta_r G^\circ_{298,15K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-22,1	-90,4	-96,5	-15,6	-53,1	-19,2	-14,2	-69,2

Tableau 1-7 : Enthalpie libre standard de réaction de différents carbures à  $T = 298 K$  [HUL1973]

Nous pouvons donc classer, dans les conditions standards, ces différents éléments d'addition, d'un point de vue thermodynamique, du plus au moins carburigène :



Afin de faire notre choix parmi les éléments cités précédemment, nous nous sommes intéressés aux différentes études reportées dans la littérature. Ces trente dernières années, de nombreux travaux ont été réalisés sur la mouillabilité du cuivre avec le carbone [DEV1993a], [SIL2000], [MOR1973]. Etant donné l'inertie chimique qui existe entre ces deux éléments, l'angle de mouillabilité ( $\theta_l$  ou  $\theta_r$ ) est largement supérieur à  $90^\circ$  (Figure 1-19). C'est pourquoi de nombreuses équipes ont proposé d'ajouter un élément à l'interface cuivre/carbone afin d'augmenter la mouillabilité de ces deux éléments. Ils ont ainsi montré que l'ajout de chrome améliorerait fortement la mouillabilité et permettait de passer d'un angle de  $140^\circ$  à un angle d'environ  $50^\circ$ .



*Figure 1-19 : Représentation schématique d'une goutte de liquide placée sur un substrat solide pour un essai de mouillabilité [SIL2000].*

Suite à leurs travaux, S.M. DeVincent and G.M. Michal ont montré que l'ajout de chrome à la matrice de cuivre permettait de créer à l'interface un carbure de chrome ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) [DEV1993b] et d'améliorer la résistance à la traction des matériaux composites Cu-Cr/C. Ils ont aussi réalisé sur ces composites des essais d'expansion thermique, entre  $27^\circ\text{C}$  et  $827^\circ\text{C}$ , qui ont montré une légère diminution de l'expansion thermique avec l'ajout de chrome. E. Neubauer and al. ont ajouté à la matrice de cuivre du chrome ou du molybdène et ont comparé l'influence de l'ajout de ces deux éléments sur la formation d'un carbure à l'interface cuivre/carbone [NEU2004]. Leur étude a permis de montrer que le chrome diffuse plus facilement que le molybdène dans la matrice de cuivre.

Plus récemment, L. Weber et al. [WEB2007], et Th. Schubert et al. [SCH2008] ont élaboré par infiltration des composites cuivre/diamant en ajoutant à la matrice de cuivre différents éléments d'addition (B, Cr, Al, Ti, Zr). Ces deux études ont montré que les propriétés thermiques du composite pouvaient être fortement améliorées, notamment grâce à l'ajout de chrome et de bore (Figure 1-20).

Enfin, avant de fixer notre choix, nous avons pris en compte une autre condition importante, à savoir la solubilité de l'élément d'addition au sein de la matrice de cuivre. En effet, lors de l'ajout de l'élément d'addition dans la matrice de cuivre, il faut éviter la formation d'autres phases plus stables qui pourraient perturber ou même inhiber la diffusion de l'élément d'addition vers l'interface cuivre/carbone. De plus, nous souhaitons élaborer des composites à forte conductivité thermique, il faut donc ajouter cet élément d'addition en faible quantité. En effet, il a pu être montré que la conductivité du cuivre chute rapidement avec l'ajout d'éléments (Tableau 1-8).

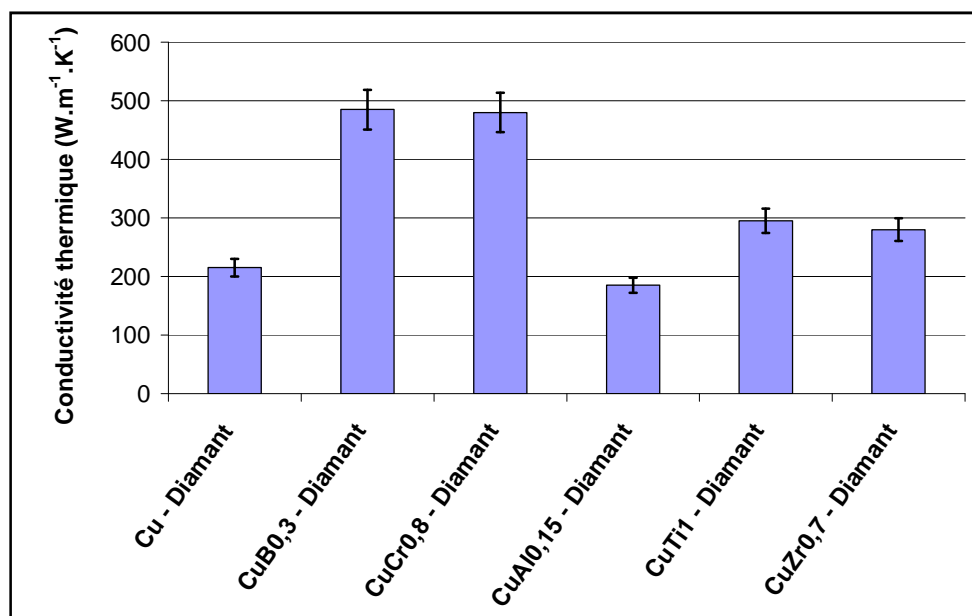


Figure 1-20 : Comparaison de la conductivité thermique de différents composites Cu(X)/42% vol. diamant, avec X = B, Cr, Al, Ti et Zr (en % massique) [SCH2008].

Alliage de cuivre	Quantité d'élément d'addition (% atomique)	Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Cu	-	400
CuSn	0,12	365
CuTe	0,3	369
CuS	0,3	372
CuBe	2,0	115
CuCd	1,0	335
CuNi	5,0	67
CuZn	5,0	234

Tableau 1-8 : Conductivité thermique de différents alliages de cuivre [CIC1992]

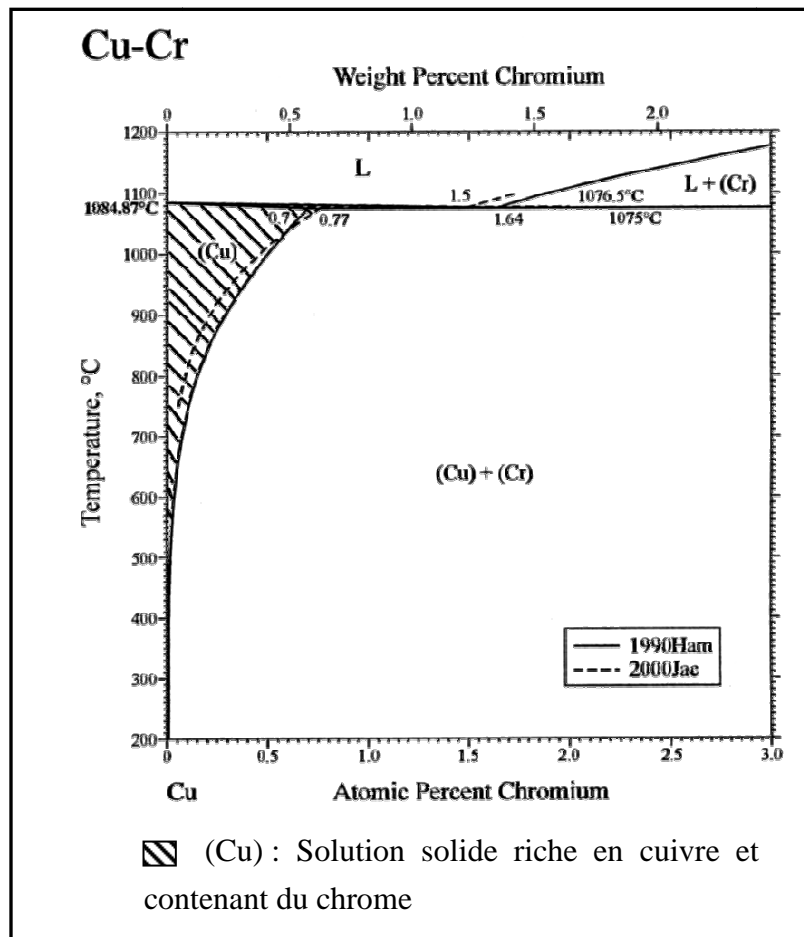
En nous référant à la bibliographie et aux propriétés des différents éléments (aptitude à former un carbure et solubilité avec la matrice de cuivre), nous avons décidé d'utiliser dans cette étude, le chrome et le bore comme élément d'addition. Ces deux éléments ont prouvé leur efficacité dans le cas de composites cuivre/diamant ; ils possèdent tout deux une propriété carburigène intéressante et un domaine de solubilité avec le cuivre. Le bore a l'avantage supplémentaire d'être un élément de

petite taille qui va donc diffuser plus facilement que le chrome puisqu'il utilise un mécanisme de diffusion interstitiel, comme nous l'expliquerons plus en détails dans le chapitre 2.

Les diagrammes de phases des différents alliages binaires Cu-Cr (Figure 1-21) et Cu-B (Figure 1-22) permettent de déterminer la quantité maximale d'élément d'addition à ajouter à la matrice de cuivre sans former de seconde phase (Tableau 1-9). Pour obtenir ces solutions solides, il est alors nécessaire de former tout d'abord une solution liquide ( $T > 1085^\circ\text{C}$ ) puis de tremper ces solutions afin de fixer la structure haute température.

Elément d'addition	Chrome	Bore
% atomique maximum de l'élément d'addition	0,77	0,29

*Tableau 1-9 : Pourcentage atomique maximum d'élément d'addition à ajouter à la matrice de cuivre pour rester en solution solide*



*Figure 1-21 : Diagramme de phase de l'alliage binaire Cuivre – Chrome [HAM1990] [JAC2000].*

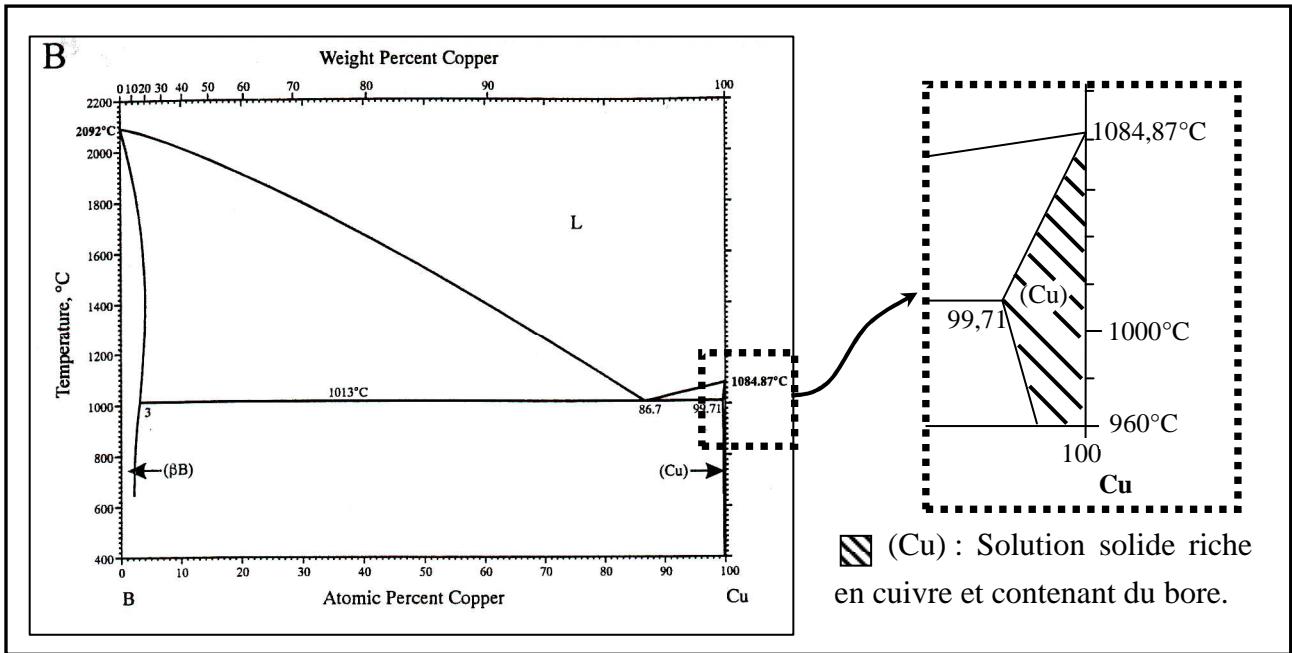


Figure 1-22 : Diagramme de phase de l'alliage binaire Bore – Cuivre [CHA1982]

### 1.4.3. Les poudres d'alliages utilisées

Nous avons donc choisi d'utiliser dans nos composites deux matrices de cuivre alliées différentes : une matrice de cuivre-chrome (Cu-Cr) avec 0,77% atomique de chrome et une matrice de cuivre-bore (Cu-B) avec 0,29% atomique de bore.

Ces deux poudres de cuivre allié, élaborées par atomisation, ont été fournies par la société Ceram (Angleterre). Les particules ont une forme sphérique, liée au procédé de fabrication, et un diamètre moyen maximum, indiqué par le fournisseur, de 106 μm (Figure 1-23).

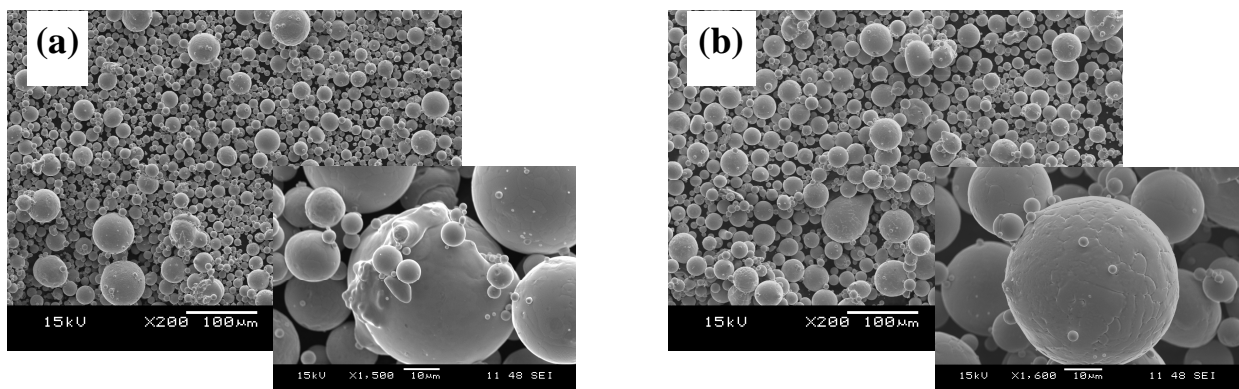
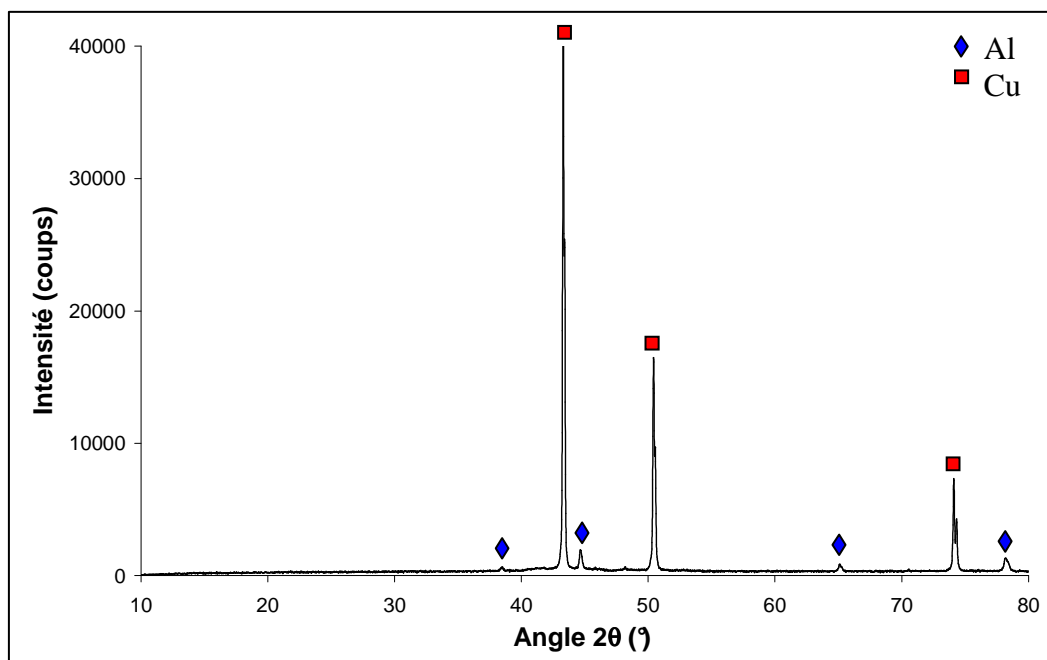


Figure 1-23 : Micrographies MEB des poudres atomisées de (a) Cuivre-Bore et (b) Cuivre-Chrome.

Afin de vérifier que les poudres ne contiennent pas d'impuretés résultant à la méthode de fabrication, nous avons réalisé une analyse par diffraction des rayons X.



*Figure 1-24 : Diffractogramme RX de la poudre Cuivre-Bore.  
(Al correspondant au porte échantillon)*

Le diffractogramme obtenu (Figure 1-24), est similaire pour les deux poudres. En effet, l'élément d'addition étant présent en faible quantité, il n'est pas détecté par cette méthode d'analyse. Nous observons sur ce diffractogramme, uniquement les pics correspondant au cuivre pur (en rouge) et ceux correspondant au porte échantillon en aluminium (en bleu). Les poudres contiennent donc bien du cuivre métallique.

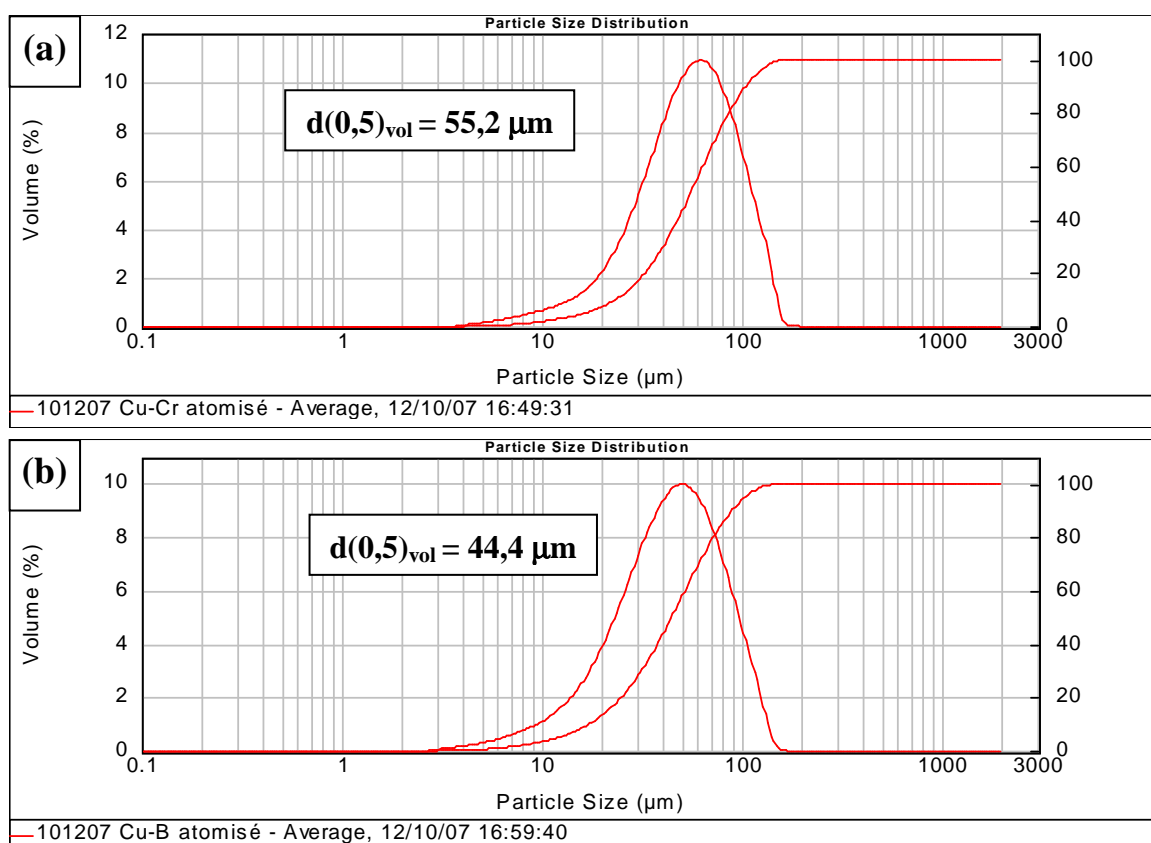
Afin de vérifier la stœchiométrie de chaque poudre, une analyse de celles-ci par spectrométrie de masse en ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) a été réalisée au Service Central d'Analyse de Solaize. Cette technique permet de doser de manière précise (précision à la ppm) de faibles quantités d'éléments d'addition. Nous avons comparé les résultats obtenus par cette méthode à ceux donnés par le fournisseur (Tableau 1-10). Pour la poudre alliée cuivre-chrome, les données fournisseur sont correctes. Par contre pour la poudre cuivre-bore, la stœchiométrie est surévaluée puisque l'analyse en ICP-MS a permis de détecter un taux de seulement 0,034% massique au lieu des 0,05% massique indiqué par le fournisseur. En fait, cette poudre répond toujours aux critères que nous nous étions fixé, à savoir rester dans le domaine de solubilité du cuivre et ajouter le moins possible d'élément d'addition afin de conserver de bonnes propriétés thermiques.



Poudres alliées	Données fournisseur (% massique)	Valeurs déterminées par ICP-MS (% massique)
Cuivre-chrome	0,63	0,630
Cuivre-bore	0,05	0,034

*Tableau 1-10 : Comparaison des données fournisseur et de l'analyse par ICP-MS de la stœchiométrie des poudres atomiques alliées utilisées dans cette étude.*

Ensuite, nous avons vérifié la taille de grains des poudres, par une analyse en granulométrie laser. Cette analyse a permis de confirmer la valeur maximale des tailles de particules annoncée par le fournisseur, à savoir 106  $\mu\text{m}$ . Elle nous a aussi permis de déterminer la répartition en taille des particules dans les poudres (Figure 1-25). Dans le cas de la poudre de cuivre-chrome, nous avons une taille moyenne de particules ( $d_{0,5}$ ) de 55,2  $\mu\text{m}$  et dans le cas de la poudre cuivre-bore, la taille moyenne des particules ( $d_{0,5}$ ) est de 44,4  $\mu\text{m}$ . Ces informations sur la taille des particules dans la poudre sont essentielles, en particulier pour la mise en forme des composites, comme nous le verrons plus en détails dans le chapitre 3.



*Figure 1-25 : Granulométrie en volume des poudres atomisées (a) cuivre-chrome et (b) cuivre-bore.*

Afin de déterminer les propriétés thermo-mécaniques de ces deux poudres, elles ont été densifiées par compression uniaxiale à chaud (650°C, 30 bars, 20 min) sous une atmosphère réductrice (Ar-5% $H_2$ ) afin d'éviter de les oxyder. Nous avons mesuré la diffusivité thermique ( $\alpha$ ) de ces deux alliages de cuivre par la méthode "Flash Laser" (Netzsch LFA 457), et nous en avons déduit la valeur de la conductivité thermique ( $\lambda$ ) en utilisant l'équation 1-4. Dans cette équation, "d" est la densité du matériau et " $C_p$ " sa capacité calorifique massique, à pression constante. Dans le cas du cuivre la valeur de  $C_p$  est  $385 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

$$\lambda = C_p \times d \times \alpha \quad \text{Equation 1 - 4}$$

Pour finir, nous avons mesuré à l'aide d'un dilatomètre horizontal (Netzsch DIL 402C), le coefficient de dilatation thermique (CTE) de ces alliages. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 1-11. Les mesures de densité sont obtenues par la méthode d'Archimède sauf pour la valeur du cuivre pur qui correspond à la valeur théorique donnée à titre de comparaison.

Matériaux	Densité	Conductivité thermique ( $\lambda$ ) ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	CTE ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
<b>Cuivre</b>	8,96	400	17
<b>Cuivre-chrome</b>	8,70	360	17
<b>Cuivre-bore</b>	8,91	370	17

*Tableau 1-11 : Propriétés thermo-mécaniques du cuivre et des alliages de cuivre utilisés pour cette étude.*

La comparaison des propriétés obtenues pour le cuivre pur et pour les alliages de cuivre montre que, comme nous l'avons prévu, l'ajout d'un élément d'addition dans la matrice de cuivre induit une diminution de la conductivité thermique. Dans le cas de nos alliages, cette diminution est faible (inférieure à 10%), puisque l'élément d'addition est ajouté en faible quantité. Nous pouvons aussi constater que l'ajout d'élément d'addition, en faible quantité, n'a pas d'influence sur la valeur du coefficient de dilatation thermique.

Pour élaborer la matrice alliée cuivre-chrome, nous avons aussi utilisé une autre méthode, la méthode des citrates, qui sera développée dans le chapitre 3.

### **1.5. Conclusion**

Cet état de l'art non exhaustif sur les matériaux composites à matrice métallique, et plus précisément ceux utilisés pour des applications thermiques, nous a permis de déterminer les matériaux les plus adéquats pour cette étude. En effet, nous avons démontré que l'utilisation d'une matrice à base cuivre répond parfaitement, en termes de propriétés thermo-mécaniques et de coût, à l'application visée. Nous avons choisi d'ajouter à la matrice de cuivre des fibres de carbone car elles possèdent un faible coefficient d'expansion thermique suivant leurs axes et une conductivité thermique élevée de 320 et 900  $W.m^{-1}.K^{-1}$ , dans notre cas. De plus la taille micrométrique de ce type de renforts permet une manipulation plus aisée (dispersion, alignement) et avec un risque sanitaire moindre que dans le cas de renforts nanométriques.

Ce premier chapitre, nous a aussi permis de mettre en évidence une notion importante dans les matériaux composite, à savoir l'interface. L'interface est la zone de transfert de propriétés d'un matériau composite, c'est pourquoi optimiser un matériau composite revient, entre autres, à optimiser sa zone interfaciale. Sachant qu'il existe une inertie chimique entre le cuivre et la carbone, nous avons décidé pour cette étude d'utiliser une matrice de cuivre alliée, de cuivre-bore ou de cuivre-chrome, afin de créer à l'interface fibre/matrice une liaison chimique forte de type carbure et accroître ainsi le transfert de propriétés de la fibre vers la matrice et donc les propriétés finales du composite.

Dans le deuxième chapitre, nous allons aborder les phénomènes de diffusion qui se produisent dans nos matériaux composites lors de la migration de l'élément d'addition vers l'interface cuivre/carbone. Pour expliquer ces phénomènes nous avons utilisé un matériau modèle élaboré par pulvérisation cathodique.

### **Références bibliographiques**

[BAC1965] : R. Bacon, W. H. Smith, "Tensile behaviour of carbonised rayon filaments at elevated temperatures ", 2<sup>nd</sup> Conference on Industrial Carbon and graphite, London, p 203-213, 1965.

[BAR2002] : J. Barradis et G. Maeder, "Précis de Métallurgie : Elaboration, structures-propriétés, normalisation", Ed. Nathan, 185p., 2002.

[BAR2008] : J. Barcena et al., "Innovative packaging solution for power and thermal management of wide-bandgap semiconductor devices in space application", Acta Astronautica, 62, p 422-430, 2008.

[BOU2002] : D. Bouvard et al., "Métallurgie des poudres", Ed. Hermes sciences, 380 p., 2002.

[BOU2004] : P.E. Bourban et al., "Traité des matériaux, Tome 15, Matériaux composites à matrices organiques", 234 p., 2004.

[CHA1982] : D.J. Chakrabarti and D.E. Laughlin, Bull. Alloy Phase Diagrams, 3(1), p45, 1982.

[CIC1992] : Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages, "Les propriétés du cuivre et de ses alliages", Variance conseil, 1992.

[COP2009] : [http://www.copperbenelux.org/fr/extraction\\_et\\_metallurgie\\_20.php](http://www.copperbenelux.org/fr/extraction_et_metallurgie_20.php), consulté le 29 mai 2009.

[COR1970] : M.T. Cory, US Patent, 3, 508, 871, 1970.

[DEC2009] : <http://www.dechetcom.com/infos/cours.html?type=METAUX>, consulté le 13 février 2009.

[DEM1990] : S. Demarkar, Article des Techniques de l'Ingénieur, "Matériaux composites à matrice métallique", M250, p 1-16, 1990.

[DEV1993a] : S.M. Devinent et G.M. Michal, "Reaction layer formation at the Graphite/Copper-Chromium alloy interface", Metallurgical Transactions A, 24, p.53, 1993.

- [DEV1993b] : S.M. Devinent et G.M. Michal, "Improvement of thermal and mechanical properties of Graphite/Copper composites through interfacial modification", *Journal of Material Engineering and Performance*, 2(3), p.323, 1993.
- [DUM2001] : M. Dumont, Thèse de doctorat, "Composites C/C 3D densifiés par imprégnation / carbonisation de brai Mésophasique", Université de Bordeaux 1, 2001.
- [DUP2008] : G. Dupuet, Article des Techniques de l'Ingénieur, "Fibres de carbone", AM5134, p 1-15, 2008.
- [EUD1994] : M. Eudier, Article des Techniques de l'Ingénieur, "Fabrication des produits frittés", M864, p.1-10, 1994.
- [FEL2000] : A. Feldhoff et al., "Interface engineering of Carbon fiber reinforced Mg-Al alloys", *Adv. Eng. Mater.*, 2, p471-480, 2000.
- [GER1994] : R.M. German, "Powder Metallurgy Science", Second Edition, MPIF, 1994
- [HAM1990] : m. Hamalainen et al., *Calphad*, 14(2), p.125, 1990.
- [HUL1973] : R. Hultgren et al., "Selected values of thermodynamic properties of binary alloys", Metals Park, Ohio, A.S.M., 1973.
- [JAC2000] : K.T. Jacob et al., *Z. Metallkd.*, 91(7), p564, 2000.
- [KEL2001] : A. Kelly et al., "Composite materials: Overview", *Encyclopedia of Materials : Science and technology*, p 1361-1371, 2001.
- [KOP2008] : D. Kopeliovich, [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=main\\_page](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=main_page), site consulté le 16 février 2009.
- [LAW1992] : A. Lawley, "Atomization: the production of metal powders", MPIF, (1992).
- [MOR1973] : D.A. Mortimer et M. Nicholas, "The wetting of carbon and carbides by copper alloys", *J. Mater. Sci.*, 8, p.640, 1973.
- [NAS1985] : R. Naslain, "Introduction aux matériaux composites. T.2. Matrices métalliques et céramiques", Ed CNRS, 491 p, 1985.

[NEU2004] : E. Neubauer, “AFM and Auger investigations of as-deposited and heat treated Copper coatings on glassy Carbon surfaces with Chromium and Molybdenum intermediate layers”, Surface and Coatings Technology, 180-181, p.496, 2004.

[NIP] : Données techniques des fibres de carbone de Nippon Graphite Corporation : <http://www31.ocn.ne.jp/~ngf/english/product/p4.htm>.

[PLA2009] : PLANSEE diamond composite materials, catalogue, 2009.

[PRA2004] : C. Pradère, Thèse de doctorat, “ Caractérisation thermique et thermomécanique de fibres de carbone et céramique à très haute température”, n°2004-21, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Bordeaux, 2004.

[SAU2004] : D.L. Saums, “Developments in selective high thermal conductivity orientation in CTE-compatible substrate and package component materials”, 20<sup>th</sup> IEEE Semi-Therm Symposium, 2004.

[SCH2008] : Th. Schubert et al., “Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications”, Materials Science and Engineering A, 475, p 39-44, 2008.

[SGTE] : [http://www.crct.polymtl.ca/FACT/phase\\_diagram.php?file=C-Cu.jpg&dir=SGTE](http://www.crct.polymtl.ca/FACT/phase_diagram.php?file=C-Cu.jpg&dir=SGTE), site consulté le 04 mars 2009.

[SIL2000] : J.F. Silvain and al., “Interface characterisation and wettability properties of Carbon particle reinforced Copper alloy”, J. Mater. Chem., 10, p.2213, 2000.

[SUM] : Données techniques des fibres de carbone de Sumitomo Corporation Europe : [http://www.yes-mpi.com/en/carbon/dialead\\_03.html](http://www.yes-mpi.com/en/carbon/dialead_03.html).

[THE2007] : Thermidrain S.A., résultats 2007.

[VIN2008] : C. Vincent, Thèse de doctorat, “Le composite cuivre / nanofibre de carbone”, n°3664, Université de Bordeaux 1, 2008.

[WAN2000] : Y.Z. Wan et al., “Effects of fiber volume fraction, hot pressing parameters and alloying elements on tensile strength of carbon fiber reinforced copper matrix composite prepared by continuous three-step electrodeposition”, Materials Science and Engineering A, 288, p.26–33, 2000.

[WEB2007] : L. Weber and R. Tavangar, “On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu–X (X = Cr, B) diamond composites”, *Scripta Materialia*, 57, p 988–991, 2007.

[ZWE2006] : C. Zweben, “High-performance thermal management material”, *Advanced packaging*, 2006.

### **Index des figures et des tableaux**

Figure 1-1 : Conductivité thermique et CTE de substrats céramiques (en rose), matrices (en bleu), renforts (en vert) et matériaux de référence (en jaune) utilisés dans les assemblages électroniques. FC = Fibre de carbone, NFC = Nanofibre de carbone, NTC = Nanotube de carbone.....	27
Figure 1-2 : Evolution de la conductivité thermique du cuivre avec le taux de porosité [VIN2008]. .....	28
Figure 1-3 : Schéma de principe de la compression uniaxiale à chaud .....	31
Figure 1-4 : Schéma de principe de la compression isostatique à chaud.....	31
Figure 1-5 : Schéma de principe de l’extrusion .....	32
Figure 1-6 : Photographies (a) de minerais sulfurés et (b) de minerais oxydés [COP2009]. .....	34
Figure 1-7 : Elaboration du cuivre par pyrométallurgie [COP2009].....	35
Figure 1-8 : Micrographies MEB de poudre de cuivre obtenues (a) par électrolyse et (b) par atomisation.....	36
Figure 1-9: Schéma de principe de l’atomisation à l’eau [GER1994].....	36
Figure 1-10 : Structure cristallographique du graphite.....	38
Figure 1-11 : Principe du procédé de fabrication des fibres de carbone ex-PAN [DUP2008]. .....	40
Figure 1-12 : Représentation structurale d’une fibre ex-PAN .....	41
Figure 1-13 : Microstructures transverses de fibres ex-brai .....	41
Figure 1-14 : Représentation structurale d’une fibre ex-brai.....	42
Figure 1-15 : Micrographie MEB des fibres de carbone utilisées dans l’étude. (a) CN80C – (b) XN100.....	43
Figure 1-16 : Diagramme de phase cuivre-carbone [SGTE] .....	44
Figure 1-17 : Micrographie d’un composite Cu/C montrant des délaminations aux interfaces matrice/renforts [WAN2000]. .....	45
Figure 1-18 : Représentations schématiques des deux types d’interfaces rencontrées dans les composites à matrice métallique. ....	45

Figure 1-19 : Représentation schématique d’une goutte de liquide placée sur un substrat solide pour un essai de mouillabilité [SIL2000].	47
Figure 1-20 : Comparaison de la conductivité thermique de différents composites Cu(X)/42% vol. diamant, avec X = B, Cr, Al, Ti et Zr (en % massique) [SCH2008].	48
Figure 1-21 : Diagramme de phase de l’alliage binaire Cuivre – Chrome [HAM1990] [JAC2000].	49
Figure 1-22 : Diagramme de phase de l’alliage binaire Bore – Cuivre [CHA1982]	50
Figure 1-23 : Micrographies MEB des poudres atomisées de (a) Cuivre-Bore et (b) Cuivre-Chrome.	50
Figure 1-24 : Diffractogramme RX de la poudre Cuivre-Bore. (Al correspondant au porte échantillon).	51
Figure 1-25 : Granulométrie en volume des poudres atomisées (a) cuivre-chrome et (b) cuivre-bore.	52
Tableau 1-1 : Propriétés thermiques des drains thermiques de 1 <sup>ère</sup> et 2 <sup>ème</sup> génération.	26
Tableau 1-2 : Propriétés thermiques de composites utilisés dans les assemblages électroniques. FC = Fibre de carbone, NFC = Nanofibre de carbone.	28
Tableau 1-3 : Principales propriétés et coût des matrices utilisées pour l’élaboration des drains thermiques.	32
Tableau 1-4 : Résultats des équations 1-1 à 1-3 pour les trois types de matrices étudiées.	33
Tableau 1-5 : Caractéristiques de différents types de renforts utilisés dans les drains thermiques FC = Fibre de carbone, NFC = Nanofibre de carbone, NTC = Nanotube de carbone.	37
Tableau 1-6 : Caractéristiques des fibres de carbone utilisées dans notre étude [SUM][NIP]	42
Tableau 1-7 : Enthalpie libre standard de réaction de différents carbures à T = 298 K [HUL1973].	46
Tableau 1-8 : Conductivité thermique de différents alliages de cuivre [CIC1992]	48
Tableau 1-9 : Pourcentage atomique maximum d’élément d’addition à ajouter à la matrice de cuivre pour rester en solution solide	49
Tableau 1-10 : Comparaison des données fournisseur et de l’analyse par ICP-MS de la stœchiométrie des poudres atomiques alliées utilisées dans cette étude.	52
Tableau 1-11 : Propriétés thermo-mécaniques du cuivre et des alliages de cuivre utilisés pour cette étude.	53





---

---

# Chapitre 2

## Matériau modèle

---

---

<b>2.1. Introduction .....</b>	<b>63</b>
<b>2.2. Le phénomène de diffusion.....</b>	<b>63</b>
2.2.1. Lois de Fick et coefficient de diffusion .....	63
2.2.2. Modes de diffusion .....	65
2.2.3. Mécanismes élémentaires de la diffusion .....	65
2.2.4. La diffusion dans le composite Cu-Cr/C .....	66
<b>2.3. Principe d'élaboration .....</b>	<b>68</b>
2.3.1. Principe de la pulvérisation cathodique .....	68
2.3.1.1. Historique.....	69
2.3.1.2. Principe de la pulvérisation cathodique .....	69
2.3.1.3. Processus d'arrachement du matériau à déposer : .....	71
2.3.1.4. Mécanisme de croissance :.....	71
2.3.2. Conditions expérimentales des dépôts .....	72
2.3.2.1. L'enceinte de pulvérisation.....	72
2.3.2.2. La copulvérisation.....	73
2.3.2.3. Les paramètres du dépôt .....	74
<b>2.4. Caractérisations de la zone interfaciale .....</b>	<b>76</b>
2.4.1. Caractérisation chimique .....	76
2.4.2. Caractérisation microstructurale .....	81
<b>2.5. Conclusion.....</b>	<b>83</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>85</b>
<b>Index des tableaux et des figures .....</b>	<b>86</b>

## **2.1. Introduction**

Comme nous l'avons expliqué précédemment, nous avons décidé d'utiliser comme matrice pour nos matériaux composites, du cuivre faiblement allié afin que l'élément d'addition diffuse dans la matrice de cuivre vers l'interface cuivre/carbone et forme un carbure. La formation de ce carbure doit permettre de créer une liaison chimique forte et améliorer ainsi le transfert des propriétés thermiques entre la matrice et le renfort. Afin d'étudier le comportement de l'élément d'addition au sein du matériau, nous avons décidé de commencer notre étude par l'élaboration d'un matériau modèle. Dans ce chapitre, nous avons décidé de nous consacrer uniquement à l'étude de l'addition de chrome à la matrice de cuivre. Nous rappellerons, tout d'abord, les différentes lois de diffusion avant d'aborder la partie expérimentale d'élaboration du matériau modèle par pulvérisation cathodique et sa caractérisation chimique et microstructurale.

## **2.2. Le phénomène de diffusion**

La diffusion dans les métaux est la base même des phénomènes macroscopiques observés au terme d'un traitement thermique effectué pour améliorer les propriétés du volume ou de surface. D'une façon générale, elle contrôle l'évolution d'un matériau dès qu'interviennent le temps et la température [GUI1994]. Les bases théoriques des phénomènes de diffusion, établies par Fick en 1855, vont être brièvement décrites dans ce qui suit.

### **2.2.1. Lois de Fick et coefficient de diffusion**

La diffusion à l'état solide correspond à des sauts effectués par les atomes dans les défauts du cristal. C'est un phénomène activé thermiquement qui dépend de plusieurs facteurs comme la température et le temps de traitement thermique, la concentration des éléments considérés, et l'atmosphère de recuit [ADD1966] [MAR2004]. Elle est caractérisée par un coefficient de diffusion  $D$  (généralement exprimé en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) lui-même décrit par la première et la seconde loi de Fick.

La première loi de Fick (Equation 2-1) définit le flux  $J$  d'atomes, dans une direction  $x$  perpendiculaire à une surface traversée, comme une grandeur proportionnelle à la variation du nombre d'atomes (ou de la concentration).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Equation 2 - 1})$$

La deuxième loi de Fick (Equation 2-2) est associée, elle, à la conservation des espèces en régime transitoire, un changement de concentration étant forcément relié à une variation du flux de matière :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (\text{Equation 2 - 2})$$

La combinaison des équations 2-1 et 2-2 conduit à l'équation générale de la diffusion (Equation 2-3).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{Equation 2 - 3})$$

Le coefficient de diffusion D est caractéristique d'une mobilité à température définie et il peut être exprimé sous la forme d'une loi d'Arrhenius (Equation 2-4) où Q, D<sub>0</sub>, R et T sont respectivement l'énergie d'activation du phénomène, le facteur de fréquence, la constante molaire des gaz parfaits et la température (en K).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Equation 2 - 4})$$

Dans cette expression, le terme en exponentielle traduit la probabilité de saut d'un site à un autre, et D<sub>0</sub> la fréquence à laquelle s'effectue cette tentative. L'énergie d'activation dépend de la nature et du type d'espèces migrantes, mais aussi du réseau cristallin dans lequel elles diffusent. Elle peut être définie comme la somme des barrières de potentiel que devra franchir un atome pour diffuser de son site initial vers un site voisin du réseau cristallin. Ce terme est fortement associé au mécanisme qu'empruntera l'espèce pour diffuser. Le facteur de fréquence est plus directement relié à la nature et à l'énergie des liaisons atomiques et regroupe plusieurs paramètres physiques associés à ces propriétés cristallines. Il est fortement dépendant de la nature et de la concentration des défauts présents dans le matériau où les espèces diffusent.

Pour déterminer expérimentalement le facteur de diffusion d'une espèce plusieurs techniques peuvent être utilisées. La plus courante est l'utilisation d'isotopes radioactifs dont la concentration en fonction de la distance est déterminée au cours d'un traitement thermique. Dans le cas de système qui engendre la formation d'une interphase, il est possible de mesurer expérimentalement l'épaisseur "e" de l'interphase en fonction de la température et du temps de recuit. L'épaisseur d'interface est reliée au coefficient de pénétration P et au temps de traitement thermique t par l'équation 2-5. Cette loi illustre la croissance d'une interphase continue due à la diffusion d'un élément [ADD1966] :

$$e = \sqrt{P \cdot t} \quad (\text{Equation 2 - 5})$$

Le coefficient de pénétration P est proportionnel au coefficient de diffusion D (Equation 2-6). La constante de proportionnalité k prend en compte la concentration de l'espèce diffusante ainsi que le milieu dans lequel l'espèce diffuse.

$$P = k \cdot D \quad (\text{Equation 2 - 6})$$

Cette loi de croissance sera utilisée ultérieurement afin de d'estimer la température et le temps de recuit nécessaire à la diffusion de l'élément d'addition dans les couches minces de notre matériau modèle.

### 2.2.2. Modes de diffusion

Les modes de diffusion dans un solide polycristallin dépendant de la température, plusieurs phénomènes important peuvent exister [GUI1994]:

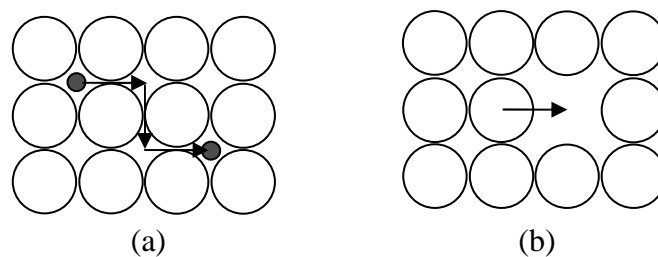
- A basse température, loin de la température de fusion ( $T_f$ ) ( $T < 0,3T_f$ ), il ne peut exister de mouvement atomique que dans les zones les plus libres du cristal, c'est-à-dire en surface où des liaisons sont coupées.
- A température intermédiaire ( $0,3T_f < T < 0,5T_f$ ), un phénomène de diffusion apparaît dans les zones les plus perturbées du cristal, c'est-à-dire les joints de grains. Les atomes migrent alors préférentiellement en échangeant leurs positions avec les défauts du joint de grain. Il s'agit de diffusion intergranulaire.
- A température élevée ( $T > 0,7T_f$ ), la diffusion dans le volume des grains prend de plus en plus d'importance par croissance exponentielle du nombre de défauts : c'est le phénomène de diffusion en volume.

Ces trois phénomènes ne sont pas séparés les uns des autres ; à température intermédiaire ils peuvent coexister simultanément.

### 2.2.3. Mécanismes élémentaires de la diffusion

La migration des atomes nécessite la présence de défauts ponctuels (lacunes) ou de sites interstitiels. Les deux processus fondamentaux de la diffusion sont les suivants :

- Mécanisme *interstitiel* : ce mécanisme intéresse des éléments de petits rayons ioniques ( $< 0,1$  nm), placé dans un réseau en position interstitielle (Figure 2-1-a).
- Mécanisme *lacunaire* : ce mécanisme concerne tout les cas classiques de diffusion d'atomes en substitution. En raison de l'encombrement pris par chaque atome, la diffusion ne peut avoir lieu que s'il existe une lacune au voisinage immédiat de l'atome qui doit migrer (Figure 2-1-b).



*Figure 2-1 : Représentation schématique du mécanisme de diffusion (a) interstitiel et (b) lacunaire [MAR2004].*

Dans le cas de notre matériau composite, le cuivre et le chrome ont des rayons atomiques supérieurs à 0,1 nm. Le chrome se trouve en solution solide de substitution dans le cuivre, la migration des atomes de chrome dans la matrice de cuivre se fait donc par un mécanisme lacunaire (Tableau 2-1).

Élément	Cuivre	Chrome
Rayon atomique (nm)	0,128	0,128

*Tableau 2-1 : Rayon atomique du cuivre et du chrome.*

#### 2.2.4. La diffusion dans le composite Cu-Cr/C

Comme nous l'avons vu précédemment, la première loi de Fick définit le flux d'une espèce dans un solide comme étant proportionnel au gradient de sa concentration. Or dans le cas de notre matériau, le chrome est en solution solide dans le cuivre et il est réparti de manière homogène. Nous n'avons donc pas initialement de gradient de concentration. Mais le déplacement des espèces peut se produire en l'absence d'un gradient macroscopique de concentration. En effet, l'agitation thermique provoque non seulement la formation de défauts par déplacement d'atomes, mais aussi le déplacement de ces atomes vers des sites vides (lacunes ou interstitiels). Sous l'action de la chaleur, les atomes ont tendance à se déplacer en sautant d'un site occupé sur un site lacunaire. Sans force motrice orientant le sens du déplacement des atomes, ceux-ci se déplacent aléatoirement. La question est de savoir si le chrome qui se trouve en solution solide dans le cuivre est susceptible de réagir avec le carbone au voisinage de l'interface.

La formation du carbure dépend de l'affinité chimique de l'élément d'addition pour le carbone. Cette affinité est quantifiée par l'enthalpie libre standard de la réaction de formation du carbure correspondant qui vaut  $-22,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans le cas de la formation d'une mole d'atome de carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Dans notre système, le chrome se trouvant en solution solide dans le cuivre, pour que la réaction de carburation soit réalisée, l'enthalpie libre de formation du carbure de chrome doit être inférieure à l'enthalpie libre de mélange du chrome en solution solide dans le cuivre.

- Calcul de l'enthalpie libre de mélange :

L'enthalpie libre de mélange  $\Delta G^{\text{mél}}(\text{Cu})_{\text{Cr}}$  correspondant à une solution solide chrome dans du cuivre s'écrit:

$$\Delta G^{\text{mél}}(\text{Cu})_{\text{Cr}} = x_{\text{Cu}} \cdot \overline{\Delta G}_{\text{Cu}} + x_{\text{Cr}} \cdot \overline{\Delta G}_{\text{Cr}}$$

Avec  $x_{\text{Cu}}$  et  $x_{\text{Cr}}$  les fractions atomiques respectives en cuivre et en chrome

$\overline{\Delta G}_{\text{Cu}}$  et  $\overline{\Delta G}_{\text{Cr}}$  les enthalpies libres molaires partielles respectives du cuivre et du chrome

Comme  $\overline{\Delta G}_x = RT \ln(a_x)$ , nous obtenons:  $\Delta G^{\text{mél}}(\text{Cu})_{\text{Cr}} = x_{\text{Cu}} \cdot RT \ln(a_{\text{Cu}}) + x_{\text{Cr}} \cdot RT \ln(a_{\text{Cr}})$

Le cuivre étant l'espèce majoritaire, nous pouvons utiliser l'approximation de Raoult :  $a_{Cu} = x_{Cu}$ .  
 Le chrome étant fortement dilué dans le cuivre, son comportement peut être décrit par la loi de Henry :  $a_{Cr} = \gamma_{Cr}^{\infty} \cdot x_{Cr}$ , avec  $\gamma_{Cr}^{\infty}$  coefficient d'activité à dilution infinie du chrome dans le cuivre.  
 Pour une température juste inférieure au palier eutectique, la limite de solubilité du chrome dans le cuivre est de  $x_{Cr} = 0,77\%$  et  $a_{Cr} = 1$  d'où  $\gamma_{Cr}^{\infty} = 1/0,0077$ .

Pour une proportion en chrome de 0,7%, la variation d'enthalpie libre standard de mélange  $\Delta G^{mél}(Cu)_{Cr}$  à 1000°C est estimée à  $-0,081 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Calcul de l'enthalpie libre de la réaction de formation du carbure de chrome :

La réaction de carburation est :  $3Cr + 2C \rightleftharpoons Cr_3C_2$

L'enthalpie libre de réaction de formation du carbure de chrome s'écrit :

$$\Delta_f G(Cr_3C_2) = \Delta_f G^0(Cr_3C_2) + RT \ln \frac{a_{Cr_3C_2}}{(a_C)^2 \times (a_{Cr})^3}$$

Le carbure de chrome  $Cr_3C_2$  étant un composé défini et le carbone étant un corps pur, nous avons :

$$a_{Cr_3C_2} = 1 \text{ et } a_C = 1$$

Le chrome quant à lui, peut être décrit par la loi de Henry :  $a_{Cr} = \gamma_{Cr}^{\infty} \cdot x_{Cr}$

Pour une température juste inférieure au palier eutectique, la limite de solubilité du chrome dans le cuivre est de  $x_{Cr} = 0,77\%$  et  $a_{Cr} = 1$  d'où  $\gamma_{Cr}^{\infty} = 1/0,0077$ .

Connaissant la valeur de l'enthalpie libre standard de formation du carbure à 1000°C ( $\Delta_f G^0(Cr_3C_2) = 100,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), nous pouvons calculer pour une proportion en chrome de 0,7%, la variation d'enthalpie libre de formation du carbure de chrome à 1000°C :  $\Delta_f G(Cr_3C_2) = -103,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$\Delta_f G(Cr_3C_2) \ll \Delta G^{mél}(Cu)_{Cr}$$

Les conditions thermodynamiques favorisent donc la rupture de la liaison Cu-Cr, en présence de carbone, pour former le carbure de chrome  $Cr_3C_2$ . La formation de ce carbure de chrome à l'interface cuivre/carbone engendre un gradient de concentration de l'élément chrome dans la couche de cuivre. Ce gradient de concentration est à l'origine de la diffusion du chrome vers la zone interfaciale et de la croissance de la couche de carbure de chrome.

Par analogie avec le modèle de Deal-Grove qui traite de la diffusion de l'oxygène dans le silicium avec la formation à l'interface de l'oxyde de silicium  $SiO_2$  [DEA1965], nous allons considérer la migration de l'élément d'addition au travers de la matrice de cuivre vers l'interface cuivre/carbone et nous allons négliger la diffusion du carbone. La diffusion de l'élément d'addition dans la matrice de cuivre est un phénomène d'hétérodifusion en solution diluée qui conduit à la formation du



carbure. Pour notre système, plusieurs phénomènes de diffusion interviennent simultanément. Il faut tout d'abord considérer la diffusion du chrome dans la matrice de cuivre vers le substrat de carbone. Cette diffusion est régie par le coefficient de pénétration du chrome dans le cuivre  $P_{Cr/Cu}$ . Dans la littérature, nous trouvons les valeurs d'énergie d'activation ( $Q$ ) et de facteur de fréquence ( $D_0$ ) qui permettent de calculer la valeur du coefficient de diffusion  $D_{Cr/Cu}$  pour une température donnée [SMI2004] :

$$Q = 195 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{et} \quad D_0 = 0,337 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

Connaissant la valeur du coefficient de diffusion, nous pouvons en déduire celle du coefficient de pénétration tel que :

$$P_{Cr/Cu} = k.D_{Cr/Cu} \quad \text{avec} \quad k = \Omega_{Cu}.C^\circ$$

où  $\Omega_{Cu}$  correspond au volume molaire du cuivre et  $C^\circ$  à la concentration initiale de chrome. Le coefficient de pénétration peut donc se calculer suivant l'équation 2-7 :

$$P_{Cr/Cu} = 2.10^{-3} \exp\left(\frac{-195.10^3}{R.T}\right) \quad (\text{Equation 2 - 7})$$

Suite à la diffusion du chrome vers l'interface cuivre/carbone, une interphase de carbure de chrome se forme dans la zone interfaciale. La formation de cette interphase modifie le phénomène de diffusion observé précédemment. En effet, le chrome présent dans la matrice de cuivre diffuse toujours de la matrice vers la zone interfaciale mais, pour pouvoir réagir avec le carbone et former un carbure, il doit maintenant diffuser aussi au travers de l'interphase de carbure de chrome. Dans ces conditions, le coefficient de pénétration qui régit le phénomène de diffusion est  $P_{Cr/Cr_3C_2}$ , coefficient de pénétration du chrome dans le carbure de chrome. Ce coefficient de pénétration a pour expression [GUI1994]:

$$P_{Cr/Cr_3C_2} = k.D_{Cr/Cr_3C_2} = 5.10^{-6} \exp\left(\frac{-188.10^3}{R.T}\right) \quad (\text{Equation 2 - 8})$$

Notre système de diffusion est donc un système complexe qui fait intervenir plusieurs phénomènes de diffusion et des réactions chimiques de formation de carbure. Afin de déterminer la température et le temps de recuit nécessaire à la formation du carbure à l'interface cuivre/carbone, nous avons réalisé un matériau modèle par pulvérisation cathodique.

## **2.3. Principe d'élaboration**

### **2.3.1. Principe de la pulvérisation cathodique**

Les films minces peuvent être élaborés par des procédés de dépôts chimiques tels que le procédé de dépôt chimique assisté plasma et la déposition pyrolytique ou par des procédés de dépôts physiques (Physical Vapor deposition) tels que le dépôt laser pulsé et la pulvérisation cathodique

radiofréquence. Selon la technique de dépôt utilisée, les films obtenus sont plus ou moins homogènes ou uniformes et présentent des microstructures et des tailles de grains variables. C'est le procédé de pulvérisation cathodique, fréquemment employée en microélectronique et permettant d'obtenir des dépôts homogène et dense, que nous avons utilisée pour élaborer les couches minces de cuivre allié.

### *2.3.1.1. Historique*

C'est en 1852, en observant le fonctionnement de tubes à décharges que Grove [GRO1853] remarqua que le métal constituant la cathode se déposait sur les parois du tube. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de la durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que dans les années 1950 pour être étudié et développé pour la production de films minces. Les progrès réalisés, tant en matière de compréhension des phénomènes physiques et physicochimiques mis en jeu qu'en matière d'avancées technologiques dans les appareils de contrôle et les générateurs, ont pu conduire au développement industriel de cette technique. Aujourd'hui, la pulvérisation est largement utilisée pour le dépôt de couches minces dans les domaines de la microélectronique, de l'optique et de la mécanique.

### *2.3.1.2. Principe de la pulvérisation cathodique*

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt en phase vapeur physique (PVD Physical Vapor Deposition). C'est un procédé de dépôt sous vide où le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide par un bombardement de particules énergétiques créées à l'intérieur d'un plasma. On parle de pulvérisation cathodique car le matériau précurseur est situé à la cathode [BES1985]. Le matériau à déposer, appelé matériau cible se présente sous la forme d'un cylindre de quelques millimètres d'épaisseur. Il est fixé à la cathode et est porté à une tension négative (Figure 2-2). L'anode, disposée parallèlement à la cible et à quelques centimètres de celle-ci, sert de porte substrat. En général, cette anode est reliée avec le pôle positif de l'alimentation à la masse. Après avoir atteint un vide secondaire dans l'enceinte, on introduit un flux contrôlé d'argon qui sous l'effet du champ électrique créé entre les deux électrodes, va provoquer l'ionisation du gaz. C'est cette ionisation qui produit entre les deux électrodes une décharge lumineuse appelé plasma. Un courant électrique s'établit alors entre les deux électrodes et permet le dépôt sur le substrat d'une couche mince du matériau constituant la cible.

Afin d'augmenter l'efficacité du processus de pulvérisation classique, on utilise une variante appelé pulvérisation cathodique radiofréquence (rf) magnétron. Le terme « rf » signifie que l'on utilise une alimentation alternative radiofréquence. Le terme magnétron quant à lui précise que le fonctionnement de la cathode est amélioré par un champ magnétique qui permet d'accroître la vitesse de dépôt. Penning [PEN1936] a été le premier à proposer l'utilisation d'un champ magnétique dans un système de pulvérisation, et son utilisation s'est généralisée depuis les années

1970 [WAS1969]. On place sous la cible un aimant permanent (Figure 2-3), de manière à produire un champ magnétique, perpendiculaire au champ électrique, utilisé pour piéger des électrons dans des configurations de boucles fermées. En effet, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique augmentant considérablement les chances d'ioniser un atome de gaz au voisinage de la cathode. Notons qu'une érosion inhomogène apparaît à la surface de la cible (Figure 2-4).

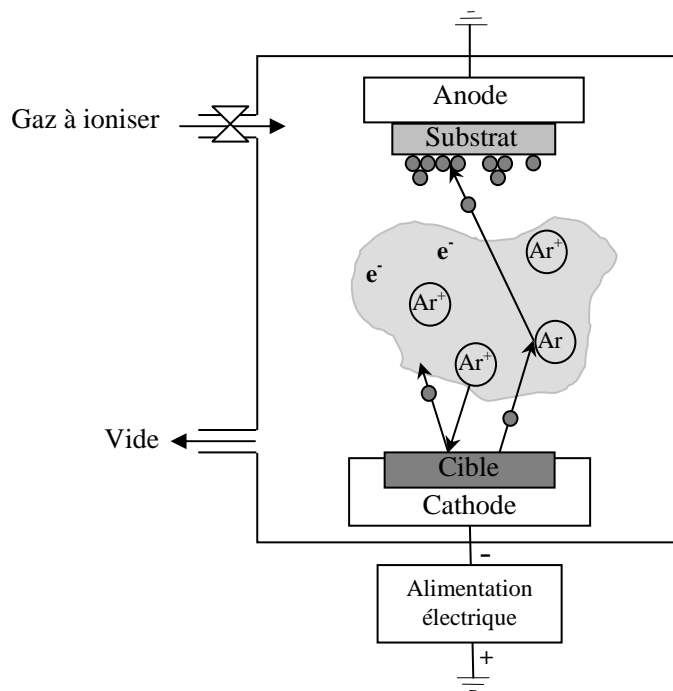


Figure 2-2: Schéma de fonctionnement de la pulvérisation cathodique en mode diode continue

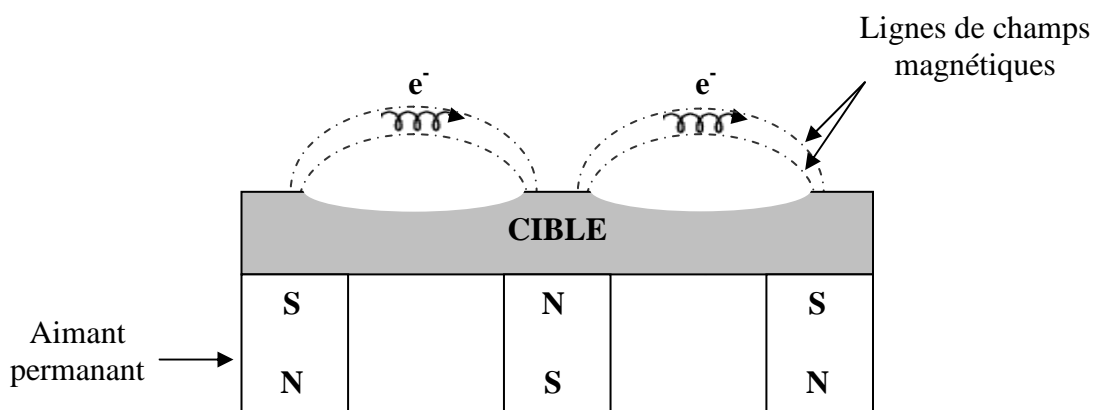
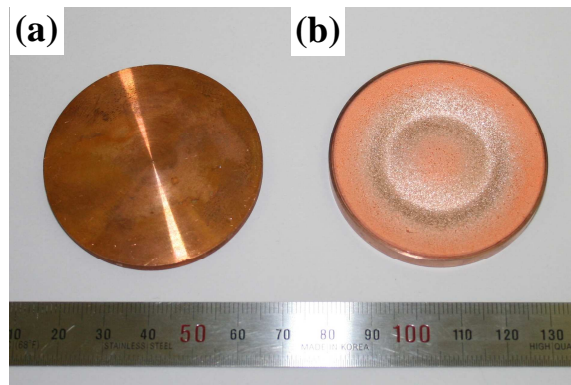


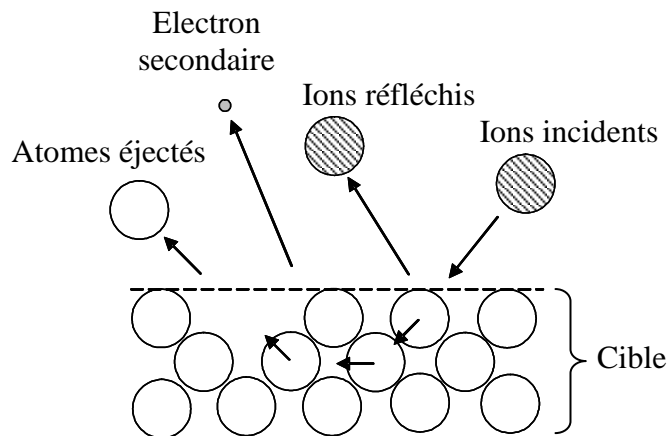
Figure 2-3 : Schéma de fonctionnement d'une cathode à effet magnétron



*Figure 2-4 : Cible de cuivre (a) avant et (b) après pulvérisation.*

2.3.1.3. Processus d'arrachement du matériau à déposer :

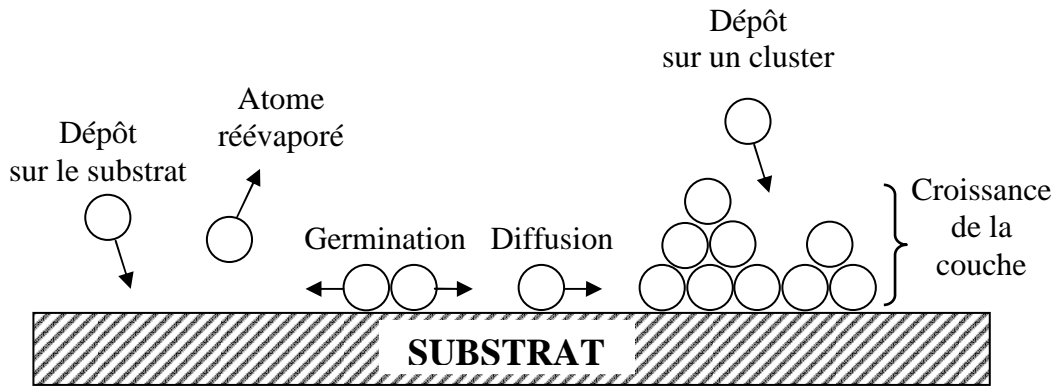
Les atomes vont être arrachés de la cible par un processus essentiellement mécanique. Lors du choc, les ions incidents vont transférer leur quantité de mouvement aux atomes environnants et, ainsi, déclencher des cascades de collisions qui vont permettre l'arrachage d'un atome de surface (Figure 2-5). Certains ions incidents peuvent être implantés dans le matériau cible jusqu'à 10 nm de profondeur. Le bombardement de la cible par les ions  $\text{Ar}^+$  provoque également l'émission d'électrons secondaires très énergétiques (pour environ 10% des ions  $\text{Ar}^+$  incidents) qui entretiennent la décharge en ionisant les molécules de gaz rencontrées sur leur parcours [REY2004].



*Figure 2-5 : Interactions entre les ions incidents et la surface de la cible [REY2004].*

2.3.1.4. Mécanisme de croissance :

Les principaux processus impliqués dans la germination et la croissance des couches minces à partir de la phase vapeur sont représentés schématiquement à la Figure 2-6.



*Figure 2-6 : Processus de germination-croissance d'une couche mince.*

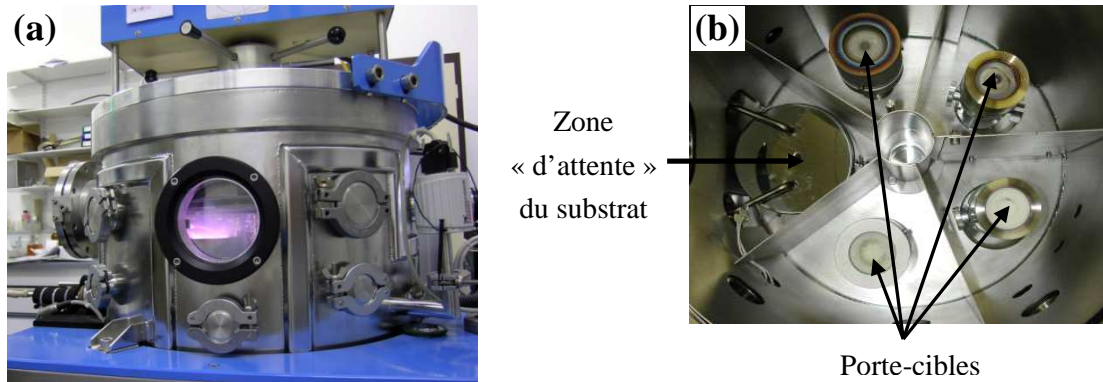
Les particules hautement énergétiques (50 à 100 eV) qui sont éjectées de la cible traversent le plasma et pénètrent directement dans le substrat créant ainsi des sites de germinations. Les particules de faibles énergies (4 eV) éjectées de la cible traversent elles aussi le plasma, puis elles sont physiquement adsorbées sur la surface du substrat (sur des sites favorables comme des aspérités à l'échelle atomique ou des lacunes). Ces particules adsorbées sur le substrat sont appelées adatoms. Elles ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et vont migrer sur sa surface puis interagir avec d'autres adatoms pour former des germes. Ces germes étant instables, ils ont tendance à se réévaporer si le flux de particules est faible. Par contre s'il est suffisamment important, les germes entre en contact avec d'autres espèces et commencent alors à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces germes deviennent thermodynamiquement stables, la barrière de germination est franchie, permettant ainsi la formation de la couche mince sur le substrat [BES1985] [MUT]. L'étape de croissance peut se faire selon 3 modes différents. Elle peut être bidimensionnelle (dite de Franck Van-der-Merve). Dans ce cas les couches atomiques croissent les une sur les autres et la surface reste plane au cours du dépôt. Elle peut être tridimensionnelle (dite de Volmer-Weber) et cette fois, il y a formation d'îlots composés de plusieurs couches atomiques. Et pour finir elle peut être mixte (2D + 3D) (dite de Stranski-Krastanov) et débiter par une croissance 2D puis après quelques couches atomiques, devenir tridimensionnelle [MAR1996].

## 2.3.2. Conditions expérimentales des dépôts

### 2.3.2.1. L'enceinte de pulvérisation

Les essais de pulvérisation cathodique ont été réalisés à l'ICMCB avec la collaboration de D. Michau. L'enceinte de pulvérisation utilisée est une enceinte de marque Plassys (MP 400), équipée de 4 porte-cibles (Figure 2-7), dont 2 orientables de manière à pouvoir effectuer des dépôts en copulvérisation. Les cibles utilisées ont un diamètre de 50 mm, le vide limite atteint après une nuit de pompage est de l'ordre de  $1.10^{-5}$  Pa. Avant de réaliser le dépôt, les cibles sont pré-pulvérisées

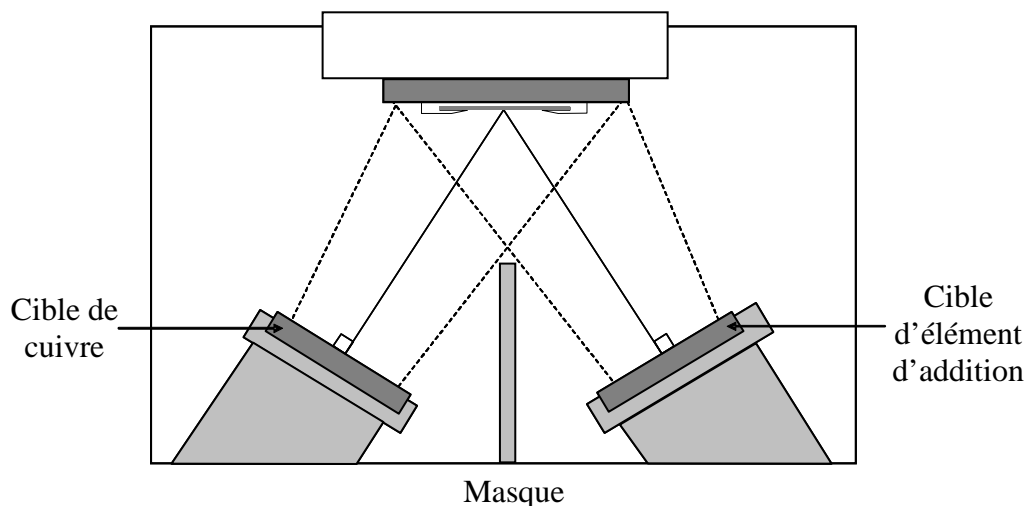
pendant 45 minutes afin de les nettoyer et de stabiliser le plasma dans les mêmes conditions que le dépôt qui suit. Celui-ci intervient lorsque nous positionnons le porte substrat en face de la zone de pulvérisation.



*Figure 2-7 : Enceinte de pulvérisation cathodique utilisée vue (a) de l'extérieur et (b) de l'intérieur*

### 2.3.2.2. La copulvérisation

Afin de déposer un alliage métallique, nous avons utilisé le procédé de copulvérisation. Cette méthode consiste à pulvériser simultanément chacun des constituants de la couche [BES1985]. Les constituants sont sur des cibles indépendantes placées côte à côte et orientées de manière à ce que les plasmas se superposent au niveau du substrat (Figure 2-8). Ainsi en contrôlant la composition de ce mélange de plasma, nous pouvons contrôler celle du dépôt. Pour cela, chacune des cibles est soumise à une densité de puissance ajustable afin de faire varier la composition.

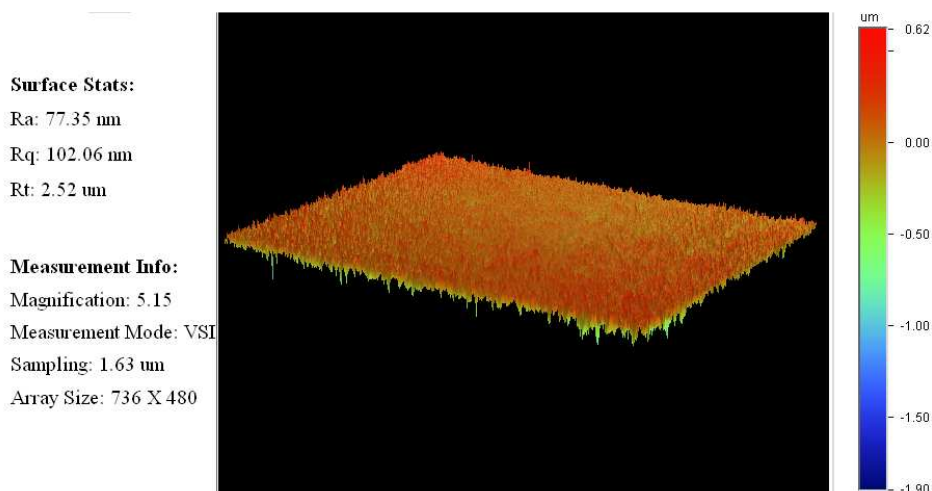


*Figure 2-8 : Schéma de principe de la copulvérisation [RAY2004]*

2.3.2.3. *Les paramètres du dépôt*

Les dépôts ont été réalisés sur un substrat de carbone possédant une conductivité thermique de 300 W.m-1.K-1. Nous avons choisi ce type de substrat pour modéliser les fibres de carbone car il possède une bonne conductivité thermique (proche de la conductivité thermique des fibres de type CN80C). Ce substrat possédant une rugosité de surface élevée ( $R_a = 1500$  nm), nous avons décidé de le polir avant de réaliser les dépôts par copulvérisation. En effet une trop forte rugosité pourrait perturber la localisation de l'interface lors de l'analyse chimique par spectroscopie d'électrons Auger. Pour mesurer la rugosité du substrat, nous avons utilisé un profilomètre optique (Annexe A1). Après polissage le substrat possède une rugosité ( $R_a$ ) d'environ 80 nm (Figure 2-9).

Toutes les manipulations ont été réalisées à partir du substrat de carbone poli et à température ambiante. Nous avons fait varier la puissance de chaque cible et le temps de dépôt afin de déterminer les conditions expérimentales permettant d'obtenir la stœchiométrie d'alliage désirée, à savoir un alliage cuivre-chrome contenant 0,77 % atomique de chrome. Les différents essais réalisés sont récapitulés dans le tableau 2-4.



*Figure 2-9 : Mesure de rugosité par profilométrie optique du substrat de carbone.*

Pour les premiers essais, nous avons choisi une puissance pour la cible de cuivre de 50 W et nous avons fait varier la puissance de la cible de chrome de 50 à 5 W. Pour chaque essai, nous avons mesuré l'épaisseur de la couche par profilométrie et la proportion atomique de l'élément d'addition (Cr) dans la couche par microsonde de Castaing. Ces premiers résultats ont montré que la proportion de chrome dans la couche était trop importante même avec la puissance la plus faible (5W). Etant donné qu'utilisation d'une puissance inférieure à 5 W peut engendrer des problèmes d'instabilité du plasma, nous avons décidé d'augmenter la puissance appliquée à la cible de cuivre de 50 W à 75 W. Ces derniers essais ont permis de déterminer des conditions de dépôt optimales

soit : 2h avec une puissance de 75W pour la cible de cuivre et 10 W pour la cible de chrome. Nous avons élaboré 4 échantillons dans les mêmes conditions afin de pouvoir leur appliquer des traitements thermiques différents et étudier la diffusion de l'élément d'addition dans la matrice de cuivre.

Puissance appliquée à la cible de cuivre (W)	Puissance appliquée à la cible de chrome (W)	Temps de dépôt (h)	Epaisseur (nm)	% atomique de chrome
50	50	3	1750	15,1
50	25	3	1850	5,7
50	10	3	1540	3,4
50	5	3	1100	2,1
75	10	3	1720	1,7
75	10	2	1400	1,0

*Tableau 2-2 : Conditions de dépôts réalisées et mesures de l'épaisseur des couches par profilométrie et de la proportion atomique de chrome dans la couche par microsonde de Castaing.*

L'étude d'un matériau modèle doit nous permettre de déterminer le temps et la température de recuit permettant la diffusion totale de l'élément d'addition à l'interface cuivre/carbone. Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, les coefficients de pénétration qui dirigent les phénomènes de diffusion des espèces, dépendent de la température et de la durée du traitement thermique. Dans notre système deux phénomènes interviennent simultanément, à savoir la diffusion du chrome dans le cuivre ( $P_{Cr/Cu}$ ) et la diffusion du chrome dans le carbure de chrome ( $P_{Cr/Cr_3C_2}$ ). Les expressions 2-7 et 2-8 des coefficients de pénétration montrent que le phénomène de diffusion limitant est la diffusion du chrome dans le carbure de chrome. En réinjectant l'expression de ce coefficient dans l'équation de croissance de la zone interfaciale, donnée par l'équation 2-5 rappelée ci-dessous, il est possible de déterminer le temps et la température de recuit nécessaire à la diffusion de la totalité de l'élément d'addition vers l'interface cuivre/carbone.

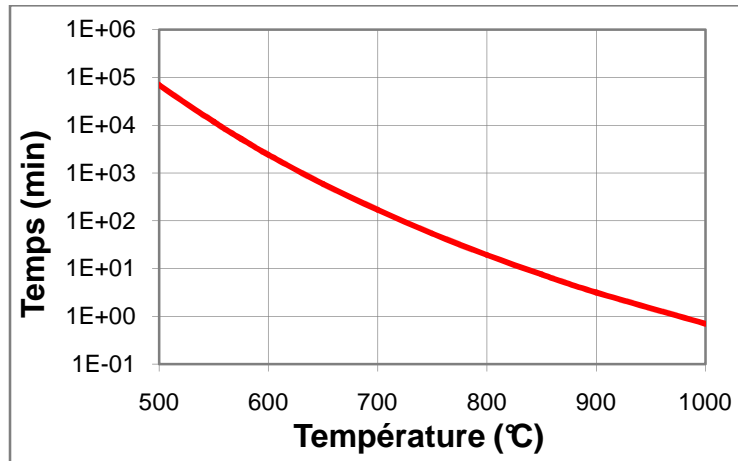
$$e = \sqrt{P \cdot t} \quad \text{(Equation 2-5)}$$

Etant donné que nous connaissons les différentes caractéristiques du dépôt, nous pouvons déterminer l'épaisseur maximale de la zone interfaciale si tout le chrome diffuse à l'interface. Cette épaisseur serait de 20 nm pour une proportion atomique de chrome dans le cuivre de 1%.

En utilisant les équations 2-5 et 2-8, nous pouvons tracer la courbe donnant le temps de recuit nécessaire à la diffusion totale du chrome vers l'interface cuivre/carbone en fonction de la température de recuit (Figure 2-10). Cette figure montre qu'un recuit de 19 minutes à une



température de 800°C devrait permettre la diffusion de la totalité de l'élément d'addition à l'interface cuivre/carbone. Nous nous sommes volontairement placé dans des conditions de recuit supérieures à celles déterminées théoriquement afin d'être sûr de faire diffuser la totalité de l'élément d'addition : nous avons donc réalisé un traitement à 800°C pendant 5h sous atmosphère réductrice d'argon/hydrogène (5% vol. d'hydrogène).



*Figure 2-10 : Evolution du temps de recuit nécessaire à la diffusion de tout l'élément d'addition à l'interface cuivre/carbone en fonction de la température de recuit, dans le cas d'une couche mince contenant 1% atomique de chrome.*

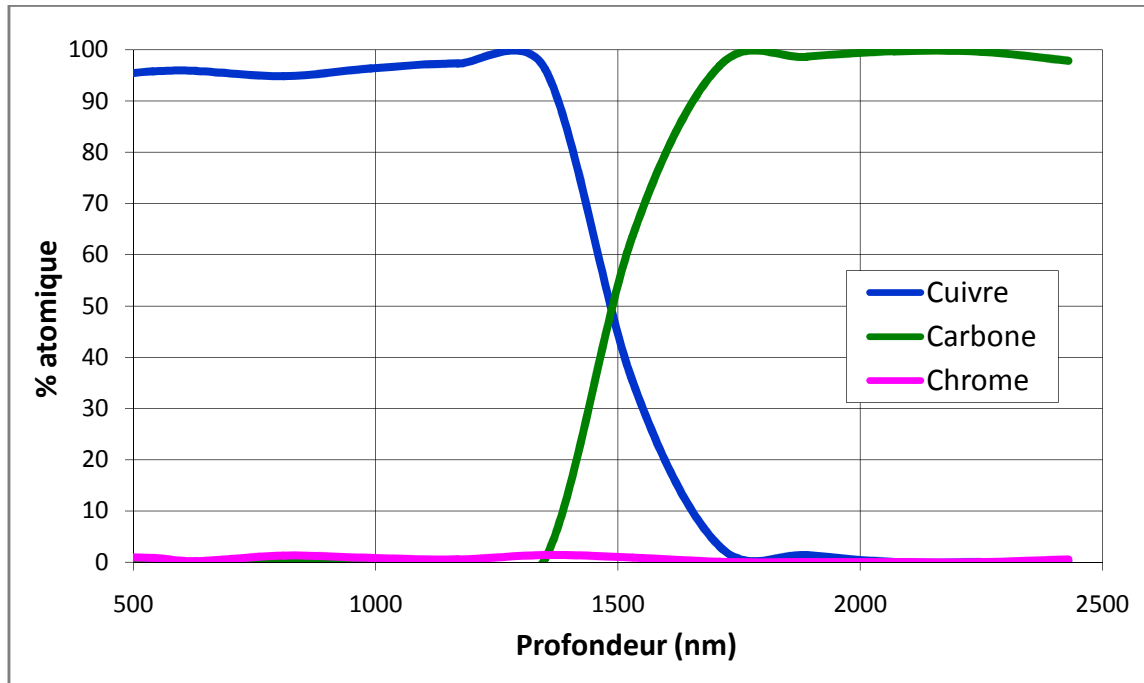
## **2.4. Caractérisations de la zone interfaciale**

### **2.4.1. Caractérisation chimique**

Nous avons analysé les échantillons non recuits et recuits à 800°C pendant 5h par spectroscopie d'électrons Auger (Annexe A5). Ces analyses ont été réalisées au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CeCaMA) de l'ICMCB, en collaboration avec M. Lahaye. Un profil en profondeur dans la couche de cuivre allié a été réalisé jusqu'à atteindre le substrat de carbone. Pour réaliser ce profil en profondeur, un décapage ionique de la surface est effectué par paliers successifs et une analyse des éléments présents dans la couche mince (Cu, Cr, et C) est réalisée à chaque palier. Nous avons aussi mesuré la proportion d'oxygène afin de vérifier que les couches minces n'étaient pas oxydées mais pour des raisons de clarté, nous ne l'avons pas représenté sur les profils. De plus les profils débutent à une profondeur de 500 nm afin de s'affranchir des phénomènes de surface.

La figure 2-11 donne l'évolution, en proportion atomique, des éléments présents dans l'échantillon non recuit. Nous observons sur cette figure entre 500 et environ 1500 nm de profondeur, la couche

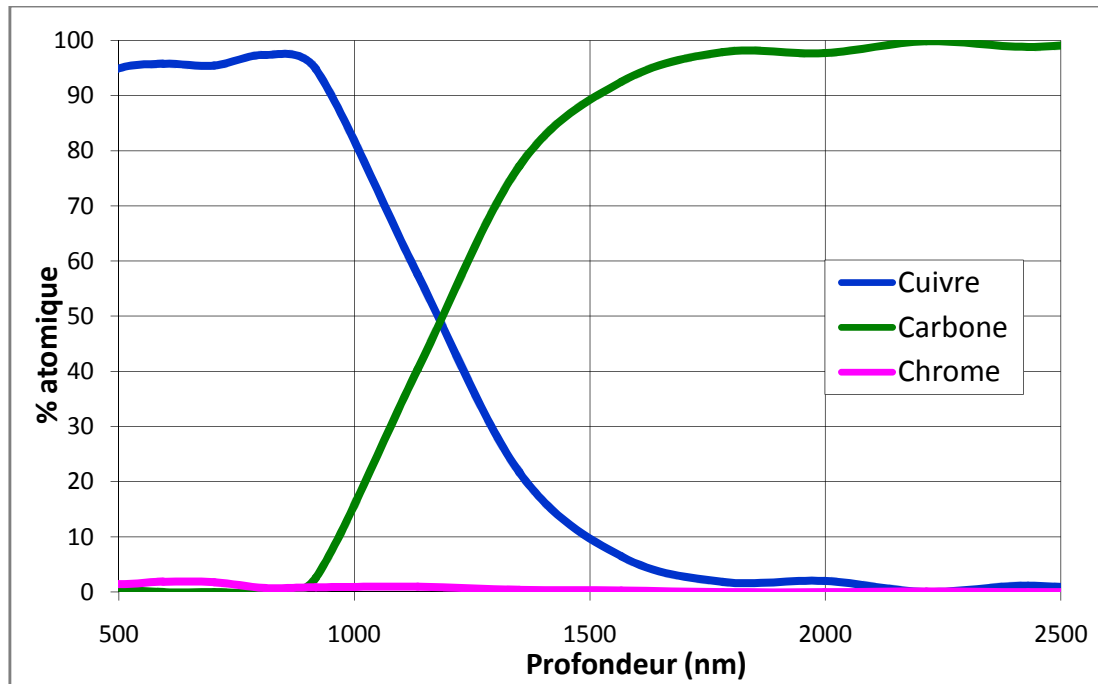
de cuivre qui contient le chrome réparti de manière uniforme et après 1500 nm de profondeur, le substrat de carbone. La distance à laquelle se trouve l'interface cuivre/carbone est donné par l'intersection des profils de concentration du cuivre et du carbone.



*Figure 2-11 : Evolution de la proportion atomique des éléments cuivre, chrome et carbone en fonction de la profondeur de la couche obtenue par spectroscopie d'électrons Auger sur l'échantillon Cu-Cr/C non recuit.*

L'analyse de l'échantillon recuit à 800°C pendant 5h est donné en figure 2-12. Ce traitement thermique ne permet pas de visualiser de diffusion de l'élément d'addition (Cr) vers l'interface cuivre/carbone. En effet, la proportion de chrome dans la matrice de cuivre semble homogène dans l'épaisseur de la couche et nous n'observons pas d'augmentation de la concentration en chrome à l'interface cuivre/carbone.

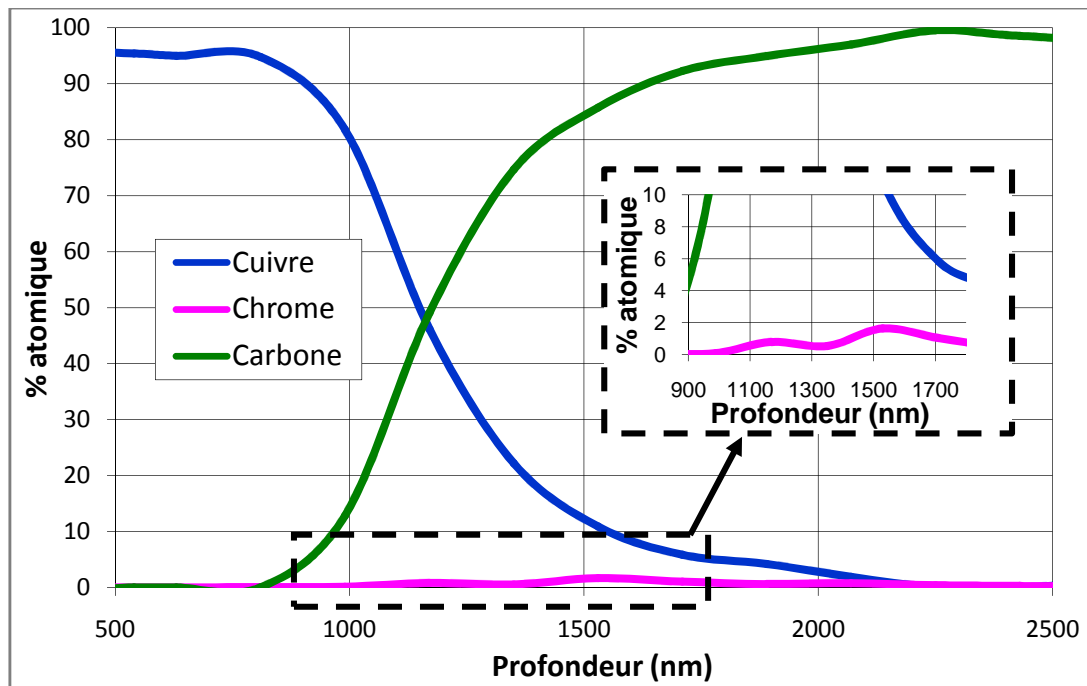
Ce résultat est contraire à ce que nous avons prévu à l'aide du modèle de diffusion théorique développé dans le paragraphe 2.2. Notre système met en jeu trois espèces différentes (Cu, Cr et C) ainsi que la formation d'une quatrième ( $Cr_3C_2$ ) dans la zone interfaciale. C'est donc un système complexe qui n'est pas régi uniquement par la diffusion du chrome dans le cuivre. Nous pouvons penser, en particulier, que la diffusion du chrome est ralentie par la formation à l'interface du carbure de chrome.



*Figure 2-12 : Evolution de la proportion atomique des éléments cuivre, chrome et carbone en fonction de la profondeur de la couche obtenue par spectroscopie d'électrons Auger sur l'échantillon Cu-Cr/C recuit à 800°C pendant 5h.*

Afin de déterminer les conditions de recuits qu'il faut appliquer à nos matériaux composites pour permettre la diffusion du chrome à l'interface fibre/matrice, nous avons réalisé d'autres traitements thermiques. Nous avons décidé d'augmenter le temps de recuit et nous avons effectué un traitement thermique à 800°C pendant 10 h. L'échantillon a ensuite été analysé par spectroscopie d'électrons Auger. Les résultats obtenus (Figure 2-13) montrent une légère diffusion de l'élément d'addition à l'interface cuivre/carbone caractérisé par une augmentation de la concentration en chrome à l'interface cuivre/carbone.

Pour accroître le phénomène de diffusion de l'élément d'addition à l'interface cuivre/carbone, nous avons décidé d'augmenter la température et le temps de recuit et de réaliser un traitement thermique à 1000°C pendant 24h. Cette augmentation significative des conditions de recuit doit permettre d'augmenter la cinétique de diffusion et ainsi d'observer plus facilement une zone de carbure à l'interface cuivre/carbone. L'analyse en spectroscopie d'électrons Auger de cet échantillon (Figure 2-14) révèle effectivement une accumulation plus importante du chrome à l'interface cuivre/carbone. Ce phénomène est caractéristique d'une diffusion de l'élément d'addition au travers de la couche de cuivre vers l'interface cuivre/carbone.



*Figure 2-13 : Evolution de la proportion atomique des éléments cuivre, chrome et carbone en fonction de la profondeur de la couche obtenue par spectroscopie d'électrons Auger sur l'échantillon Cu-Cr/C recuit à 800°C pendant 10h.*

Nous pouvons remarquer sur la figure 2-14 que la zone de diffusion est plus étendue mais aussi qu'elle est plus concentrée en chrome puisque dans ce cas, nous observons un pic à 3 % atomique de chrome alors qu'il était inférieur à 2 % atomique dans le cas du recuit à 800°C pendant 10 h.

Afin de déterminer si cette accumulation de chrome est bien liée à la formation de carbure de chrome à l'interface, nous avons dessomé le pic de carbone en carbone libre et carbone lié au carbure de chrome. Cette étape consiste à prendre un pic de référence pour le carbone pur et le carbone dans le carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  et utiliser ces deux pics pour dessomer l'ensemble des spectres du carbone obtenu lors de l'analyse précédente. Cette étape de dessomation se fait par une méthode des moindres carrés et elle est répétée en chaque point du profil [ONS1977].

La figure 2-15 indique clairement la présence de carbone de type carbure dans la zone interfaciale. De plus, l'évolution du spectre de ce carbone de type carbure est analogue à celle du spectre du chrome et montre une accumulation à l'interface cuivre/carbone. Cette analyse permet donc de confirmer la diffusion du chrome au sein de la couche de cuivre vers l'interface cuivre/carbone et la réaction de celui-ci avec le carbone pour former un carbure de chrome.

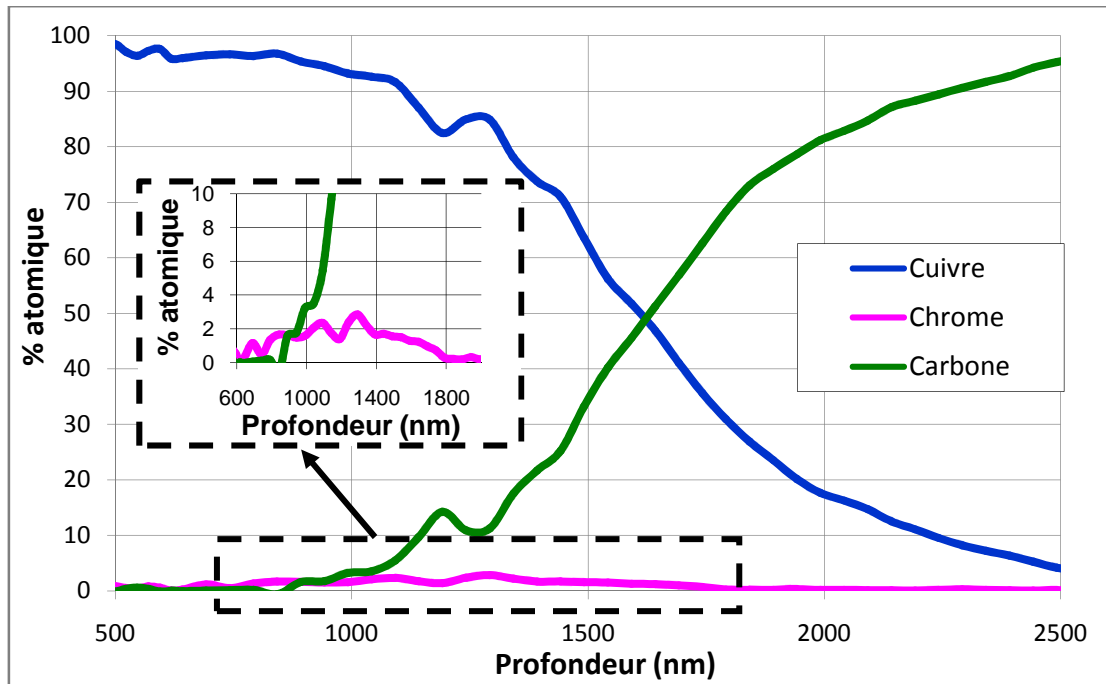


Figure 2-14 : Evolution de la proportion atomique des éléments cuivre, chrome et carbone en fonction de la profondeur de la couche obtenue par spectroscopie d'électrons Auger sur l'échantillon Cu-Cr/C recuit à 1000°C pendant 24h.

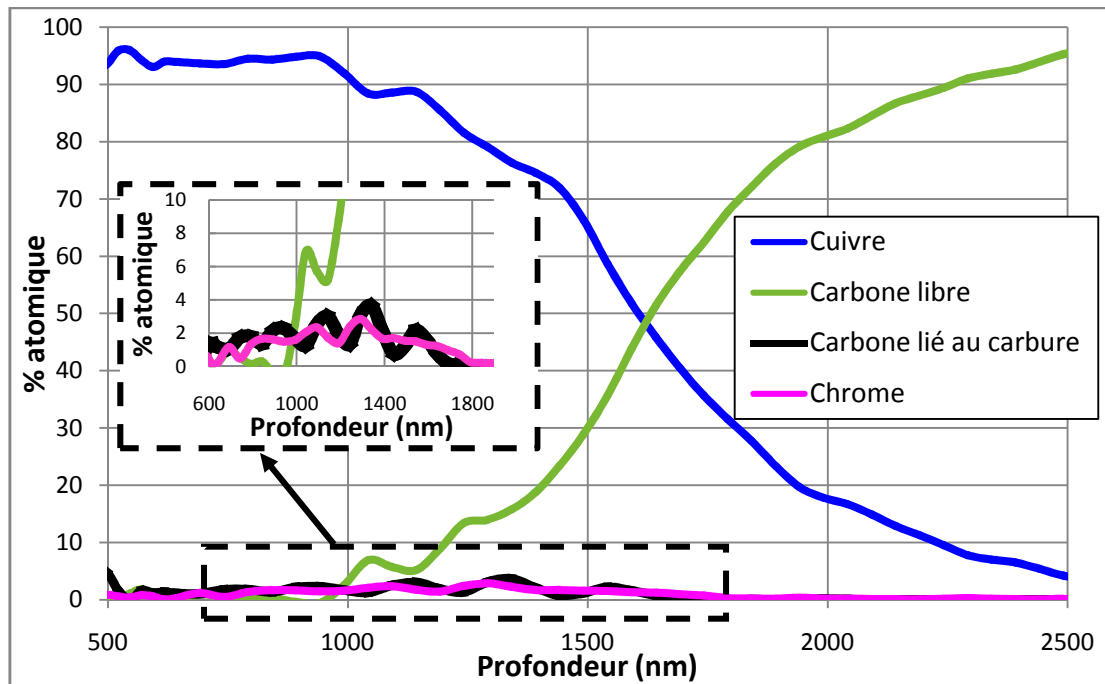
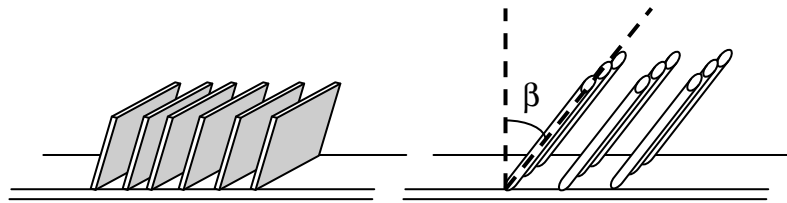


Figure 2-15 : Evolution de la proportion atomique des éléments cuivre, chrome, carbone libre et carbone lié à un carbure de chrome ( $Cr_3C_2$ ) en fonction de la profondeur de la couche obtenue par spectroscopie d'électrons Auger sur l'échantillon Cu-Cr/C recuit à 1000°C pendant 24h.

### 2.4.2. Caractérisation microstructurale

Pour mettre en évidence la formation du carbure à l'interface cuivre/carbone, nous avons aussi préparé des lames minces des échantillons Cu-Cr/C non recuits et recuits à 800°C pendant 10h afin de les observer en microscopie électronique par transmission. L'analyse microstructurale des interfaces Cu-Cr/C a été réalisée par microscopie électronique en transmission en section transverse. Dans ce cas les lames minces sont préparées perpendiculairement à la surface libre du substrat de carbone (Annexe A3).

Nous pouvons observer sur les micrographies de l'échantillon non recuit (Figure 2-17), la couche mince de Cu-Cr déposée par pulvérisation cathodique. Elle présente une structure colonnaire caractéristique d'une croissance 3D. Il a été montré [ZED1987] que la croissance de couche mince est étroitement liée à l'angle d'incidence entre la cible de l'élément à déposer et la normale au substrat. Dans notre cas, nous observons une couche mince de type colonnaire faisant un angle  $\beta$  avec la normale au substrat de 25° (Figure 2-16). Cette orientation est liée à la technique d'élaboration par copulvérisation, la cible de cuivre (élément majoritaire) n'étant pas perpendiculaire au substrat de carbone (Figure 2-8).

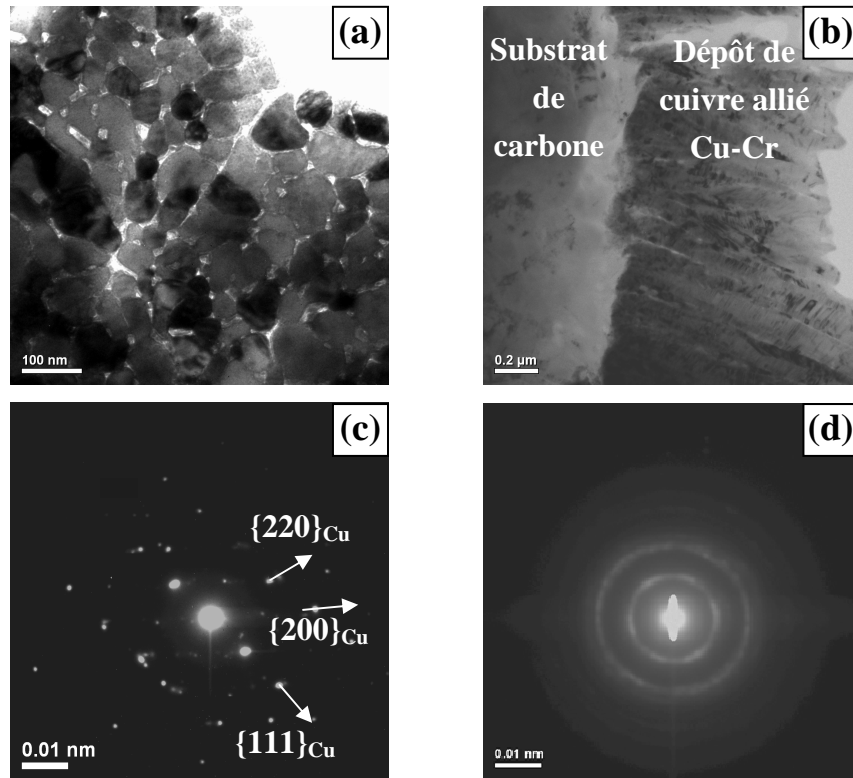


*Figure 2-16 : Représentations schématiques des types de croissance 3D d'une couche mince.*

*(a) Structure plan - (b) Structure colonnaire [ZED1987]*

De plus, l'analyse par microscopie électronique en transmission de l'échantillon en section transverse nous a aussi permis de confirmer l'épaisseur de la couche de 1400 nm mesurée par profilométrie.

La figure 2-17-c correspond au cliché de diffraction caractéristique du cuivre de structure cubique faces centrées ( $a=362$  pm) présent dans la couche mince de Cu-Cr. Le cliché de diffraction de la figure 2-17-d correspond, lui, au substrat de carbone de structure rhomboédrique ( $a = 364$  pm et  $\alpha = 39,5^\circ$ ).

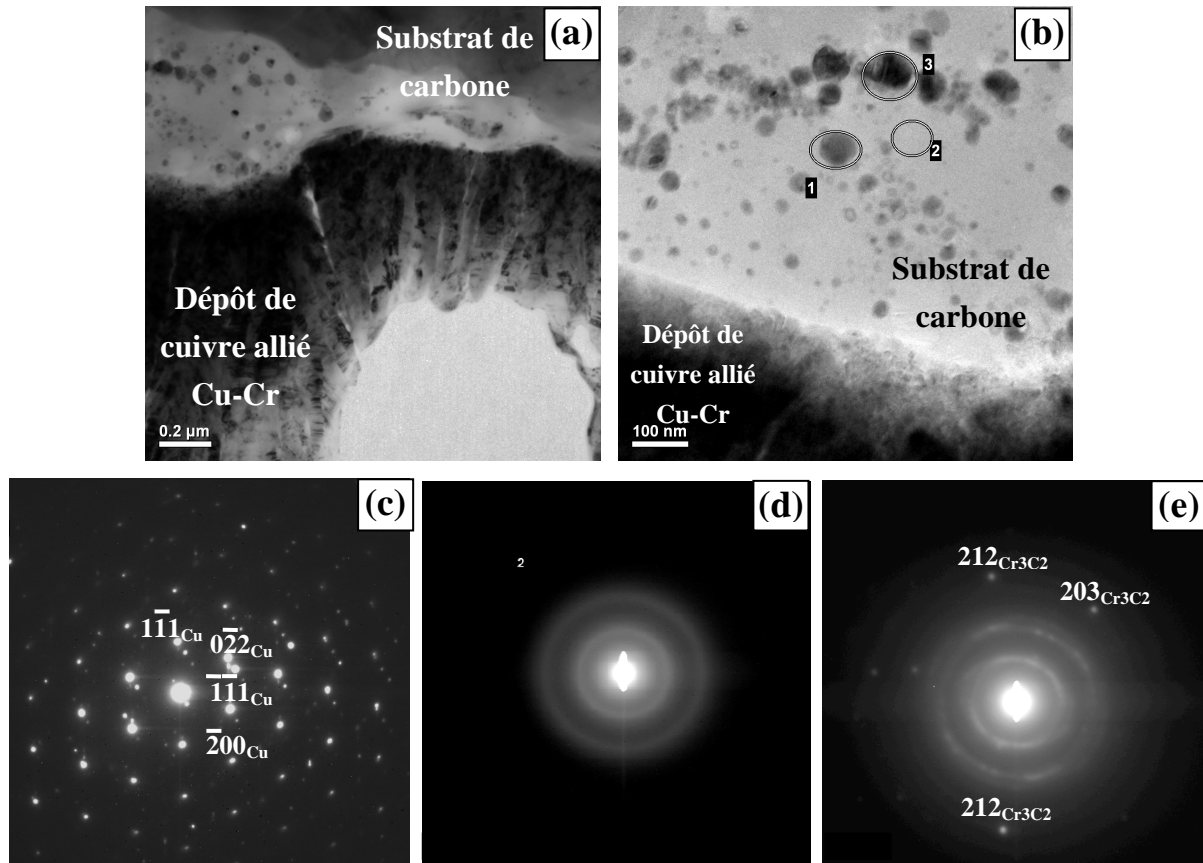


*Figure 2-17 : Micrographies de l'échantillon Cu-Cr/C non recuit réalisées par microscopie électronique en transmission. (a) en section parallèle et (b) en section transverse et clichés de diffraction associé (c) à la couche mince de Cu-Cr et (d) au substrat de carbone.*

L'échantillon recuit à une température de 800°C pendant 10 h a lui aussi été analysé par microscopie électronique en transmission (Figure 2-18). Cette analyse montre que contrairement à l'échantillon non recuit nous observons des précipités cristallisés d'une dizaine de nanomètres dans le substrat de carbone (Figure 2-18).

Des clichés de diffraction, dans la couche mince (Figure 2-18-c), dans le substrat de carbone (figure 2-18-d) et dans les petits précipités (Figure 2-18-e) ont aussi été réalisés. Le cliché de diffraction réalisé dans la couche mince donne des taches de diffraction caractéristique du cuivre métallique qui cristallise selon la structure cubique face centré. Celui réalisé dans le substrat de carbone est similaire à celui obtenu précédemment dans le substrat de carbone de l'échantillon non recuit. Par contre, le cliché de diffraction relatifs aux petits précipités présente des taches de diffraction qui montrent la présence d'une espèce cristallisée qui correspondent au carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  de structure orthorhombique ( $a=552$  pm,  $b=282$  pm,  $c=1150$  pm).

Cette analyse par microscopie électronique en transmission a permis de visualiser à une échelle nanométrique l'interface cuivre/carbone et a mis en évidence l'apparition de petits précipités dans le substrat de carbone suite au traitement thermique réalisé. Ces petits précipités ont été assimilés, en accord avec les analyses en spectroscopie d'électrons Auger, à du carbure de chrome.



*Figure 2-18 :* Micrographies de l'échantillon Cu-Cr/C recuit à 800°C pendant 10h réalisées par microscopie électronique en transmission. (a) Champ clair de la zone d'étude, (b) grossissement sur les précipités observés dans le substrat de carbone, (c) cliché de diffraction de la couche de Cu-Cr (axe [011] du cuivre), (d) cliché de diffraction du substrat de carbone réalisé dans la zone n°2 de la micrographie (b) et (e) cliché de diffraction du précipité n°3 de la micrographie (b)

## 2.5. Conclusion

Nous avons utilisé la pulvérisation cathodique afin d'élaborer un matériau modèle et modéliser le matériau composite cuivre allié/fibres de carbone qui sera par la suite élaboré par métallurgie des poudres. L'étude de cette méthode de dépôt, nous a permis de déterminer les conditions de copulvérisation adaptées au dépôt d'une couche de cuivre-chrome de stœchiométrie contrôlée sur un substrat de carbone. La caractérisation du matériau modèle, nous a permis de mettre en évidence que des traitements thermiques adaptés permettent la diffusion du chrome au sein de la matrice de cuivre, vers l'interface cuivre/carbone. L'analyse par spectroscopie d'électron Auger a notamment montré l'accumulation de chrome à l'interface cuivre/carbone suite à un traitement thermique à 1000°C pendant 24 h. De plus, la dessomation du spectre du carbone, en carbone dit libre et carbone appartenant à un carbure, a permis d'observer une évolution, dans la zone interfaciale, du carbone de type carbure associée à celle du chrome. Pour finir, l'analyse par microscopie électronique en transmission a mis en évidence des petits précipités d'une dizaine de nanomètre



assimilés à des carbures de chrome, dans le substrat de carbone suite au traitement thermique. Les conditions de traitement thermiques, 1000°C pendant 24h, ayant permis la diffusion de l'élément d'addition et la formation du carbure de chrome, seront utilisées comme conditions de recuit lors de l'élaboration du matériau composite par métallurgie des poudres.

### Références bibliographiques

[ADD1966] : Y. Adda et J. Philibert, “La diffusion dans les solides”, Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires, 1966.

[BES1985] : J.J. Bessot, Article des Techniques de l’Ingénieur, “Dépôt par pulvérisation cathodique”, M1657, p 1-24, 1985.

[DEA1965] : B.E. Deal et A.S.Grove "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon". Journal of Applied Physics 36 (12), p 3770–3778, 1965.

[GRO1853] : W.R. Grove, “On some anomalous cases of electrical decomposition”, Phil. Mag. 5, p 203-209, 1853.

[GUI1994] : P. Guiraldenq, Article des Techniques de l’Ingénieur, “Diffusion dans les métaux”, M55, p1-40, 1994.

[HUL1973] R. Hultgren and al. “Selected values of thermodynamic properties of binary alloys”, Metal Park, Ohio, ASM, 1973.

[MAR1996] : A. Marty et S. Andrieu, “Croissance et structure des couches minces”, Journal de Physique IV, colloque C7, supplément au journal de Physique III, volume 6, 1996.

[MAR2004] : JF. Marucco, “Chimie des solides”, EDP sciences, 2004.

[MUT] : B. Mutaftschiev, Article des Techniques de l’Ingénieur, “Couches minces. Croissance cristalline”, A245P1, p 1-21.

[PEN1936] : F.M. Penning, brevet U.S. 2146025, 1936.

[REY2004] : V. Reymond, Thèse de doctorat “Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BatiO3 : optimisation des propriétés diélectriques”, n° 2858, université de Bordeaux 1, 2004.

[SMI2004] : CJ. Smithells, WF. Gale, TC. Totemeier, “Smithells metals reference book”, Elsevier Butterworth Heinemann cop., 2004.

[WAS1969] : K. Wasa et S. Hayakawa, “Low pressure sputtering system of the magnetron type”, Rev. Sci. Instrum. 40 (5), p 693-697, 1969.

### **Index des tableaux et des figures**

Figure 2-1 : Représentation schématique du mécanisme de diffusion (a) interstitiel et (b) lacunaire [MAR2004].	65
Figure 2-2: Schéma de fonctionnement de la pulvérisation cathodique en mode diode continue	70
Figure 2-3 : Schéma de fonctionnement d’une cathode à effet magnétron	70
Figure 2-4 : Cible de cuivre (a) avant et (b) après pulvérisation.	71
Figure 2-5 : Interactions entre les ions incidents et la surface de la cible [REY2004].	71
Figure 2-6 : Processus de germination-croissance d’une couche mince.	72
Figure 2-7 : Enceinte de pulvérisation cathodique utilisée vue (a) de l’extérieur et (b) de l’intérieur	73
Figure 2-8 : Schéma de principe de la copulvérisation [RAY2004].	73
Figure 2-9 : Mesure de rugosité par profilométrie optique du substrat de carbone.	74
Figure 2-10 : Evolution du temps de recuit nécessaire à la diffusion de tout l’élément d’addition à l’interface cuivre/carbone en fonction de la température de recuit, dans le cas d’une couche mince contenant 1% atomique de chrome.	76
Figure 2-11 : Evolution de la proportion atomique des éléments cuivre, chrome et carbone en fonction de la profondeur de la couche obtenue par spectroscopie d’électrons Auger sur l’échantillon Cu-Cr/C non recuit.	77
Figure 2-12 : Evolution de la proportion atomique des éléments cuivre, chrome et carbone en fonction de la profondeur de la couche obtenue par spectroscopie d’électrons Auger sur l’échantillon Cu-Cr/C recuit à 800°C pendant 5h.	78
Figure 2-13 : Evolution de la proportion atomique des éléments cuivre, chrome et carbone en fonction de la profondeur de la couche obtenue par spectroscopie d’électrons Auger sur l’échantillon Cu-Cr/C recuit à 800°C pendant 10h.	79
Figure 2-14 : Evolution de la proportion atomique des éléments cuivre, chrome et carbone en fonction de la profondeur de la couche obtenue par spectroscopie d’électrons Auger sur l’échantillon Cu-Cr/C recuit à 1000°C pendant 24h.	80

Figure 2-15 : Evolution de la proportion atomique des éléments cuivre, chrome, carbone libre et carbone lié à un carbure de chrome ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) en fonction de la profondeur de la couche obtenue par spectroscopie d'électrons Auger sur l'échantillon Cu-Cr/C recuit à 1000°C pendant 24h. ....	80
Figure 2-16 : Représentations schématiques des types de croissance 3D d'une couche mince. ....	81
Figure 2-17 : Micrographies de l'échantillon Cu-Cr/C non recuit réalisées par microscopie électronique en transmission. (a) en section parallèle et (b) en section transverse et clichés de diffraction associé (c) à la couche mince de Cu-Cr et (d) au substrat de carbone. ....	82
Figure 2-18 : Micrographies de l'échantillon Cu-Cr/C recuit à 800°C pendant 10h réalisées par microscopie électronique en transmission. (a) Champ clair de la zone d'étude, (b) grossissement sur les précipités observés dans le substrat de carbone, (c) cliché de diffraction de la couche de Cu-Cr (axe [011] du cuivre), (d) cliché de diffraction du substrat de carbone réalisé dans la zone n°2 de la micrographie (b) et (e) cliché de diffraction du précipité n°3 de la micrographie (b).....	83
Tableau 2-1 : Rayon atomique du cuivre et du chrome. ....	66
Tableau 2-2 : Conditions de dépôts réalisées et mesures de l'épaisseur des couches par profilométrie et de la proportion atomique de chrome dans la couche par microsonde de Castaing. ....	75



---

---

## Chapitre 3

# Synthèse de poudres de cuivre allié par chimie des solutions

---

---

<b>3.1. Introduction .....</b>	<b>91</b>
<b>3.2. Mise en forme des matériaux .....</b>	<b>91</b>
<b>3.3. Synthèse de la poudre.....</b>	<b>92</b>
3.3.1. Introduction.....	92
3.3.2. Principe de la “méthode des citrates” .....	95
3.3.3. L’étape de calcination .....	97
3.3.4. Etape de réduction.....	100
3.3.4.1. Réduction du cuivre allié Cu-Cr (0,77% at.de Cr).....	101
3.3.4.2. Réduction du matériau composite Cu-Cr/FC.....	108
3.3.5. Densification et caractérisations thermiques .....	112
<b>3.4. Conclusion .....</b>	<b>113</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>114</b>
<b>Index des tableaux et des figures .....</b>	<b>114</b>

### **3.1. Introduction**

Nous souhaitons, dans cette étude, élaborer des drains thermiques en matériaux composites cuivre allié/fibres de carbone. Ces composites sont élaborés par métallurgie des poudres, c'est-à-dire que nous densifions, par compression uniaxiale à chaud, un mélange de poudre de cuivre allié et de renforts de carbone. Un des premiers points est donc l'obtention d'une poudre de cuivre allié possédant la stœchiométrie souhaitée. Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à deux modes d'obtention des poudres alliées, la première étant une méthode de chimie des solutions appelée "méthode des citrates" qui est développée dans ce chapitre, et la deuxième étant l'utilisation de poudres atomisées qui sera développée dans le chapitre suivant.

### **3.2. Mise en forme des matériaux**

Comme nous avons vu dans le premier chapitre, il existe de nombreuses techniques, à la fois en phase liquide et en phase solide, de mise en forme de matériaux composites à matrice métallique. Nous avons choisi de travailler en phase solide car l'élaboration en phase liquide nécessite de travailler à des températures élevées c'est-à-dire supérieures à la température de fusion du cuivre ( $T_f(\text{Cu}) = 1080^\circ\text{C}$ ). De plus, l'utilisation de fibres de carbone comme renfort pose des problèmes de mouillabilité avec le cuivre liquide qui peut engendrer une mauvaise homogénéité du matériau final. Parmi les techniques d'élaboration en phase solide, nous avons choisi d'utiliser la compression uniaxiale à chaud car c'est une méthode qui, contrairement à l'extrusion ou à la compression isostatique à chaud, ne nécessite pas d'équipement conséquent et qui a déjà montré son efficacité quant à la densification de matériaux composites cuivre/fibre de carbone [GEF2007] [VIN2008].

Le montage utilisé pour densifier un échantillon par compression uniaxiale à chaud est décrit sur la figure 3-1. Le mélange de poudre de cuivre allié et de fibres de carbone est placé dans un moule cylindrique en graphite entre deux pistons de graphite. L'ensemble est placé dans une enceinte, au centre d'une bobine en cuivre reliée à un générateur de courant. Sous l'effet du champ magnétique présent au centre de la bobine, le moule s'échauffe, et chauffe par conduction l'échantillon. La fréquence du générateur peut être modulée afin de contrôler le champ magnétique induit par la bobine et ainsi contrôler le chauffage du moule. La température du moule, et donc de l'échantillon, est mesurée par un thermocouple, de type chromel-alumel, placé dans la paroi du moule à quelques millimètres de l'échantillon. Ce système est placé sur un piston qui permet d'appliquer des pressions comprises entre 0 et 75 MPa. L'enceinte hermétique permet de travailler sous différentes atmosphères (vide, argon, argon/hydrogène, ...). Dans notre cas, toutes les densifications ont été réalisées sous une atmosphère réductrice d'argon/hydrogène contenant 5% en volume d'hydrogène.



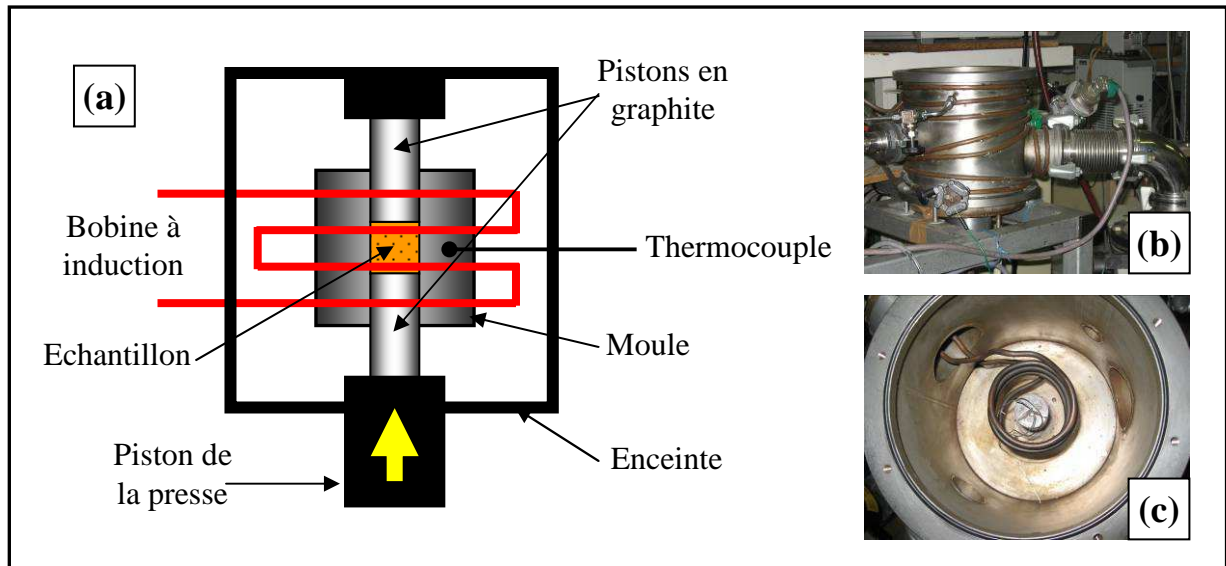
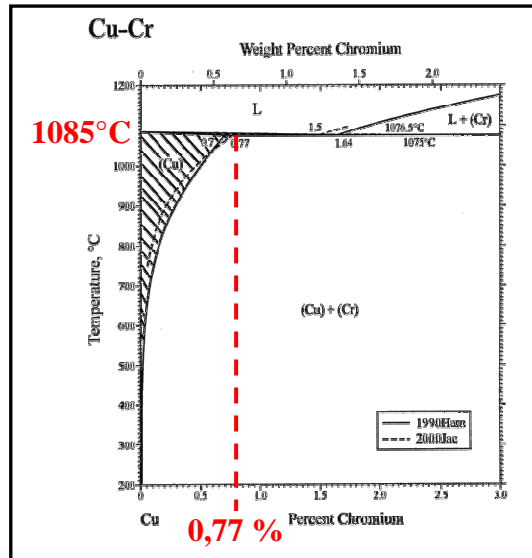


Figure 3-1 : (a) Schéma du montage de compression uniaxiale à chaud utilisé et photographies (b) du montage et (c) de l'intérieur de l'enceinte.

### 3.3. Synthèse de la poudre

#### 3.3.1. Introduction

Nous souhaitons utiliser des matrices de cuivre allié possédant une stœchiométrie précise et une répartition homogène de l'élément d'addition. Afin d'obtenir l'alliage de cuivre, nous nous sommes dans un premier temps intéressés à l'utilisation de la voie liquide, à savoir la fonderie, qui aurait été ensuite suivie d'une étape d'atomisation afin d'obtenir la poudre sphérique d'alliage métallique. L'avantage de cette solution est que le passage en voie liquide doit permettre d'obtenir une bonne homogénéité de l'alliage. Afin de déterminer les conditions d'élaborations, nous nous sommes référés au diagramme de phase cuivre/chrome rappelé Figure 3-2. Ce diagramme montre qu'à la température du palier eutectique entre le cuivre et le chrome ( $T = 1075^{\circ}\text{C}$ ) la teneur maximale en chrome dans la solution solide est de 0,77% atomique. Pour obtenir cette solution solide, il est alors nécessaire de former tout d'abord une solution liquide ( $T > 1085^{\circ}\text{C}$ ) puis de tremper cette solution afin de fixer la structure.



*Figure 3-2 : Diagramme de phase de l'alliage binaire cuivre – chrome [HAM1990] [JAC2000].*

Afin de nous placer dans les conditions favorables à la fusion, nous avons fait fondre le cuivre à une température de 1300°C dans un four basculant de laboratoire Nabertherm K1/13 (Figure 3-3) et sous flux d'argon afin d'éviter tout problème d'oxydation. Une fois le cuivre à l'état liquide, nous avons ajouté le chrome en morceaux dans les proportions voulues (0,77% atomique de chrome) et nous avons laissé le mélange 2h à 1300°C. Bien que les conditions de température requises par la thermodynamique aient été respectées, le chrome ne s'est pas dissous dans le cuivre, il est resté sous forme solide (Figure 3-4).



*Figure 3-3 : Four basculant de laboratoire utilisé en fonderie [NAB]*



*Figure 3-4 : Photographie d'un échantillon de cuivre coulé en fonderie avec l'ajout de chrome en morceaux.*

Le problème de dissolution rencontré est certainement dû au fait que le chrome étant plus dense que le cuivre, les morceaux de chrome tombent au fond du creuset. Localement, le chrome se trouve alors en sur-stœchiométrie, et dans ce cas, comme le montre le diagramme de phase global, pour que le chrome passe à l'état liquide et se dissolve dans le cuivre, une température plus importante est nécessaire.

Le four de laboratoire utilisé ne permettant pas de travailler à plus haute température, nous avons essayé de favoriser la dissolution du chrome dans le cuivre en augmentant les surfaces de contact entre ces deux éléments. Pour cela, nous avons tout d'abord ajouté le chrome sous forme de poudre finement divisée, mais nous avons dû faire face à un problème de mouillabilité. En effet, la poudre de chrome est restée en suspension sur le cuivre liquide, créant cette fois une sur-stœchiométrie en surface. Nous avons alors décidé de réaliser une pastille de chrome et une pastille de mélange cuivre-chrome par compression à froid. Mais ces deux essais n'ont pas été concluants, puisque nous avons retrouvé les pastilles intactes au fond du creuset après la coulée et ce quelque soit le temps de palier à 1300°C (de 2h à 6h). L'élaboration de ces alliages par voie liquide est possible, puisque réalisée dans l'industrie, mais pour cela les fours chauffent à des températures plus élevées et surtout des systèmes d'agitation par induction sont utilisés pour éviter les problèmes de ségrégation.

Le matériel de laboratoire utilisé n'est donc pas adapté à l'élaboration de ces alliages par fonderie. Pour des questions de temps, mais aussi de coût, nous n'avons pas pu nous procurer un matériel plus adéquat. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à une méthode d'élaboration par voie chimique, la méthode des citrates, qui permet d'élaborer des matériaux homogènes tout en contrôlant leur stœchiométrie.

### 3.3.2. Principe de la “méthode des citrates”

La méthode des citrates est une méthode complexante de type Péchini, qui consiste à préparer une solution aqueuse stable de complexes métalliques dans une stœchiométrie bien définie, à la déshydrater puis à la calciner. Etant donné que la calcination se réalise sous air, ce type de synthèse est présenté dans la littérature essentiellement pour la formation d’oxydes métalliques [MAI2006] [PEC1967]. Dans notre cas, nous ajouterons une étape de réduction à ce procédé afin d’obtenir la poudre d’alliage métallique.

Dans la méthode des citrates, des sels de nitrate de cuivre et de nitrate de chrome sont utilisés pour mettre en solution les cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ ). Cette mise en solution permet de contrôler de manière précise la stœchiométrie du mélange, notamment dans le cas d’ajout de faible quantité d’élément. De l’acide citrique,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , est ajouté à ce mélange de sels métalliques (Figure 3-9). L’acide citrique est un triacide carboxylique (Figure 3-5), qui joue un rôle d’agent complexant. Ce ligand tridentate est capable de former des liaisons de coordination stables avec les cations métalliques, ce qui va permettre de les disperser de manière homogène dans la solution. Afin de déprotoner toutes les fonctions acides de l’acide citrique (Figure 3-6) et ainsi augmenter son pouvoir complexant vis-à-vis des cations métalliques (Figure 3-7), le pH de la solution est ramené à un pH neutre ou légèrement basique par ajout d’ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). De plus, pour être certains que tous les cations métalliques soient complexés par l’acide citrique, ce dernier est ajouté en très large excès.



Figure 3-5 : Molécule d’acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

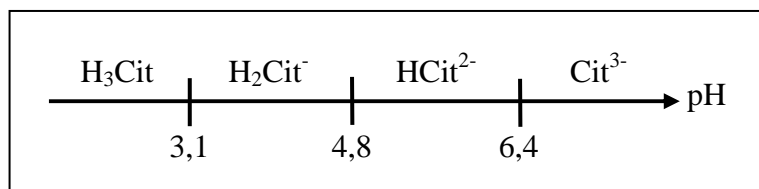
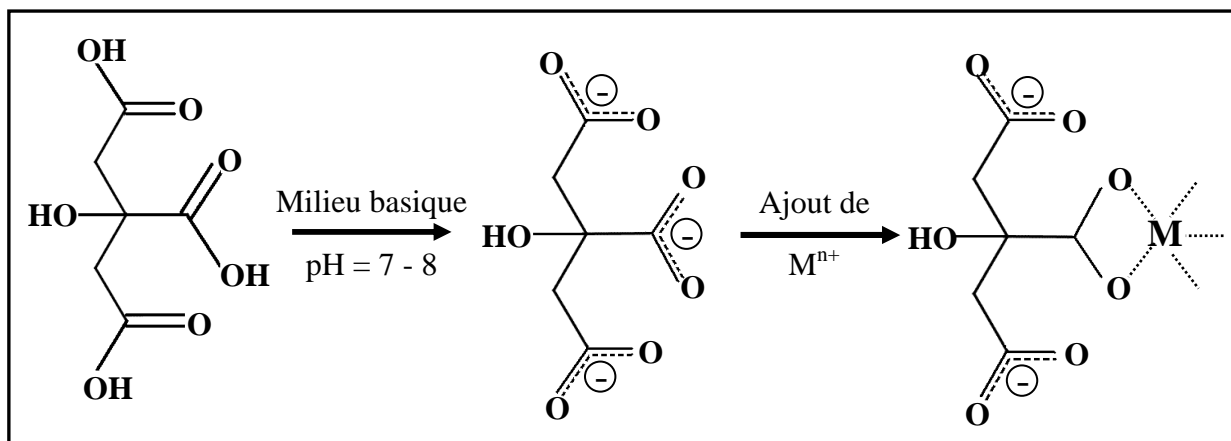
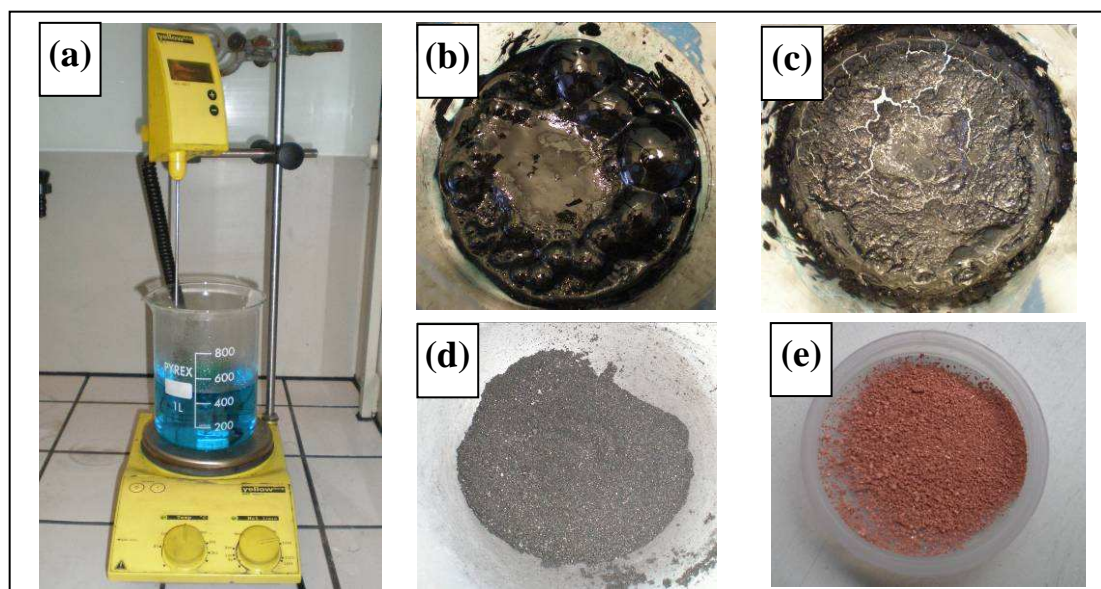


Figure 3-6 : Diagramme de prédominance de l’acide citrique en fonction du pH



*Figure 3-7 : Complexation des cations métalliques  $M^{n+}$  par l'acide citrique en milieu basique*

Une fois l'acide citrique et l'ammoniaque ajoutés, le mélange est chauffé à 100-120°C sous air (Figure 3-8-a), afin de favoriser la complexation des cations métalliques avec l'acide citrique et évaporer le solvant (eau). L'évaporation du solvant donne dans un premier temps une résine noirâtre et visqueuse (Figure 3-8-b) qui, lorsque l'évaporation est terminée, se transforme en un solide noir friable (Figure 3-8-c). Ce solide friable peut être transformé après broyage et tamisage en une poudre noire (Figure 3-8-d) de granulométrie contrôlée. Cette poudre est ensuite calcinée à 900°C sous air pendant 2 heures afin d'éliminer la partie organique de la poudre par transformation du carbone en dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), sous l'action de l'oxygène de l'air. Pour finir, cette poudre est réduite, sous atmosphère réductrice, afin d'obtenir une poudre d'alliage métallique (Figure 3-8-e).



*Figure 3-8 : Photographies des différentes étapes de la synthèse de poudre par la méthode des citrates : (a) Mise en solution des différentes espèces et chauffage (b) Obtention d'une résine noirâtre et visqueuse, (c) Evaporation totale du solvant, obtention d'un solide noir friable, (d) Obtention d'une poudre noire après broyage, (e) Poudre finale obtenue après réduction.*

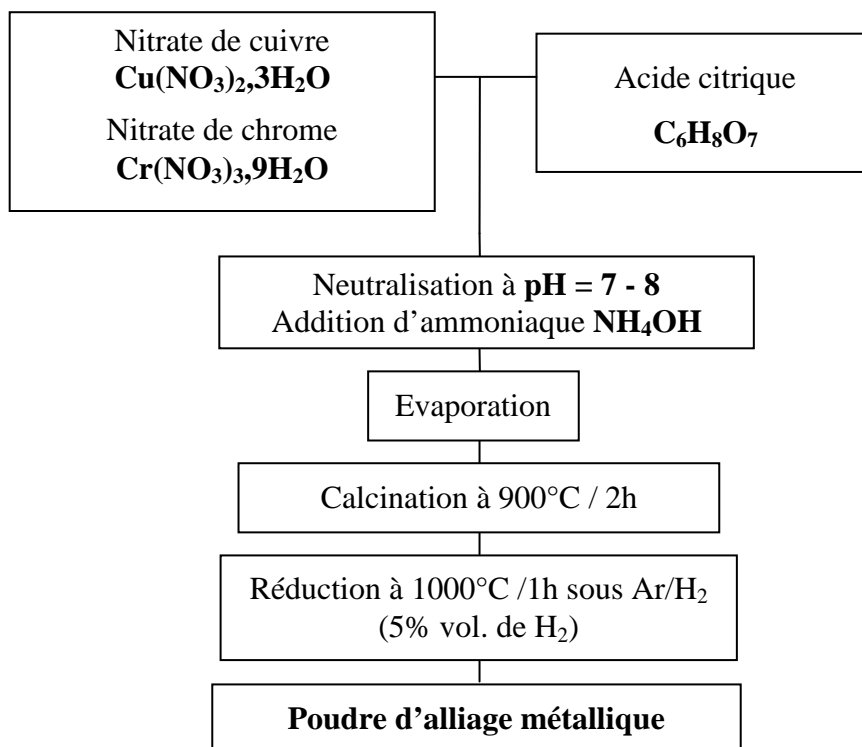


Figure 3-9 : Mode opératoire de la synthèse d'une poudre allié Cu-Cr par la méthode des citrates.

### 3.3.3. L'étape de calcination

Afin de déterminer les conditions de calcination, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée. Cette analyse permet de suivre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température lors de la calcination. La perte de masse a été relevée après un palier de deux heures à la température considérée. Les résultats de cette étude montrent que la majorité des composés organiques sont éliminés après une calcination à 600°C pendant 2h (perte de masse de 88%) (Figure 3-10-a).

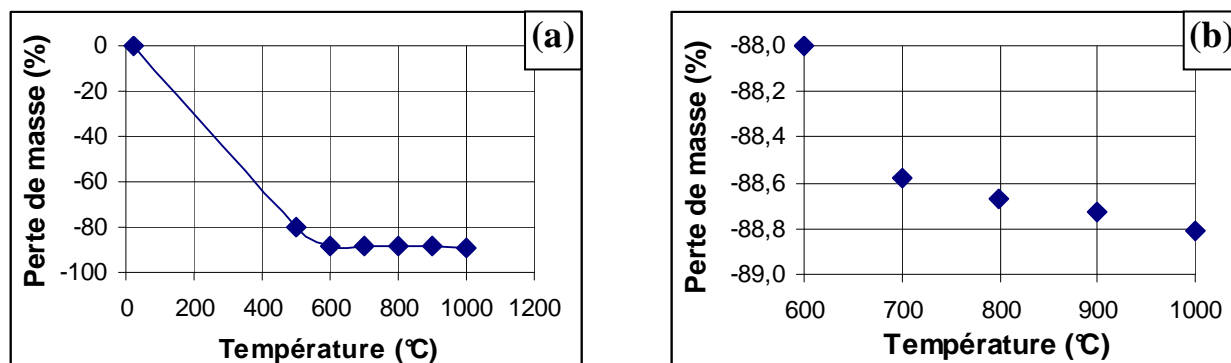


Figure 3-10 : (a) Courbe ATG d'une poudre Cu-Cr élaborée par la méthode des citrates et (b) agrandissement entre 700°C et 1000°C.

Néanmoins, si nous regardons de plus près les résultats entre 700 et 1000°C, nous observons que la perte de masse se poursuit après 600°C. Nous avons choisi de réaliser la calcination à 900°C pour éliminer la quasi-totalité du carbone présent. Afin de déterminer le temps de calcination nécessaire, nous avons mesuré l'évolution de la perte de masse en fonction du temps de recuit à la température de 900°C (Figure 3-11). Ces résultats nous montrent qu'au bout de 2h de recuit, la perte de masse est de 88,5 % puis entre 2h et 19h de recuit, nous observons seulement 0,1 % de perte de masse supplémentaire. Nous pouvons donc considérer qu'un recuit de 2h à 900°C sous air est suffisant pour éliminer la quasi-totalité des composés organiques.

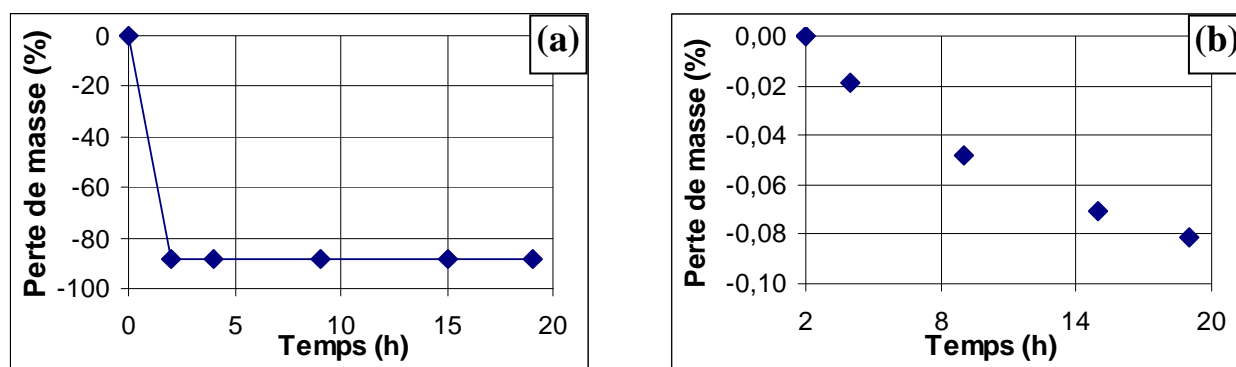


Figure 3-11 : (a) Evolution de la perte de masse d'une poudre Cu-Cr élaborée par la méthode des citrates amorphes en fonction du temps de calcination et (b) agrandissement entre 2h et 19h.

Afin de confirmer ces résultats, des analyses en diffraction des rayons X ont été réalisées en parallèle avec les analyses thermogravimétriques. Le diffractogramme de la poudre avant calcination (Figure 3-12) montre la présence de composés amorphes en plus des pics caractéristiques du porte-échantillon en aluminium. Cette partie amorphe est composée des oxydes de cuivre et de chrome non cristallisés et de composés organiques issus de la réaction.

Après un recuit de 2h à 600°C sous air, on obtient la courbe noire du diffractogramme de la figure 3-13. Cette courbe montre que le chauffage a permis la cristallisation de l'oxyde de cuivre et la diminution de la zone amorphe correspondant aux résidus de carbone qui a pratiquement disparu. Cette forte élimination des composés organiques, après un recuit de 2h à 600°C, est en parfaite adéquation avec les observations faites lors de l'analyse thermogravimétrique. De plus, nous pouvons remarquer sur ce diffractogramme la présence des pics correspondant aux deux oxydes de cuivre stables à savoir l'oxyde cuivreux de formule  $\text{Cu}_2\text{O}$  et l'oxyde cuivrique de formule  $\text{CuO}$ .



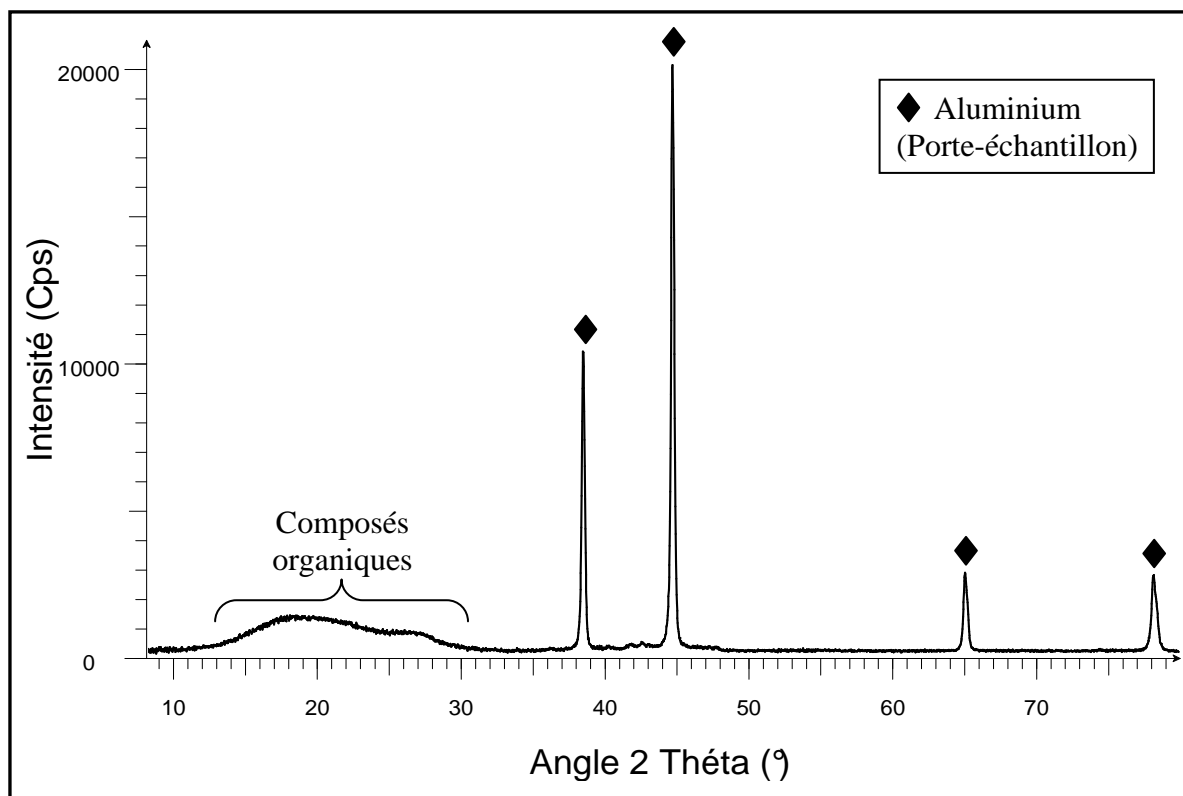


Figure 3-12 : Diffractogramme avant calcination d'une poudre Cu-Cr élaborée par la méthode des citrates.

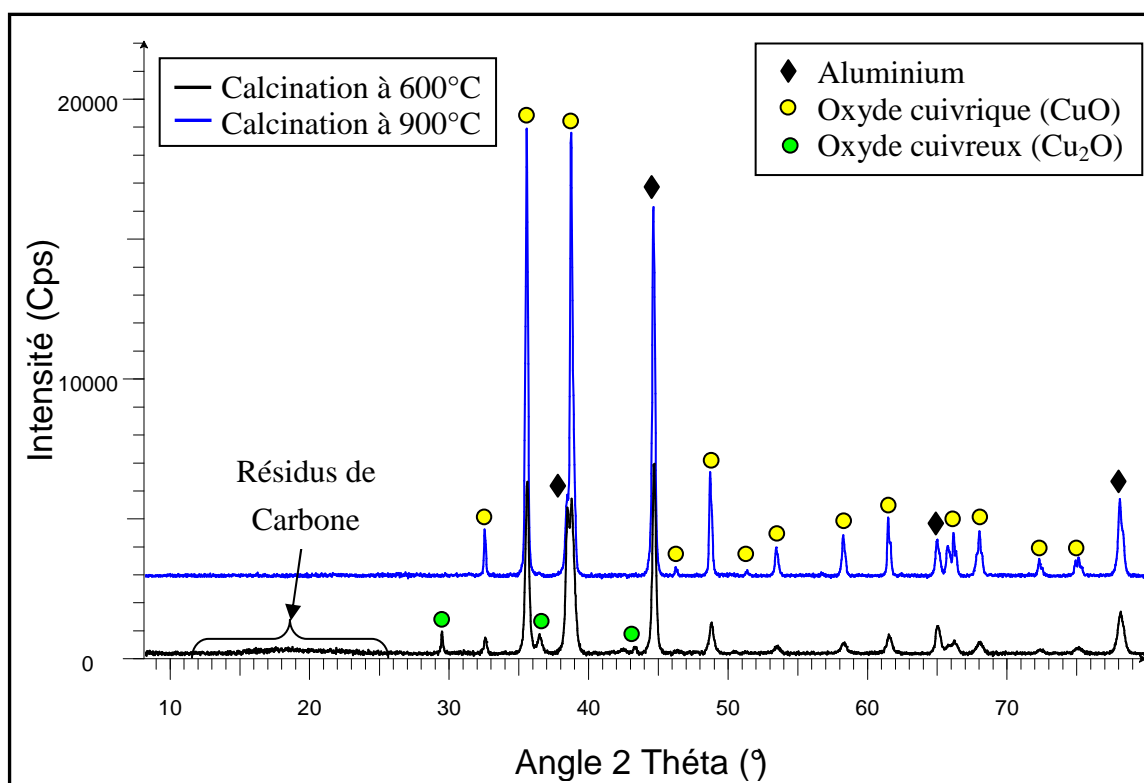


Figure 3-13 : Diffractogrammes d'une poudre Cu-Cr (avec 0,77% at. de Cr) élaborée par la méthode des citrates et calcinée à 600°C (en noir) et à 900°C (en bleu).  
(Les pics de l'aluminium correspondent au porte-échantillon)



La figure 3-13 présente aussi le diffractogramme correspondant à la calcination à 900°C durant 2h (courbe bleu) de la poudre Cu-Cr élaborée par la méthode des citrates. Nous pouvons voir sur ce diffractogramme que la zone amorphe correspondant aux résidus de carbone a totalement disparu. Il ne reste plus que les pics cristallisés correspondant à l'oxyde cuivrique CuO qui est le plus stable des deux oxydes dans ces conditions de pression et de température et les pics du porte-échantillon en aluminium.

Une fois l'étape de calcination terminée, il est nécessaire de réaliser une étape de réduction de la poudre afin d'obtenir la poudre d'alliage métallique.

### 3.3.4. Etape de réduction

Afin de déterminer les conditions de réduction, nous nous sommes intéressés aux données thermodynamiques et pour cela nous avons utilisé le diagramme d'Ellingham correspondant aux couples métal/oxyde (Figure 3-14). Ce diagramme permet de prévoir les équilibres entre un métal et ses oxydes en fonction de la température et de la pression, et ainsi connaître les conditions des réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement possibles.

Nous nous sommes intéressés aux couples métal/oxyde présents dans notre système, à savoir Cu/Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O/CuO et Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, nous avons tracé sur ce diagramme, en pointillés noirs, la droite représentant un mélange d'argon/dihydrogène à 5% en volume de dihydrogène, qui correspond au mélange gazeux que nous utilisons pour réduire nos poudres.

L'intersection entre la droite représentant le mélange gazeux et celle du couple Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous permet de déterminer la température de recuit minimale donnée par la thermodynamique pour réduire un tel mélange, à savoir 900°C. Les conditions de réduction choisie sont donc un recuit à une température de 1000°C pendant 1 h sous une atmosphère réductrice d'Ar/H<sub>2</sub> (5%).

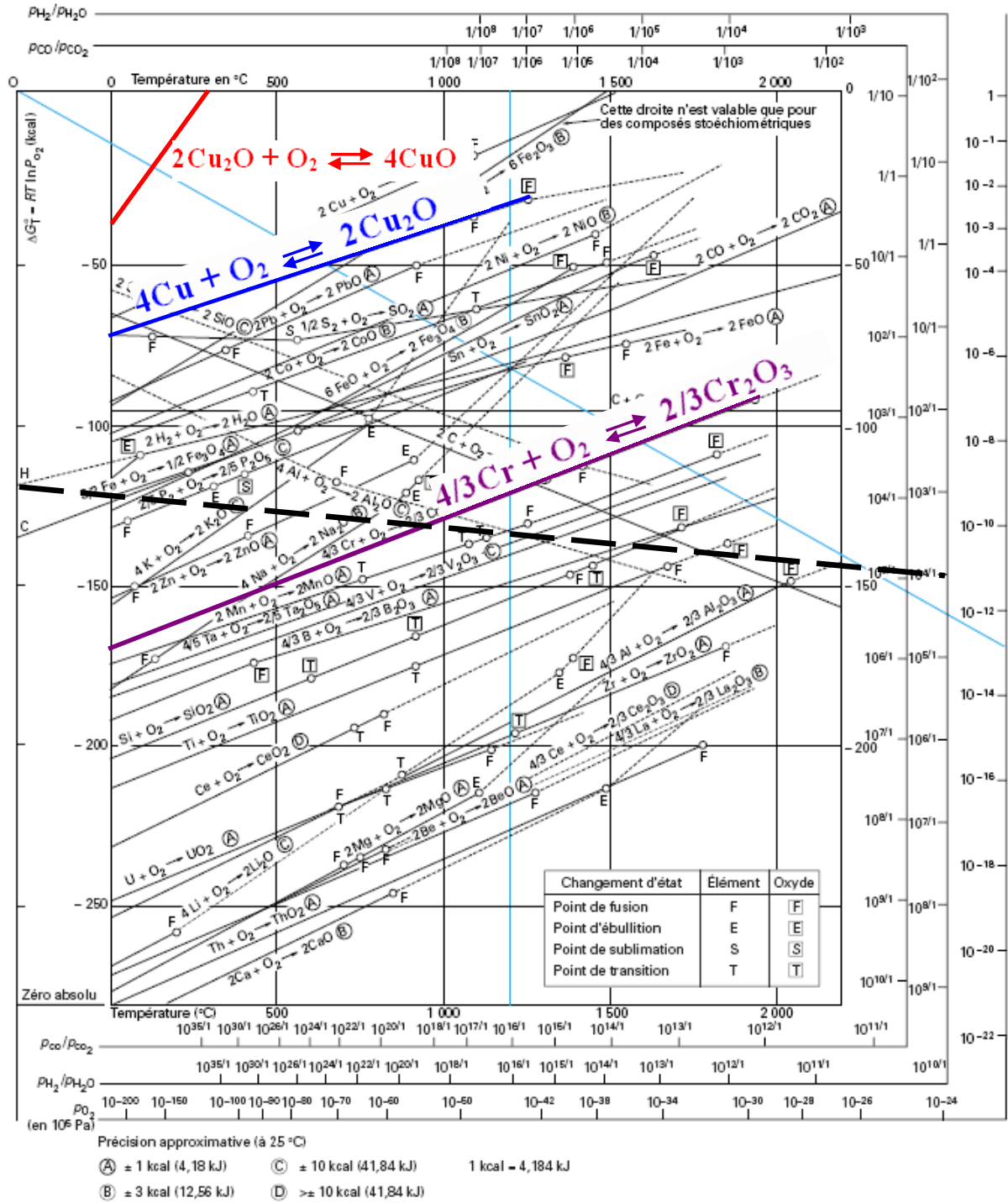
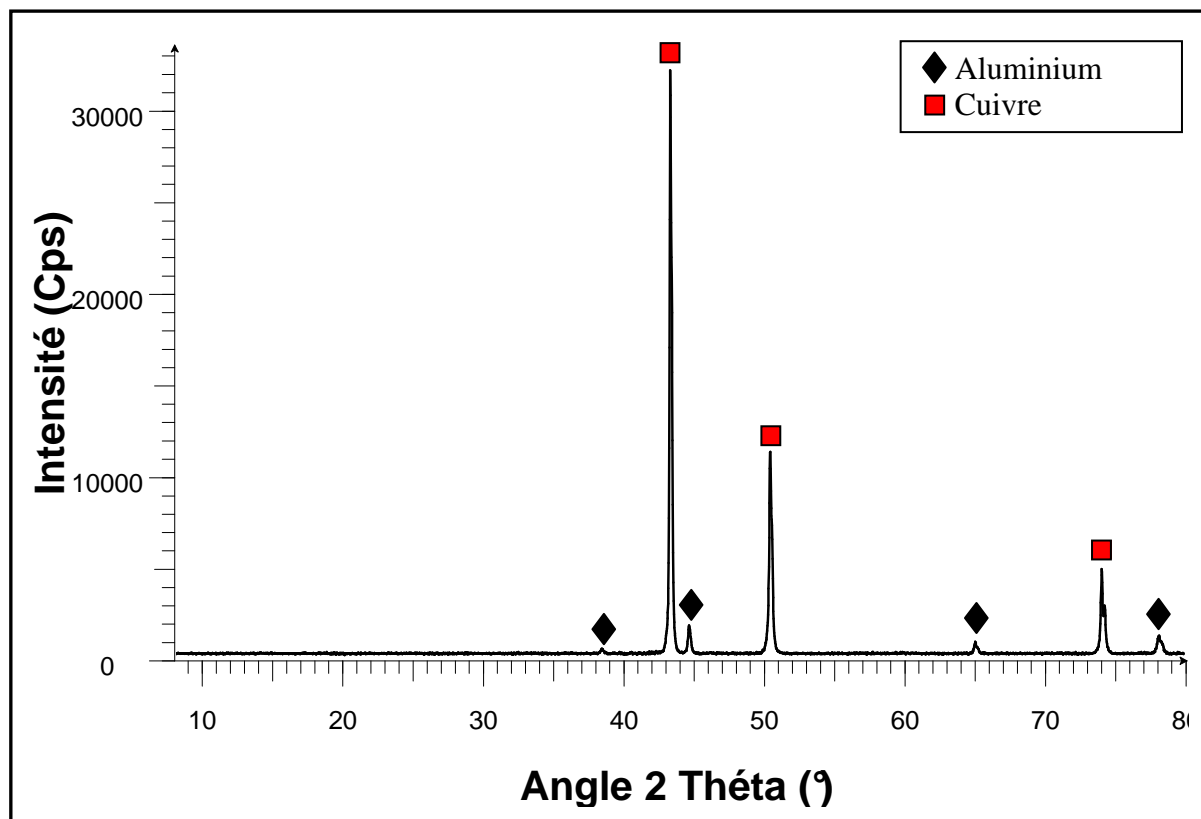


Figure 3-14 : Diagramme d'Ellingham illustrant la stabilité de différents couples métal/oxyde en fonction de la température. La droite en pointillés noirs représente un rapport  $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O}) = 10^4$  correspondant à une bouteille d'Ar/H<sub>2</sub> à 5 % en volume de H<sub>2</sub> [BLA1997]

### 3.3.4.1. Réduction du cuivre allié Cu-Cr (0,77% at.de Cr)

Suite à cette réduction, nous avons analysé la poudre par diffraction des rayons X (Figure 3-15). L'analyse a montré que le cuivre est bien réduit et qu'il se trouve maintenant sous forme de cuivre

métallique. Par contre cette analyse ne permet pas de conclure sur l'état du chrome puisque celui-ci étant présent en quantité inférieure à 1% atomique, nous sommes en dessous de la limite de détection des rayons X.

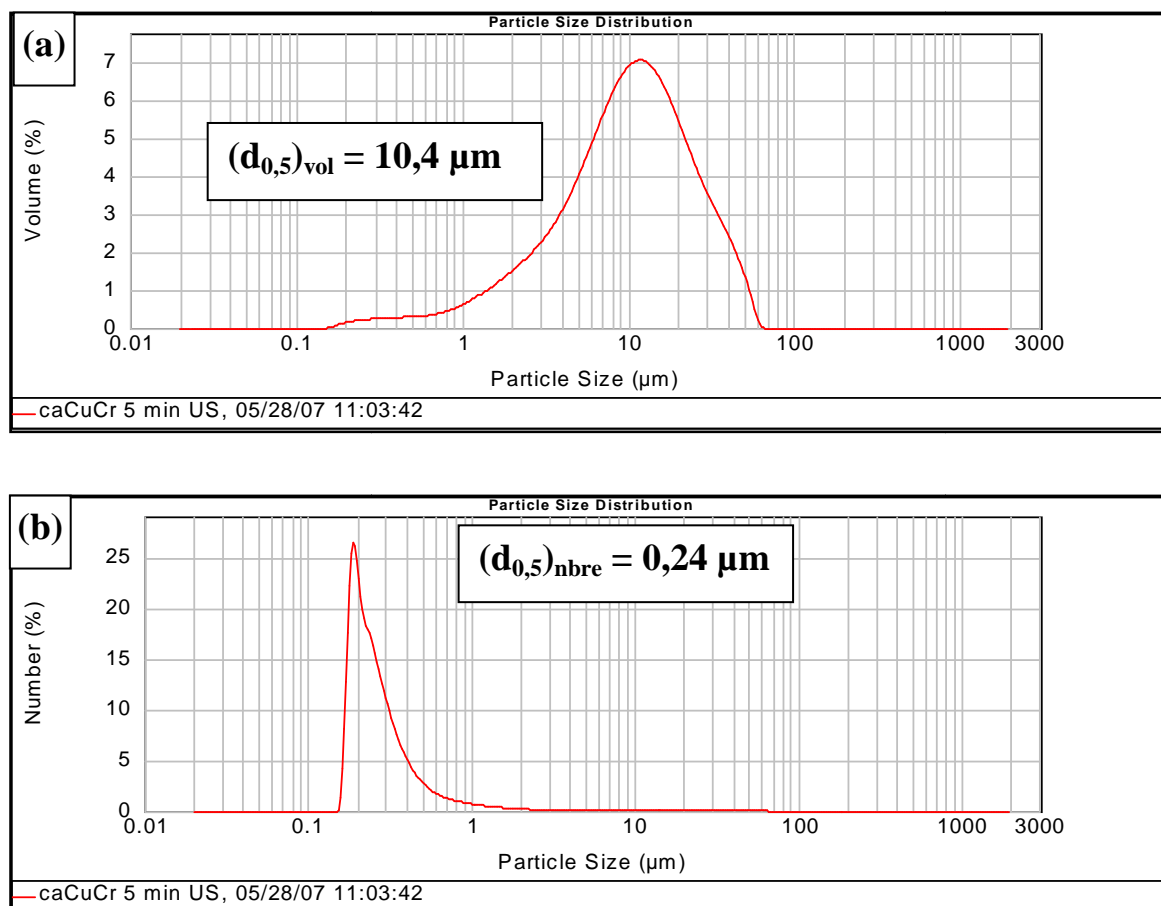


*Figure 3-15 : Diffractogramme d'une poudre Cu-Cr (avec 0,77% at. de Cr) élaborée par la méthode des citrates et traitée à 800°C/2h sous atmosphère réductrice Ar/H<sub>2</sub> (5%). (Les pics de l'aluminium correspondent au porte échantillon)*

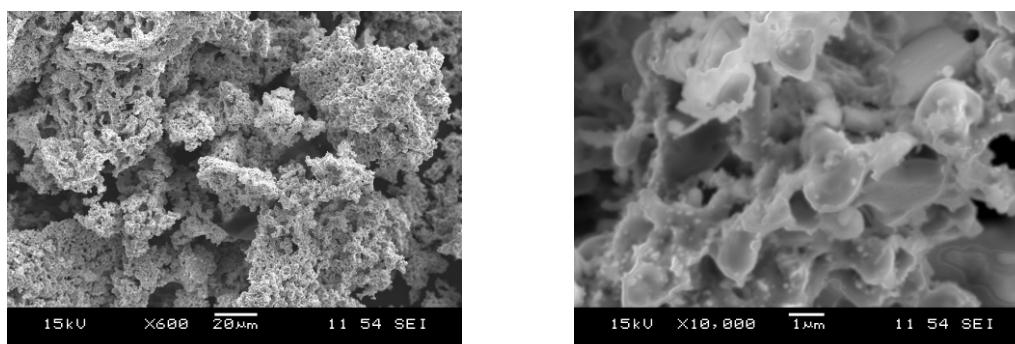
Afin d'étudier la morphologie des grains obtenue par la méthode des citrates, nous avons mesuré la taille des grains par granulométrie laser et nous avons ensuite comparé ces résultats avec des observations en microscopie électronique à balayage (MEB).

La mesure expérimentale en granulométrie laser (Annexe A2) des poudres après l'étape de réduction conduit à une distribution en volume de la taille des particules présentée sur la figure 3-16-a. Cette distribution montre que la taille moyenne des particules ( $d_{0,5}$ )<sub>vol</sub> est de 10,4  $\mu\text{m}$ . Nous pouvons aussi observer sur cette distribution une population de particules de taille comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  qui pourrait correspondre à la taille des grains élémentaires. La distribution en nombre (Figure 3-16-b) montre effectivement qu'un grand nombre de particules ont une taille comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  avec une valeur moyenne ( $d_{0,5}$ )<sub>nbre</sub> de 0,24  $\mu\text{m}$ . Ces observations suggèrent que notre poudre pourrait être constituée de particules d'une dizaine de micromètres résultant de l'agglomération de particules plus petites. Cela est confirmé par une mesure de granulométrie

réalisée après avoir appliqué des ultrasons. En effet, nous observons que la valeur moyenne de la taille des grains en volume diminue alors que celle en nombre reste inchangée, ce qui correspond à la disparition d'une partie des agglomérats. De plus, l'analyse en microscopie électronique à balayage confirme cette hypothèse, puisque nous observons bien des particules composées de fines particules (Figure 1-17).

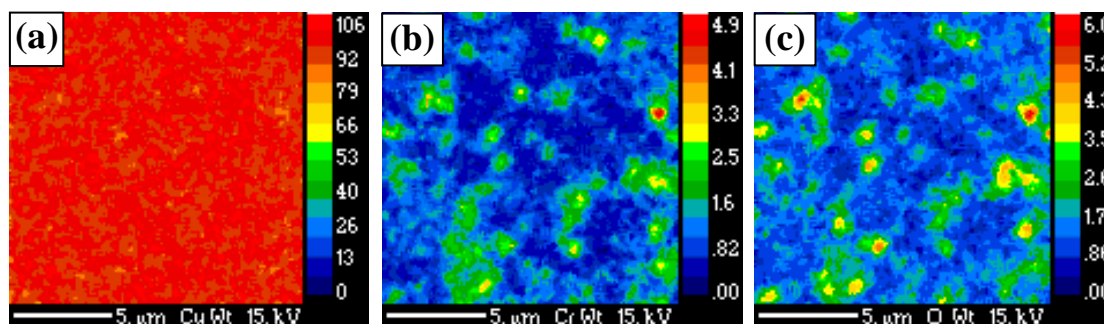


*Figure 3-16 : Distribution de taille de grains (a) en volume et (b) en nombre d'une poudre allié Cu-Cr (avec 0,77% at. de Cr) élaboré par la méthode des citrates.*



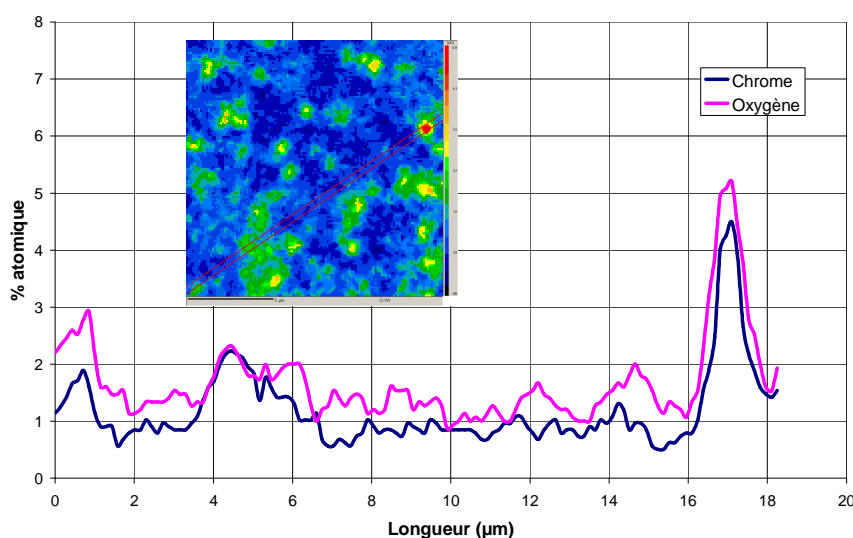
*Figure 3-17 : Micrographies MEB à deux grossissements différents d'une poudre allié de Cu-Cr (avec 0,77% at. de Cr) élaborée par la méthode des citrates.*

Afin de vérifier l'état d'oxydation du chrome ainsi que sa répartition dans le cuivre, nous avons réalisé une étude par microsonde de Castaing en WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry) (Annexe A5) des échantillons Cu-Cr densifiés par compression uniaxiale à chaud. Cette étude a été réalisée au CeCaMA, en collaboration avec M. Lahaye. Elle montre la distribution des éléments cuivre, chrome et oxygène, pour une surface d'analyse de 15 µm de côté et d'environ 1 µm de profondeur (Figure 3-18). Un profil en ligne sur cette zone d'analyse permet de suivre l'évolution quantitative (% massique) du chrome et de l'oxygène (Figure 3-19).



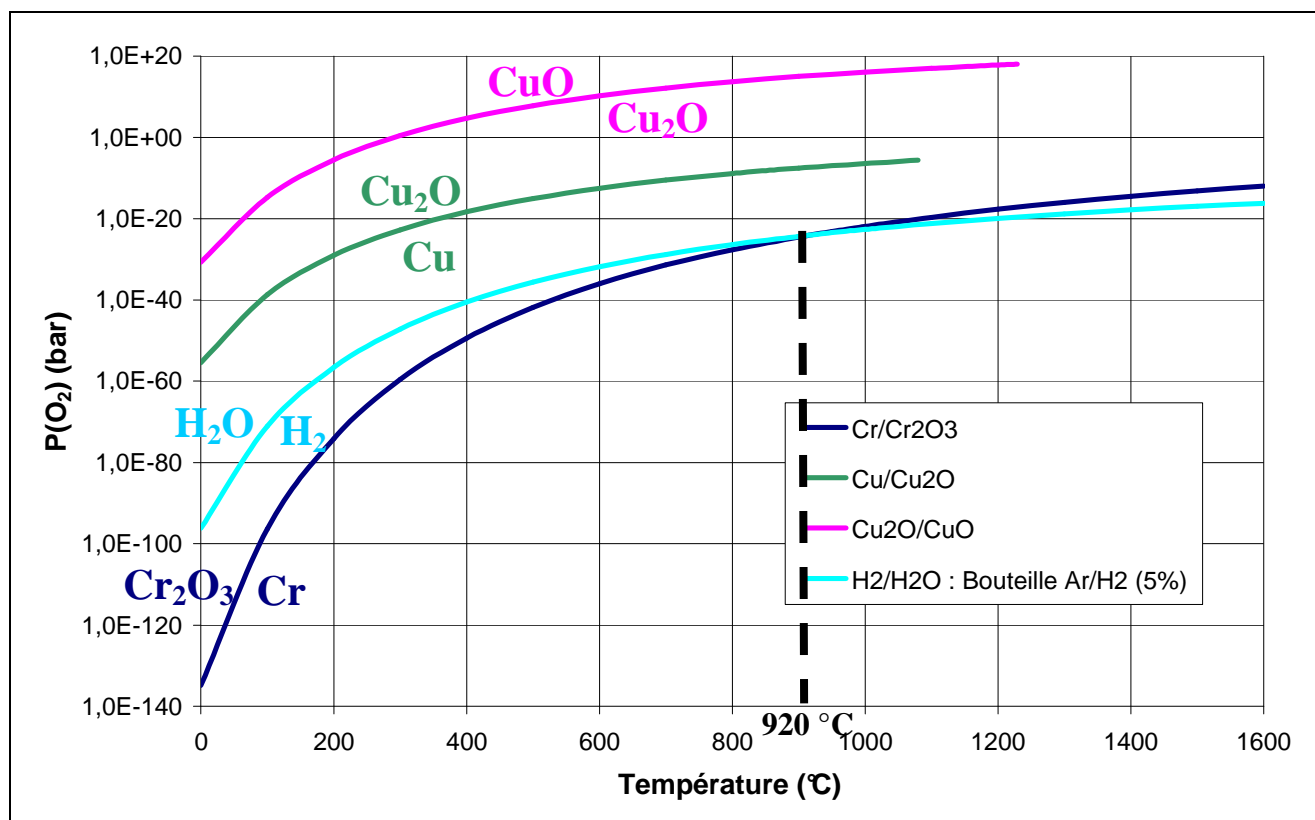
*Figure 3-18 : Cartographies (a) du cuivre, (b) du chrome et (c) de l'oxygène réalisées par microsonde de Castaing sur une poudre densifiée d'alliage Cu-Cr (avec 0,77% at. de Cr) obtenue par la méthode des citrates et traité à 1000°C/1h sous Ar/H<sub>2</sub> (5 % vol.). L'échelle en ordonnée correspond au % massique de l'élément considéré.*

La cartographie du chrome (Figure 3-18-b) montre clairement que la répartition du chrome dans le cuivre n'est pas homogène puisque nous observons des amas de chrome (de couleurs verte et rouge sur la cartographie b de la figure 3-18). De plus, le rapport des pics oxygène et chrome en chaque point d'analyse tend à prouver que le chrome est présent sous forme d'oxyde de chrome, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sur cette ligne d'analyse. Ainsi, le traitement thermique à 1000°C sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.) a permis de réduire l'oxyde de cuivre en cuivre métallique mais il n'a pas permis de réduire l'oxyde de chrome.



*Figure 3-19 : Profil en ligne des éléments chrome et oxygène réalisé sur une poudre densifiée d'alliage Cu-Cr (obtenue par la méthode des citrates et traitée à 1000°C/1h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.).*

Afin de vérifier les données thermodynamiques utilisées précédemment et déterminer de manière plus précise les conditions de réduction, nous avons tracé le diagramme d'Ellingham des couples Cu/Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O/CuO, Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en fonction de la pression partielle de dioxygène p(O<sub>2</sub>) (Figure 3-20). Le couple H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O permet de rendre compte de l'atmosphère présente dans l'enceinte. En effet pour réduire nos poudres, nous avons utilisé un mélange d'argon/hydrogène contenant 5% en volume d'hydrogène et dont le taux d'eau est estimée à 5 ppm (données fournisseurs).



*Figure 3-20 : Diagramme donnant l'évolution de la pression partielle d'oxygène en fonction de la température pour les couples métal/oxyde du chrome et du cuivre. La courbe turquoise représente l'atmosphère réductrice apportée par la bouteille de mélange d'argon/hydrogène à 5% d'hydrogène. Nous avons positionné sur le diagramme les espèces dans leur domaine de prédominance respectif.*

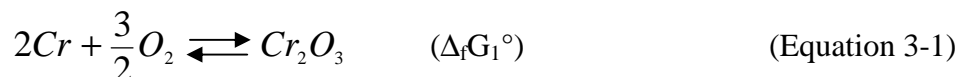
Pour tracer ce diagramme, nous avons pris en compte les valeurs d'enthalpie standard de formation et d'entropie des différents couples (Tableau 3-1) afin de calculer l'enthalpie libre standard de réaction de chaque couple en fonction de la température et déterminer ainsi la pression partielle de dioxygène p(O<sub>2</sub>).

Réactions	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f S^\circ_{298K}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$2Cr(s) + 3/2O_2(g) \rightarrow Cr_2O_3(s)$	-1128	257
$2Cu(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow Cu_2O(s)$	-163	67
$1/2Cu_2O(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow CuO(s)$	-156	276
$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$	-245	52

*Tableau 3-1 : Valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard de formation de différents couples métal/oxyde [JAN].*

- Pour le couple Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La réaction d'oxydation du chrome (Equation 3-1) s'écrit :



- L'enthalpie libre de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^\circ + RT \ln Q_1 \quad \text{avec} \quad Q_1 = \frac{a(Cr_2O_3)}{a(Cr) \times a(O_2)^{3/2}}$$

Le chrome métallique étant considéré comme un corps pur, son activité est prise égale à 1. L'oxyde de chrome est un composé défini, qui peut être considéré comme pur et seul dans sa phase et donc son activité est elle aussi égale à 1. Le dioxygène étant un gaz, son activité est égale au rapport de sa pression partielle sur la pression standard de référence P° prise égale à 1 bar. Dans ces conditions, l'enthalpie libre de réaction peut s'écrire :

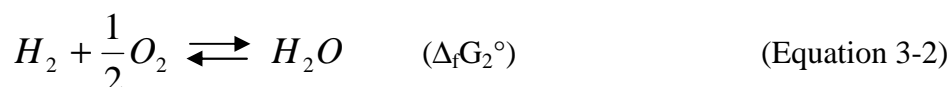
$$\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^\circ + RT \ln \frac{1}{p(O_2)^{3/2}}$$

- A l'équilibre :  $\Delta_r G_1 = 0$  d'où  $p(O_2)^{éq} = \exp\left(\frac{2}{3} \times \frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right)$

Le raisonnement est analogue pour les autres couples métal/oxyde.

- Pour le couple H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

La réaction du dihydrogène avec l'oxygène suit l'équilibre (Equation 3-2) :



- L'enthalpie libre de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G_2 = \Delta_r G_2^\circ + RT \ln Q_2 \quad \text{avec} \quad Q_2 = \frac{a(H_2O)}{a(H_2) \times a(O_2)^{1/2}}$$

Le dioxygène, le dihydrogène et l'eau se trouvant à l'état gazeux, leurs activités sont égales au rapport de leur pression partielle sur la pression standard de référence  $P^\circ$  prise égale à 1 bar. L'enthalpie libre de réaction peut donc s'écrire :

$$\Delta_r G_2 = \Delta_r G_2^\circ + RT \ln \frac{p(H_2O)}{p(H_2) \times p(O_2)^{1/2}}$$

- A l'équilibre :  $\Delta_r G_2 = 0$  d'où 
$$p(O_2)^{eq} = \left[ \frac{p(H_2O)}{p(H_2)} \times \exp\left(\frac{\Delta_r G_2^\circ}{RT}\right) \right]^2$$

Le rapport  $p(H_2O)/p(H_2)$  correspond aux proportions de gaz présentes dans la bouteille et données par le fournisseur, à savoir :  $p(H_2) = 5\%$  et  $p(H_2O) = 5$  ppm. Le rapport  $p(H_2O)/p(H_2)$  est donc égal à  $1.10^{-4}$ .

Ce diagramme (Figure 3-20) permet de conclure que la température minimale requise thermodynamiquement pour réduire de l'oxyde de chrome avec une atmosphère contenant 5% en volume d'hydrogène est donc de  $920^\circ\text{C}$ . Lors du premier essai nous nous étions placés à une température de  $1000^\circ\text{C}$ , supérieure à cette température minimale, et pourtant nous n'avons pas réussi à réduire l'oxyde de chrome. Cette observation nous conduit à penser que l'effet de la cinétique ne peut pas être négligé. Afin de prendre en compte le facteur cinétique, une première solution consiste à augmenter la température de recuit afin d'augmenter la vitesse de réaction, mais notre système contient du cuivre dont la température de fusion est de  $1080^\circ\text{C}$ , il est donc difficile d'augmenter la température sans prendre le risque d'avoir un passage du cuivre de l'état solide à l'état liquide. Nous pouvons aussi influencer sur deux autres paramètres, à savoir, le temps du recuit et l'atmosphère réductrice, pour palier les problèmes de cinétique.

Nous avons choisi d'influer sur ces deux paramètres à la fois, c'est pourquoi nous avons réalisé un recuit à  $1000^\circ\text{C}$  durant 24h et sous une atmosphère plus réductrice que celle délivrée par la bouteille d'Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.). Pour cela, nous avons utilisé une bouteille d'hydrogène pur. Ce traitement thermique n'a pas été concluant puisque, après recuit, nous obtenons une analyse par microsonde de Castaing similaire à celle présentée sur la figure 3-18.

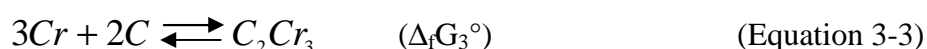
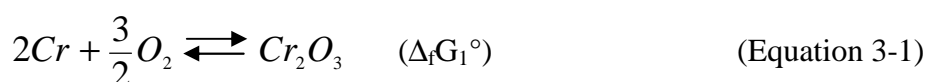


L'augmentation du temps de recuit et de la pression partielle de dioxygène n'ayant pas permis de réduire l'oxyde de chrome, nous avons décidé d'augmenter significativement le temps de recuit afin de palier les problèmes de cinétique mais aussi de mettre en compétition avec le couple Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un autre couple faisant intervenir le carbone, élément constitutif du renfort de nos matériaux composites.

### 3.3.4.2. Réduction du matériau composite Cu-Cr/FC

La différence de p(O<sub>2</sub>) entre une atmosphère contenant 5% en volume d'hydrogène et une atmosphère d'hydrogène pur n'étant pas très importante, nous avons décidé, pour des raisons de sécurité, d'utiliser pour la suite une atmosphère contenant 5% en volume d'hydrogène.

L'échantillon utilisé pour ce test n'est pas uniquement constitué de cuivre allié élaboré par la méthode des citrates car il contient aussi 20% volumique de fibres de carbone. L'ajout des fibres de carbone va se traduire par une compétition entre les réactions de carburation (équation 3-1) et d'oxydation (équation 3-3) du chrome.



Pour 6 moles de chrome, la réaction bilan sera la suivante :



Afin de déterminer le sens de la réaction dans les conditions de l'expérience, nous avons calculé l'enthalpie libre de la réaction donnée en équation 3-4 :

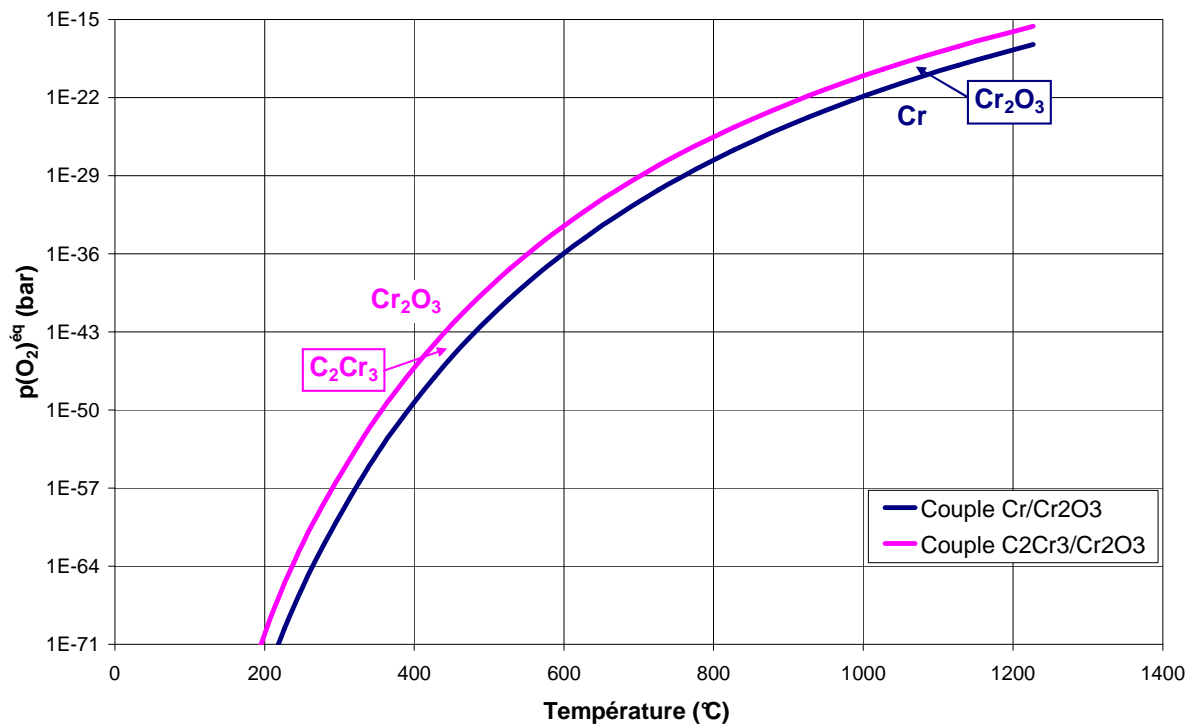
$$\Delta_r G_4 = \Delta_r G_4^\circ + RT \ln \frac{a(Cr_2O_3)^3 \times a(C)^4}{a(C_2Cr_3)^2 \times a(O_2)^{9/2}} \quad \text{avec} \quad \Delta_r G_4^\circ = 3\Delta_f G_1^\circ - 2\Delta_f G_3^\circ$$

Le carbone étant considéré comme pur, son activité est égale à 1. Il en est de même pour l'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le carbure de chrome C<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub> qui, eux, sont des composés définis. L'activité du dioxygène peut s'exprimer en fonction du rapport de sa pression partielle sur la pression standard de réaction prise égale à 1 bar. Dans ces conditions, l'enthalpie libre de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G_4 = \Delta_r G_4^\circ + RT \ln \frac{1}{p(O_2)^{9/2}}$$

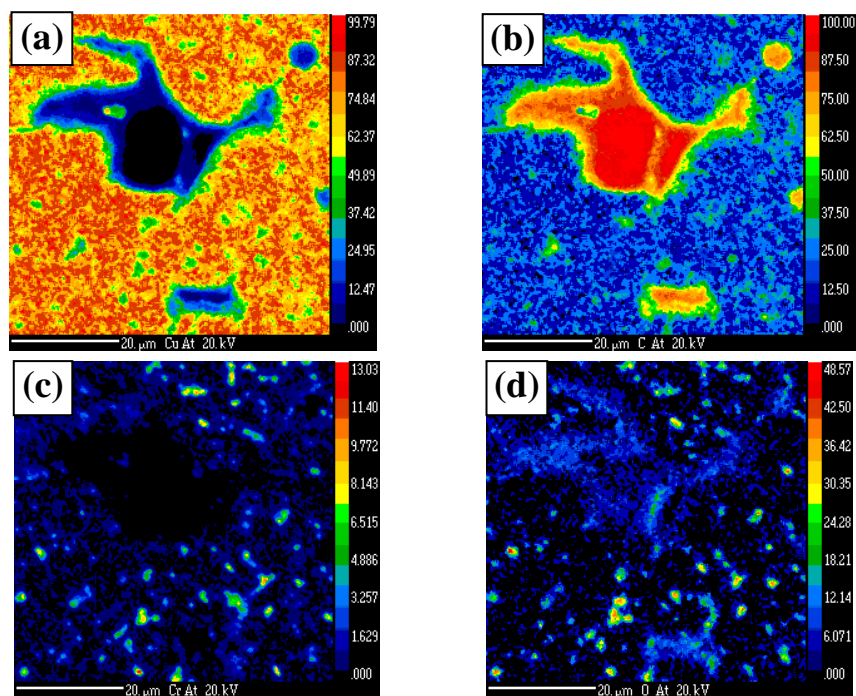
A l'équilibre  $\Delta_r G_4 = 0$  et 
$$p(O_2)^{eq} = \exp\left(\frac{2}{9} \times \frac{\Delta_r G_4^{\circ}}{RT}\right)$$

A partir de cette équation, nous avons tracé les courbes donnant la valeur de  $p(O_2)^{eq}$  en fonction de la température pour les couples  $C_2Cr_3/Cr_2O_3$  et  $Cr/Cr_2O_3$  sur un même graphique (Figure 3-21). Ce graphique montre bien que pour une même valeur de la pression partielle de dioxygène, la transformation de l'oxyde de chrome en chrome se fera à une température plus faible lorsque le système contient du carbone.

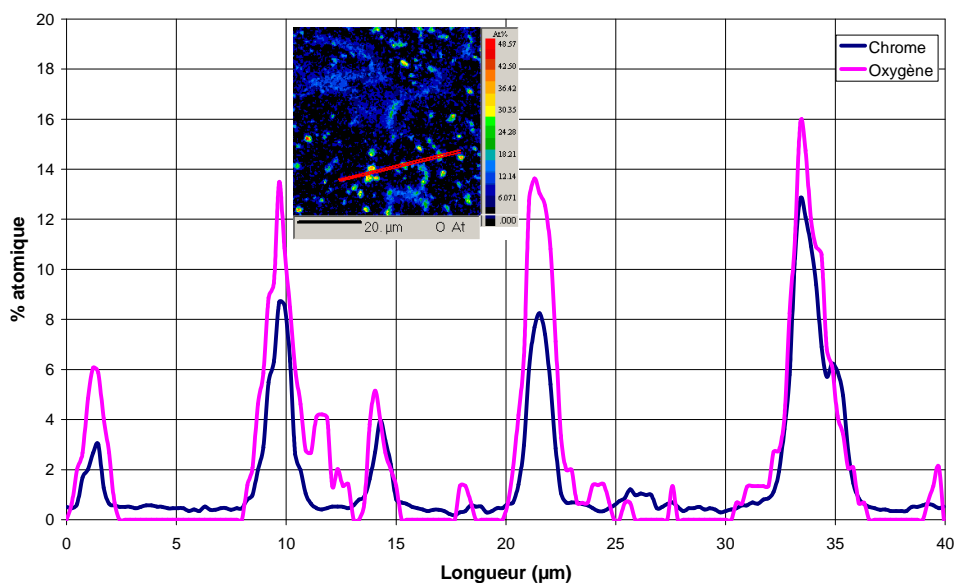


*Figure 3-21 : Graphique donnant l'évolution de la  $p(O_2)^{eq}$  en fonction de la température pour les couples  $Cr/Cr_2O_3$  (en rose) et  $C_2Cr_3/Cr_2O_3$  (en bleu).*

Afin de réduire le chrome, nous avons donc placé le matériau composite dans un four chauffé à 1000°C sous atmosphère Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.) pendant 168h (1 semaine). Nous avons donc, en plus de l'ajout des renforts de carbone, augmenté significativement le temps de recuit afin de palier les problèmes de cinétique. Pour vérifier l'état d'oxydation du chrome dans notre système après un recuit à 1000°C pendant 168h, nous avons réalisé une analyse par microsonde de Castaing. Cette analyse a donné les résultats représentés en figures 3-22 et 3-23. Ces figures montrent que malgré la présence du carbone et un temps de réaction extrêmement long nous n'avons toujours pas réussi à réduire l'oxyde de chrome, et nous observons encore une corrélation entre les profils du chrome et de l'oxygène avec un rapport des pics de l'oxygène et du chrome qui est compatible avec la composition de l'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



*Figure 3-22 : Cartographies (a) du cuivre, (b) du carbone, (c) du chrome et (d) de l'oxygène réalisées par microsonde de Castaing sur un matériau composite Cu-Cr (0,77% at. de Cr) + 30% vol. de fibres de carbone (XN100) obtenue par la méthode des citrates et traité à 1000°C/168h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol. d'H<sub>2</sub>).*



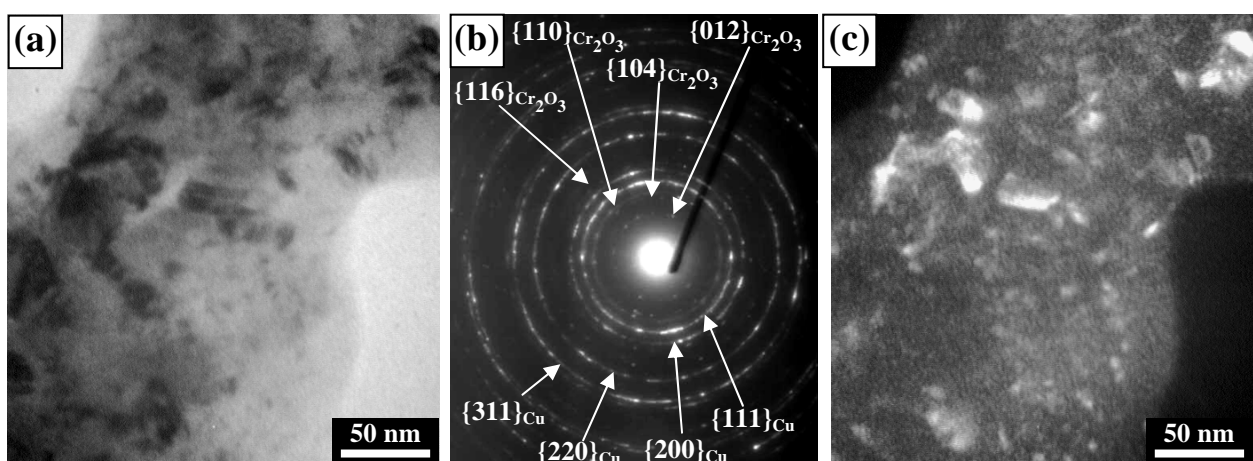
*Figure 3-23 : Profil en ligne des éléments cuivre, carbone, chrome et oxygène réalisées par microsonde de Castaing sur un matériau composite Cu-Cr (0,77% at. de Cr) + 30% vol. de fibres de carbone (XN100) obtenue par la méthode des citrates et traité à 1000°C/168h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.).*

Nous pouvons avancer plusieurs hypothèses pour tenter d'expliquer cette absence de disparition de l'oxyde de chrome. La première pourrait être liée au matériel utilisé pour faire les recuits : il est

possible que le four utilisé ne soit pas suffisamment étanche et que par conséquent l'atmosphère de recuit présente une  $p(\text{O}_2)$  beaucoup plus importante que celle souhaitée. La seconde hypothèse est que la réaction de réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est extrêmement lente aux températures et pressions mises en jeu, et par conséquent nous serions bloqués par des problèmes de cinétique. Une dernière hypothèse consiste à considérer la formation d'un spinelle de type  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  lors de l'élaboration. Ce spinelle est très stable et bloquerait à la fois la réduction du chrome mais aussi sa diffusion en présence de carbone pour former un carbure. En effet, en début de réaction, l'oxyde de chrome et l'oxyde de cuivre sont en présence permettant la réaction (Equation 3-5) de formation du spinelle  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$



Afin de déterminer sous quelle forme est présent le chrome dans la matrice de cuivre, nous avons réalisé des lames minces pour analyser ce type d'échantillons par microscopie électronique en transmission (Figure 3-24).



*Figure 3-24 : Analyse en microscopie électronique en transmission d'un échantillon de Cu-Cr recuit à 1000°C/24h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.). (a) Champ clair de la matrice (b) Cliché de diffraction de la matrice (c) Champ sombre de la matrice réalisé à partir d'une partie de l'anneau  $\{012\}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  du cliché de diffraction (b).*

L'analyse par microscopie électronique en transmission montre une matrice de cuivre allié composée de fines cristallites, ce qui est confirmé par le cliché de diffraction de la zone qui présente des anneaux concentriques composés de nombreuses taches de diffraction. Ces anneaux de diffraction ont été clairement indexés comme provenant de cuivre métallique qui cristallise dans un système cubique à faces centrées et d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , de structure rhomboédrique. Cette analyse confirme donc que le chrome se trouve à l'état d'oxyde de chrome,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , dans la matrice de cuivre. De plus, la micrographie réalisée en champ sombre sur un anneau de diffraction de l'oxyde de chrome montre que la taille des cristallites est très fine, entre 5 et 30 nm.

### 3.3.5. Densification et caractérisations thermiques

Bien que le chrome soit présent sous la forme d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et n'a donc pas diffusé vers le carbone et ceci même après un recuit de 168h à  $1000^\circ\text{C}$ , nous avons tout de même voulu mesurer les propriétés thermiques de ce type d'échantillon. Pour cela nous avons utilisé une poudre de cuivre allié obtenue par la méthode des citrates, que nous avons traité à  $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$  sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (5% vol.) afin de réduire le cuivre. Puis la poudre a été mélangée à 20% vol. de fibres de carbone de type XN100. Ce mélange a ensuite été densifié et traité à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 168h.

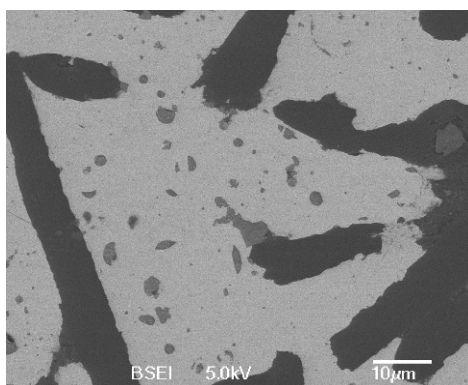
Les conditions usuelles pour densifier totalement une poudre de cuivre dendritique sont une température de  $650^\circ\text{C}$  et une pression 40MPa, pendant 20 minutes. Etant donné que la poudre élaborée par la méthode des citrates est de type dendritique, nous devrions pouvoir appliquer les mêmes conditions de densification. Cependant, la poudre de cuivre utilisée est faiblement alliée en chrome et nous avons vu que pour rester dans le domaine de stabilité du chrome avec une atmosphère d'argon/hydrogène (5% vol.) il est nécessaire de densifier à une température supérieure à  $920^\circ\text{C}$ . C'est pourquoi, pour densifier nos échantillons de poudre alliée, nous avons choisi d'appliquer une température de  $950^\circ\text{C}$  et une pression de 40 MPa pendant 20 minutes, sous une atmosphère réductrice d'argon/hydrogène (5% vol.).

La méthode flash laser a été utilisée pour mesurer la diffusivité thermique de l'échantillon et en déduire, connaissant sa masse volumique et sa chaleur spécifique, sa conductivité thermique. Cette valeur de conductivité thermique est comparée à celle d'un échantillon de référence composé de cuivre pur et de fibres de carbone identique (XN100) et en même quantité, à savoir 20% volumique (Tableau 3-2).

Echantillons	Taux de compacité (%)	Conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	CTE ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )
Cu-Cr	98	370	17
Cu-Cr + 20%XN100 Recuit $1000^\circ\text{C}/168\text{h}$	92	152	17
Cu + 20% XN100	98	230	15

*Tableau 3-2 : Mesures thermo-mécaniques réalisées sur la matrice de Cu-Cr, synthétisée par la méthode des citrates et traitée à  $1000^\circ\text{C}/168\text{h}$  sous atmosphère réductrice, seule et en présence de FC. Ces résultats sont comparés à ceux d'un échantillon de référence Cu/FC élaboré à partir d'une poudre dendritique commerciale de cuivre.*

Ces résultats montrent que la conductivité de l'échantillon élaboré à partir de la méthode des citrates est bien inférieure à celle de l'échantillon référence. Ceci est dû à la présence du chrome sous forme d'oxyde qui a formé des précipités dans la matrice de cuivre (Figure 3-25) et n'a donc pas diffusé à l'interface cuivre/carbone. L'oxyde de chrome réparti ainsi dans la matrice de cuivre se comporte comme une phase isolante ( $\lambda(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 19 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et abaisse la conductivité thermique du matériau. De plus, le recuit de 168 h a engendré de la porosité dans le matériau, certainement liée à la différence de CTE entre la matrice et le renfort et à l'origine d'une délamination aux interfaces fibre/matrice lors du refroidissement du matériau.



*Figure 3-25 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'un matériau composite Cu-Cr/FC élaboré par la méthode des citrates et recuit à 1000°C/168h sous une atmosphère d'argon/hydrogène (5% vol.)*

### **3.4. Conclusion**

La méthode des citrates est donc difficilement utilisable pour élaborer des poudres métalliques alliées de cuivre-chrome. En effet, contrairement à ce que nous avons prévu à partir des données thermodynamiques, il n'a pas été possible de réduire l'oxyde de chrome formé au cours de la synthèse. L'analyse par microscopie électronique en transmission a clairement montré la présence d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  même après un traitement thermique à 1000°C et sous atmosphère réductrice de l'échantillon. La présence de cet oxyde empêche l'amélioration des propriétés thermiques du matériau composite réalisé à partir de ce type de poudre. C'est pourquoi nous avons choisi d'élaborer des matériaux composites en utilisant des poudres atomisées de cuivre allié fabriquées par la société Ceram (Angleterre).

### **Références bibliographiques**

[BLA1997] : P. Blazy et E. Jdid, Article des Techniques de l'Ingénieur, "Introduction à la métallurgie extractive", M2230, p 1-23, 1997.

[GEF2007] : PM. Geffroy et JF. Silvain, "Structural and Thermal Properties of Hot Pressed Cu/C Matrix Composites Materials Used for the Thermal Management of High Power Electronic Devices", Materials Science Forum, Vols. 534-536, pp 1505-1508, 2007.

[HAM1990] : M. Hamalainen et al., Calphad, 14(2), p.125, 1990.

[JAC2000] : K.T. Jacob et al., Z. Metallkd., 91(7), p564, 2000.

[JAN] : Nist-Janaf, M.W. Chase, Thermochemical tables, Journal of Physical and chemical reference data, 4ème édition.

[MAI2006] : P. Maillard, Thèse de doctorat, "Recherche de nouveaux photocatalyseurs actifs en lumière visible : exploration de systèmes (oxy)nitrures, n° 3396, Université de Rennes 1, 2006.

[NET] : Notice de l'appareillage de mesure "Flash Laser" LFA 457 de Netzsch.

[PEC1967] : M. Pechini, Brevet US, "Method of preparing lead alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor", 1967.

[VIN2008] : C. Vincent, Thèse de doctorat, "Le composite cuivre / nanofibre de carbone", n°3664, Université de Bordeaux 1, 2008.

### **Index des tableaux et des figures**

Figure 3-1 : (a) Schéma du montage de compression uniaxiale à chaud utilisé et photographies (b) du montage et (c) de l'intérieur de l'enceinte. ....	92
Figure 3-2 : Diagramme de phase de l'alliage binaire cuivre – chrome [HAM1990] [JAC2000]. ...	93
Figure 3-3 : Four basculant de laboratoire utilisé en fonderie [NAB] .....	93
Figure 3-4 : Photographie d'un échantillon de cuivre coulé en fonderie avec l'ajout de chrome en morceaux. ....	94
Figure 3-5 : Molécule d'acide citrique C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .....	95
Figure 3-6 : Diagramme de prédominance de l'acide citrique en fonction du pH.....	95
Figure 3-7 : Complexation des cations métalliques Mn <sup>+</sup> par l'acide citrique en milieu basique.....	96
Figure 3-8 : Photographies des différentes étapes de la synthèse de poudre par la méthode des citrates : (a) Mise en solution des différentes espèces et chauffage (b) Obtention d'une résine	

noirâtre et visqueuse, (c) Evaporation totale du solvant, obtention d'un solide noir friable, (d) Obtention d'une poudre noire après broyage, (e) Poudre finale obtenue après réduction.....	96
Figure 3-9 : Mode opératoire de la synthèse d'une poudre alliée Cu-Cr par la méthode des citrates. ....	97
Figure 3-10 : (a) Courbe ATG d'une poudre Cu-Cr élaborée par la méthode des citrates et (b) agrandissement entre 700°C et 1000°C. ....	97
Figure 3-11 : (a) Evolution de la perte de masse d'une poudre Cu-Cr élaborée par la méthode des citrates amorphes en fonction du temps de calcination et (b) agrandissement entre 2h et 19h. ....	98
Figure 3-12 : Diffractogramme avant calcination d'une poudre Cu-Cr élaborée par la méthode des citrates. ....	99
Figure 3-13 : Diffractogrammes d'une poudre Cu-Cr (avec 0,77% at. de Cr) élaborée par la méthode des citrates et calcinée à 600°C (en noir) et à 900°C (en bleu). (Les pics de l'aluminium correspondent au porte-échantillon).....	99
Figure 3-14 : Diagramme d'Ellingham illustrant la stabilité de différents couples métal/oxyde en fonction de la température. La droite en pointillés noirs représente un rapport $p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O}) = 10^4$ correspondant à une bouteille d'Ar/H <sub>2</sub> à 5 % en volume de H <sub>2</sub> [BLA1997] .....	101
Figure 3-15 : Diffractogramme d'une poudre Cu-Cr (avec 0,77% at. de Cr) élaborée par la méthode des citrates et traitée à 800°C/2h sous atmosphère réductrice Ar/H <sub>2</sub> (5%). (Les pics de l'aluminium correspondent au porte échantillon).....	102
Figure 3-16 : Distribution de taille de grains (a) en volume et (b) en nombre d'une poudre alliée Cu-Cr (avec 0,77% at. de Cr) élaboré par la méthode des citrates. ....	103
Figure 3-17 : Micrographies MEB à deux grandissements différents d'une poudre alliée de Cu-Cr (avec 0,77% at. de Cr) élaborée par la méthode des citrates. ....	103
Figure 3-18 : Cartographies (a) du cuivre, (b) du chrome et (c) de l'oxygène réalisées par microsonde de Castaing sur une poudre densifiée d'alliage Cu-Cr (avec 0,77% at. de Cr) obtenue par la méthode des citrates et traité à 1000°C/1h sous Ar/H <sub>2</sub> (5 % vol.). L'échelle en ordonnée correspond au % massique de l'élément considéré.....	104
Figure 3-19 : Profil en ligne des éléments chrome et oxygène réalisé sur une poudre densifiée d'alliage Cu-Cr (obtenue par la méthode des citrates et traitée à 1000°C/1h sous Ar/H <sub>2</sub> (5% vol.). ....	104
Figure 3-20 : Diagramme donnant l'évolution de la pression partielle d'oxygène en fonction de la température pour les couples métal/oxyde du chrome et du cuivre. La courbe turquoise représente l'atmosphère réductrice apportée par la bouteille de mélange d'argon/hydrogène à 5% d'hydrogène. Nous avons positionné sur le diagramme les espèces dans leur domaine de prédominance respectif. ....	105



Figure 3-21 : Graphique donnant l'évolution de la  $p(O_2)^{éq}$  en fonction de la température pour les couples Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en rose) et C<sub>2</sub>Cr<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en bleu). ..... 109

Figure 3-22 : Cartographies (a) du cuivre, (b) du carbone, (c) du chrome et (d) de l'oxygène réalisées par microsonde de Castaing sur un matériau composite Cu-Cr (0,77% at. de Cr) + 30% vol. de fibres de carbone (XN100) obtenue par la méthode des citrates et traité à 1000°C/168h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol. d'H<sub>2</sub>). ..... 110

Figure 3-23 : Profil en ligne des éléments cuivre, carbone, chrome et oxygène réalisés par microsonde de Castaing sur un matériau composite Cu-Cr (0,77% at. de Cr) + 30% vol. de fibres de carbone (XN100) obtenue par la méthode des citrates et traité à 1000°C/168h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.). ..... 110

Figure 3-24 : Analyse en microscopie électronique en transmission d'un échantillon de Cu-Cr recuit à 1000°C/24h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.). (a) Champ clair de la matrice (b) Cliché de diffraction de la matrice (c) Champ sombre de la matrice réalisé à partir d'une partie de l'anneau {012}<sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> du cliché de diffraction (b). ..... 111

Figure 3-25 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'un matériau composite Cu-Cr/FC élaboré par la méthode des citrates et recuit à 1000°C/168h sous une atmosphère d'argon/hydrogène (5% vol.). ..... 113

Tableau 3-1 : Valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard de formation de différents couples métal/oxyde [JAN]. ..... 106

Tableau 3-2 : Mesures thermo-mécaniques réalisées sur la matrice de Cu-Cr, synthétisée par la méthode des citrates et traitée à 1000°C/168h sous atmosphère réductrice, seule et en présence de FC. Ces résultats sont comparés à ceux d'un échantillon de référence Cu/FC élaboré à partir d'une poudre dendritique commerciale de cuivre. ..... 112

---

---

# Chapitre 4

## Elaboration et caractérisations des matériaux composites

---

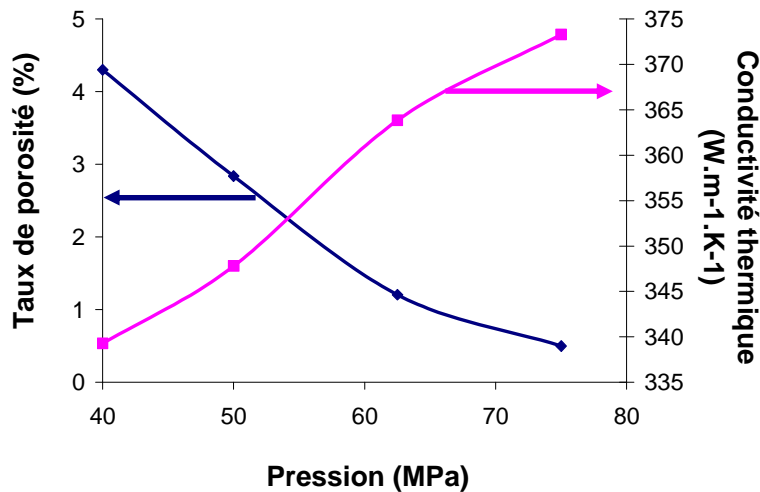
---

<b>4.1. Densification.....</b>	<b>119</b>
<b>4.2. Caractérisations.....</b>	<b>122</b>
4.2.1. Microstructurales et chimiques .....	122
4.2.1.1. Microscopie électronique à balayage.....	122
4.2.1.2. Microsonde de Castaing.....	124
4.2.1.3. Microscopie électronique en transmission (MET).....	126
4.2.2. Mécaniques .....	130
4.2.2.1. Principe de la nanoindentation.....	130
4.2.2.2. Mesures réalisées sur le matériau composite Cu-Cr + 30% CN80C .....	134
4.2.3. Thermiques .....	138
4.2.3.1. Diffusivité thermique : .....	138
4.2.3.2. Coefficient de dilatation thermique : .....	141
<b>4.3. Simulation numérique de matériaux composites .....</b>	<b>144</b>
4.3.1. Cas idéal.....	144
4.3.1.1. Calcul de la conductivité thermique.....	146
4.3.1.2. Calcul du coefficient de dilatation (CTE).....	149
4.3.2. Résistance de contact .....	151
<b>4.4. Conclusion.....</b>	<b>154</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>156</b>
<b>Index des tableaux et des figures .....</b>	<b>157</b>

### 4.1. Densification

Comme cela a été présenté dans le chapitre 1, les poudres atomisées que nous avons utilisées sont des poudres de cuivre faiblement alliées en chrome (0,77% at.) ou en bore (0,29% at.). Ces poudres ont une taille de grains inférieure à 106  $\mu\text{m}$ . Leur répartition en taille est très large ; elle est comprise entre 4  $\mu\text{m}$  et 106  $\mu\text{m}$  avec une valeur moyenne  $d(0,5)$  d'environ 50  $\mu\text{m}$ . Cette forte dispersion de taille de grains pose des problèmes lors de la densification de la poudre et ne permet pas d'obtenir des matériaux avec une forte compacité [GER1996]. Or nous avons vu que la conductivité thermique est une propriété des matériaux qui est très sensible au taux de porosité : il est nécessaire d'avoir une bonne compacité (supérieure à 96%) pour avoir une bonne valeur de conductivité thermique. C'est pourquoi, nous avons tamisé les poudres atomisées de cuivre allié avant de les densifier. Le tamisage nous a permis de sélectionner une poudre avec une taille de grains inférieure à 25  $\mu\text{m}$ .

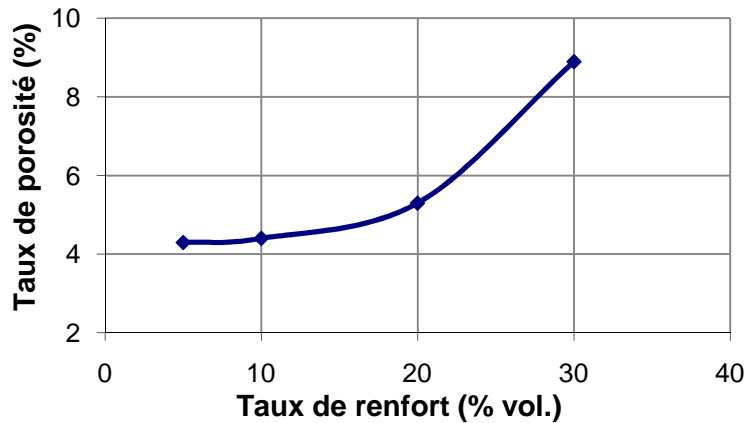
Afin de déterminer les conditions optimales de densification de ces poudres, nous avons densifié la poudre de cuivre faiblement alliée en bore, Cu-B, à la température de 650°C et sous différentes pressions allant de 40 à 75 MPa et nous avons déterminé dans chaque cas le taux de porosité et la conductivité thermique. Les résultats sont regroupés sur la figure 4-1.



*Figure 4-1 : Evolution du taux de porosité (en bleu) et de la conductivité thermique (en rose) en fonction de la pression appliquée lors de la compression uniaxiale à 650°C d'une poudre atomisée d'alliage Cu-B*

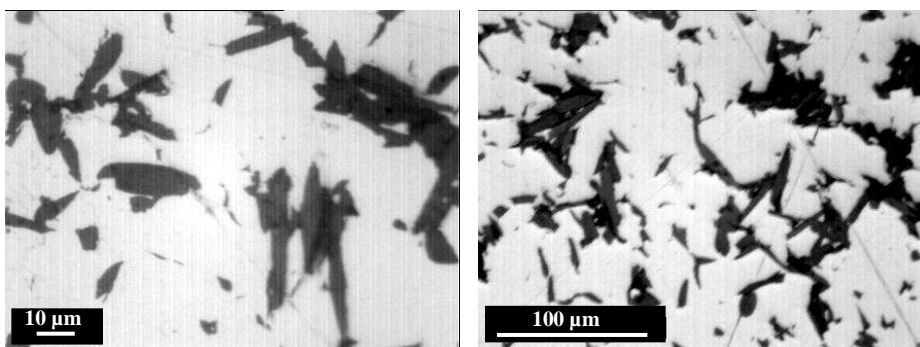
La figure 4-1 montre que les meilleures conditions de densification correspondent à une pression appliquée de 75 MPa, à une température de 650°C, pendant 20 minutes. De plus, ce graphique permet de vérifier que la conductivité thermique augmente lorsque le taux de porosité diminue.

Une fois les conditions de densification déterminées, nous avons mélangé les fibres de carbone en différentes proportions (5, 10, 20 et 30% volumique) à la poudre de cuivre alliée atomisée puis nous avons densifié le mélange dans les conditions définies précédemment, à savoir, une température de 650°C sous une pression de 75 MPa pendant 20 minutes. Nous avons mesuré pour chaque proportion de renfort, le taux de porosité. Les résultats sont reportés sur la figure 4-2.



*Figure 4-2 : Evolution du taux de porosité en fonction de la proportion de renfort dans un matériau composite Cu-B + fibre de carbone (FC) densifié à 650°C / 75 MPa / 20 min.*

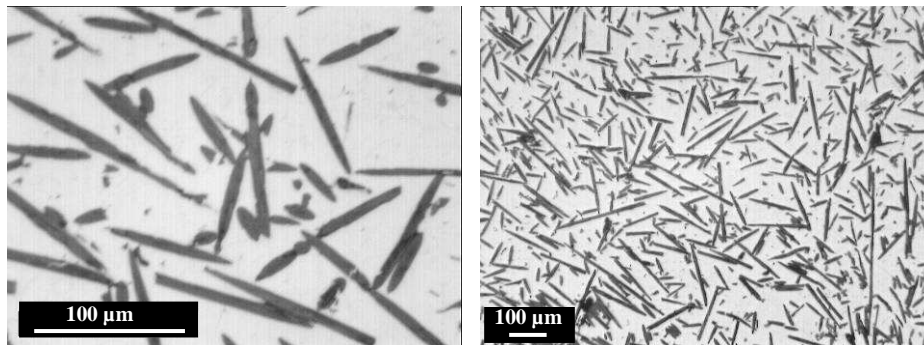
Ces résultats montrent que le taux de porosité augmente avec le taux de renfort. Cette détérioration de la compacité du matériau s'explique facilement en observant les micrographies optiques du matériau composite (Figure 4-3). En effet ces micrographies montrent clairement que les fibres de carbone ne sont pas réparties de manière homogène dans la matrice entraînant la formation d'amas qui ne sont pas densifiés et qui engendrent de la porosité. De plus, ces micrographies montrent une forte détérioration des fibres de carbone, de nombreux débris sont observés dans la matrice et très peu de fibres ont conservé leur longueur initiale de 100 µm.



*Figure 4-3 : Micrographies optiques d'un échantillon Cu-B + 20%FC densifié à 650°C/75MPa/20mins*

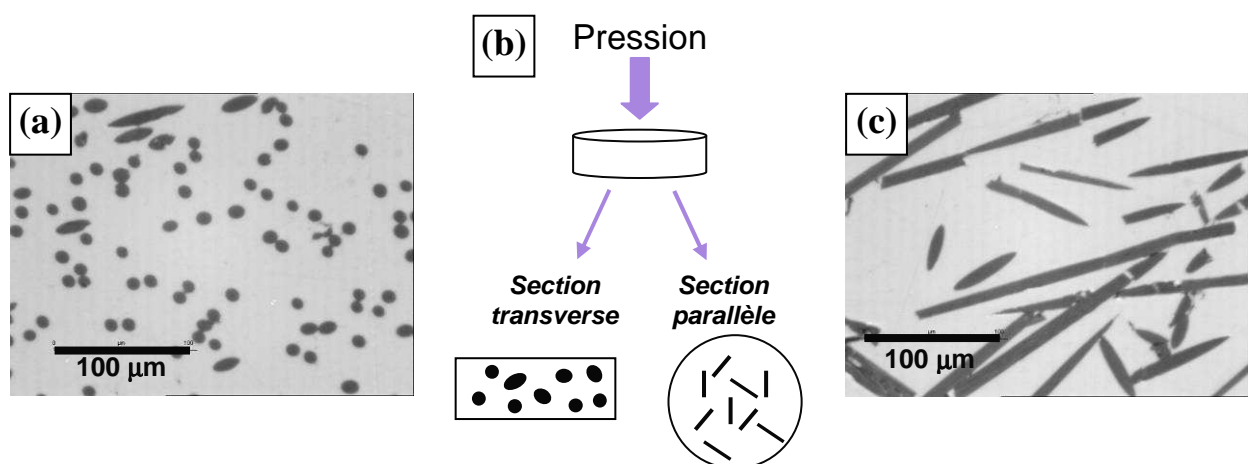
Afin d'éviter la détérioration des fibres de carbone tout en augmentant la compacité du matériau, nous avons décidé de diminuer la pression exercée lors de la compression et d'augmenter la

température de densification. Nous avons donc décidé de densifier les échantillons à une température de 950°C et sous une pression de 40 MPa pendant 20 minutes. De plus, pour éviter la formation d'amas de fibres qui gêneraient la densification et avoir un mélange homogène, nous avons optimisé les conditions de mélanges (type de mélangeur, temps et vitesse de rotation) avant densification. Avec ces nouvelles conditions de densification nous obtenons les résultats de la figure 4-4. Nous observons alors une répartition homogène des fibres de carbone, peu d'amas, et une bonne compacité (97%).



*Figure 4-4 : Micrographies optiques d'un échantillon Cu-Cr + 30 vol.% FC densifié à 950°C / 40MPa / 20 min.*

Les micrographies représentées en figure 4-4 ont été prises dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression et nous pouvons remarquer que dans ce plan les fibres de carbone apparaissent en grande majorité sous forme de bâtonnets, elles se sont donc orientées préférentiellement dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression. En effet lors de la densification, la ductilité du cuivre permet aux fibres de carbone de se réorienter dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression afin de minimiser les contraintes (Figure 4-5).



*Figure 4-5 : Micrographies optiques en section (a) transverse et (c) parallèle d'un matériau composite Cu/FC élaboré par compression uniaxiale à chaud et (b) schéma donnant l'orientation des fibres en fonction du plan de coupe.*

Maintenant que nous avons déterminé les conditions de densifications des matériaux composites, nous pouvons les densifier afin de les caractériser d'un point de vue microstructural, chimique, mécanique et thermique.

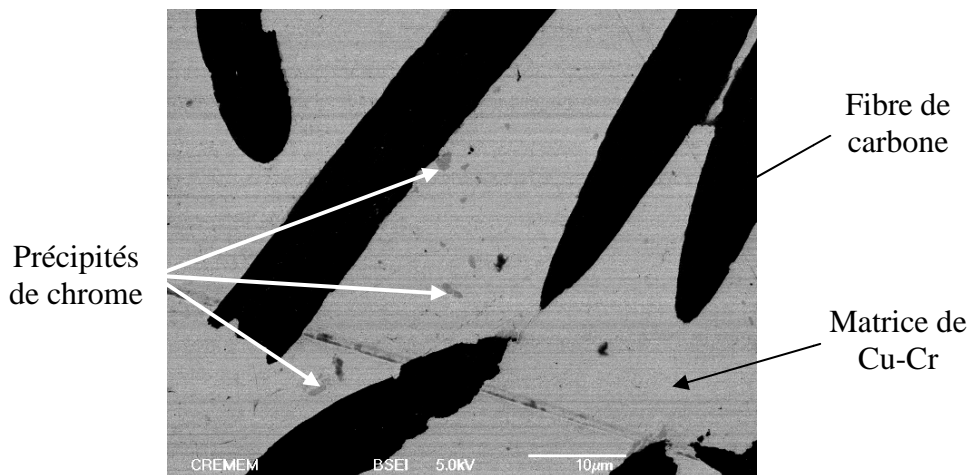
## **4.2. Caractérisations**

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, il est nécessaire de réaliser un traitement thermique des échantillons alliés afin de permettre la diffusion de l'élément d'addition vers l'interface cuivre/carbone. Pour être sûr que l'élément d'addition ait totalement diffusé vers l'interface en laissant une matrice de cuivre pure, nous avons décidé de réaliser un traitement thermique à 1000°C durant 24 heures sous argon/hydrogène (5% vol.) afin d'éviter l'oxydation du matériau.

### **4.2.1. Microstructurales et chimiques**

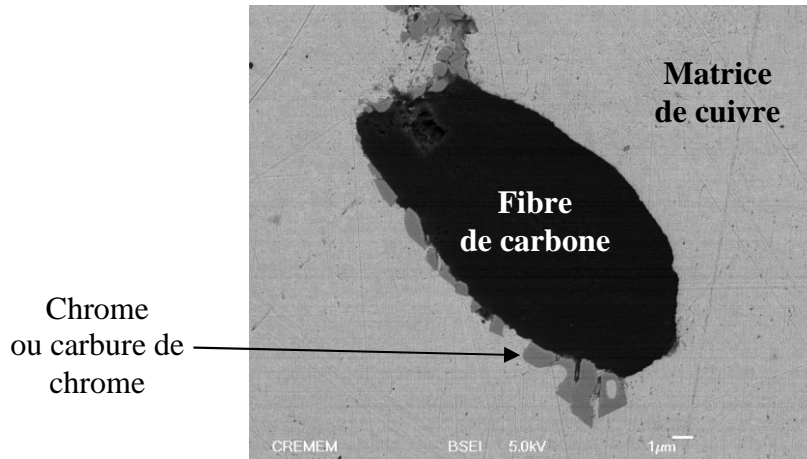
#### *4.2.1.1. Microscopie électronique à balayage*

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un canon à émission de champ (FEG : Field Emission Gun), afin de caractériser la microstructure d'un échantillon avant et après un recuit à 1000°C / 24 h. Cette analyse a été réalisée au Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse (CREMEM), en collaboration avec E. Sellier. Sur la micrographie en électrons rétrodiffusés d'un échantillon non recuit (Figure 4-6) de Cu-Cr/FC, nous observons des précipités de chrome dans la matrice de cuivre mais aussi quelques-uns à l'interface fibre/matrice. La température élevée (950°C) de la densification a déjà permis la diffusion d'une partie de l'élément d'addition vers l'interface cuivre/carbone mais pas en totalité.



*Figure 4-6 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés d'une zone représentative d'un échantillon Cu-Cr + 30%CN80C densifié à 950°C / 40 MPa / 20 min et non recuit. Sur cette micrographie, les fibres de carbone sont en noir, la matrice est gris clair et les petits amas gris foncé que nous pouvons observer dans la matrice sont des amas de chrome.*

En ce qui concerne l'échantillon qui a subi le traitement thermique (Figure 4-7), nous observons dans ce cas une matrice de cuivre exempte de chrome et des grains d'éléments d'addition qui se sont formés à l'interface cuivre/carbone.

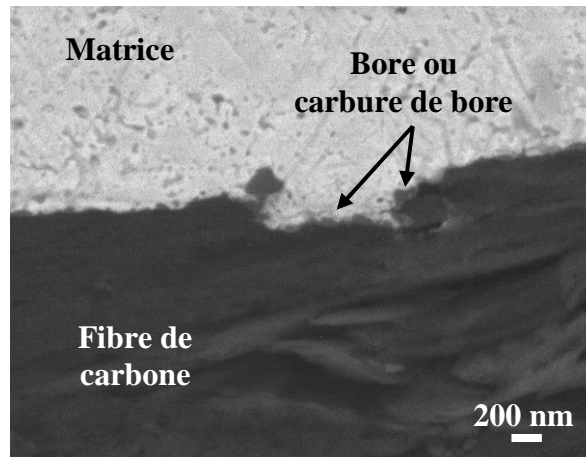


*Figure 4-7 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés d'une zone d'un échantillon Cu-Cr + 30%CN80C densifié à 950°C / 40 MPa / 20 min et recuit à 1000°C / 24 h sous Ar/H<sub>2</sub> (5%).*

Nous pouvons remarquer sur les micrographies qu'à cette échelle d'analyse, la répartition de l'élément d'addition à l'interface cuivre/carbone n'est pas uniforme. En effet, nous n'observons pas une couche uniforme de chrome ou de carbure de chrome autour de la fibre mais des grains répartis aléatoirement à l'interface fibre/matrice. Il semble donc exister dans le matériau composite recuit des interfaces fibre/matrice sans chrome à l'interface.

Cette étude en MEB-FEG, n'a pas donné de résultats concluant pour les matériaux composites à matrice de cuivre-bore. Nous avons observé en électrons rétrodiffusés des microstructures similaires avant et après recuit. Le MEB étant une technique qui, en électrons rétrodiffusés, est très sensible aux éléments (contraste proportionnel au numéro atomique Z moyen), nous aurions dû voir plus facilement le bore que le chrome puisque celui-ci possède Z plus faible. Le bore étant présent en très faible quantité (0,18 % atomique), sa détection est beaucoup plus difficile que celle du chrome. En effet si celui-ci a bien migré à l'interface cuivre/carbone, cette zone interfaciale devrait être très fine. De plus, le carbone et le bore possédant un numéro atomique proche, il sera plus difficile de les différencier. Si nous observons la zone interfaciale Cu-B/FC à plus fort grossissement, sur l'échantillon recuit, nous pouvons mettre en évidence par endroits quelques fines zones grises qui peuvent être associées à des amas de bore ou de carbure de bore (Figure 4-8).





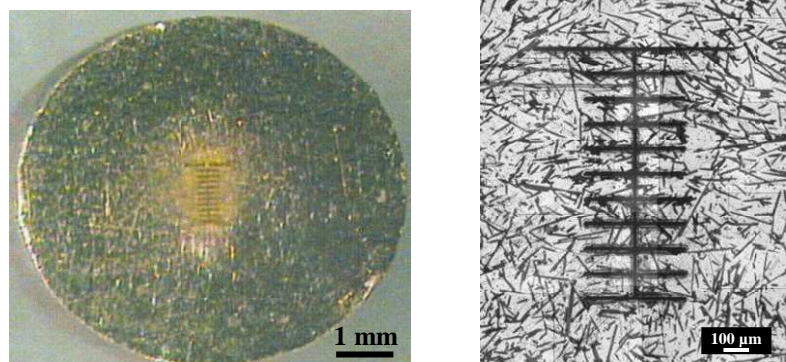
*Figure 4-8 : Micrographie MEB réalisée en électrons rétrodiffusés d'un échantillon Cu-B + 30% XN100 densifié à 950°C / 40 MPa / 20 min et recuit à 1000°C/24h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.)*

Cette étude par microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer, surtout dans le cas du chrome, une répartition différente de l'élément d'addition, avant et après recuit. Mais, afin de mieux analyser la répartition de l'élément d'addition dans le matériau composite, nous avons décidé d'utiliser la microsonde de Castaing.

#### *4.2.1.2. Microsonde de Castaing*

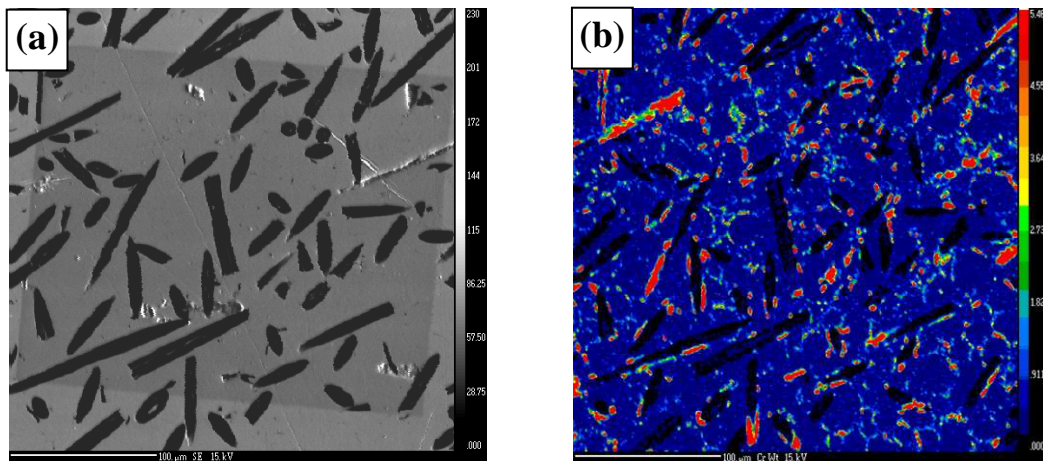
L'étude par microsonde de Castaing a été réalisée uniquement sur les matériaux composites obtenus avec l'alliage de cuivre-chrome car l'alliage de cuivre-bore contient une trop faible quantité de bore (0,18 % atomique), inférieure à la limite de détection de l'appareil, et qui ne peut donc pas être identifié par cette méthode.

Préalablement à cette étude, nous avons fait graver, par la société AlphaNov un repère sur nos échantillons (Figure 4-9) afin de pouvoir par la suite retrouver la zone d'étude et faire des analyses mécaniques sur des zones particulières de l'échantillon (ceci sera détaillé dans le paragraphe 4.2.2).

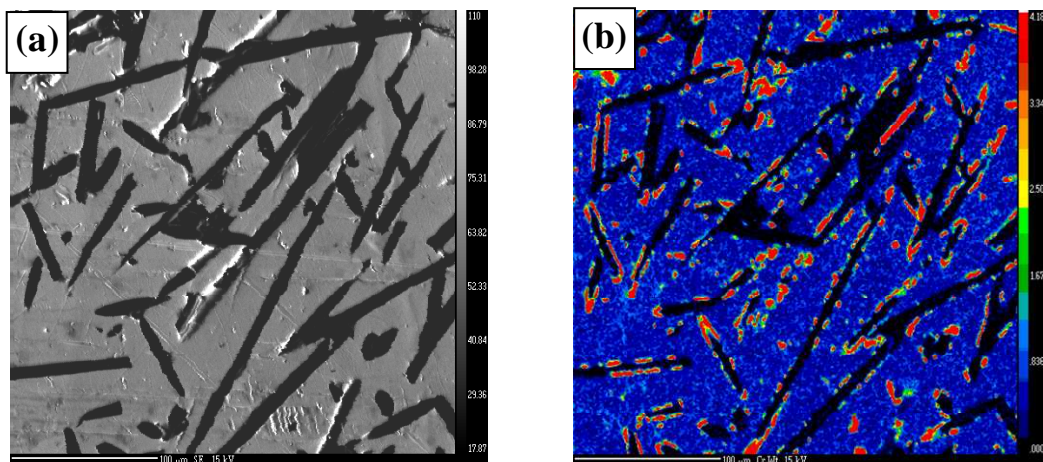


*Figure 4-9 : Micrographies optiques du repère gravé au laser sur les échantillons*

Cette étude nous a permis d'obtenir les cartographies du chrome d'un matériau composite Cu-Cr + 30% volumique de fibres de carbone de type CN80C et cela dans le cas d'un échantillon non recuit (Figure 4-10) et d'un échantillon recuit (Figure 4-11). Nous observons sur la cartographie de l'échantillon non recuit (Figure 4-10-b) que le chrome est présent à la fois dans la matrice de cuivre et à l'interface fibre/matrice. Alors que dans le cas de l'échantillon recuit (Figure 4-11-b), le chrome se trouve principalement à l'interface fibre/matrice, la matrice contenant peu ou pas de chrome. Le traitement thermique appliqué à l'échantillon a donc bien permis la diffusion de l'élément d'addition vers l'interface fibre/matrice.



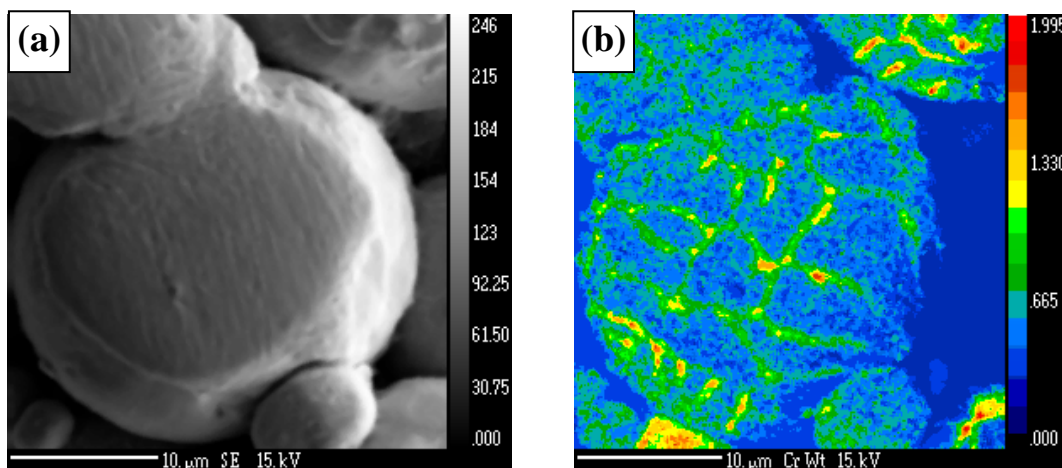
*Figure 4-10 : (a) Micrographie en électron secondaire d'un échantillon de Cu-Cr+30%CN80C non recuit et (b) cartographie du chrome dans cette zone réalisée par microsonde de Casting.*



*Figure 4-11 : (a) Micrographie en électron secondaire d'un échantillon de Cu-Cr+30%CN80C recuit 1000°C/24h et (b) cartographie du chrome dans cette zone réalisée par microsonde de Casting.*

Nous pouvons aussi remarquer sur la cartographie du chrome de l'échantillon non recuit (Figure 4-10-b), que le chrome est localisé principalement à la surface des grains élémentaires Cu-Cr (joint de grain dans le matériau composite) puisque nous y voyons apparaître la forme sphérique des grains de poudre atomisée de départ. Afin de savoir si ce phénomène est dû à la température appliquée pendant la compression ou à la méthode de fabrication des poudres, nous avons analysé par microsonde de Castaing la poudre atomisée de cuivre allié brute qui a seulement été densifiée à froid (Figure 4-12). Cette analyse montre que les grains de poudre atomisée sont polycristallins et que le chrome est réparti aux sous-joints de grains de ces particules atomisées. Le chrome que nous observons dans la matrice sur la cartographie de l'échantillon non recuit a donc déjà diffusé et s'est accumulé à la surface des grains élémentaires.

Normalement, le chrome aurait dû se trouver en solution solide dans le cuivre et ne pas apparaître aux joints de grains, mais lors de l'élaboration des poudres atomisées, la vitesse de refroidissement des gouttelettes métalliques n'a pas été suffisamment rapide pour maintenir le chrome en solution solide dans le cuivre.



*Figure 4-12 : (a) Image en électron secondaire de la poudre atomisée de Cu-Cr compactée à froid et (b) cartographie du chrome dans cette zone réalisée par microsonde de Castaing.*

L'analyse par microsonde de Castaing a permis de montrer que comme nous l'avons prévu, suite au traitement thermique réalisé le chrome a diffusé au travers de la matrice vers l'interface cuivre/carbone. Cette analyse ne permettant pas de déterminer s'il y a eu une réaction chimique à l'interface et si nous avons formé une nouvelle espèce de type carbure, nous avons réalisé une analyse complémentaire par microscopie électronique en transmission.

#### 4.2.1.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Pour réaliser l'analyse par microscopie électronique en transmission des lames minces transparentes aux électrons ont été préparées comme indiqué en Annexe A5. Cette technique d'analyse permet à

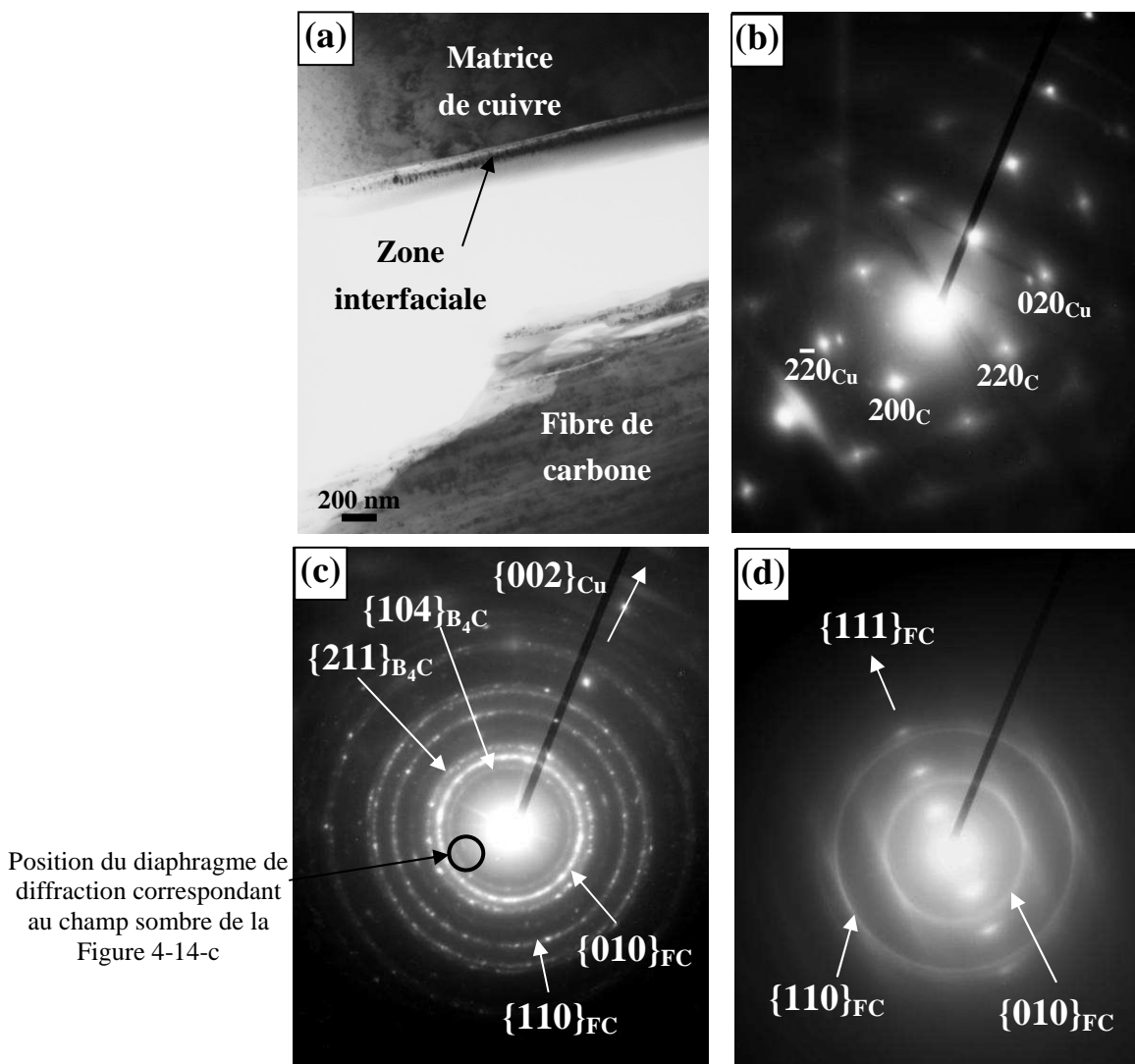
la fois de réaliser des images à une échelle beaucoup plus petite que la microscopie électronique à balayage mais aussi de faire des clichés de diffraction afin de déterminer la structure cristallographique de l'espèce analysée. Il est donc nécessaire pour ce type d'analyse de connaître la structure cristallographique des différents éléments présents dans nos matériaux composites (Tableau 4-1). Cette analyse nous a permis d'obtenir les micrographies de la figure 4-13 ainsi que les clichés de diffraction associés. La micrographie (a) de la figure 4-13 montre 3 zones distinctes, en haut la matrice de cuivre, puis accolée à la matrice, nous observons une zone interfaciale et enfin la fibre de carbone. Sur cette micrographie, la fibre de carbone n'adhère plus à la zone interfaciale, elle est séparée de celle-ci par un artefact d'amincissement créé lors de la préparation de lame mince. Des clichés de diffraction de ces 3 zones ont été réalisés afin de déterminer la structure cristallographique et par conséquent les espèces chimiques présentes dans chaque zone. Le cliché de diffraction réalisé dans la matrice (Figure 4-13-b) confirme bien que celle-ci est composée de cuivre métallique. Ce cliché de diffraction ne montre pas de traces de l'élément d'addition dans la matrice de cuivre, ce qui confirme que s'il reste de l'élément d'addition dans la matrice de cuivre celui-ci se trouve en solution solide et non pas sous forme de précipité. Dans ce cas le paramètre de maille du cuivre suit la loi de Végard.

Matériaux	Structure cristalline	Paramètres de maille	Groupe d'espace
Cuivre	Cubique faces centrées	$a = 362 \text{ pm}$	Fm3m
Chrome	Cubique centré	$a = 229 \text{ pm}$	Im3m
Bore	Rhomboédrique	$a = 507 \text{ pm}$ $\alpha = 58,4^\circ$	R3m
Carbure de chrome $\text{Cr}_3\text{C}_2$	Orthorhombique	$a = 552 \text{ pm}$ $b = 282 \text{ pm}$ $c = 1150 \text{ pm}$	Pnma
Carbure de bore $\text{B}_4\text{C}$	Rhomboédrique	$a = 560 \text{ pm}$ $\alpha = 58^\circ$	R3m

*Tableau 4-1 : Propriétés structurales des différents matériaux utilisés dans cette étude.*

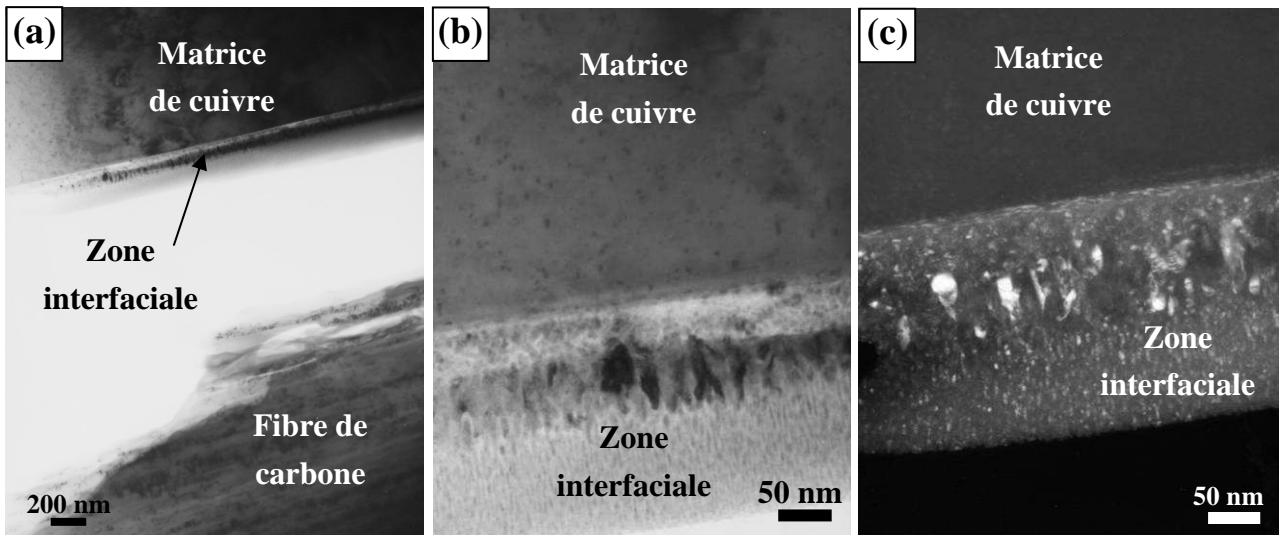
Le cliché de diffraction réalisé dans la fibre de carbone présente des anneaux concentriques ainsi qu'une ligne de taches de diffraction. Les anneaux concentriques sont liés à la structure de la fibre de carbone qui est composée de plan graphitique d'orientations variées. La rangée systématique {111} traduit l'orientation préférentielle des plans graphitiques le long de l'axe de la fibre de carbone (la rangée {111} est perpendiculaire à l'axe de la fibre de carbone observée sur la micrographie de la figure 4-13-a).

Le cliché de diffraction réalisé dans la zone interfaciale présente aussi des anneaux concentriques composés de nombreuses fines taches de diffraction. Nous pouvons donc en conclure que la zone interfaciale est polycristalline, de taille de grains nanométriques. Nous avons indexé des anneaux correspondant à la fibre de carbone, les taches de diffraction correspondant au cuivre et les anneaux restant ont été clairement identifiés comme appartenant à des carbures ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans le cas de Cu-Cr et  $\text{B}_4\text{C}$  dans le cas de Cu-B). De plus, nous avons réalisé une image en champ sombre de la zone interfaciale à partir du cliché de diffraction, en faisant l'image avec une partie des anneaux de diffraction correspondant au carbure. Ce champ sombre nous a permis d'imager les cristallites correspondant à cette orientation préférentielle qui apparaissent en clair sur la micrographie 4-14-c. Ces cristallites sont de petites tailles, de l'ordre de la dizaine de nanomètres (Figure 4-14).



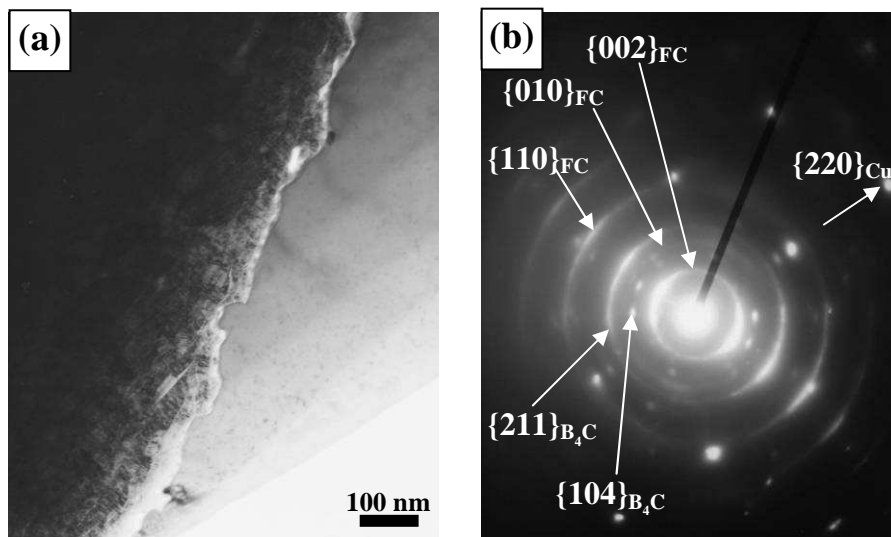
*Figure 4-13 : Analyse par microscopie électronique en transmission d'un échantillon de Cu-B + 30%XN100 recuit à 1000°C/24h sous Ar/H2 (5% vol.). (a) Champ clair de la zone d'étude avec, de haut en bas, la matrice de cuivre, l'interface, et la fibre de carbone ; (b) cliché de diffraction réalisé dans la matrice de cuivre (axe [001] du cuivre) ; (c) cliché de diffraction réalisé dans la zone interfaciale ; (d) cliché de diffraction réalisé dans la fibre de carbone.*





*Figure 4-14 : Analyse par microscopie électronique en transmission d'un échantillon de Cu-B + 30%XN100 recuit à 1000°C/24h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.). (a) Champ clair large de la zone d'étude avec, de haut en bas, la matrice de cuivre, l'interface, et la fibre de carbone ; (b) agrandissement en champ clair de la zone interfaciale ; (c) Champ sombre de la zone interfaciale réalisé à partir de l'anneau  $\{104\}_{B_4C}$  du cliché de diffraction de la figure 4-13-c.*

Lors de l'analyse de ce même échantillon mais sur une autre zone, nous avons aussi observé des interfaces qui présentent des contrastes différents, pas ou peu de zone interfaciale mais une forte rugosité de la surface de la fibre (Figure 4-15-a). L'analyse du cliché de diffraction de cette zone interfaciale montre clairement la présence d'anneaux de diffraction caractéristique du carbure de bore (Figure 4-15-b).



*Figure 4-15 : Analyse par microscopie électronique en transmission d'un échantillon de Cu-B + 30%XN100 recuit à 1000°C/24h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.). (a) Champ clair de la zone d'étude avec, à gauche, la fibre de carbone et à droite, la matrice de cuivre ; (b) Cliché de diffraction de l'interface fibre/matrice.*

L'ensemble des observations de microscopie électronique en transmission, associée aux analyses par microscopie électronique à balayage et en microsonde de Castaing, tendent à prouver qu'une grande majorité des interfaces Cu/C est associée à la présence de carbure d'épaisseurs variables.

Ces différentes caractérisations chimiques et microstructurales nous ont donc permis d'analyser les zones interfaciales de nos matériaux composites cuivre allié/fibres de carbone et de déterminer leurs structures cristallographiques et leurs propriétés métallographiques (répartition de l'élément d'addition, taille de grains, épaisseur). En effet, l'analyse par microscopie électronique en transmission, nous a permis de déterminer la structure cristallographique de la zone interfaciale, à savoir le carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  de structure orthorhombique dans le cas des matériaux Cu-Cr/FC et le carbure de bore  $\text{B}_4\text{C}$  de structure rhomboédrique pour les matériaux de type Cu-B/FC. Cette analyse a aussi mis en évidence la taille nanométrique des grains des carbures présents à l'interface fibre/matrice. De plus, les analyses par microscopie électronique à balayage et par microsonde de Castaing ont montré que cette zone interfaciale de type carbure est d'épaisseur variable.

Afin de compléter cette étude des propriétés chimiques et microstructurales, nous avons décidé de réaliser une étude des propriétés mécaniques de la zone interfaciale. Pour cela, des mesures de nanoindentation ont été réalisées en collaboration avec l'Université du Nebraska-Lincoln.

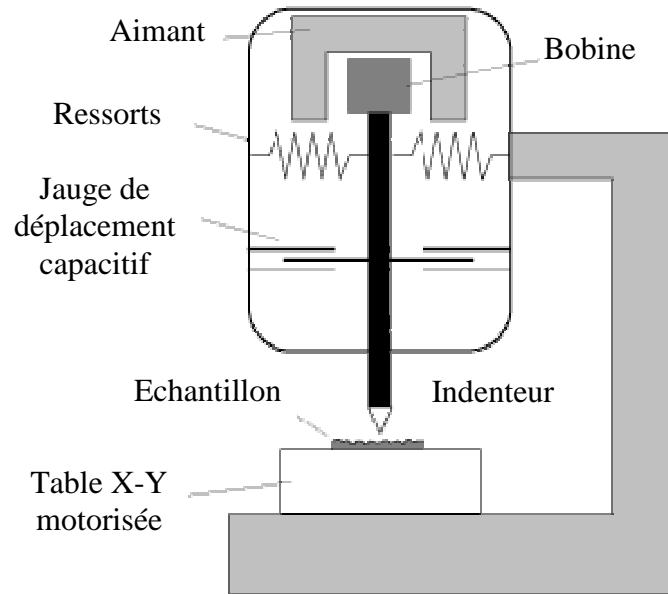
## **4.2.2. Mécaniques**

Dans le cadre de notre étude, nous avons voulu réaliser des essais de nanoindentation afin d'observer l'impact de la formation d'un carbure de chrome à l'interface fibre/matrice sur les propriétés mécaniques locales du matériau composite. Pour cela, nous avons réalisés des mesures de nanoindentation à l'Université du Nebraska-Lincoln, en collaboration avec S. Enders. Cette analyse a été réalisée sur l'échantillon composé d'une matrice de cuivre-chrome et renforcé par des fibres de carbone de type CN80C qui a été recuit à  $1000^\circ\text{C}$  durant 24 h et analysé par microsonde de Casting. Le repère gravé au laser sur cet échantillon (figure 4-9) nous a permis de retrouver la zone analysée par microsonde de Castaing et de choisir de manière précise les différentes zones d'indentation. Afin de comparer l'impact de la présence du carbure de chrome à l'interface, nous avons réalisé deux séries d'indentation sur deux interfaces fibre/matrice différentes.

### *4.2.2.1. Principe de la nanoindentation*

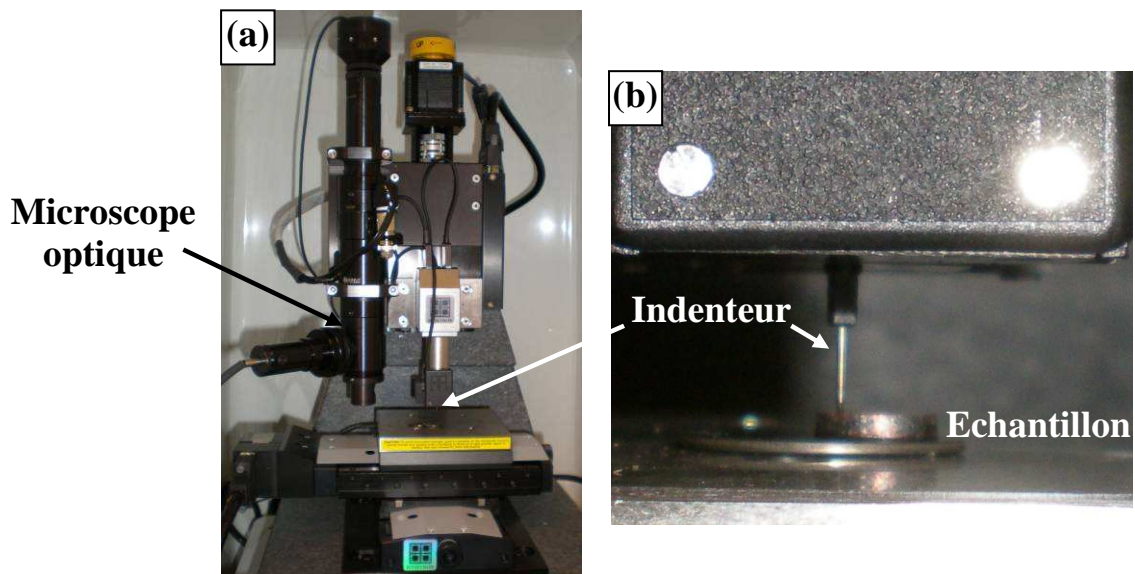
La nanoindentation, permet, grâce à une méthode développée notamment par Oliver et Pharr [OLI1992], la mesure à l'échelle locale du module élastique réduit  $E_r$  et de la dureté  $H$  d'un matériau. Le principe du nanoindenteur est présenté en figure 4-16. L'échantillon est placé sur une table motorisée X-Y afin de positionner précisément la zone d'analyse sous la colonne de

l'indenteur. Cette colonne peut être mise en mouvement, afin d'appliquer une charge sur l'échantillon, grâce à un capteur électromagnétique constitué d'une bobine et d'un aimant permanent. Le déplacement de la colonne est alors mesuré à l'aide de capteurs capacitifs.



*Figure 4-16 : Schéma de principe du nanoindenteur [COR]*

Pour notre étude, nous avons utilisé un nanoindenteur Bio Ubi VII, Hysitron Inc. couplé à un microscope optique afin de régler la position de l'échantillon (Figure 4-17). Cet appareillage possède une résolution en force de 1 nN et une résolution en déplacement de 0,4 nm.



*Figure 4-17 : Photographies (a) de la machine d'indentation utilisée et (b) un agrandissement de la pointe de l'indenteur sur l'échantillon.*



La technique de nanoindentation consiste à enfoncer une pointe nanométrique rigide de géométrie connue perpendiculairement à la surface de l'échantillon et à suivre l'évolution de la charge appliquée ( $P$ ) en fonction de la profondeur de pénétration ( $h$ ). Dans notre cas, l'indenteur utilisé est une pointe en diamant de forme pyramidale à base triangle de type Berkovich (Figure 4-18).

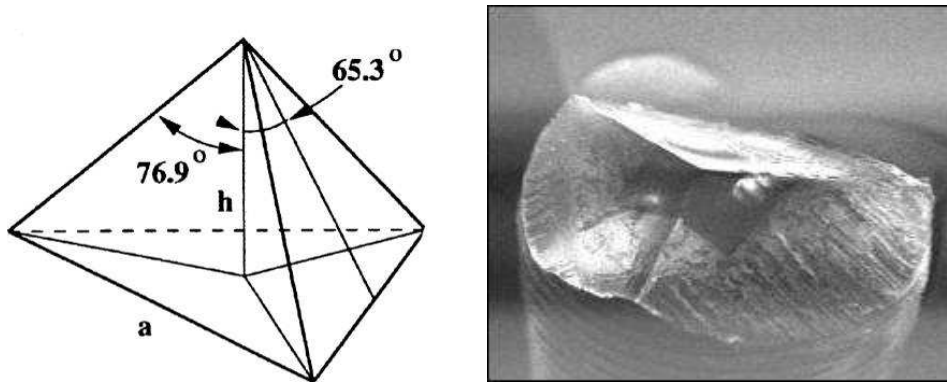


Figure 4-18 : Représentation schématique (à gauche) et micrographie (à droite) d'une pointe d'indenteur de type Berkovich [KIM] [HYS].

Lors de l'essai d'indentation, la géométrie de la surface du matériau évolue sous l'effet de la force appliquée. Comme l'indique la figure 4-19, la profondeur de pénétration passe par un maximum ( $h$ ), correspondant à la charge maximale, avant d'atteindre sa valeur finale lors de la décharge ( $h_f$ ). Ce comportement est lié au caractère élastique du matériau qui se relaxe au cours de la décharge.

La courbe force-déplacement obtenue lors d'un essai de nanoindentation se présente sous la forme de la figure 4-20. L'analyse de cette courbe permet de déterminer la valeur du module d'élasticité réduit  $E_r$  et de la dureté  $H$ , en utilisant des modèles notamment celui de Oliver et Pharr [OLI1992].

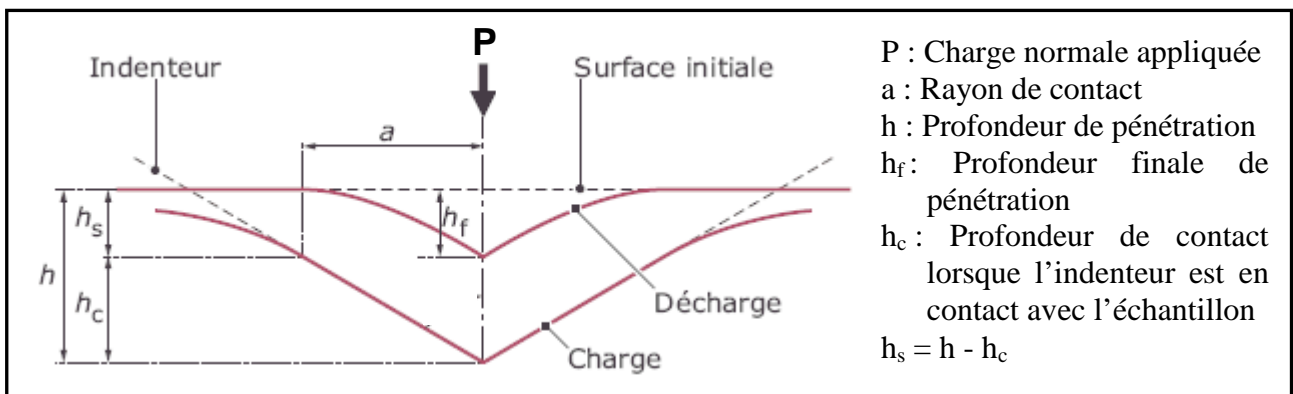


Figure 4-19 : Représentation schématique de la surface de contact de l'indenteur au cours de l'essai de nanoindentation [MAC2007].

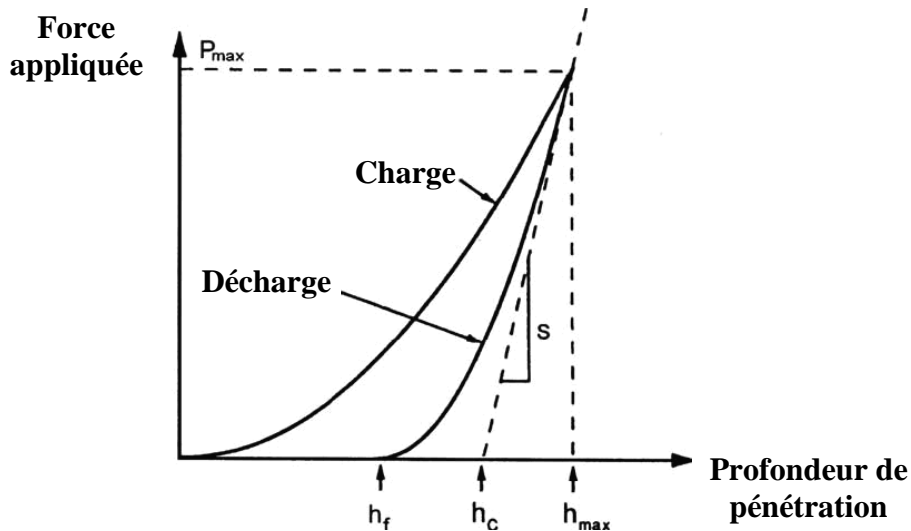


Figure 4-20 : Représentation schématique d'une courbe de charge et décharge en fonction de la profondeur de pénétration obtenue lors d'une mesure de nanoindentation [OLII992].

La dureté d'un matériau est définie par le rapport de la force maximale appliquée ( $P_{max}$ ) sur l'aire de l'empreinte résiduelle laissée dans le matériau après le retrait de l'indenteur ( $A_p$ ). Cette grandeur est liée à la capacité du matériau à se déformer plastiquement. La dureté  $H$  est calculée grâce à l'équation 4-1 :

$$H = \frac{P_{max}}{A_p} \quad \text{(Equation 4-1)}$$

Connaissant la géométrie de l'indenteur, nous pouvons déterminer l'aire projetée ( $A_p$ ) qui correspond à la projection sur la surface initiale de l'échantillon, de la surface de contact entre l'indenteur et l'échantillon. Dans le cas de notre indenteur de type Berkovich, l'aire projetée s'exprime suivant l'équation 4-2 [KIM]:

$$A_p = 24,56 h_c^2 \quad \text{(Equation 4-2)}$$

Le module élastique d'un matériau, ou module d'Young, caractérise sa réponse élastique. Il est défini comme la pente de la courbe contrainte-déformation obtenue après un essai de nanoindentation, pendant le régime élastique de la décharge. La prise en compte de l'élasticité de la pointe conduit à définir un module d'élasticité réduit  $E_r$  tel que :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_f^2}{E_f} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

- $E_f$  : module élastique de matériau
- $\nu_f$  : coefficient de Poisson du matériau
- $E_i$  : module d'Young de la pointe
- $\nu_i$  : coefficient de Poisson de la pointe

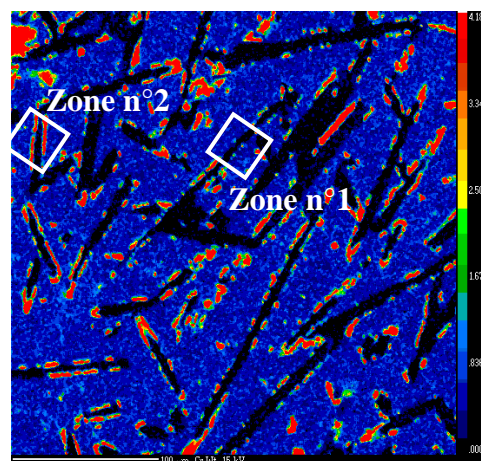
Ce module élastique réduit peut être relié à la rigidité,  $S = dP/dh$ , du couple échantillon-indenteur par la relation de l'équation 4-3.  $\beta$  est une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur,  $\beta=1,034$  pour un indenteur de type Berkovich.

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \times \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad (\text{Equation 4-3})$$

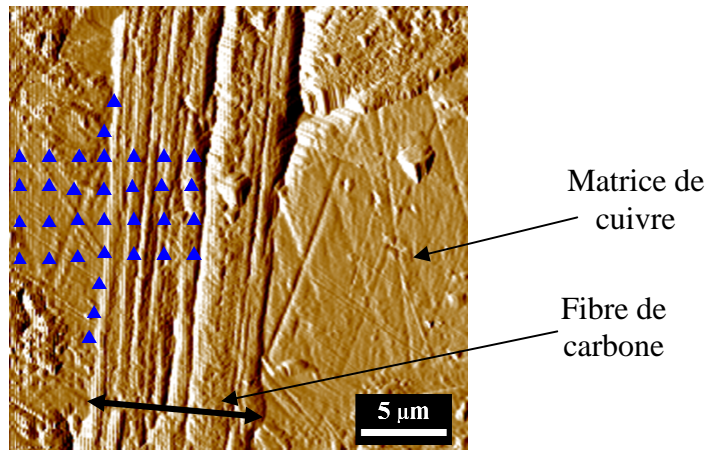
#### 4.2.2.2. Mesures réalisées sur le matériau composite Cu-Cr + 30% CN80C

Les essais de nanoindentation ont été réalisés sur l'échantillon composé d'une matrice de cuivre-chrome et renforcé par des fibres de carbone de type CN80C, qui a été recuit à 1000°C durant 24 h et qui a été analysé par microsonde de Castaing. Grâce au repère réalisé au laser sur cet échantillon, nous avons pu choisir deux zones d'étude différentes, avec et sans la présence de carbure de chrome à l'interface fibre/matrice.

Pour la première série d'indentation, nous avons choisi l'interface fibre/matrice nommée "zone n°1" sur la figure 4-21 et dépourvue de carbure de chrome. Une série d'indentation a été réalisée à l'interface fibre/matrice mais aussi dans la fibre et dans la matrice comme indiqué sur la figure 4-22. La micrographie de la figure 4-22 est une image de la topographie de la zone d'analyse générée par un balayage de la surface de l'échantillon par la pointe de l'indenteur comme pour une image de microscopie à force atomique.

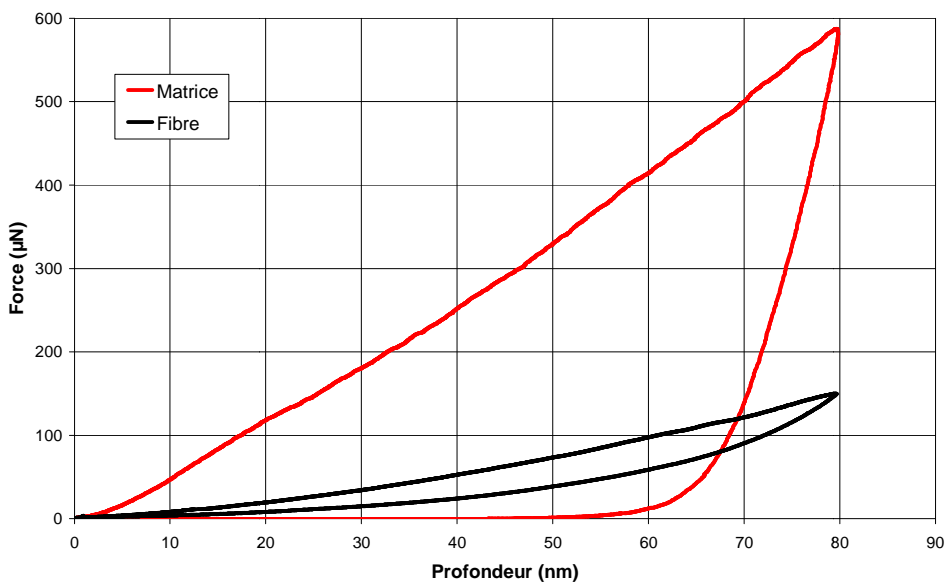


*Figure 4-21 : Cartographie du chrome réalisée par microsonde de Castaing sur l'échantillon Cu-Cr + 30% vol. CN80C. Les zones n°1 et n°2 représentent les zones indentées pour l'analyse des propriétés mécaniques.*



*Figure 4-22 : Image de la topographie de la zone d'analyse n°1 réalisée grâce à un balayage de l'indenteur sur l'échantillon. Les triangles colorés représentent les différents points d'indentation réalisés.*

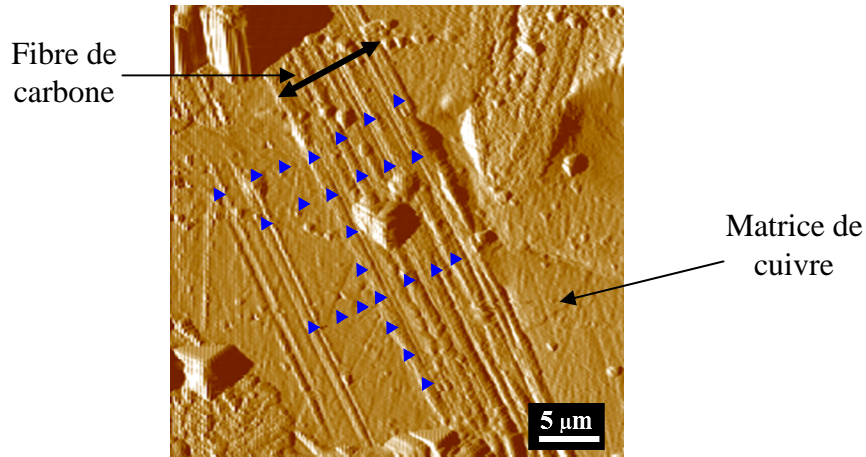
Chaque indentation a donné une courbe force-déplacement. Le tracé de ces différentes courbes sur un même graphique a permis d'observer seulement deux comportements mécaniques différents, l'un attribué à la fibre et le second à la matrice du fait de leur position sur la zone d'analyse. Le graphique de la figure 4-23 donne la moyenne de ces deux comportements mécaniques.



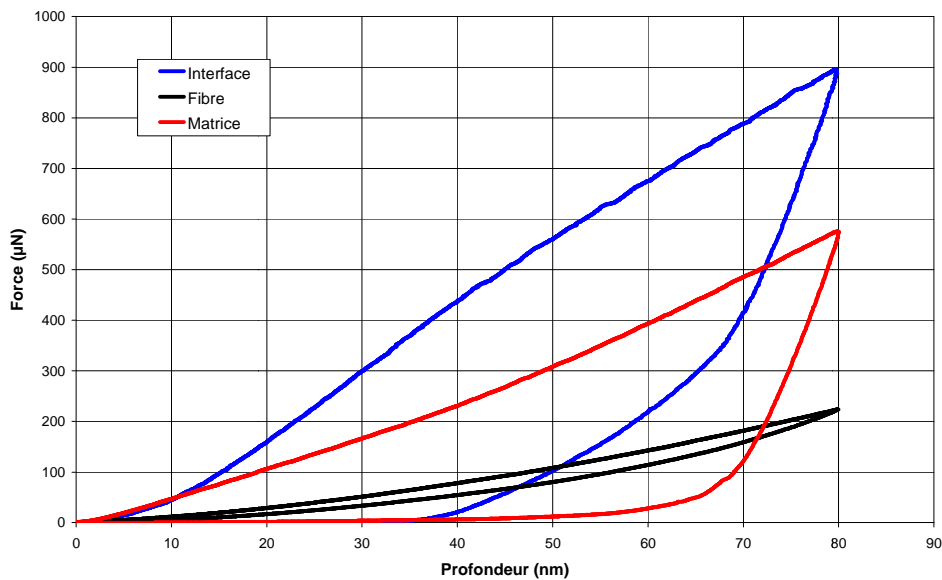
*Figure 4-23 : Graphique donnant les courbes moyennes de charge-décharge d'un essai de nanoindentation dans la zone d'analyse n°1 sans carbure de chrome à l'interface. La courbe noire est attribuée au comportement mécanique de la fibre de carbone et la courbe rouge à celui de la matrice de cuivre.*

Une étude similaire a été réalisée dans la zone d'analyse n°2 repérée sur la figure 4-21. Sur cette zone, l'analyse par microsonde de Castaing, montre clairement la présence de carbures de chrome à

l'interface fibre/matrice. La figure 4-24 montre l'emplacement de la série de pointés de nanoindentation réalisée dans cette zone. Dans ce cas, les courbes charge-décharge peuvent être classées en trois groupes différents. Le comportement mécanique de ces trois groupes a permis de tracer les courbes charge-décharge moyennes du graphique de la figure 4-25. Chaque courbe a pu être associée à une zone particulière de la zone d'analyse, la matrice, la fibre ou la zone interfaciale.



*Figure 4-24 : Image de la topographie de la zone d'analyse n°2 réalisée grâce à un balayage de l'indenteur sur l'échantillon. Les triangles colorés représentent les différents points d'indentation réalisés.*



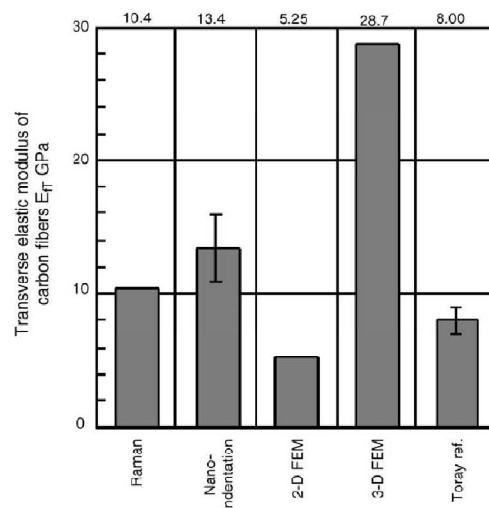
*Figure 4-25 : Graphique donnant les courbes moyennes de charge-décharge d'un essai de nanoindentation dans la zone d'analyse n°2 avec du carbure de chrome à l'interface. La courbe noire est attribuée au comportement mécanique de la fibre de carbone, la courbe rouge à celui de la matrice de cuivre et la courbe bleue à celui de la zone interfaciale constituée de carbure de chrome.*

Grâce aux tracés des courbes charge-décharge en chaque pointé d'indentation et aux équations 3-6, 3-7 et 3-8, nous pouvons calculer les valeurs de module d'élasticité réduit et de dureté en chaque pointé et déterminer ainsi une valeur moyenne pour chaque zone définie précédemment. Les résultats sont répertoriés dans le tableau 4-2.

	Zone n°1		Zone n°2		
	Fibre	Matrice	Fibre	Interface	Matrice
Module d'élasticité réduit $E_r$ (GPa)	13	117	14	131	119
Dureté H (GPa)	1,3	3,3	1,9	5,6	3,2

*Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif des valeurs moyennes du module d'élasticité réduit et de la dureté calculés pour chaque zone d'analyse.*

Les propriétés mécaniques calculées pour la fibre de carbone dans les zones d'analyse 1 et 2 sont très proches. De plus, ces mesures correspondent bien aux valeurs déterminées par Miyagawa et al. [MIY2005] lors de leur étude du module d'élasticité transverse d'une fibre de carbone par différentes méthodes (Figure 4-26). Les valeurs trouvées pour la matrice de cuivre-chrome dans les deux zones sont proches et elles correspondent bien aux valeurs théoriques du cuivre qui se trouvent dans la littérature, à savoir 120 GPa [CIC1992].



*Figure 4-26 : Valeurs du module d'élasticité transverse des fibres de carbone mesuré par différentes méthodes par Miyagawa et al. [MIY2005]*

L'analyse de la zone 2 a permis de mettre en évidence une zone avec un comportement mécanique différent à l'interface cuivre/carbone. Cette zone interfaciale possède un module d'élasticité réduit et une dureté plus élevée que celle du cuivre et de la fibre de carbone. D'après l'analyse par microsonde de Castaing et par microscopie électronique en transmission, cette zone correspond au carbure de chrome. La valeur théorique que nous trouvons dans la littérature pour le module d'élasticité du carbure de chrome est d'environ 370 GPa. Cette valeur théorique est très éloignée de celle que nous avons trouvée lors de notre étude de nanoindentation. Cette différence doit être liée à la géométrie de notre échantillon. En effet, la zone interfaciale ne contient qu'une fine couche de carbure de chrome (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres) or lors de la mesure d'indentation la pointe de l'indenteur est sensible à une zone bien plus étendue [FEN2007]. La mesure prend donc en compte le champ de contraintes relatif à la couche de carbure de chrome que nous apercevons en surface mais aussi à ce qui se trouve en dessous, à savoir du cuivre et/ou des fibres de carbone. Les valeurs de module d'élasticité de ces deux autres espèces étant beaucoup plus faible que celle du carbure de chrome, la valeur moyenne que nous observons à l'interface est donc plus faible que celle du carbure de chrome pur. Néanmoins l'augmentation des valeurs du module d'élasticité et de la dureté est cohérente avec la présence de carbure de chrome à l'interface Cu/C.

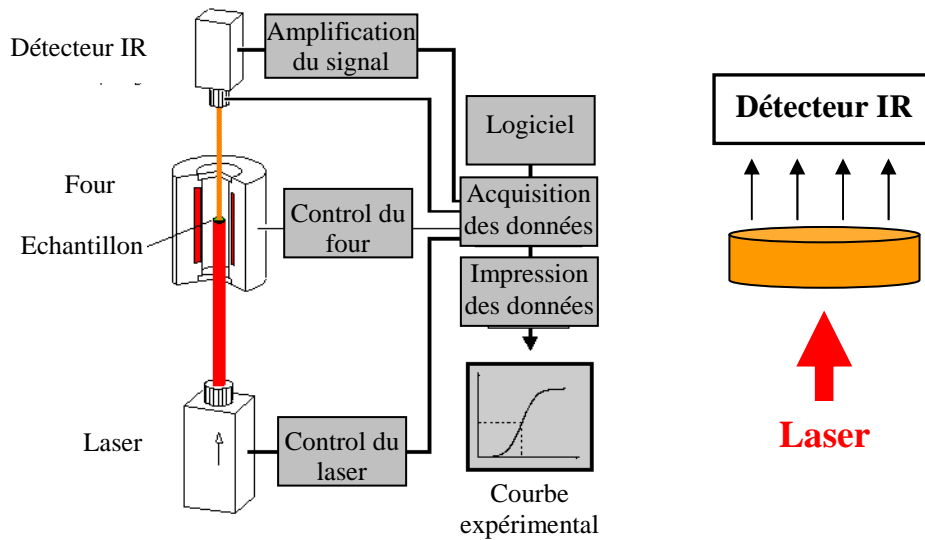
Cette étude de nanoindentation a permis de mettre en évidence l'influence de la formation du carbure de chrome à l'interface cuivre/carbone sur les propriétés mécaniques de la zone interfaciale. A notre connaissance, c'est la première fois, qu'une étude de l'interface d'un matériau composite Cu-Cr/C corrèle les propriétés mécaniques, mesurées par nanoindentation et les propriétés chimiques et structurales, analysées par microsonde de Castaing et microscopie électronique.

### **4.2.3. Thermiques**

Les matériaux composites que nous avons élaborés étant destinés à des applications thermiques dans les composés de puissance, il est nécessaire de mesurer leurs propriétés thermo-mécaniques. Pour cela, des analyses de diffusivité thermique et de dilatométrie ont été réalisées afin de déterminer leur conductivité thermique et leur coefficient de dilation thermique.

#### *4.2.3.1. Diffusivité thermique :*

Pour réaliser cette mesure, nous utilisons l'appareillage Netzsch LFA 457 qui utilise la méthode Flash laser. Cette mesure s'effectue sur un échantillon opaque, cylindrique à faces parallèles et de petites dimensions. Elle consiste à exciter l'échantillon par une brève impulsion thermique sur sa face avant, celui-ci est alors traversé par un flux de chaleur uniforme. Un détecteur infrarouge (InSb) permet de mesurer, sur sa face arrière, l'évolution de la température en fonction du temps (Figure 4-27).



*Figure 4-27 : Représentation schématique de la mesure de la diffusivité thermique par la méthode "Flash Laser" [NET].*

Les mesures s’effectuent sur des échantillons, de diamètre 6 mm et d’épaisseur comprise entre 2 et 5 mm, qui ont été élaborés par compression uniaxiale à chaud. Comme nous l’avons vu précédemment, cette méthode d’élaboration entraîne une orientation préférentielle des fibres dans le plan perpendiculaire à l’axe de compression. Lors de la mesure, l’impulsion laser étant envoyée suivant l’axe de compression, la diffusivité thermique mesurée est celle transverse aux fibres de carbone. Etant donné que la diffusivité thermique transverse des fibres de carbone est faible ( $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), nous mesurons la diffusivité thermique la plus défavorable de nos échantillons. A partir des valeurs de diffusivité thermique, nous pouvons calculer la valeur de la conductivité thermique grâce à l’équation 4-4. Dans cette équation, “d” est la densité du matériau et “C<sub>p</sub>” sa capacité calorifique massique, à pression constante. Le “C<sub>p</sub>” du matériau composite est calculé grâce à une loi des mélanges.

$$\lambda = C_p \times d \times \alpha$$

*Equation 4-4*

Lors de notre étude, nous avons utilisé trois types de matrices, une matrice de cuivre pur pour référence, et deux matrices de cuivre allié, Cu-B et Cu-Cr, ainsi que deux types de fibres de carbone, CN80C et XN100. Pour chaque échantillon, nous avons mesuré la diffusivité thermique avant et après un recuit à 1000°C durant 24 h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.). Les résultats des calculs de conductivité thermique sont répertoriés dans le tableau 4-3.



Matrice	Renforts	Conductivité thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	Conductivité thermique après recuit ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )
Cu	/	400	400
	30% vol. CN80C	180	170
	30% vol. XN100	220	200
Cu-Cr	/	360	360
	30% vol. CN80C	180	160
	30% vol. XN100	190	180
Cu-B	/	370	370
	30% vol. CN80C	180	160
	30% vol. XN100	230	200

*Tableau 4-3 : Résultats de conductivité thermique transverse pour différents matériaux composite élaborés avant et après recuit à 1000°C/24h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.).*

Les matériaux composites contenant les fibres de carbone de type XN100 ont une conductivité thermique perpendiculaire supérieure à ceux contenant les fibres de carbone de type CN80C et ce quelle que soit la matrice utilisée. D'après le fournisseur ces deux types de fibres ont une valeur de conductivité transverse similaire, elles ne se différencient que par leur valeur de conductivité thermique suivant l'axe de la fibre. La différence de conductivité thermique mesurée entre ces deux types d'échantillons peut alors s'expliquer par l'orientation des fibres de carbone dans la matrice. En effet, les fibres de carbone ne sont pas toutes parfaitement perpendiculaires à l'axe de compression, mais elles peuvent faire avec celui-ci un angle de plus ou moins 10°. Cet angle engendre l'ajout d'une composante parallèle à la conductivité transverse réelle mesurée. Etant donnée la grande différence de conductivité thermique suivant l'axe de ces deux types de fibres, 320  $W.m^{-1}.K^{-1}$  pour les CN80C et 900  $W.m^{-1}.K^{-1}$  pour les XN100, la valeur de conductivité thermique transverse mesurée dans le cas des fibres XN100 est bien supérieure à celle mesurée pour les CN80C. Nous observons aussi un abaissement de la valeur de la conductivité thermique après le recuit à 1000°C/24h sous Ar/H<sub>2</sub>. Cette diminution peut être associée à une légère augmentation du taux de porosité après le recuit qui perturbe le flux de chaleur et engendre une diminution de la conductivité thermique du matériau.

L'ajout d'un élément d'addition à la matrice de cuivre ne dégrade pas la valeur de la conductivité thermique transverse du matériau composite. En effet, les résultats de conductivité thermique déterminée pour les matériaux composites à matrice de cuivre allié sont proches de ceux obtenus pour les matériaux composite de référence Cu/C. La création du carbure à l'interface cuivre/carbone renforce la liaison chimique matrice/renfort sans détériorer la conductivité thermique du matériau composite.

Le coefficient de dilatation thermique (CTE) représente la déformation relative d'un matériau en fonction de la température. Cette grandeur étant primordiale pour l'application "drains thermiques", le CTE des matériaux composites est mesuré en fonction des différentes zones interfaciales matrice/renfort présentes dans nos matériaux.

#### 4.2.3.2. Coefficient de dilatation thermique :

Pour réaliser cette mesure, nous utilisons le dilatomètre horizontal Netzsch DIL402C qui permet de mesurer la dilatation thermique linéique d'un échantillon. Cette technique consiste à chauffer un échantillon de longueur initiale (L) connue et à mesurer sa variation de longueur au cours d'un cycle thermique. Une courbe  $\Delta L/L$  en fonction de la température est obtenue et la mesure de sa pente permet de déterminer la valeur du coefficient de dilatation thermique (CTE) du matériau.

Il est nécessaire d'étalonner le dilatomètre (Figure 4-28) avant la mesure, avec un étalon d'alumine  $\alpha$  de longueur proche de celle de l'échantillon, afin de déterminer la dilatation relative à l'étalon, au porte-échantillon et au poussoir et d'éliminer ces composantes lors de la mesure du CTE de l'échantillon. Nous avons mesuré le CTE des matériaux composites élaborés pour cette étude, avant et après un recuit à 1000°C durant 24h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.). Les résultats sont répertoriés dans le tableau 4-4.



*Figure 4-28 : Photographie (a) du dilatomètre utilisé et (b) de son porte-échantillon.*

Matrice	Renforts	CTE ( $10^{-6}.K^{-1}$ )	CTE après recuit ( $10^{-6}.K^{-1}$ )
Cu	/	17	17
	30% vol. CN80C	14	17
	30% vol. XN100	14	18
Cu-Cr	/	17	17
	30% vol. CN80C	12	11
	30% vol. XN100	14	17
Cu-B	/	17	17
	30% vol. CN80C	12	17
	30% vol. XN100	13	18

*Tableau 4-4 : Résultats de coefficient de dilatation thermique (CTE) pour différents matériaux composites élaborés avant et après recuit à 1000°C/24h sous Ar/H<sub>2</sub> (5% vol.).*

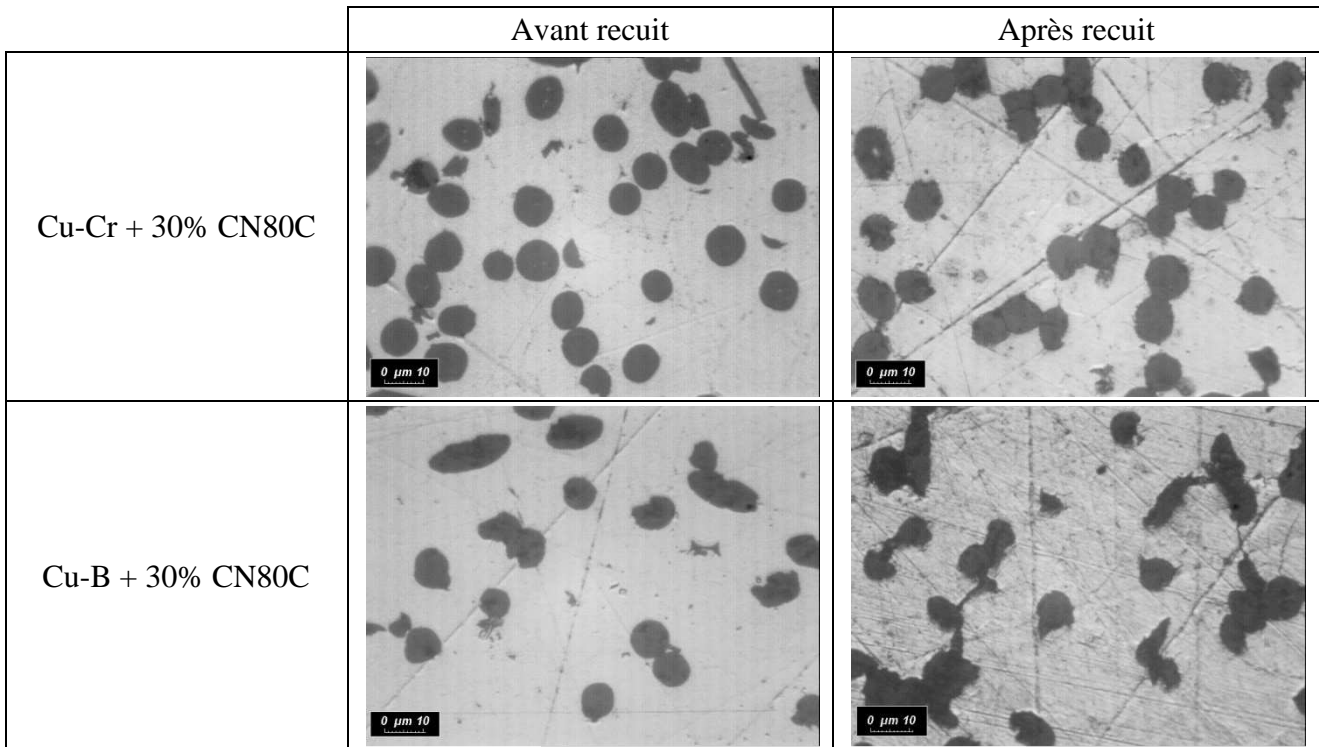
Avant recuit, nous observons une amélioration du CTE des matériaux composites contenant un élément d'addition (Cr ou B) par rapport aux matériaux de référence en cuivre/carbone. La température d'élaboration de 950°C des matériaux composites cuivre allié/fibres de carbone permet, comme nous l'avons vu, une diffusion d'une partie de l'élément d'addition à l'interface cuivre/carbone. Cette diffusion semble suffisante pour renforcer la zone interfaciale et améliorer les propriétés thermomécaniques de composite. Nous pouvons aussi remarquer que l'amélioration du CTE est plus nette dans le cas de l'utilisation des fibres de carbone de type CN80C. Ces fibres de carbone sont celles qui possèdent la plus faible conductivité thermique parallèlement à leur axe, seulement  $320 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ . La conductivité thermique étant liée à l'arrangement des plans graphitiques le long de l'axe de la fibre, nous pouvons considérer que l'alignement des plans présente plus de défauts dans ce type de fibre que dans les XN100 qui possèdent une conductivité thermique de  $900 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ . Cette différence peut engendrer des défauts en surface des fibres plus nombreux dans le cas de la fibre de type CN80C. Ces défauts doivent se comporter comme des sites de croissance privilégiés des carbures, et pourraient expliquer la meilleure liaison entre le cuivre et le carbone dans le cas de l'utilisation des fibres de types CN80C.

Nous pouvons remarquer qu'après l'étape de recuit, les propriétés thermomécaniques de la quasi-totalité des matériaux composites se détériorent considérablement, le CTE passe de  $12-13.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à environ  $17.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Cependant pour le matériau composite constitué d'une matrice de cuivre-chrome et renforcé par des fibres de carbone de type CN80C, nous observons une diminution du CTE qui passe de  $12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à  $11.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Cette diminution du CTE est caractéristique d'une bonne tenue mécanique de la zone interfaciale. En effet, pour ce matériau nous avons créé à l'interface une liaison chimique de type carbure suffisamment importante pour maintenir le lien entre la fibre et la matrice et éviter les délaminations et la détérioration des propriétés thermiques.

Pour ce qui est des autres échantillons, comme nous l'avons dit précédemment la fibre XN100 possède une conductivité thermique, selon son axe, plus importante que la CN80C mais sa réactivité vis-à-vis des éléments d'addition semble plus limitée. Cette hypothèse est confirmée par les résultats de mesure de CTE puisque nous observons pour les matériaux constitués de ce type de fibres une détérioration de la valeur du CTE après un recuit de 24h à  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Nous observons les mêmes résultats pour le matériau composite constitué d'une matrice de cuivre-bore et renforcé par les fibres de type CN80C. Pour ce type de matrice alliée, nous supposons que le problème est lié à la quantité de bore dans la matrice de cuivre. En effet, celui-ci est présent en faible quantité (0,1 % atomique seulement) ce qui n'est pas suffisant pour créer une liaison interfaciale forte et éviter les délaminations. Les observations par microscopie optique des échantillons avant et après recuit confirment cette hypothèse. En effet les micrographies de l'échantillon Cu-Cr+30%CN80C (Figure 4-29) ne montrent pas de détériorations des interfaces fibres/matrice. Par contre, dans le cas de l'échantillon Cu-B+30%CN80C (Figure 4-29), nous observons une détérioration de l'interface cuivre/carbone. L'adhésion chimique créée par la formation du carbure de bore n'a pas été suffisante pour résister aux contraintes engendrées pendant les traitements thermiques.

Les mesures de CTE ont mis en évidence la très bonne fiabilité du matériau composite constitué d'une matrice de cuivre faiblement alliée en chrome et renforcé par 30% volumique de fibres de carbone de type CN80C. En effet ce type de matériau possède après recuit une valeur de CTE de  $11.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , cette valeur est bien inférieure à celle des matériaux similaires à matrice de cuivre et elle se rapproche de notre objectif qui correspondait au CTE de l'alumine à savoir  $8.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . De plus, ce matériau a prouvé sa fiabilité puisqu'un recuit à  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 24h sans charge appliquée n'a pas détérioré ses propriétés thermiques.



*Figure 4-29 : Micrographies optiques des échantillons Cu-Cr+30%CN80C et Cu-B+30%CN80C non recuit et après un recuit à 1000°C pendant 24h*

### **4.3. Simulation numérique de matériaux composites**

Afin de connaître les limites théoriques des propriétés thermiques de nos matériaux composites, nous avons réalisé une étude par simulation numérique. Pour cela, nous nous sommes limités à des cas très simples, idéaux. Pour cette étude, nous avons utilisé un logiciel basé sur la méthode des éléments finis, Comsol Multiphysics<sup>®</sup>. Ce logiciel permet de simuler en 2D ou en 3D des problèmes basés sur un ou plusieurs phénomènes physiques tels que le transfert de chaleur, la mécanique des structures et l'électromagnétisme. Il est donc possible d'évaluer avec ce logiciel la conductivité thermique et le CTE de matériaux composites.

#### **4.3.1. Cas idéal**

Afin de simplifier le problème, nous avons considéré un matériau composite constitué d'une seule et unique fibre idéalement orientée et dont la taille varie en fonction de la fraction volumique de renfort considérée. De plus nous avons simulé à l'interface la présence de carbure de chrome ou de carbure de bore et cela sous deux formes différentes, une couche uniforme ou des particules (Figure 4-30).

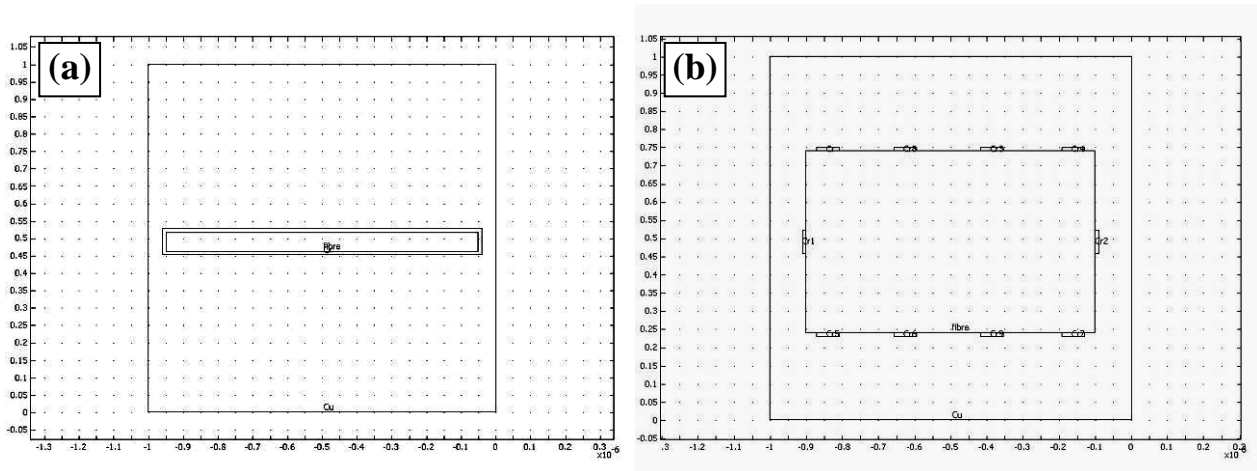


Figure 4-30 : Exemples de géométries utilisées pour la simulation numérique de composite Cu-Cr + FC. (a) Simulation de 5% vol. de fibres de carbone enrobé d'une couche homogène de carbure. (b) Simulation de 40% vol. de fibre de carbone avec des particules de carbure.

Dans un premier temps, un maillage de la géométrie simplifiée est réalisé, puis les calculs aux éléments finis sont effectués. Le logiciel calcule les propriétés dans chaque élément du maillage afin de déterminer les propriétés globales associées à la géométrie définie au préalable. Le maillage peut être raffiné en tous points du modèle afin de l'adapter au mieux à celui-ci. Une fois la géométrie et le maillage déterminés, il est nécessaire de préciser la nature et les propriétés (conductivité thermique, masse volumique, capacité calorifique, ...) de chaque sous-domaine afin que le logiciel puisse calculer les différentes propriétés. Les valeurs que nous avons utilisées pour chaque sous-domaine sont répertoriées dans le tableau 4-4.

		Conductivité thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	Masse volumique ( $kg.m^{-3}$ )	Chaleur spécifique ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )	Module d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson	CTE ( $10^{-6}.K^{-1}$ )
Cu		400	8960	385	120	0,35	17
Fibre de carbone	CN80C	320(//) 5 ( $\perp$ )	2200	700	780 (//) 15 ( $\perp$ )	0,33	-1 (//) 12 ( $\perp$ )
	XN100	900(//) 5 ( $\perp$ )	2200	700	900 (//) 15 ( $\perp$ )	0,33	-1 (//) 12 ( $\perp$ )
$C_2Cr_3$		19	6680	25	370	0,2	10
$B_4C$		32	2500	1000	260	0,21	3

Tableau 4-5 : Propriétés des différents matériaux utilisées lors de la simulation numérique [CIC1992] [MPDB] [ANT2006] [DES1953] [NIP].

4.3.1.1. Calcul de la conductivité thermique

Les transferts thermiques dans un matériau sont dus à plusieurs phénomènes, la conduction, la convection et le rayonnement. Notre étude portant sur des bons conducteurs thermiques, nous négligerons l'influence de la convection et du rayonnement et nous utiliserons le modèle analytique thermique par convection décrit par l'équation 4-5.

$$\boxed{Q = \rho C \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(\lambda \nabla T)}$$
 (Equation 4-5)

avec Q : la source de chaleur  
 ρ : la masse volumique  
 C : la capacité calorifique  
 T : la température  
 λ : la conductivité thermique

La simulation étant réalisée en régime stationnaire, le temps n'intervient pas, et le premier facteur de l'équation 4-5 est nul. Nous pouvons donc utiliser l'équation de Fourier pour représenter le transfert de chaleur (φ étant la densité de flux) [SAA1998].

$$\phi = -\lambda \nabla T$$
 (Equation 4-6)

Si nous écrivons l'équation de Fourier dans une direction, nous obtenons l'équation 4-7 :

$$\phi_x = -\lambda \frac{dT}{dx}$$
 (Equation 4-7)

Lors de la simulation numérique, nous voulons déterminer la valeur de la conductivité thermique λ, en fonction des températures appliquées. Pour cela, nous intégrons cette équation suivant un axe de longueur l et compris entre les températures T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> et nous obtenons alors l'équation 4-8.

$$\phi_x \int_0^l dx = - \int_{T_1}^{T_2} \lambda dt$$
 (Equation 4-8)

λ étant considéré comme indépendant de la température nous pouvons écrire :  $\phi_x \times l_x = \lambda(T_1 - T_2)$

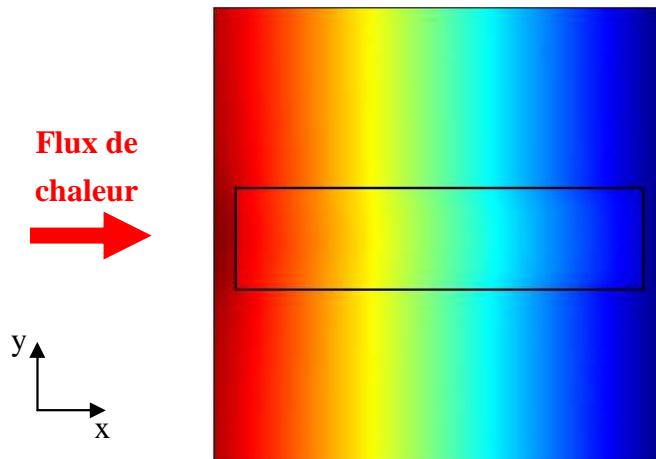
Dans notre cas, nous nous intéressons à une surface S puisque nous travaillons en 2D, nous obtenons donc l'équation 4-9 :

$$\phi_x \times l_x l_y = \lambda \times l_y \times \Delta T \quad \text{soit} \quad \boxed{\phi_x \times S = \lambda \times l_y \times \Delta T}$$
 (Equation 4-9)

Pour utiliser cette équation dans Comsol Multiphysics<sup>®</sup>, nous imposons un flux de chaleur constant,  $\phi_x$ , fixé arbitrairement à  $100 \text{ W.m}^{-2}$  (Figure 4-31). La face opposée à ce flux est maintenue à une température constante fixée arbitrairement à zéro pour simplifier le calcul. Les deux autres faces étant isolées thermiquement. Une fois le calcul effectué par Comsol Multiphysics<sup>®</sup>, nous pouvons intégrer la variation de température créée sur la face d'entrée du flux. La valeur de cette intégrale  $A$  correspond au terme  $\Delta T \times l_y$  de l'équation 4-9. Connaissant les valeurs de  $A$ ,  $S$  et  $\phi_x$ , nous pouvons déterminer la valeur de la conductivité selon l'axe  $x$ , parallèle à l'axe de la fibre  $\lambda_{//}$ , en réécrivant l'équation 4-9 comme suit :

$$\lambda_{//} = \frac{\phi_x \times S}{A}$$

(Equation 4-10)



*Figure 4-31 : Représentation du gradient de température calculé par Comsol Multiphysics<sup>®</sup> sur une surface  $S = l_x \times l_y$ .*

L'application du flux dans la direction  $y$  permet par une méthode analogue de déterminer la conductivité perpendiculaire à l'axe de la fibre  $\lambda_{\perp}$ .

Nous avons réalisé les calculs de conductivité parallèle et perpendiculaire dans le cas d'un matériau composite constitué d'une matrice de cuivre-chrome, le chrome étant réparti en couche homogène ou sous forme de particules, et de fibres de carbone de type CN80C ou XN100. Les résultats sont donnés par les courbes de la figure 4-32.

La grande différence entre les fibres CN80C et XN100 est leur conductivité thermique le long de leur axe. Les CN80C possèdent une conductivité thermique de  $320 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , qui est inférieure à celle du cuivre alors que les XN100 ont une conductivité de  $900 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , très supérieure à celle



du cuivre. Nous retrouvons bien évidemment l'influence de ces valeurs de conductivité lors de la simulation puisque la conductivité parallèle du composite contenant les fibres CN80C diminue lorsque la fraction volumique augmente alors que celle du matériau composite contenant les fibres XN100 augmente. La conductivité thermique perpendiculaire des deux types de fibres de carbone étant identique ( $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), l'évolution de la conductivité thermique perpendiculaire du matériau composite est semblable pour les deux types de fibres utilisées.

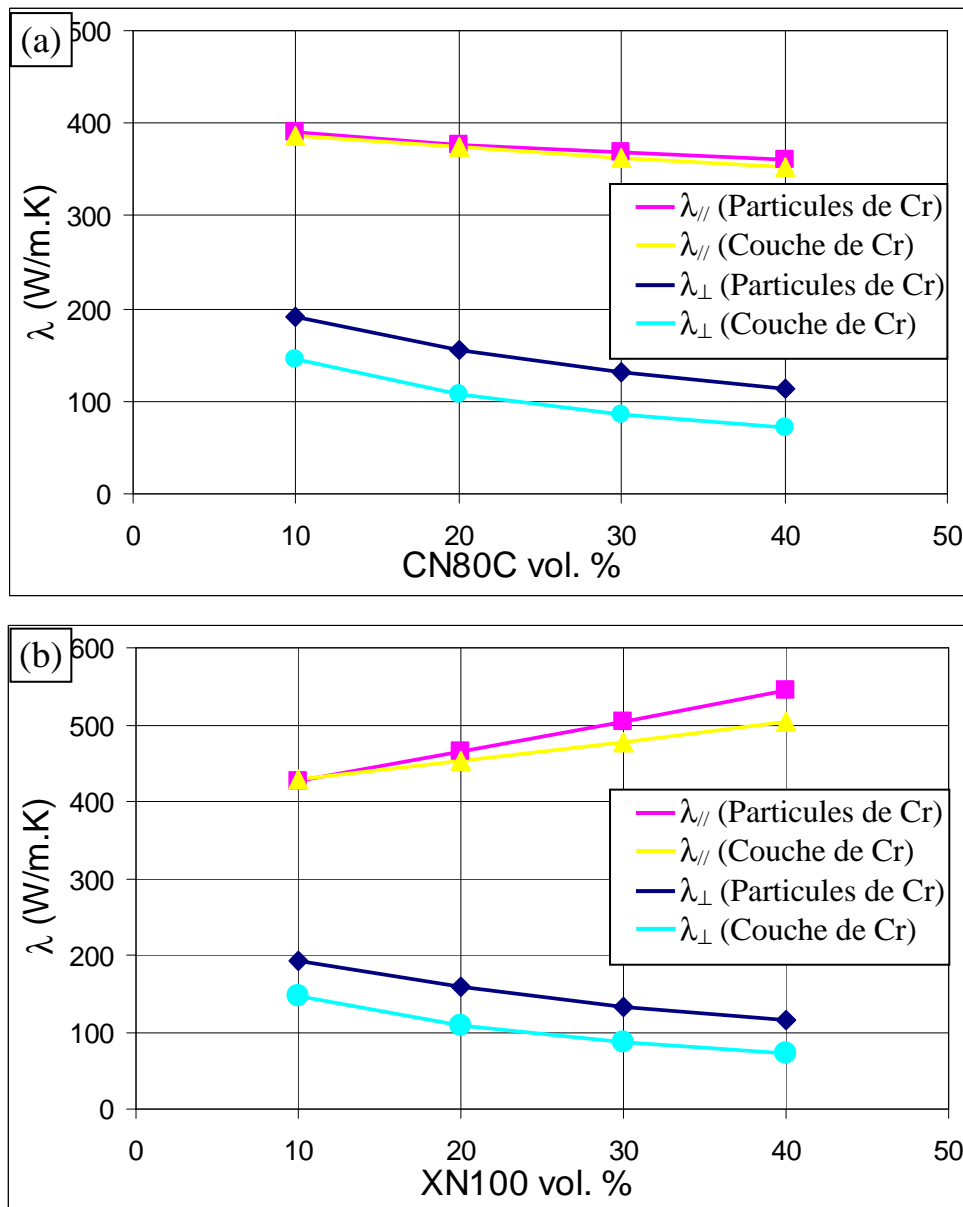


Figure 4-32 : Graphiques regroupant les résultats de conductivité thermique obtenue par simulation numérique dans le cas de composites Cu-Cr/FC avec (a) FC = CN80C et (b) FC = XN100.

En ce qui concerne l'influence de la répartition de l'élément d'addition, nous pouvons remarquer que les conductivités thermiques parallèle et perpendiculaire sont plus faibles lorsque le chrome se trouve en couche uniforme autour de la fibre de carbone. En effet, lorsque la fibre de carbone est entièrement recouverte d'une couche de carbure de chrome, même très fine (quelques nm), cette couche se comporte comme une barrière thermique qui bloque le flux de chaleur et abaisse la valeur de la conductivité du matériau composite. Pour les matériaux élaborés pendant cette étude, nous avons observé la présence du carbure à la fois sous forme de particules et de couche fine de carbure à l'interface cuivre/carbone. Nous avons mesuré les valeurs de conductivité thermique perpendiculaire de nos matériaux composites contenant 30% volumique de fibres de carbone. Ces mesures donnent, quel que soit le type de renforts, des résultats de l'ordre de 160 à 200 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> qui sont bien supérieurs à ceux prévus par la simulation numérique (90 à 130 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Cette différence est liée à l'orientation des fibres de carbone dans la matrice de cuivre. En effet, le modèle considère que les fibres sont parfaitement alignées et par conséquent seule la composante transverse de la fibre est prise en compte dans le calcul. Dans le matériau composite réel, les fibres de carbone ne sont pas parfaitement alignées dans un plan, mais elles peuvent faire un angle de plus ou moins 10°. Cette légère orientation est suffisante pour augmenter la conductivité thermique perpendiculaire expérimentale.

#### 4.3.1.2. Calcul du coefficient de dilatation (CTE)

Le coefficient de dilatation thermique (CTE) est défini comme l'augmentation relative de longueur par unité de température et s'exprime en ppm/K. Son expression est donnée par l'équation 4-11, où  $L_0$  est l'épaisseur initiale du matériau,  $\Delta L$  son accroissement dû à l'accroissement de température  $\Delta T$ .

$$CTE = \frac{1}{L_0} \times \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad \text{(Equation 4-11)}$$

Pour pouvoir calculer la valeur du CTE de nos matériaux avec Comsol Multiphysics<sup>®</sup>, nous devons simuler à la fois un phénomène thermique d'augmentation de température et un phénomène mécanique de dilatation du matériau. Pour cela, nous dessinons la même géométrie que celle utilisée pour la mesure de la conductivité thermique mais dans ce cas, nous définissons les propriétés thermo-mécaniques de chaque élément (CTE, module d'Young et coefficient de Poisson). Une fois ces données déterminées, nous appliquons sur chaque face une température constante et prise arbitrairement égale à 250°C pour simuler l'élévation de la température. Une fois le calcul aux éléments finis terminé nous obtenons la figure 4-33, et nous pouvons calculer selon x puis selon y la variation de longueur  $\Delta L_x$  et  $\Delta L_y$  et remonter ainsi à la valeur du CTE parallèle (selon x) puis perpendiculaire (selon y).

Nous avons réalisé les calculs de CTE parallèle et perpendiculaire dans le cas d'un matériau composite constitué d'une matrice de cuivre-chrome, le chrome étant réparti en couche homogène ou sous forme de particules, et de fibres de carbone de type CN80C ou XN100. Etant donné que les deux types de fibres de carbone utilisées expérimentalement possèdent les mêmes valeurs de CTE, les calculs effectués pour chaque type de fibre donnent les mêmes résultats. C'est pourquoi ne seront présentés sur la figure 4-34 que les résultats pour un matériau composite contenant des fibres de type CN80C.

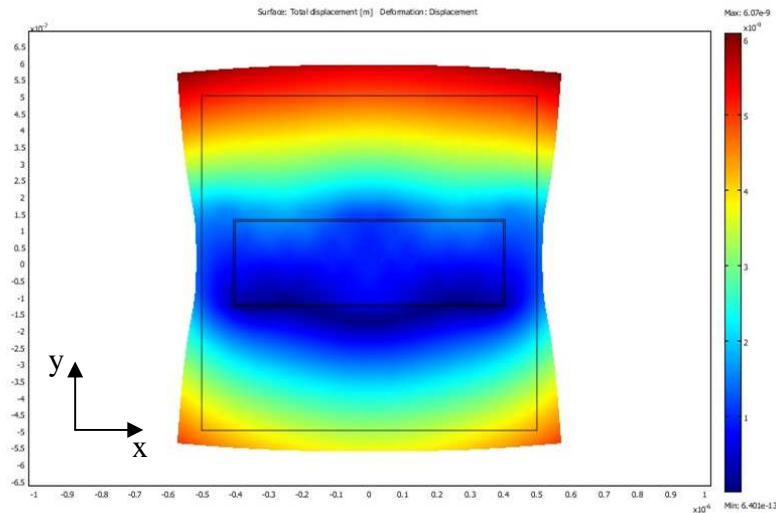


Figure 4-33 : Représentation du déplacement total calculé par Comsol Multiphysics® suite à une élévation de température de 250°C d'un matériau composite Cu-Cr+20%CN80C.

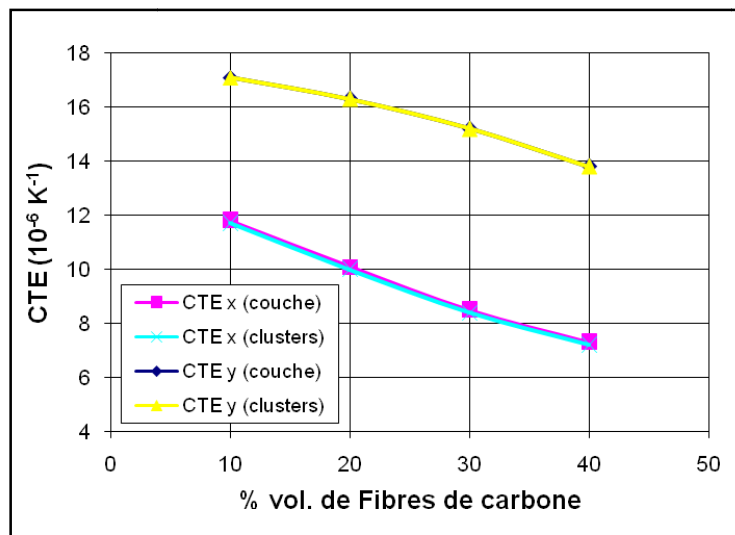
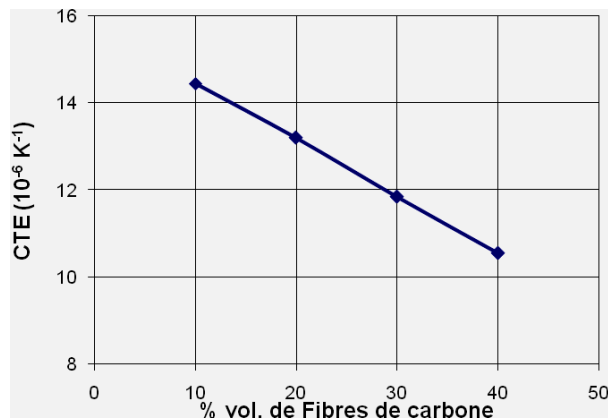


Figure 4-34 : Graphique regroupant les résultats de CTE obtenus par simulation numérique dans le cas de composites Cu-Cr/CN80C

Ces résultats montrent que, contrairement à ce que nous avons observé pour la conductivité thermique, la valeur de CTE ne dépend pas de la répartition du chrome sur la fibre. En effet les calculs de CTE donnent les mêmes résultats que le chrome soit réparti sous forme d'une couche homogène ou sous forme discrète. Les valeurs de CTE perpendiculaire et parallèle décroissent avec l'augmentation de la fraction volumique de fibres de carbone et nous observons que dans le cas d'un alignement parfait des fibres de carbone, seulement 30% volumique de fibres de carbone serait suffisant pour abaisser le CTE à la valeur souhaitée, à savoir celle de l'alumine ( $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Lors de la mesure expérimentale du CTE, les fibres sont orientées aléatoirement dans le plan parallèle à la mesure de déformation. Il y a donc une influence à la fois de la valeur du  $\text{CTE}_{//}$  et du  $\text{CTE}_{\perp}$ . Pour rendre compte de ces deux composantes, nous avons calculé la moyenne de ces deux valeurs afin d'avoir une approximation de la valeur de CTE calculée dans le plan. Les résultats, donnés sur la figure 4-35, sont en accord avec les valeurs de CTE déterminées expérimentalement, puisque avec 30% volumique de renfort, nous trouvons expérimentalement une valeur de CTE de  $11\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , la valeur moyenne simulée étant à  $11,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .



*Figure 4-35 : Résultats de CTE moyens obtenus par simulation numérique dans le cas de composites Cu-Cr/CN80C contenant 50% des fibres perpendiculaires à l'axe de mesure et 50% parallèles.*

### 4.3.2. Résistance de contact

Dans les matériaux composites, la zone interfaciale joue un rôle prédominant. Pour prendre en compte son influence lors de la simulation de la conductivité du composite nous pouvons lui attribuer une résistance thermique qui est appelée résistance thermique de contact  $R_c$ .

Weber et Tavangar [WEB2007] ont obtenu, pour les matériaux composites cuivre/diamant, des conductivités thermiques élevées ( $700 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) en ajoutant 60 % vol. de diamant à une matrice de cuivre-bore (Figure 4-36).

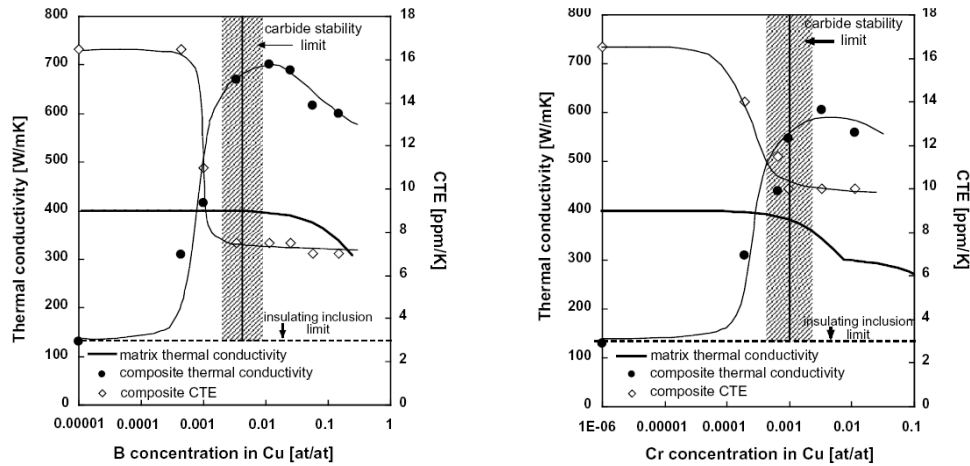


Figure 4-36 : Résultats obtenue par l'équipe de Weber et Tavangar sur des matériaux composites cuivre allié/diamant [WEB2007].

Nous nous sommes appuyés sur ces résultats pour estimer, par simulation numérique, la valeur de la résistance de contact pouvant exister dans ces matériaux et la transposer ensuite à nos composites cuivre allié/fibres de carbone afin de déterminer les possibilités d'optimisation de nos matériaux. Pour cela, nous avons simulé un composite cuivre/diamant contenant 60% vol. de renforts. Pour simplifier le problème les particules de diamant sont représentées par des sphères de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre (Figure 4-37). Les propriétés utilisées pour le diamant et le cuivre lors de la simulation sont répertoriées dans le tableau 4-6.

Matériaux	Conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Chaleur spécifique ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
Diamant	2200	3500	460
Cuivre	400	8960	385

Tableau 4-6 : Propriétés utilisées pour le diamant et le cuivre lors de la simulation numérique [YOS2004]

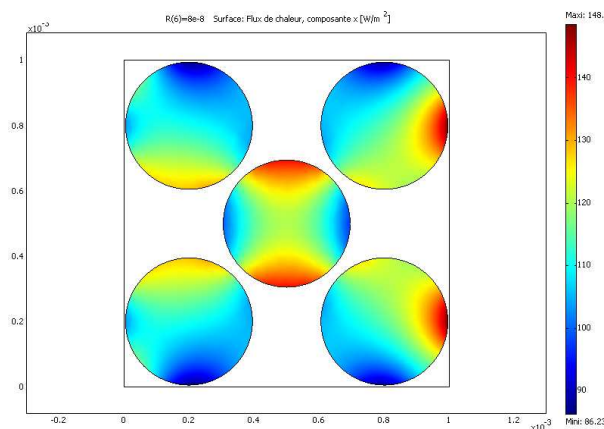


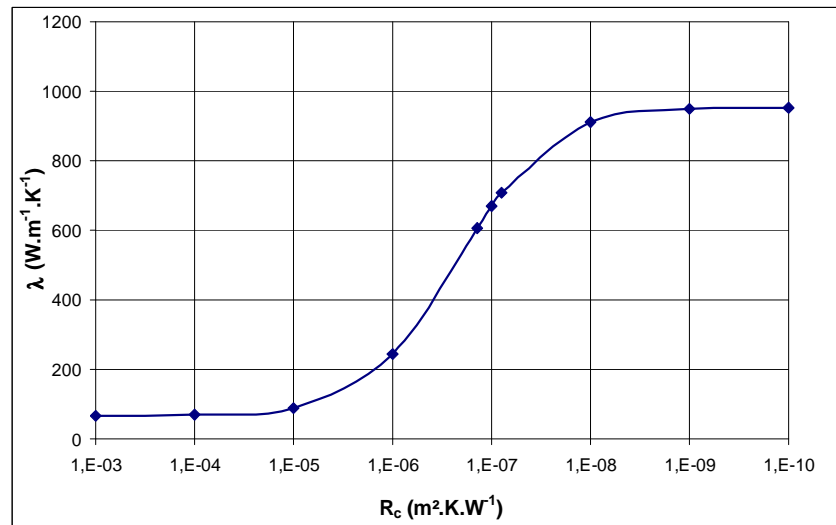
Figure 4-37 : Représentation du flux de chaleur dans un matériau composite cuivre/diamant (60% vol.) possédant une résistance thermique de contact de  $8\cdot 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$ .

Pour cette étude, nous fixons arbitrairement un flux  $\phi = 100 \text{ W.m}^{-2}$ . La valeur de résistance thermique de contact  $R_c$ , présente à l'interface matrice/diamant, est définie par l'équation 4-12,  $\Delta T$  correspondant à la différence de température entre la matrice et le diamant.

$$\phi = \frac{\Delta T}{R_c}$$

(Equation 4-12)

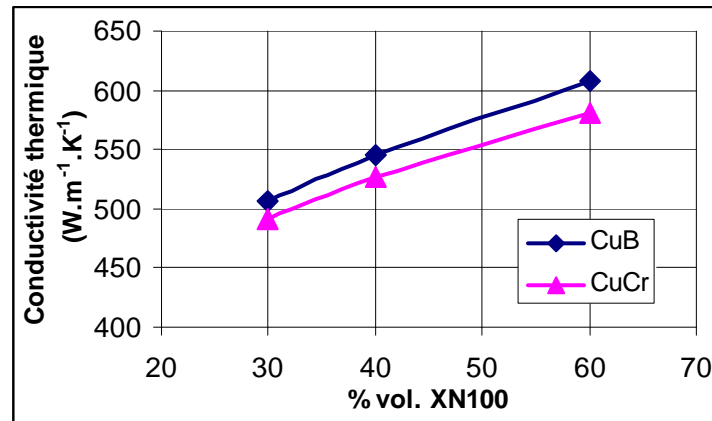
Nous faisons varier la résistance thermique de contact de  $10^{-1}$  à  $10^{-10} \text{ K.m}^2.\text{W}^{-1}$  et nous calculons dans chaque cas la valeur de la conductivité thermique du matériau (Figure 4-38).



*Figure 4-38 : Evolution de la conductivité thermique avec la résistance thermique de contact dans un matériau composite cuivre/diamant déterminée par simulation numérique.*

A partir de ces résultats, nous pouvons estimer la résistance de contact optimale correspondant à la valeur de la conductivité thermique maximale trouvée expérimentalement par Weber et Tavangar. Dans le cas d'une matrice alliée cuivre-bore, la conductivité maximale ( $\lambda_{\max}$ ) étant de  $700 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , la résistance de contact optimale serait de  $8.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$  et pour une matrice de cuivre-chrome  $\lambda_{\max}$  est de  $600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , ce qui correspondrait à une résistance thermique de contact de  $1,4.10^{-7} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ . A partir de ces valeurs de résistances thermiques de contact, nous avons simulé la conductivité thermique de nos matériaux, et nous obtenons pour la conductivité thermique en parallèle, les résultats de la figure 4-39 pour des matrices de Cu-Cr et de Cu-B.

Cette détermination de la résistance de contact optimale a permis de mettre en évidence le potentiel des matériaux composites de type cuivre allié/fibres de carbone. En effet, une interface optimisée devrait permettre d'obtenir avec ce type de matériaux des conductivités thermiques parallèles d'environ  $500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  avec seulement 30% volumique de renfort.



*Figure 4-39 : Résultats de la conductivité thermique parallèle simulée pour des matériaux composites Cu-Cr/XN100 et Cu-B/XN100 avec une valeur de résistance de contact respective de  $1,4.10^{-7}$  et  $8.10^{-8} \text{ m}^2.K.W^{-1}$ .*

La simulation numérique nous a permis de déterminer dans des cas idéaux le potentiel des matériaux composites cuivre allié/fibres de carbone. Cette étude a été réalisée en fonction du type et de la proportion de renfort utilisé mais aussi en fonction de l'élément d'addition ajouté et de sa répartition à l'interface fibre/matrice. La simulation numérique de ces différents paramètres nous a permis de vérifier les résultats que nous avons obtenus lors de la mesure expérimentale de la conductivité thermique perpendiculaire et du CTE. De plus, un calcul de la résistance thermique de contact de ce type de matériau a mis en évidence l'importance d'avoir une adhésion forte entre la matrice et le renfort afin de diminuer la résistance de contact et obtenir ainsi des conductivités thermiques bien supérieures au cuivre.

#### **4.4. Conclusion**

Ce chapitre a mis en évidence l'importance des conditions de densification d'un matériau composite cuivre/fibre de carbone. Nous avons montré que pour obtenir un matériau dense et possédant des propriétés thermiques intéressantes, il est nécessaire que le mélange (poudre de cuivre allié et fibres de carbone) soit homogène et que la compression ne détériore pas les fibres de carbone.

La caractérisation chimique et microstructurale des matériaux composites a mis en évidence une différence de comportement de l'élément d'addition dans la matrice de cuivre, avant et après recuit. Nous avons pu observer par microscopie électronique à balayage puis par microsonde de Castaing, une diffusion de l'élément d'addition au travers de la matrice de cuivre vers l'interface fibre/matrice grâce au traitement thermique à 1000°C pendant 24h appliqué aux échantillons. Une analyse à une échelle plus fine, par microscopie électronique en transmission, a permis d'identifier clairement la structure cristalline de l'espèce présente dans la zone interfaciale, à savoir du carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  dans le cas des composites Cu-Cr/FC et du carbure de bore  $\text{B}_4\text{C}$  pour les composites Cu-

B/FC. De plus, nous avons corrélé ces caractérisations chimiques et microstructurales à des mesures des propriétés mécaniques de la zone interfaciale. Les mesures de nanoindentation réalisées dans des zones interfaciales, identifiées comme présentant ou non du carbure de chrome à l'interface, ont permis de montrer la corrélation entre la présence de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  et l'augmentation des propriétés mécaniques de l'interface.

Les propriétés thermiques de ces matériaux ont été mesurées, avant et après recuit. Il a ainsi été démontré que l'ajout d'un élément d'addition à la matrice de cuivre ne détériorait pas la conductivité thermique du matériau composite. Pour ce qui est de la mesure du coefficient de dilatation thermique, nous avons obtenu des résultats de CTE prometteurs avant recuit, puisque inférieurs à ceux obtenu pour un composite cuivre/fibre de carbone classique. Le traitement thermique réalisé sur les échantillons, pour permettre la diffusion de l'élément d'addition à l'interface fibre/matrice, a mis en évidence la plus grande fiabilité du matériau composite de type Cu-Cr/CN80C. En effet, nous observons, dans le cas de ce matériau, une diminution du CTE après traitement thermique. Les autres matériaux présentant eux une augmentation du CTE due à la détérioration des interfaces fibres/matrice. Pour palier ce problèmes un traitement thermique sous charge sera certainement nécessaire.

Pour compléter cette étude, nous avons réalisé des simulations numériques par éléments finis. Ces simulations ont permis de montrer le potentiel des matériaux composites cuivre allié/fibres de carbone, dans le cas d'une orientation dans une direction des fibres de carbone et de l'optimisation de la zone interfaciale.



### **Références bibliographiques**

- [ANT2006] : M. Antonov et I. Hussainova, “Thermophysical properties and thermal shock resistance of chromium carbide based cermets”, Proc. Estonian Acad. Sci. Eng., vol.12, 4, pp 358–367, 2006.
- [BLA1997] : P. Blazy et E. Jdid, Article des Techniques de l’Ingénieur, “Introduction à la métallurgie extractive”, M2230, p 1-23, 1997.
- [CIC1992] : Centre d’Information du Cuivre, Laitons et Alliages, “Les propriétés du cuivre et de ses alliages”, Variance conseil, 1992.
- [COR] : Site web sur la nanoindentation de l’université de Cornell, consulté le 26 juin 2009, “<http://www.nanoindentation.cornell.edu/>”.
- [DES1953] : W. Desorbe, “Heat Capacity of Chromium Carbide ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) from 13 to 300 K”, Contribution from the General Electric Research Laboratory, 1953.
- [FEN2007] : G. Feng and al., “An analytical expression for the stress field around an elastoplastic indentation/contact”, Acta Materialia, 55, pp 2929–2938, 2007.
- [GEF2007] : PM. Geffroy et JF. Silvain, “Structural and Thermal Properties of Hot Pressed Cu/C Matrix Composites Materials Used for the Thermal Management of High Power Electronic Devices”, Materials Science Forum, Vols. 534-536, pp 1505-1508, 2007.
- [GER1996] : R.M. German, “Sintering theory and practice”, Wiley-Interscience publication, 1996.
- [HYS] : Hysitron Inc., “<http://www.hysitron.com/products/options/indenter-tips/>”, site consulté le 26 juin 2009.
- [KIM] : Do Kyung Kim, “Nanoindentation: Lecture 1 Basic Principle”, Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Korea.
- [MAC2007] : O. Maciejak et P. Aubert, Article des Techniques de l’Ingénieur, “Mesure de dureté par nano-indentation”, NM7200, p 1-12, 2007.
- [MIY2005] : H. Miyagawa, “Transverse elastic modulus of carbon fibers measured by Raman spectroscopy”, Materials Science and Engineering A 412, pp 88–92, 2005.

[MPDB] : “Material Property DataBase”, site web <http://www.jahm.com/>

[NET] : Notice de l’appareillage de mesure “Flash Laser” LFA 457 de Netzsch.

[NIP] : Données techniques des fibres de carbone de Nippon Graphite Corporation : <http://www31.ocn.ne.jp/~ngf/english/product/p4.htm>.

[OLI1992] : W.C.Oliver et G.M.Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”, J.Mater.Res., volume 7(6), pp 1564-1583, 1992.

[SAA1998] : E. Saadjan, “Phénomène de transport et leurs résolutions numériques”, Polytechnica, 2<sup>nd</sup> édition, 1998.

[SCH2008] : Th. Schubert et al., “Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications”, Materials Science and Engineering A, 475, p 39-44, 2008.

[VER2007] : 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, 2007.

[VIN2008] : C. Vincent, Thèse de doctorat, “Le composite cuivre / nanofibre de carbone”, n°3664, Université de Bordeaux 1, 2008.

[WEB2007] : L. Weber and R. Tavangar, “On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu-X (X = Cr, B) diamond composites”, Scripta Materialia, 57, p 988-991, 2007.

[YOS2004] : K. Yoshida, et H. Morigami, “Thermal properties of Copper/diamond composite material”, Microelectronics Reliability, 44, p.303-308, 2004.

### **Index des tableaux et des figures**

Figure 4-1 : Evolution du taux de porosité (en bleu) et de la conductivité thermique (en rose) en fonction de la pression appliquée lors de la compression uniaxiale à 650°C d’une poudre atomisée d’alliage Cu-B.....	119
Figure 4-2 : Evolution du taux de porosité en fonction de la proportion de renfort dans un matériau composite Cu-B + fibre de carbone (FC) densifié à 650°C / 75 MPa / 20 min.....	120

Figure 4-3 : Micrographies optiques d'un échantillon Cu-B + 20%FC densifié à 650°C/75MPa/20mins.....	120
Figure 4-4 : Micrographies optiques d'un échantillon Cu-Cr + 30 vol.% FC densifié à 950°C / 40MPa / 20 min.....	121
Figure 4-5 : Micrographies optiques en section (a) transverse et (c) parallèle d'un matériau composite Cu/FC élaboré par compression uniaxiale à chaud et (b) schéma donnant l'orientation des fibres en fonction du plan de coupe.....	121
Figure 4-6 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés d'une zone représentative d'un échantillon Cu-Cr + 30%CN80C densifié à 950°C / 40 MPa / 20 min et non recuit. Sur cette micrographie, les fibres de carbone sont en noir, la matrice est gris clair et les petits amas gris foncé que nous pouvons observer dans la matrice sont des amas de chrome.....	122
Figure 4-7 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés d'une zone d'un échantillon Cu-Cr + 30%CN80C densifié à 950°C / 40 MPa / 20 min et recuit à 1000°C / 24 h sous Ar/H <sub>2</sub> (5%).....	123
Figure 4-8 : Micrographie MEB réalisée en électrons rétrodiffusés d'un échantillon Cu-B + 30% XN100 densifié à 950°C / 40 MPa / 20 min et recuit à 1000°C/24h sous Ar/H <sub>2</sub> (5% vol.).....	124
Figure 4-9 : Micrographies optiques du repère gravé au laser sur les échantillons.....	124
Figure 4-10 : (a) Micrographie en électron secondaire d'un échantillon de Cu-Cr+30%CN80C non recuit et (b) cartographie du chrome dans cette zone réalisée par microsonde de Casting.....	125
Figure 4-11 : (a) Micrographie en électron secondaire d'un échantillon de Cu-Cr+30%CN80C recuit 1000°C/24h et (b) cartographie du chrome dans cette zone réalisée par microsonde de Casting.....	125
Figure 4-12 : (a) Image en électron secondaire de la poudre atomisée de Cu-Cr compactée à froid et (b) cartographie du chrome dans cette zone réalisée par microsonde de Casting.....	126
Figure 4-13 : Analyse par microscopie électronique en transmission d'un échantillon de Cu-B + 30%XN100 recuit à 1000°C/24h sous Ar/H <sub>2</sub> (5% vol.). (a) Champ clair de la zone d'étude avec, de haut en bas, la matrice de cuivre, l'interface, et la fibre de carbone ; (b) cliché de diffraction réalisé dans la matrice de cuivre (axe [001] du cuivre) ; (c) cliché de diffraction réalisé dans la zone interfaciale ; (d) cliché de diffraction réalisé dans la fibre de carbone.....	128
Figure 4-14 : Analyse par microscopie électronique en transmission d'un échantillon de Cu-B + 30%XN100 recuit à 1000°C/24h sous Ar/H <sub>2</sub> (5% vol.). (a) Champ clair large de la zone d'étude avec, de haut en bas, la matrice de cuivre, l'interface, et la fibre de carbone ; (b) agrandissement en champ clair de la zone interfaciale ; (c) Champ sombre de la zone interfaciale réalisé à partir de l'anneau {104} <sub>B<sub>4</sub>C</sub> du cliché de diffraction de la figure 4-13-c.....	129
Figure 4-15 : Analyse par microscopie électronique en transmission d'un échantillon de Cu-B + 30%XN100 recuit à 1000°C/24h sous Ar/H <sub>2</sub> (5% vol.). (a) Champ clair de la zone d'étude avec, à gauche, la fibre de carbone et à droite, la matrice de cuivre ; (b) Cliché de diffraction de l'interface fibre/matrice.....	129
Figure 4-16 : Schéma de principe du nanoindenteur [COR].....	131

Figure 4-17 : Photographies (a) de la machine d'indentation utilisée et (b) un agrandissement de la pointe de l'indenteur sur l'échantillon. ....	131
Figure 4-18 : Représentation schématique (à gauche) et micrographie (à droite) d'une pointe d'indenteur de type Berkovich [KIM] [HYS].....	132
Figure 4-19 : Représentation schématique de la surface de contact de l'indenteur au cours de l'essai de nanoindentation [MAC2007]. ....	132
Figure 4-20 : Représentation schématique d'une courbe de charge et décharge en fonction de la profondeur de pénétration obtenue lors d'une mesure de nanoindentation [OLI1992].....	133
Figure 4-21 : Cartographie du chrome réalisée par microsonde de Castaing sur l'échantillon Cu-Cr + 30% vol. CN80C. Les zones n°1 et n°2 représentent les zones indentées pour l'analyse des propriétés mécaniques.....	134
Figure 4-22 : Image de la topographie de la zone d'analyse n°1 réalisée grâce à un balayage de l'indenteur sur l'échantillon. Les triangles colorés représentent les différents points d'indentation réalisés.....	135
Figure 4-23 : Graphique donnant les courbes moyennes de charge-décharge d'un essai de nanoindentation dans la zone d'analyse n°1 sans carbure de chrome à l'interface. La courbe noire est attribuée au comportement mécanique de la fibre de carbone et la courbe rouge à celui de la matrice de cuivre.....	135
Figure 4-24 : Image de la topographie de la zone d'analyse n°2 réalisée grâce à un balayage de l'indenteur sur l'échantillon. Les triangles colorés représentent les différents points d'indentation réalisés.....	136
Figure 4-25 : Graphique donnant les courbes moyennes de charge-décharge d'un essai de nanoindentation dans la zone d'analyse n°2 avec du carbure de chrome à l'interface. La courbe noire est attribuée au comportement mécanique de la fibre de carbone, la courbe rouge à celui de la matrice de cuivre et la courbe bleue à celui de la zone interfaciale constituée de carbure de chrome. ....	136
Figure 4-26 : Valeurs du module d'élasticité transverse des fibres de carbone mesuré par différentes méthodes par Miyagawa et al. [MIY2005].....	137
Figure 4-27 : Représentation schématique de la mesure de la diffusivité thermique par la méthode "Flash Laser" [NET]. ....	139
Figure 4-28 : Photographie (a) du dilatomètre utilisé et (b) de son porte-échantillon.....	141
Figure 4-29 : Micrographies optiques des échantillons Cu-Cr+30%CN80C et Cu-B+30%CN80C non recuit et après un recuit à 1000°C pendant 24h .....	144
Figure 4-30 : Exemples de géométries utilisées pour la simulation numérique de composite Cu-Cr + FC. (a) Simulation de 5% vol. de fibres de carbone enrobé d'une couche homogène de carbure. (b) Simulation de 40% vol. de fibre de carbone avec des particules de carbure. ....	145
Figure 4-31 : Représentation du gradient de température calculé par Comsol Multiphysics® sur une surface $S = l_x \times l_y$ .....	147

Figure 4-32 : Graphiques regroupant les résultats de conductivité thermique obtenue par simulation numérique dans le cas de composites Cu-Cr/FC avec (a) FC = CN80C et (b) FC = XN100.....	148
Figure 4-33 : Représentation du déplacement total calculé par Comsol Multiphysics® suite à une élévation de température de 250°C d'un matériau composite Cu-Cr+20%CN80C. ....	150
Figure 4-34 : Graphique regroupant les résultats de CTE obtenus par simulation numérique dans le cas de composites Cu-Cr/CN80C .....	150
Figure 4-35 : Résultats de CTE moyens obtenus par simulation numérique dans le cas de composites Cu-Cr/CN80C contenant 50% des fibres perpendiculaires à l'axe de mesure et 50% parallèles. ....	151
Figure 4-36 : Résultats obtenue par l'équipe de Weber et Tavangar sur des matériaux composites cuivre allié/diamant [WEB2007]. ....	152
Figure 4-37 : Représentation du flux de chaleur dans un matériau composite cuivre/diamant (60% vol.) possédant une résistance thermique de contact de $8.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ . ....	152
Figure 4-38 : Evolution de la conductivité thermique avec la résistance thermique de contact dans un matériau composite cuivre/diamant déterminée par simulation numérique. ....	153
Figure 4-39 : Résultats de la conductivité thermique parallèle simulée pour des matériaux composites Cu-Cr/XN100 et Cu-B/XN100 avec une valeur de résistance de contact respective de $1,4.10^{-7}$ et $8.10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ . ....	154
Tableau 4-1 : Propriétés structurales des différents matériaux utilisés dans cette étude. ....	127
Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif des valeurs moyennes du module d'élasticité réduit et de la dureté calculés pour chaque zone d'analyse. ....	137
Tableau 4-3 : Résultats de conductivité thermique transverse pour différents matériaux composite élaborés avant et après recuit à 1000°C/24h sous Ar/H <sub>2</sub> (5% vol.). ....	140
Tableau 4-4 : Résultats de coefficient de dilatation thermique (CTE) pour différents matériaux composites élaborés avant et après recuit à 1000°C/24h sous Ar/H <sub>2</sub> (5% vol.). ....	142
Tableau 4-5 : Propriétés des différents matériaux utilisées lors de la simulation numérique [CIC1992] [MPDB] [ANT2006] [DES1953] [NIP]. ....	145
Tableau 4-6 : Propriétés utilisées pour le diamant et le cuivre lors de la simulation numérique [YOS2004].....	152

---

---

# Conclusions générales

---

---



## *Conclusions*

L'augmentation accrue des puissances dissipées par les systèmes électroniques nécessite l'utilisation de systèmes de refroidissement adaptés et performants. En effet, la fiabilité des assemblages repose sur la mise au point de drains thermiques possédant des propriétés thermomécaniques adaptatives. L'objectif de cette étude était donc de relever ce défi en élaborant des matériaux composites alliant une bonne conductivité thermique et un coefficient de dilatation thermique proche de celui du substrat céramique.

Au début de ce mémoire nous avons réalisé un état de l'art des matériaux composites à matrice métallique utilisés pour des applications thermiques. Celui-ci, nous a permis de déterminer le type de matrice et de renforts les plus adéquates pour cette étude. En effet, nous avons démontré que l'utilisation d'une matrice à base cuivre répond parfaitement, en termes de propriétés thermiques et de coût, à l'application visée. Nous avons choisi d'ajouter à la matrice de cuivre des fibres de carbone car elles possèdent un faible coefficient d'expansion thermique suivant leurs axes et une conductivité thermique élevée de 320 et 900  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , dans notre cas. Nous avons aussi pris en compte une notion importante dans les matériaux composite, à savoir l'interface. Sachant qu'il existe une inertie chimique entre le cuivre et le carbone, nous avons décidé, pour cette étude d'utiliser une matrice de cuivre alliée, de cuivre-bore ou de cuivre-chrome. Cette matrice de cuivre allié doit permettre de créer à l'interface fibre/matrice une liaison chimique forte de type carbure et ainsi d'accroître le transfert de propriétés de la fibre vers la matrice et donc les propriétés finales du composite.

Dans une deuxième partie, nous avons abordé les phénomènes de diffusion qui se produisent dans nos matériaux composites lors de la migration de l'élément d'addition vers l'interface cuivre/carbone. Pour expliquer ces phénomènes, nous avons utilisé un matériau modèle élaboré par pulvérisation cathodique. La première étape a consisté à optimiser le processus de dépôt par copulvérisation afin d'obtenir une couche mince de cuivre allié de stœchiométrie contrôlée. La caractérisation du matériau modèle par spectroscopie d'électrons Auger nous a permis de déterminer le traitement thermique adapté permettant la diffusion de la totalité de l'élément d'addition à l'interface cuivre-carbone. De plus, une dessommation du spectre du carbone, en carbone dit libre et carbone appartenant à un carbure, couplée à une analyse par microscopie électronique en transmission, nous a permis de mettre en évidence la présence de carbure de chrome ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) à l'interface cuivre/carbone. Des conditions de traitement thermiques optimisées, température de 1000°C pendant 24h, ont ainsi permis d'observer la diffusion de l'élément



d'addition et la formation du carbure de chrome. Ces conditions ont également été utilisées pour traiter thermiquement les matériaux composites élaborés par métallurgie des poudres dans la quatrième partie de ce mémoire.

Dans une troisième partie, nous avons utilisé une méthode de chimie des solutions, la méthode des citrates, pour tenter d'élaborer des poudres métalliques alliées de cuivre-chrome. Cette méthode permet de synthétiser des poudres de stœchiométrie contrôlée et possédant une taille de grains nanométriques. Nous avons étudié en détail le processus d'élaboration de la poudre ce qui a permis de bien définir les conditions relatives à l'étape de calcination. L'étape de réduction de la poudre a quant à elle posé quelques problèmes concernant la réduction de l'oxyde de chrome. Une étude thermodynamique approfondie de cette étape de réduction a été réalisée. Plusieurs conditions de réduction de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ont été testées mais le facteur cinétique étant trop important nous n'avons pas pu réduire cet oxyde. En effet, l'analyse par microscopie électronique en transmission a clairement montré la présence d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  même après un traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$  et sous atmosphère réductrice d'un échantillon contenant du carbone. La présence de cet oxyde a empêché l'amélioration des propriétés thermiques du matériau composite réalisé à partir de ce type de poudre. C'est pourquoi nous avons choisi d'élaborer des matériaux composites en utilisant des poudres atomisées de cuivre allié.

La quatrième et dernière partie de ce mémoire a été consacré à l'étude des matériaux composites cuivre-chrome/fibres de carbone et cuivre-bore/fibres de carbone élaboré par un procédé de métallurgie des poudres. Nous avons tout d'abord mis en évidence l'importance des conditions de densification d'un matériau composite cuivre allié/fibre de carbone. Nous avons montré que pour obtenir un matériau dense qui possède des propriétés thermiques adaptatives, il est nécessaire que le mélange (poudre de cuivre allié et fibres de carbone) soit homogène et que la compression ne détériore pas les fibres de carbone. Nous avons élaboré, dans cette étude, différents types de matériaux composites, constitués de deux types de matrices de cuivre allié, Cu-B (0,18 % at. de B) et Cu-Cr (0,77 % at. de Cr), et de deux types de renfort de carbone, les fibres de carbone CN80C ( $320 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et les XN100 ( $900 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). La caractérisation chimique et microstructurale de ces matériaux composites a mis en évidence une différence de comportement de l'élément d'addition dans la matrice de cuivre, avant et après traitement thermique post-élaboration. Nous avons observé par microscopie électronique à balayage et par microsonde de Castaing la diffusion, après recuit, de l'élément d'addition au travers de la matrice de cuivre vers l'interface fibre/matrice. Une analyse par microscopie électronique en transmission a permis de confirmer la formation à l'interface cuivre/carbone d'un carbure de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  dans le cas d'une matrice alliée de cuivre-chrome et d'un carbure de bore  $\text{B}_4\text{C}$  dans le cas d'une matrice cuivre-bore. De plus, nous avons corrélé ces caractérisations chimiques et microstructurales à des mesures des propriétés mécaniques de la zone interfaciale mesurées par nanoindentation. Ces mesures réalisées dans des zones

interfaciales identifiées comme présentant ou non du carbure de chrome à l'interface, ont permis de montrer la corrélation entre la présence de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  et l'augmentation des propriétés mécaniques de l'interface. Pour finir, les propriétés thermiques (conductivité thermique et coefficient de dilatation thermique) de ces matériaux ont été mesurées, avant et après traitement thermique. Les mesures de conductivité thermique ont permis de montrer que l'ajout d'un élément d'addition à la matrice de cuivre ne détériorait pas la conductivité thermique du matériau composite. Les mesures de dilatation thermique ont, elles, donné des résultats prometteurs dans le cas du matériau composite de type Cu-Cr/CN80C. En effet, pour ce type de matériaux nous avons obtenu, après recuit, une valeur de CTE inférieure à celle obtenue pour un composite cuivre/fibres de carbone classique. Les autres types de matériaux composites testés ont donné une faible valeur de CTE avant recuit mais le traitement thermique a provoqué la détérioration de la zone interfaciale et par conséquent l'augmentation de la valeur du CTE. Pour palier ce problème, les conditions de traitement thermique devront être ajustées et notamment il est envisagé de réaliser ce traitement thermique sous charge afin de diminuer les contraintes thermo-mécaniques aux interfaces fibre/matrice. Pour compléter cette étude, nous avons réalisé des simulations numériques par éléments finis. Ces simulations ont permis de montrer le potentiel des matériaux composites cuivre allié/fibres de carbone, dans le cas d'une orientation collective des fibres de carbone dans une direction et de l'optimisation de la zone interfaciale. Il est possible de se rapprocher de ce cas idéal expérimentalement en élaborant les matériaux par un procédé d'extrusion par exemple, qui doit permettre une orientation unidirectionnelle des fibres dans la matrice.

Les perspectives de ce travail de thèse sont nombreuses. Tout d'abord des matériaux composites contenant une proportion en renfort de carbone plus importante (30% vol. à 50% vol) doivent être réalisés afin d'améliorer encore les propriétés de ce type de matériau. Il est ensuite nécessaire, comme nous l'avons déjà souligné, d'optimiser les conditions de traitement thermique afin d'obtenir pour les 4 types de matériaux composites testés les mêmes propriétés thermiques que dans le cas du matériau composite Cu-Cr/CN80C. Il serait intéressant également de tester ces matériaux composites en cyclage thermique afin de vérifier leur fiabilité en fonctionnement. De plus, ces matériaux composites ayant donné des résultats prometteurs, une étude débute actuellement pour élaborer et caractériser des matériaux composites cuivre allié/diamant par métallurgie des poudres.



---

---

# Références bibliographiques

---

---



### **Références bibliographiques**

[ADD1966] : Y. Adda et J. Philibert, “La diffusion dans les solides”, Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires, 1966.

[ANT2006] : M. Antonov et I. Hussainova, “Thermophysical properties and thermal shock resistance of chromium carbide based cermets”, Proc. Estonian Acad. Sci. Eng., vol.12, 4, pp 358–367, 2006.

[BAC1965] : R. Bacon, W. H. Smith, "Tensile behaviour of carbonised rayon filaments at elevated temperatures ", 2<sup>nd</sup> Conference on Industrial Carbon and graphite, London, p 203-213, 1965.

[BAR2002] : J. Barradis et G. Maeder, “Précis de Métallurgie : Elaboration, structures-propriétés, normalisation”, Ed. Nathan, 185p., 2002.

[BAR2008] : J. Barcena et al., “Innovative packaging solution for power and thermal management of wide-bandgap semiconductor devices in space application”, Acta Astronautica, 62, p 422-430, 2008.

[BES1985] : J.J. Bessot, Article des Techniques de l’Ingénieur, “Dépôt par pulvérisation cathodique”, M1657, p 1-24, 1985.

[BLA1997] : P. Blazy et E. Jdid, Article des Techniques de l’Ingénieur, “Introduction à la métallurgie extractive”, M2230, p 1-23, 1997.

[BOU2002] : D. Bouvard et al., “Métallurgie des poudres”, Ed. Hermes sciences, 380 p., 2002.

[BOU2004] : P.E. Bourban et al., “Traité des matériaux, Tome 15, Matériaux composites à matrices organiques”, 234 p., 2004.

[BOU2009] : Site web Boursorama, [http://www.boursorama.com/graphiques/graphique\\_histo.phtml?symbole=CLMY09](http://www.boursorama.com/graphiques/graphique_histo.phtml?symbole=CLMY09), consulté le 30 mars 2009.

[CHA1982] : D.J. Chakrabarti and D.E. Laughlin, Bull. Alloy Phase Diagrams, 3(1), p45, 1982

[CIC1992] : Centre d’Information du Cuivre, Laitons et Alliages, “Les propriétés du cuivre et de ses alliages”, Variance conseil, 1992.

[COP2009] : [http://www.copperbenelux.org/fr/extraction\\_et\\_metallurgie\\_20.php](http://www.copperbenelux.org/fr/extraction_et_metallurgie_20.php), consulté le 29 mai 2009.

[COR] : Site web sur la nanoindentation de l'université de Cornell, consulté le 26 juin 2009, "<http://www.nanoindentation.cornell.edu/>".

[COR1970] : M.T. Cory, US Patent, 3, 508, 871, 1970.

[DEC2009] : <http://www.dechetcom.com/infos/cours.html?type=METAUX>, consulté le 13 février 2009.

[DEM1990] : S. Demarkar, Article des Techniques de l'Ingénieur, "Matériaux composites à matrice métallique", M250, p 1-16, 1990.

[DES1953] : W. Desorbe, "Heat Capacity of Chromium Carbide ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) from 13 to 300 K", Contribution from the General Electric Research Laboratory, 1953.

[DEV1993a] : S.M. Devincent et G.M. Michal, "Reaction layer formation at the Graphite/Copper-Chromium alloy interface", Metallurgical Transactions A, 24, p.53, 1993.

[DEV1993b] : S.M. Devincent et G.M. Michal, "Improvement of thermal and mechanical properties of Graphite/Copper composites through interfacial modification", Journal of Material Engineering and Performance, 2(3), p.323, 1993.

[DUM2001] : M. Dumont, Thèse de doctorat, "Composites C/C 3D densifiés par imprégnation / carbonisation de brai Mésophasique", Université de Bordeaux 1, 2001.

[DUP2008] : G. Dupuet, Article des Techniques de l'Ingénieur, "Fibres de carbone", AM5134, p 1-15, 2008.

[ELL2004] : M.Ellsworth, "Chip power density and module cooling technology projections for the current decade", IBM Corporation, 2004.

[EUD1994] : M. Eudier, Article des Techniques de l'Ingénieur, "Fabrication des produits frittés", M864, p.1-10, 1994.

[FEL2000] : A. Feldhoff et al., "Interface engineering of Carbon fiber reinforced Mg-Al alloys", Adv. Eng. Mater., 2, p471-480, 2000.

[FEN2007] : G. Feng and al., “An analytical expression for the stress field around an elastoplastic indentation/contact”, *Acta Materialia*, 55, pp 2929–2938, 2007.

[GEF2007] : PM. Geffroy et JF. Silvain, “Structural and Thermal Properties of Hot Pressed Cu/C Matrix Composites Materials Used for the Thermal Management of High Power Electronic Devices”, *Materials Science Forum*, Vols. 534-536, pp 1505-1508, 2007.

[GEF2007] : PM. Geffroy et JF. Silvain, “Structural and Thermal Properties of Hot Pressed Cu/C Matrix Composites Materials Used for the Thermal Management of High Power Electronic Devices”, *Materials Science Forum*, Vols. 534-536, pp 1505-1508, 2007.

[GER1994] : R.M. German, "Powder Metallurgy Science", Second Edition, MPIF, 1994.

[GER1996] : R.M. German, “Sintering theory and practice”, Wiley-Interscience publication, 1996.

[GRO1853] : W.R. Grove, “On some anomalous cases of electrical decomposition”, *Phil. Mag.* 5, p 203-209, 1853.

[GUI1994] : P. Guiraldenq, Article des Techniques de l’Ingénieur, “Diffusion dans les métaux”, M55, p1-40, 1994.

[HAM1990] : m. Hamalainen et al., *Calphad*, 14(2), p.125, 1990.

[HUL1973] R. Hultgren and al. “Selected values of thermodynamic properties of binary alloys”, Metal Park, Ohio, ASM, 1973.

[HYS] : Hysitron Inc., “<http://www.hysitron.com/products/options/indenter-tips/>”, site consulté le 26 juin 2009.

[JAC2000] : K.T. Jacob et al., *Z. Metallkd.*, 91(7), p564, 2000.

[JAN] : Nist-Janaf, M.W. Chase, Thermochemical tables, Journal of Physical and chemical reference data, 4ème édition.

[KAM2008] : L. Kamenova, Thèse de doctorat, “Modélisation thermo-hydraulique de caloducs miniatures plats à faible épaisseur pour des applications électroniques”, Institut National Polytechniques de Grenoble, 2008.



[KEL2001] : A. Kelly et al., “Composite materials: Overview”, Encyclopedia of Materials : Science and technology, p 1361-1371, 2001.

[KIM] : Do Kyung Kim, “Nanoindentation: Lecture 1 Basic Principle”, Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Korea.

[KOP2008] : D. Kopeliovich, [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=main\\_page](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=main_page), site consulté le 16 février 2009.

[LAW1992] : A. Lawley, “Atomization: the production of metal powders”, MPIF, (1992).

[MAC2007] : O. Maciejak et P. Aubert, Article des Techniques de l’Ingénieur, “Mesure de dureté par nano-indentation”, NM7200, p 1-12, 2007.

[MAI2006] : P. Maillard, Thèse de doctorat, “Recherche de nouveaux photocatalyseurs actifs en lumière visible : exploration de systèmes (oxy)nitrures, n° 3396, Université de Rennes 1, 2006.

[MAR1996] : A. Marty et S. Andrieu, “Croissance et structure des couches minces”, Journal de Physique IV, colloque C7, supplément au journal de Physique III, volume 6, 1996.

[MAR2004] : JF. Marucco, “Chimie des solides”, EDP sciences, 2004.

[MIY2005] : H. Miyagawa, “Transverse elastic modulus of carbon fibers measured by Raman spectroscopy”, Materials Science and Engineering A 412, pp 88–92, 2005.

[MOR1973] : D.A. Mortimer et M. Nicholas, “The wetting of carbon and carbides by copper alloys”, J. Mater. Sci., 8, p.640, 1973.

[MPDB] : “Material Property DataBase”, site web <http://www.jahm.com/>

[MUT] : B. Mutaftschiev, Article des Techniques de l’Ingénieur, “Couches minces. Croissance cristalline”, A245P1, p 1-21.

[NAS1985] : R. Naslain, “Introduction aux matériaux composites. T.2. Matrices métalliques et céramiques”, Ed CNRS, 491 p, 1985.

[NET] : Notice de l’appareillage de mesure “Flash Laser” LFA 457 de Netzsch.

[NEU2004] : E. Neubauer, “AFM and Auger investigations of as-deposited and heat treated Copper coatings on glassy Carbon surfaces with Chromium and Molybdenum intermediate layers”, Surface and Coatings Technology, 180-181, p.496, 2004.

[NIP] : Données techniques des fibres de carbone de Nippon Graphite Corporation : <http://www31.ocn.ne.jp/~ngf/english/product/p4.htm>.

[OLI1992] : W.C.Oliver et G.M.Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments”, J.Mater.Res., volume 7(6), pp 1564-1583, 1992.

[PEC1967] : M. Pechini, Brevet US, “Method of preparing lead alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor”, 1967.

[PEN1936] : F.M. Penning, brevet U.S. 2146025, 1936.

[PIE] S. Pietranico, “Fiabilité des composants de puissance”, [http://www.farman.ens-cachan.fr/7\\_EPASF\\_Sylvain\\_Pietranico.pdf](http://www.farman.ens-cachan.fr/7_EPASF_Sylvain_Pietranico.pdf).

[PLA2009] : PLANSEE diamond composite materials, catalogue, 2009.

[PRA2004] : C. Pradère, Thèse de doctorat, “ Caractérisation thermique et thermomécanique de fibres de carbone et céramique à très haute température”, n°2004-21, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Centre de Bordeaux, 2004.

[REY2004] : V. Reymond, Thèse de doctorat “Nouvelles couches minces et multicouches dérivées de BatiO3 : optimisation des propriétés diélectriques”, n° 2858, université de Bordeaux 1, 2004.

[SAA1998] : E. Saadjian, “Phénomène de transport et leurs résolutions numériques”, Polytechnica, 2<sup>nd</sup> édition, 1998.

[SAU2004] : D.L. Saums, “Developments in selective high thermal conductivity orientation in CTE-compatible substrate and package component materials”, 20<sup>th</sup> IEEE Semi-Therm Symposium, 2004.

[SAU2008] : L. Saubadu (AFP/AFP/infographie - vendredi 30 mai 2008, 8h44), <http://fr.biz.yahoo.com/photos/newsmlmmd.71e90c1ccd2b129c6397f68844f8e54d.21-photo-evolution-du-prix-du-petrole-entre-1970-et-le-reco.html>, site consulté le 09 mars 2009.

[SCH2003] : J. Schulz-Harder, “Advantages and New Development of direct Bonded Copper Substrates”, *Microelectronics Reliability* 43, pp. 359–365, 2003.

[SCH2008] : Th. Schubert et al., “Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications”, *Materials Science and Engineering A*, 475, p 39-44, 2008.

[SGTE] : [http://www.crct.polymtl.ca/FACT/phase\\_diagram.php?file=C-Cu.jpg&dir=SGTE](http://www.crct.polymtl.ca/FACT/phase_diagram.php?file=C-Cu.jpg&dir=SGTE), site consulté le 04 mars 2009.

[SIL2000] : J.F. Silvain, “Interface characterisation and wettability properties of Carbon particle reinforced Copper alloy”, *J. Mater. Chem.*, 10, p.2213, 2000.

[SMI2004] : CJ. Smithells, WF. Gale, TC. Totemeier, “Smithells metals reference book”, Elsevier Butterworth Heinemann cop., 2004.

[SUM] : Données techniques des fibres de carbone de Sumitomo Corporation Europe : [http://www.yes-mpi.com/en/carbon/dialead\\_03.html](http://www.yes-mpi.com/en/carbon/dialead_03.html)

[THE2007] : Thermidrain S.A., résultats 2007.

[VER2007] : 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, 2007.

[VIN2008] : C. Vincent, Thèse de doctorat, “Le composite cuivre / nanofibre de carbone”, n°3664, Université de Bordeaux 1, 2008.

[VIS2000] : R. Viswanath, and al., “Thermal Performance Challenges from Silicon Systems”, *Intel Technology Journal* Q3, 2000.

[WAN2000] : Y.Z. Wan et al., “Effects of fiber volume fraction, hot pressing parameters and alloying elements on tensile strength of carbon fiber reinforced copper matrix composite prepared by continuous three-step electrodeposition”, *Materials Science and Engineering A*, 288, p.26–33, 2000.

[WAS1969] : K. Wasa et S. Hayakawa, “Low pressure sputtering system of the magnetron type”, Rev. Sci. Instrum. 40 (5), p 693-697, 1969.

[WEB2007] : L. Weber and R. Tavangar, “On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu–X (X = Cr, B) diamond composites”, Scripta Materialia, 57, p 988–991, 2007.

[YOS2004] : K. Yoshida, et H. Morigami, “Thermal properties of Copper/diamond composite material”, Microelectronics Reliability, 44, p.303-308, 2004.

[ZWE2006] : C. Zweben, “High-performance thermal management material”, Advanced packaging, 2006.



---

---

# Annexes

---

---

<b>Annexe 1 : Principe de la profilométrie optique .....</b>	<b>179</b>
<b>Annexe 2 : Principe de la granulométrie laser .....</b>	<b>179</b>
<b>Annexe 3 : Microscopie Electronique en Transmission (MET).....</b>	<b>181</b>
<b>Annexe 4 : La microsonde de Castaing .....</b>	<b>185</b>
<b>Annexe 5 : La spectroscopie d'électron Auger .....</b>	<b>187</b>

## Annexe 1 : Principe de la profilométrie optique

Le profilomètre optique (Figure A1-1) est un microscope de mesure utilisant la méthode interférométrique. La lumière d'une source traverse un objectif puis elle est divisée à l'aide d'un miroir séparateur, en une partie, faisceau de référence, réfléchi par le miroir et directement dirigée vers le détecteur, et une autre partie dirigée sur l'échantillon où elle est réfléchi par la surface pour retourner au miroir séparateur (Figure II-6b). Après réflexion, les deux faisceaux sont de nouveau superposés au niveau du miroir séparateur. Des franges d'interférence (bandes blanches et noires) sont générées par la différence de chemin optique entre les deux faisceaux. Le réseau de franges est enregistré par une caméra CCD, puis le signal est transformé en un signal caractéristique de la hauteur relative de chaque point de la surface. La topographie de la surface analysée est alors reconstruite de proche en proche. Le profilomètre utilisé est de marque Veeco NT 1100.

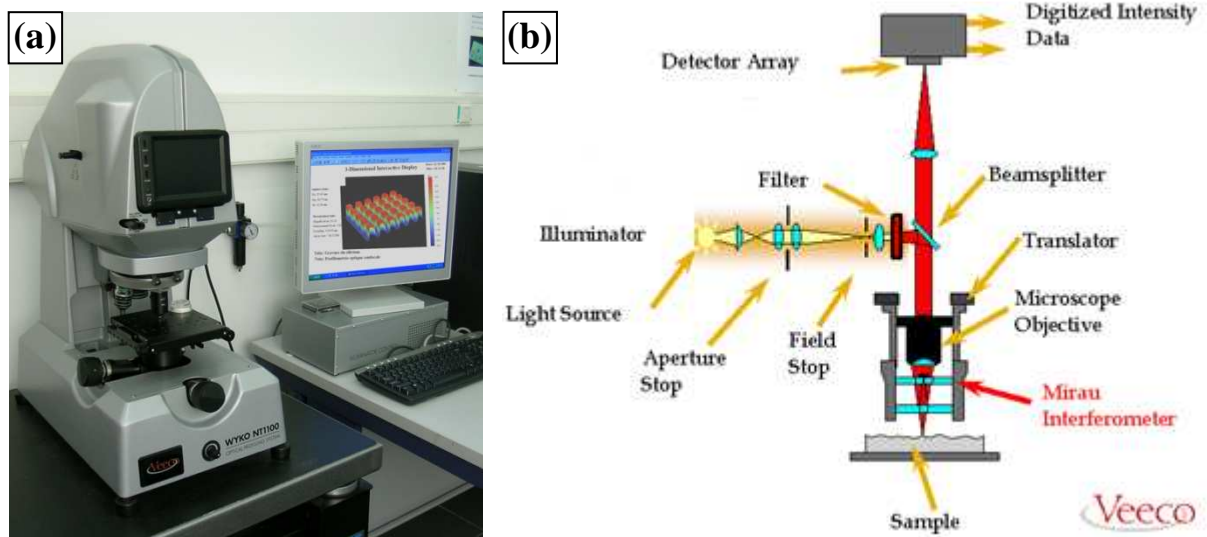


Figure A1-1 : (a) Profilomètre interférométrique Veeco NT1100, (b) principe de la technique [VEC]

## Annexe 2 : Principe de la granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique qui permet la mesure de la taille des particules, ou plus exactement de leur rayon. La distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident par l'analyse de la tache de diffraction du faisceau (Figure A2-1)



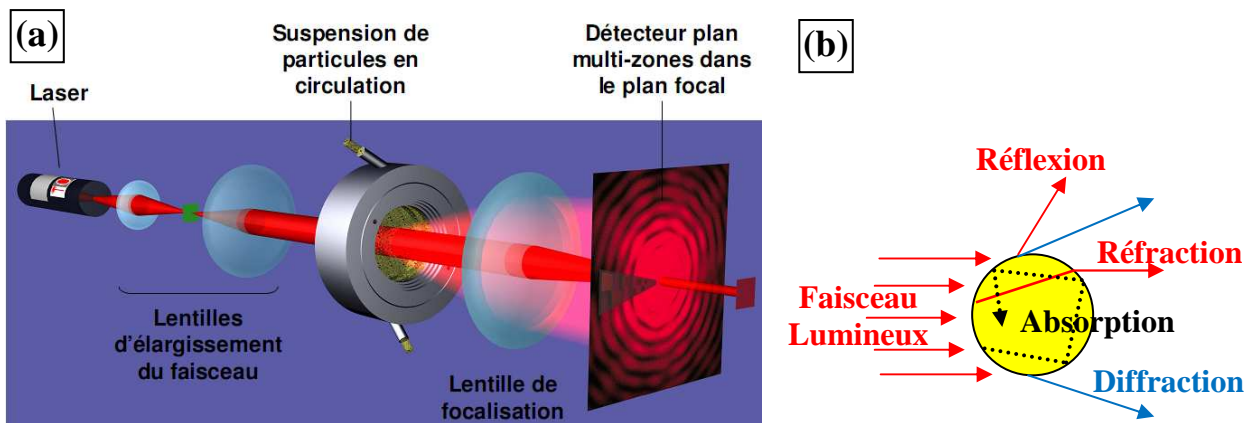


Figure A2-1 : Schéma de principe (a) de la granulométrie laser et (b) de la déviation de la lumière par une particule sphérique [GUT] [COL].

### • Principe

La granulométrie laser repose sur la diffraction de la lumière. Elle s'appuie sur les théories de Fraunhofer et Mie. Lorsque la dimension de la particule est grande devant la longueur d'onde incidente, ou lorsque le matériau est très absorbant, l'effet de bord des particules contribue pour une part prépondérante à l'intensité totale diffusée. L'interférence provient alors principalement du contour de la particule, c'est-à-dire de la diffraction créée par la courbure de la lumière à l'interface. Dans ce cas, le modèle mathématique utilisé pour le calcul de la courbe granulométrique est la Théorie de Fraunhofer. Ce modèle présente l'intérêt de s'affranchir totalement des propriétés optiques de l'échantillon et du milieu porteur : il n'est pas nécessaire ici de connaître les indices de réfraction. En revanche, lorsque la dimension de la particule avoisine la longueur d'onde incidente, la théorie de Fraunhofer n'est plus adaptée à la description de la diffusion, car les phénomènes de réflexion et de réfraction interviennent pour une part non négligeable dans l'intensité diffusée. C'est alors la théorie de Mie qui s'applique, laquelle prend en compte les indices de réfraction de l'échantillon et du milieu porteur. [GUT]

### • Mesures

Le produit à étudier, préalablement dispersé dans un milieu liquide ou mis en suspension dans un courant d'air, circule à travers une cellule de verre à faces parallèles éclairée par un faisceau de lumière laser (633 et 466 nm) (Figure A2-2). En voie liquide, le liquide porteur doit être transparent à la longueur d'onde utilisée, neutre chimiquement, et d'indice de réfraction différent de celui de la particule. Il peut contenir un dispersant (tensio-actif), mais ne doit pas dissoudre les particules. Les particules ne sont pas analysées individuellement, mais dans leur ensemble. La grandeur mesurée est un "diamètre équivalent de diffraction". Le premier résultat fourni par le granulomètre est la répartition en volume de la taille des particules dans l'échantillon. C'est-à-dire la répartition des

sphères équivalentes qui pour le même volume occupé que par l'échantillon mesuré, conduit au même spectre. Il est nécessaire de faire appel à des algorithmes de traitement pour convertir le signal en informations granulométriques, distribution en volume et nombre de particules.

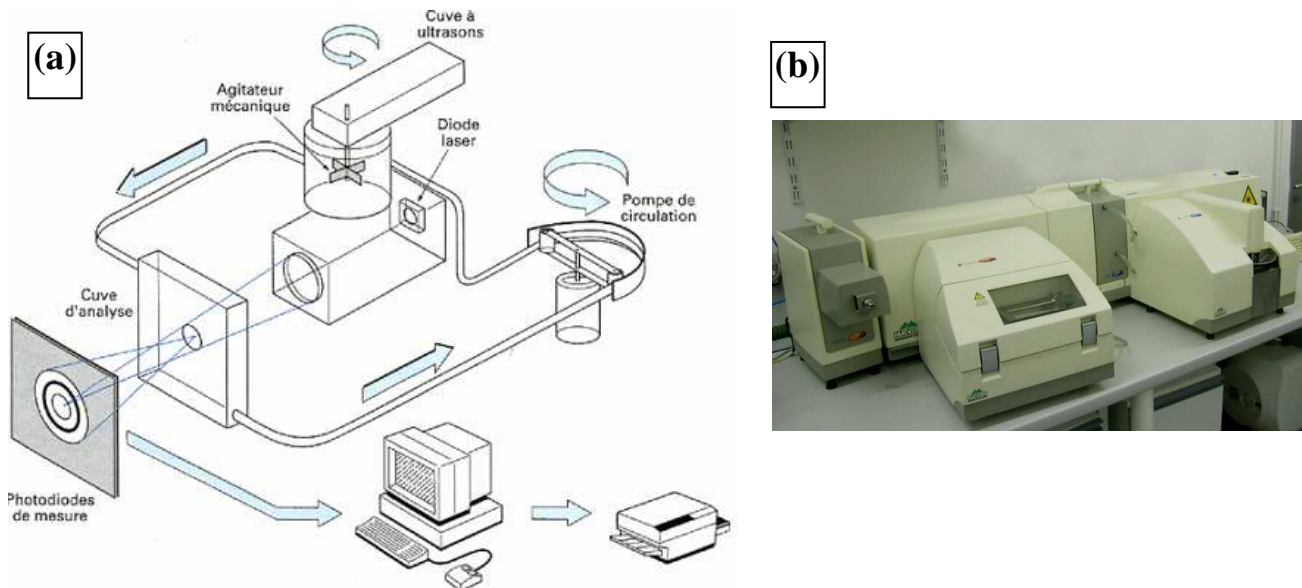


Figure A2-2 : (a) Schéma de principe du dispositif expérimental [CHA1996] et (b) photographie du granulomètre laser Malvern 2000 utilisé.

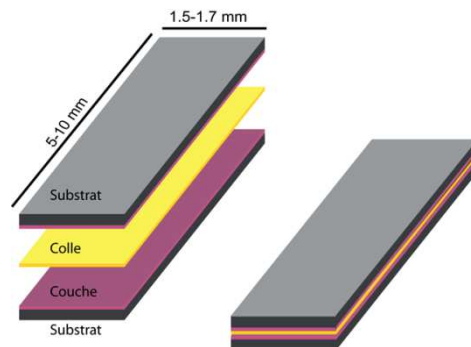
### **Annexe 3 : Microscopie Electronique en Transmission (MET)**

- **Préparation des lames minces [GPE]**

Pour réaliser une analyse en MET, il est nécessaire de préparer au préalable les échantillons pour les rendre transparent aux électrons. La première étape de la préparation consiste à amincir les échantillons par un polissage mécanique à une épaisseur d'environ 50  $\mu\text{m}$ . Un bombardement ionique est ensuite réalisé. Cette technique est généralement pratiquée sur un disque de 3 millimètres de diamètre et de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La zone amincie présente des bords minces, à faces parallèles à l'échelle du microscope électronique. La production d'un faisceau d'ions accélérés permet d'arracher des atomes de la surface. Elle permet de polir les aspérités. Elle supprime l'érouissage éventuel lié à la préparation mécanique. L'usinage par le faisceau d'ions peut être fait sur coupe plane longitudinale, sur une coupe transverse (sandwich) ou sur un biseau.

Dans le cadre de notre étude, des lames minces ont été préparées à partir des échantillons élaborés par pulvérisation cathodique et par métallurgie des poudres. Dans le cas des échantillons élaborés par pulvérisation cathodique, nous souhaitons observer l'interface entre le substrat et la couche déposée, il a donc été nécessaire de réaliser, avant l'étape de polissage mécanique, un "sandwich". C'est-à-dire que nous avons collé face contre face deux couches minces avec une colle de type

époxy (Figure A3-1). Ce sandwich a ensuite été découpé en fines tranches qui ont été polies puis amincies par bombardement ionique afin de pouvoir observer une coupe transverse de l'échantillon.



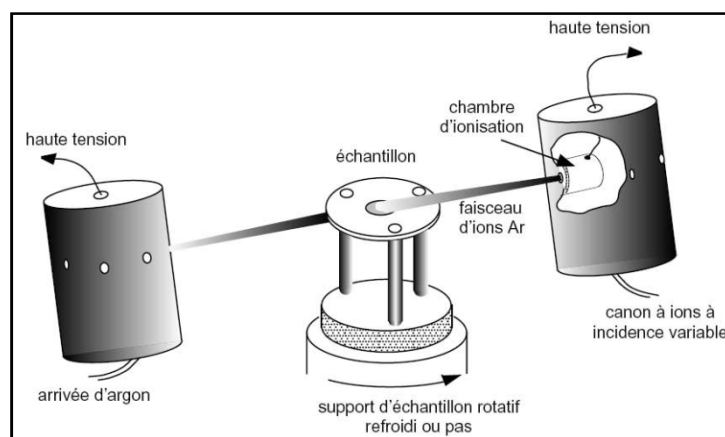
*Figure A3-1 : Schéma d'un échantillon préparé en sandwich [GPE].*

### ➤ Appareillages

Il se compose d'une enceinte sous vide secondaire (10<sup>-5</sup> Torr) comportant un ou deux canons à ions Ar<sup>+</sup>. Les faisceaux d'ions sont accélérés par une tension de l'ordre de quelques électronvolts à quelques kilovolts. Le porte-objet peut être refroidi par l'azote liquide. Un microscope optique muni ou non d'une caméra CCD permet de suivre l'usinage de l'échantillon.

### ➤ Procédures

L'échantillon est placé sur le porte-objet et mis en mouvement de rotation continu ou alternatif pour soustraire certaines parties de l'échantillon à l'abrasion ionique. Nous utilisons un ou deux faisceaux d'ions focalisés sur une face de l'échantillon pour ne polir qu'une face, soit un faisceau de chaque côté de l'échantillon pour polir les deux faces simultanément. Dans ce cas les deux cuvettes de polissage se rejoignent au centre de l'épaisseur de l'échantillon. Le perçage peut être détecté par une cellule photoélectrique détectant un faisceau lumineux. L'échantillon est prêt pour l'observation directe. L'angle d'incidence des canons est ajustable de 0 à 40° suivant les machines. Un angle d'incidence faible donnera une zone mince de grande étendue et de grande qualité. L'attaque peut durer de quelques minutes à 24 h.



*Figure A3-2 : Schéma de principe d'un appareil d'amincissement par bombardement ionique (Duomill-Gatan) [GPE]*

Cette technique permet d'obtenir un amincissement sans écrouissage et quel que soit la dureté du matériau ou sa fragilité. Il est possible d'amincir des matériaux mixte-composite. Elle est adaptée à la préparation d'échantillon préparés sous forme sandwich.

- **Le microscope électronique en transmission**

- Description

La microscopie électronique en transmission est une technique de caractérisation de base pour l'étude de systèmes à l'échelle nanométrique. Nous l'avons utilisé dans cette étude pour analyser les zones interfaciales de nos matériaux composites.

Le microscope électronique est constitué de plusieurs éléments représentés en figure A3-3 :

- a) Le canon à électron :*

Il permet de produire et d'accélérer des électrons de façon à obtenir à l'entrée de la colonne un faisceau fin d'électrons monocinétiques. Il est constitué de trois électrodes : la cathode qui constitue la source d'électrons, l'anode et le wehnelt qui est situé entre l'anode et la cathode et qui permet de repousser les électrons pour qu'ils convergent.

- b) Les lentilles électromagnétiques*

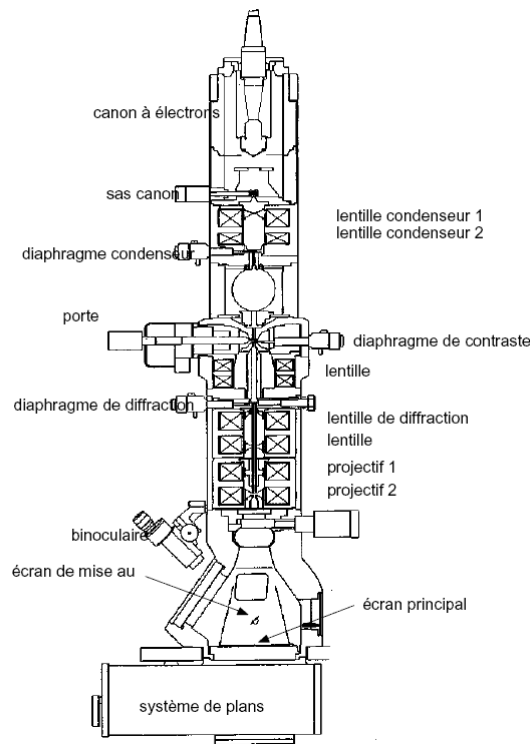
Plusieurs types de lentilles se succèdent le long de la colonne :

- Les lentilles condenseurs assurent le transfert du faisceau d'électrons entre la source et l'échantillon et sont donc responsables des conditions d'éclairement.
- La lentille objectif est l'élément central du microscope. Elle donne de l'objet une première image agrandie plusieurs dizaines de fois ou un diagramme de diffraction dans son plan focal. L'échantillon est placé dans son entrefer. C'est elle qui détermine la résolution de l'image.
- Les lentilles intermédiaires et projectives qui transfèrent l'image donnée par l'objectif sur l'écran fluorescent.

- c) Les diaphragmes*

Ils sont nécessaires pour le contraste et la qualité de l'image. Le microscope en comporte trois types :

- Le diaphragme condenseur qui limite le faisceau d'électrons au niveau du condenseur.
- Le diaphragme de contraste ou d'ouverture, placé au niveau de la lentille objectif, sélectionne les faisceaux contribuant à l'image.
- Le diaphragme de champ ou de sélection, situé dans le plan focal image de la lentille objectif, permet de sélectionner une partie de l'image pour faire le diagramme de diffraction.



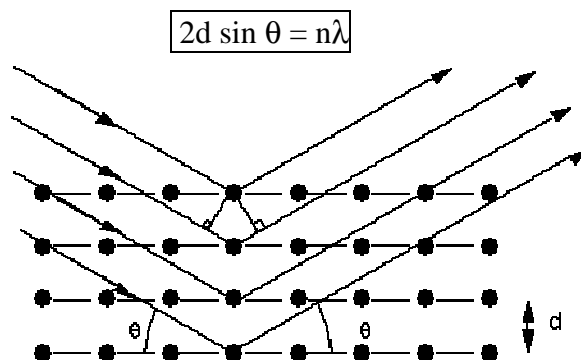
*Figure A3- 3 : Coupe d'une colonne de microscope électronique à transmission*

➤ Modes d'observation

Grâce au microscope électronique en transmission, il est possible d'observer à la fois l'image de la zone illuminée et sa diffraction associée. Pour cela il suffit simplement de changer l'excitation de la lentille objectif, de manière à imager sur l'écran, soit le plan image de la lentille objectif où se situe l'image de l'objet, soit le plan focal de la lentille objectif où se situe le cliché de diffraction.

a) *Le mode diffraction :*

Un échantillon est constitué de réseaux cristallins. Le réseau cristallin peut être représenté par un empilement de plans atomiques séparés par une distance  $d$ . Il y a diffraction dans une direction bien déterminée (Figure A3-4), quand les ondes diffractées par les plans successifs sont en phase (loi de Bragg) :



*Figure A3- 4 : Diffraction de Bragg sur une famille de plans équidistants*

Par conséquent, lorsque nous observons par microscopie électronique en transmission un échantillon cristallin, un diagramme de diffraction constitué de spots bien organisés se forme dans le plan focal de l'objectif. Si, par un réglage judicieux de l'excitation des lentilles suivantes de la colonne, nous rendons ce plan conjugué à celui de l'écran d'observation ou du film photographique, nous visualisons directement un diagramme de diffraction. Celui-ci renseigne directement sur la structure cristalline (type de symétrie, distances interatomiques) et sur l'orientation de ce réseau ordonné par rapport au faisceau incident.

*b) Le mode image :*

A partir du diagramme de diffraction, nous pouvons, en introduisant le diaphragme de contraste pour sélectionner ou bien la tache centrale du diagramme correspondant au faisceau transmis, ou bien une tache diffractée, visualiser sur l'écran une image dite en champ clair, ou une image dite en champ sombre. L'image en champ sombre est réalisée uniquement avec les électrons ayant subi une réflexion sur une famille de plans déterminés. C'est un moyen très puissant pour obtenir une information cristalline très sélective.

### **Annexe 4 : La microsonde de Castaing**

Microsonde de Castaing est le nom français de la microsonde électronique EPMA (Electron Probe Micro Analysis). C'est une technique d'analyse in situ non destructive permettant de détecter tous les éléments à partir du Béryllium dans un volume de l'ordre du micromètre cube.

La microsonde électronique analyse l'émission X produite par l'interaction entre des électrons incidents et les éléments constituant le matériau à analyser. D'autres produits de cette interaction peuvent être également exploités dans le même appareil (Figure A4-1).

L'émission X issue du matériau est analysée par des spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS : Wave length Dispersion Spectrometer). Dans un spectromètre WDS, les rayons X provenant de l'échantillon passent à travers un cristal monochromateur. En fonction de l'angle entre le cristal et l'échantillon, un rayonnement sera diffracté si le cristal est en position de Bragg. Un détecteur est placé de manière à mesurer les longueurs d'onde qui nous intéressent. Celui-ci doit se déplacer avec un cristal, de  $d_{hkl}$  défini, selon une trajectoire appelée le cercle de Rowland, afin de changer l'angle entre le cristal et l'échantillon, et donc afin de changer la longueur d'onde mesurée (Figure A4-2). Suivant la relation  $\lambda = 2d \sin \theta$ , en choisissant  $d_{hkl}$ , nous pouvons faire varier  $\theta$  entre  $20^\circ$  et  $70^\circ$ . Ce qui permet d'obtenir différentes plage d'énergie (Tableau A4-1).

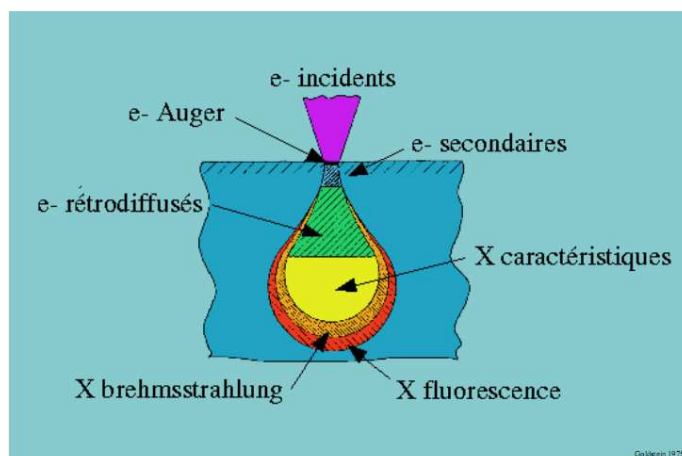


Figure A4-1 : Interaction des électrons avec la matière [FAE2008]

Nom du Cristal	2d (nm)	Domaine d'analyse <sup>(4)</sup>		Raies X analysables (ordre 1)		
		Longueur d'onde (nm)	Energie (keV)	Raie K	Raie L	Raie M
LiF <sup>(1)</sup>	0.4026	0.08 à 0.33	14.76 à 3.75	Sc à Sr	Te à U	×
PET <sup>(2)</sup>	0.874	0.18 à 0.72	6.81 à 1.73	Si à Fe	Sr à Ho	W à U
TAP <sup>(3)</sup>	2.575	0.54 à 2.11	2.31 à 0.59	F à P	Mn à Mo	La à Hg
PC1(W/Si)	6.100	1.83 à 4.42	0.68 à 0.28	C, N, O, F	K à Ni	La à Ce
PC2 (Ni/C)	9.500	2.36 à 6.74	0.53 à 0.19	B, C, N, O	S à Cr	×
PC3 (Mo/B <sub>4</sub> C)	14.000	3.10 à 11.62	0.40 à 0.10	Be, B	Si à Sc	×

Tableau A4- 1 : Cristaux utilisés en WDS en fonction des raies a et b des éléments à analyser.

(1) Fluorure de Lithium, (2) Pentaérythriol C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, (3) Phtalate Acide de Thallium C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Tl [GEO].

Une des limites de la microsonde de Castaing est la nécessité d'utiliser plusieurs spectromètres de type WDS. En effet, l'intervalle des longueurs d'onde observables par ce type de spectromètre dépend des plans réticulaires du cristal. Ainsi un cristal donné permet d'observer une certaine gamme d'éléments. Il faut donc employer plusieurs spectromètres munis de cristaux différents. De plus, l'échantillon doit être parfaitement plan pour que le même endroit soit analysé par chaque spectromètre [GEO].

La microsonde de Castaing est un instrument qui permet d'analyser quantitativement la composition des différents éléments de la zone d'étude. Pour cela, le signal capté par le détecteur est comparé, après soustraction du bruit de fond, au signal d'un échantillon de concentration connue. Cette détermination des concentrations des éléments par comparaison permet de doser les différents



éléments avec une très bonne précision. Cette précision dépend du Z des éléments analysés et du mode de détection : EDS ou WDS (Tableau A4-2).

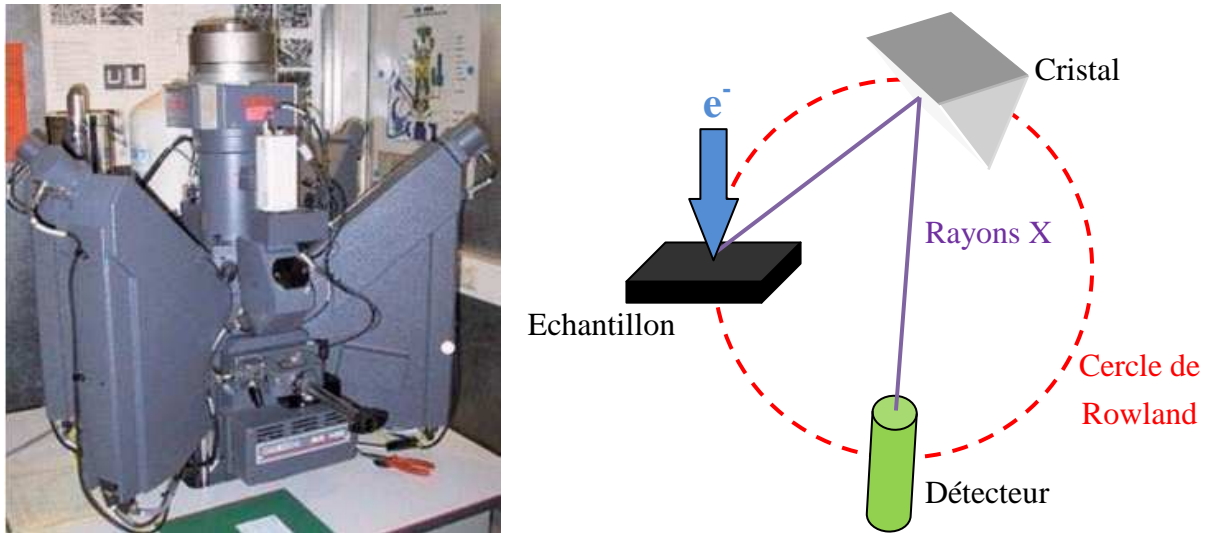


Figure A4- 2 : (a) Photographie de l'appareillage de microsonde de Castaing [GEO] et (b) schéma de principe d'un spectromètre WDS

	Z<10	10<Z<20	Z>20
EDS	0,5% et plus	0,05%	0,1%
WDS	500 ppm et plus	50 ppm	100 ppm

Tableau A4- 2 : Sensibilité de détection de la microsonde de Castaing en fonction du type de détecteur et du numéro atomique Z de l'élément analysé.

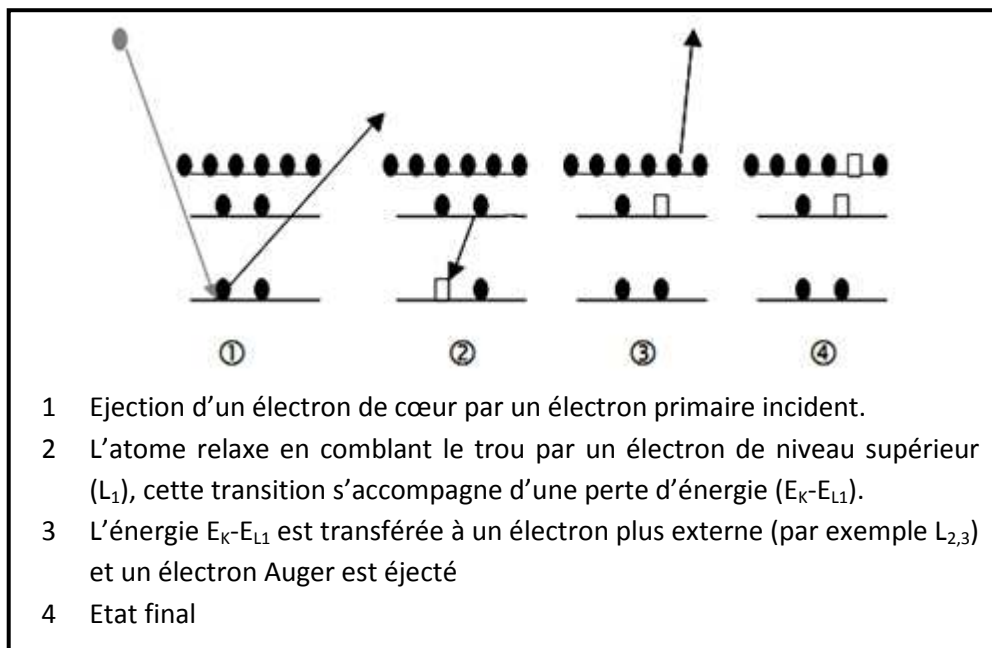
### **Annexe 5 : La spectroscopie d'électron Auger**

La spectroscopie des électrons Auger (AES : « Auger electron spectroscopy ») induite par les électrons est une technique d'analyse des surfaces qui permet d'identifier les éléments (sauf H et He) constituant les toutes premières couches atomiques (quelques nanomètres) de la surface des solides.

Son principe repose sur le mécanisme de l'effet Auger avec l'émission d'électrons ayant des énergies cinétiques caractéristiques des éléments dont ils sont issus et indépendantes de l'énergie des particules excitatrices incidentes. Nous avons schématisé le mécanisme d'émission d'électrons Auger sur la figure A5-1. Lorsqu'un atome est bombardé avec des électrons primaires, un électron d'un niveau profond (K par exemple) peut être éjecté. Pour que l'atome se trouvant dans l'état d'ion excité retourne à l'état fondamental, il faut un réarrangement électronique : le trou créé dans le



niveau K peut être comblé par un électron d'un autre niveau ( $L_1$  par exemple), libérant ainsi une énergie  $E_K - E_{L1}$ . Cette Énergie est soit émise sous forme de photons X d'énergie  $h\nu = E_K - E_{L1}$  (cas le plus probable pour les éléments de numéro atomique faible) soit communiquée à un autre électron d'un niveau supérieur ( $L_{2,3}$  par exemple) qui sera alors éjecté de l'atome. Cet électron est appelé électron Auger. Son Énergie va dépendre du niveau à partir duquel il est émis et dans le cas de la figure A5-1, elle est égale à  $E_{Auger} = E_K - E_{L1} - E_{L2,3}$  où  $E_{L2,3}$  est l'énergie de liaison du niveau  $L_{2,3}$  en présence d'un trou sur le niveau  $L_1$ . Différentes transitions mettant en jeu des électrons de niveaux différents peuvent apparaître ( $KL_1L_1$ ,  $KL_1L_{2,3}$ , ...).



*Figure A5-1 : Représentation schématique du processus d'émission d'électrons Auger [GUI2006]*

Les transitions électroniques associées à un élément chimique étant caractéristiques de l'élément, l'analyse de la distribution en énergie de ses électrons émis permet, à l'aide de tables de référence, de déterminer la composition chimique de surface.

Les électrons Auger émis sont collectés par des lentilles, triés selon leur énergie cinétique par un analyseur à miroir cylindrique et comptés en fonction de leurs énergies. Nous pouvons alors observer sur le spectre obtenu les raies des différentes transitions Auger possibles. Les énergies cinétiques des électrons Auger sont généralement de quelques centaines d'eV, ce qui explique la faible profondeur d'analyse de quelques nanomètres. Il est possible de réaliser des profils en profondeur, en utilisant un faisceau d'ions pour décaper la surface entre deux analyses. Nous obtenons ainsi le profil de concentration de chaque espèce en fonction de la profondeur d'analyse [CAZ2007] [GUI2006].

### *Références bibliographiques*

[CAZ2007] : J. Cazaux, Article des Techniques de l'ingénieur, "Spectroscopie Auger", P2620, p1-19, 2007.

[CHA1996] : J. Chatelet, Article des Techniques de l'Ingénieur, "Systèmes optroniques semi-actifs. Application du laser à la granulométrie", E4410, p 1-7, 1996.

[COL] : [http://www.colas.com/fichiers/fckeditor/File/pdf/mesure\\_essai/06-colas.pdf](http://www.colas.com/fichiers/fckeditor/File/pdf/mesure_essai/06-colas.pdf), consulté le 6 juillet 2009.

[ELB2007] : A. El Bartali, Thèse de doctorat, "Apport des mesures de champs cinématiques à l'étude des micromécanismes d'endommagement en fatigue plastique d'un acier inoxydable duplex", n°60, Ecole Centrale de Lille, 2007.

[FAE2008] : J. Faerber, "Méthodes d'analyse chimique et structurale sur le Microscope Electronique à Balayage".

[GEO] : Laboratoire de Géoscience de Montpellier, <http://www.gm.univ-montp2.fr/spip/IMG/pdf/EPMA.pdf>, consulté le 2 Juillet 2009.

[GPE] : Microscopie Electronique en Transmission (MET) : guide de préparation des échantillons, <http://temsamprep.in2p3.fr/techniques.php?lang=fr>, consulté le 25 juin 2009

[GUI2006] : O. Guillermet, Thèse de doctorat, "Étude de films ultra-minces de PTCDI et Pd(Pc) déposés sur les surfaces Pt(001), Pt(111) et Au(001) : application à l'hétérostructure métal/PTCDI/Pd(Pc)/métal", Université de la Méditerranée, Aix-Marseille, 2006

[GUT] : S. Guttierrez, <http://www.ccm.usherbrooke.ca/fr/services/ccm/LCG/pdf/granulom%C3%A9trie%20laser.pdf>, consulté le 6 juillet 2009.

[HOU] : F. Houdellier, page personnelle, "Dans l'œil du microscope électronique en transmission", <http://www.cemes.fr/microscopie/>, consultée le 19 juin 2009.

[VEC] : Manuel technique du profilomètre Veeco Wyko NT1100





## Résumé :

Dans le domaine de l'électronique de puissance, la gestion thermique de l'intégration des puces en silicium au sein du système global constitue un problème clé. La chaleur dissipée par les composants électriques est évacuée vers l'extérieur à travers un drain thermique, généralement en cuivre, qui est brasé sur le substrat céramique. Cette étude est consacrée à l'élaboration de drains thermiques adaptatifs en matériaux composites cuivre allié/fibres de carbone (FC) qui combinent une bonne conductivité thermique et un CTE proche de celui du substrat. Dans ce type de matériau, la liaison interfaciale renfort/matrice doit être forte afin d'optimiser le transfert des propriétés entre les deux composants. Le couple cuivre/carbone étant non réactif, un élément d'addition carburigène (Cr ou B) est ajouté à la matrice de cuivre afin de créer cette liaison chimique forte. Un matériau modèle a été réalisé par pulvérisation cathodique afin d'étudier la diffusion de l'élément d'addition au sein de la couche de cuivre vers la zone interfaciale et la formation d'un carbure métallique. Une méthode de chimie des solutions a ensuite été utilisée pour élaborer des poudres de cuivre allié de stœchiométrie donnée. Enfin, les matériaux composites (Cu-B/FC et Cu-Cr/FC) ont été élaborés par métallurgie des poudres et leurs propriétés thermiques et mécaniques corrélées à la microstructure et à la chimie des zones interfaciales

## Mots clés :

- Matériau composite
  - Fibre de carbone
  - Méthode des citrates
  - Pulvérisation cathodique
  - Métallurgie des poudres
  - Conductivité thermique
  - Coefficient d'expansion thermique
  - Nanoindentation
- 

Title: Copper alloys/Carbon fibres: adaptive heat sink material

## Abstract:

In the field of power electronics, thermal management of silicon chips plays a key role in our ability to increase their performance. Heat generated by the electronic components is dissipated through the heat sink, generally made of Copper that is brazed on to a ceramic substrate. This study focuses on the elaboration of adaptive heat sink material using Copper alloys/Carbon fibers (CF) composite materials which have a good thermal conductivity and a CTE close to the ceramic substrate. In this kind of material, it is necessary to have a strong matrix/reinforcement link in order to optimize transfer properties. Since there is no reaction between Copper and Carbon, a carbide element (Cr or B) is added to the Copper matrix to create this strong chemical bond. A model material has been elaborated by cathode sputtering in order to study the diffusion of the alloying element in the Copper layer and the metallic carbide formation in the interfacial zone. Copper alloy powders, with a given stoichiometry, have also been synthesized by a chemical method. Lastly, composite materials (Cu-B/CF and Cu-Cr/CF) have been elaborated by a powder metallurgy process and their thermal and mechanical properties correlated to the microstructure and the chemistry of the interfacial zones.

## Keywords:

- Composite material
- Carbon fiber
- Citrate method
- Cathode sputtering
- Powder metallurgy
- Thermal conductivity
- Coefficient of thermal expansion
- Nanoindentation