



HAL
open science

Définition et mise en oeuvre d'un matériau composite à matrice métallique pour les packagings d'électronique embarquée

Christophe Perron

► **To cite this version:**

Christophe Perron. Définition et mise en oeuvre d'un matériau composite à matrice métallique pour les packagings d'électronique embarquée. Autre [cond-mat.other]. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0646 . tel-01617792

HAL Id: tel-01617792

<https://theses.hal.science/tel-01617792>

Submitted on 17 Oct 2017

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES PHYSIQUE ET DE L'INGENIEUR

SPÉCIALITÉ : MECANIQUE

Par Christophe PERRON

**DEFINITION ET MISE EN ŒUVRE D'UN MATERIAU COMPOSITE
A MATRICE METALLIQUE POUR LES PACKAGINGS
D'ELECTRONIQUE EMBARQUEE**

Sous la direction de : Corinne ARVIEU
(co-direction : Eric LACOSTE)

Soutenue le 11 juillet 2017

Membres du jury :

M.	ALEXIS Joël	Professeur	ENI – Tarbes	Président & Rapporteur
M.	GIROT Franck	Professeur	ETSI – Université du Pays Basque	Rapporteur
M.	COLIN Christophe	Enseignant-chercheur	Centre des Matériaux – Mines ParisTech	Examineur
M.	LARGETEAU Alain	Ingénieur Recherche	ICMCB – Université de Bordeaux	Examineur
M.	MAISONNAVE Nicolas	Ingénieur	ArianeGroup	Examineur
Mme	ARVIEU Corinne	Maître de Conférences HDR	I2M – Université de Bordeaux	Examineur
M.	LACOSTE Eric	Professeur	I2M – Université de Bordeaux	Examineur

Thèse préparée à :



Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux

Département Matériaux Procédés Interactions

UMR CNRS 5295, Université de Bordeaux

15 rue de Naudet CS 10207 – 33175 Gradignan Cedex – France

Définition et mise en œuvre d'un matériau composite à matrice métallique pour les packagings d'électronique embarquée

Résumé : Les packagings d'électronique embarquée sont actuellement en alliages d'aluminium. A partir d'une étude de sélection des matériaux, complétée par une simulation numérique thermique, nous avons démontré qu'un matériau composite constitué d'une matrice aluminium et de fibres de carbone à forte conductivité thermique, représente un fort potentiel de gain de masse sur ces équipements. Cependant, le couplage de ces deux matériaux génère des problèmes d'élaboration en raison d'incompatibilités fortes parmi lesquelles un mouillage très faible du carbone par l'aluminium liquide et une réactivité chimique élevée qui conduit à la formation de carbures d'aluminium préjudiciables pour le matériau final. Deux voies d'élaboration distinctes ont été envisagées :

- Une voie liquide où l'utilisation d'un agent de mouillage (un sel fluoré) a permis d'obtenir la montée par capillarité du métal dans des mèches de fibres.
- Une voie solide basée sur une technique originale d'empilements de feuillets d'aluminium et de fibres de carbone avec le procédé de Spark Plasma Sintering (SPS).

La seconde technique s'est révélée prometteuse en permettant d'obtenir des échantillons multicouches sans porosités, un endommagement très limité des fibres et une architecture contrôlée. Notre étude a montré que la formation de carbures d'aluminium est limitée. De plus, une meilleure compréhension du SPS ou l'application d'un revêtement sur les fibres devraient permettre d'éviter la formation de ces carbures. Les tentatives de caractérisations mécanique et thermique effectuées sur ces échantillons donnent un premier aperçu de l'efficacité du renforcement de l'aluminium par les fibres de carbone.

Mots clés : Composite à matrice métallique (CMM) – Aluminium – Fibres de carbone – Spark Plasma Sintering (SPS) – Allègement

Definition and manufacturing of a metallic matrix composite for embedded electronics packaging

Abstract : Embedded electronic packagings are currently made of aluminum. A first study – based upon a material selection method completed by numerical analysis – showed that a metal matrix composite made of aluminum and highly thermal conductive continuous carbon fibers represents a high potential upon weight savings for those equipments. Though, coupling these components represents numerous challenges due to their incompatibility such as a really low wetting of carbon-liquid aluminum system and its unavoidable chemical reactivity that leads to the formation of aluminum carbides that are harmful for the final material. Two manufacturing routes were considered:

- A liquid route using a wetting agent (fluorinated salts) led the metal to rise along carbon fibers by capillarity.
- A solid route based upon a novel technique of aluminum foils and carbon fibers stacking using the Spark Plasma Sintering (SPS) process.

This second technique revealed to be very promising and allowed to obtain multilayer samples with no porosities, highly limited fiber damages and controlled composite architecture. Our study shows that aluminum carbides formation is limited. Moreover, a deeper comprehension of SPS process or the deposit of fiber coatings would prevent this carbide formation. Attempts of mechanical and thermal characterization led upon such samples give a first overview of the efficiency of the aluminum reinforcement by carbon fibers.

Keywords : Metallic matrix composites (MMC) – Aluminum – Carbon Fibres – Spark Plasma Sintering (SPS) – Weight saving

Remerciements :

Merci à **M. Joël Alexis** d'avoir accepté de présider le jury qui a évalué l'ensemble des travaux traités dans ce manuscrit. Merci en particulier aux rapporteurs **MM. Joël Alexis** et **Franck Girot** pour le temps qu'ils ont passé pour faire une lecture complète et critique de ce manuscrit ainsi que pour les remarques intéressantes qui en ont découlé pour les discussions à l'issue de la soutenance. Merci également aux rapporteurs **MM. Christophe Colin** et **Alain Largeteau** pour leur participation, leur évaluation et l'intérêt manifesté pour ces travaux. Merci enfin à **M. Nicolas Maisonnave** pour l'apport de son point de vue industriel.

Ces travaux de thèse se sont déroulés au laboratoire I2M de l'université de Bordeaux dans le cadre du projet FUI WASPE inscrit au pôle Aerospace Valley. Un remerciement va donc à **BPI France** pour les financements qui nous ont permis de réaliser les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit.

Merci au laboratoire **I2M** et à son directeur **M. Eric Arquis** de m'avoir accueilli.

Je remercie ma directrice de thèse **Corinne Arvieu**, Maître de conférences à l'université de Bordeaux ainsi que mon co-directeur **Eric Lacoste**, Professeur universitaire de l'université de Bordeaux. Merci à eux de m'avoir laissé l'opportunité de faire ces travaux et de m'avoir prodigué conseils et appuis. Ils m'ont permis au cours de ces trois années d'avancer à chaque étape avec exigence et indulgence pour parvenir à la présentation de travaux complets.

Je remercie également **Wafa Ben-Rhouma** pour son apport précieux aux travaux du Chapitre 3 ainsi que **Jean-Michel Quenisset** que nous avons sollicité à maintes reprises pour des échanges toujours productifs. Merci à **Alain Largeteau** et **U-Chan Chung**, ingénieurs de recherche CNRS de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux qui m'ont permis l'accès et guidé sur les expériences de SPS.

Merci aux personnes qui m'ont accueillies pour diverses manips de microscopie et caractérisations : **Michel Lahaye** à Placamat (Bordeaux) pour l'Auger ; **Claudie Josse** et **Lucien Datas** du centre de caractérisation Raimond Castaing (Toulouse) pour le MEB-FIB et le MET ; l'**ENI de Tarbes** pour des essais thermiques.

Un grand merci également à **Catherine** pour toutes les indispensables tâches administratives remplies au cours de ces longs mois.

Une pensée va également à l'ensemble de nos partenaires du projet WASPE avec qui la collaboration a été très intéressante pendant plus de trois années. Merci particulièrement à **Muriel Sabah** de Safran Electronics & Defense de m'avoir fait entrer au cœur de ce projet,

ainsi qu'à **Nicolas Maisonnave**, pilote du projet pour Safran, pour les quelques discussions partagées pour préparer mon après-thèse.

Je souhaite par la suite remercier l'ensemble des personnes rencontrées au cours de mes années de thèse pour leur apport, soutien et conseils : toutes les personnes croisées au laboratoire qui m'ont aidé de près ou de loin à divers moments, autour de manips, questions techniques, existentielles ou simplement pour une grille de mots-fléchés. Sans prétendre être exhaustif : **Jean-Marc, Matthieu, François-Xavier, Christophe, Alain, Stéphane, Claire, Paul ...**

Ces trois années auraient également été bien plus difficiles sans collègues de bureau, sans l'**asso SPIDoc** et l'ensemble des amitiés forgées depuis mon arrivée à Bordeaux. C'est donc à cœur joie que j'y vais en vrac : Mille mercis et moult bisous à **Tortank, Zorro, Toto, Quintine, Mokette, Anaïs et Lucas Coïtaux, Cisto, Tifouine, Valoche, Gomar, Jérémie, Anne-C, Jean-Gab ...** Merci également à **l'Ours et son équipe** qui m'ont régulièrement sustenté, remis de bonne humeur et apporté bien des rencontres.

Pour (enfin !) clôturer l'ensemble de mes études, je dois remercier **mes parents** qui m'ont emmené à l'école par la main il y a 23 ans puis m'ont supporté, encouragé et donné les moyens d'arriver au bout de ce long chemin.

Merci à **Eric et Audrey** qui ont également vécu ces années avec moi ainsi qu'à l'ensemble de **la grande famille** avec qui c'est toujours un plaisir de se retrouver. Merci d'avoir été si nombreux à venir me soutenir.

Une avant-dernière phrase pour le petit **Yanis** qui pourrait un jour apprendre à lire avec ce manuscrit.

Et deux derniers mots, simples mais géniaux : **merci Margaux.**

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	15
--------------------	----

Chapitre 1 : Problématique industrielle et sélection d'une famille de matériaux

1. CONTEXTE INDUSTRIEL DU PROJET WASPE	23
1.1. OBJECTIFS DU PROJET WASPE	23
1.2. ROLES MAJEURS DES BOITIERES D'ELECTRONIQUE EMBARQUEE	25
1.2.1. <i>Contraintes mécaniques</i>	25
1.2.2. <i>Contraintes thermiques</i>	25
1.2.3. <i>Contraintes électriques et électromagnétiques</i>	25
1.2.4. <i>Contraintes normatives</i>	26
2. SELECTION DU COUPLE MATERIAU AL-C.....	27
2.1. METHODE DE SELECTION MATERIAUX	27
2.1.1. <i>Définition</i>	27
2.1.2. <i>Exploitation du cahier des charges pour une sélection de matériaux</i>	27
2.1.3. <i>Démarche de sélection des composants et de l'architecture d'un multi-matériaux..</i>	29
2.2. APPLICATION DE LA DEMARCHE AU CAS DES PACKAGINGS D'ELECTRONIQUE EMBARQUEE	30
2.2.1. <i>Géométrie du problème</i>	30
2.2.2. <i>Obtention du cahier des charges matériaux</i>	31
2.2.2.1. Spécifications d'indices de performance.....	31
2.2.2.2. Critères non soumis à des indices de performance.....	33
2.2.2.3. Exploitation des indices de performance.....	34
3. CONCLUSION	38
BIBLIOGRAPHIE	39
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	39

Chapitre 2 : Evaluation des solutions : couple de matériaux et procédés envisageables

1.	INFLUENCE DES PARAMETRES DU MATERIAU SUR LE REFROIDISSEMENT D'UN BOITIER D'ELECTRONIQUE.....	45
1.1.	MODELE D'ETUDE THERMIQUE.....	45
1.1.1.	<i>Cas industriel.....</i>	45
1.1.2.	<i>Modèle d'étude.....</i>	46
1.1.2.1.	Conditions sur la face inférieure.....	46
1.1.2.2.	Conditions sur la face supérieure.....	47
1.1.2.3.	Conditions sur les bordures.....	47
1.2.	RESULTATS NUMERIQUES.....	48
1.2.1.	<i>Influence des composantes de la conductivité et de leur répartition selon les axes x, y et z.....</i>	48
1.2.2.	<i>Influence de l'épaisseur de la plaque.....</i>	52
1.3.	CONCLUSION.....	54
2.	COUPLE MATERIAU ALUMINIUM – FIBRES DE CARBONE.....	55
2.1.	ALUMINIUM.....	55
2.1.1.	<i>Propriétés mécaniques.....</i>	55
2.1.2.	<i>Propriétés thermiques.....</i>	56
2.1.3.	<i>Exemple : propriétés de l'alliage de référence Al 6061.....</i>	56
2.1.4.	<i>Conclusion.....</i>	57
2.2.	LES FIBRES DE CARBONE.....	58
2.2.1.	<i>Structure graphitique des fibres de carbone.....</i>	58
2.2.2.	<i>Propriétés mécaniques.....</i>	61
2.2.3.	<i>Propriétés électriques.....</i>	61
2.2.4.	<i>Propriétés thermiques.....</i>	61
2.2.5.	<i>Conclusion.....</i>	63
2.3.	CONCLUSION SUR LE COUPLE DE MATERIAUX SELECTIONNE.....	63
3.	ELABORATION DES CMAL RENFORCES PAR FIBRES CONTINUES DE CARBONE.....	64
3.1.	PROBLEMATIQUES GENERALES DES CMM.....	64

3.2.	ELABORATION PAR VOIE LIQUIDE	64
3.2.1.	<i>Problématiques de l'élaboration de composites Al/C par voie liquide.....</i>	<i>65</i>
3.2.2.	<i>Influence des paramètres physiques de mise en œuvre.....</i>	<i>66</i>
3.2.3.	<i>Choix de l'alliage d'aluminium.....</i>	<i>67</i>
3.2.4.	<i>Influence du choix des fibres de carbone</i>	<i>68</i>
3.2.5.	<i>Procédés d'élaboration par voie liquide sous pression</i>	<i>69</i>
3.2.5.1.	Infiltration sous pression d'un gaz (GPI).....	70
3.2.5.2.	Moulage-Forgeage ou Infiltration par compression (Squeeze casting infiltration)	71
3.2.5.3.	Procédés à temps de contact métal liquide/renfort réduit	72
3.2.6.	<i>Procédés en voie liquide avec revêtements préalable des fibres de carbone.....</i>	<i>72</i>
3.2.6.1.	Revêtements métalliques.....	72
3.2.6.2.	Revêtements céramiques.....	73
3.2.6.3.	Méthodes de déposition des revêtements sur les fibres de carbone.....	73
3.2.6.4.	Traitement par bains de sels de fluorures	74
3.2.7.	<i>Elaboration de semi-produits par voie liquide.....</i>	<i>75</i>
3.2.8.	<i>Conclusions sur la mise en œuvre à l'état liquide</i>	<i>76</i>
3.3.	ELABORATION PAR VOIE SOLIDE.....	77
3.3.1.	<i>Frittage de l'aluminium en métallurgie des poudres.....</i>	<i>78</i>
3.3.2.	<i>Imprégnation des renforts par la poudre.....</i>	<i>79</i>
3.3.3.	<i>Elaboration par une technique Fibre-Feuillard</i>	<i>81</i>
3.3.4.	<i>Conclusions sur l'élaboration par voie solide.....</i>	<i>82</i>
3.4.	CONCLUSION SUR LE CHOIX DU PROCEDE	83
4.	CONCLUSION	84
	BIBLIOGRAPHIE	85
	TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	89

CHAPITRE 3 : ACTIVATION PAR SELS FLUORES DE L'INFILTRATION PAR CAPILLARITE DE FIBRES DE CARBONE PAR DE L'ALUMINIUM

1. CHOIX DE L'UTILISATION DE SELS FLUORES	97
1.1. EFFET DES SELS FLUORES SUR LE MOUILLAGE DU CARBONE PAR L'ALUMINIUM	97
1.2. IMPREGNATION DE FIBRES DE CARBONE PAR DE L'ALUMINIUM	100
1.2.1. <i>Préparation des fibres de carbone</i>	100
1.2.1.1. Désensimage des fibres de carbone	101
1.2.1.2. Observations au microscope électronique à balayage	104
1.2.2. <i>Méthode expérimentale</i>	105
1.2.3. <i>Observations microscopiques</i>	107
1.2.3.1. Observations au microscope optique (M.O.)	107
1.2.3.2. Observations au Microscope électronique à balayage (MEB) et analyse EDS	108
1.2.4. <i>Limites et conclusion sur la faisabilité de l'activation de la capillarité</i>	110
2. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA METHODE DE DESENSIMAGE SUR L'EFFICACITE DE LA CAPILLARITE.....	111
2.1. METHODE EXPERIMENTALE	111
2.1.1. <i>Manipulation des fibres de carbone</i>	111
2.1.2. <i>Méthodes de désensimage</i>	111
2.1.3. <i>Protocole de dépôt de K_2ZrF_6</i>	112
2.1.4. <i>Protocole d'infiltration par l'aluminium</i>	113
2.1.5. <i>Bilan du protocole mis en place</i>	114
2.2. ETUDE QUANTITATIVE DU DEPOT DE K_2ZrF_6 ET DE L'INFILTRATION DE L'ALUMINIUM EN FONCTION DE LA METHODE DE DESENSIMAGE	115
3. ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DE FIBRES INFILTREES PAR CAPILLARITE	119
3.1. PREPARATION DES OBSERVATIONS ET OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES	119
3.2. ANALYSES EDS DE LA NATURE CHIMIQUE DES DIFFERENTES ZONES DE LA MICROSTRUCTURE	120
3.2.1. <i>Zones matricielles</i>	121
3.2.2. <i>Agglomérats de produits de réactions</i>	123
3.2.3. <i>Interface fibre-matrice</i>	125
3.3. DISCUSSION	126
4. CONCLUSIONS.....	128
BIBLIOGRAPHIE	129
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	131

Chapitre 4 : Nouveau procédé d'élaboration d'un Composite à Matrice Métallique renforcé par fibres continues de carbone par SPS

1.	ETUDE DU SPS POUR LE FRITTAGE DE L'ALUMINIUM	139
1.1.	PRECISIONS SUR L'INTERET D'UTILISER LE SPS	139
1.1.1.	<i>Principe de fonctionnement.....</i>	<i>139</i>
1.1.2.	<i>Intérêt pour le frittage de l'aluminium et la densification d'une poudre.....</i>	<i>140</i>
1.2.	FRITTAGE DE POUDRES ET TEMPERATURE DES ECHANTILLONS.....	141
1.2.1.	<i>Matériaux et protocole expérimental.....</i>	<i>141</i>
1.2.2.	<i>Mesures de la température et de la densification.....</i>	<i>143</i>
1.2.2.1.	Température proche de l'échantillon.....	143
1.2.2.2.	Densification d'échantillons de diamètre 15 mm	144
1.2.2.3.	Densification d'échantillons oblongs.....	146
1.2.3.	<i>Conclusion.....</i>	<i>147</i>
1.3.	SOUDEGE DE FEUILLETS D'ALUMINIUM	148
1.3.1.	<i>Matériaux et protocole expérimental.....</i>	<i>148</i>
1.3.2.	<i>Observation de la structure de feuillets soudés par SPS.....</i>	<i>149</i>
1.4.	CONCLUSION SUR L'UTILISATION DU SPS	151
2.	INCORPORATION DU RENFORT	153
2.1.	METHODES D'INCORPORATION DU RENFORT POUR L'ELABORATION D'UN CMM PAR VOIE SOLIDE ..	153
2.2.	INCORPORATION DU RENFORT LORS DE L'UTILISATION DE POUDRES	154
2.2.1.	<i>Fibres de carbone.....</i>	<i>154</i>
2.2.2.	<i>Essais d'incorporation par barbotine.....</i>	<i>154</i>
2.2.3.	<i>Echantillons C_F-Al_{poudre}.....</i>	<i>155</i>
2.3.	INCORPORATION DU RENFORT LORS DE L'UTILISATION DE FEUILLETS.....	157
2.3.1.	<i>Premiers échantillons fibres-feuillets.....</i>	<i>158</i>
2.3.2.	<i>Application différée de la pression.....</i>	<i>160</i>
2.3.3.	<i>Temps de maintien isotherme.....</i>	<i>161</i>
3.	ANALYSES DES INTERFACES FIBRES-MATRICE	163
3.1.	ANALYSES EDS.....	163

3.2.	FABRICATION D'UNE LAME MINCE	165
3.3.	OBSERVATIONS AU MET	167
3.4.	OBSERVATIONS EBSD	169
3.5.	CONCLUSIONS SUR LES PHENOMENES D'INFILTRATION DE L'ALUMINIUM	171
4.	OBTENTION D'ECHANTILLONS MULTICOUCHES PAR LA METHODE FIBRES-FEUILARDS	173
5.	CONCLUSION	175
	BIBLIOGRAPHE	176
	TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	178

Chapitre 5 : Caractérisations mécaniques et thermiques d'échantillons élaborés par technique fibre-feuillard en SPS

Chapitre 5

1. CARACTERISATION MECANIQUE	187
1.1. DIMENSION ET DECOUPE DES EPROUVETTES	187
1.2. TRACTION UNIAXIALE SUR EPROUVETTES COMPOSITES	188
1.2.1. <i>Rigidité attendue</i>	188
1.2.2. <i>Détermination des propriétés mécaniques</i>	188
1.2.2.1. Influence de la désorientation des fibres de carbone	190
1.2.2.2. Endommagement des composites	192
1.3. FRACTOGRAPHIES DES ECHANTILLONS FRITES	195
1.3.1. <i>Echantillons d'aluminium frittés</i>	196
1.3.2. <i>Echantillons composites</i>	197
1.4. CONCLUSION	199
2. CARACTERISATION THERMIQUE	201
2.1. TECHNIQUES DE MESURE DE CONDUCTIVITE THERMIQUE	201
2.2. TECHNIQUE DE CARACTERISATION THERMIQUE ADAPTEE AUX PLAQUES MINCES	202
2.3. PREMIERS RESULTATS	203
3. CONCLUSION	205
BIBLIOGRAPHIE	207
TABLE DES ILLUSTRATIONS	208
CONCLUSION	211
ANNEXES	219

Introduction

Le projet WASPE (Weight Saving for Aerospace Packaging Equipments) est un projet FUI financé par BPI France et soutenu par le pôle de compétitivité Aerospace Valley. Il regroupe plusieurs partenaires industriels et académiques autour de l'objectif de réduction de masse des packagings d'électronique embarquée pour des applications aéronautiques, spatiales et défense.

Ces packagings, actuellement fabriqués en alliages d'aluminium, assurent la protection des éléments électroniques à bord des appareils et doivent répondre à plusieurs fonctions et normes. Pour parvenir aux objectifs d'allègement fixés, le projet est axé sur le développement de nouveaux matériaux ainsi que d'assemblages fonctionnels. Autour de ces recherches sont regroupés :

- Trois grands groupes :
 - Airbus Operations SAS, SAFRAN Electronics & Defense (ex SAGEM DS) et Labinal Power
- Quatre PME/ETI des régions Aquitaine et Midi-Pyrénées :
 - Gentilin, Nexeya Systems, JTT Composite
- Cinq centres de recherche privés et académiques :
 - Airbus IW, Safran Composites
 - I2M/Université de Bordeaux, LGC/ENSIACET, LGP/ENIT

L'ensemble de ces acteurs a travaillé dans le projet en exploitant ses capacités de recherche ou de production. Pour sa part, le laboratoire I2M a été chargé d'apporter son aide à la définition des exigences en termes de propriétés matériaux, puis de travailler sur l'élaboration d'un matériau composite à matrice métallique pour les besoins des packagings d'électronique embarquée.

La première phase de ces travaux menés au sein du laboratoire est présentée dans le premier chapitre de ce manuscrit. Elle permet ainsi de définir les objectifs et de justifier la pertinence du choix d'un composite à matrice aluminium renforcé par des fibres continues de carbone comme solution pour l'allègement des packagings d'électronique embarquée.

Dans le deuxième chapitre, des simulations numériques de dissipation thermique permettent de justifier le choix de l'élaboration d'un composite à renfort uniaxial. Il présente également chacun des deux composants du matériau à élaborer : l'aluminium et ses alliages puis les fibres de carbone pour permettre un choix pertinent des composants utilisés par la suite. Enfin, les problématiques du couplage des fibres de carbone avec l'aluminium et

l'ensemble des techniques d'élaboration existantes sont présentées pour sélectionner les plus prometteuses.

Au terme de ces deux chapitres, deux méthodes d'élaboration ont été sélectionnées pour l'élaboration d'un matériau composite à matrice aluminium pur à 99,5% renforcé par des fibres continues de carbone à haute conductivité thermique.

Le troisième chapitre présente les travaux menés sur l'étude de l'activation des phénomènes de montée d'aluminium liquide par capillarité dans les fibres de carbone suite au dépôt de sels fluorés (K_2ZrF_6) en vue de l'élaboration du composite à matrice métallique (CMM) par voie liquide. L'étude de l'influence de la préparation des fibres de carbone sur la quantité d'aluminium infiltrée a pu être menée ainsi qu'une analyse de la microstructure résultant de cette technique.

Le quatrième chapitre présente la seconde voie d'élaboration étudiée, basée sur l'utilisation d'une technique de compression à chaud particulière : le Spark Plasma Sintering. Les travaux présentés permettent de faire émerger une technique originale prometteuse pour élaborer le CMM à partir d'empilements de feuillets d'aluminium et de fibres de carbone qui a permis d'obtenir des échantillons multicouches de différentes tailles, sans porosités, avec un endommagement très limité des fibres et une architecture contrôlée. Les différentes étapes ayant permis d'atteindre un tel résultat ainsi que des analyses microstructurales sont présentées.

Enfin, le dernier chapitre est dédié aux essais de caractérisations mécanique et thermique afin de donner un premier aperçu de la performance du matériau obtenu par rapport aux attentes définies lors de l'étude du cahier des charges.

Chapitre 1 : Problématique industrielle et sélection d'une famille de matériaux

L'allègement des packagings d'électronique embarquée est une problématique forte dans l'industrie aéronautique. Après avoir précisé les raisons qui poussent à devoir développer de nouveaux équipements, leurs fonctions seront précisées et le cahier des charges décliné pour servir à la sélection des composants d'un multi-matériaux pour cette application.

Chapitre 1

1. CONTEXTE INDUSTRIEL DU PROJET WASPE	23
1.1. OBJECTIFS DU PROJET WASPE	23
1.2. ROLES MAJEURS DES BOITIERS D'ELECTRONIQUE EMBARQUEE	25
1.2.1. <i>Contraintes mécaniques</i>	25
1.2.2. <i>Contraintes thermiques</i>	25
1.2.3. <i>Contraintes électriques et électromagnétiques</i>	25
1.2.4. <i>Contraintes normatives</i>	26
2. SELECTION DU COUPLE MATERIAU AL-C.....	27
2.1. METHODE DE SELECTION MATERIAUX	27
2.1.1. <i>Définition</i>	27
2.1.2. <i>Exploitation du cahier des charges pour une sélection de matériaux</i>	27
2.1.3. <i>Démarche de sélection des composants et de l'architecture d'un multi-matériaux</i> ..	29
2.2. APPLICATION DE LA DEMARCHE AU CAS DES PACKAGINGS D'ELECTRONIQUE EMBARQUEE	30
2.2.1. <i>Géométrie du problème</i>	30
2.2.2. <i>Obtention du cahier des charges matériaux</i>	31
2.2.2.1. Spécifications d'indices de performance.....	31
2.2.2.2. Critères non soumis à des indices de performance.....	33
2.2.2.3. Exploitation des indices de performance	34
3. CONCLUSION	38
BIBLIOGRAPHIE	39
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	39

1. CONTEXTE INDUSTRIEL DU PROJET WASPE

Les packagings d'électronique embarquée assurent la protection des éléments électroniques qui lui sont rattachés. Leur utilisation dans un cadre aéronautique implique de plus le respect de nombreuses normes, notamment pour des questions de sécurité et de durabilité.

L'évolution de ces boîtiers est liée à celle de l'électronique qui a pour sa part énormément changé au cours des dernières décennies. Malgré cela, aucune procédure d'allègement n'avait encore été envisagée sur ces packagings dont le cahier des charges est complexe.

1.1. Objectifs du projet WASPE

Le gain de masse en aéronautique répond depuis quelques années déjà à de nombreuses contraintes dont trois peuvent être mises en exergue : le coût croissant de l'énergie, l'augmentation du trafic aérien et les contraintes écologiques de plus en plus fortes.

Actuellement, les packagings sont fabriqués en alliage d'aluminium traités thermiquement. Leur fonction essentielle est de protéger les composants des cartes électroniques à plusieurs niveaux. Différentes nuances d'alliage sont utilisés selon les fabricants et les zones des appareils où les équipements sont disposés, comme les alliages 6061 ou 2024.

En effet, l'électronique est répartie un peu partout à bord des appareils, que ce soit en baie avionique où l'environnement est assez clément (vibrations assez faibles, humidité et température ambiante relativement contrôlées...) ou sur les nacelles des réacteurs dans un environnement bien plus sévère (vibrations importantes, brouillards salins, larges variations de température ambiante...). Les alliages d'aluminium représentent à l'heure actuelle le meilleur rapport performance/coût pour la réalisation de ces boîtiers en raison non seulement de filières d'approvisionnement et de mise en œuvre très développées, mais également parce que les matériaux composites développés jusqu'à présent sont peu aptes à remplir les exigences en termes de conduction thermique et/ou électrique. Cependant, les composants électroniques ont subi de très fortes transformations ces dernières années en étant de plus en plus miniaturisés. Or, cela n'a pas permis de diminuer les exigences sur les boîtiers. Au contraire, les densités de courant électrique ont augmenté et la chaleur dissipée par les composants est plus localisée. La fonction de refroidissement est ainsi plus exigeante. En conséquence, la masse du packaging est devenue prépondérante par rapport à celle des cartes électroniques dans les derniers programmes aéronautiques (Figure 1-1).

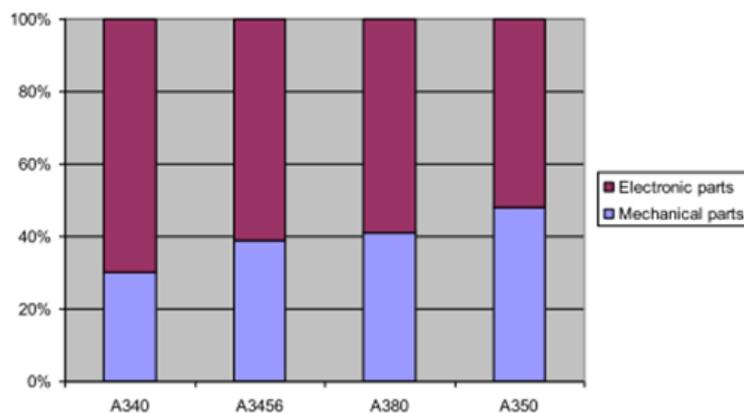


Figure 1-1 : Evolution de la contribution de la masse de l'électronique et de celle des boîtiers (désignée par mechanical parts) pour un calculateur de vol au fil du développement de nouveaux avions civils Airbus (source collaborateurs).

Dans ce contexte, l'objectif du projet WASPE est d'inverser cette tendance via l'apport de solutions technologiques innovantes permettant de :

- diminuer la masse des packagings d'équipements électroniques embarqué de 20 à 40% ;
- proposer des techniques de mise en œuvre adaptées avec des performances en accord avec les exigences de l'aéronautique et de la défense ;
- permettre l'émergence de filières industrielles régionales pour la fabrication des technologies retenues.

En effet, la diminution de masse des avions n'est pas toujours aisée à obtenir et nécessite d'amener à maturité des technologies innovantes pour développer des matériaux répondant aux nouveaux cahiers des charges. Les matériaux composites à matrice organique ont jusqu'à présent tiré leur épingle du jeu et sont de plus en plus présents dans les appareils même pour des pièces de structure, en témoigne le nouveau réacteur LEAP développé par Safran. Cependant, leurs faibles propriétés de conduction thermique (jusqu'à quelques W/(m.K) pour les plus performantes) par rapport à celles observées pour les métaux (plusieurs dizaines voire centaines de W/(m.K)) et le caractère isolant électrique des matrices polymères (résistivité $> 10^{10} \Omega.m$) actuelles rendent leur utilisation impossible pour des équipements tels que ceux étudiés.

La conductivité thermique des fibres de carbone usuelles (quelques W/(m.K) dans le sens longitudinal) ne permettaient pas jusqu'à présent d'améliorer suffisamment les propriétés thermiques des matrices auxquelles elles sont associées. Or, le développement récent de fibres de carbone à partir de brai de houille (pitch en anglais, appelées fibres pitch dans la suite) plutôt que de polyacrylo-nitrile (PAN, appelées fibres PAN) a permis une nette

amélioration de leur conductivité thermique jusqu'à atteindre plusieurs centaines de W/(m.K) (Dupupet 2008).

Ainsi, pour comprendre les objectifs à atteindre en termes de propriétés notamment, il est nécessaire de faire une première analyse du rôle des packagings pour sélectionner le ou les (multi-)matériaux susceptibles d'être de bons candidats.

1.2. Rôles majeurs des boîtiers d'électronique embarquée

Les principales fonctions des packagings d'électronique sont de protéger les composants qui leurs sont associés. Cette protection contient quatre grandes contraintes : mécaniques, thermiques, électriques et normatives.

1.2.1. Contraintes mécaniques

Les cartes électroniques sont des équipements fragiles susceptibles d'être endommagées par des chocs lors de leur manutention ou autres opérations de maintenance. Lorsque les appareils sont en vol ou au cours de phases de décollage/atterrissage, les systèmes sont en outre soumis à de nombreuses vibrations. Si ces vibrations concordent avec la fréquence de résonance des cartes électroniques, les déflexions engendrées sont susceptibles d'endommager les pattes des composants et d'altérer le fonctionnement du système.

Le cahier des charges des packagings impose donc que la première fréquence de résonance du boîtier soit supérieure à celle de la carte.

1.2.2. Contraintes thermiques

Les packagings d'électronique embarquée sont chargés de l'évacuation de la chaleur dissipée par effet Joule par les composants électroniques. Avec la miniaturisation de ces derniers, les densités de courant électrique en fonctionnement ont augmenté, entraînant la présence de forts flux de chaleur localisés dont une étude plus complète est présentée au chapitre 2. De plus, les boîtiers peuvent être placés dans des zones sujettes à de fortes variations de température ambiante, par exemple entre -20°C et 80°C pour les boîtiers fixés sur les nacelles.

1.2.3. Contraintes électriques et électromagnétiques

Sur les appareils aéronautiques, la carcasse fait en général office de masse électrique. Les boîtiers doivent être en mesure d'assurer le branchement à la masse des cartes électroniques. En outre, il est impératif que les différents systèmes électroniques ne se

parasitent pas entre eux par des émissions d'ondes électromagnétiques. Les boîtiers servent donc de blindage électromagnétique.

1.2.4. Contraintes normatives

Les normes en aéronautique sont nombreuses et concernent généralement la sécurité et la stabilité des équipements dans des atmosphères propres à leur domaine d'utilisation et à la localisation de l'équipement dans l'appareil. Par exemple, le matériau des boîtiers ne doit pas absorber d'eau et/ou occasionner le développement de champignons. Il doit également être résistant à la corrosion et ce même dans des conditions d'humidité saline ainsi qu'être tolérant vis-à-vis des fluides environnants, à savoir les huiles moteurs, les carburants... pouvant contenir des agents fortement oxydants. L'utilisation de protections est cependant envisageable pour ce type de contraintes.

Les matériaux utilisés ne doivent pas être susceptibles d'entretenir le feu et doivent donc au minimum être auto-extinguibles sans dégagement de produits inflammables ou explosifs.

2. SELECTION DU COUPLE MATERIAU AL-C

Avec le cahier des charges des boitiers esquissé précédemment, une démarche de sélection de (multi-)matériaux peut être appliquée pour déterminer le ou les matériaux candidats, qu'ils soient monolithiques (un seul constituant) ou une association de plusieurs constituants.

2.1. Méthode de sélection matériaux

2.1.1. Définition

Un multi-matériaux est une association de deux matériaux ou plus – dont l'un peut être du vide – de façon à lui donner des propriétés non accessibles par un matériau monolithique.

Un multi-matériaux est alors défini par plusieurs paramètres :

- ses constituants, leur élaboration et leur fraction volumique ;
- sa morphologie et le mode de couplage entre les constituants ;
- l'élaboration du multi-matériaux lui-même.

Ce nombre important de paramètres entraîne certes une complexité évidente pour maîtriser la mise en œuvre de ces matériaux, mais également un potentiel de modulation quasi-infini.

Le choix de l'utilisation d'un multi-matériaux s'appuie sur l'échec des matériaux monolithiques à combler une ou plusieurs exigences, qui peuvent être de différentes natures : performance, coût, combinaison de multiples fonctions, facilité d'élaboration...

2.1.2. Exploitation du cahier des charges pour une sélection de matériaux

Une des stratégies menant au plus large éventail de choix de matériaux est de classer/évaluer le potentiel de différents matériaux d'une base de données à partir de l'établissement d'un cahier des charges matériau.

L'application de cette stratégie est basée en premier lieu sur l'exploitation du cahier des charges fonctionnel. Cette étape consiste à passer en revue chaque spécification du cahier des charges fonctionnel pour ne conserver que celles que l'on est capable de transcrire en termes de propriétés matériaux. Certaines dépendent en effet quasi-exclusivement de la conception (par exemple la contrainte d'imperméabilité) et peuvent être mises de côté pour être traitées a posteriori lors de la conception du design. On obtient alors le cahier des charges du matériau souhaité.

Les spécifications retenues doivent ensuite être retraitées. Il y a deux cas de figure :

- les spécifications pouvant être traitées de façon binaire ;
- les spécifications qui dépendent de la géométrie du problème.

Pour définir la capacité d'un objet à être utilisé dans une certaine gamme de température par exemple, il faut connaître les températures de service du matériau qui sont des paramètres indépendants de la conception. On peut filtrer les matériaux de la base de données de façon strictement binaire en fixant simplement des limites. Les matériaux dont les propriétés sont hors limite sont éliminés. En revanche, lorsque des grandeurs sont liées au matériau et à la conception (par exemple, la masse d'un objet dépend de la masse volumique du matériau mais également de sa géométrie) on ne peut pas filtrer aussi simplement. On a alors recours au calcul d'un indice de performance.

Pour définir un tel indice, il est d'abord nécessaire de se ramener à une géométrie simplifiée représentative. Cela permet de définir les contraintes et objectifs du problème. Le plus souvent, on se ramène à l'étude d'une poutre ou d'une plaque. Il faut ensuite définir une variable libre de conception sur cette géométrie, celle que l'on fait varier en passant d'un matériau à un autre. Pour une plaque par exemple, deux longueurs sont fixées et l'épaisseur peut être laissée comme une variable libre de conception.

Le calcul d'un indice de performance fait donc intervenir trois concepts à bien identifier avant de débiter :

- **l'objectif** à atteindre sur une valeur, mesurable par une performance P ;
- **les contraintes**, qui sont les performances fixées par la conception et le cahier des charges, également définies par des grandeurs mesurables notées A ;
- une **variable libre de conception** e .

Les deux premières grandeurs peuvent s'exprimer en fonction des requêtes fonctionnelles du cahier des charges (F), des caractéristiques du matériau (M), des paramètres géométriques imposés (G) et de la variable libre de conception (e) soit :

$$P = g(F, G, M, e) \quad (1.1)$$

et
$$A = h(F, G, M, e) \quad (1.2)$$

En notant A_0 la valeur seuil de l'astreinte A , il est possible d'obtenir une expression de la performance mathématiquement indépendante de e . La performance d'un matériau peut alors être calculée sans faire le dimensionnement complet de la pièce :

$$P = g_1(F, G, M, A_0) \quad (1.3)$$

Si les variables sont séparables, la performance peut s'écrire :

$$P = g_2(F, G, A_0) * I(M) \tag{1.4}$$

Le terme $g_2(F, G, A_0)$ étant imposé, on définit **l'indice de performance $I(M)$** qui est fonction uniquement des propriétés du matériau et comme on le souhaite, mathématiquement indépendant des détails de la conception. Il permet alors de comparer les performances théoriques des différents matériaux. La définition de ces trois concepts est primordiale pour l'exploitation et l'interprétation des résultats. Il faut lors de l'interprétation ne pas oublier depuis quel triplet [Astreintes ; Objectif ; Variable libre] l'indice a été tiré, car il n'est représentatif (a priori) que de ce triplet précis.

Le cahier des charges matériaux obtenu contient donc des exigences binaires et d'autres liées à des indices de performances. Il peut être exploité à l'aide du logiciel Cambridge Engineering Selector (CES – Grant Design). Il permet par exemple de filtrer les matériaux de sa base de données de façon binaire en fixant des limites, et également de tracer des cartographies des matériaux de la base de données dans un espace *Propriété2* vs *Propriété1* (Figure 1-2), chacune d'entre elles pouvant être une combinaison de plusieurs propriétés matériau.

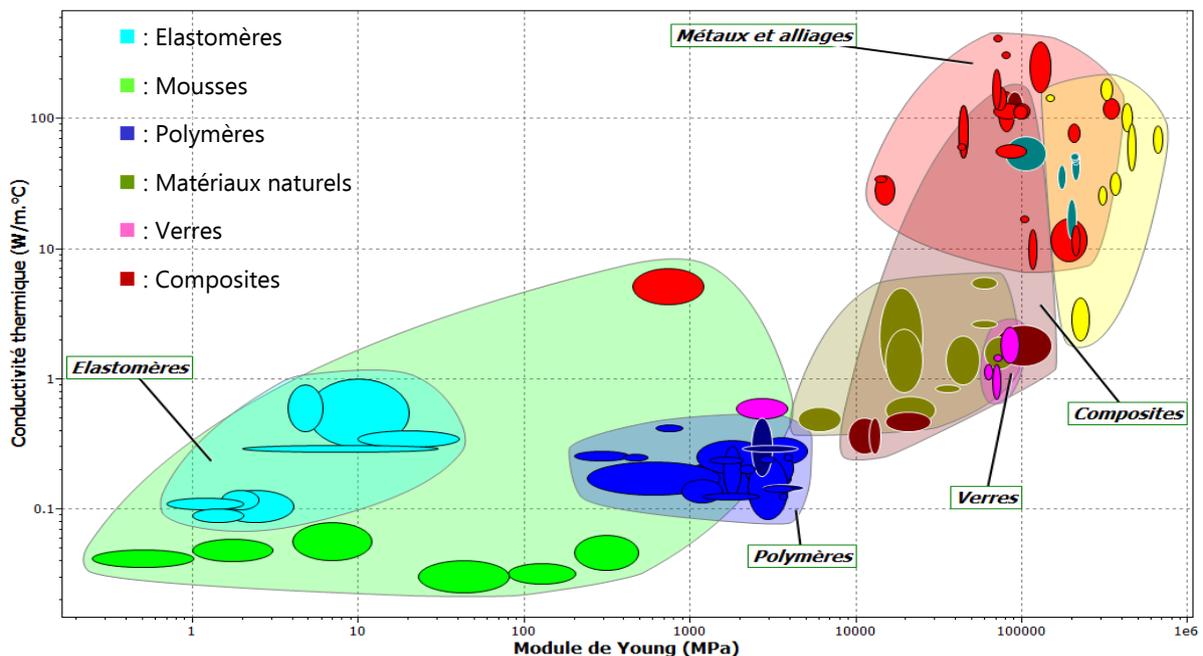


Figure 1-2 : Cartographie des matériaux d'une base de données dans l'espace conductivité thermique vs module d'Young.

2.1.3. Démarche de sélection des composants et de l'architecture d'un multi-matériaux

Les cartographies des matériaux peuvent servir de supports pour faire une sélection des constituants dans plusieurs cas de figure (Figure 1-3). Si deux composants encadrent les

objectifs de propriétés ciblées (point rouge), alors différentes architectures permettent de se rapprocher de l'objectif par des chemins différents.

- On connaît l'un des constituants, on cherche le second et l'architecture pour obtenir les propriétés souhaitées.
- On cherche les deux constituants et une architecture.
- On connaît l'architecture et on cherche les deux constituants.

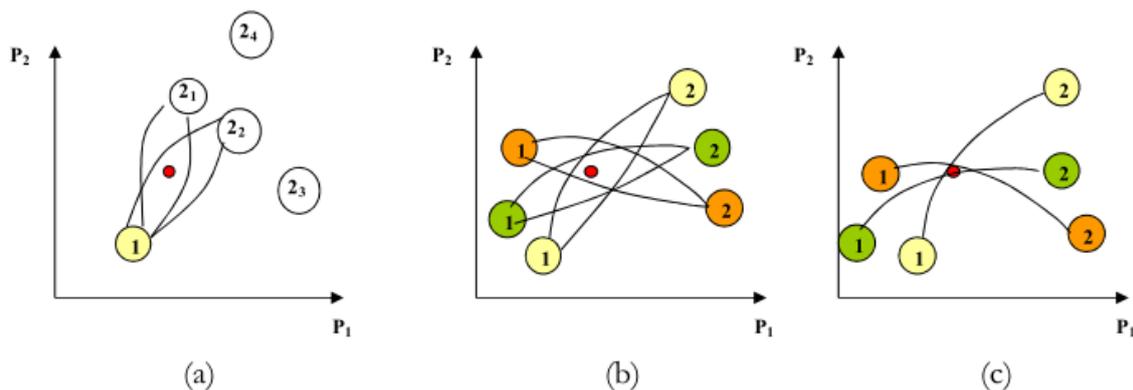


Figure 1-3 : Choix de constituants et d'architecture multi-matériaux.

Les outils de sélection matériau sont pratiques et assez efficaces pour faire un choix rapide de matériaux ou de constituants d'un multi-matériaux. Cette méthode a été mise en œuvre pour faire un choix dans le cadre de packagings d'électronique embarquée après exploitation du cahier des charges fonctionnel fourni par nos collaborateurs.

2.2. Application de la démarche au cas des packagings d'électronique embarquée

2.2.1. Géométrie du problème

La pièce prise en exemple ici et utilisée pour les différentes études menées dans les travaux présentés est le capot d'un boîtier d'électronique situé en baie avionique (Figure 1-4). Comme spécifié précédemment, nous devons utiliser une géométrie simple pour parvenir à établir une sélection de matériaux en s'affranchissant de la conception de la pièce elle-même.

La géométrie simplifiée qui a été retenue est celle d'une plaque de dimensions a_0 , b_0 qui sont deux contraintes géométriques du problème correspondant à la taille des cartes électroniques et d'une épaisseur e qui est la variable laissée libre pour l'étude (Figure 1-5).

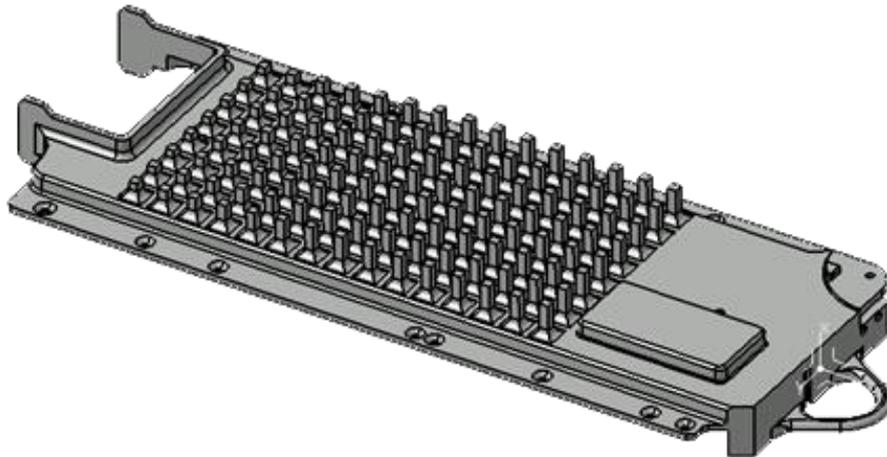


Figure 1-4 : Boîtier d'électronique à la base des travaux présentés.

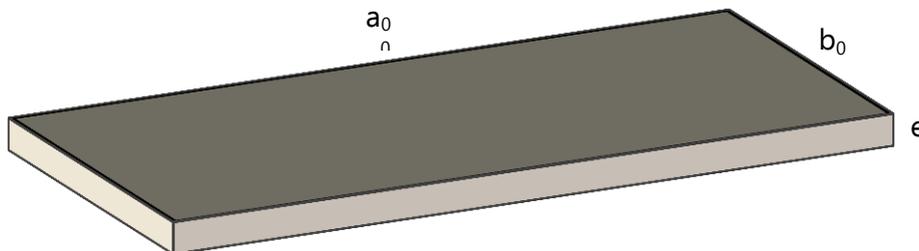


Figure 1-5 : Géométrie simplifiée pour le calcul d'indices de performance.

2.2.2. Obtention du cahier des charges matériaux

2.2.2.1. Spécifications d'indices de performance

Les deux fonctions pouvant amener à la détermination d'un indice de performance sont les fonctions de conduction thermique ainsi que la première fréquence de résonance de la plaque.

- *Indice de performance thermique*

L'étude complète des échanges thermiques au sein du boîtier sera présentée au chapitre 2. A ce stade, on exprime simplement l'indice de performance lié à la conduction dans une direction, le plan principal de la plaque.

La masse de la plaque doit être minimisée pour des performances au moins égales à celles de l'alliage actuellement utilisé. Pour cela, on considère la résistance thermique d'un petit élément de volume de dimensions $dx*dy*e$ pour un flux de chaleur stationnaire ϕ se propageant selon l'axe x . (Figure 1-6). La résistance dans ce cas peut s'exprimer par la relation (1.5).

$$R_{\parallel} = \frac{dx}{\lambda_{\parallel} * e * dy} \quad (1.5)$$

Pour sa part, la masse de la plaque s'exprime par :

$$m = \rho * a_0 * b_0 * e \quad (1.6)$$

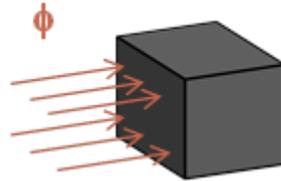


Figure 1-6 : Volume élémentaire pour l'indice de performance thermique.

En combinant les expressions (1.5) et (1.6), on peut éliminer la variable libre e de l'expression de la masse :

$$m = \frac{dx^2}{R_{\parallel}} * \frac{\rho}{\lambda_{\parallel}} \quad (1.7)$$

L'expression (1.7) est donc le produit du terme dx^2/R_{\parallel} fixé quel que soit le matériau et du terme ρ/λ_{\parallel} contenant uniquement des propriétés matériaux. Le matériau qui permet de minimiser la résistance thermique dans le plan à performances thermiques égales est donc celui qui a le plus petit indice suivant :

$$I_{p,th} = \frac{\rho}{\lambda_{\parallel}} \quad (1.8)$$

Plutôt que de l'utiliser tel quel, on peut exprimer le gain de masse potentiel des matériaux en faisant le rapport entre la masse correspondante et celle de l'alliage d'aluminium qui fait figure de référence :

$$\left(\frac{m}{m_{alu}} \right)_{th} = \frac{I_{p,th}}{I_{p,th}(alu)} \quad (1.9)$$

- Indice de performance vibratoire

La première fréquence propre d'une plaque soumise à des vibrations s'exprime par la relation 1.10 :

$$f_{11,0} = K(a_0, b_0) * \sqrt{\frac{E * e^2}{12\rho(1 - \nu^2)}} \quad (1.10)$$

Dans l'expression 1.10, K est une constante qui dépend des conditions aux limites. En combinant cette expression avec celle de la masse de la plaque (1.6) et en éliminant la variable libre e , on peut exprimer la masse de la plaque :

$$m = K'(a_0, b_0, f_{11,0}) \sqrt{\frac{(1 - \nu^2)\rho^3}{E}} \quad (1.11)$$

Ainsi, pour comparer la performance des matériaux, il n'est pas nécessaire de développer la constante K' : quelles que soient les conditions aux limites de la plaque, le matériau qui en minimise la masse pour obtenir une fréquence propre $f_{11,0}$ est celui qui minimise l'indice de performance :

$$I_{p,vib} = \rho^3 * \frac{1 - \nu^2}{E} \quad (1.12)$$

Encore une fois, on peut se rapporter au gain de masse potentiel des matériaux par rapport à une référence aluminium :

$$\left(\frac{m}{m_{alu}}\right)_{vib} = \sqrt{\frac{I_{p,vib}}{I_{p,vib}(alu)}}$$

Deux indices de performance ont donc été exprimés pour comparer le potentiel de gain de masse des matériaux par rapport à une référence. Ils permettent d'avoir une bonne idée des solutions matériau ou multi-matériaux susceptibles d'atteindre les mêmes performances que l'alliage de référence tout en gagnant de la masse sur l'équipement.

2.2.2.2. Critères non soumis à des indices de performance

Les critères ne pouvant pas être exploités sous forme d'indices de performance concernent principalement les températures de service et de transition vitreuse. Par exemple, il est nécessaire que le matériau des boîtiers conserve des propriétés stables pour des températures entre -70°C et +100°C. Parmi les matériaux de la base de données qui peuvent ne pas satisfaire cette exigence, on trouve surtout des polymères, dont les propriétés peuvent fortement fluctuer sur des plages de température de plusieurs dizaines de degrés. Notamment, un polymère ayant une transition vitreuse sur l'intervalle de température fixé ne peut pas être candidat. Un filtrage binaire spécifique aux polymères a donc été réalisé sur leurs propriétés de températures de service et de transition vitreuse. Leur inflammabilité a également été prise en compte (cf. Annexe 1).

Les critères qu'il faudra également conserver à l'esprit pour juger de la qualité des candidats retenus après exploitation des indices de performance seront la résistance à la corrosion, l'inflammabilité, le coût et la facilité de mise en œuvre.

2.2.2.3. Exploitation des indices de performance

Les indices définis précédemment sont exploités sous forme de cartographie de matériaux dans l'espace $I_{p,th}/I_{p,th}(alu)$ vs $I_{p,vib}/I_{p,vib}(alu)$ (Figure 1-7). Cette carte représente donc chaque matériau d'une base de données contenant les matériaux retenus dans le cadre du projet WASPE par une bulle. La position de chaque bulle permet d'estimer le gain de masse potentiel du matériau pour atteindre les performances thermiques et vibratoires de la référence. L'alliage d'aluminium choisi comme référence est la nuance 6061 qui compose actuellement certains boîtiers d'électronique embarquée. Les matériaux répondent à l'exigence de gain de masse s'ils sont en dessous des axes rouges tracés pour chacune des contraintes vibratoires et thermiques. Ils remplissent les deux exigences s'ils sont dans la zone cible.

La méthode a été appliquée à l'aide de la base de données de niveau 3 aéronautique du logiciel CES Edupack 2012, restreinte aux matériaux suivants d'après le périmètre technique défini par le consortium du projet WASPE :

- Alliages d'aluminium Al-Li
- Alliages de magnésium
- Matériaux composites Al-Be et alliages de béryllium
- Matériaux polymères filtrés comme présenté en Annexe 1 et les matériaux composites correspondants à ces matrices polymères
- Fibres de carbone
- Matériau composite Al-C_{f,continues}

Les fibres pitch, absentes de cette base de données ont également été ajoutées (propriétés au Tableau 2-5, p.62).

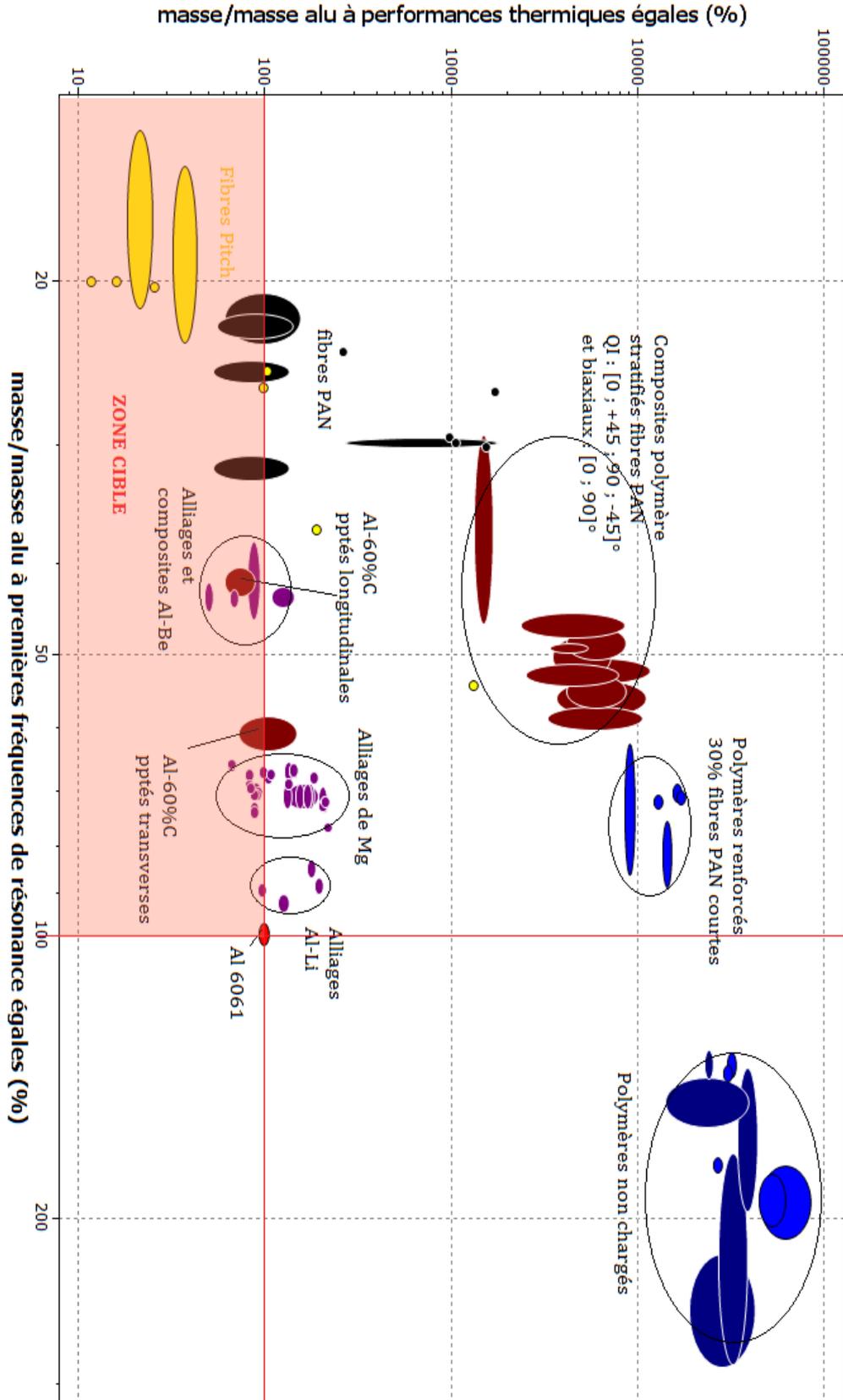


Figure 1-7 : Cartographie des indices de performance extraits du cahier des charges.

Le premier constat est que la contrainte thermique est plus importante que la contrainte vibratoire. Parmi les matériaux de la base de données, tous permettent un gain de masse par rapport à l'alliage 6061 à l'exception des polymères non chargés. En revanche, très peu permettent un gain de masse en atteignant l'exigence thermique.

Les matériaux polymères non chargés ne répondent à aucune des deux exigences. Cependant, ils remplissent l'exigence vibratoire sous forme de composites stratifiés. Ce résultat était attendu étant donné la localisation des fibres PAN sur la carte. Cependant, ces matériaux composites ont des propriétés insuffisantes face à l'exigence thermique et leur utilisation impliquerait une masse entre 10 et 100 fois plus élevée que celle de l'alliage de référence pour atteindre le même niveau de performance thermique.

La localisation des fibres PAN n'est pas idéale car elles égalent au mieux la limite de l'exigence thermique. Cela conforte l'idée émise au début de ce chapitre selon laquelle les composites actuels sont limités pour des applications de dissipation thermique. En revanche, les fibres pitch présentent des performances très intéressantes et leur association avec des matrices hors limite peut permettre d'obtenir des matériaux composites aptes à atteindre des performances thermiques suffisantes.

Parmi les matériaux métalliques autres que l'aluminium, certains alliages de magnésium répondent aux deux exigences. Il en est de même pour les matériaux béryllium-aluminium (Be-Al), que ce soient des composites ou des alliages ainsi que pour un composite aluminium-fibres PAN stratifié.

Le magnésium et ses alliages sont des métaux légers mais ils présentent de nombreux problèmes d'oxydation et de couplages galvaniques voire d'inflammabilité (très problématique dans le cadre de leur usinage). Si leur association avec du carbone pourrait être très intéressante, le matériau risque cependant de ne pas être viable à long terme et son utilisation requerrait la prise de nombreuses précautions sur les assemblages lors de la conception : la globalité du système devant être conductrice électrique pour la mise à la masse des cartes électroniques, la gestion des couplages galvaniques nécessiterait la prise de nombreuses précautions.

Le Béryllium présente de son côté des performances exceptionnelles. Il possède notamment une raideur spécifique quatre fois supérieure à celle de l'aluminium et une conductivité thermique de 200 W/(m.K) contre 140 W/(m.K) pour l'alliage 6061. A l'instar de l'aluminium, il possède une couche d'oxyde passivant le protégeant de la corrosion. Il est très fragile, c'est pourquoi il est utilisé en association avec l'aluminium, soit sous forme d'alliage (environ 35% Al pour les alliages Beralcast® de la base de données), soit sous forme de composites particuliers obtenus par frittage d'un mélange de poudres Be(60%)-Al(40%) (AlBeMet®). Cependant, ce sont des solutions très coûteuses avoisinant les 600 €/kg,

réservées aux applications bien spécifiques, notamment aérospatiales. Ce prix élevé est dû en partie à sa très haute toxicité qui rend sa mise en œuvre très réglementée, aucune entreprise en Europe n'ayant par ailleurs d'accréditation pour l'usiner.

L'aluminium et ses alliages se trouvent proches de la référence. Ce sont des matériaux classiques de l'industrie aéronautique, mais un changement d'alliage ne peut pas permettre d'atteindre de gain de masse significatif. En revanche, la combinaison d'aluminium avec des fibres pitch peut permettre d'accroître ses performances. La masse volumique des fibres pitch est d'environ $2\,200\text{ kg/m}^3$, celle de l'aluminium de $2\,700\text{ kg/m}^3$. L'introduction de fibres de carbone dans l'aluminium permet de gagner en masse mais cela ne suffira pas pour atteindre l'objectif de 20% de gain de masse si les dimensions du boîtier de référence restent inchangées. En effet, dans cette configuration, il faudrait utiliser un matériau avec une densité de 2160 kg/m^3 . Cependant, du fait de la très bonne conductivité thermique des fibres de carbone pitch dans le sens longitudinal, les propriétés thermiques d'un composite aluminium renforcé par ces fibres ouvre des perspectives pour concevoir des boîtiers plus légers que les boîtiers actuels en aluminium. Au terme de la démarche de sélection c'est donc cette solution qui paraît la plus adaptée pour notre application et qui a donc été retenue. Pour la suite de nos travaux, nous avons cherché à évaluer cette solution plus précisément, à déterminer l'architecture du composite à élaborer et à définir le ou les procédés de mise en œuvre les plus pertinents.

3. CONCLUSION

L'application d'une démarche de sélection matériau permet de déduire du cahier des charges des exigences pour les matériaux constituant les boîtiers d'électronique. Il est clairement montré que la fonction thermique de ces boîtiers est la fonction la plus contraignante. La contrainte thermique élimine de la liste des matériaux éligibles la plupart des matériaux monolithiques. Les matériaux métalliques apparaissent comme les meilleures solutions pour cette application. Si on élimine le magnésium (inflammabilité, corrosion...) et le béryllium (coût), l'aluminium reste le meilleur candidat. Son renforcement par des fibres pitch est prometteur à la lecture de la cartographie des matériaux.

Des études restent nécessaires pour évaluer le potentiel de cette association en vue de l'allègement des packagings. Ainsi, une étude plus complète du comportement thermique d'un packaging ainsi qu'une étude bibliographique portant sur chacun des deux constituants retenus pour le composite à matrice métallique (aluminium et fibres de carbone pitch) ont été menées et font l'objet du chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

Dupupet G 2008 *Fibres de carbone* (Ed. Techniques Ingénieur) Online: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-composites-presentation-et-renforts-42142210/fibres-de-carbone-am5134/procedes-de-fabrication-des-fibres-de-carbone-am5134niv10001.html>

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1-1 : Evolution de la contribution de la masse de l'électronique et de celle des boîtiers (désignée par mechanical parts) pour un calculateur de vol au fil du développement de nouveaux avions civils Airbus (source collaborateurs).....	24
Figure 1-2 : Cartographie des matériaux d'une base de données dans l'espace conductivité thermique vs module d'Young.....	29
Figure 1-3 : Choix de constituants et d'architecture multi-matériaux.....	30
Figure 1-4 : Boîtier d'électronique à la base des travaux présentés.....	31
Figure 1-5 : Géométrie simplifiée pour le calcul d'indices de performance.....	31
Figure 1-6 : Volume élémentaire pour l'indice de performance thermique.....	32
Figure 1-7 : Cartographie des indices de performance extraits du cahier des charges.....	35

Chapitre 2 : Evaluation des solutions : couple de matériaux et procédés envisageables

Le couple de matériaux (alliage d') aluminium – fibres de carbone pitch a été retenu à la suite de l'application d'une démarche de sélection de matériaux. Il faut désormais évaluer le potentiel de cette solution pour son application aux packagings d'électronique embarquée. Pour cela, des simulations numériques ont été menées pour déterminer le type d'architecture représentant la meilleure option pour cette application.

Par la suite, chacun des constituants retenus et leur compatibilité ont été étudiés dans la littérature. Un état de l'art des méthodes de mise en œuvre de composites à matrice aluminium renforcée par des fibres continues de carbone a été effectué dans le but de déterminer quelles méthodes sont à envisager pour assurer au mieux l'association des deux constituants.

Chapitre 2

1.	INFLUENCE DES PARAMETRES DU MATERIAU SUR LE REFROIDISSEMENT D'UN BOITIER D'ELECTRONIQUE.....	45
1.1.	MODELE D'ETUDE THERMIQUE.....	45
1.1.1.	<i>Cas industriel.....</i>	45
1.1.2.	<i>Modèle d'étude.....</i>	46
1.1.2.1.	Conditions sur la face inférieure.....	46
1.1.2.2.	Conditions sur la face supérieure.....	47
1.1.2.3.	Conditions sur les bordures.....	47
1.2.	RESULTATS NUMERIQUES.....	48
1.2.1.	<i>Influence des composantes de la conductivité et de leur répartition selon les axes x, y et z.....</i>	48
1.2.2.	<i>Influence de l'épaisseur de la plaque.....</i>	52
1.3.	CONCLUSION.....	54
2.	COUPLE MATERIAU ALUMINIUM – FIBRES DE CARBONE.....	55
2.1.	ALUMINIUM.....	55
2.1.1.	<i>Propriétés mécaniques.....</i>	55
2.1.2.	<i>Propriétés thermiques.....</i>	56
2.1.3.	<i>Exemple : propriétés de l'alliage de référence Al 6061.....</i>	56
2.1.4.	<i>Conclusion.....</i>	57
2.2.	LES FIBRES DE CARBONE.....	58
2.2.1.	<i>Structure graphitique des fibres de carbone.....</i>	58
2.2.2.	<i>Propriétés mécaniques.....</i>	61
2.2.3.	<i>Propriétés électriques.....</i>	61
2.2.4.	<i>Propriétés thermiques.....</i>	61
2.2.5.	<i>Conclusion.....</i>	63
2.3.	CONCLUSION SUR LE COUPLE DE MATERIAUX SELECTIONNE.....	63
3.	ELABORATION DES CMAL RENFORCES PAR FIBRES CONTINUES DE CARBONE.....	64
3.1.	PROBLEMATIQUES GENERALES DES CMM.....	64
3.2.	ELABORATION PAR VOIE LIQUIDE.....	64
3.2.1.	<i>Problématiques de l'élaboration de composites Al/C par voie liquide.....</i>	65

3.2.2.	<i>Influence des paramètres physiques de mise en œuvre</i>	66
3.2.3.	<i>Choix de l'alliage d'aluminium</i>	67
3.2.4.	<i>Influence du choix des fibres de carbone</i>	68
3.2.5.	<i>Procédés d'élaboration par voie liquide sous pression</i>	69
3.2.5.1.	Infiltration sous pression d'un gaz (GPI).....	70
3.2.5.2.	Moulage-Forgeage ou Infiltration par compression (Squeeze casting infiltration).....	71
3.2.5.3.	Procédés à temps de contact métal liquide/renfort réduit.....	72
3.2.6.	<i>Procédés en voie liquide avec revêtements préalable des fibres de carbone</i>	72
3.2.6.1.	Revêtements métalliques.....	72
3.2.6.2.	Revêtements céramiques.....	73
3.2.6.3.	Méthodes de déposition des revêtements sur les fibres de carbone.....	73
3.2.6.4.	Traitement par bains de sels de fluorures.....	74
3.2.7.	<i>Elaboration de semi-produits par voie liquide</i>	75
3.2.8.	<i>Conclusions sur la mise en œuvre à l'état liquide</i>	76
3.3.	ELABORATION PAR VOIE SOLIDE.....	77
3.3.1.	<i>Frittage de l'aluminium en métallurgie des poudres</i>	78
3.3.2.	<i>Imprégnation des renforts par la poudre</i>	79
3.3.3.	<i>Elaboration par une technique Fibre-Feuillard</i>	81
3.3.4.	<i>Conclusions sur l'élaboration par voie solide</i>	82
3.4.	CONCLUSION SUR LE CHOIX DU PROCEDE.....	83
4.	CONCLUSION	84
	BIBLIOGRAPHIE	85
	TABLE DES ILLUSTRATIONS	89

1. INFLUENCE DES PARAMETRES DU MATERIAU SUR LE REFROIDISSEMENT D'UN BOITIER D'ELECTRONIQUE

Un modèle simplifié a été établi pour étudier le comportement général d'un équipement en situation de dissipation thermique. Notre démarche nous a menés vers l'étude de la partie la plus importante de la pièce. Le nombre de variables a ainsi été réduit tout en conservant un modèle représentatif du fonctionnement du capot de boîtier d'électronique embarquée original.

Le modèle établi a servi de support à l'étude de l'influence des paramètres (épaisseur et tenseur de conductivité thermique) sur les performances du packaging. Tous les calculs présentés dans cette partie ont été réalisés avec le logiciel Abaqus.

1.1. Modèle d'étude thermique

1.1.1. Cas industriel

Les boîtiers d'électronique sont des pièces de géométrie complexe. L'étude porte sur le capot d'un boîtier placé en baie avionique (Figure 2-1). Le capot présenté ici contient notamment des picots pour faciliter les échanges thermiques sur la surface extérieure. Par ailleurs, des bossages et renforcements sur la face intérieure servent de drains thermiques pour les composants électroniques les plus dissipatifs en les mettant en contact direct avec le capot pour permettre des échanges conductifs directs. Le reste de la chaleur dissipée, dont celle des composants qui ne sont pas en contact avec le capot, est évacuée directement par la carte du circuit imprimé (PCB – Printed Circuit Board).

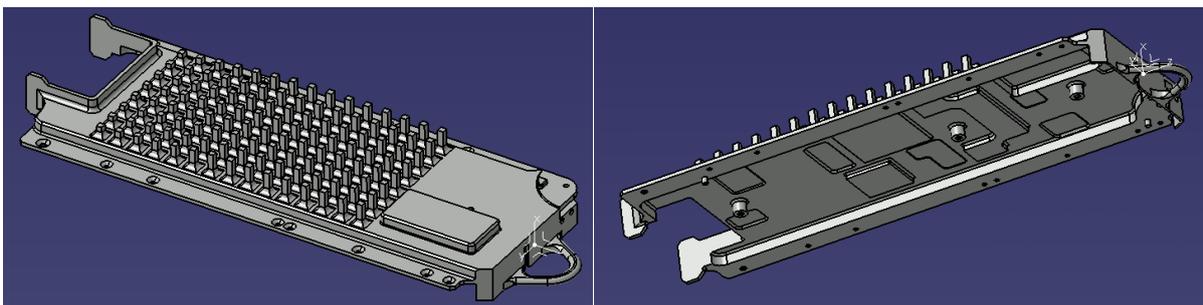


Figure 2-1 : Vues CAO du capot supérieur d'un boîtier d'électronique embarquée.

Les échanges thermiques sont donc nombreux et aussi bien conductifs que convectifs au sein du système capot-PCB-environnement (Figure 2-2). Ce type de boîtier est inséré dans des racks façon tiroir et donc en contact avec une armoire métallique au sein de laquelle de l'air est pulsé pour favoriser des échanges par convection.

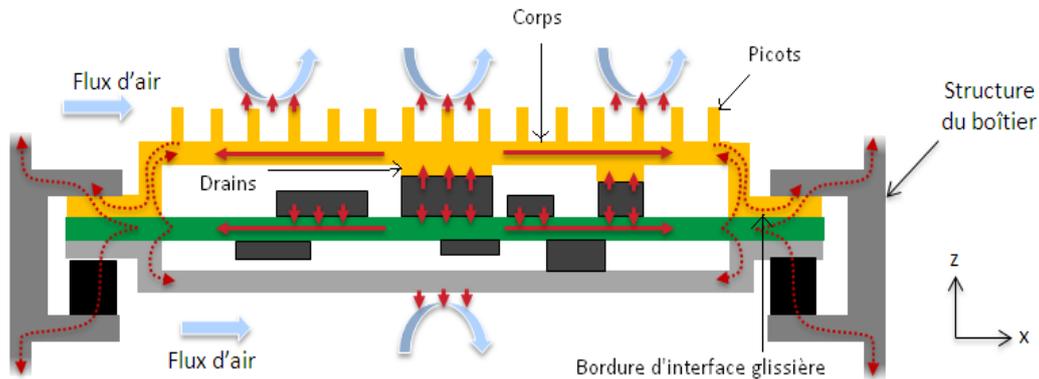


Figure 2-2 : Schéma en coupe du système complet dans son environnement et représentation des échanges thermiques – la partie jaune est le sujet de l'étude.

A partir de ce cas industriel, un modèle simplifié a été mis en place dans le but de mener une étude qui s'affranchisse de la conception particulière de cet équipement tout en restant représentative des phénomènes majeurs siégeant dans ces boîtiers. Le modèle va permettre d'étudier l'influence des paramètres matériaux sur la répartition de la température dans le capot étudié.

1.1.2. Modèle d'étude

La géométrie simplifiée du modèle complet est une plaque rectangulaire de dimensions de $L_y \times l_x = 250 \times 80 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur $e_z = 2 \text{ mm}$. L'étude industrielle a mis en lumière qu'un composant principal est responsable à lui seul de la majeure partie de la chaleur entrant directement dans le capot via les drains thermiques. Les autres composants en contact sont répartis sur tout le reste du capot avec une émission de chaleur faible par rapport au composant principal. Par conséquent, le modèle simplifié prend en compte un unique composant C placé en contact au centre de cette plaque (dimensions $40 \times 40 \text{ mm}^2$ pour le composant). La chaleur dissipée par le reste des composants en contact est représentée par un flux uniformément distribué sur le reste de la surface interne. Le modèle étant symétrique, la modélisation se réduit à un quart de la plaque.

1.1.2.1. Conditions sur la face inférieure

Sur la base du cas industriel, les sollicitations thermiques sur la surface inférieure de ce modèle sont les suivantes (Figure 2-3) :

- Une densité de flux de $6\,000 \text{ W/m}^2$ est appliquée sur la surface représentant le composant C .
- Une densité de flux de 200 W/m^2 est imposée sur tout le reste de la surface inférieure de la plaque.

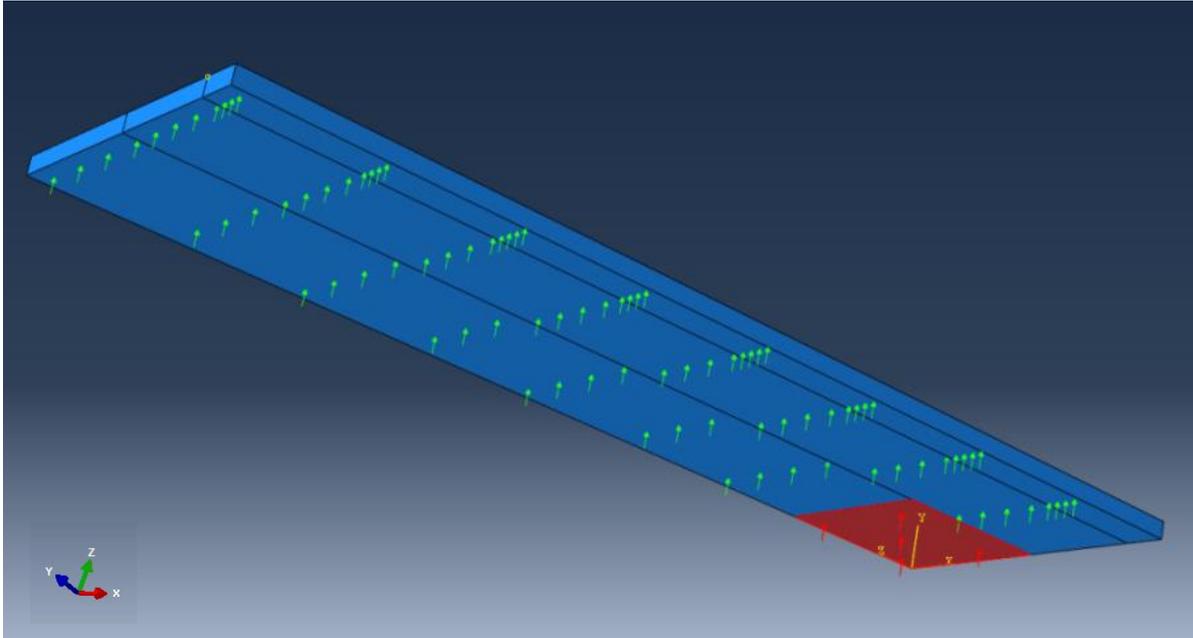


Figure 2-3 : Sollicitations de la face interne du modèle.

1.1.2.2. Conditions sur la face supérieure

Sur la surface supérieure, les picots du cas industriel ont été supprimés mais leur effet sur la pièce a été pris en compte à l'aide d'un coefficient d'échange convectif. Ainsi, la condition retenue sur cette surface est celle d'un échange par convection avec un coefficient $h_{sup} = 50 \text{ W/m}^2/\text{K}$ et une température d'échange de $T_{sup} = 59^\circ\text{C}$.

1.1.2.3. Conditions sur les bordures

Dans le cas industriel, le capot comporte des glissières sur la direction y permettant d'échanger avec une armoire métallique. Des bilans de puissance et des échanges dans ces zones ont permis d'estimer que la présence des glissières peut être représentée par une résistance thermique de 4 W/K . Etant donné que dans notre modèle, la plaque est isolée, cette résistance thermique est modélisée par un échange convectif équivalent de coefficient h_g calculé par la formule 2.1.

$$R_{th,conv} = \frac{1}{h_g e_z L_y} \quad (2.1)$$

Avec $R_{th,conv} = 4 \text{ W/K}$, la relation 2.1 permet de retenir $h_g = 1000 \text{ W/m}^2/\text{K}$ pour les bordures longitudinales. La température d'échange est fixée à 70°C . Bien que le champ de température est fortement impacté par la distribution des conductivités thermiques selon les axes x , y et z , une étude a permis de montrer que l'influence de cette température aux glissières peut être considérée identique pour toutes les configurations de conductivités

thermiques utilisées (Annexe 2). Ce point assure la pertinence de la condition de convection quelles que soient les architectures matériaux envisagées dans nos calculs.

Les bordures transverses sont pour leur part en contact direct avec l'environnement fermé du boîtier sans procédé d'amélioration convectif. Elles sont donc considérées comme isolées (flux nuls).

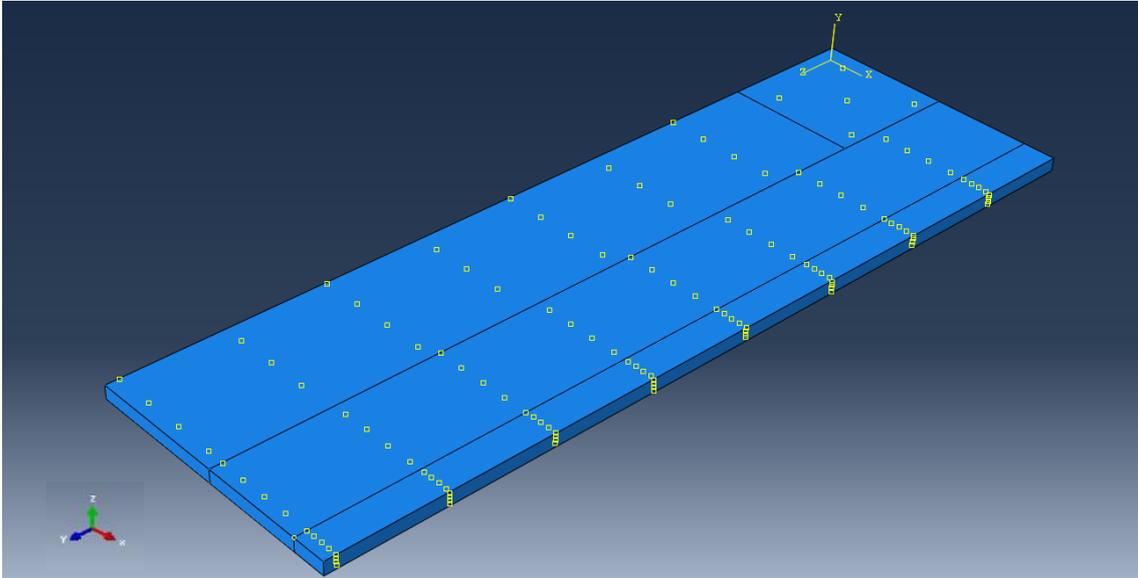


Figure 2-4 : Zones soumises à des échanges convectifs.

Une fois le modèle établi, une étude de l'influence de la distribution des conductivités thermiques du matériau a été menée pour déterminer la meilleure solution sur l'orientation des fibres de carbone dans le matériau à élaborer. L'influence de l'épaisseur est aussi sujette à investigations étant donné que sa diminution constitue le meilleur moyen d'atteindre un gain de masse avec un matériau aluminium-fibres pitch.

1.2. Résultats numériques

1.2.1. Influence des composantes de la conductivité et de leur répartition selon les axes x , y et z

Des calculs ont été menés pour quatre structures matériaux, avec un large éventail de conductivités thermiques. Le matériau de référence pour les comparaisons des résultats est – comme pour la sélection matériau présentée au Chapitre 1 – l'alliage 6061 dont la conductivité est isotrope : $k = 140 \text{ W/(m.K)}$.

Les matériaux considérés sont isotropes ou orthotropes, c'est-à-dire avec une matrice de conductivité diagonale. Pour tous les matériaux orthotropes, la conductivité selon l'épaisseur de la plaque (z) a été maintenue fixe à 30 W/(m.K) . Des études préliminaires ont

en effet montré que son influence était mineure au-delà d'un seuil d'une dizaine de $W/(m.K)$ (Annexe 3). La possibilité de la négliger sera également vérifiée par les résultats présentés ici. Trois configurations de matériaux orthotropes ont été utilisées (Tableau 2-1). Chaque matériau est défini par des composantes de conductivité fixes : *Biax* avec une même conductivité dans les directions x et y ; *UDX* avec une conductivité variable selon l'axe x et fixe selon l'axe y ; *UDY* avec une conductivité variable selon y et fixe selon x . Les autres composantes seront nommées composantes variables.

Les valeurs testées sont inspirées des résultats des matériaux composites aluminium-fibres pitch continues de Ueno et al. (Ueno *et al* 2009).

Matériau	Nom	Composante variable		Composantes fixes
Isotrope XYZ	Isotrope	k	100 - 140 (ref) - 200 - 300 - 400 - 600	
Orthotrope XY	Biax	$k_x = k_y$	100 - 200 - 300 - 400 - 600	$k_z = 30$
Orthotrope UD Y	UDX	k_x	100 - 200 - 300 - 400 - 600	$k_y = 100$; $k_z = 30$
Orthotrope UD X	UDY	k_y	100 - 200 - 300 - 400 - 600	$k_x = 100$; $k_z = 30$

Tableau 2-1 : Propriétés matériaux utilisées pour la simulation, conductivités en $W/(m.K)$.

Les résultats étudiés à l'issue des calculs sont :

- la température maximale atteinte au sein de la plaque (au centre de la face interne) (Figure 2-5), en sachant que pour le matériau de référence, $T_{Ref} = 78,002^\circ C$;
- le ratio entre la puissance évacuée par les bordures (notée P_{bord}) et la puissance totale évacuée (P_{tot}). Le reste de la puissance est évacuée par convection au niveau de la surface supérieure (P_{sup}) (Figure 2-6).

Pour un matériau UDX, il est clair que l'augmentation de la conductivité selon l'axe x ne permet pas une diminution suffisante de la température maximale. Cette faible performance de la structure UDX peut en partie être liée au modèle et à la condition à la bordure qui ne permet pas d'augmenter significativement la puissance évacuée par les glissières. En effet, les hautes températures sont concentrées sur toute la largeur de la plaque à hauteur du point chaud (Figure 2-7) avec des isothermes quasi alignées selon la direction de l'axe x : les densités de flux de chaleur circulant dans le sens y sont trop faibles pour homogénéiser la température. La différence entre la température maximale (au centre) et la température minimale (sur les bords transverses, suivant x) est par conséquent assez importante ($\Delta T = 9^\circ C$).

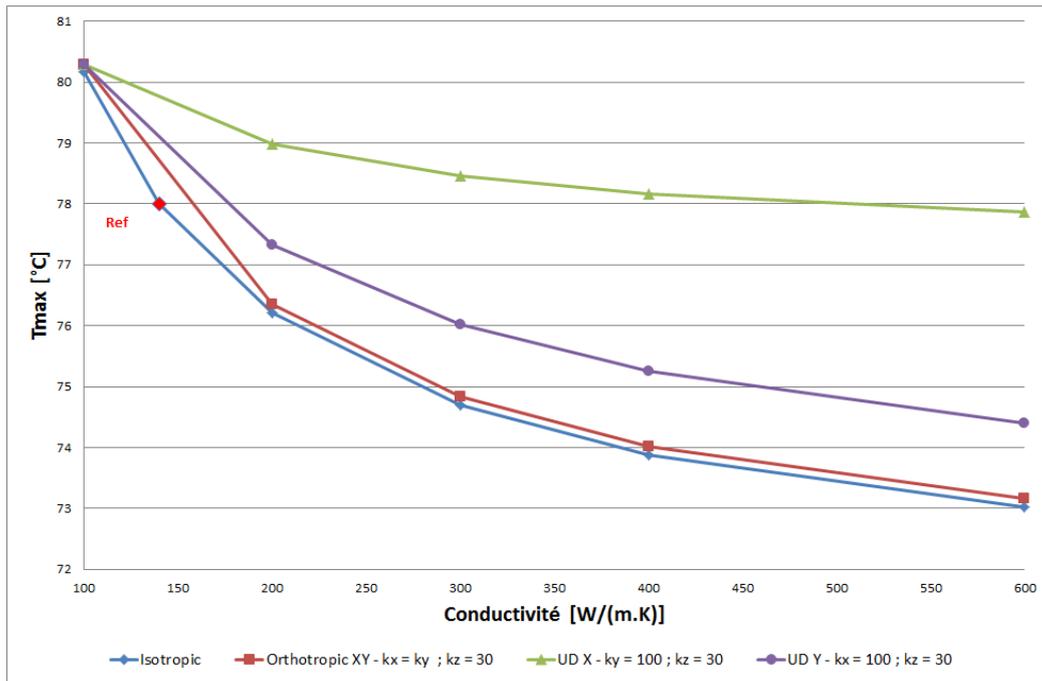


Figure 2-5 : Evolution de T_{max} en fonction de la conductivité pour les structures testées.

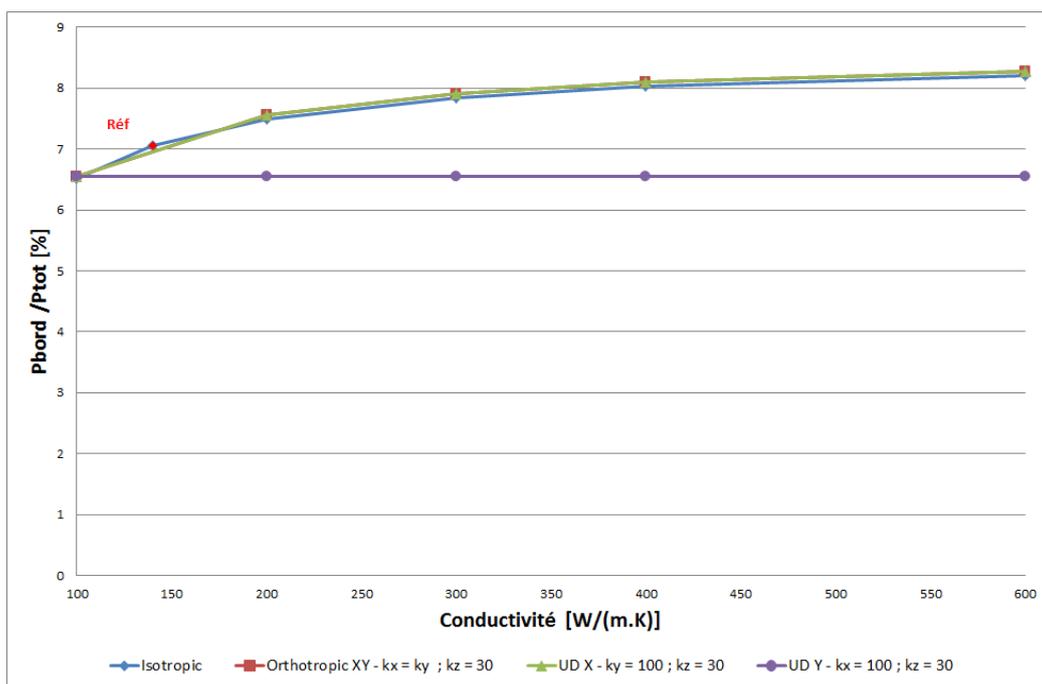


Figure 2-6 : Evolution de la proportion de puissance évacuée en bordure par rapport à la puissance évacuée sur l'ensemble du modèle en fonction de la conductivité variable de chaque type de matériau.

Pour sa part, l'architecture UDY entraine une uniformisation de la température sur la longueur de la plaque avec des isothermes elliptiques très allongées (Figure 2-7) et un ΔT global de 4°C sur le modèle. En outre, on constate que quelle que soit la valeur de la conductivité k_y , la répartition des puissances évacuées reste inchangée pour la structure UDY,

ce qui diffère de tous les matériaux (Figure 2-6). La diminution de la température maximale est donc liée exclusivement à l'homogénéisation de la température dans la plaque par conduction de la chaleur vers les bordures transverses tandis que toutes les autres architectures diminuent la part de chaleur évacuée par convection par la surface supérieure.

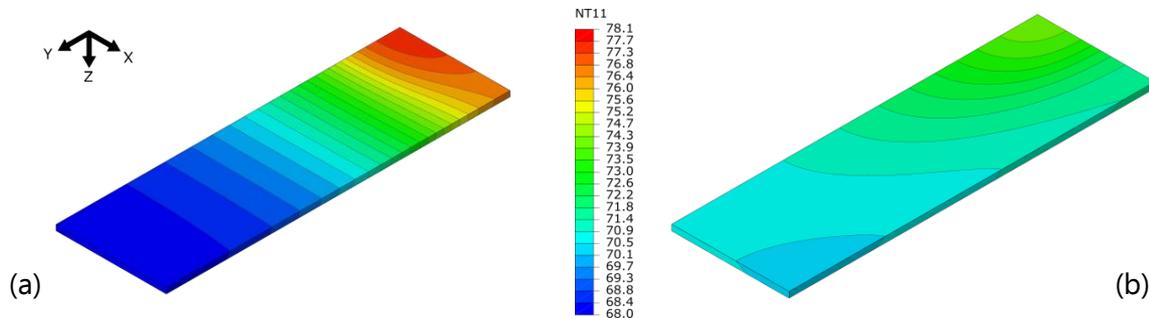


Figure 2-7 : Cartographies des températures pour un matériau UDX - $k_x = 600 \text{ W}/(\text{m.K})$ (a); UDY - $k_y = 600 \text{ W}/(\text{m.K})$ (b).

Cette analyse montre donc que l'amélioration de conductivité selon l'axe x permet de diriger la chaleur vers les glissières mais de façon très localisée, n'entraînant ainsi pas d'amélioration significative de la dissipation de la chaleur hors de la plaque via la convection à sa surface. En revanche, l'augmentation de la conductivité selon l'axe y permet d'uniformiser la température et par ce biais les échanges convectifs à la surface de la plaque.

Les matériaux isotropes et biaxiaux sont les plus aptes à diminuer la température maximale atteinte. On note par ailleurs que les écarts de résultats entre matériaux isotropes et biaxiaux sont très faibles, ce qui signifie que la contribution de la conductivité selon z est très faible : bien que le rapport entre la conductivité dans le plan et la conductivité hors plan atteigne un facteur 20, la température maximale atteinte ne varie que de $0,114^\circ\text{C}$ pour $k_{\text{isotrope/Biax}} = 100 \text{ W}/(\text{m.K})$ à $0,144^\circ\text{C}$ pour $k_{\text{isotrope/Biax}} = 600 \text{ W}/(\text{m.K})$ (Figure 2-5). Cependant, les matériaux isotropes ont été écartés des matériaux candidats pour nos travaux dans le Chapitre 1 et on peut considérer qu'un matériau biaxial a des propriétés dans le plan environ deux fois inférieures à celles d'un matériau UD selon son axe de renforcement (pour des renforts similaires et une même fraction volumique). On peut donc considérer $300 \text{ W}/(\text{m.K})$ comme un maximum de conductivité pour les matériaux biaxiaux par rapport aux matériaux UD testés. Sur cette base, le matériau UDY dont la composante principale est supérieure à $500 \text{ W}/(\text{m.K})$ permet finalement d'atteindre une température légèrement inférieure ($0,4^\circ\text{C}$) par rapport au matériau biaxial le plus conducteur considéré (Figure 2-8).

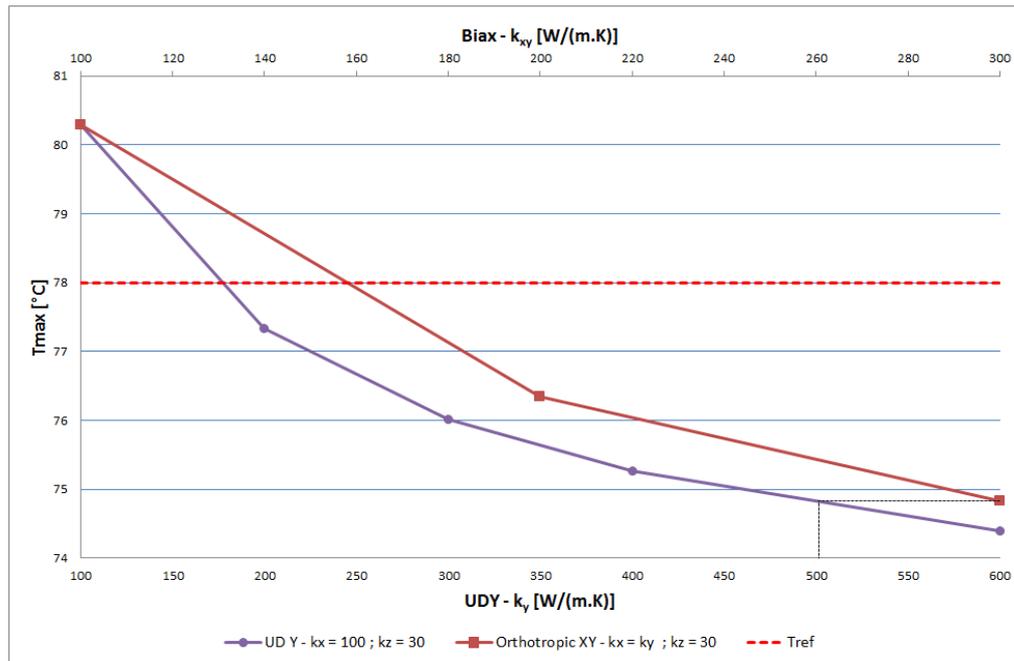


Figure 2-8 : Evolution de T_{max} en fonction de la conductivité pour les structures UDY et Biax, limitées à des valeurs potentiellement atteignables.

1.2.2. Influence de l'épaisseur de la plaque

Pour cette série de calculs, l'épaisseur de la plaque a été modulée entre 1 mm et 2 mm par pas de 0,2 mm pour des matériaux de chaque configuration avec les mêmes propriétés que dans le paragraphe précédent.

Les cartographies pour chaque épaisseur pour le matériau UDY montrent que la température maximale augmente logiquement avec la diminution de l'épaisseur mais que les isothermes conservent la même géométrie (Figure 2-9). Finalement, le ΔT global (différence entre T_{max} et T_{min} de la pièce) double presque lorsque l'épaisseur est réduite de moitié. Cet effet de la diminution de l'épaisseur a été observé pour toutes les configurations testées : les isothermes ne sont pas modifiées mais la température maximale est augmentée.

L'analyse de l'augmentation de la température maximale en fonction de l'épaisseur de la plaque fait ressortir qu'elle est quasiment proportionnelle à l'inverse de l'épaisseur quel que soit le matériau (Figure 2-10). Les plus sensibles à l'évolution de l'épaisseur sont les matériaux isotropes et la configuration UDX, tandis que la configuration UDY est la moins sensible (coefficient directeur diminué de moitié environ). Or, la diminution de l'épaisseur étant une très bonne façon de diminuer la masse du système, il est a priori plus avantageux d'utiliser un matériau pour lequel la diminution de l'épaisseur entrainera une moins grande augmentation de température. Encore une fois, un matériau à forte conductivité selon l'axe y semble être la meilleure solution pour minimiser la température du point chaud.

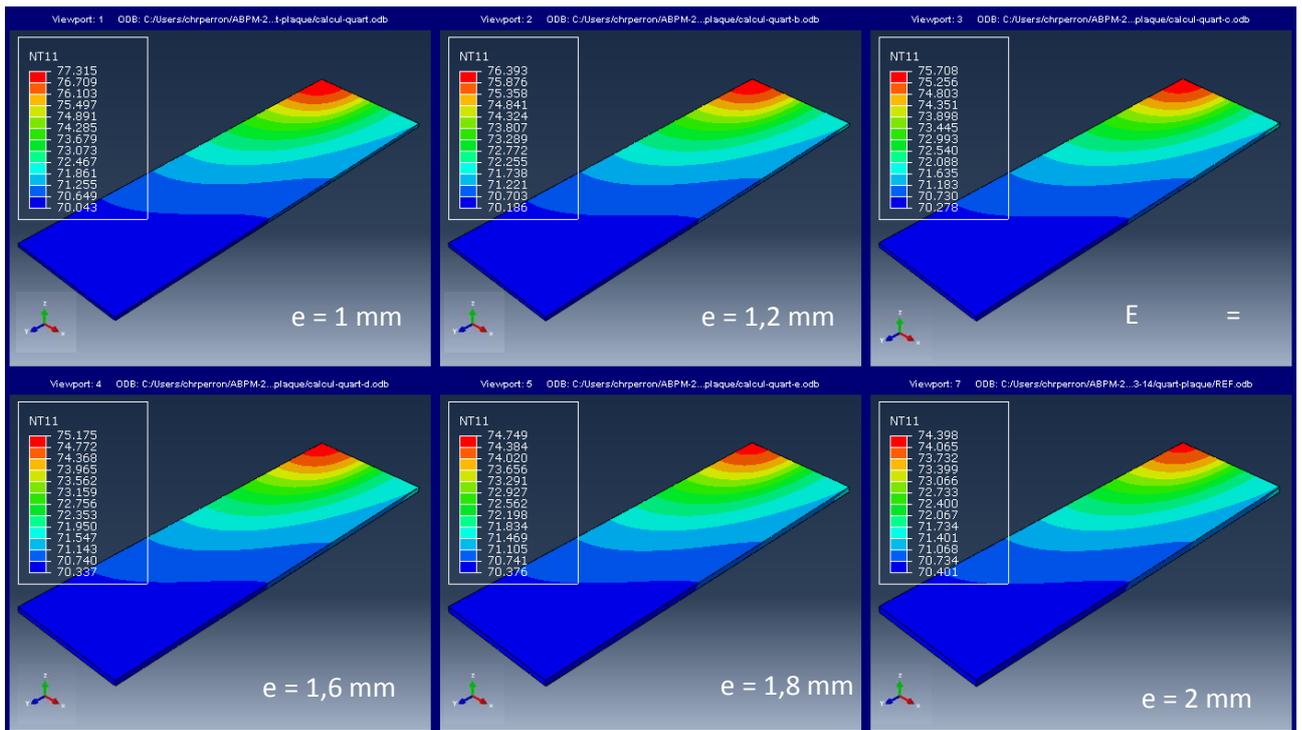


Figure 2-9 : Cartographies des températures pour le matériau UDY.

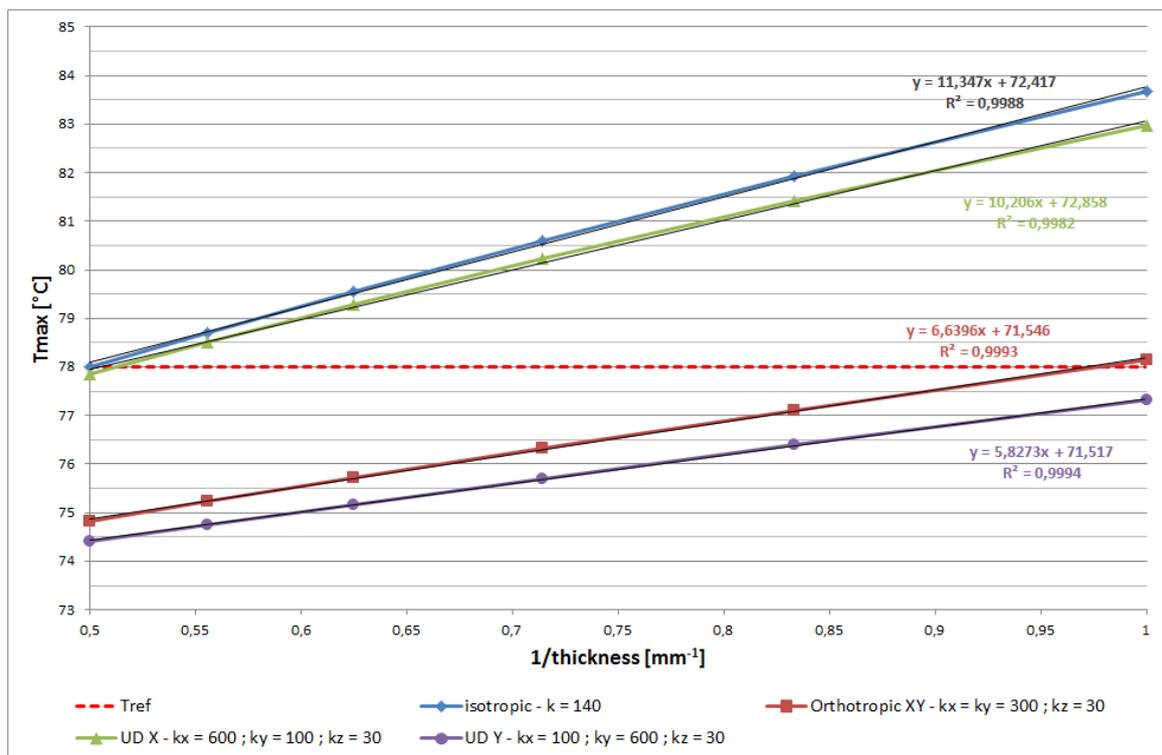


Figure 2-10 : Evolution de T_{max} en fonction de l'inverse de l'épaisseur pour les configurations testées avec les plus hautes conductivités étudiées.

1.3. Conclusion

Le modèle d'étude a permis de nous ramener à un cas général d'une plaque soumise à la dissipation d'un composant principal et de composants secondaires. Sur ce cas simplifié représentatif du cas industriel, les calculs menés ont montré que le choix d'un matériau dont la conductivité thermique suivant y est élevée permettrait de minimiser la température du point chaud grâce à une meilleure homogénéisation de la température de la plaque entraînant une meilleure dissipation de la chaleur. De plus, ce choix permet également plus que les autres d'envisager une diminution d'épaisseur et donc un gain en masse, par rapport à la solution actuelle d'un matériau isotrope. Par ailleurs, nous avons noté que l'influence de la conductivité thermique suivant z avait peu d'influence.

L'élaboration d'un CMM à renfort continu unidirectionnel sera donc la solution privilégiée pour la suite de nos travaux. Afin de choisir plus précisément les composants à utiliser et la méthode d'élaboration, nous avons étudié la littérature sur chacun des composants : l'aluminium et ses alliages ; les fibres de carbone.

2. COUPLE MATERIAU ALUMINIUM – FIBRES DE CARBONE

2.1. Aluminium

L'aluminium et ses alliages sont les métaux de plus grand tonnage de production dans le monde après l'acier. Cet intérêt pour ces métaux peut être attribué à trois propriétés générales à tous les alliages d'aluminium :

- Faible densité
- Facilité de mise en forme et d'assemblage
- Bonne résistance à la corrosion par passivation

Leur faible densité permet de réaliser des ouvrages plus légers qu'avec de l'acier. En effet, à raideur égale, une poutre en alliage d'aluminium, bien que plus volumineuse, est quatre fois moins massive qu'une poutre en acier. L'utilisation d'alliages d'aluminium dans le domaine des transports est donc courante. En aéronautique en particulier, ils représentaient encore la moitié de la masse de certains avions commerciaux en 2002, malgré le développement progressif des matériaux composites, notamment en raison de leur faible coût (entre 2 et 10 €/kg) et de leur facilité de mise en forme.

Le point de fusion de l'aluminium pur est de 660°C. Cette température est peu élevée en métallurgie et permet au métal d'être facilement mis en forme par des méthodes de fonderie. Certains éléments d'alliage couramment utilisés comme le silicium permettent d'abaisser encore ce point de fusion et d'améliorer la coulabilité de l'alliage obtenu. C'est également un métal ductile ayant une bonne formabilité par procédés de mise en forme par déformation plastique et certains alliages sont donc développés pour ces procédés de corroyage et de déformation à chaud.

2.1.1. Propriétés mécaniques

L'aluminium pur possède un module d'Young de 70 GPa et associé à sa masse volumique ($\rho=2700\text{kg/m}^3$), il fait partie des métaux qui ont la meilleure rigidité spécifique. En revanche, sa limite d'élasticité est de seulement 95 MPa et sa contrainte à rupture de 110 MPa. Il est donc nécessaire de l'allier pour obtenir un matériau suffisamment résistant pour des applications industrielles. Le durcissement de l'aluminium peut être obtenu par durcissement structural avec certains éléments d'alliages : le silicium (Si), le magnésium (Mg), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn) ou encore le zinc (Zn). D'autres éléments permettent également d'atténuer la croissance des grains et ainsi d'augmenter la limite élastique comme le chrome (Cr), le zirconium (Zr) ou le vanadium (V). Les propriétés de résistance des alliages

d'aluminium sont donc aujourd'hui bien maîtrisées et la limite élastique peut dépasser les 400 MPa.

Il existe ainsi de nombreux alliages classifiés selon une nomenclature. Les alliages sont nommés A/XLY . X est un nombre à plusieurs chiffres qui désigne la composition de l'alliage ; L désigne la façon dont l'alliage a été traité après fabrication (e.g. H s'il a été travaillé à froid, T s'il a été travaillé à chaud...) tandis que Y est composé d'un ou deux chiffres d'après une nomenclature qui renseigne plus précisément le traitement thermique qu'il a subi. Pour les alliages moulés, il peut en plus être nécessaire de renseigner par une lettre supplémentaire le procédé de moulage qui a été utilisé pour fabriquer la pièce.

2.1.2. Propriétés thermiques

L'aluminium pur a une conductivité thermique de 220 W/(m.K). L'addition d'éléments d'alliage fait chuter cette valeur entre 100 et 200 W/(m.K). Le coefficient d'expansion thermique est de $23.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, très peu variable suivant les alliages au même titre que le module d'Young.

2.1.3. Exemple : propriétés de l'alliage de référence Al 6061

L'alliage utilisé actuellement pour les boîtiers d'électronique de référence est un alliage destiné aux procédés de corroyage de nuance 6061. C'est une nuance classique faiblement alliée dont les principaux éléments d'alliage sont le magnésium et le silicium (Tableau 2-2).

Al 6061		
Al	Mg	Si
96 min	0,8 min	0,4-0,8

Tableau 2-2 : Composition de base des alliages 6061 (en %atomique).

C'est donc un alliage à durcissement structural par précipitation d'intermétalliques Mg_2Si , qui est obtenu par traitement thermique de revenu. En plus de cette base, ce grade contient également d'autres éléments (Tableau 2-3).

Fe	Cu	Cr	Mn	Zn	Ti
0,7 max	0,15-0,4	0,04 - 0,35	0,15 max	0,25 max	0,15 max

Tableau 2-3 : Eléments complémentaires des alliages 6061 (en %atomique).

Le Fe est un élément indésirable de pollution. Les éléments Cu, Mn et Zn permettent également le durcissement structural par différentes précipitations. Cr permet d'éviter la

croissance des grains lors des traitements thermiques tandis que Ti permet de limiter la taille des grains lors de la première solidification de l'alliage.

L'alliage obtenu après un traitement de revenu de type T6 a des propriétés mécaniques moyennes (Tableau 2-4) rendant sa mise en forme assez aisée même à froid. Ses propriétés de conduction thermique sont moyennes (de l'ordre de 150 W/(m.K)).

Nom complet		Al 6061 T6
Composition	%m	Al/1Mg/0,6SiCuCr
ρ	kg/m ³	2670
Prix	€/kg	2,13
<i>Propriétés mécaniques</i>		
E	GPa	71
ν		0,33
σ_e	MPa	213
σ_{max}	MPa	255
<i>Propriétés thermiques</i>		
k	W/(m.K)	152
α	10 ⁻⁶ /°C	22,7

Tableau 2-4 : Quelques propriétés d'un Al 6061 T4.

2.1.4. Conclusion

L'aluminium et ses alliages sont des métaux légers très communs dans l'industrie. Leurs propriétés spécifiques, notamment de raideur, ainsi que leur faible coût les rendent très compétitifs dans le domaine des transports. Les propriétés de résistance des alliages sont pour leur part fortement modulables en fonction des éléments d'addition introduits et dont les effets sont très bien connus, occasionnant un nombre important de nuances commercialisées. Les propriétés de conduction thermique sont également variables mais il est possible d'atteindre des valeurs de conductivité de l'ordre de 200 W/(m.K), soit deux voire trois ordres de grandeur de plus que les polymères, d'où leur intérêt pour dissiper la chaleur des packagings d'électronique embarquée.

L'aluminium et ses alliages sont donc d'excellents candidats pour être utilisés comme matrices pour l'élaboration de CMM renforcés par des fibres longues de carbone. Ces dernières sont également des produits dont les propriétés sont très variables et dépendent de nombreux paramètres dont leur mode d'élaboration.

2.2. Les fibres de carbone

Les fibres de carbone sont obtenues par pyrolyse d'une fibre organique appelée précurseur. Le choix du précurseur permet d'obtenir des fibres avec un taux de carbone, une structure et des propriétés différentes.

De façon générale, les fibres de carbone tirent leurs propriétés de leur structure graphitique : faible coefficient de frottement, bonne résistance à l'usure, faible coefficient de dilatation thermique linéique (voire négatif), haute tenue en température, bonne conductivité électrique, très bonne stabilité chimique.

La toute première fibre de carbone a eu comme précurseur le bambou. C'est T. Edison qui l'a mise au point et brevetée pour l'utiliser comme filament de lampe à incandescence. Mais les fibres de carbone ont dû attendre les années 50 pour être développées, avec un premier précurseur industriel, la fibre de rayonne (soie artificielle). Typiquement, les fibres avaient un module de traction de quelques dizaines de gigapascals, et une résistance en traction d'une dizaine de mégapascals. L'évolution de la technique et notamment la mise en tension des fibres lors de leur production a rapidement permis de fabriquer des fibres de carbone avec des modules de quelques centaines de gigapascals et des résistances en traction de quelques gigapascals (Dupupet 2008).

Le poly acrylonitrile (PAN) dans les années 60 puis le brai (« pitch » en anglais, un mélange d'hydrocarbures aromatiques résidus de houille et de pétrole) dans les années 70 ont commencé à servir de précurseur. Les fibres ex-rayonne ont rapidement été abandonnées au profit de ces deux concurrents, dont le rendement de graphitisation et le coût de production sont meilleurs.

2.2.1. Structure graphitique des fibres de carbone

Ces deux types de fibres, PAN et pitch, ont des propriétés différentes. Elles s'appuient néanmoins toutes les deux sur une structure graphitique, dont les feuillets isolés (graphène) ont des propriétés mécaniques, électriques et thermiques exceptionnelles.

L'obtention de fibres PAN se fait en plusieurs étapes d'oxydation et de carbonisation voire graphitisation, dont la durée et la température déterminent les propriétés finales de la fibre (Figure 2-11).

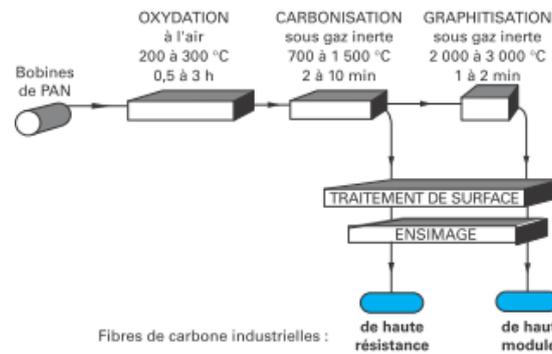


Figure 2-11 : Processus de fabrication des fibres de carbone ex-PAN (Dupupet 2008).

Il est donc nécessaire lors de la fabrication des fibres PAN de choisir entre l'obtention des fibres de haut-module (graphitisation >99%) ou bien de haute-résistance (graphitisation entre 90 et 97%). La structure des fibres de carbone peut être décrite à partir d'*unités structurales de base* (USB) qui représentent un empilement de quelques plans graphitiques avec des paramètres de structure définis (Figure 2-12). Ces USB sont reliées par des jonctions pouvant contenir des hétéroatomes (N, H) résiduels du précurseur de la fibre.

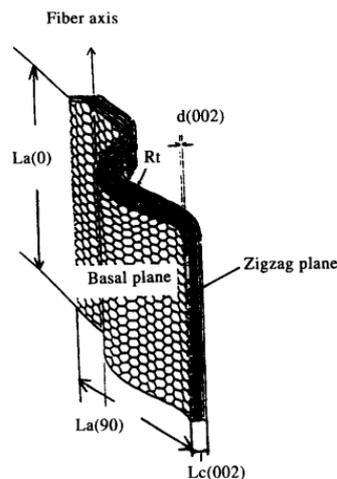


Figure 2-12 : Unité structurale de base des fibres de carbone (Suzuki 1996).

Dans le cas des fibres PAN, ces USB sont orientées le long de l'axe du filament de façon chaotique. Ils sont repliés et froissés les uns contre les autres (Figure 2-13). Cette structure désordonnée contient des pores. L'augmentation de la température de graphitisation entraîne l'obtention de fibres plus raides mais avec une résistance en traction amoindrie.

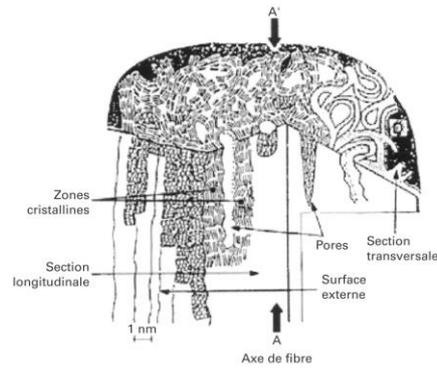


Figure 2-13 : Schéma de la structure des fibres PAN.

Dans le cas des fibres pitch en revanche, les USB sont orientées le long de l'axe des filaments de façon plus ordonnée. Deux types de structure existent (Figure 2-14) : une structure oignon dans laquelle les plans graphitiques sont placés de façon concentrique par rapport à l'axe central du filament et une structure radiale où ils sont orientés radialement par rapport à l'axe. Contrairement aux fibres PAN, l'augmentation de la température de graphitisation permet d'augmenter à la fois la raideur des fibres et leur résistance en traction. Cependant, les fibres pitch ont une résistance en traction qui reste inférieure à celle des fibres PAN. En outre, ces structures sont moins poreuses que celles des fibres PAN, entraînant une densité plus élevée : entre 1,8 et 2 g/cm³ pour les fibres PAN contre 2 à 2,2 g/cm³ pour les fibres pitch (Tableau 2-5).

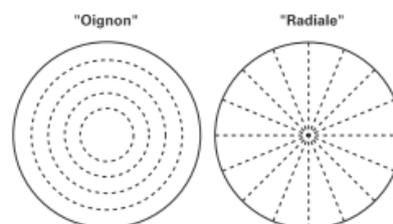


Figure 2-14 : Schéma des structures radiale et oignon des fibres pitch.

Les fibres de carbone sont chimiquement très stables à température ambiante jusqu'à environ 400°C où elles peuvent commencer à s'oxyder. Elles réagissent très peu, et sont en outre peu adhérentes. Ces propriétés sont certes appréciables car elles leur confèrent un très bon comportement au vieillissement et face aux agressions chimiques, mais elles posent un problème d'adhérence vis-à-vis des matrices organiques classiques. Des traitements de surface sont donc utilisés pour permettre d'améliorer cette adhérence. Le procédé d'ensimage est le plus courant et quasi-systématique. C'est un procédé chimique qui permet de lier entre eux les filaments d'une fibre grâce à un liant généralement polymère, ce qui permet également de rendre plus facile la mise en œuvre de tressages, mats, tissus... D'autres

traitements comme la whiskérisation (développement de fibrilles à la surface des fibres) ou traitements chimiques peuvent permettre d'améliorer encore la liaison avec la matrice.

2.2.2. Propriétés mécaniques

Les fibres ex-PAN permettent d'obtenir des fibres de haute résistance, avec une contrainte à rupture en traction allant jusqu'à 7000 MPa (Tableau 2-5). De leur côté, les fibres classées de très haut module (> 600 GPa) sont généralement des fibres pitch. On peut en obtenir ayant un module de traction de 900 GPa, soit environ 90% de celui du graphène (théoriquement de 1020 GPa).

La différence de structure entre les deux types de fibres entraîne également une différence entre leurs élongations à rupture : les fibres PAN se déforment d'environ 2% contre moins de 1% pour les fibres pitch (Tableau 2-5). Dans les deux cas cependant, la rupture est fragile, ce qui implique que de nombreux travaux portent actuellement sur le contrôle de vieillissement des composites en utilisation.

2.2.3. Propriétés électriques

La conductivité électrique (axiale) des fibres de carbone dépend directement de la microstructure et du taux de graphitisation. Pour cette raison, les fibres pitch se démarquent des fibres PAN en raison de leurs microstructures radiale et oignon plus régulières, ainsi que par leur plus grand degré de graphitisation. Leur conductivité est de l'ordre de 10^3 à $10^4 \Omega.m$ (Tableau 2-5), ce qui est suffisant pour des applications de protection de circuits électriques et de compatibilité électromagnétique.

Bien que leur stabilité chimique soit excellente, il faut cependant noter que leur caractère conducteur les rend susceptible d'entraîner des couplages galvaniques avec les matériaux environnants, en particulier avec les métaux.

2.2.4. Propriétés thermiques

Comme pour la conductivité électrique, la conductivité thermique axiale des fibres de carbone est en faveur des fibres pitch, qui ont des conductivités axiales pouvant aller jusqu'à quelques centaines de $W/(m.K)$ contre quelques $W/(m.K)$ pour les fibres PAN qui souffrent de leur structure peu ordonnée et poreuse.

Une autre particularité des fibres de carbone est leur coefficient de dilatation thermique nul voire négatif dans l'axe de la fibre. Cela peut permettre de créer des matériaux à dilatation thermique nulle ou quasi-nulle dans certaines directions.

En revanche, les propriétés transverses des fibres de carbone sont faibles. Leur conductivité thermique est de l'ordre du W/(m.K) et leur coefficient de dilatation transverse d'environ $30.10^{-6}/K$.

Fiber		Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Diameter (μm)	Elongation to Break (%)	Density (g/cm^3)	Thermal Conductivity (W/(m.K))	Electrical Resistivity ($\Omega.\text{cm}$)
PAN-based	Hextow AS4	4.47	231	7.1	1.8	1.79	6.83	1.7×10^{-3}
	Hextow IM10	6.96	303	4.4	2.1	1.79	6.14	1.3×10^{-3}
	Torayca T300	3.53	230	7	1.5	1.76	10.47	1.7×10^{-3}
	Torayca T700GC	4.9	240	7	1.8	1.8	-	-
	Torayca M35J	4.7	343	5	1.4	1.75	39.06	1.1×10^{-3}
	Tenax HTS40	4.3	240	7	1.8	1.77	10	1.6×10^{-3}
Pitch-based	Nippon YSH-50A	3.83	520	7	0.7	2.1	120	7.0×10^{-4}
	Nippon YSH-60A	3.9	630	7	0.6	2.12	180	-
	Nippon YS-80A	3.63	785	7	0.5	2.17	320	-
	Nippon YS-90A	3.53	880	7	0.3	2.18	500	3.0×10^{-4}
	Thornel P-55	1.38	414	10	0.5	2.00	120	8.5×10^{-4}
	Thornel P-30	1.38	207	10	0.8	2.00	62	1.0×10^{-3}
	Thornel P100	2.2	690	-	0.3	-	300	-
	Thornel P120	2.2	820	-	0.2	-	520	-
	K1100	3.2	930	-	0.25	2.2	1100	-
	Mitsubishi Dialead K13D2U	3.68	930	11	0.4	2.2	800	1.5×10^{-6}

Tableau 2-5 : Propriétés de quelques fibres de carbone (sources fabricants).

2.2.5. Conclusion

Les fibres de carbone sont des renforts aux propriétés mécaniques très avantageuses expliquant leur utilisation massive pour des matériaux composites d'applications structurales. Les fibres PAN représentent la technologie la plus mature et sont par conséquent bien plus présentes que les pitch dans l'industrie. Dans le cas de packagings d'électronique cependant, les propriétés thermiques des fibres PAN sont insuffisantes pour atteindre les propriétés nécessaires pour un matériau composite. Le développement et l'utilisation des fibres pitch représentent par conséquent un moteur du développement de nouvelles applications pour les matériaux composites.

2.3. Conclusion sur le couple de matériaux sélectionné

L'aluminium et ses alliages sont des métaux couramment utilisés dans de nombreuses applications. En effet, leur ductilité et leur faible point de fusion en font des matériaux aisés à mettre en forme. De nombreux alliages ont été développés avec des filières d'approvisionnement stables pour adapter ses propriétés aux applications désirées. Leur couche d'oxyde passivant leur donne une bonne durabilité dans de nombreux domaines tandis que leur faible densité et leurs performances mécaniques en font des métaux de choix pour le domaine aéronautique et des transports en général.

Les fibres de carbone pour leur part sont les renforts fibreux aux meilleures propriétés mécaniques. Deux types de fibres issues de précurseurs différents, le PAN et le pitch, permettent l'obtention de fibres aux structures différentes. Les PAN permettent d'obtenir des fibres présentant une très forte résistance mécanique tandis que le pitch donne lieu à des fibres très raides mais également très bonnes conductrices thermiques. L'utilisation de fibres pitch a donc été retenue pour la suite des travaux présentés ici.

L'association l'aluminium et de fibres pitch semble être une solution prometteuse pour remplir le cahier des charges fixé au Chapitre 1 et pour permettre d'atteindre les performances obtenues par les résultats de l'étude numérique présentée précédemment. Les procédés d'élaboration du composite à matrice en alliage d'aluminium (CMAI) renforcé par des fibres longues de carbone doivent désormais être étudiés.

3. ELABORATION DES CMAL RENFORCES PAR FIBRES CONTINUES DE CARBONE

3.1. Problématiques générales des CMM

L'élaboration de matériaux composites consiste à associer deux matériaux ou plus de nature différente. Dans le cas d'un matériau composite renforcé par une fraction volumique x_{fibres} de fibres continues, de nombreuses propriétés P peuvent être prédites de façon simple par une loi des mélanges de type :

$$P_{composite} = x_{fibres} \cdot P_{fibres} + (1 - x_{fibres}) \cdot P_{matrice} \quad (2.2)$$

Pour atteindre ces propriétés théoriques le couplage doit cependant être parfait. Ceci implique que la liaison entre les composants soit parfaite. Dans le cas de composites à matrice organique, les fibres de carbone sont déjà enduites d'un ensimage en polymère et les températures de mise en œuvre sont suffisamment basses pour empêcher notamment l'oxydation des fibres de carbone.

En revanche, la mise en œuvre de matériaux composites à matrice métallique implique l'utilisation de procédés à des températures bien plus élevées (>500°C) et ceci quel que soit le type de procédé, par voie liquide ou voie solide. Les fibres de carbone sont donc susceptibles d'être endommagées par des réactions d'oxydation ou de réagir avec des espèces métalliques liquides ou solides.

3.2. Elaboration par voie liquide

L'élaboration de CMM par voie liquide semble avantageuse dans le cas d'alliages d'aluminium car ce sont des métaux à faible point de fusion (<700°C). Ce sont également des procédés dits *near-net-shape*, dont les produits sont proches des dimensions finales, ce qui permet de se soustraire des problèmes liés à l'usinage des pièces CMM. La voie liquide présente aussi l'avantage d'être rapide et peu coûteuse.

Ces procédés se heurtent cependant à des problèmes d'élaboration liés à la compatibilité entre l'aluminium liquide et les fibres de carbone : faible mouillage et forte réactivité (formation de carbures d'aluminium). Ces deux problèmes impliquent potentiellement une mauvaise densification et de faibles propriétés du composite élaboré.

3.2.1. Problématiques de l'élaboration de composites Al/C par voie liquide

Les fibres de carbone sont très mal mouillées par l'aluminium fondu (angle de mouillage de 160° à 700°C (Rocher *et al* 1989a)), ce qui rend très difficile l'infiltration du renfort par le métal liquide (Figure 2-15)(Surappa 2003). De plus, l'aluminium fondu réagit avec les fibres de carbone pour former des carbures d'aluminium Al_4C_3 qui fragilisent le matériau obtenu. En effet, les carbures précipitent sous forme d'aiguilles (Lancin *et al* 2000, Steffens *et al* 1997) qui constituent des phases dures et fragiles situées à l'interface fibre-matrice. Leur présence favorise l'amorce et la propagation de fissures le long des fibres de carbone par effet d'entaille. De plus, les travaux de S. Payan (Payan 2001) ont montré que ces carbures favorisent l'amorce et la cinétique de la corrosion galvanique entre le carbone et l'aluminium. Les carbures se forment au-delà de températures de l'ordre de $500\text{-}550^\circ\text{C}$, mais la température critique à ne pas dépasser est égale à 900°C , au-delà de laquelle la cinétique est fortement accélérée (Durkin 2007).

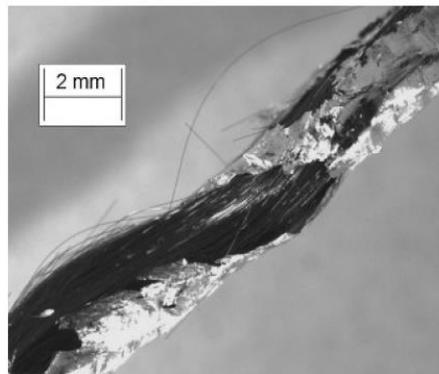


Figure 2-15 : Mèche de fibres de carbone trempée dans de l'aluminium fondu (Durkin 2007).

D'autres problèmes d'élaboration se posent :

- La différence de coefficients de dilatation thermique entraîne la présence de contraintes internes au composite élaboré.
- Les fibres de carbone ont tendance à s'oxyder (formation de CO et CO_2) au-delà de 500°C sous atmosphère non contrôlée.
- L'aluminium est ultra-sensible à l'oxydation. On peut considérer que toute surface libre est constituée d'une bonne part d'alumine, ce qui est valable à l'état liquide. Hufenbach *et al.* (Hufenbach *et al* 2009) supposent notamment que son élimination pourrait permettre d'améliorer le mouillage, mais l'influence de l'oxyde n'est jamais discutée ou relevée a posteriori de la mise en œuvre.

Pour atténuer l'effet de ces phénomènes, il est indispensable de bien paramétrer la mise en œuvre.

3.2.2. Influence des paramètres physiques de mise en œuvre

Le mauvais paramétrage de la mise en œuvre peut entraîner des distorsions voire des ruptures de la préforme, une mauvaise infiltration, l'aggravation de phénomènes nocifs comme la précipitation de phases fragiles. Des solutions peuvent être envisagées pour contourner les problèmes évoqués précédemment. Par exemple, du fait du mauvais mouillage des fibres, il est possible d'appliquer une pression sur le métal fondu pour le forcer à imprégner le renfort (Lacoste *et al* 1993, Michaud *et al* 2001).

Ensuite, Steffens *et al.* (Steffens *et al* 1997) ont montré que la cinétique de formation de carbures n'est pas limitée aux phénomènes de dissolution puis de diffusion du carbone dans le liquide mais par les échanges aux interfaces entre l'aluminium liquide chargé en carbone et les carbures : « *les carbures se forment et croissent lors du contact entre les fibres et le métal fondu* ». Le temps d'infiltration doit donc être minimisé afin d'éviter la formation de carbures (Figure 2-16). Cependant, la formation de carbures a également été observée à l'état solide au cours de traitements thermiques au-delà de 500°C (Bushby *et al* 1997).

L'augmentation de la pression peut également être une solution pour non seulement diminuer les problèmes de mouillage mais aussi diminuer le temps d'infiltration. Cependant, une pression trop importante risque d'endommager les fibres lors de leur infiltration (Lacoste *et al* 2002). Une mise en œuvre en deux étapes (Leyens *et al* 2003) peut être utilisée dans le but de réduire l'endommagement des fibres : l'application d'une pression faible puis d'une pression plus importante permet d'éviter les dommages pouvant être causés par une infiltration trop rapide. En contrepartie, le temps de contact entre renforts et métal fondu est augmenté, ce qui est dommageable d'un point de vue de la formation de carbures d'aluminium. Enfin, d'un point de vue thermodynamique, la loi expérimentale d'évolution de l'équilibre de Le Chatelier stipule qu'une augmentation de la pression fait évoluer la réaction dans le sens d'une diminution du volume du système.

Une solution pour améliorer le mouillage est de diminuer la tension de surface de l'aluminium liquide. Cela peut se faire en augmentant la température (Le Neindre 1993, Michaud *et al* 2001), ce qui favorise en contrepartie la formation de carbures.

Le Tableau 2-6 résume l'influence des paramètres pression, température du métal et temps d'infiltration sur la qualité de la mise en œuvre et démontre qu'il est important de bien étudier l'influence de chacun de ces paramètres selon le procédé d'élaboration utilisé pour parvenir à la mise en œuvre d'un composite satisfaisant. Par exemple, si l'augmentation de la

pression permet d'améliorer le mouillage, elle peut également endommager le renfort. Les paramètres physiques ne sont cependant pas les seuls facteurs permettant d'améliorer la mise en œuvre de composites Al/C. Le choix des constituants, de l'alliage d'aluminium ainsi que des fibres et de leurs potentiels revêtements, est également déterminant.

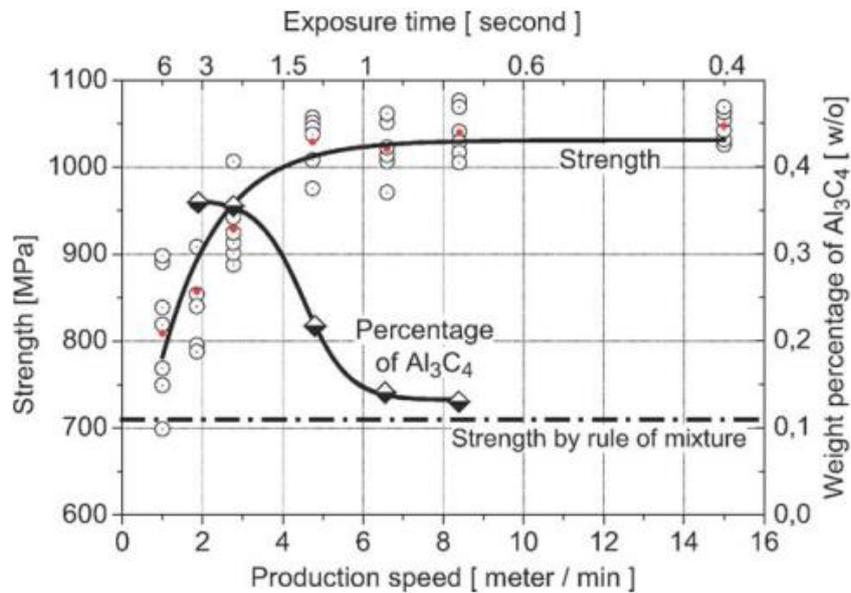


Figure 2-16 : Evolution de la résistance en traction et du taux de carbures d'aluminium de fils composites Al pur/fibres pitch en fonction du temps d'exposition à l'aluminium liquide (Blucher *et al* 2004).



Objectif	Pression	Température du métal fondu	Temps d'infiltration
Améliorer la qualité d'infiltration	↗	↗	↗ (conséquence)
Diminuer la formation de carbures	↘	↘	↘ (requis)
Améliorer le mouillage	↗	↗	Pas de données cinétiques
Préserver les fibres de l'endommagement (rupture)	↘	↗	↗ (conséquence)

Tableau 2-6 : Bilan des requis sur les paramètres de mise en œuvre par voie liquide.

3.2.3. Choix de l'alliage d'aluminium

Différents éléments d'alliages permettent d'améliorer le mouillage des fibres (e.g. Mg ou Li) ou d'améliorer la fluidité de l'aluminium fondu (e.g. Sr (Dyzia *et al* 2012) ou Si).

Cependant, un des facteurs d'amélioration du mouillage est la micro-ségrégation des éléments d'alliages à l'interface fibre-matrice (Seong *et al* 2007, Ureña *et al* 2005). Notamment, le magnésium forme des précipités Al-Mg et des oxydes Al-Mg-O (spinelle). Le Si a également tendance à se retrouver ségrégué autour des fibres sous forme « pure », les grains de Si faisant des ponts entre les fibres (Lancin *et al* 2000). La présence de ces deux éléments entraîne la formation de précipités Mg_2Si au voisinage de la fibre provoquant un durcissement local. De telles ségrégations entraînent une inhomogénéité des propriétés de la matrice et parfois une fragilisation des interfaces. Une trop forte teneur en un additif peut donc entraîner une baisse des propriétés du composite.

3.2.4. Influence du choix des fibres de carbone

Bushby et Scott (Bushby and Scott, 1997) ont été parmi les premiers à utiliser des fibres de type pitch dans le cadre d'une mise en œuvre par infiltration. Ils notent une forte diminution de la formation de carbures par rapport aux études précédentes utilisant des fibres PAN. Ils l'expliquent par la différence de structure et de constitution chimique des deux types de fibre. Des études sur la compatibilité de fibres de carbone avec l'aluminium liquide (Suzuki 1996, Suzuki *et al* 1999) ont par la suite montré que plus les fibres sont à haut module d'Young, moins elles sont réactives vis-à-vis de l'aluminium (Figure 2-17).

Ce sont les plans cristallographiques de type $L_c(002)$ (cf. §2.2.1) qui affleurent à la surface des fibres qui représentent des zones de haute énergie. Ces zones sont désignées comme étant propices à la formation de carbures. Dans le cas d'une structure oignon parfaite, les plans basaux de graphite sont parallèles à l'axe de la fibre et aucun plan $L_c(002)$ n'est présent, et les plans de graphite forment une barrière de diffusion. Les travaux de S. Payan (Payan 2001) préconisent également l'utilisation de fibres de type pitch pour minimiser la formation de carbures d'aluminium.

La bibliographie préconise donc l'utilisation des fibres aux plus hauts modules d'Young et structurées en oignon pour minimiser la formation de carbures d'aluminium lors de la mise en œuvre et idéalement des fibres à structure en oignon.

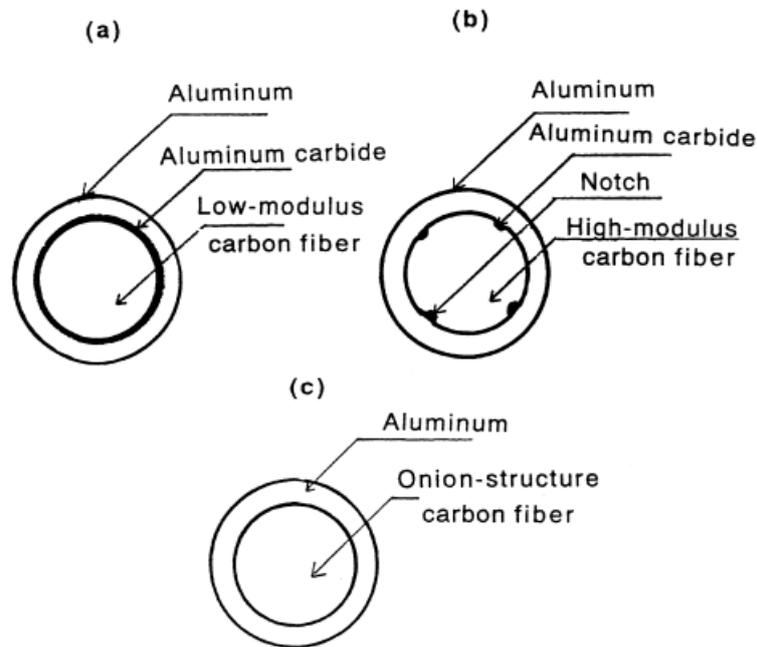


Figure 2-17 : Morphologie de la formation de carbures d'aluminium : (a) Fibre faible module. (b) Fibre haut module (structure en oignon exclue). (c) Fibre structurée en oignon. (Suzuki and Umehara, 1999).

3.2.5. Procédés d'élaboration par voie liquide sous pression

La mise en œuvre de composites à matrice métallique par voie liquide regroupe plusieurs procédés d'infiltration dont le principe de base consiste à infiltrer le métal fondu dans une préforme fibreuse à l'aide d'une pression. En effet, étant donné que le mouillage est insuffisant, les forces de capillarité sont trop faibles pour permettre l'infiltration spontanée de la préforme par le liquide (Figure 2-18).

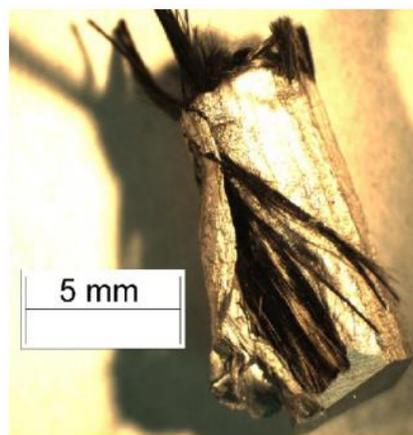


Figure 2-18 : Infiltration manquée de fibres par moulage-forgeage à faible pression (Durkin 2007).

Les méthodes d'imprégnation peuvent permettre de fabriquer des composites avec un taux de renfort jusqu'à 70% (Chung 2001, Surappa 2003). Deux procédés classiques de fonderie sont communément utilisés : l'infiltration sous pression d'un gaz et le moulage-forgeage. Les procédés d'infiltration et les phénomènes induits ont été décrits dans la littérature pour décrire et optimiser ce type de procédés (Michaud *et al* 2001, Lacoste *et al* 2002). Des procédés d'infiltration continue par ultrasons ou sous pression ont également été développés.

3.2.5.1. Infiltration sous pression d'un gaz (GPI)

C'est une méthode d'infiltration forcée dans laquelle on applique une pression sur le liquide via un gaz inerte. Dans ce procédé, l'augmentation de la pression prend un certain temps, ce qui entraîne l'augmentation du temps de contact entre le métal fondu et les fibres de carbone. Les pressions utilisées sont donc assez faibles, comprises généralement entre 2 et 20 MPa (Michaud *et al* 2001), ce qui permet également de préserver la préforme fibreuse de l'endommagement. La préforme fibreuse est tout d'abord chauffée aux alentours de 450°C pour éviter les chocs thermiques lors de l'introduction du métal liquide (il y a un risque de dégrader les fibres au-delà de 500°C). Le moule est ensuite fermé et le métal liquide est injecté (Figure 2-19).

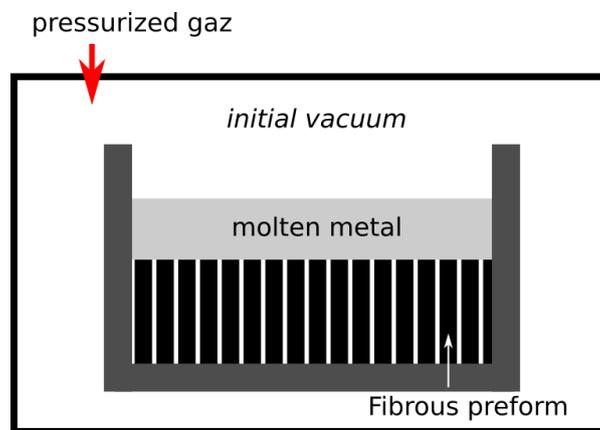


Figure 2-19 : Schéma du procédé de Gas Pressure Infiltration (faible pression).

La pression est maintenue au cours de la solidification afin d'obtenir une structure à grains fins (Leyens *et al* 2003) et d'éviter les retassures et autres problèmes de moulage. Cependant, en raison des problèmes de compatibilité entre les fibres de carbone et l'aluminium, la mise en œuvre par GPI peut échouer (Daoud 2005).

Hufenbach *et al.* (Hufenbach *et al* 2009) ont développé un procédé de GPI en deux temps adapté à l'utilisation de textiles de fibres de carbone de haute résistance revêtues de nickel. La préforme et l'aluminium sont d'abord chauffés sous vide au-delà de la température du liquidus du métal. Lorsque l'infiltration débute, la pression est appliquée avec de l'argon

pour finir l'infiltration. La solidification a ensuite lieu sous pression maintenue et le refroidissement assuré par ventilation d'argon.

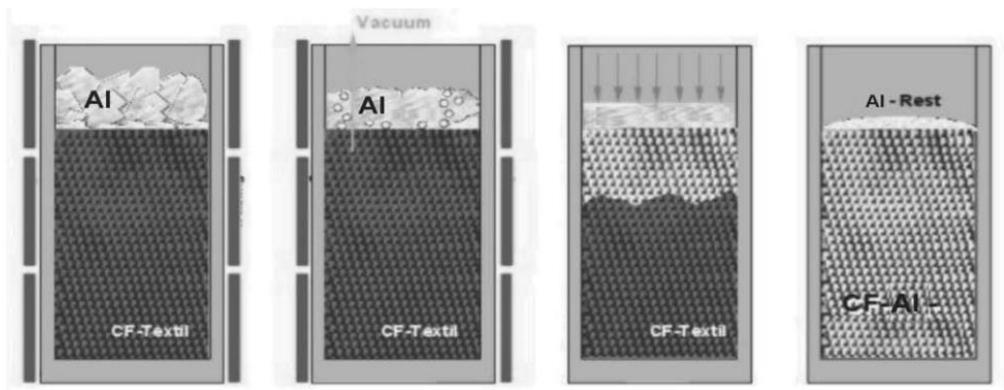


Figure 2-20 : Procédure d'infiltration sous pression d'un gaz développée par Hufenbach et al.

Ce procédé, bien qu'il donne des résultats encourageants, pose des problèmes liés à au procédé de GPI :

- Temps de préparation long ;
- Infiltration longue ;
- Chauffage combiné de la préforme et de l'aluminium ;
- Faible vitesse de refroidissement.

3.2.5.2. Moulage-Forgeage ou Infiltration par compression (Squeeze casting infiltration)

Le principe de ce procédé est similaire au précédent, à la différence que la pression est appliquée mécaniquement (Figure 2-21) avec des valeurs très supérieures (généralement >30 MPa et jusqu'à une centaine de MPa), mais également bien plus rapidement.

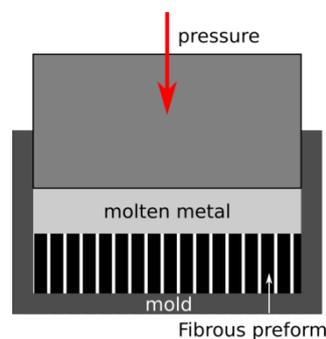


Figure 2-21 : Procédé de squeeze casting.

Ce procédé présente l'avantage de permettre la fabrication de pièces complexes et d'être utilisable pour n'importe quel type de renforts (Rosso 2006). De plus, les fibres sont préchauffées à des températures plus faibles qu'en GPI (200 à 300°C), ce qui limite leur

dégradation. Par contre, les pressions élevées impliquent davantage de dégradations de la préforme fibreuse.

3.2.5.3. Procédés à temps de contact métal liquide/renfort réduit

Un procédé utilisant un chauffage par IR permettant d'atteindre 200°C/s a permis pour une application sur des composites Ti/C de réduire à seulement quelques secondes le temps de contact entre les fibres et le métal liquide (Warrier *et al* 1996). Cela permet de limiter très fortement les zones réactionnelles entre le carbone et le titane mais la formation de carbures de titane n'a pas pu être évitée.

3.2.6. Procédés en voie liquide avec revêtements préalable des fibres de carbone

Afin d'améliorer le mouillage ou de diminuer la formation de carbure, de nombreux travaux ont été menés sur l'utilisation de fibres revêtues ou sur l'utilisation d'agents chimiques de mouillage.

3.2.6.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques ont d'abord été développés car les métaux fondus mouillent bien les métaux solides en général. De nombreux métaux ont été testés pour les dépôts, mais ceux qui restent encore étudiés sont principalement le nickel et le cuivre. Sans certitudes exactes, l'amélioration du mouillage est attribuée notamment à la formation de composés intermétalliques comme CuAl_2 , Al_3Ni ou encore Ni_3Al_2 (Durkin 2007). De tels dépôts peuvent être faits via des procédés électrochimiques ou auto-catalytiques sans endommager les fibres. Une couche de Ni peut en effet améliorer le mouillage et même agir comme une barrière de diffusion (Daoud 2005, Silvain *et al* 2000). Elle empêcherait la formation de carbures ainsi que la ségrégation des éléments d'alliage à l'interface fibre-matrice (Ureña *et al* 2005).

Un tel revêtement a cependant l'inconvénient d'être conducteur électrique et donc de ne pas annuler le couplage galvanique entre carbone et aluminium (Payan 2001). En outre, il a été relevé une diminution de la dureté de la matrice au voisinage des fibres ainsi qu'une haute dispersion des valeurs de rigidité en raison des micro-ségrégations déjà discutées. Ces composés intermétalliques ont été identifiés comme étant des précipités Al_3Ni (Daoud 2005) et forment une couche non homogène à la surface des fibres après la mise en œuvre. Dans certains cas, la formation des composés dissout complètement la couche de nickel, alors la formation de carbures d'aluminium n'est pas évitée.

Des dépôts de Cu ont également été expérimentés (Daoud 2005, Ureña *et al* 2005). Ce revêtement améliore également le mouillage des fibres par l'aluminium mais n'empêche pas non plus la formation de carbures d'aluminium.

3.2.6.2. Revêtements céramiques

Les revêtements céramiques sont de bonnes barrières de diffusion. Ils présentent l'avantage par rapport aux revêtements métalliques d'avoir une densité faible ainsi que des propriétés renforçantes. Ce sont par ailleurs des isolants électriques, ils peuvent donc protéger du couplage galvanique Al-C (Payan 2001). Leurs points faibles sont cependant leur comportement fragile et la difficulté de les appliquer facilement (la plupart par CVD) car les métaux mouillent généralement mal les céramiques. Il est stipulé dans plusieurs travaux (Margueritat-Regenet 2002, Even 2000) qu'au-delà d'une épaisseur critique, ces revêtements contribuent à la diminution des propriétés mécaniques des composites, parfois même davantage que les carbures d'aluminium en occasionnant la propagation des fissures le long voire vers le cœur des fibres lors de sollicitations mécaniques.

Les carbures semblent être des revêtements prédisposés dans le cas de CMM renforcés par des fibres de carbone car ils sont chimiquement composés d'un métal et de carbone. Les carbures de silicium SiC sont les plus étudiés car ils sont eux-mêmes utilisés comme renforts dans le cadre de CMM. Leur adhérence aux fibres de carbone est meilleure que celle des métaux.

Malheureusement, le SiC est moins stable que le Al_4C_3 . Cela implique que le SiC a une forte tendance à réagir avec l'Al pour former du Al_4C_3 . Ainsi, si les temps d'infiltration des fibres et de refroidissement sont importants, le SiC peut disparaître complètement au profit d' Al_4C_3 . L'utilisation d'un alliage Al-Si peut cependant prévenir leur dissolution complète dans la matrice.

3.2.6.3. Méthodes de déposition des revêtements sur les fibres de carbone

Il y a plusieurs voies de déposition d'un revêtement sur les fibres, parmi lesquelles on peut citer :

- Dépôt en phase vapeur :

Ce procédé est peu rentable en terme de matière utilisée/matière efficace car toute la chambre de déposition est revêtue au terme du procédé. En outre, il nécessite l'utilisation de composés relativement volatiles (utilisation de $TiCl_4$ pour un dépôt titane par exemple). Ils sont eux-mêmes très agressifs et leur réaction produit en plus de l'acide chlorhydrique. Ce procédé est donc coûteux, mais également peu adapté pour une application industrielle.

- Electrodeposition :

Ce procédé est très utilisé pour le revêtement des fibres par du nickel ou du cuivre (Ureña *et al* 2005, Silvain *et al* 2000). C'est un procédé assez conventionnel et peu coûteux qui ne présente a priori aucun risque pour les fibres.

- Mise en solution :

Ce procédé consiste simplement à plonger les fibres dans une solution contenant des agents qui vont se déposer à la surface des fibres. Ce procédé est utilisé pour les dépôts de zircone par exemple (Geiculescu *et al* 1999). Le risque pour les fibres dépend des agents présents.

Dans chacun de ces procédés, les paramètres doivent être optimisés pour assurer au mieux l'obtention d'un dépôt uniforme d'une épaisseur/masse surfacique souhaitée. La morphologie des fibres de carbone, composées de milliers de filaments d'épaisseur micrométrique et enchevêtrés rend la tâche peu aisée.

3.2.6.4. Traitement par bains de sels de fluorures

Des traitements par sels fluorés fondus (également appelés traitement aux flux) sont régulièrement utilisés en fonderie (surtout à four ouvert) car ils dissolvent la plupart des oxydes métalliques, dégazent les bains liquides et nettoient les surfaces. Il a été montré que l'utilisation de tels traitements fait largement diminuer l'angle de contact entre l'aluminium fondu et le carbone. Les flux sont généralement composés d'un mélange de KCl ou NaCl accompagné de sels fluorés tels que K_2ZrF_6 ou K_2TiF_6 .

Pour l'élaboration de CMM, il faut traiter les fibres en les plongeant dans une solution aqueuse contenant les sels, puis les sécher afin que les sels cristallisent sur la fibre. L'angle de mouillage de l'aluminium sur le carbone est diminué de façon significative par ce traitement (Figure 2-22).

Rocher *et al.* (Rocher *et al* 1989b, 1985) ont proposé l'utilisation d'un bain de K_2ZrF_6 pour prétraiter les fibres avant l'élaboration du composite par infiltration sans pression. Ce traitement a permis d'améliorer le mouillage des fibres et d'obtenir un composite bien infiltré, avec un taux de fibres relativement faible tout de même (12%).

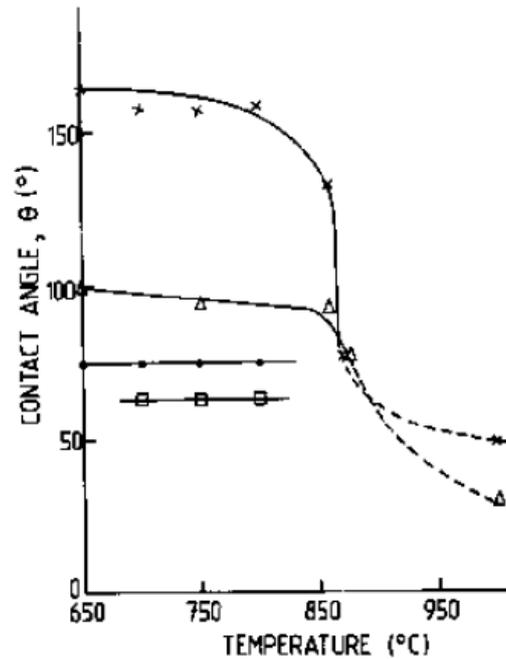


Figure 2-22 : Evolution de l'angle en contact d'une goutte d'aluminium sur du carbone pyrolytique en fonction de la température pour divers traitements chimiques par bain de sels K_2ZrF_6 : × - pas de traitement ; Δ - traitement « léger » ; • - 5 mg/cm^2 ; □ - 12 mg/cm^2 (Rocher *et al* 1989b).

3.2.7. Elaboration de semi-produits par voie liquide

Une autre alternative aux procédés de fonderie décrits précédemment, toujours en utilisant la voie liquide, consiste à élaborer des fibres imprégnées ou des filaments enduits de métal pour réaliser des semi-produits. Ces derniers sont ensuite utilisés pour fabriquer des composites (après une étape de compression à chaud par exemple).

Ces procédés d'obtention de semi-produits CMM consistent faire défiler les fibres ou les filaments à grande vitesse (quelques m/s) à travers un bain de métal fondu. La fibre ou le filament traverse le bain et emporte du métal qui est ensuite refroidi en sortie du bain. On peut citer quelques exemples d'utilisation de cette technique. Un procédé s'appuyant sur ce principe a permis d'infiltrer différents types de fibres (SiC, C...) par un alliage d'aluminium (Blucher *et al* 2001, 2004). Ce procédé permet la fabrication de fils entre 0,2 et 2,5mm de diamètre avec des taux de renfort entre 50 et 60%.

Le procédé d'Enduction à Grande Vitesse a été développé pour enduire des filaments de SiC par un alliage de titane (TA6V) en les faisant défiler à grande vitesse (quelques m/s) à travers un bain d'alliage fondu chauffé par induction (Feigenblum 2002, Duda *et al* 2004, Lacoste *et al* 2009, 2015).

D'autres travaux ont utilisé ce type de méthodes d'infiltration continue mais en y incluant un dépôt préalable de sels fluorés de type K_2ZrF_6 par passage des fibres à travers une solution concentrée en sels (Margueritat-Regenet 2002).

Enfin, une autre méthode consiste à utiliser des ultrasons qui permettent de s'appuyer sur des phénomènes de cavitation pour assurer l'imprégnation de fibres de carbone par de l'aluminium (Matsunaga *et al* 2007). Les ultrasons entraînent en effet d'importantes augmentations locales de pression permettant de faire pénétrer le métal entre les filaments des fibres malgré le faible mouillage. Elle ne nécessite pas a priori de prétraitement ou de revêtement des fibres pour permettre d'obtenir une bonne infiltration des fibres (Deming *et al* 1993).

Beaucoup de paramètres sont à étudier dans tous ces procédés d'infiltration en continu : la vitesse de défilement, une éventuelle préchauffe des renforts, la température des bains métalliques et le système de chauffage, le système de refroidissement en sortie du bain... De ce fait ces procédés ne sont pas complètement maîtrisés et on retrouve deux défauts importants : une mauvaise infiltration dans le cadre de fibres de carbone (Matsunaga *et al.* reportent des taux d'infiltration >90%) ou encore un diamètre irrégulier des fils obtenus qui entraîne une variation des taux de renfort.

3.2.8. Conclusions sur la mise en œuvre à l'état liquide

Les travaux de la littérature montrent que l'élaboration de composites Al/ $C_{\text{fibres continues}}$ par voie liquide est envisageable, les études montrant qu'il est possible d'obtenir de bonnes qualités d'infiltration ainsi qu'une bonne répartition des renforts à la condition de pouvoir éviter certains obstacles en optimisant les paramètres de mise en œuvre :

- Dégradation des fibres ou de la répartition souhaitée ;
- Apparition trop importante de phases fragiles par micro-ségrégation ou formation de carbures ;
- Mauvaise infiltration.

Il semble donc indéniable que l'utilisation de fibres haut module (idéalement pitch) est avantageuse : elles sont bien moins réactives que les fibres haute résistance. Cela restreint cependant les structures composites que l'on peut obtenir car elles sont par exemple inadaptées à la fabrication de tissés en raison de leur faible résistance.

Le choix de l'aluminium ou de son alliage a également une importance étant donné les phénomènes de micro-ségrégation observés au cours de l'élaboration (Michaud *et al* 1992, Cantarel *et al* 2009).

L'utilisation de revêtements peut aider à prévenir la formation de carbure et améliorer le mouillage des fibres par le métal fondu. Cependant, de tels dépôts peuvent également contribuer à l'apparition de phases fragiles. D'autres traitements tels que les dépôts de sels fluorés peuvent apparaître judicieux.

3.3. Elaboration par voie solide

La voie d'élaboration de matériaux par voie solide la plus classique est la métallurgie des poudres (MdP). Cette technique consiste à maintenir une poudre sous pression et à une température inférieure à sa température de fusion jusqu'à l'obtention d'un matériau densifié. Son utilisation pour des CMM est considérée dans de nombreux ouvrages comme étant actuellement réservée aux composites à renforts discontinus (Figure 2-23 et Figure 2-24) et ne discutent pas la possibilité de l'utilisation de ces procédés dans le cadre de renforts continus. Ce sont en effet des procédés tout à fait prédisposés à l'utilisation de renforts discontinus car les poudres sont aisément mélangées au renfort afin d'assurer une répartition homogène des renforts dans la matrice (Torralba *et al* 2003). Dans le cadre de renforts continus, il est plus complexe de s'assurer de la bonne imprégnation des renforts par la poudre métallique tout en conservant leur orientation et la disposition souhaitée.

Processing route	Continuous reinforcement		Discontinuous reinforcement		
	Monofilament	Multifilament	Staple fibre	Whiskers	Particulate
Squeeze infiltrate preform	(√)	√	√	√	(√)
Spray coat or codeposit	√	√	×	×	√
Stir mixing and casting	×	×	(√)	(√)	√
Powder premix and extrude	×	×	√	√	√
Slurry coat and hot pressing	(√)	√	×	×	×
Interleave and diffusion bonding	√	×	×	×	×

×: not practicable; (√): not common; √: current practice.

Figure 2-23 : Procédés de mise en œuvre de CMM (Rosso 2006).

Types of AMCs	Blending and consolidation	Diffusion Bonding	Vapour deposition and consolidation	Stir casting/slurry casting	Infiltration process	Spray deposition and consolidation	In-situ reactive process
Continuous fibre-reinforced AMCs (CFAMCs)	Not in practice	Not in practice	In use	Not in practice	In use	Not in practice	
Mono filament-reinforced AMCs (MFAMCs)	Not in practice	In use	In use	Not in practice	Generally not used	In use	Not in practice
Particle-reinforced AMCs (PAMCs)	In use	Not in practice	In use	In use	In use	In use	In use
Whisker- or short fibre-reinforced AMCs (SAMCs)	In use	Not in practice	In use	Generally not used	Generally not used	In use	Not in practice

Figure 2-24 : Procédés de fabrication de semi-produits CMM (Surappa 2003).

Cependant, quelques études ont montré qu'il est possible (Ueno *et al* 2007, 2009) voire même préférable d'utiliser de telles méthodes dans le cas de CMM à renforts continus (Even 2000) plutôt qu'une voie d'élaboration liquide. Ces procédés n'impliquent en effet pas de fusion de la matrice métallique et peuvent permettre ainsi d'éviter les problématiques de mouillage et de réactivité entre les fibres et la matrice. En outre, la température de mise en œuvre moins élevée que dans le cadre de procédés de fonderie permet a priori de diminuer les risques d'endommagement des fibres.

Si ce ne sont certes pas les mêmes que pour l'élaboration par voie liquide, la métallurgie des poudres a tout de même ses propres problématiques. Elles concernent l'enduction des fibres par les poudres, la granulométrie, les mécanismes de densification... L'utilisation de l'aluminium dans le cadre de tels procédés peut poser des questions supplémentaires : il faut par exemple connaître l'impact que peut avoir sa couche d'oxyde passivant dans les mécanismes de métallurgie des poudres (Chung 2001).

3.3.1. Frittage de l'aluminium en métallurgie des poudres

L'épaisseur de la couche d'alumine présente sur de l'aluminium ou un alliage d'aluminium à température ambiante est généralement comprise entre 10 et 20Å. Pour des poudres obtenues par atomisation à l'air, elle est plus épaisse, entre 50 et 150Å. Cette couche d'oxyde passivant représente une barrière de diffusion. Or, les phénomènes de diffusion (inter- ou intra-granulaire, le long des joints de grains...) sont les moteurs de la consolidation des matériaux lors du frittage. L'alumine représente donc un obstacle au frittage de l'aluminium. Elle ne le rend pas impossible cependant car elle se rompt lors du frittage, en raison de la différence du coefficient de dilatation thermique entre le métal et son oxyde et des contraintes mécaniques appliquées pour le frittage. Par conséquent, il a été montré (Liu *et al* 2007) que l'utilisation de poudres de forme irrégulière favorise la dislocation de l'oxyde et donc le frittage de l'aluminium par rapport aux poudres sphériques. Elles permettent également d'atteindre une densification plus élevée. En revanche, il apparaît que la taille (et la distribution) des particules, l'épaisseur de la couche d'oxyde, la pureté ainsi que la densité tapée ont une faible influence sur le frittage (Nagae *et al* 2002).

Le Spark Plasma Sintering (SPS) est une méthode de compression à chaud en voie solide permettant de chauffer l'échantillon directement par effet joule. Le chauffage est en effet obtenu par l'envoi de trains d'impulsions électriques de forte intensité (plusieurs centaines d'ampères) directement au travers de moules graphites qui traversent également l'échantillon s'il est conducteur électrique. Des vitesses de chauffe allant jusqu'à 500°C/min peuvent être atteintes. L'utilisation de ce procédé a permis de prouver son efficacité pour réduire significativement le temps de frittage de métaux ayant une couche d'oxyde passivant

comme les alliages d'aluminium et de titane (Nagae *et al* 2002, Lalet *et al* 2014). Pour ces matériaux, les propriétés mécaniques maximales atteignables par compression à chaud peuvent être obtenues avec des durées de frittage douze fois plus courtes par SPS que par compression à chaud classique. En revanche, pour des matériaux aisément frittés (e. g. Fe), ce procédé n'apporte pas d'amélioration a priori.

Deux autres paramètres sont généralement considérés nécessaires pour le bon frittage de l'aluminium car ils peuvent permettre la rupture chimique de la couche d'oxyde :

- Une atmosphère de diazote N_2 permet la formation de AlN (Schaffer *et al* 2002).

Il a été montré que pour des semi-produits de poudres d'aluminium non frittées et de basse densité relative, le frittage sous diazote a un réel effet positif sur sa densification. Pour des produits non frittés de haute densité relative, ce n'est cependant pas plus avantageux qu'une autre atmosphère inerte comme l'argon car les échanges gazeux sont faibles au cœur des produits.

- Un alliage contenant du magnésium permet la formation de spinelle $MgAl_2O_4$ (Lumley *et al* 1999).

L'addition de magnésium sous forme de traces ($<1\%_{\text{massique}}$) permet d'améliorer significativement le frittage de l'aluminium. Sa présence entraîne la réduction de la couche d'alumine sous forme de spinelles et permet le contact intime de l'aluminium des différentes particules, améliorant ainsi la diffusion.

3.3.2. Imprégnation des renforts par la poudre

Dans le cadre de renforts discontinus, le renfort peut être incorporé dans le matériau matriciel par simple mélange avec la poudre matricielle (Torralba *et al* 2003). Pour des renforts continus en revanche, cela ne peut être effectué aussi simplement. L'un des intérêts de l'utilisation des fibres continues est de pouvoir privilégier une orientation. Il est donc nécessaire de mettre en place un processus permettant d'incorporer les renforts en conservant leur continuité ainsi qu'en respectant l'orientation que l'on souhaite leur donner. En outre, il est impératif de limiter autant que possible les contacts entre fibres, afin que le renfort soit le plus homogène et le plus performant possible.

Pour s'assurer de la bonne répartition de la poudre autour de la fibre, il est préférable que le diamètre des particules soit proche ou inférieur à celui des fibres. Une poudre trop grossière pourrait en effet entraîner l'endommagement des fibres lors de la compaction (Figure 2-25). De même, une poudre grossière autorise un taux de renfort moins élevé qu'une poudre plus fine (Figure 2-26).

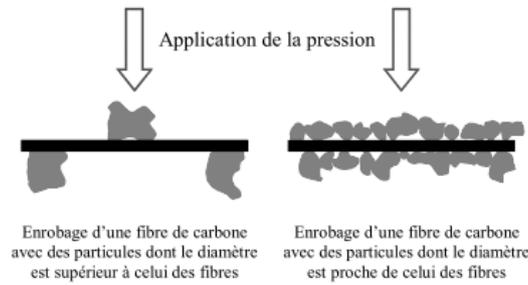


Figure 2-25 : Mise en évidence des risques de rupture de fibres pendant la compression (Even 2000).

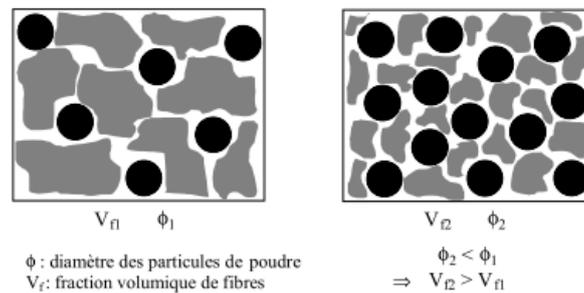


Figure 2-26 : Mise en évidence de la relation entre diamètre des particules et proportion de fibres (Even 2000).

Ueno et al. (Ueno *et al* 2007, 2009) sont parvenus à élaborer un composite à fibre longue de carbone par métallurgie des poudres d'aluminium en commençant par enduire les fibres de poudre. Pour cela, les fibres ont été plongées dans une suspension préparée par ball mill (dans un tambour contenant des billes) et contenant la poudre d'aluminium ($\varnothing 10\mu\text{m}$) et 75%_{massique} d'éthanol. Elles ont alors été séchées à l'air puis frittées par SPS à 600°C sous 100MPa uni-axiaux. Le matériau est bien densifié mais les fibres apparaissent endommagées sur les micrographies (Figure 2-27).

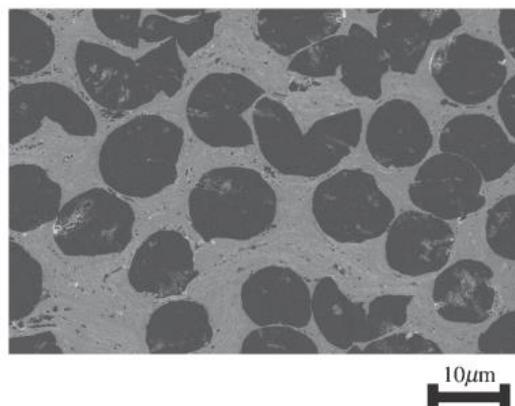


Figure 2-27 : Micrographie d'un composite Al-Cf continues élaboré par SPS (Ueno *et al* 2007).

3.3.3. Elaboration par une technique Fibre-Feuillard

Une autre technique d'élaboration de matériaux composites par voie solide est la méthode dite fibre-feuillard. Elle consiste à empiler successivement des feuillets du matériau matriciel et les renforts (Figure 2-28) puis à effectuer une étape de frittage comme en MdP. Comparée à la méthode de MdP, elle est bien plus propice à l'utilisation de renforts continus et a été principalement étudiée pour la réalisation de composites à matrice titane avec des renforts de filaments SiC (Watt *et al* 2015).

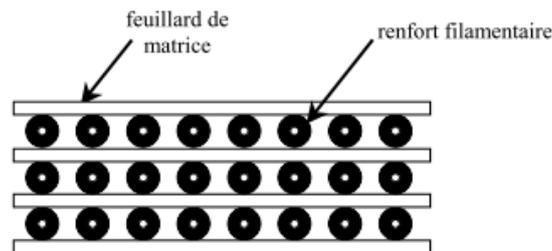


Figure 2-28 : Illustration de l'élaboration de CMM par voie fibre-feuillard.

Les intérêts d'une telle élaboration sont, comme pour la métallurgie des poudres, la limitation de la réactivité entre la matrice et les renforts et la diminution de la température de mise en forme pour les matériaux à haut point de fusion (d'où l'intérêt particulier pour les alliages de titane).

De plus, cette voie d'élaboration permet de relativement bien contrôler la répartition finale des fibres. Lorsque la position des renforts est bien maîtrisée, la simple prise en compte de paramètres géométriques permet de connaître les paramètres optimaux (épaisseur des feuillets, répartition des fibres) et de prévoir les caractéristiques finale d'un CMM comme la fraction volumique et l'espacement entre les fibres d'une même couche ou d'une couche différente ; des abaques ont été dressés par Guo et al (Guo *et al* 1993). Ceci est réalisable dans le cadre de l'utilisation de renforts de diamètres assez grands (type SiC $\varnothing 100 \mu\text{m}$; tandis que $C_f < \varnothing 10 \mu\text{m}$).

Cette voie d'élaboration est principalement dirigée par les mécanismes de fluage et de déformation plastique dans un premier temps. Dans un second temps, les mécanismes de diffusion permettent la soudure des feuillets entre eux. Cette seconde étape est d'autant plus importante que, pour des raisons géométriques, il existe un angle critique au-delà duquel la simple déformation isochore du feuillard (déformation plastique) n'est pas suffisante pour que le contact intime de la fibre et de la matrice soit assuré. Il y a donc nécessairement après la première étape des pores le long des fibres (appelé « earring effect », litt. « effet d'oreilles », Figure 2-29), qui ne sont pas forcément tous éliminés par les mécanismes de diffusion qui

prennent le relais. Encore une fois, un choix adapté des paramètres géométriques des feuillets et des fibres peut permettre de limiter cet effet d'oreilles.

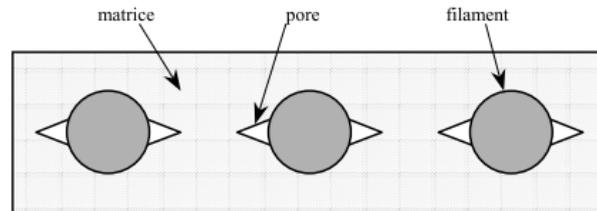


Figure 2-29 : Illustration de l'effet d'oreille, porosité résiduelle le long des fibres.

Enfin, dans le cas de l'aluminium, la couche d'alumine sur les feuillets d'aluminium est un obstacle, notamment, parce que la géométrie des feuillets est bien moins propice à la rupture de cette couche, en témoigne des essais de faisabilité (Figure 2-30) ainsi que des études sur la création de jonctions métalliques dans le cadre de soudage à froid d'alliages d'aluminium (Siret 2010).



Figure 2-30 : Tentative d'élaboration de composite Al-C par voie fibre-feuillard (Durkin 2007).

3.3.4. Conclusions sur l'élaboration par voie solide

L'élaboration de matériaux composites à matrice métallique par voie solide peut être effectuée par métallurgie des poudres ou par voie fibre-feuillard. La première est adaptée à l'obtention de matériaux denses de façon maîtrisée mais nécessite des adaptations pour permettre l'incorporation efficace de renforts continus. La seconde en revanche est très adaptée aux renforts continus mais le faible diamètre des filaments de carbone et leur présentation sous forme de fibres contenant plusieurs milliers de filaments enchevêtrés ne permettraient pas a priori de l'utiliser de façon optimale.

En outre, l'aluminium et ses alliages sont des métaux dont la frittabilité est affectée par la couche d'oxyde passivant qui couvre leur surface. Le Spark Plasma Sintering est une technique de frittage prometteuse pour s'affranchir de cette problématique et pourrait éventuellement permettre d'obtenir un matériau densifié rapidement en métallurgie des poudres ou de permettre une bonne soudabilité de feuillets d'aluminium dans l'optique de la technique fibre-feuillard.

3.4. Conclusion sur le choix du procédé

L'état de l'art des procédés de mise en œuvre de matériaux composites à matrice métallique renforcée par des fibres continues fait ressortir de nombreuses problématiques. La mise en œuvre à l'état liquide présente des contradictions entre amélioration du mouillage et diminution de la formation de carbures. L'utilisation de sels fluorés a prouvé son efficacité pour rendre le système $Al_{\text{liquide}}-C_f$ mouillant. De plus, cette solution n'implique pas le développement de systèmes de pression coûteux pour infiltrer le renfort et peut ainsi permettre d'obtenir un composite à moindre coût. C'est donc une des méthodes que nous avons choisie d'approfondir pour nos travaux.

Les procédés d'élaboration par voie solide sont séduisants car ils permettent de s'affranchir des incompatibilités physico-chimiques entre aluminium liquide et fibres de carbone. Le SPS semble en mesure de permettre un frittage efficace de l'aluminium malgré la couche d'alumine et nous l'avons retenu pour les essais de mise en œuvre par voie solide. Les enjeux liés à l'utilisation de poudres d'aluminium sont de s'assurer que la poudre s'insère bien entre les filaments des fibres de carbone, ainsi que de maîtriser la dispersion et l'alignement de ces derniers. La voie feuillard peut également aboutir avec l'utilisation du SPS et présente de bonnes perspectives concernant la conservation de l'orientation des fibres et la gestion du taux de renfort, c'est pourquoi nous l'avons aussi sélectionnée pour notre étude.

4. CONCLUSION

La première partie de ce chapitre a permis de montrer qu'une solution composite unidirectionnel dans le sens de la longueur du packaging et constitué d'un alliage d'aluminium et de fibres de carbone peut convenir pour des applications de packaging d'électronique embarquée. En effet, la conductivité dans l'épaisseur n'a qu'une influence négligeable sur le refroidissement des équipements. De même, l'augmentation de la conductivité le long de la largeur de la plaque n'entraîne pour sa part pas de diminution significative de la température. Au contraire, elle freine l'homogénéisation de la température de l'équipement qui est le moteur de la diminution de la température maximale. Enfin, une architecture à forte conductivité dans le sens longitudinal de la plaque peut aussi permettre la diminution de son épaisseur, nécessaire pour son allègement, ce qui renforce l'intérêt de cette solution.

Pour mettre en œuvre un tel composite, utiliser une nuance d'aluminium faiblement alliée voire pure permet de partir d'une matrice à plus forte conductivité thermique. L'utilisation d'un aluminium de type Al 1050 pur à 99,5% permettra également, dans un premier temps, de pouvoir étudier les méthodes d'élaboration en s'affranchissant des phénomènes de micro-ségrégation occasionnés par la mise en œuvre (principalement en voie liquide). Concernant le renfort, les fibres de type PAN ne sont pas adaptées pour l'obtention d'un matériau composite à forte conductivité thermique. Des fibres pitch leur ont été préférées. L'idéal serait de connaître la structure radiale ou oignon des fibres utilisées, mais cette caractéristique n'est pas communiquée par les fabricants.

La mise en œuvre d'un composite à matrice métallique Aluminium 1050 renforcée par des fibres pitch continues sera étudiée par plusieurs voies :

- En voie liquide, des sels fluorés seront utilisés comme agent de mouillage pour diminuer l'angle de contact entre l'aluminium liquide et les fibres. L'obtention d'une bonne infiltration sera le point clé des études menées.
- En voie solide, le SPS semble performant pour l'obtention d'une densification rapide de l'aluminium malgré l'alumine qui le recouvre. Il sera utilisé dans le cadre de la métallurgie des poudres où l'enjeu consistera également à maîtriser la dispersion des fibres dans la poudre. La voie fibre-feuillard va également être étudiée ; la déformation et le soudage des feuilletts d'aluminium seront déterminants pour les propriétés des matériaux obtenus.

BIBLIOGRAPHIE

- Blucher J T, Dobranszky J and Narusawa U 2004 Aluminium double composite structures reinforced with composite wires *Materials Science and Engineering: A* **387–389** 867–72
- Blucher J T, Narusawa U, Katsumata M and Nemeth A 2001 Continuous manufacturing of fiber-reinforced metal matrix composite wires — technology and product characteristics *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **32** 1759–66
- Bushby R S and Scott V D 1997 Evaluation of aluminium-copper alloy reinforced with pitch-based carbon fibres *Composites science and technology* **57** 119–128
- Cantarel A, Lacoste E, Arvieu C, Mantaux O and Danis M 2009 Numerical Simulation of Segregation Phenomena Coupled with Phase Change and Fluid Flow: Application to Metal Matrix Composites Processing *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications* **55** 880–92
- Chung D D L 2001 Materials for thermal conduction *Applied Thermal Engineering* **21** 1593–605
- Daoud A 2005 Microstructure and tensile properties of 2014 Al alloy reinforced with continuous carbon fibers manufactured by gas pressure infiltration *Materials Science and Engineering: A* **391** 114–20
- Deming Y, Xinfang Y and Jin P 1993 Continuous yarn fibre-reinforced aluminium composites prepared by the ultrasonic liquid infiltration method *J Mater Sci Lett* **12** 252–3
- Duda C, Arvieu C, Fromentin J F and Quenisset J M 2004 Microstructural characterization of liquid route processed Ti 6242 coating of SCS-6 filaments *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **35** 511–7
- Dupupet G 2008 *Fibres de carbone* (Ed. Techniques Ingénieur) Online: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-composites-presentation-et-renforts-42142210/fibres-de-carbone-am5134/procedes-de-fabrication-des-fibres-de-carbone-am5134niv10001.html>
- Durkin C R 2007 *Low-Cost Continuous Production of Carbon Fiber-Reinforced Aluminum Composites* Thesis (Georgia Institute of Technology) Online: <https://smartech.gatech.edu/handle/1853/19857>
- Dyzia M, Dolata A J and Ślężiona J 2012 Preliminary analysis of aluminum matrix compositions for composites reinforcement with carbon fibers *Steel Research International* **83** 981–7
- Even C 2000 *Conception, élaboration et caractérisation d'un matériau composite à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone* (Université Sciences et Technologies - Bordeaux I) Online: <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00003634>
- Feigenblum J 2002 *Procédé inductif d'enduction métallique de fibres par voie liquide* (Grenoble, INPG) Online: <http://www.theses.fr/2002INPG0039>
- Geiculescu C, Garth Spencer H, Rack H J and Sullivan B 1999 Aqueous Sol-Gel Coating of Pitch-Based Graphite Fibers for Inclusion in Aluminum Matrix Composites *Materials and Manufacturing Processes* **14** 489–507

- Guo Z X and Derby B 1993 Fibre uniformity and cavitation during the consolidation of metal-matrix composite via fibre-mat and matrix-foil diffusion bonding *Acta Metallurgica et Materialia* **41** 3257–66
- Hufenbach W, Gude M, Czulak A, Śleziona J, Dolata-Grosz A and Dyzia M 2009 Development of textile-reinforced carbon fibre aluminium composites manufactured with gas pressure infiltration methods *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* **35** 177–183
- Lacoste E, Aboufatah M, Danis M and Girot F 1993 Numerical simulation of the infiltration of fibrous preforms by a pure metal *MTA* **24** 2667–78
- Lacoste E, Arvieu C, Afzali M S and Quenisset J-M 2009 Heat and Mass Transfer Modeling and Simulation during Liquid Route Processing of SiC/Ti Filamentary Composites *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications* **56** 709–26
- Lacoste E, Arvieu C and Quenisset J-M 2015 Correlation between microstructures of SiC-reinforced titanium matrix composite and liquid route processing parameters *J Mater Sci* **50** 5583–92
- Lacoste E, Mantaux O and Danis M 2002 Numerical simulation of metal matrix composites and polymer matrix composites processing by infiltration: A review *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **33** 1605–14
- Lalet G, Kurita H, Heintz J-M, Lacombe G, Kawasaki A and Silvain J-F 2014 Thermal expansion coefficient and thermal fatigue of discontinuous carbon fiber-reinforced copper and aluminum matrix composites without interfacial chemical bond *J Mater Sci* **49** 397–402
- Lancin M and Marhic C 2000 {TEM} study of carbon fibre reinforced aluminium matrix composites: influence of brittle phases and interface on mechanical properties *Journal of the European Ceramic Society* **20** 1493–503
- Le Neindre B 1993 *Tensions superficielles et interfaciales* (Ed. Techniques Ingénieur) Online: [http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=jDYWX2vXA-YC&oi=fnd&pg=PA1&dq=%22la+%EF%AC%81gure+1a,+I%E2%80%99angle+de+contact+est+aignu,+le+mouillage+est%22+%22\(du+latin+capillus+qui+signi%EF%AC%81e+cheveu\)+%3B+maintenant,+le%22+%22celle-ci.+Ce+coef%EF%AC%81cient+est+homog%C3%A8ne+au+quotient+d%E2%80%99une+force%22+&ots=R_PWgPbUjF&sig=ICrK9rbTXo9VjuMV8LbzyzaX8U](http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=jDYWX2vXA-YC&oi=fnd&pg=PA1&dq=%22la+%EF%AC%81gure+1a,+I%E2%80%99angle+de+contact+est+aignu,+le+mouillage+est%22+%22(du+latin+capillus+qui+signi%EF%AC%81e+cheveu)+%3B+maintenant,+le%22+%22celle-ci.+Ce+coef%EF%AC%81cient+est+homog%C3%A8ne+au+quotient+d%E2%80%99une+force%22+&ots=R_PWgPbUjF&sig=ICrK9rbTXo9VjuMV8LbzyzaX8U)
- Leyens C and Peters M 2003 *Metal Matrix Composites* (Wiley Online Library) Online: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527608117.fmatter/summary>
- Liu Z Y, Sercombe T B and Schaffer G B 2007 The Effect of Particle Shape on the Sintering of Aluminum *Metallurgical and Materials Transactions A* **38** 1351–7
- Lumley R N, Sercombe T B and Schaffer G M 1999 Surface oxide and the role of magnesium during the sintering of aluminum *Metallurgical and Materials Transactions A* **30** 457–63
- Margueritat-Regenet C 2002 *Elaboration et caractérisation de fils composites C/Al: infiltration spontanée et continue par activation chimique du mouillage* (École Nationale Supérieure des Mines de Paris) Online: <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00005642>

- Matsunaga T ., Matsuda K ., Hatayama T ., Shinozaki K . and Yoshida M . 2007 Fabrication of continuous carbon fiber-reinforced aluminum-magnesium alloy composite wires using ultrasonic infiltration method *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **38** 1902–11
- Michaud V J and Mortensen A 1992 Infiltration of fiber preforms by a binary MTA **23** 2263–80
- Michaud V and Mortensen A 2001 Infiltration processing of fibre reinforced composites: governing phenomena *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **32** 981–96
- Nagae T, Yokota M, Nose M, Tomida S, Kamiya T and Saji S 2002 Effects of pulse current on an aluminum powder oxide layer during pulse current pressure sintering *Materials Transactions* **43** 1390–1397
- Payan S 2001 *Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module* (Université Sciences et Technologies-Bordeaux I) Online: <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00003521/>
- Rocher J P, Quenisset J M and Naslain R 1985 A new casting process for carbon (or SiC-based) fibre-aluminium matrix low-cost composite materials *Journal of materials science letters* **4** 1527–1529
- Rocher J P, Quenisset J M and Naslain R 1989a Wetting improvement of carbon or silicon carbide by aluminium alloys based on a K2ZrF6 surface treatment: application to composite material casting *J Mater Sci* **24** 2697–703
- Rocher J P, Quenisset J M and Naslain R 1989b Wetting improvement of carbon or silicon carbide by aluminium alloys based on a K2ZrF6 surface treatment: application to composite material casting *J Mater Sci* **24** 2697–703
- Rosso M 2006 Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties *Journal of Materials Processing Technology* **175** 364–375
- Schaffer G B and Hall B J 2002 The influence of the atmosphere on the sintering of aluminum *Metallurgical and Materials Transactions A* **33** 3279–84
- Seong H G, Lopez H F and Rohatgi P K 2007 Microsegregation during solidification of graphitic fiber-reinforced aluminum alloys under external heat sinks *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* **38** 138–49
- Silvain J F, Heintz J M and Lahaye M 2000 Interface analysis in Al and Al alloys/Ni/carbon composites *Journal of Materials Science* **35** 961–5
- Siret O 2010 *Etude de la soudabilité à froid des alliages d'aluminium : influence de la sollicitation mécanique sur la création des jonctions métalliques* phdthesis (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne) Online: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00586094/document>
- Steffens H-D, Reznik B, Kruzhanov V and Dudzinski W 1997 Carbide formation in aluminium-carbon fibre-reinforced composites *Journal of Materials Science* **32** 5413–7
- Surappa M K 2003 Aluminium matrix composites: Challenges and opportunities *Sadhana* **28** 319–34

- Suzuki T 1996 The compatibility of pitch-based carbon fibers with aluminium for the improvement of aluminium-matrix composites *Composites science and technology* **56** 147–53
- Suzuki T and Umehara H 1999 Pitch-based carbon fiber microstructure and texture and compatibility with aluminum coated using chemical vapor deposition *Carbon* **37** 47–59
- Torralba J ., da Costa C . and Velasco F 2003 P/M aluminum matrix composites: an overview *Journal of Materials Processing Technology* **133** 203–6
- Ueno T, Yoshioka T, Ogawa J, Ozoe N, Sato K and Yoshino K 2009 Highly thermal conductive metal/carbon composites by pulsed electric current sintering *Synthetic Metals* **159** 2170–2
- Ueno T, Yoshioka T, Sato K, Makino Y and Endo M 2007 Fabrication of high thermal conductive aluminum/ graphitic fiber composites by pulsed electric current sintering *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **54** 595–600
- Ureña A, Rams J, Escalera M D and Sánchez M 2005 Characterization of interfacial mechanical properties in carbon fiber/aluminium matrix composites by the nanoindentation technique *Composites Science and Technology* **65** 2025–38
- Warrier S G and Lin R Y 1996 Infrared infiltration and properties of SCS-6/Ti alloy composites | SpringerLink *J. Mater. Sc.* **31** 1821–8
- Watt G C ., Kyle-Henney S, Crocombe A D and Ogin S L 2015 Tensile stress-strain behaviour of multiaxial metal matrix composites ICCM 20 (Copenhagen) Online: <http://iccm20.org/fullpapers/file?f=zRDv7OnWyV>

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 2-1 : Vues CAO du capot supérieur d'un boîtier d'électronique embarquée.....	45
Figure 2-2 : Schéma en coupe du système complet dans son environnement et représentation des échanges thermiques – la partie jaune est le sujet de l'étude.	46
Figure 2-3 : Sollicitations de la face interne du modèle.	47
Figure 2-4 : Zones soumises à des échanges convectifs.	48
Figure 2-5 : Evolution de T_{max} en fonction de la conductivité pour les structures testées.	50
Figure 2-6 : Evolution de la proportion de puissance évacuée en bordure par rapport à la puissance évacuée sur l'ensemble du modèle en fonction de la conductivité variable de chaque type de matériau.....	50
Figure 2-7 : Cartographies des températures pour un matériau UDX - $k_x = 600 \text{ W/(m.K)}$ (a); UDY – $k_y = 600 \text{ W/(m.K)}$ (b).....	51
Figure 2-8 : Evolution de T_{max} en fonction de la conductivité pour les structures UDY et Biax, limitées à des valeurs potentiellement atteignables.	52
Figure 2-9 : Cartographies des températures pour le matériau UDY.....	53
Figure 2-10 : Evolution de T_{max} en fonction de l'inverse de l'épaisseur pour les configurations testées avec les plus hautes conductivités étudiées.....	53
Figure 2-11 : Processus de fabrication des fibres de carbone ex-PAN (Dupupet 2008).	59
Figure 2-12 : Unité structurale de base des fibres de carbone (Suzuki 1996).	59
Figure 2-13 : Schéma de la structure des fibres PAN.	60
Figure 2-14 : Schéma des structures radiale et oignon des fibres pitch.	60
Figure 2-15 : Mèche de fibres de carbone trempée dans de l'aluminium fondu (Durkin 2007).	65
Figure 2-16 : Evolution de la résistance en traction et du taux de carbures d'aluminium de fils composites Al pur/fibres pitch en fonction du temps d'exposition à l'aluminium liquide (Blucher <i>et al</i> 2004).....	67
Figure 2-17 : Morphologie de la formation de carbures d'aluminium : (a) Fibre faible module. (b) Fibre haut module (structure en oignon exclue). (c) Fibre structurée en oignon. (Suzuki and Umehara, 1999).....	69
Figure 2-18 : Infiltration manquée de fibres par moulage-forgeage à faible pression (Durkin 2007).....	69

Figure 2-19 : Schéma du procédé de Gas Pressure Infiltration (faible pression).	70
Figure 2-20 : Procédure d'infiltration sous pression d'un gaz développée par Hufenbach et al.	71
Figure 2-21 : Procédé de squeeze casting.	71
Figure 2-22 : Evolution de l'angle en contact d'une goutte d'aluminium sur du carbone pyrolytique en fonction de la température pour divers traitements chimiques par bain de sels K_2ZrF_6 : × - pas de traitement ; Δ - traitement « léger » ; • - 5 mg/cm ² ; □ - 12 mg/cm ² (Rocher <i>et al</i> 1989b).	75
Figure 2-23 : Procédés de mise en œuvre de CMM (Rosso 2006).	77
Figure 2-24 : Procédés de fabrication de semi-produits CMM (Surappa 2003).	77
Figure 2-25 : Mise en évidence des risques de rupture de fibres pendant la compression (Even 2000).	80
Figure 2-26 : Mise en évidence de la relation entre diamètre des particules et proportion de fibres (Even 2000).	80
Figure 2-27 : Micrographie d'un composite Al-Cf continus élaboré par SPS (Ueno <i>et al</i> 2007).	80
Figure 2-28 : Illustration de l'élaboration de CMM par voie fibre-feuillard.	81
Figure 2-29 : Illustration de l'effet d'oreille, porosité résiduelle le long des fibres.	82
Figure 2-30 : Tentative d'élaboration de composite Al-C par voie fibre-feuillard (Durkin 2007).	82

Chapitre 3 : Activation par sels fluorés de l'infiltration par capillarité de fibres de carbone par de l'aluminium

Les analyses des propriétés thermiques recherchées et les études bibliographiques menées sur le couplage de l'aluminium et des fibres de carbone pitch à forte conductivité thermique ont permis de dégager l'activation chimique du mouillage par dépôt de sels fluorés comme une voie possible pour infiltrer des fibres de carbone par de l'aluminium par capillarité.

Ce chapitre retrace donc l'étude de faisabilité de cette technique pour ensuite se focaliser sur l'influence de la technique de désensimage qui n'est que rarement prise en compte dans les études de procédés en voie liquide. L'activation de la capillarité a été quantifiée pour plusieurs procédés de désensimage et la microstructure qui découle du procédé a été étudiée.

CHAPITRE 3

1. CHOIX DE L'UTILISATION DE SELS FLUORES	97
1.1. EFFET DES SELS FLUORES SUR LE MOUILLAGE DU CARBONE PAR L'ALUMINIUM	97
1.2. IMPREGNATION DE FIBRES DE CARBONE PAR DE L'ALUMINIUM	100
1.2.1. Préparation des fibres de carbone	100
1.2.1.1. Désensimage des fibres de carbone	101
1.2.1.2. Observations au microscope électronique à balayage	104
1.2.2. Méthode expérimentale	105
1.2.3. Observations microscopiques	107
1.2.3.1. Observations au microscope optique (M.O.)	107
1.2.3.2. Observations au Microscope électronique à balayage (MEB) et analyse EDS	108
1.2.4. Limites et conclusion sur la faisabilité de l'activation de la capillarité	110
2. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA METHODE DE DESENSIMAGE SUR L'EFFICACITE DE LA CAPILLARITE.....	111
2.1. METHODE EXPERIMENTALE	111
2.1.1. Manipulation des fibres de carbone	111
2.1.2. Méthodes de désensimage	111
2.1.3. Protocole de dépôt de K_2ZrF_6	112
2.1.4. Protocole d'infiltration par l'aluminium	113
2.1.5. Bilan du protocole mis en place	114
2.2. ETUDE QUANTITATIVE DU DEPOT DE K_2ZrF_6 ET DE L'INFILTRATION DE L'ALUMINIUM EN FONCTION DE LA METHODE DE DESENSIMAGE	115
3. ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DE FIBRES INFILTREES PAR CAPILLARITE	119
3.1. PREPARATION DES OBSERVATIONS ET OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES	119
3.2. ANALYSES EDS DE LA NATURE CHIMIQUE DES DIFFERENTES ZONES DE LA MICROSTRUCTURE	120
3.2.1. Zones matricielles	121
3.2.2. Agglomérats de produits de réactions	123
3.2.3. Interface fibre-matrice	125
3.3. DISCUSSION	126

4. CONCLUSIONS..... 128
BIBLIOGRAPHIE 129
TABLE DES ILLUSTRATIONS..... 131

1. CHOIX DE L'UTILISATION DE SELS FLUORES

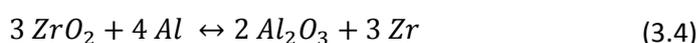
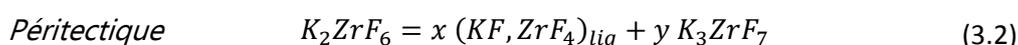
L'étude bibliographique présentée au chapitre 2 a permis de dégager que l'utilisation de sels fluorés permet d'accroître de façon significative le mouillage de fibres de carbone par de l'aluminium fondu. Dans l'optique d'exploiter cette technique, il convient de détailler l'effet de l'hexafluorozirconate de potassium (K_2ZrF_6) sur l'interface Al-C et d'étudier la faisabilité de l'imprégnation de fibres en présence de cette espèce chimique.

1.1. Effet des sels fluorés sur le mouillage du carbone par l'aluminium

Les premiers travaux répertoriés relatant l'utilisation du sel fluoré K_2ZrF_6 comme agent de mouillage remontent aux années 80 (Rocher *et al* 1985, 1989). Ces premières études ont permis l'obtention d'échantillons composites Al- C_f et Al-SiC_{filaments} et ont notamment décrit l'influence de la présence et de la quantité du sel fluoré sur le mouillage de carbone pyrolytique par de l'aluminium fondu (Figure 3-1). Lorsque le sel est absent, le système Al_(liquide)/C_(solide) est quasiment non mouillant en dessous de 850°C avec un angle de mouillage de 160° quelle que soit la température. Au-delà de 900°, l'angle de mouillage chute brusquement vers un angle d'environ 50°. A partir de cette température, l'aluminium réagit avec son oxyde pour produire Al_2O (équation 3.1) qui est gazeux en dessous de 1050°C (Eustathopoulos *et al* 1974) : la couche d'oxyde est donc rompue et un contact intime entre l'aluminium liquide et le carbone s'instaure. Au-delà de 900°C, la formation de carbures est également fortement accélérée. Ces éléments confirment la responsabilité de la couche d'alumine dans le faible mouillage du système Al-C et donc la nécessité de s'affranchir de cette protection naturelle.



Dans le cas où le sel fluoré est présent, l'angle de mouillage a été diminué jusqu'à 60° à partir de 700°C. Depuis, d'autres études ont présenté une analyse plus détaillée de l'effet des sels fluorés sur l'interaction entre l'aluminium et le carbone (Schamm 1989, Schamm *et al* 1990, Pelletier 1994, Margueritat-Regenet 2002). Elles ont permis de mettre en évidence un enchaînement de réactions physico-chimiques qui peut être synthétisé par les relations 3.2 à 3.6.



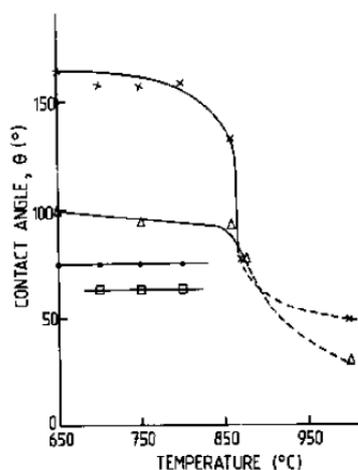


Figure 3-1 : Evolution de l'angle en contact d'une goutte d'aluminium sur du carbone pyrolytique en fonction de la température pour divers traitements chimiques par bain de sels K_2ZrF_6 : × - pas de traitement ; Δ - traitement « léger » ; • - 5 mg/cm^2 ; □ - 12 mg/cm^2 (Rocher *et al* 1989).

Des transformations de phase du sel fluoré et des équilibres réactionnels entraînent la dislocation de la couche d'alumine puis sa dissolution dans un liquide cryolitique ' $6KF, 4AlF_3$ ' (éq. 3.3). Ce dernier est moins dense que l'aluminium liquide et remonte à la surface (d'où par exemple l'utilisation de ces sels en fonderie à four ouvert pour désoxyder et protéger la surface du bain métallique d'aluminium). Cet enchaînement de phénomènes physico-chimiques permet l'amélioration du mouillage du carbone par l'aluminium liquide, mais génère cependant plusieurs produits de réaction dont la présence et la morphologie devront être étudiées. Parmi ces produits, on peut citer :

- des composés intermétalliques Al_3Zr qui se solidifient conformément au diagramme de phase Al-Zr à faible teneur en Zr (Figure 3-2) ;
- le mélange cryolitique qui se solidifie en K_3AlF_6 , $KAlF_4$, Al_2O_3 et ZrO_2 (Figure 3-3).

En plus de la dissolution de l'alumine, toutes les réactions chimiques impliquées sont exothermiques, ce qui entraîne une augmentation de la température locale qui est également susceptible d'améliorer le mouillage si la température de 900°C est atteinte. Dans ce cadre, il a été montré que l'infiltration de fibres de carbone sous air permet un apport d'énergie plus important qu'une atmosphère protectrice et ainsi de diminuer par 10 la masse de K_2ZrF_6 nécessaire pour assurer une bonne infiltration des mèches (Margueritat-Regenet 2002). Enfin, le nettoyage de la surface ou l'activation chimique de la surface des fibres, voire la

modification avantageuse de la composition de la phase vapeur impliquée dans le phénomène de mouillage (dégagement possible de HF), sont des pistes d'amélioration supplémentaires.

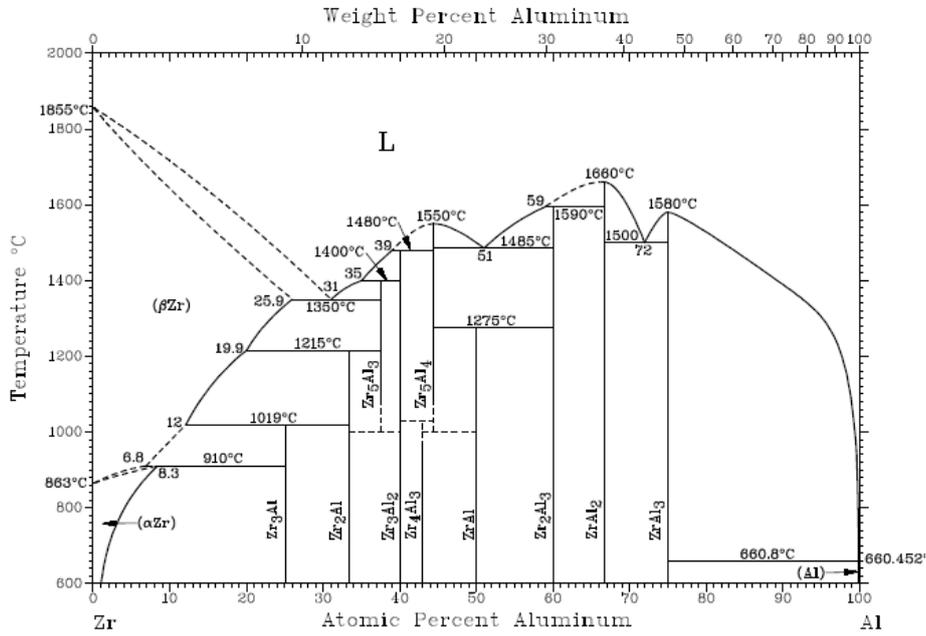


Figure 3-2 : Diagramme de phase Al-Zr (Mondolfo 2013).

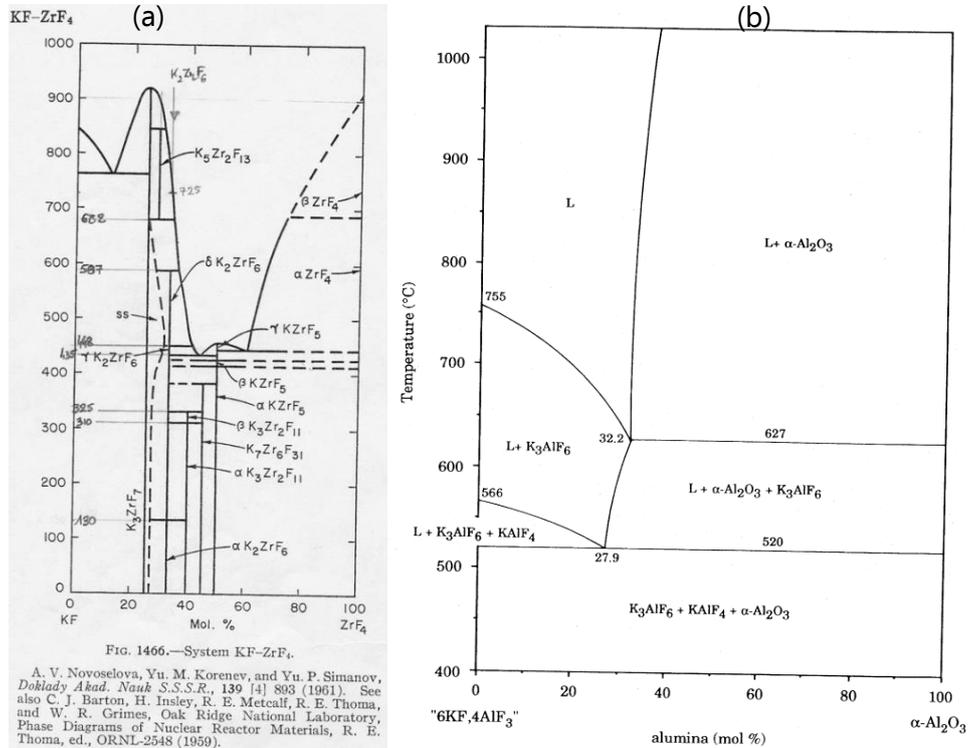


Figure 3-3 : (a) Diagramme de phase du système KF-ZrF₄; (b) Section verticale du système ternaire réciproque KF-KAlF₄-Al₂O₃ (Versions agrandies en Annexe 4).

1.2. Imprégnation de fibres de carbone par de l'aluminium

Des premiers essais d'imprégnation de fibres de carbone par l'aluminium ont été menés. L'objectif de ces premiers essais ont été les suivants :

- confirmer la validité de l'usage de K_2ZrF_6 comme agent de mouillage ;
- étudier la faisabilité d'élaborer un matériau composite « dégradé » par voie fonderie en réalisant des « cosses » thermiques aux extrémités des fibres de carbone ;
- Avoir un premier aperçu aux échelles macro et micro du résultat, en observant notamment les microségrégations des éléments intermétalliques le long des fibres de carbone (Lancin *et al* 2000, Ureña *et al* 2005, Seong *et al* 2007) et la présence des produits de réaction.

1.2.1. Préparation des fibres de carbone

Les fibres de carbone utilisées dans le cadre de ce procédé sont des fibres pitch YSH-60A-60S produites par Nippon Graphite Fiber. Elles ont été utilisées sous forme de fils non-torsadés de 6 000 filaments (Tableau 3-1).

Propriétés	Valeur	Unités
Diamètre des filaments	7	μm
Module en traction	630	GPa
Résistance en traction	3900	MPa
Elongation	0,6	%
Conductivité thermique axiale	180	W/(m.K)
Densité	2,12	g/cm^3
Masse linéique	520	g/km

Tableau 3-1 : Propriétés des fibres YSH-60A-60S (données fabricant).

Ces fibres sont ensimées lors de leur production. Cet ensimage est constitué d'une très fine couche de polymère dont le rôle est de prévenir les dommages des fibres lors de leur manipulation et d'opérations de tissage, ainsi que de favoriser le mouillage lors de l'élaboration de matériaux composites à matrice polymère. Il est cependant gênant dans le cadre de l'élaboration de CMM car ce polymère constitue une pollution de l'interface fibre-aluminium. Il est donc nécessaire de supprimer cet ensimage avant toute mise en œuvre, par exemple par calcination (procédé le plus rapide) en maintenant les fibres à haute

température en atmosphère non contrôlée (Bushby *et al* 1997, Blucher *et al* 2001, Ureña *et al* 2005, Hufenbach *et al* 2011).

1.2.1.1. Désensimage des fibres de carbone

Le désensimage des fibres de carbone par calcination a été étudié par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG), à l'aide de l'appareil ATG/ATD Netzsch STA 409 PC qui permet de mesurer à 10 µg près et en continu la masse d'un creuset contenant des fibres de carbone. L'atmosphère n'est pas contrôlée par cet appareil mais un flux d'azote est tout de même utilisé pour limiter l'oxydation et le dépôt d'éventuels produits issus d'une transformation. Pour s'affranchir d'un certain nombre de sources d'erreurs, une courbe « à blanc » avec de l'alumine (inerte) en quantité équivalente à celle de fibres de carbone utilisées par la suite a été réalisée. Cette courbe contient notamment l'erreur liée à l'évolution de la densité de l'atmosphère ambiant, qui entraîne une variation du poids apparent des échantillons (poussée d'Archimède). De plus, chaque échantillon a subi deux fois les cycles thermiques afin de s'assurer que le désensimage a bien été total lors du premier, mais également que c'est bien ce phénomène qui a été observé et non l'oxydation des fibres. Deux types d'essais ont été réalisés : des essais anisothermes avec une augmentation de température à 10°C/min et des essais quasi isothermes, plus proches de ce qui est reproductible avec un four, avec une montée rapide à 400°C maintenue pendant 2h.

1.2.1.1.1. ATG anisotherme

L'échantillon de fibres est chauffé à 10°C/min jusqu'à 700°C (Figure 3-4). Le premier passage de l'échantillon fait clairement apparaitre deux zones distinctes :

- La première, bien délimitée avec un pic sur la courbe dérivée montre une perte de masse de 1,5% entre 260°C et 450°C avec un pic de vitesse à 0,2%/min.
- La seconde montre une perte de masse moins importante (1%) qui s'amorce vers 500°C à une vitesse de 0,05%/min.

Lors du second passage, seule la seconde zone légèrement moins marquée est observée. Ces courbes sont satisfaisantes par rapport à ce qui était attendu. En effet, la première zone bien délimitée correspond au désensimage des fibres avec une masse de l'ordre du pourcent qui se décompose en composés carbonés. Au-delà de 500°C, les fibres commencent à s'oxyder, ce qui entraîne le dégagement d'oxydes de carbone et implique bien une perte de masse.

Lors du second passage, on ne retrouve que la phase d'oxydation des fibres. Le désensimage peut donc a priori être mené de façon efficace par un traitement thermique anisotherme à une vitesse de 10°C/min jusqu'à 400°C.

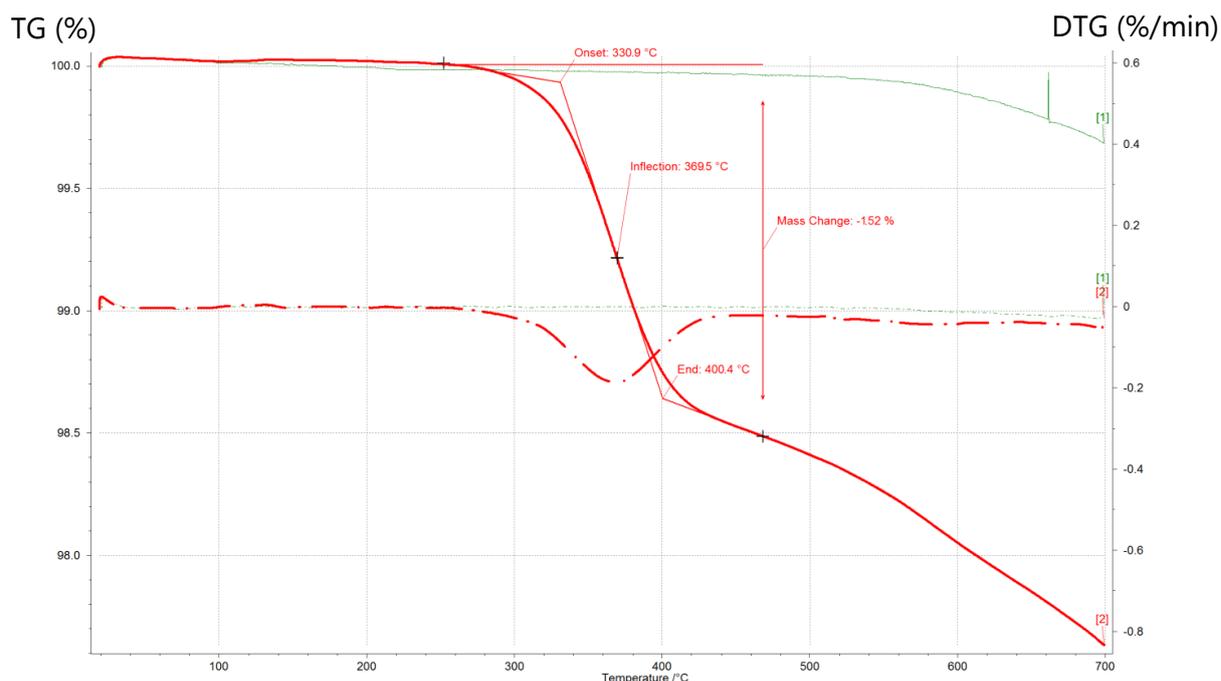


Figure 3-4 : ATG anisotherme - Premier passage (plein – rouge, perte de masse) et sa dérivée (pointillés – rouge, vitesse de perte de masse) ; second passage (vert).

1.2.1.1.2. ATG quasi-isothermes

Les analyses quasi-isothermes ont été menées à une température de palier de 400°C. En effet, l'étude précédente a permis de déterminer que l'oxydation des fibres est accélérée à partir de 500°C. Une analyse purement isotherme étant techniquement impossible, la température est tout d'abord élevée à 350°C à une vitesse de 50°C/min puis à 10°C/min jusqu'à 400°C pour diminuer l'overshoot. Enfin, les fibres ont été maintenues à 400°C pendant 2h (Figure 3-5).

Les courbes obtenues méritent quelques commentaires. En effet, la température ne se stabilise à 400°C qu'au bout de 18 minutes. De plus, lorsque la température du four remonte, la courbe d'ATG fait de même. La correction avec une courbe « à blanc » a permis de gommer légèrement ces perturbations mais elles restent cependant visibles. Cela est dû à la variation de la poussée d'Archimède : lorsque le four chauffe, l'atmosphère chauffe dans un premier temps plus rapidement que les échantillons analysés. En outre, l'analyse semble montrer une légère augmentation de 0,1% de la masse au cours de la phase isotherme car la diminution de masse était plus faible que celle de la courbe à blanc au cours de cette phase. Bien que l'alumine soit inerte à cette température, il est possible que les conditions atmosphériques de stockage (humidité notamment) l'aient légèrement hydratée.

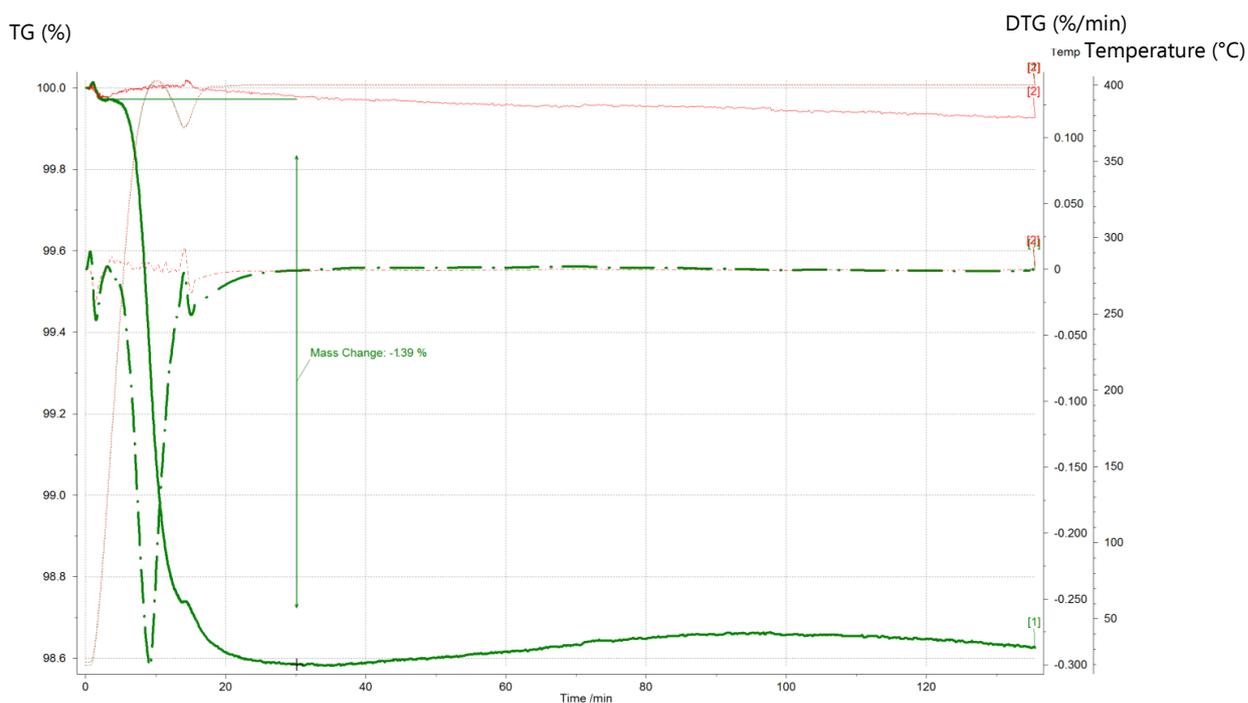


Figure 3-5 : ATG quasi-isotherme ; premier passage (plein - vert), second passage (rouge) et leur dérivée (pointillés) ; évolution de la température en rouge foncé.

Au-delà de ces imprécisions de mesure, la perte de masse correspondant au désensimage (1,39%) se fait de façon très rapide avec un pic très marqué de la courbe dérivée jusqu'à 0,3% de perte de masse par minute et celle-ci est achevée au bout de 30 minutes, soit 12 minutes après la stabilisation de la température. Cependant, au-delà de cette durée ainsi qu'au cours du second passage, seule une faible perte de masse est observée. Cela indique que les fibres s'oxydent légèrement au cours du traitement à cette température.

En conclusion, et malgré les quelques perturbations observées, le désensimage peut donc a priori être mené de façon efficace par un traitement thermique isotherme à 400°C. Une durée de 30 minutes semble suffisante et des analyses sur des fibres traitées dans un four réel peuvent apporter plus de précisions sur la durée nécessaire.

1.2.1.1.3. ATG sur fibres prétraitées

Suite à ces résultats, des essais quasi-isotherme ont été effectués sur des fibres ayant subi un premier traitement par passage dans un four à 400°C respectivement pendant 30 minutes et une heure afin de valider le traitement effectué (Figure 3-6).

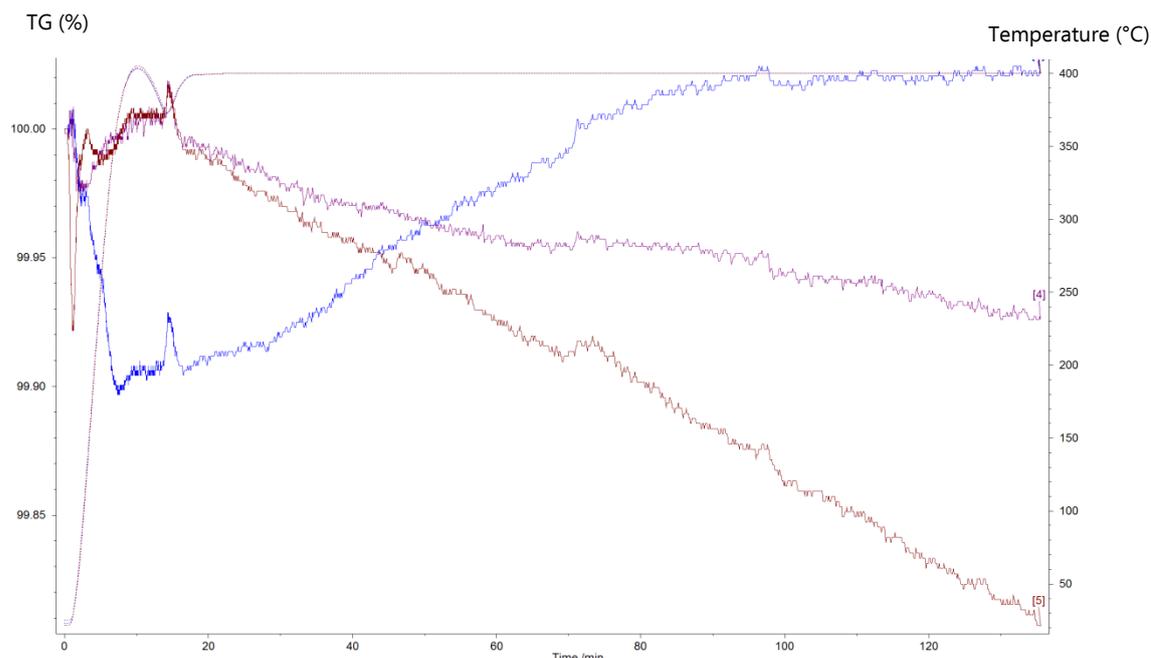


Figure 3-6 : ATG quasi-isotherme sur des fibres placées 30 minutes (bleu) ou une heure (rouge) à 400°C comparées au second passage des fibres traitées en ATG quasi-isothermes (violet).

La Figure 3-6 montre que les variations de masse observées, de l'ordre de 0,1%, sont dix fois moindres que les variations observées liées au désensimage. Elles sont du même ordre de grandeur que la variation observée au cours des seconds passages à l'ATG quasi-isotherme qui correspondent uniquement à de l'oxydation. Par conséquent, le traitement à 400°C pendant 30 minutes a été retenu pour les essais de faisabilité.

1.2.1.2. Observations au microscope électronique à balayage

Des fibres brutes et des fibres traitées à 400°C ont été observées au microscope électronique à balayage (Figure 3-7). La surface des filaments de fibres brutes est rugueuse, irrégulière et des particules semblent former des ponts entre certains filaments. En revanche, les filaments des fibres traitées ont une surface plus régulière et on distingue des reliefs le long de leur axe qui correspondent à l'orientation des plans graphitiques qui affleurent à la surface des filaments. Les particules qui semblaient lier des ponts entre les filaments ont également disparu. Cette dernière observation peut être liée à des observations macroscopiques sur les fibres qui se manipulent mieux et ont un aspect plus brillant avant le traitement tandis qu'après, leurs filaments se dispersent plus et l'aspect général des fibres est plus mat. Cependant, aucune analyse ne permet de confirmer la nature de ce qui a été enlevé, ni si les fibres ont été oxydées, même légèrement au cours du traitement.

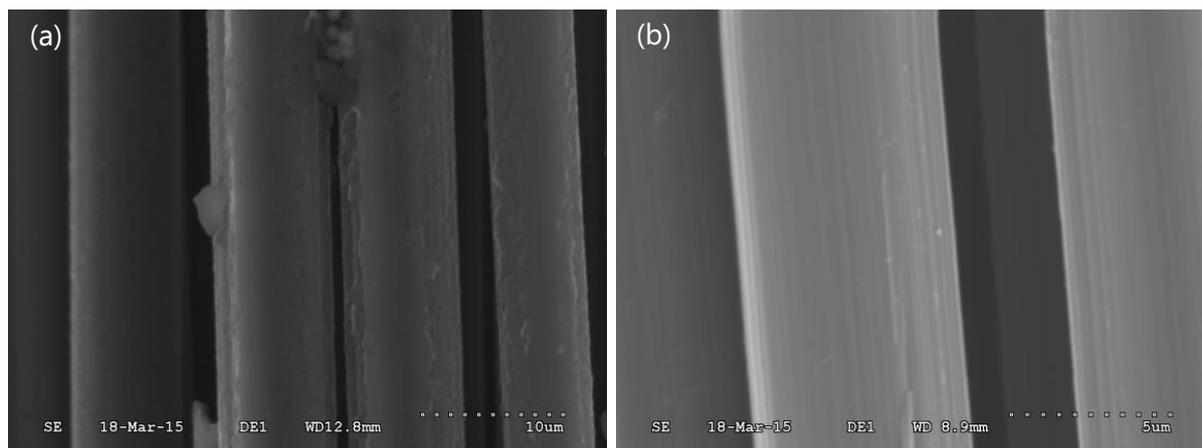


Figure 3-7 : Clichés au microscope électronique à balayage de fibres (a) brutes et (b) traitées.

1.2.2. Méthode expérimentale

Pour les essais de faisabilité, le dépôt de K_2ZrF_6 a été réalisé par dissolution du sel dans de l'eau distillée à 95°C. La limite de solubilité à cette température est de 250 g/L tandis qu'elle est quasi nulle à température ambiante. Les mèches de fibre de carbone d'une longueur de 5 cm ont été trempées dans la solution pendant 1 minute puis étuvées à 100°C pendant une heure. K_2ZrF_6 étant hygroscopique, les mèches avec le dépôt ont été stockées sous vide avant l'étape d'infiltration. L'observation au microscope optique des mèches traitées montre que le sel a recristallisé au sein de la mèche de façon assez homogène (Figure 3-8).

De l'aluminium 1050 (Tableau 3-2) a été fondu à 750°C dans un creuset. Pour l'étape d'infiltration, le creuset était sorti du four et les mèches plongées de 2 cm dans l'aluminium liquide. Pour comparaison, des fibres sans dépôt ont également été trempées dans l'aluminium (Figure 3-9). Dans ce cas, les mèches de fibre ne pénètrent pas dans le métal fondu, elles flambent jusqu'à rupture si l'opérateur tente de forcer leur pénétration dans le liquide fondu. En revanche, les mèches avec dépôt de sel pénètrent sans difficulté dans le bain de métal et l'aluminium remonte par capillarité de quelques millimètres au-dessus du niveau du bain. Les différentes étapes de cette opération sont schématisés Figure 3-10. Ces premières observations confortent donc la nette amélioration du mouillage du carbone par de l'aluminium liquide grâce au dépôt de sels fluorés.

Elément	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Zn	Ti	Al
% massique	0-0.05	0-0.05	0-0.25	0-0.4	0-0.05	0-0.07	0-0.05	Balance

Tableau 3-2 : Composition de l'aluminium 1050

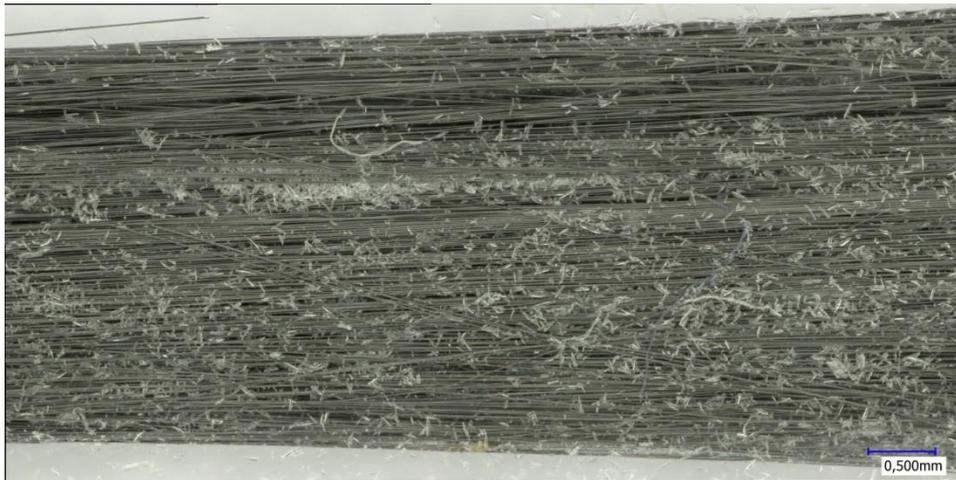


Figure 3-8 : Observation au microscope optique d'une fibre traitée avec les sels fluorés révélant la présence de nombreux cristaux de K_2ZrF_6 .

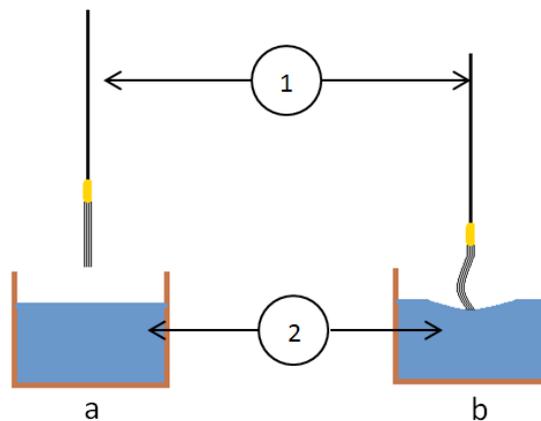


Figure 3-9 : Comportement de la mèche de fibre de carbone non traitée avec du K_2ZrF_6 (a) au repos, (b) lors de son entrée en contact avec le bain d'aluminium fondu. (1) Tige métallique avec mèche de fibre de carbone, (2) Bain d'aluminium fondu.

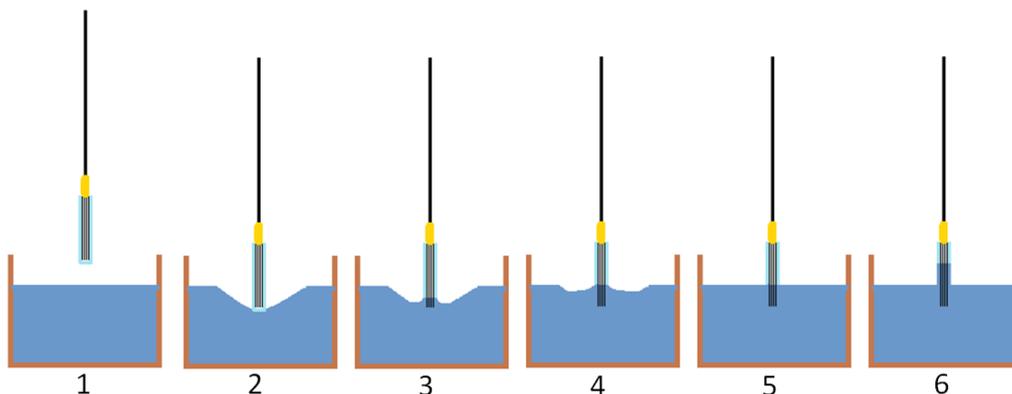


Figure 3-10 : Étapes d'infiltration de l'aluminium fondu dans la mèche de fibres de carbone traitée au K_2ZrF_6 . (1) état au repos de la mèche avant insertion, (2) lors de la tentative d'insertion de la mèche, la surface du bain métallique est déformée jusqu'à atteindre un point critique, (3)-(4)-(5) la couche d'alumine à la surface du bain métallique est rompue et l'aluminium fondu rentre progressivement dans la mèche, (6) L'aluminium fondu monte par capillarité dans la mèche.

1.2.3. Observations microscopiques

Des sections transverses des mèches infiltrées par l'aluminium ont été préparées pour la microscopie. Les mèches ont été enrobées de résine puis polies au papier abrasif SiC jusqu'à une granulométrie 1200 puis avec des solutions de suspensions diamantées de 3 puis 1 μm sur tissus dur. La finition a été effectuée avec une solution de silice colloïdale 0,1 μm sur feutre. Ce protocole a été utilisé pour l'ensemble des travaux de microscopie réalisés dans le cadre de la thèse.

1.2.3.1. Observations au microscope optique (M.O.)

Les premières observations ont été effectuées au microscope optique à champ sombre. Les clichés montrent que de l'aluminium est effectivement infiltré au cœur de la fibre (Figure 3-11). Cependant, la porosité est marquée et des amas de filaments sans aluminium sont observables. On décèle également la présence de composés intermétalliques qui semblent avoir précipité aux joints de grains : ils pourraient correspondre aux composés Al_3Zr qui font partie des produits de réaction attendus. De plus, loin des filaments, la structure observée est typique d'une première solidification avec de nombreuses porosités autour des grains (Figure 3-12) ; on note également que la quantité d'intermétalliques semble bien moindre dans ces zones qu'au voisinage des filaments, ce qui confirmerait que des phénomènes de micro-ségrégation ont lieu.

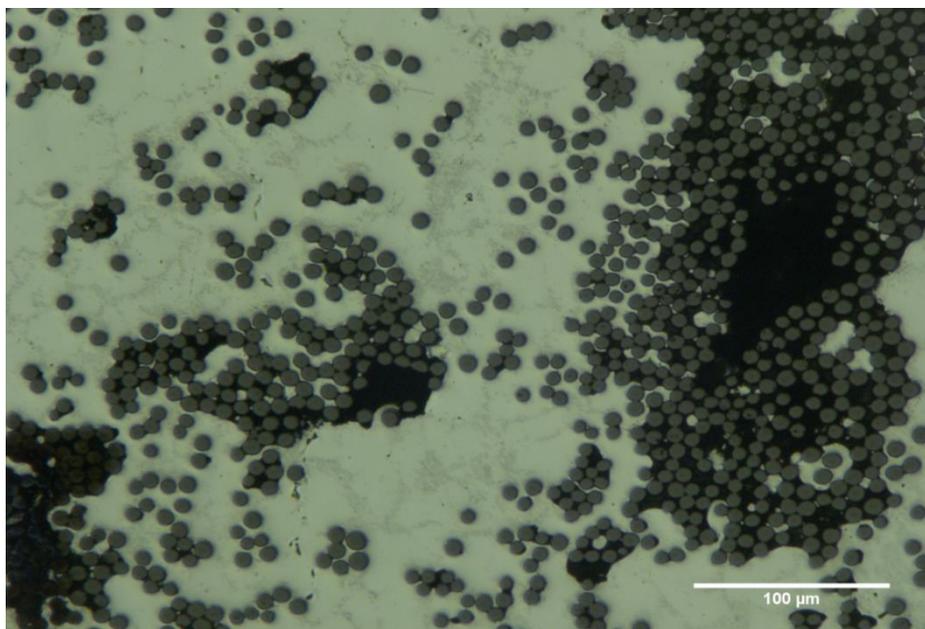


Figure 3-11 : Observation au M.O. d'une mèche de fibre de carbone traitée au flux puis trempée dans de l'aluminium fondu – zone riche en filaments.

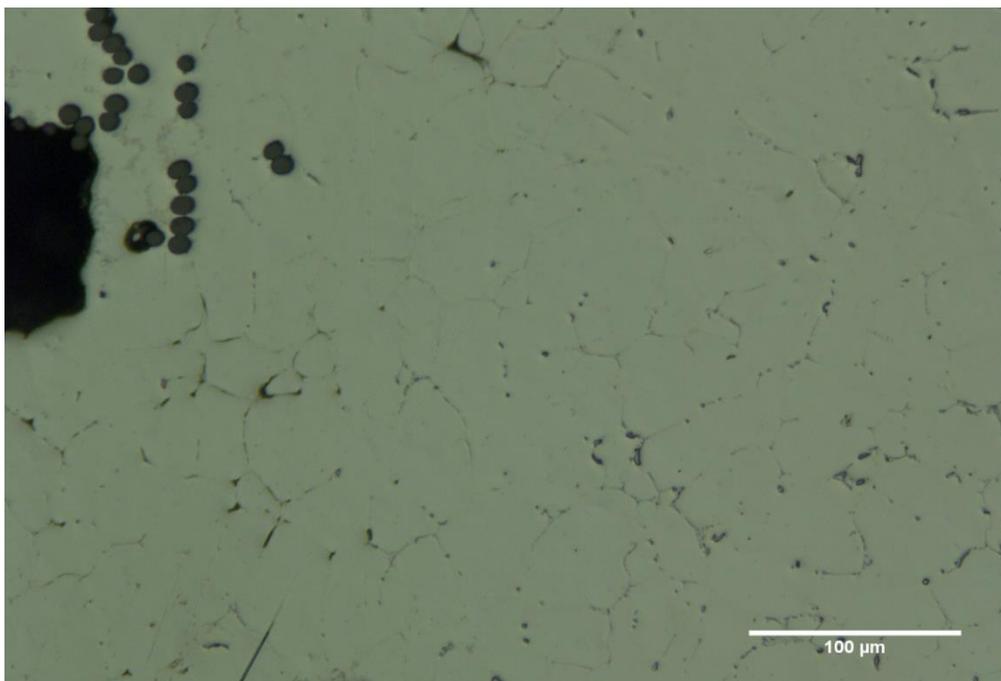


Figure 3-12 : Observation au M.O. d'une mèche de fibre de carbone traitée au flux puis trempée dans de l'aluminium fondu – zone pauvre en filaments.

1.2.3.2. Observations au Microscope électronique à balayage (MEB) et analyse EDS

Des observations en microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur ces échantillons. La profondeur de champ plus importante de cette technique permet non seulement de mieux déceler la nature des porosités (Figure 3-13) mais également d'avoir un contraste chimique suffisant pour mieux distinguer les phases et composés intermétalliques. De plus, les observations ont été accompagnées d'analyses chimiques qualitatives par Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS).

L'observation des zones pauvres en filaments (Figure 3-14) fait ressortir que des composés intermétalliques non visibles en optique sont présents aux joints de grain. Leur nature est variable mais on trouve des composés contenant du fer et du silicium qui sont les impuretés classiques des alliages 1050 à 99,5% de pureté. En revanche, les composés proches des fibres déjà révélés en optique contiennent de l'aluminium et du zirconium (Figure 3-15). Ces composés ont été identifiés comme étant Al_3Zr , conformément au diagramme binaire Al - Zr (Massalski *et al* 1990). En ce qui concerne les autres produits de réaction, les éléments K et F sont détectés dans des zones qui ressemblent à des pores (Figure 3-15). Dans ces zones, on détecte en effet les éléments K, Al, F et O résultants de la solidification cryolitique ' $6KF,4AlF_3$ '.

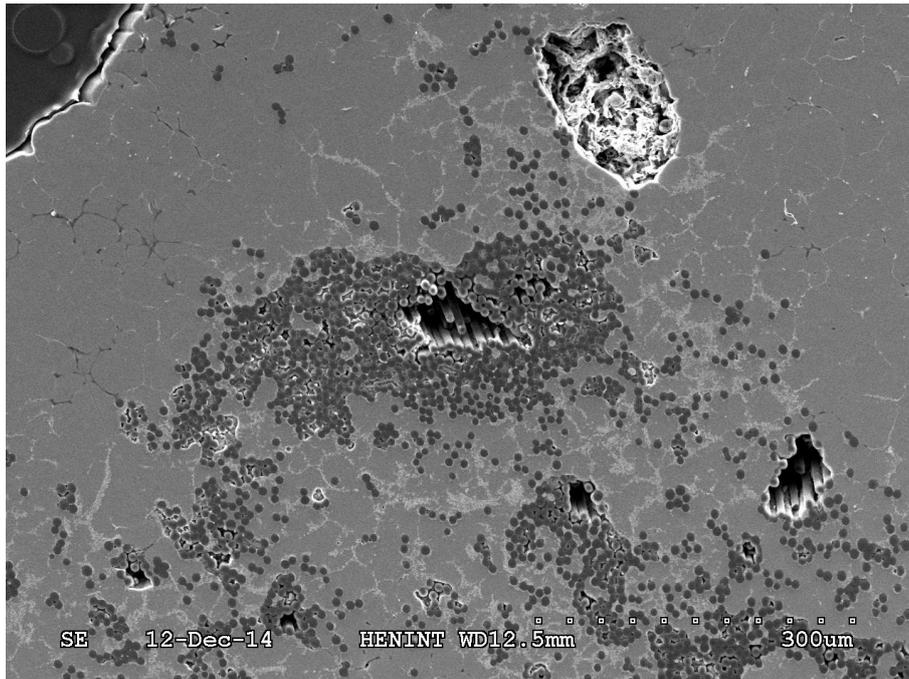


Figure 3-13 : Observation globale au MEB – SE d'un échantillon.

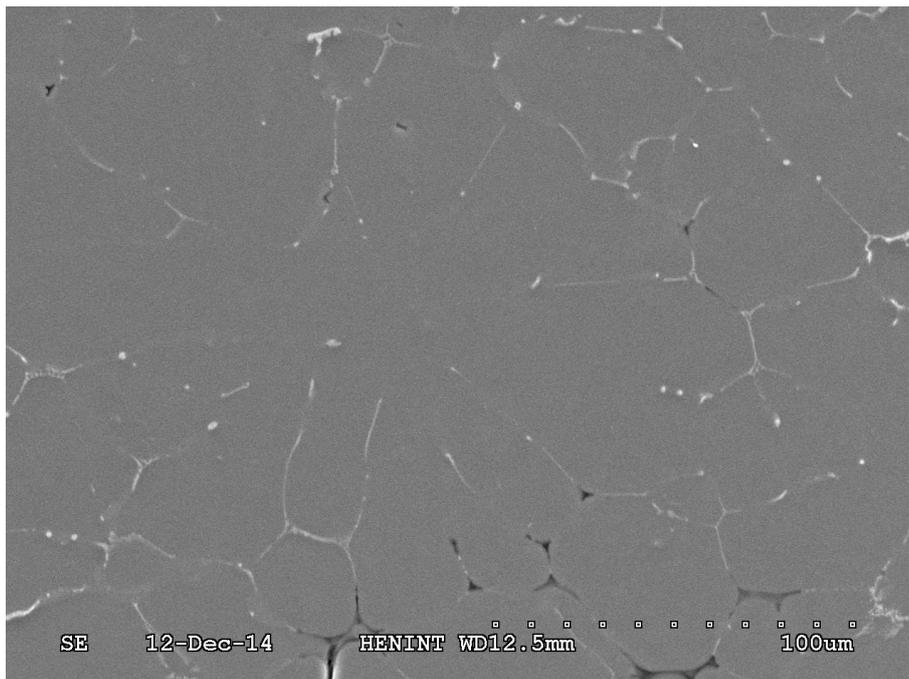


Figure 3-14 : Observation au MEB – SE d'une zone sans filaments.

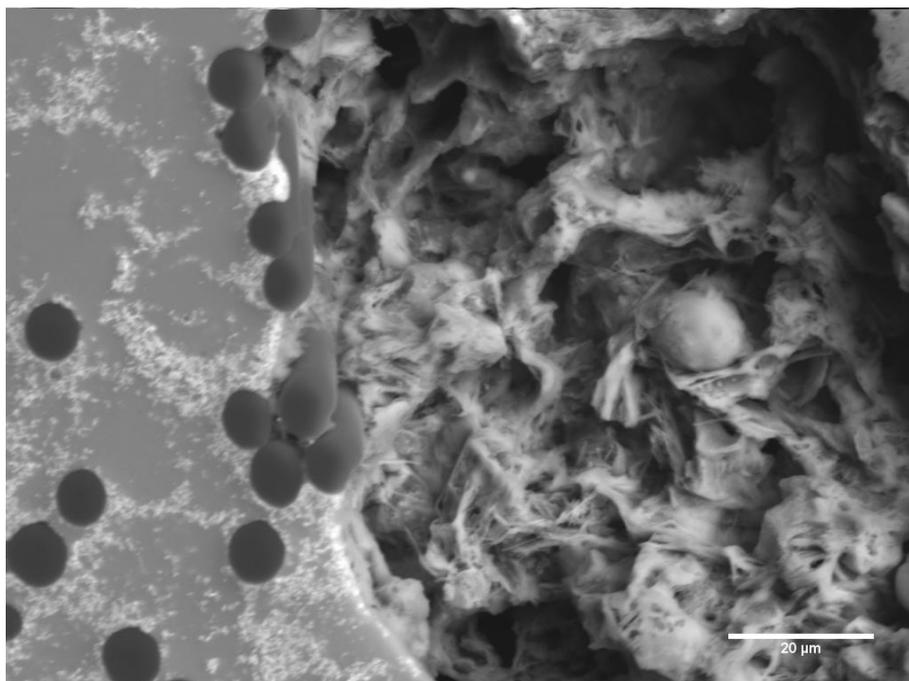


Figure 3-15 : Observation au MEB - SE d'une zone contenant des produits de réaction K, Al, F et O.

1.2.4. Limites et conclusion sur la faisabilité de l'activation de la capillarité

Les résultats obtenus avec ces premières expériences ont montré que le sel fluoré K_2ZrF_6 permet effectivement d'améliorer le mouillage de façon significative au point d'activer la montée par capillarité de l'aluminium dans les fibres de carbone. Cette technique mérite donc d'être étudiée avec des protocoles plus précis. En effet, la méthode expérimentale utilisée jusqu'ici contient de nombreuses limites. Par exemple :

- les fibres sont peut-être oxydées lors du désensimage à haute température ;
- la solution utilisée pour le dépôt a subi un « vieillissement » et des sels finissaient par cristalliser au fond du tube à essai utilisé pour le dépôt ;
- la température du métal n'a pas pu être contrôlée au moment de la trempe des fibres dans le bain ;
- la quantité de K_2ZrF_6 déposée ainsi que sa répartition n'ont pas non plus été contrôlées...

Pour aller plus loin, il est donc nécessaire de mieux définir le protocole expérimental pour être en mesure de faire des études sur des points précis en s'assurant que les autres paramètres de la méthode sont stables. De cette façon, des pistes pour évaluer la microstructure et la présence des produits de réaction pourront être définies.

2. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA METHODE DE DESENSIMAGE SUR L'EFFICACITE DE LA CAPILLARITE

La méthode expérimentale a été revue par rapport aux premiers essais. Pour chaque étape (désensimage, dépôt, infiltration), des mesures ont été prises pour minimiser les incertitudes sur les paramètres expérimentaux et s'assurer de la reproductibilité du protocole. De plus, des études complémentaires sur le désensimage ont été effectuées. En effet, un simple traitement thermique à 400°C ne donne aucune garantie d'éviter l'oxydation des fibres de carbone. De plus, étant donné l'importance du contact Al-C pour les phénomènes impliqués dans l'amélioration du mouillage par l'utilisation de sels fluorés, plusieurs techniques de désensimage ont été testées. Pour chaque technique nous avons étudié la quantité d'aluminium infiltrée dans les fibres traitées pour les comparer.

2.1. Méthode expérimentale

2.1.1. Manipulation des fibres de carbone

Les fibres de carbone ont été découpées pour atteindre des longueurs d'environ 5 cm. Pour faciliter leur manipulation, un bout de chacune des mèches a été serti dans des embouts. Ce dispositif permet de manipuler les mèches à l'aide d'une tige métallique qui peut se fixer sur l'embout (Figure 3-16).

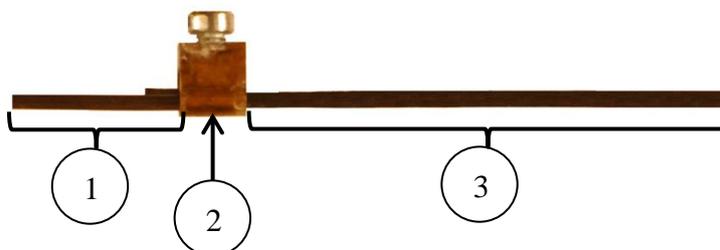


Figure 3-16 : Schéma de fixation des fibres de carbone (1) tige métallique ; (2) embout ; (3) fibre de carbone.

2.1.2. Méthodes de désensimage

Différents procédés de désensimage par dissolution chimique ont été détaillés dans la littérature (Ureña *et al* 2004, Li *et al* 2013, Baumli *et al* 2013, Jiang *et al* 2015, Zhang *et al* 2015b, 2015a). L'avantage de la dissolution chimique de l'ensimage est de réduire le risque d'endommager les fibres par rapport à un chauffage seul (Baumli *et al* 2013, Zhang *et al* 2015a, 2015b) car l'oxydation ne peut pas être évitée au cours du désensimage au four (cf

Chapitre 3 : 1.2.1.1.2). Parmi les produits utilisés pour le désensimage par dissolution, on trouve l'acétone, le méthyléthylcétone (MEK) ou encore le dichlorure de méthylène et le méthanol. L'acétone a été choisie pour notre étude car il est très facile d'accès et c'est également le produit le plus utilisé dans les articles déjà cités.

Des méthodes de désensimage impliquant un lavage à l'acétone froide ($T = 20^{\circ}\text{C}$) ou bouillante ($T = 56,5^{\circ}\text{C}$) ont donc été testées. Pour le lavage en acétone bouillante, le procédé a été effectué sous reflux pendant une heure. Le lavage en acétone dite froide a été effectué en laissant les mèches séjourner dans l'acétone à température ambiante dans un bécher pendant 1 ou 24 heures. Une agitation manuelle avec une tige pendant quelques secondes a été effectuée au début et en fin de trempage, dans le but d'assurer l'homogénéisation du milieu l'infiltration de l'acétone cœur de la mèche. Il faut noter qu'une agitation continue ou trop intense entrainerait un emmêlement des filaments et une déformation globale de la fibre. Dans le cas de l'acétone bouillante, le frémissement assure lui-même cette tâche mais ne doit pas être trop fort pour les mêmes raisons. Pour certaines mèches, un maintien supplémentaire au four à 400°C pendant 15 minutes a été effectué afin de voir s'il existe un avantage à créer une certaine rugosité à la surface de nos fibres (Ureña *et al* 2004), ou au moins à dégrader d'éventuelles traces de l'ensimage qui n'auraient pas été dissoutes dans l'acétone. Des pesées avant et après lavage à l'acétone ont permis de déterminer une perte de masse de l'ordre de 1%, ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur de masse d'ensimage déjà observé lors des analyses ATG. Ces protocoles de désensimage par voie chimique ont donc été validés.

2.1.3. Protocole de dépôt de K_2ZrF_6

Un système de chauffage à reflux a été mis en place afin d'assurer une meilleure stabilité de la solution aqueuse de sels. En effet, à 95°C , de l'eau s'évapore en continu et la concentration de sels est peu maitrisable avec un montage ouvert. La solution a donc été mise dans un ballon tri-col, permettant ainsi de positionner un thermomètre et le refroidisseur à eau, le troisième col étant utilisé pour passer les fibres à traiter (Figure 3-17). La solution aqueuse est chauffée à 95°C à concentration de saturation de 250 g/L de K_2ZrF_6 et agitée en permanence par un barreau magnétique. Grâce au système de maintien, les fibres de carbone sont immergées en totalité dans la solution.

Dix minutes après la stabilisation de la température à 95°C , les fibres sont pesées puis plongées une à une dans le bain pendant une durée contrôlée par un chronomètre. Les durées d'immersion ont été de 1, 2 et 3 minute(s). Elles sont ensuite étuvées à 100°C pendant 1 h puis pesées à nouveau pour déterminer la quantité de sels déposés. Comme précisé précédemment, elles sont stockées sous vide pour éviter l'hydratation des sels déposés.

Les observations au microscope optique (Figure 3-18) des fibres traitées montrent que le sel a cristallisé en surface, mais également au cœur des mèches de fibres de carbone de façon plus importante que lors des essais de faisabilité (Figure 3-8). Cela valide les améliorations apportées au protocole de dépôt de K_2ZrF_6 .

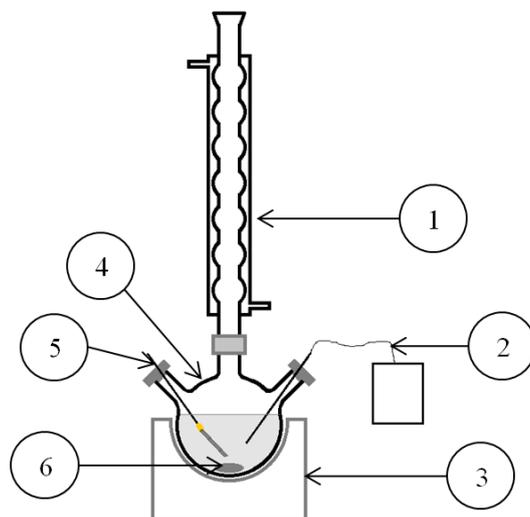


Figure 3-17 : Schéma du montage à reflux utilisé pour le dépôt des sels (1) refroidisseur à eau (2) thermomètre (3) chauffe-ballon (4) ballon tri-col (5) fibre de carbone tenue par une tige (6) agitateur magnétique.

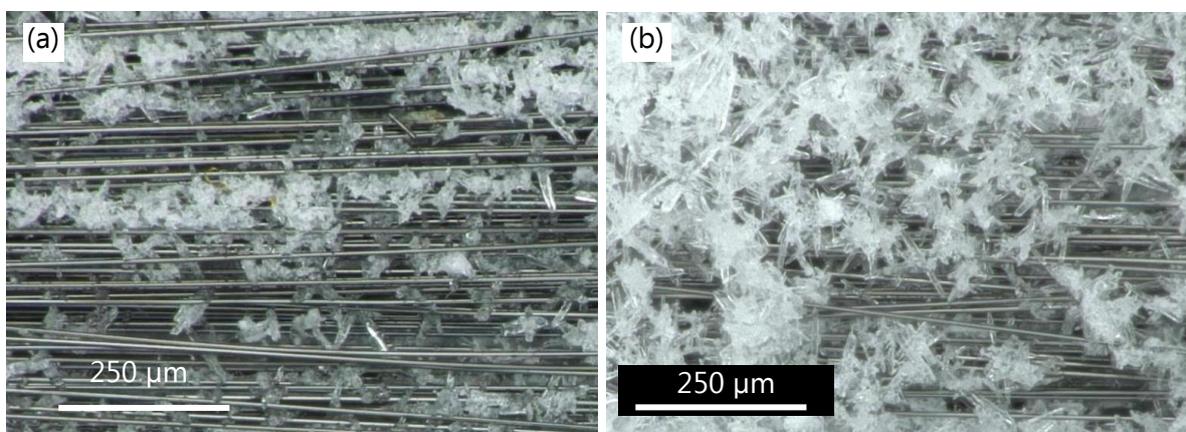


Figure 3-18 : Observation au microscope optique du dépôt de K_2ZrF_6 (a) en surface et (b) au cœur d'une mèche de fibre de carbone.

2.1.4. Protocole d'infiltration par l'aluminium

L'infiltration d'aluminium a été réalisée dans un four de fusion vertical régulé en température où l'aluminium 1050 y a été porté à fusion à 700°C . Ceci permet, par rapport aux essais de faisabilité, de contrôler la température du bain d'aluminium tout au long des essais d'infiltration. La longueur de fibre plongée dans l'aluminium a été contrôlée grâce au dispositif de maintien des fibres de carbone et à l'aide d'une butée. Avant de les plonger, on

effectue un écrémage de la surface du bain d'aluminium fondu nécessaire pour enlever/renouveler la pellicule d'alumine en surface ainsi que les résidus de réaction du sel avec le bain qui pourraient rester de précédentes plongées. Les fibres ont ensuite été trempées une à une pendant 3 secondes dans le bain d'aluminium.

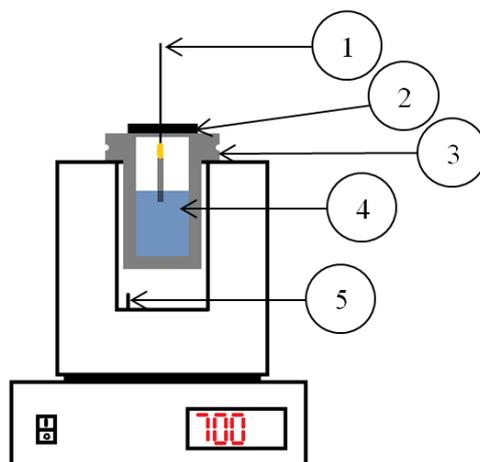


Figure 3-19 : Schéma du montage d'infiltration d'aluminium dans les fibres traitées (1) tige de manipulation des fibres (2) butée pour le contrôle de la profondeur (3) creuset céramique (4) bain d'aluminium (5) thermocouple de régulation.

2.1.5. Bilan du protocole mis en place

Le protocole expérimental mis en place a permis d'accroître significativement le nombre de paramètres connus et de diminuer le nombre de sources d'erreurs aléatoires, permettant ainsi de faire des études fiables du dépôt de sels fluorés et de conclure sur son efficacité pour favoriser l'infiltration d'aluminium dans les fibres de carbone. En résumé, on peut retenir quelques points importants sur notre dispositif :

- Le système de manipulation des fibres permet de les immerger entièrement dans la solution de sels, de faciliter leur transport en limitant les prises avec des pinces qui abiment le dépôt et enfin de contrôler la profondeur à laquelle les fibres sont plongées.
- La mise en place d'un désensimage chimique assure la non-oxydation des fibres de carbone avant leur traitement.
- Le montage à reflux diminue la perte de solution par évaporation, permettant ainsi un meilleur contrôle de la solution ainsi qu'une sécurité accrue pour l'expérimentateur.
- Le four de fusion vertical permet de contrôler la température du bain de métal tout en permettant d'y plonger les échantillons à une profondeur contrôlée grâce à une butée.

Ainsi, le protocole complet est le suivant :

- 1) Désensimage par dissolution chimique dans de l'acétone froide pendant 1 h ou 24 h ou bien dans de l'acétone bouillante pendant 1 h, éventuellement suivi d'un passage de 15 minutes à 400°C.
- 2) Dépôt de sels avec le montage à reflux avec un maintien de 1, 2 ou 3 minutes en immersion puis séchage à l'étuve (1 h).
- 3) Plongée d'une longueur contrôlée des fibres dans le bain d'aluminium à 700°C pendant 3 secondes.

2.2. Etude quantitative du dépôt de K_2ZrF_6 et de l'infiltration de l'aluminium en fonction de la méthode de désensimage

Le dépôt de K_2ZrF_6 est susceptible d'être favorisé ou non selon l'état de surface des fibres de carbone qui peut agir notamment sur leur mouillage par la solution aqueuse et ainsi sur la quantité de sels déposés. Les notations pour les différentes conditions sont répertoriées dans le Tableau 3-3. Chaque type d'échantillon a été réalisé au minimum entre trois et six fois pour établir les données présentées par la suite.

Notation	Signification
AFxh	Lavage dans de l'acétone froide (température ambiante) pendant x h
AB1h	Lavage dans l'acétone bouillante pendant 1 h
TTh15	Application d'un traitement thermique à 400°C pendant 15 minutes

Tableau 3-3 : Liste des notations pour la description des échantillons.

Les mesures du gain de masse suite au dépôt de K_2ZrF_6 sur les fibres de carbone montrent que généralement l'augmentation du temps d'immersion permet d'augmenter la quantité de sels déposés sur les fibres de carbone pour des désensimages en acétone bouillante ou en acétone froide pendant 1 h (Figure 3-20). En revanche, un maximum est atteint par une immersion de 2 minutes dans le cas d'un désensimage dans de l'acétone froide pendant 24 h, cette variation est cependant faible et des écarts-type de l'ordre de 45% ont été obtenus sur ces données. Ces écarts-types importants peuvent provenir notamment de pertes de cristaux lors de la manipulation des fibres après leur traitement, ou d'un éventuel vieillissement de la solution, qui n'a pas été étudié. Cette première analyse permet de conclure qu'un désensimage dans l'acétone froide pendant 1 h suivi d'une immersion des

mèches pendant 3 minutes dans la solution de K_2ZrF_6 doit être privilégié pour maximiser le dépôt de sels sur les fibres.

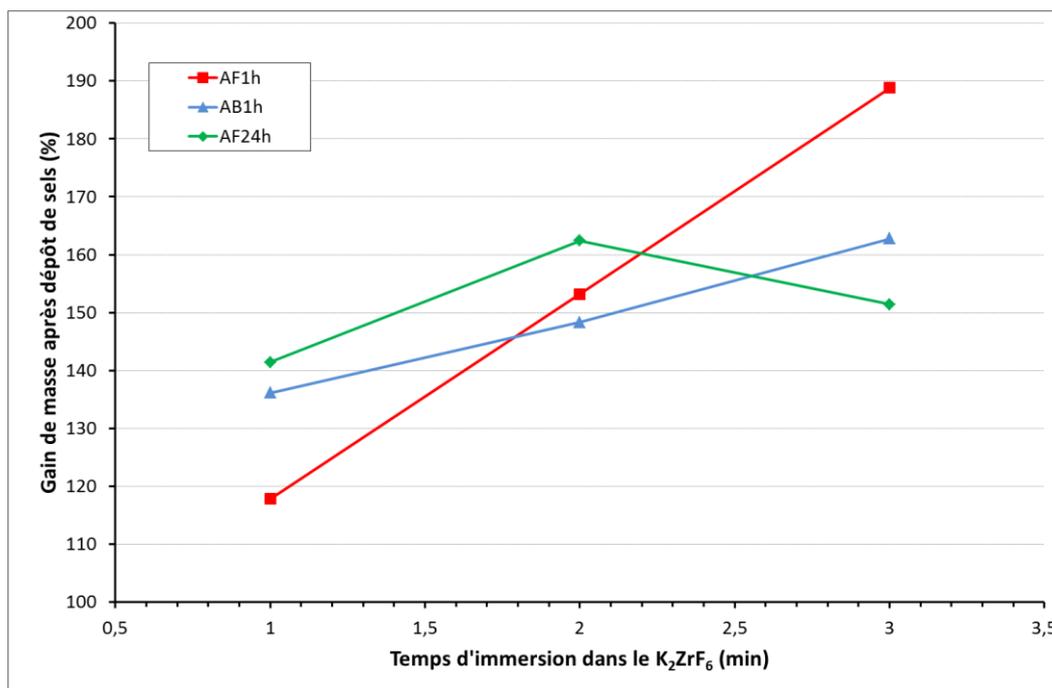


Figure 3-20 : Gain de masse des fibres de carbone après dépôt de K_2ZrF_6 pour tous les procédés de désensimage.

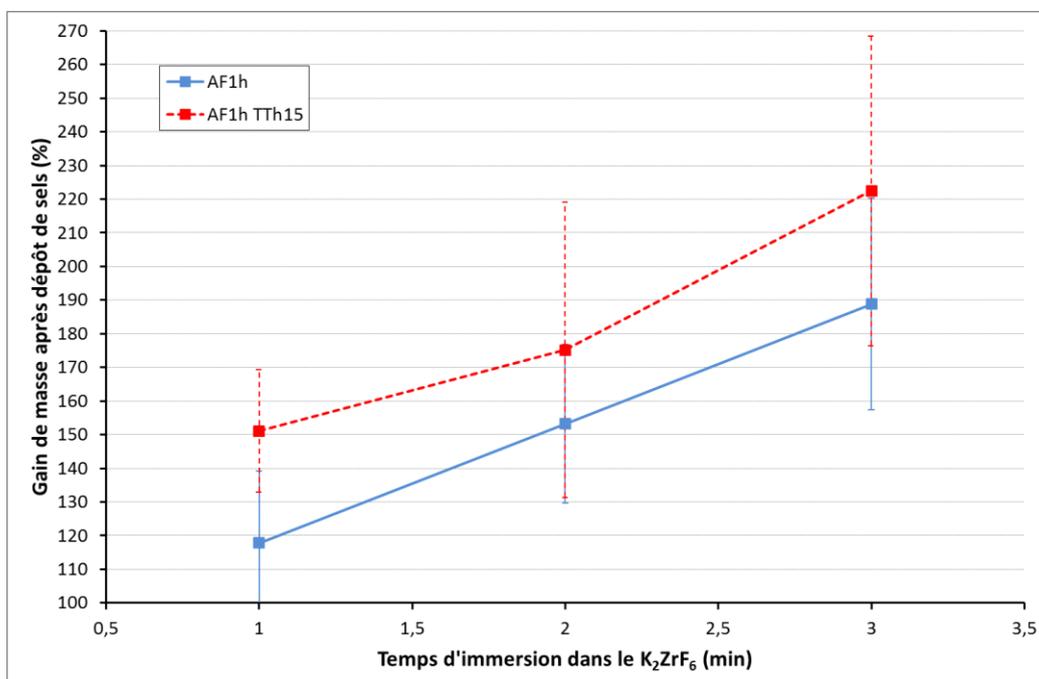


Figure 3-21 : Gain de masse des fibres de carbone après dépôt de Z_2ZrF_6 pour un désensimage par lavage d'une heure dans de l'acétone froide suivi ou non d'un traitement thermique.

L'application après le traitement AF1h d'un traitement thermique permet d'augmenter d'entre 20 et 40% la quantité de sels déposés sur les fibres de carbone mais implique également une augmentation significative de l'écart-type des résultats (Figure 3-21). A ce stade, avec les marges d'erreur obtenues, aucune conclusion nette ne peut être formellement tirée concernant le processus de désensimage à favoriser. En effet, si le dépôt semble être maximisé pour un lavage à l'acétone froide pendant 1h, le traitement thermique des fibres ne permet pas d'amélioration significative et apporte plus d'incertitude sur la quantité de sels déposés sur les fibres de carbone.

Nous avons réalisé des essais d'infiltration d'aluminium dans les mèches de fibres pour toutes les configurations de désensimage (Figure 3-22). L'étude de prise de masse des fibres après infiltration par l'aluminium a été effectuée de la même façon que pour l'étude du dépôt : pour chaque traitement de désensimage, le gain de masse des fibres a été estimé par pesées. Des prises de masse de plusieurs centaines de pourcents ont été observées, signifiant que les phénomènes de capillarité ont bien été activés par la présence des sels.

Les tendances sont assez similaires à celles observées pour la masse de dépôt de K_2ZrF_6 . Premièrement, la masse d'aluminium qui s'infiltré dans les fibres augmente avec le temps d'immersion dans la solution de K_2ZrF_6 pour les traitements AF1h et AF24h. Ces deux traitements entraînent des gains de masse d'environ 200% à 400%. En revanche, le traitement AB1h comporte un minimum pour 2 minutes d'immersion et ne permet pas de dépasser un gain de masse de plus de 275%. L'application du traitement thermique est également sans effet pour ce traitement et préjudiciable pour le traitement AF24h. En revanche, le traitement thermique après un traitement AF1h permet d'augmenter de plus de 100% la prise de masse après infiltration par l'aluminium. Ainsi pour ce traitement, on peut observer des augmentations de plus de 500% pour une immersion de 3 minutes dans la solution de K_2ZrF_6 .

Le traitement AF1h est donc le plus adapté pour non seulement augmenter la masse de K_2ZrF_6 déposé, mais également la masse d'aluminium infiltrée par capillarité dans les fibres de carbone. Le traitement AF24h a permis d'atteindre des gains de masse assez proches mais la perte de temps est considérable par rapport au traitement AF1h. L'application du traitement thermique de 15 minutes à 400°C peut encore améliorer cette infiltration mais implique également une étape de traitement supplémentaire durant laquelle le risque d'oxydation des fibres n'est pas négligeable.

Cette étude montre que le dépôt de K_2ZrF_6 est bien dépendant du prétraitement appliqué aux fibres de carbone, ce qui permet d'influer sur la quantité d'aluminium qui s'infiltré spontanément par capillarité dans les fibres de carbone. Le traitement AF1h éventuellement suivi d'un traitement thermique a été sélectionné pour aller plus loin dans les caractérisations des fibres infiltrées. Cependant, les expériences pratiques ont montré une

forte dépendance du résultat d'infiltration à la morphologie du dépôt de sels fluorés, notamment sur le bout des fibres. En effet, lorsqu'une goutte de solution aqueuse se forme sur le bout des fibres et y sèche, un amas de sels s'y retrouve et la capillarité observée semble plus efficace. Une étude de la répartition des sels fluorés pourrait donc être envisagée.

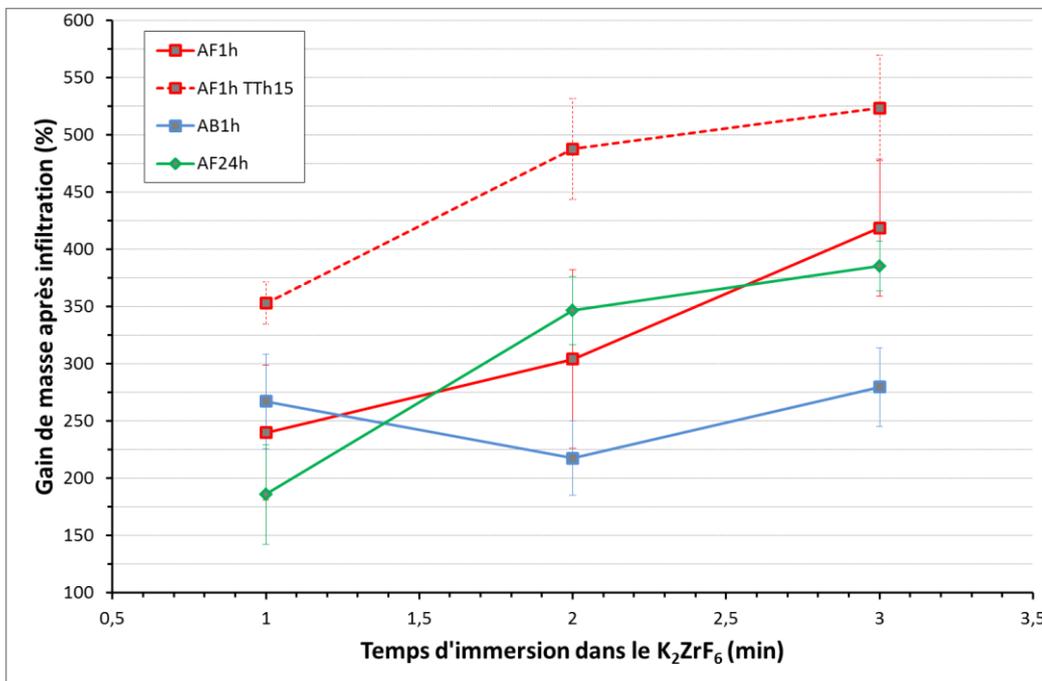


Figure 3-22 : Gain de masse total des fibres après infiltration de l'aluminium pour chaque type de désensimage.

3. ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DE FIBRES INFILTREES PAR CAPILLARITE

3.1. Préparation des observations et observations macroscopiques

Des coupes longitudinales de fibres infiltrées par l'aluminium ont été préparées pour l'observation aux microscopes optique et électronique. Une telle coupe permet d'observer la limite jusqu'à laquelle les fibres ont été trempées ainsi que les différences de microstructure entre la zone immergée dans le bain de métal et la zone infiltrée par capillarité uniquement.

La limite de plongée des fibres est déjà contrôlée lors des expériences grâce à notre protocole, mais cette limite peut aussi être retrouvée lors des observations. Globalement, dans l'ensemble des manipulations, l'aluminium est infiltré dans les fibres sur des longueurs totales comprises entre 2 à 3 fois la longueur de fibre plongée dans le bain. On observe par exemple sur la Figure 3-23 que la longueur totale infiltrée est égale à 2,1 fois la longueur trempée dans l'aluminium liquide sur cette fibre. L'observation des mèches en coupe longitudinale des mèches confirme l'infiltration de l'aluminium au cœur des fibres de carbone. Le contact entre les fibres et l'aluminium semble cohésif et ne présente que de rares porosités (Figure 3-25).

Par ailleurs, des défauts de solidification sont également observables (retassures, porosités... Figure 3-26) ainsi que des agglomérats de composés de morphologie irrégulière et des composés apparemment présents aux joints de grains et à l'interface fibre-matrice.

Les différentes zones d'intérêt désignées ici ont donc été analysées par EDS afin de confirmer les observations et de déterminer la nature des différents éléments visibles.

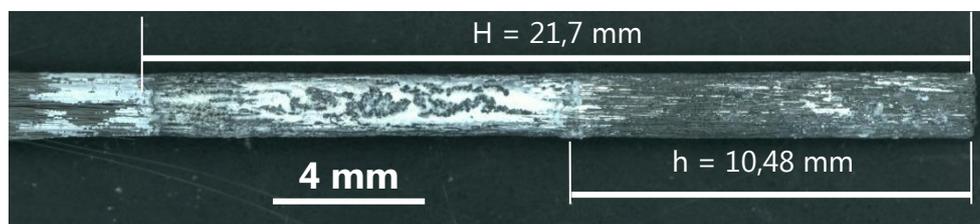


Figure 3-23 : Macrographie de la longueur d'une fibre infiltrée avec délimitation de la partie trempée dans le bain de métal (à la droite) et de la partie infiltrée (à gauche).



Figure 3-24 : Observation en microscopie optique d'une fibre de carbone infiltrée par capillarité après dépôt de K_2ZrF_6 en coupe longitudinale.

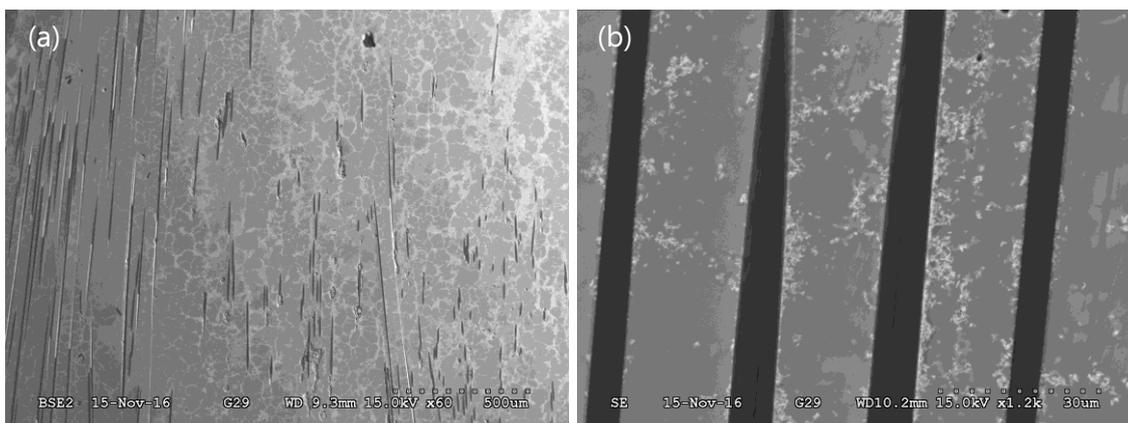


Figure 3-25 : Clichés MEB d'une zone matricielle (a - BSE) et du contact entre filaments et matrice (b - SE).

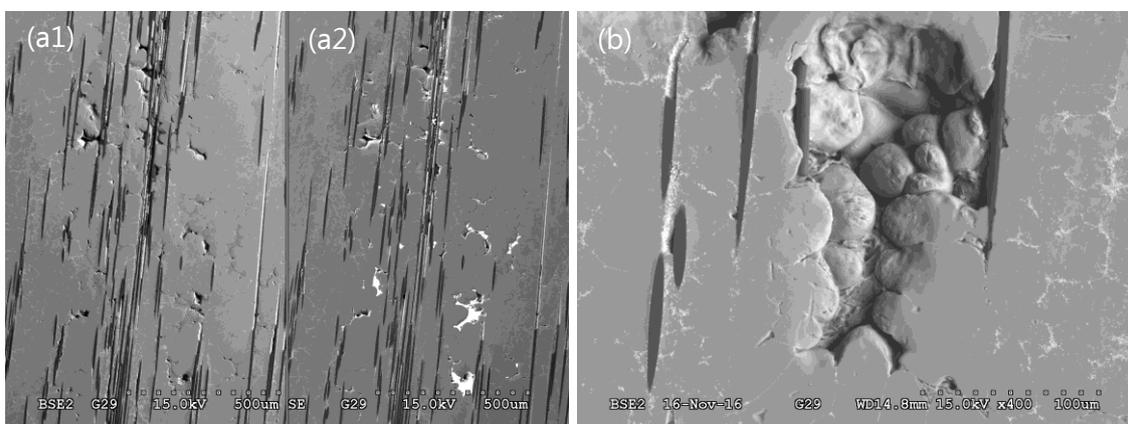


Figure 3-26 : Observation MEB des défauts de solidification au niveau de la limite de trempage dans le bain de métal. Observation en (a1) SE et (a2) BSE; (b) grossissement sur un défaut de solidification (SE).

3.2. Analyses EDS de la nature chimique des différentes zones de la microstructure

Des zones représentatives qui comportent toutes les particularités observées le long des échantillons ont servi à effectuer des analyses globales des éléments présents dans les échantillons (Figure 3-27). Ces analyses révèlent la présence de l'ensemble des éléments

impliqués dans les différentes étapes du procédé. Le silicium n'est pas impliqué directement dans les réactions décrites précédemment. Il fait partie des impuretés de l'aluminium 1050 mais en quantité très peu détectable. Ici, il est tout de même fortement détecté, ainsi que l'oxygène, ce qui est lié à l'utilisation de silice colloïdale utilisée lors des étapes de polissage. Cette silice est probablement coincée dans les pores des échantillons et n'a pu être totalement supprimée par les nettoyages opérés. Par ailleurs, la présence de O peut également être liée à l'oxygène provenant de l'alumine initialement présente en surface du bain de métal liquide, ainsi qu'à la zircone ZrO_2 produite par l'ensemble des réactions chimiques entre le sel K_2ZrF_6 et l'aluminium.

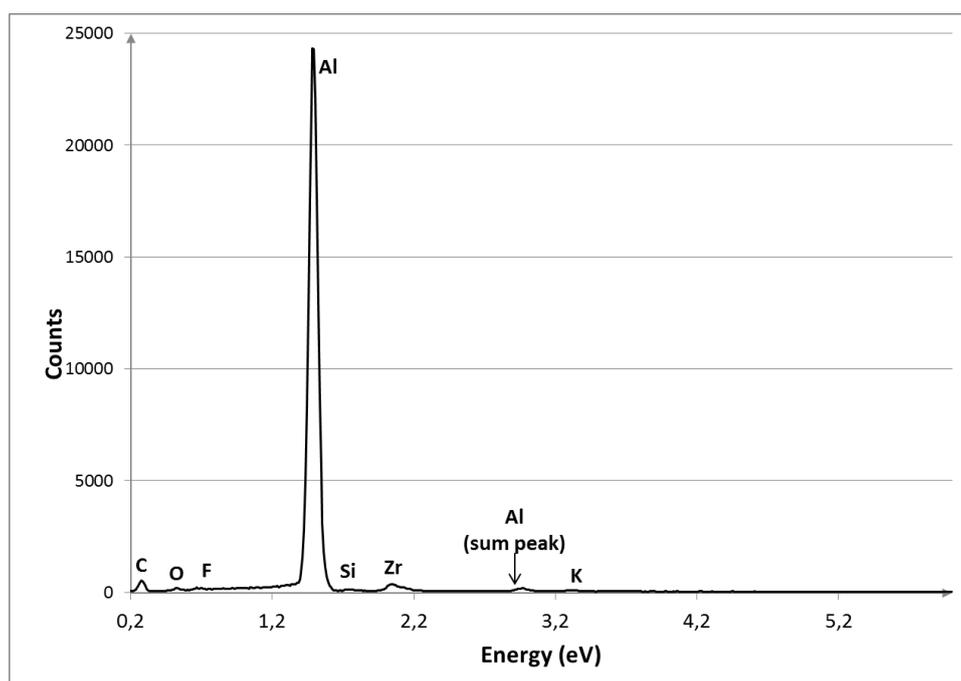


Figure 3-27. Analyse par EDS d'une zone représentative de l'échantillon.

3.2.1. Zones matricielles

L'observation et la réalisation de cartographies de composition dans des zones « matricielles », i.e. hors agglomérats, à proximité de fibres de carbone montre que le carbone ne semble pas diffuser pas dans l'aluminium (Figure 3-28). Cette première observation concorde avec le fait que le carbone est insoluble dans l'aluminium solide (Massalski *et al* 1990). En revanche, la présence de carbures d'aluminium sera discutée plus loin.

De plus, sur ces zones matricielles, seuls l'aluminium et le zirconium sont majoritairement présents. L'aspect global de ces zones semble montrer des dendrites de solidification séparées par des zones hétérogènes apparaissant plus claires en observation BSE (Figure 3-28). Sur les dendrites apparaissant en gris foncé en BSE, la cartographie montre

une présence quasi exclusive d'aluminium. Cependant, les zones plus claires sont le siège d'une forte présence de zirconium. L'étude du diagramme de phase Al-Zr aux fortes teneurs en aluminium prévoit la précipitation du composé défini Al_3Zr , Zr n'étant par ailleurs soluble dans l'aluminium solide qu'à 0,14% maximum. Ce composé intermétallique ne précipite pas aux joints de grains mais peut être chassé vers l'extérieur des dendrites lors de la solidification (Coupard *et al* 1996).

Des analyses quantitatives des principaux éléments détectés sur ces zones matricielles, Al, O et Zr, ont été réalisées sur ces deux types de zones (claires et foncées) pour les comparer (Tableau 3-4). Ces analyses tendent à confirmer les premières observations qualitatives : les zones claires sont riches en zirconium, qui y est quantifié à une valeur moyenne de 18,26% liée à la présence de l'intermétallique Al_3Zr ; dans les dendrites, cette concentration chute à une valeur moyenne de 0,86%. Ces zones sont constituées à plus de 98% d'aluminium. Il est également intéressant de noter la présence plus forte d'oxygène dans les zones contenant du zirconium. Il est notamment noté qu'il peut fixer l'oxygène pour former son oxyde ZrO_2 au cours du procédé.

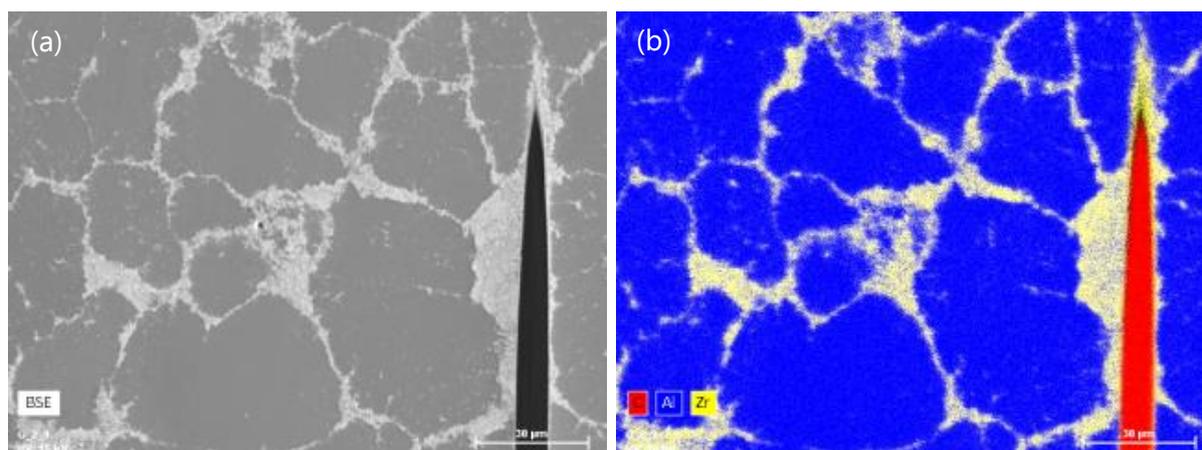


Figure 3-28. Cartographie EDS réalisées sur une zone matricielle à proximité d'une fibre de carbone. (a) Cliché MEB-BSE ; (b) Cartographie des éléments Al, Zr et C.

Zones	%Masse		
	O	Al	Zr
claire	1,77	78,02	18,26
foncée	0,79	98,31	0,86

Tableau 3-4 : Quantifications moyenne sur les zones chargées en intermétallique ou non.

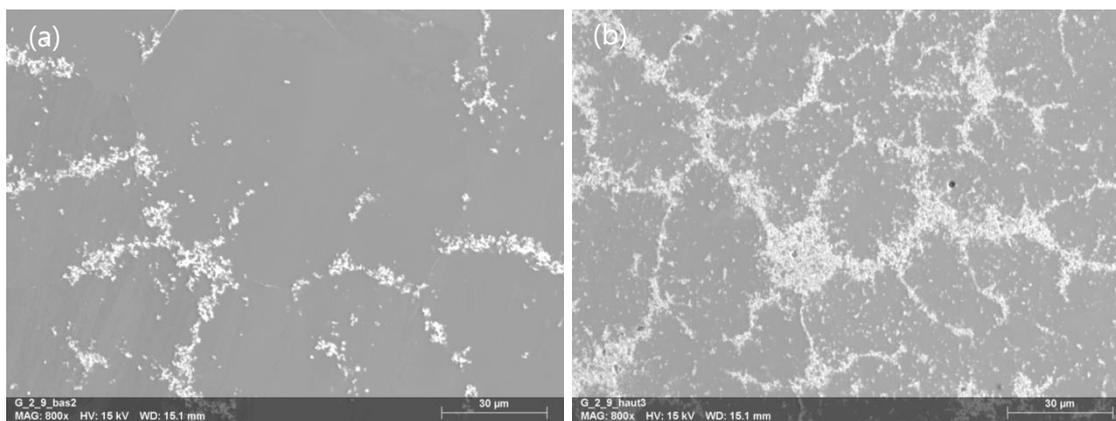


Figure 3-29. Clichés MEB - BSE de zones matricielles sur (a) la partie immergée dans le bain d'aluminium et (b) sur la partie infiltrée par capillarité.

Les observations le long des coupes longitudinales des fibres ont révélé une différence nette concernant la quantité de composés Al_3Zr présente de part et d'autre de la limite d'immersion dans le bain de métal (Figure 3-29). Des quantifications des éléments Al et Zr sur des zones matricielles de part et d'autre de cette limite ont confirmé la tendance observée : la teneur globale en Zr dans la partie qui a été immergée est inférieure à 2% massiques contre environ 5% massiques dans la partie infiltrée par capillarité.

Deux explications sont possibles pour cet enrichissement: soit le sel et/ou les composés Al_3Zr sont aspirés par capillarité vers le haut de la mèche lors de la phase d'infiltration de l'aluminium, ce qui augmente la quantité de produits de réaction en haut de mèche ; soit ils ont diffusé vers le *bulk* du bain d'aluminium, ce qui diminue la présence des produits de réaction sur la partie immergée. Eventuellement, un concours des deux phénomènes peut avoir lieu. Cependant, analyser le bain métallique après la réalisation des infiltrations s'avère techniquement très compliqué étant donné les faibles quantités impliquées.

3.2.2. Agglomérats de produits de réactions

Comme il a été signalé plus haut, des zones de morphologie irrégulières et des porosités sont présentes dans la matrice. Comme cela avait été vu lors des essais de faisabilité, ce sont des agglomérats de produits de réaction (Figure 3-30). La même démarche que sur les zones matricielles a été appliquée ici pour déterminer la nature chimique des éléments présents.

Il ressort des analyses EDS que ces agglomérats contiennent les éléments Zr, O, Si, K, F et Al. Les cartographies des éléments obtenues confirment que différents complexes sont

formés lors de l'infiltration (Figure 3-31) On peut noter que la présence de zirconium est corrélée avec celle de l'oxygène et du silicium. Les éléments K et F sont présents sur l'ensemble de la zone. Par rapport aux produits de réaction attendus, il peut donc être supposé que ces agglomérats contiennent les composés $KAlF_4$, K_3AlF_6 ou encore KF mais également un mélange de ZrO_2 et Al_2O_3 . La quantification de l'ensemble de ces éléments permet d'appuyer ces observations (Tableau 3-5). Excepté pour le silicium qui présente des traces inférieures à 2%, les éléments O, F, K et Zr sont présents à hauteur de 16% massiques minimum. En effet, après le fluor (29%), le zirconium semble fortement présent principalement sous forme oxydée ZrO_2 . Même si le silicium est certainement présent sous forme d'oxyde, la majeure partie de l'oxygène correspond bien à la présence de zircone.

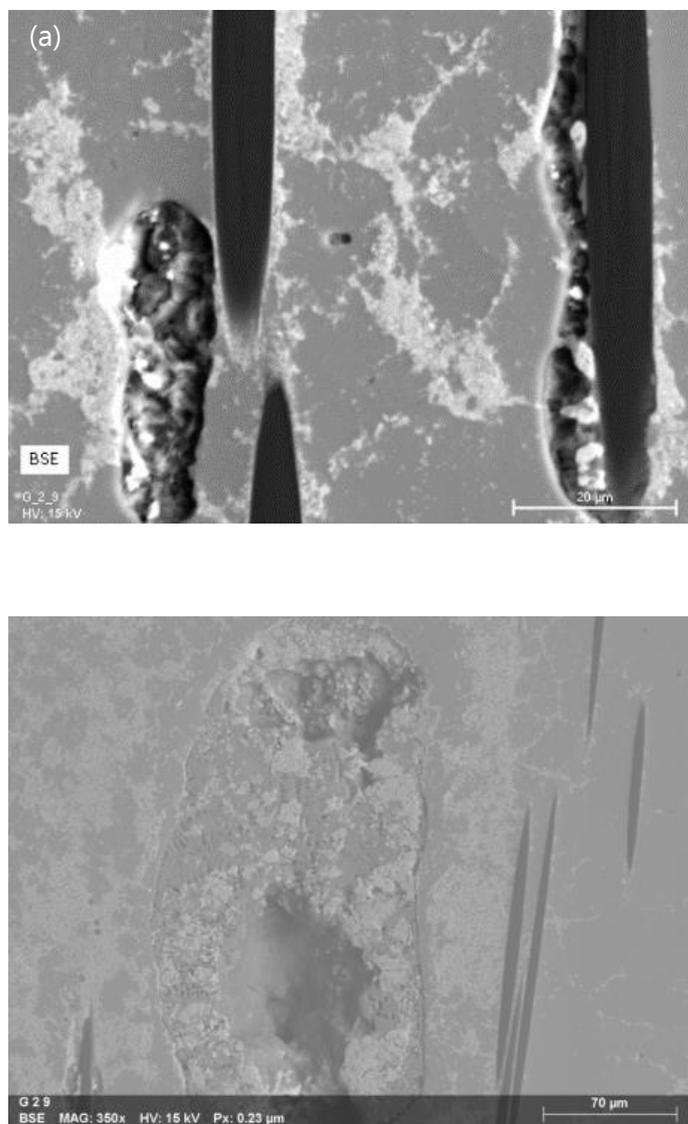


Figure 3-30. Observations sous électrons rétrodiffusés d'agglomérats de produits de réaction.

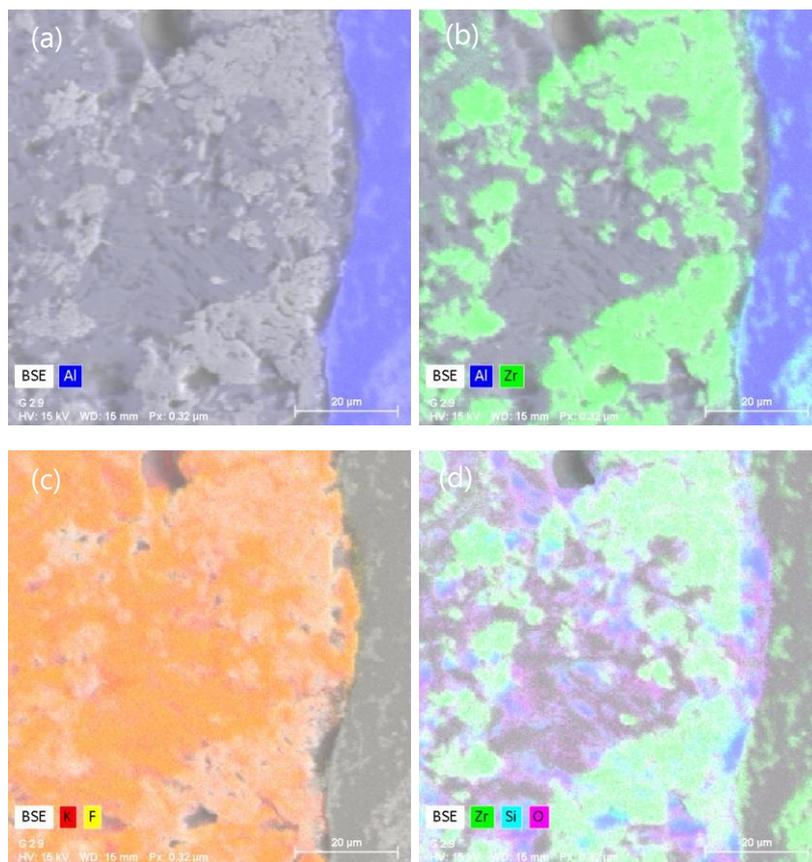


Figure 3-31. Cartographie EDS réalisées sur un agglomérat de produits de réaction. Éléments représentés : (a) Al ; (b) Al, Zr ; (c) K, F ; (d) Zr, Si, O.

O	F	Al	Si	K	Zr
16,48	29,7	15,58	1,73	17,40	19,09

Tableau 3-5 : Quantification moyenne des éléments présents dans l'agglomérat observé Figure 3-31b en % massiques.

3.2.3. Interface fibre-matrice

Le déchaussement des certains filaments lors la préparation de l'échantillon pour l'observation microscopique (polissage et ensuite nettoyage aux ultrasons) a permis d'effectuer des analyses EDS le long des interfaces entre l'aluminium et les fibres de carbone (Figure 3-32). Ces zones correspondent majoritairement à des zones matricielles avec la présence majoritaire de l'aluminium et des intermétalliques Al_3Zr .

Les analyses EDS effectuées à ce stade sur les interfaces ne montrent pas la présence de cristaux de carbures d'aluminium. Cela signifie que la taille des carbures éventuellement formés ne dépasse pas plusieurs dizaines de nanomètres. Des analyses par des techniques de meilleures résolutions (MET, MEB-FEG) permettraient de statuer sur leur présence.

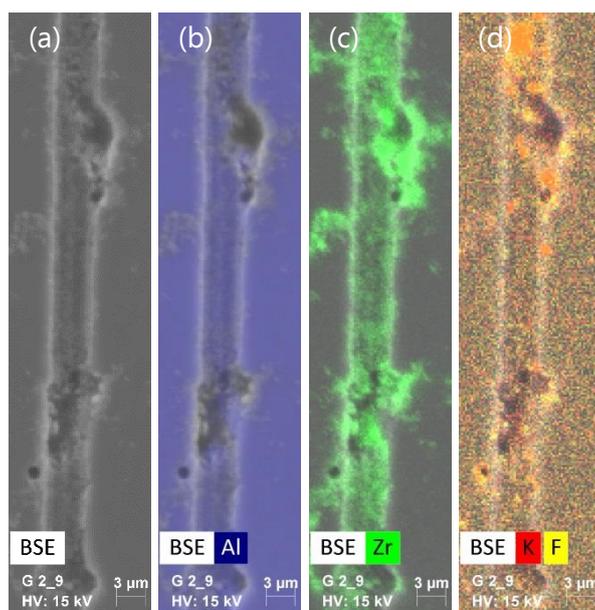


Figure 3-32. Cartographies élémentaires sur un déchaussement de fibre et en présence de porosités. Eléments représentés : (a) aucun ; (b) Al ; (c) Zr ; (d) K, F.

3.3. Discussion

La montée de l'aluminium par capillarité le long des fibres de carbone valide l'activation chimique du mouillage par le flux K_2ZrF_6 . La hauteur de montée de l'aluminium au-delà de la limite d'immersion le long des fibres a été systématiquement d'au moins une fois et jusqu'à 2 fois la longueur immergée. L'étude du désensimage préalable au dépôt de K_2ZrF_6 a conduit à un désensimage des fibres par dissolution chimique d'une heure dans de l'acétone froide (éventuellement suivi d'un traitement thermique à 400°C pendant 15 minutes). Les gains de masse associés à l'infiltration de l'aluminium sont allés jusqu'à 500%. Cependant, les expériences pratiques ont montré une forte dépendance du résultat à la morphologie du dépôt de sels fluorés. Des études concernant la répartition des sels déposés pourraient donc être envisagées.

Les observations de la microstructure obtenue ont mis en évidence une structure hétérogène à faible grossissement. Une large zone matricielle a été mise en évidence et montre une bonne infiltration de l'aluminium entre les filaments de carbone. Cette matrice est constituée de grains d'aluminium dont les contours sont définis par un réseau du composé Al_3Zr . Il s'est avéré que la répartition de Al_3Zr est très hétérogène sur l'ensemble de l'échantillon. La solidification rapide de cette matrice peut expliquer cette répartition. Une nette différence a pu être mise en évidence entre la zone de la fibre immergée dans le bain d'aluminium et celle qui a été infiltrée par capillarité. Elle pourrait être expliquée par deux phénomènes : un phénomène de transport de ces composés et/ou de K_2ZrF_6 par le flux

d'aluminium aspiré par la capillarité, ou bien la diffusion de l'intermétallique vers le *bulk* de métal fondu.

De nombreux défauts ont par la suite été mis en évidence au sein de cette matrice : des porosités liées à la solidification notamment, mais également des agglomérats de composés irréguliers au sein desquels des espèces chimiques ont été identifiées comme étant l'ensemble des produits de réaction attendus. Elles sont clairement insolubles dans l'aluminium, et se retrouvent agglomérées au sein de la matrice aluminium. Ces observations sont finalement cohérentes avec l'utilisation industrielle du flux K_2ZrF_6 dans l'objectif d'éliminer les oxydes et protéger la surface des bains d'aluminium.

Les microanalyses effectuées sur les zones interfaciales filaments/matrice montrent une présence accrue des intermétalliques Al_3Zr le long des filaments. Cette présence peut être simplement liée au phénomène de transport des composés par le front de solidification de l'aluminium, mais pourrait éventuellement être le signe de microségrégations. Enfin, la présence de carbures d'aluminium n'a pas été décelée par les analyses effectuées. Cela signifie que les carbures éventuellement formés ne mesurent pas plus de plusieurs dizaines de nanomètres de long. Cependant, des analyses complémentaires avec des méthodes permettant une meilleure résolution spatiale d'observation et d'analyse doivent être envisagées pour permettre de conclure quant à leur présence.

4. CONCLUSIONS

Des premiers essais de faisabilité ont montré que le dépôt de sels fluorés sur des fibres de carbone permet effectivement d'activer les phénomènes de capillarité et ainsi l'infiltration spontanée d'aluminium liquide. Le procédé mis en place a permis d'éliminer un grand nombre d'incertitudes sur les paramètres expérimentaux et de mener ainsi une étude de l'influence du désensimage chimique des fibres de carbone sur la quantité d'aluminium infiltré.

Une dissolution chimique à l'acétone à température ambiante a été désignée comme la méthode la plus encline à augmenter à la fois le dépôt de sels fluorés et la quantité d'aluminium infiltré. Il a néanmoins été noté que la morphologie du dépôt, notamment au niveau de la partie qui entre en contact en premier avec le bain métallique a une influence forte sur la quantité d'aluminium infiltrée par capillarité.

Par ailleurs, les microstructures obtenues via le procédé souffrent de fortes hétérogénéités. Les zones matricielles contiennent des composés intermétalliques Al_3Zr dont la répartition n'est pas contrôlée, notamment en raison d'une solidification rapide et de l'hétérogénéité de la présence des sels fluorés au sein des fibres de carbone. Par ailleurs, les produits de réaction du sel K_2ZrF_6 avec l'aluminium et son oxyde sont retenus au sein des fibres infiltrées. Cela crée des porosités remplies de diverses espèces chimiques non solubles dans la matrice telles que $KAlF_4$ et ZrO_2 .

En vue d'une application de cette technique d'activation de l'infiltration spontanée pour imprégner partiellement ou complètement des éléments de fibres de carbone (tissus, préformes...), des études complémentaires doivent être menées pour étudier la possibilité de contrôler la répartition du dépôt de sels et son influence sur la microstructure. Par la suite, un procédé amélioré permettant notamment l'évacuation des produits de réaction devra également être envisagé.

BIBLIOGRAPHIE

- Baumli P . b, Sychev J ., Budai I . c, Szabo J T . and Kaptay G . b 2013 Fabrication of carbon fiber reinforced aluminum matrix composites via a titanium-ion containing flux *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **44** 47–50
- Blucher J T, Narusawa U, Katsumata M and Nemeth A 2001 Continuous manufacturing of fiber-reinforced metal matrix composite wires — technology and product characteristics *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **32** 1759–66
- Bushby R S and Scott V D 1997 Evaluation of aluminium-copper alloy reinforced with pitch-based carbon fibres *Compos. Sci. Technol.* **57** 119–128
- Coupard D, Girot F and Quenisset J M 1996 Models describing the interaction of particles with a plane solid/liquid interface *J. Mater. Sci.* **31** 5305–8
- Eustathopoulos N, Joud J C, Desre P and Hicter J M 1974 The wetting of carbon by aluminium and aluminium alloys *J. Mater. Sci.* **9** 1233–42
- Hufenbach W ., Gude M ., Czulak A ., Engelmann F ., Kurzydowski K J . and Sleziona J . 2011 Characterisation of CF/AL-MMC manufactured by means of gas pressure infiltration *Mater. Sci. Forum* **690** 116–20
- Jiang S, Li Q, Zhao Y, Wang J and Kang M 2015 Effect of surface silanization of carbon fiber on mechanical properties of carbon fiber reinforced polyurethane composites *Compos. Sci. Technol.* **110** 87–94
- Lancin M and Marhic C 2000 {TEM} study of carbon fibre reinforced aluminium matrix composites: influence of brittle phases and interface on mechanical properties *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** 1493–503
- Li Y, Li Y, Ding Y, Peng Q, Wang C, Wang R, Sritharan T, He X and Du S 2013 Tuning the interfacial property of hierarchical composites by changing the grafting density of carbon nanotube using 1,3-propodiamine *Compos. Sci. Technol.* **85** 36–42
- Margueritat-Regenet C 2002 *Elaboration et caractérisation de fils composites C/Al : infiltration spontanée et continue par activation chimique du mouillage* (École Nationale Supérieure des Mines de Paris) Online: <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00005642>
- Massalski T B, Okamoto H and ASM International 1990 *Binary alloy phase diagrams* (Materials Park, Ohio: ASM International)
- Mondolfo L F 2013 *Aluminum Alloys: Structure and Properties* (Elsevier)
- Pelletier S 1994 *Elaboration et caractérisation de composites c/al : infiltration de meches de fibres traitées* (EMP) Online: <http://www.theses.fr/1994ENMP0512>

- Rocher J P, Quenisset J M and Naslain R 1985 A new casting process for carbon (or SiC-based) fibre-aluminium matrix low-cost composite materials *J. Mater. Sci. Lett.* **4** 1527–1529
- Rocher J P, Quenisset J M and Naslain R 1989 Wetting improvement of carbon or silicon carbide by aluminium alloys based on a K_2ZrF_6 surface treatment: application to composite material casting *J. Mater. Sci.* **24** 2697–703
- Schamm S 1989 *Sur l'élaboration des composites SiC/Al par le procédé au K_2ZrF_6 bases physico-chimiques et incidence sur la résistance des fibres* (Université Sciences et Technologies - Bordeaux I) Online: <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00374529>
- Schamm S, Rabaidel L, Grannec I, Naslain R, Bernard C and Relave O 1990 Partial phase diagram of the ternary reciprocal system KF-AlF₃-Al₂O₃-K₂O *Calphad* **14** 385–402
- Seong H G, Lopez H F and Rohatgi P K 2007 Microsegregation during solidification of graphitic fiber-reinforced aluminum alloys under external heat sinks *Metall. Mater. Trans. Phys. Metall. Mater. Sci.* **38** 138–49
- Ureña A, Rams J, Escalera M D and Sánchez M 2005 Characterization of interfacial mechanical properties in carbon fiber/aluminium matrix composites by the nanoindentation technique *Compos. Sci. Technol.* **65** 2025–38
- Ureña A, Rams J and Sánchez M 2004 Interaccion entre el aluminio fundida y las fibras de carbono recubiertas con cobre y niquel en materiales compuestos de matriz metalica *Bolletín Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **32** 409–12
- Zhang J J, Liu S C, Chen H, Lu Y P, Chen Q S, Dong Y, Wang T M and Li T J 2015a Surface Pretreatment and Fabrication Technology of Woven Carbon Fiber Cloth Aluminium Alloy Matrix Composite *Mater. Sci. Forum* **816** 3–8
- Zhang J, Liu S, Zhang Y, Dong Y, Lu Y and Li T 2015b Fabrication of woven carbon fibers reinforced Al–Mg (95–5 wt%) matrix composites by an electromagnetic casting process *J. Mater. Process. Technol.* **226** 78–84

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 3-1 : Evolution de l'angle en contact d'une goutte d'aluminium sur du carbone pyrolytique en fonction de la température pour divers traitements chimiques par bain de sels K_2ZrF_6 : × - pas de traitement ; Δ - traitement « léger » ; • - 5 mg/cm ² ; □ - 12 mg/cm ² (Rocher <i>et al</i> /1989).....	98
Figure 3-2 : Diagramme de phase Al-Zr (Mondolfo 2013).....	99
Figure 3-3 : (a) Diagramme de phase du système KF-ZrF ₄ ; (b) Section verticale du système ternaire réciproque KF-KAlF ₄ -Al ₂ O ₃ (Versions agrandies en Annexe 4).....	99
Figure 3-4 : ATG anisotherme - Premier passage (plein – rouge, perte de masse) et sa dérivée (pointillés – rouge, vitesse de perte de masse) ; second passage (vert).....	102
Figure 3-5 : ATG quasi-isotherme ; premier passage (plein - vert), second passage (rouge) et leur dérivée (pointillés) ; évolution de la température en rouge foncé.....	103
Figure 3-6 : ATG quasi-isotherme sur des fibres placées 30 minutes (bleu) ou une heure (rouge) à 400°C comparées au second passage des fibres traitées en ATG quasi-isothermes (violet).....	104
Figure 3-7 : Clichés au microscope électronique à balayage de fibres (a) brutes et (b) traitées.	105
Figure 3-8 : Observation au microscope optique d'une fibre traitée avec les sels fluorés révélant la présence de nombreux cristaux de K_2ZrF_6	106
Figure 3-9 : Comportement de la mèche de fibre de carbone non traitée avec du K_2ZrF_6 (a) au repos, (b) lors de son entrée en contact avec le bain d'aluminium fondu. (1) Tige métallique avec mèche de fibre de carbone, (2) Bain d'aluminium fondu.	106
Figure 3-10 : Étapes d'infiltration de l'aluminium fondu dans la mèche de fibres de carbone traitée au K_2ZrF_6 . (1) état au repos de la mèche avant insertion, (2) lors de la tentative d'insertion de la mèche, la surface du bain métallique est déformée jusqu'à atteindre un point critique, (3)-(4)-(5) la couche d'alumine à la surface du bain métallique est rompue et l'aluminium fondu rentre progressivement dans la mèche, (6) L'aluminium fondu monte par capillarité dans la mèche.....	106
Figure 3-11 : Observation au M.O. d'une mèche de fibre de carbone traitée au flux puis trempée dans de l'aluminium fondu – zone riche en filaments.....	107
Figure 3-12 : Observation au M.O. d'une mèche de fibre de carbone traitée au flux puis trempée dans de l'aluminium fondu – zone pauvre en filaments.....	108

Figure 3-13 : Observation globale au MEB – SE d'un échantillon.....	109
Figure 3-14 : Observation au MEB – SE d'une zone sans filaments.	109
Figure 3-15 : Observation au MEB - SE d'une zone contenant des produits de réaction K, Al, F et O.....	110
Figure 3-16 : Schéma de fixation des fibres de carbone (1) tige métallique ; (2) embout ; (3) fibre de carbone.....	111
Figure 3-17 : Schéma du montage à reflux utilisé pour le dépôt des sels (1) refroidisseur à eau (2) thermomètre (3) chauffe-ballon (4) ballon tri-col (5) fibre de carbone tenue par une tige (6) agitateur magnétique.....	113
Figure 3-18 : Observation au microscope optique du dépôt de K_2ZrF_6 (a) en surface et (b) au cœur d'une mèche de fibre de carbone.....	113
Figure 3-19 : Schéma du montage d'infiltration d'aluminium dans les fibres traitées (1) tige de manipulation des fibres (2) butée pour le contrôle de la profondeur (3) creuset céramique (4) bain d'aluminium (5) thermocouple de régulation.....	114
Figure 3-20 : Gain de masse des fibres de carbone après dépôt de K_2ZrF_6 pour tous les procédés de désensimage.....	116
Figure 3-21 : Gain de masse des fibres de carbone après dépôt de ZrF_6 pour un désensimage par lavage d'une heure dans de l'acétone froide suivi ou non d'un traitement thermique.....	116
Figure 3-22 : Gain de masse total des fibres après infiltration de l'aluminium pour chaque type de désensimage.....	118
Figure 3-23 : Macrographie de la longueur d'une fibre infiltrée avec délimitation de la partie trempée dans le bain de métal (à la droite) et de la partie infiltrée (à gauche).	119
Figure 3-24 : Observation en microscopie optique d'une fibre de carbone infiltrée par capillarité après dépôt de K_2ZrF_6 en coupe longitudinale.....	120
Figure 3-25 : Clichés MEB d'une zone matricielle (a - BSE) et du contact entre filaments et matrice (b - SE).	120
Figure 3-26 : Observation MEB des défauts de solidification au niveau de la limite de trempage dans le bain de métal. Observation en (a1) SE et (a2) BSE; (b) grossissement sur un défaut de solidification (SE).	120
Figure 3-27. Analyse par EDS d'une zone représentative de l'échantillon.	121

- Figure 3-28. Cartographie EDS réalisées sur une zone matricielle à proximité d'une fibre de carbone. (a) Cliché MEB-BSE ; (b) Cartographie des éléments Al, Zr et C..... 122
- Figure 3-29. Clichés MEB - BSE de zones matricielles sur (a) la partie immergée dans le bain d'aluminium et (b) sur la partie infiltrée par capillarité..... 123
- Figure 3-30. Observations sous électrons rétrodiffusés d'agglomérats de produits de réaction. 124
- Figure 3-31. Cartographie EDS réalisées sur un agglomérat de produits de réaction. Eléments représentés : (a) Al ; (b) Al, Zr ; (c) K, F ; (d) Zr, Si, O..... 125
- Figure 3-32. Cartographies élémentaires sur un déchaussement de fibre et en présence de porosités. Eléments représentés : (a) aucun ; (b) Al ; (c) Zr ; (d) K, F..... 126

Chapitre 4 : Nouveau procédé d'élaboration d'un Composite à Matrice Métallique renforcé par fibres continues de carbone par SPS

L'élaboration de composites par voie liquide se heurte à de nombreuses difficultés. Le chapitre 2 a permis de montrer qu'une alternative est l'utilisation de techniques d'élaboration en voie solide par frittage de poudres ou par technique fibres-feuillards. Le Spark Plasma Sintering a été désigné comme la technique de compression à chaud la plus adaptée au frittage de l'aluminium et la plus prometteuse pour atteindre les objectifs fixés.

Après une présentation plus détaillée de ce procédé, ce chapitre présente les différentes étapes qui ont mené à la définition du procédé d'élaboration d'échantillons composites par SPS. Des études ont tout d'abord été réalisées sur le frittage de poudres d'aluminium et la consolidation d'empilements de feuilletts d'aluminium puis des échantillons composites ont pu être élaborés et caractérisés.

Chapitre 4

1. ETUDE DU SPS POUR LE FRITTAGE DE L'ALUMINIUM	139
1.1. PRECISIONS SUR L'INTERET D'UTILISER LE SPS	139
1.1.1. <i>Principe de fonctionnement</i>	139
1.1.2. <i>Intérêt pour le frittage de l'aluminium et la densification d'une poudre</i>	140
1.2. FRITTAGE DE POUDRES ET TEMPERATURE DES ECHANTILLONS.....	141
1.2.1. <i>Matériaux et protocole expérimental</i>	141
1.2.2. <i>Mesures de la température et de la densification</i>	143
1.2.2.1. Température proche de l'échantillon.....	143
1.2.2.2. Densification d'échantillons de diamètre 15 mm	144
1.2.2.3. Densification d'échantillons oblongs.....	146
1.2.3. <i>Conclusion</i>	147
1.3. SOUDAGE DE FEUILLETS D'ALUMINIUM	148
1.3.1. <i>Matériaux et protocole expérimental</i>	148
1.3.2. <i>Observation de la structure de feuillets soudés par SPS</i>	149
1.4. CONCLUSION SUR L'UTILISATION DU SPS	151
2. INCORPORATION DU RENFORT	153
2.1. METHODES D'INCORPORATION DU RENFORT POUR L'ELABORATION D'UN CMM PAR VOIE SOLIDE ..	153
2.2. INCORPORATION DU RENFORT LORS DE L'UTILISATION DE POUDRES	154
2.2.1. <i>Fibres de carbone</i>	154
2.2.2. <i>Essais d'incorporation par barbotine</i>	154
2.2.3. <i>Echantillons C_f-Al_{poudre}</i>	155
2.3. INCORPORATION DU RENFORT LORS DE L'UTILISATION DE FEUILLETS.....	157
2.3.1. <i>Premiers échantillons fibres-feuillets</i>	158
2.3.2. <i>Application différée de la pression</i>	160
2.3.3. <i>Temps de maintien isotherme</i>	161
3. ANALYSES DES INTERFACES FIBRES-MATRICE	163
3.1. ANALYSES EDS	163
3.2. FABRICATION D'UNE LAME MINCE	165
3.3. OBSERVATIONS AU MET	167

3.4.	OBSERVATIONS EBSD	169
3.5.	CONCLUSIONS SUR LES PHENOMENES D'INFILTRATION DE L'ALUMINIUM	171
4.	OBTENTION D'ECHANTILLONS MULTICOUCHES PAR LA METHODE FIBRES-FEILLARDS	173
5.	CONCLUSION	175
	BIBLIOGRAPIE	176
	TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	178

1. ETUDE DU SPS POUR LE FRITTAGE DE L'ALUMINIUM

1.1. Précisions sur l'intérêt d'utiliser le SPS

1.1.1. Principe de fonctionnement

Le SPS est une méthode de frittage par compression uniaxiale à chaud. Elle diffère des versions « classiques » de ce procédé par la méthode de chauffage utilisée, par impulsions de courant électrique de forte intensité (de l'ordre de plusieurs centaines d'ampères) qui circulent directement dans le montage moule-échantillon (Figure 4-1). Pour atteindre des valeurs d'intensité aussi élevées, pouvoir monter à haute température et permettre l'application de pressions mécaniques, les électrodes sont généralement en graphite. Les moules utilisés et placés entre les électrodes peuvent être en graphite jusqu'à des pressions de 100 MPa ou en carbure de tungstène (WC) pour des pressions plus élevées, mais la température de travail est alors limitée à 700°C. Les impulsions de courant sont des séquences ON:OFF de 3 ms. Par exemple, la séquence recommandée par le fabricant SPS Syntex Inc 12:2 consiste en 12 impulsions de courants et 2 temps morts. La chambre est en général mise sous vide primaire voire secondaire, mais il est également possible de travailler en atmosphère contrôlée (argon, azote, hydrogène...).

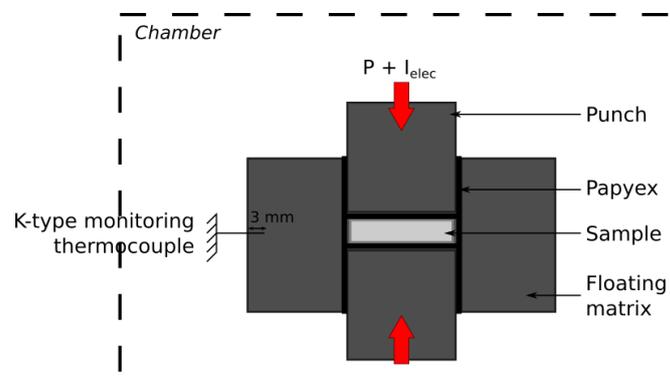


Figure 4-1 : Schéma de montage du SPS.

Le chauffage des échantillons à fritter se fait donc par effet joule lorsque l'échantillon est conducteur électrique (Figure 4-2). Ce procédé de chauffage permet d'atteindre des vitesses de chauffe très rapides (jusqu'à 600°C/min). Lorsque l'échantillon est conducteur électrique, il s'échauffe lui-même ; sinon, il est chauffé par conduction.

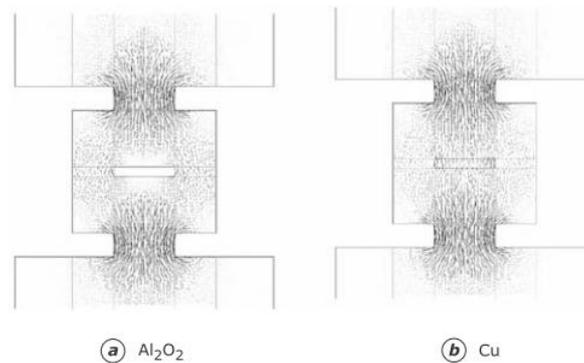


Figure 4-2 : Modélisation de la distribution des lignes de courant électrique au cours du frittage par SPS avec un matériau (a) isolant électrique et (b) conducteur électrique (Anselmi-Tamburini *et al* 2005).

Une des grandes difficultés de la technique est de pouvoir évaluer la température réelle de l'échantillon. La mesure de température pour la régulation est faite avec un thermocouple ou un pyromètre selon la plage de température. Dans le cas de l'utilisation d'un thermocouple, celui-ci se situe nécessairement proche de l'extérieur du moule pour éviter qu'il ne soit fragilisé. Les risques de rupture peuvent en effet être importants et représentent un danger pour l'appareillage si le contact électrique est perdu entre les deux électrodes (formation d'arcs électriques). Or, il est régulièrement relevé des écarts significatifs entre la température affichée par le thermocouple et la température que l'on peut supposer atteinte par l'échantillon. Par exemple, Voisin *et al* ont montré que la température de l'échantillon peut varier au sein d'un même échantillon ou selon l'équipement SPS et être aussi différente de la température de régulation (Voisin *et al* 2013). En étudiant la transition entre microstructure duplex et lamellaire d'un alliage intermétallique TiAl (48Ti-48Al-2Cr-2Nb) et des mesures par pyromètre, ils ont mis en évidence des différences de température entre la température pilote et la température réelle allant de 46 à 92°C selon les équipements. Nous avons fait l'expérience de cette différence en faisant fondre un échantillon d'aluminium ($T_f = 660^\circ\text{C}$) alors que la température affichée était de 600°C.

1.1.2. Intérêt pour le frittage de l'aluminium et la densification d'une poudre

Le frittage est assuré par des mécanismes de diffusion à l'état solide (intra/inter granulaire, le long des joints de grain...). Or, la couche d'alumine omniprésente à la surface de l'aluminium est une barrière de diffusion entre les particules de poudres d'aluminium. La rupture de la couche d'alumine est donc primordiale et conditionne le bon frittage de l'aluminium. Si de nombreuses études ont montré que certains paramètres (granulométrie de la poudre, atmosphère, additions diverses...) permettent d'améliorer le frittage de l'aluminium (Liu *et al* 2007), le SPS permet d'obtenir des densifications élevées jusqu'à douze fois plus

rapidement qu'avec un procédé de compression à chaud traditionnel. D'un autre côté, il a été relevé que pour des matériaux aisément frittibles (par exemple le fer), il n'apporte pas forcément d'amélioration (Nagae *et al* 2002, Lalet 2010).

Si les phénomènes impliqués dans le procédé SPS sont encore sujets à de nombreuses hypothèses, on sait que la température réelle au cœur de l'échantillon peut être bien supérieure à la température mesurée par le thermocouple qui suit la température et commande le chauffage. En outre, la température au sein même de l'échantillon peut elle-même présenter de forts gradients entre le cœur des particules et les interfaces qui les séparent. Ainsi, par analyse de microstructure, Voisin *et al.* (Voisin *et al* 2013) ont observé que la température réelle de leur échantillon était de plusieurs dizaines de degrés Celsius au-dessus de leur température de consigne. De leur côté, Nagae *et al.* ont évalué par calculs que la différence de température entre le cœur des particules et les interfaces entre particules de poudre pourrait être comprise entre 700 et 2700°C (Nagae *et al* 2002). Une telle augmentation à l'interface est largement suffisante pour briser par simple dilatation thermique la couche d'alumine. De plus, l'alumine se reforme de façon continue dans le cas d'un frittage conventionnel et des amas résiduels sont observés. Dans le cas du SPS, des travaux tendent à montrer qu'un « nettoyage » de la surface des particules frittées a lieu (Bonifacio *et al* 2013, Li *et al* 2013). Une des hypothèses expliquant ce nettoyage est l'électromigration.

1.2. Frittage de poudres et température des échantillons

1.2.1. Matériaux et protocole expérimental

Une poudre d'aluminium pur à 99,9% atomisée à l'air (Figure 4-3) et d'une densité apparente de 1 098 kg/m³ a été utilisée pour tenter d'estimer la température atteinte par un échantillon au cours du frittage par SPS (Dr. Sinter LAB (SPS-515), SPS Syntex Inc.). L'aluminium étant ductile, la forme irrégulière des particules n'est pas influente sur la densification du matériau. Des échantillons de masse variant de 0,5 à 2 g et d'un diamètre de 15 mm ont ainsi été frittés. Les masses choisies correspondent à l'obtention d'échantillons complètement densifiés de hauteurs allant de 1 à 4 mm. Le frittage a été réalisé sous vide avec les conditions expérimentales décrites par la Figure 4-4. La pression mécanique de 17 MPa correspond à la force de 3 kN imposée par l'équipement dès le début des expériences pour assurer des contacts électriques suffisants entre les différentes parties du montage (électrodes, pistons...) pour le passage du courant. Au terme du cycle thermique, l'alimentation est coupée et l'échantillon est ainsi trempé au vide. Sous les mêmes conditions, des cylindres de hauteur 1, 2 et 4 mm ainsi que des empilements de feuillets de 0,5 mm

d'épaisseur formant des échantillons de hauteurs 1, 2 et 4 mm d'aluminium 1050 ont subi le même traitement pour comparer l'évolution de la température en vue de l'utilisation de la technique fibre-feuillard.

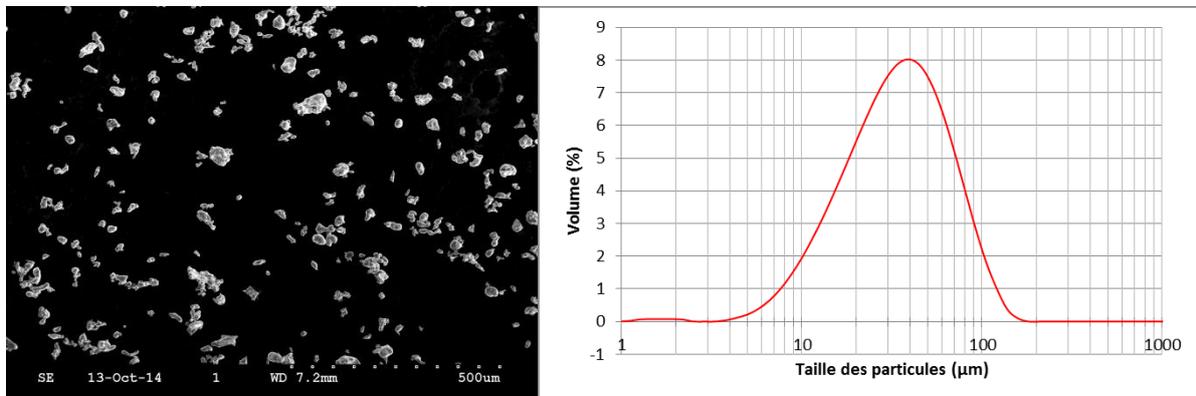


Figure 4-3 : Clichés MEB et distribution granulométrique de la poudre utilisée mesurée par diffraction laser

$d(0,1) : 12,175 \mu\text{m} - d(0,5) : 31,909 \mu\text{m} - d(0,9) : 79,005 \mu\text{m}$.

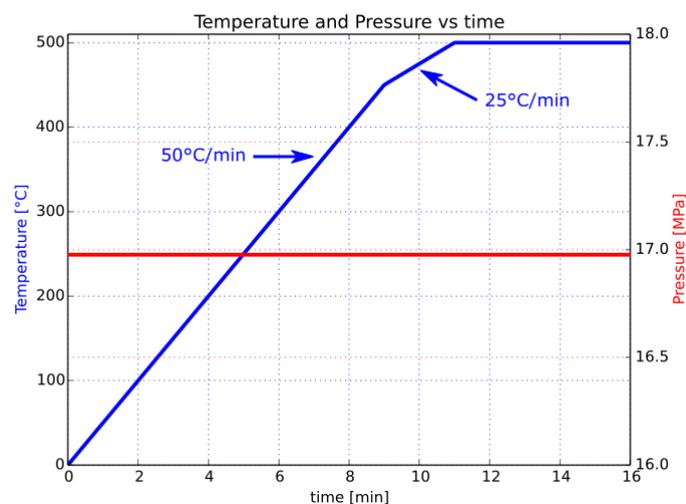


Figure 4-4 : Consignes de température et de pression en fonction du temps.

Afin de mesurer la température de l'échantillon, un thermocouple de mesure supplémentaire a été placé à 1 mm du cylindre interne (Figure 4-5). Des essais avec un thermocouple en contact direct avec l'échantillon n'ont pas été concluants en raison du fluage de l'aluminium dans le conduit, ce qui a repoussé le thermocouple au cours du frittage. La température est ensuite mesurée en continu (1 point/0,5 secondes) à 1 mm du cylindre interne du moule en graphite d'un diamètre de 15 mm.

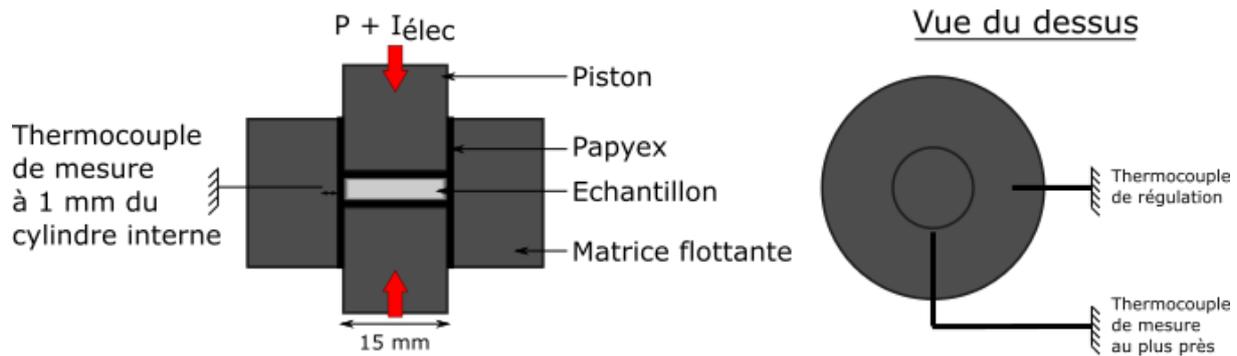


Figure 4-5 : Montage expérimental avec un thermocouple pilote et un thermocouple de mesure.

1.2.2. Mesures de la température et de la densification

1.2.2.1. Température proche de l'échantillon

La différence de température $T_{\text{pilote}} - T_{\text{mesure}}$ (ΔT) a été relevée après stabilisation de la température (environ 1 minute avant la fin du palier de frittage) sur plusieurs types d'échantillons (Figure 4-6). Ces résultats montrent qu'il y a en effet une différence entre la température pilote et la température des échantillons, jusqu'à plus de 100°C dans le cas d'échantillons poudre de 0,5 g. Aucune tendance nette ne peut cependant être dégagée quant à l'influence de la quantité de matière à fritter et la morphologie initiale. En effet, on a observé une large dispersion des résultats, notamment pour des échantillons de poudre de 1 mm pour lesquels le ΔT varie de 15 à 110°C. Cette forte dispersion peut être reliée aux sources d'erreur liées à la position du thermocouple au cours de l'expérience. En effet, le montage entier est soumis à la dilatation thermique ainsi qu'à des déplacements liés à l'application de la pression et à la densification de l'échantillon. Etant donné les forts gradients de température relevés, les mesures peuvent être très dispersées. Dans le cas des échantillons fins notamment, le thermocouple (dont le diamètre est de 1,8 mm) peut se retrouver complètement au-dessus ou en dessous de l'échantillon selon les mouvements relatifs de la matrice et des pistons (Figure 4-7). Lorsque la pression est appliquée, ainsi qu'au cours du frittage on ne peut pas gérer le déplacement de la matrice par rapport aux pistons. Cela peut expliquer en partie pourquoi les échantillons poudre présentent une si forte dispersion des résultats car ils subissent une réelle densification contrairement aux échantillons obtenus à partir de feuillets ou de cylindres, pour lesquels les mouvements du moule et des pistons sont donc moindres. Ces observations justifient la position du thermocouple pilote en périphérie de la matrice, où les gradients de température sont moins forts. Ainsi, sa position qui est susceptible de changer au cours du frittage, a une influence plus faible que s'il était placé comme le thermocouple de mesure que nous avons installé.

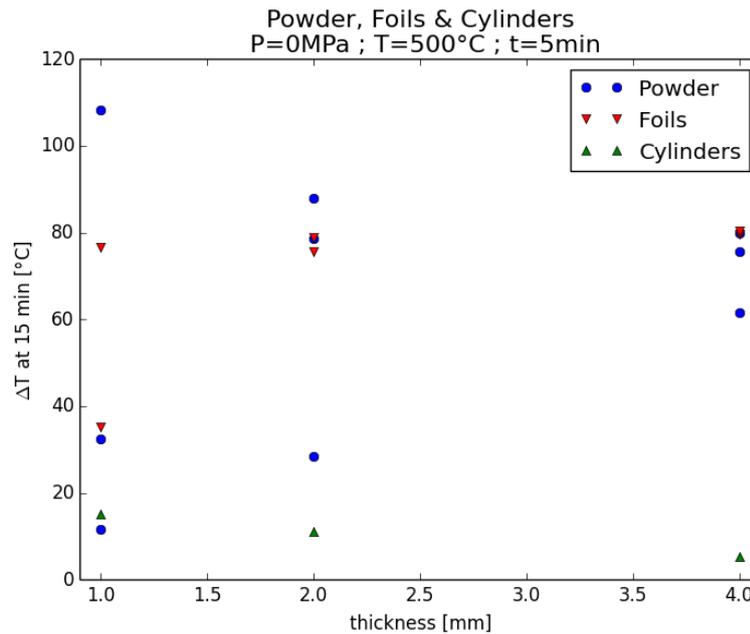


Figure 4-6 : ΔT après stabilisation en fonction de l'épaisseur (finale prévue pour la poudre).

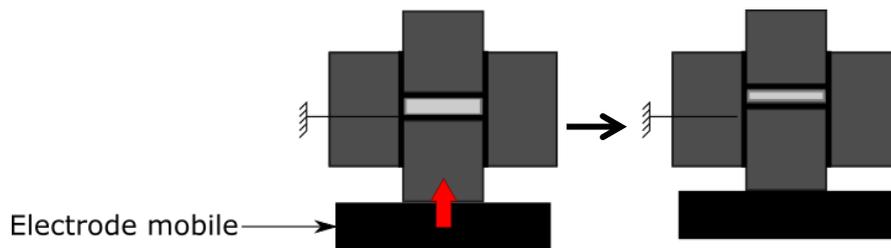


Figure 4-7 : Illustration du problème de déplacements dans le montage dans le cadre de mesures thermiques.

Cette étude valide la difficulté que représente l'appréciation de la température réelle atteinte par les échantillons obtenus par SPS. De nombreuses études numériques de la littérature ont tenté d'estimer la distribution complète des températures au sein de divers montages et pour divers matériaux, conducteurs ou non (Yu-cheng *et al* 2002, Anselmi-Tamburini *et al* 2005, Vanmeensel *et al* 2005, Räthel *et al* 2009, Muñoz *et al* 2010, Wei *et al* 2012). Cependant, le système à étudier est complexe et les résultats des études se contredisent parfois selon le choix des hypothèses utilisées dans les modèles de simulation. Il a donc été nécessaire de déterminer les températures d'élaboration de façon empirique avec comme seule information la température pilote du frittage.

1.2.2.2. Densification d'échantillons de diamètre 15 mm

Ces expériences ont également permis de suivre la compaction des échantillons de poudre par le biais de l'évolution de la position des pistons (Figure 4-8). Sur chacun des trois essais présentés, la première inflexion de la courbe dans le sens négatif est synonyme de la

dilatation de l'échantillon ainsi que des pistons. Avec l'augmentation de la température, la densification de l'échantillon devient prépondérante par rapport à la dilatation thermique et la cote z du piston finit alors par augmenter, traduisant ainsi une densification des échantillons.

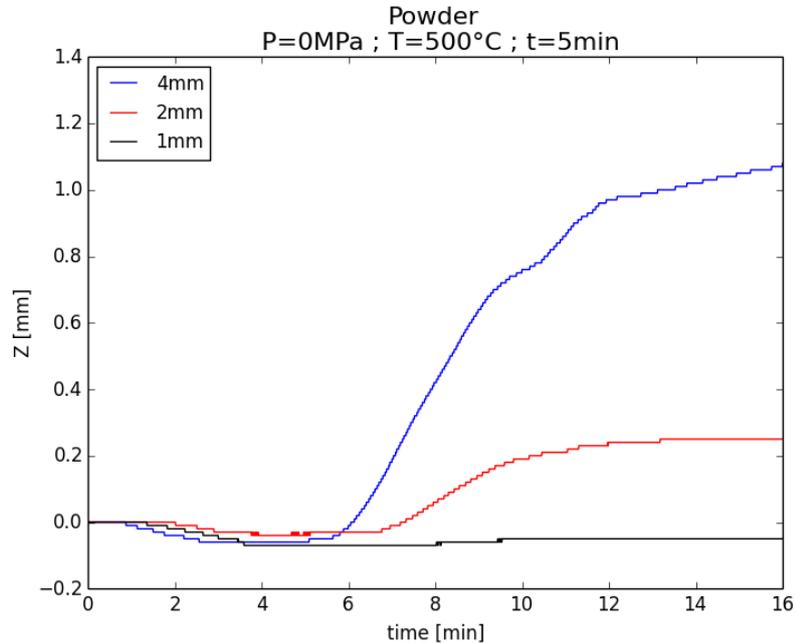


Figure 4-8 : Evolution de la cote du piston au cours du frittage de trois échantillons poudre d'épaisseur différente.

La compaction des échantillons 1 et 2 mm semble atteindre une valeur palier respectivement à $t=10$ min et $t=13$ min. En revanche, l'échantillon de 4 mm n'a pas atteint de palier avant la fin de l'expérience, c'est-à-dire au bout de 16 minutes. Avec ce constat, on peut donner deux explications : soit la précision de la mesure n'est pas suffisante pour observer que la densification des échantillons de petite épaisseur continue, soit la durée nécessaire à la densification de l'échantillon est dépendante de la quantité de matériau à densifier.

La masse volumique des échantillons poudre a été mesurée par la technique de double pesée. Le principe de cette mesure est de faire une pesée dans l'air, puis dans un liquide (en l'occurrence l'eau à 24°C) dans lequel l'échantillon est totalement immergé. En considérant le principe d'Archimède, la masse volumique de l'échantillon peut être calculée aisément par la formule (4.1) avec ρ_{eau} la densité de l'eau, m_{air} la masse de l'échantillon mesurée dans l'air et m_{eau} la masse de l'échantillon mesurée dans l'eau.

$$\rho = \frac{\rho_{eau} * m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \quad (4.1)$$

En considérant ensuite que la masse de l'air comprise dans les porosités est négligeable devant celle du matériau, le taux de densification de l'échantillon peut se calculer simplement avec la masse volumique théorique du matériau compact (ici 2,7 g/cm³ pour de l'aluminium) :

$$D = \frac{\rho_{mes}}{\rho_{th}} \quad (4.2)$$

Si les données obtenues (Tableau 4-1) ne permettent pas de conclure sur l'influence de la quantité de matériau sur le frittage, elles permettent cependant de voir que même avec une faible pression appliquée, le niveau de densification au bout d'un palier de 5 minutes est proche de 90%. Par ailleurs, l'application d'une pression de 50 MPa pendant le procédé a permis d'améliorer ces résultats avec des densifications supérieures à 99% et les observations en microscopie optique montrent que la densification de la poudre s'est faite de manière homogène (Figure 4-9).

Echantillons	Pression	Dmin (%)	Dmax (%)	Dmoy (%)
4 mm	Non	87,5	94,4	89,97
2 mm	Non	91,5	93,9	92,7
1 mm	Non	87,2	95,0	91,15
2mm	50 MPa	99,5	99,8	99,7

Tableau 4-1: Mesures de densification des échantillons poudre après un frittage de 5 minutes à 500°C.



Figure 4-9 : Plan large d'un échantillon fritté avec un palier de 5 minutes à 500°C sous 50 MPa.

1.2.2.3. Densification d'échantillons oblongs

En vue des caractérisations mécanique et thermique des différents échantillons élaborés, il a été nécessaire de fabriquer des moules adaptés à l'élaboration d'échantillons de plus grande taille. Des moules en graphite ont donc été usinés par la société Graphitec pour élaborer des échantillons de dimensions plus grandes, de forme oblongue de longueur 50 mm pour une largeur de 15 mm (Figure 4-10). En raison des problèmes d'inhomogénéité du champ de température déjà relevés, l'agrandissement des échantillons en SPS n'est pas

anodin et constitue un sujet de recherche pour l'utilisation de cette technique dans l'industrie (Voisin *et al* 2013, Voisin 2014).

Le frittage a été réalisé sous vide avec les paramètres expérimentaux suivants : température de frittage de 500°C, pression de 50 MPa, temps de maintien de 5 ou 10 minutes. Aucun problème n'est survenu au cours du frittage de ces grands échantillons qui ont atteint un taux de densification proche de 98% quelle que soit la durée du frittage (Tableau 4-2).

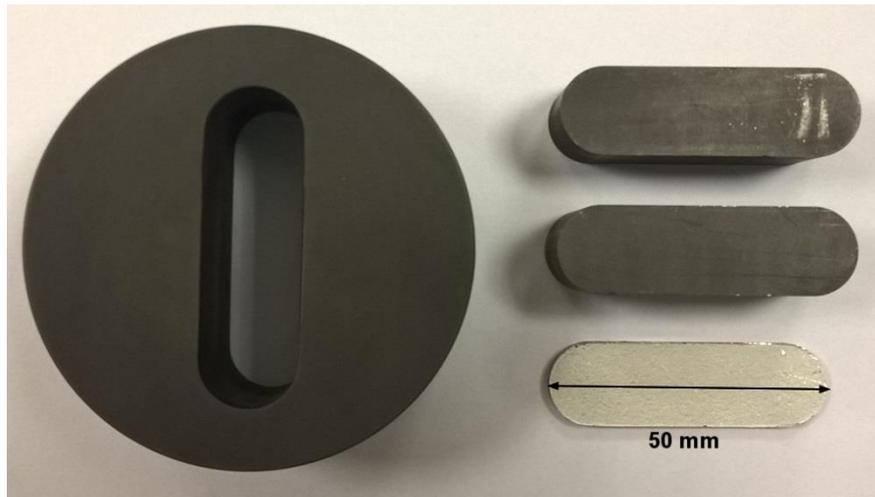


Figure 4-10 : Moule, pistons pour la fabrication d'échantillons oblongs.

Temps	m_{air}	m_{eau}	ρ (kg/m ³)	D (%)
10 min	1,82	1,13	2,64	97,99
5 min	1,75	1,09	2,64	97,96

Tableau 4-2 : taux de densification d'échantillons oblongs obtenus par frittage de poudres.

1.2.3. Conclusion

Le SPS est donc une technique de frittage qui permet d'obtenir une densification élevée de poudres d'aluminium et ceci sur des temps courts (pallier de 5 minutes). Il comporte cependant des incertitudes sur la température réelle de densification et les phénomènes liés à l'utilisation de courants de forte intensité ainsi qu'à de très grandes vitesses de chauffe sont encore méconnus. Malgré tout, des échantillons à base de poudres et de tailles différentes ont pu être élaborés avec une bonne reproductibilité et un haut niveau de densification.

Le frittage de poudres n'est pas la seule technique qui doit être validée. L'utilisation de feuillets d'aluminium pour l'élaboration d'un matériau composite par la technique fibre-

feillard a également été retenue pour être mise en place. Nous avons donc étudié l'application du SPS à la consolidation d'empilements de feuillets d'aluminium.

1.3. Soudage de feuillets d'aluminium

Afin d'appliquer la technique fibre-feillard à l'élaboration d'un composite C_f -Al, des premières études sans fibres ont été menées pour vérifier la capacité du SPS à souder les feuillets entre eux. En effet, le soudage de feuillets d'aluminium se heurte aux mêmes problèmes que le frittage de poudres liés à la présence de la couche d'alumine qui agit comme une barrière de diffusion (Siret 2010). En outre, étant donné la régularité des surfaces à souder, les mécanismes de dislocation de la barrière d'oxyde ne peuvent avoir lieu de la même façon qu'avec des poudres irrégulières. Il a donc été nécessaire de vérifier la faisabilité d'obtenir des échantillons consolidés à partir de feuillets d'aluminium et de déterminer les paramètres expérimentaux nécessaires pour y parvenir.

1.3.1. Matériaux et protocole expérimental

Des empilements de feuillets d'aluminium 1050 ont été placés dans le montage présenté précédemment (Figure 4-1) pour l'obtention d'échantillons disques de 15 mm de diamètre. L'empilement utilisé pour étudier le soudage de feuillets comporte deux feuillets d'une épaisseur de 500 μm entre lesquels trois feuillets d'une épaisseur de 25 μm ont été positionnés (Figure 4-11). L'utilisation de feuillets de 500 μm a permis l'obtention d'échantillons pouvant être aisément démoulés et manipulés, tandis que les feuillets de 25 μm sont les points d'intérêt de notre étude. Différentes températures de frittage ont été testées : 500, 550 et 575°C. Une pression de 50 MPa a été appliquée et la température maximale a été maintenue 10 minutes. Comme pour les poudres, la vitesse de chauffe a été fixée à 50°C/min jusqu'à $T_{\text{max}}-50^\circ\text{C}$ puis à 25°C/min.

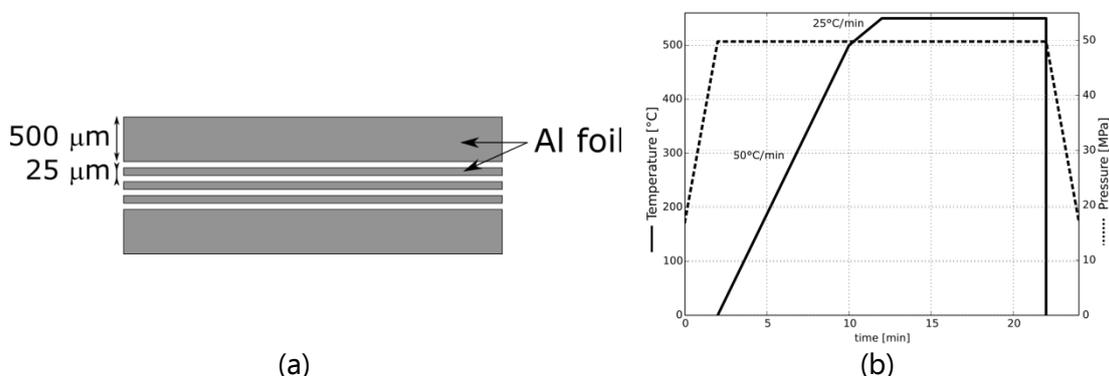


Figure 4-11 : (a) Schéma en coupe transverse de l'empilement de feuillets pour l'étude du soudage des feuillets d'aluminium – (b) Conditions expérimentales au cours du frittage pour $T_{\text{max}} = 550^\circ\text{C}$.

Les essais de consolidation à 575°C ont entraîné la fusion de l'aluminium, cela signifie que la température de l'échantillon a dépassé 660°C au moins en certains points. Dans ce cas, le montage n'étant pas étanche, l'aluminium fondu s'infiltré le long des pistons rendant l'élaboration de l'échantillon final impossible.

Les échantillons élaborés à 500 et 550°C semblent pour leur part bien consolidés. Cependant, les échantillons obtenus à 500°C ont subi des délaminages sur toute leur longueur au cours des étapes de préparation pour la microscopie (Figure 4-12) alors que les échantillons élaborés à 550°C n'ont pas subi cette ruine au cours de leur préparation. Ces derniers échantillons serviront donc de base pour la suite de nos travaux.

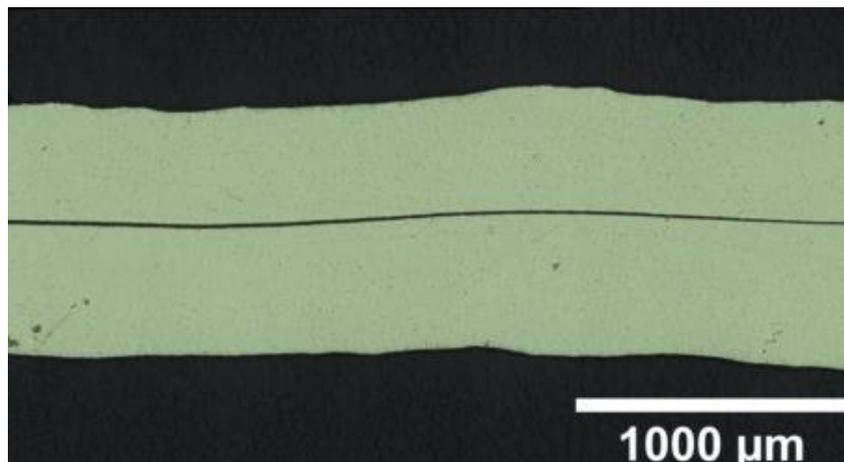


Figure 4-12 : Section transverse d'un échantillon élaboré à 500°C après préparation (MO).

1.3.2. Observation de la structure de feuillets soudés par SPS

Les échantillons élaborés avec une température de consigne de 550°C ont donc été observés en microscopie électronique : on remarque que la jonction entre les différents feuillets reste discernable malgré le fait que la consolidation semble effective (Figure 4-13). Des analyses EDS ont également permis de déterminer que la nature des composés qui apparaissent en clair sur les clichés contiennent du fer, principale impureté des aluminiums 1050. Un profil d'analyse chimique sur une telle section permet de mettre en exergue des pics de présence de l'oxygène au sein des échantillons. Ces pics d'oxygène coïncident avec les limites des couches de feuillets d'aluminium, mais également avec les composés ferreux présents dans l'échantillon.

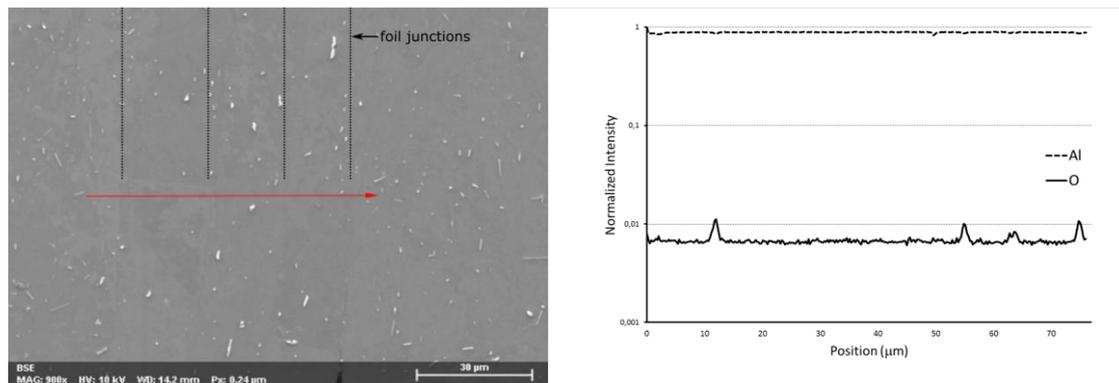


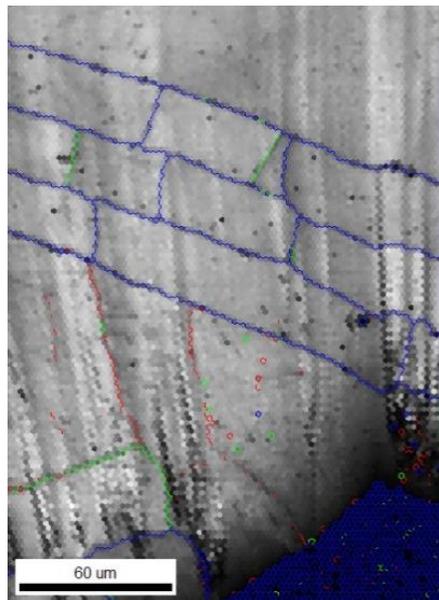
Figure 4-13 : Section transverse d'un échantillon élaboré à 550°C avec limite discernable des feuilletts initiaux et analyse de profil EDS le long de la flèche (MEB).

Sur les quatre jonctions que comporte l'analyse, trois sur les quatre présentent des pics de détection d'oxygène. L'avant dernier pic (à 65 μm) correspond en revanche à la présence d'un composé ferreux oxydé, a priori du fait d'avoir été mis en contact avec l'air après préparation ou sous l'effet du faisceau électronique. Ainsi, l'analyse présentée ici montre que la couche d'alumine initialement présente sur les feuilletts est toujours présente après élaboration mais a priori pas de façon continue.

Afin de faire l'étude de la microstructure des échantillons, de nombreuses attaques chimiques se sont révélées insatisfaisantes et la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD-Electron BackScatter Diffraction) a été utilisée pour faire apparaître la structure granulaire des échantillons. Pour cela, les échantillons ont été préparés par abrasion ionique afin d'éviter l'érouissage de la surface des échantillons, nuisible pour ce type de mesure. L'analyse par EBSD d'un échantillon de feuilletts d'aluminium élaboré à 550°C pendant 10 minutes montre qu'il n'y a pas de restructuration granulaire qui permet de lier les feuilletts entre eux (Figure 4-14). On retrouve en effet des grains de 25 μm de large là où ont été placés les feuilletts de 25 μm d'épaisseur et on distingue ainsi très bien la place initiale de chaque feuillet. S'il y a au cours du SPS une modification de la structure granulaire des feuilletts d'aluminium, elle n'a lieu que de façon isolée dans chacun des feuilletts.

Ce résultat peut être mis sur le compte de la non-élimination de la barrière d'alumine. En effet, celle-ci agissant comme une barrière à la diffusion, tout processus de restructuration granulaire passant par une diffusion entre grains est rendue impossible. A l'instar de l'effet des carbures d'aluminium le long de fibres de carbone, cette structure risque de poser des problèmes de résistance mécanique. Bien que les échantillons conservent leur intégrité au cours de la préparation des échantillons, la présence d'une couche fragile entre les feuilletts risque d'agir comme base de propagation de fissures et amener une ruine précoce du matériau lors de sollicitations fortes.

Le SPS permet donc d'obtenir une consolidation de feuillets d'aluminium en quelques minutes seulement avec une température pilote de 550°C déterminée comme étant la plus fiable pour assurer l'obtention d'échantillons ayant une bonne intégrité. Cependant, les analyses microstructurales menées montrent que la couche d'alumine n'est pas entièrement supprimée au cours du procédé.



Boundaries : rotation angle	
Min	Max
2°	5°
5°	15°
15°	180°

Figure 4-14 : Résultat d'analyse EBSD sur un échantillon d'aluminium élaboré à 550°C.

1.4. Conclusion sur l'utilisation du SPS

Les campagnes d'essais que nous avons menées sur l'élaboration d'échantillons d'aluminium par SPS confirment un problème déjà soulevé dans la littérature : la température pilote, mesurée relativement loin de l'échantillon, ne donne aucune assurance quant à la température atteinte par l'échantillon. Nos tentatives de mesure effectuées ont souffert de beaucoup trop de sources d'erreurs pour être exploitables.

Cependant, que l'échantillon soit élaboré à partir de poudres d'aluminium ou de feuillets, le SPS s'avère être une solution efficace pour obtenir des échantillons consolidés de façon reproductible. Dans le cas des poudres, des niveaux de densification élevés ont été obtenus dès 5 minutes de maintien à 500°C et ce, même pour l'obtention d'échantillons de grande taille. Dans le cas de feuillets, après un ajustement de la température à 550°C, une consolidation effective des différentes couches de l'empilement initial a bien été obtenue en 10 minutes de maintien, même si la présence d'alumine le long des feuillets initiaux laisse planer des doutes quant à l'effectivité réelle de la liaison créée entre feuillets.

L'obtention d'échantillons d'aluminium bien consolidés par SPS ouvre donc la voie à l'obtention de matériaux composites. La technique et la faisabilité expérimentale de l'incorporation des fibres longues de carbone dans l'aluminium – en poudres ou en feuillets – est la première problématique à laquelle il faut répondre.

2. INCORPORATION DU RENFORT

2.1. Méthodes d'incorporation du renfort pour l'élaboration d'un CMM par voie solide

Dans le cas de renforts discontinus isotropes, il suffit de mélanger les poudres d'aluminium et les renforts pour élaborer un CMM par voie solide. Par contre, l'incorporation de renforts anisotropes en voie d'élaboration solide est une problématique à part entière car il est impératif de pouvoir contrôler l'orientation des renforts pour exploiter leurs propriétés de la façon souhaitée.

Dans le cas de renforts anisotropes discontinus (fibres courtes de carbone, particules de morphologie spéciale...), des procédés de mélanges de poudres avec les renforts peuvent être utilisés. Par la suite, le produit fritté peut être extrudé afin de finalement atteindre l'orientation souhaitée pour les mèches de fibres (Lalet 2010).

Dans le cas de renforts continus en revanche (fibres, filaments...), les renforts doivent être placés avant la consolidation de la matrice car les fibres ne peuvent pas être réarrangées a posteriori de l'étape de frittage. Pour cela, plusieurs procédés peuvent être utilisés. Une technique consiste à effectuer un pré-dépôt de poudres sur les renforts en les faisant défiler en continu dans un bain de poudre (Sanguinetti Ferreira *et al* 2006). Cette technique a été appliquée dans le cadre d'un composite à matrice titane renforcé par des filaments de SiC. Après enduction, les filaments ont été positionnés selon l'architecture d'un composite unidirectionnel puis l'étape de frittage a été effectuée. Cette technique est cependant impossible à réaliser dans le cadre de fibres de carbone, étant donné leur diamètre inférieur d'un ordre de grandeur (entre 6 et 10 μm contre plus de 100 μm pour les filaments de SiC) ainsi que leur présentation sous forme multi filamentaires qui empêcherait une enduction convenable des filaments.

La technique de barbotine est une alternative qui consiste à immerger les fibres dans une solution constituée d'un liant polymère et d'un solvant dans lequel la poudre est mise en suspension. Le solvant est évaporé puis le liant polymère est dégradé lors de l'étape de frittage (Even 2000, Ueno *et al* 2007, Even *et al* 2008). Cependant, le placement des fibres n'est pas réellement contrôlé par cette technique. La dispersion des renforts dans la barbotine ne peut être assurément homogène et les fibres sont susceptibles de « dériver » au cours de l'étape de frittage sous l'effet notamment de la pression (fiber swimming).

En ce qui concerne l'utilisation de feuillets pour la matrice, elle est tout à fait indiquée pour des renforts continus : les fibres peuvent être déposées de façon contrôlée entre les feuillets. De plus, l'utilisation de cette technique réduit fortement la dérive des renforts (Goetz

et al 1993, Nicolaou *et al* 1995). Elle a cependant des défauts, comme le « earing effet », qui est le résidu de porosités de part et d'autre des filaments après frittage (Guo *et al* 1993, Bordere *et al* 1996). Cette technique est cependant maîtrisée pour la fabrication industrielle de composites à matrice titane renforcés par des fibres de carbone (Watt *et al* 2015). Encore une fois, les filaments de SiC sont manipulables et permettent un placement un à un pour obtenir différents agencements en fonction des propriétés recherchées. Cependant, il n'en va pas de même avec les fibres de carbone du fait de leur diamètre beaucoup plus faible que celui des filaments SiC. L'incorporation des fibres longues de carbone et sa maîtrise ont donc été des étapes clés de notre étude de l'élaboration du composite Al-C_f.

2.2. Incorporation du renfort lors de l'utilisation de poudres

2.2.1. Fibres de carbone

Par rapport aux expériences menées dans le cadre de l'élaboration en voie liquide, les fibres de carbone utilisées en voie solide ont été changées. Nous avons utilisé des fibres de 3 000 filaments non torsadés référencées YS-80A produites par Nippon Graphite Fiber (Tableau 4-3).

Par ailleurs, le désensimage de ces fibres a été effectué par traitement thermique à 400°C pendant 30 minutes après vérification de leur comportement par ATG comme cela avait été présenté dans le Chapitre 3 - 1.2.1.1.

Propriétés	Valeur	Unités
Diamètre des filaments	7	µm
Module en traction	785	GPa
Résistance en traction	3630	MPa
Elongation à rupture	0,5	%
Conductivité thermique axiale	320	W/(m.K)
Densité	2,17	g/cm ³

Tableau 4-3 : Propriétés des fibres YS-80A.

2.2.2. Essais d'incorporation par barbotine

Deux barbotines distinctes ont été trouvées dans la littérature pour l'incorporation de fibres longues de carbone dans des poudres :

- 1) Une simple suspension de poudres d'aluminium dans de l'éthanol (Ueno *et al* 2007) dans lequel les fibres sont plongées avant que l'ensemble soit séché sous air pendant 3 jours puis fritté.
- 2) Du PMMA dissout dans de l'acétone auquel la poudre de titane est ajoutée. La barbotine est ensuite versée dans un moule oblong avant d'y incorporer les fibres et de les disperser par une action mécanique répétée. L'acétone est ensuite évaporée et le PMMA se dégrade au cours du frittage (Even 2000).

Les tentatives de reproduire ces deux barbotines ont échoué. Dans chacun des cas, les fibres de carbone sont restées agrégées en surface ou au fond de la barbotine voire se sont déformées sous les actions mécaniques appliquées. Cette solution a donc été abandonnée au profit d'une mise en place manuelle des fibres entre des couches de poudre d'aluminium.

2.2.3. Echantillons C_f-Al_{poudre}

Suite aux échecs avec la barbotine, les fibres de carbone ont donc été placées telles quelles entre deux couches de poudre d'aluminium dans le moule de 15 mm de diamètre (Tableau 4-4). La masse de poudre choisie correspond à la masse d'un cylindre d'aluminium d'un diamètre 15 mm (celui du moule) et d'une hauteur de 2 mm densifié à 95%. Les filaments ont été « étalés » sur la largeur pour limiter leur agrégation et il a été supposé que la dérive des filaments au cours de la mise en œuvre était susceptible de permettre l'obtention d'une distribution acceptable des filaments dans la matrice.

Couche	Composition	Schéma en coupe de l'empilement
A	Poudre 307±10 mg	
1	une fibre UD	1 ●●●●●●●●
B	Poudre 307±10 mg	
2	Une fibre UD	2 ●●●●●●●●
C	Poudre 307±10 mg	

Tableau 4-4 : Composition et schéma d'un échantillon pour l'étude de l'incorporation de fibres de carbone dans la poudre d'aluminium.

Même si nous avons constaté la présence de filaments isolés, bien enrobés d'aluminium, les filaments sont restés globalement agrégés (Figure 4-15). Le passage de 5 à 10 minutes n'a pas permis de modifier ce résultat (Figure 4-16).

Suite à ces premiers essais, l'incorporation des fibres longues de carbone dans de la poudre d'aluminium n'a donc pas permis l'obtention d'une répartition satisfaisante des

filaments de carbone pour permettre d'espérer un bon renforcement de la matrice. Il reste tout de même important de noter certains points positifs, le premier étant que la densification de l'aluminium n'a pas été impactée par l'ajout des fibres de carbone.



Figure 4-15 : Plan large en microscopie optique d'un échantillon poudre-fibres de carbone fritté à 500°C, 5 minutes sous 50 MPa

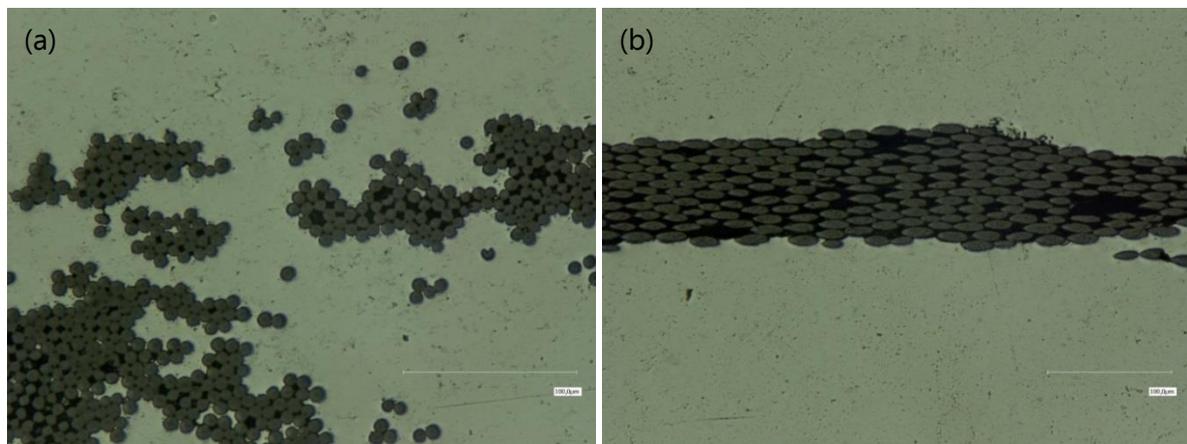


Figure 4-16 : Clichés en microscopie optique d'échantillons composites frittés 5 minutes (a) et 10 minutes (b) à 500°C sous 50 MPa.

De plus, des observations supplémentaires au MEB montrent que l'aluminium entoure bien les filaments qui se sont isolés du reste de la fibre (Figure 4-17). En EBSD notamment, on voit que les grains d'aluminium sont parfaitement déformés autour des filaments. En outre, la majeure partie des filaments en contact avec l'aluminium n'est pas endommagée suite au frittage. Enfin, à l'échelle des observations réalisées, les interfaces entre les filaments de carbone et l'aluminium ne semblent pas contenir de produits de réaction.

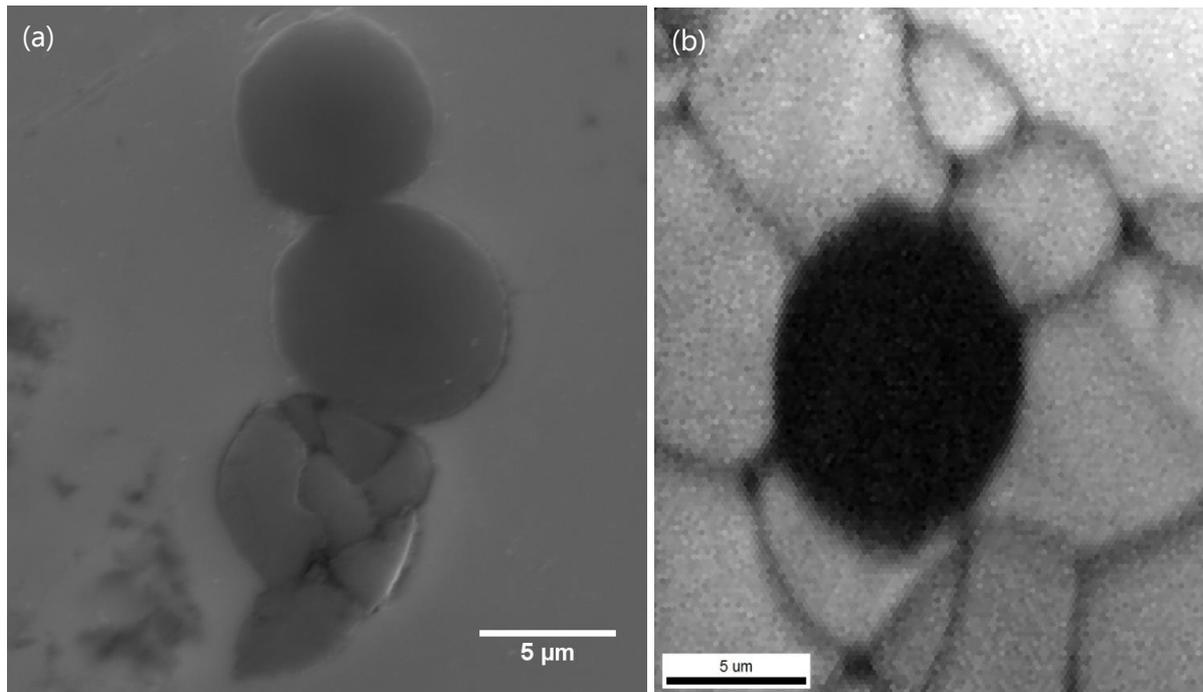


Figure 4-17 : (a) Observation MEB de filaments isolés dans la matrice aluminium – (b) observation en EBSD d'un filament isolé faisant apparaître les joints de grains de l'aluminium.

En conclusion, l'incorporation des fibres de carbone dans la poudre d'aluminium n'a pas permis, d'obtenir une répartition homogène des filaments qui pourrait permettre un renforcement efficace de la matrice. Cependant, les caractérisations effectuées aux abords de filaments isolés donnent des informations qui s'avèrent positives vis-à-vis des expériences tentées. Comme prévu par la littérature, le développement d'une technique permettant d'entourer chaque filament avec de la poudre d'aluminium pourrait ainsi permettre d'obtenir des échantillons composites bien consolidés avec un endommagement faible des renforts et un taux de densification élevé. L'usage de poudres de granulométrie plus fine – inférieure au diamètre des fibres soit $<10\mu\text{m}$ – pourrait également permettre à l'aluminium de s'infiltrer plus efficacement entre les filaments de carbone tout en réduisant leur endommagement. Cependant, la subdivision de la poudre d'aluminium augmente les surfaces libres et donc la quantité d'oxyde, ce qui est néfaste pour le frittage du matériau. En outre l'utilisation de telles poudres nécessite des précautions d'emploi pour la sécurité des personnels et nous avons choisi de ne pas aller plus loin dans nos investigations sur l'utilisation de poudres.

2.3. Incorporation du renfort lors de l'utilisation de feuillets

Les études de soudage de feuillets d'aluminium par SPS avaient conclu à la définition des paramètres expérimentaux suivants : une température de 550°C maintenue pendant 10 minutes sous une pression de 50 MPa (Figure 4-18). Contrairement aux échantillons

poudre, la technique d'incorporation du renfort semble moins problématique dans la mesure où la technique fibre-feuillard consiste simplement à empiler successivement les feuillets de matrice et les fibres orientées dans la direction souhaitée. L'enjeu est donc de parvenir à obtenir une bonne pénétration des fibres par l'aluminium, ce que nous n'avons pas pu obtenir avec les poudres.

Comme dans l'étude sans renfort, des feuillets de 500 et 25 μm ont été utilisés pour la fabrication des échantillons, à la différence que deux fibres de carbone ont été introduites manuellement entre les feuillets de 25 μm d'épaisseur (Figure 4-19).

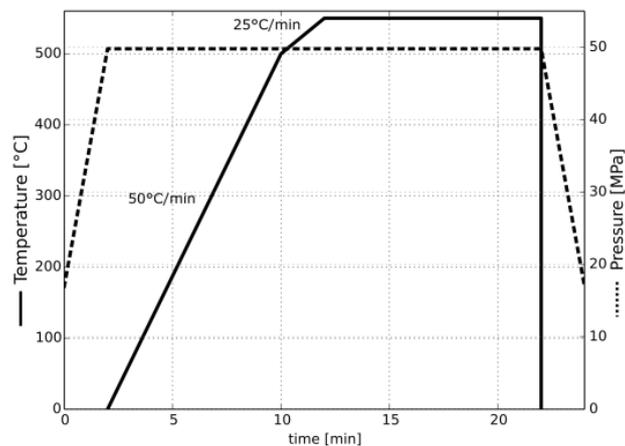


Figure 4-18 : Profils de température et de pression pour l'élaboration d'échantillons feuillets.

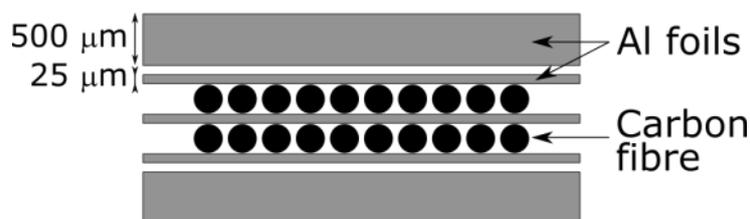


Figure 4-19 : Schéma de l'empilement pour l'étude de l'incorporation des fibres dans des échantillons feuillets.

2.3.1. Premiers échantillons fibres-feuillets

L'observation de sections transverses des échantillons obtenus montre que les fibres de carbone maintiennent leur position après la mise en œuvre, la structure du matériau pouvant ainsi s'apparenter à celle d'un matériau multicouche. Cependant, l'aluminium n'a pas du tout pénétré la fibre. Il est cependant notable que les filaments en contact avec l'aluminium sont sertis par la matrice, limitant le déchaussement des filaments au cours de la préparation. En microscopie électronique, avec une profondeur de champ plus importante, il

s'avère que les filaments se sont écrasés les uns contre les autres, au point que les espaces entre filaments sont remplis par des débris d'autres filaments, créant ainsi une masse continue de carbone. L'aluminium ne peut donc pas pénétrer entre les filaments.

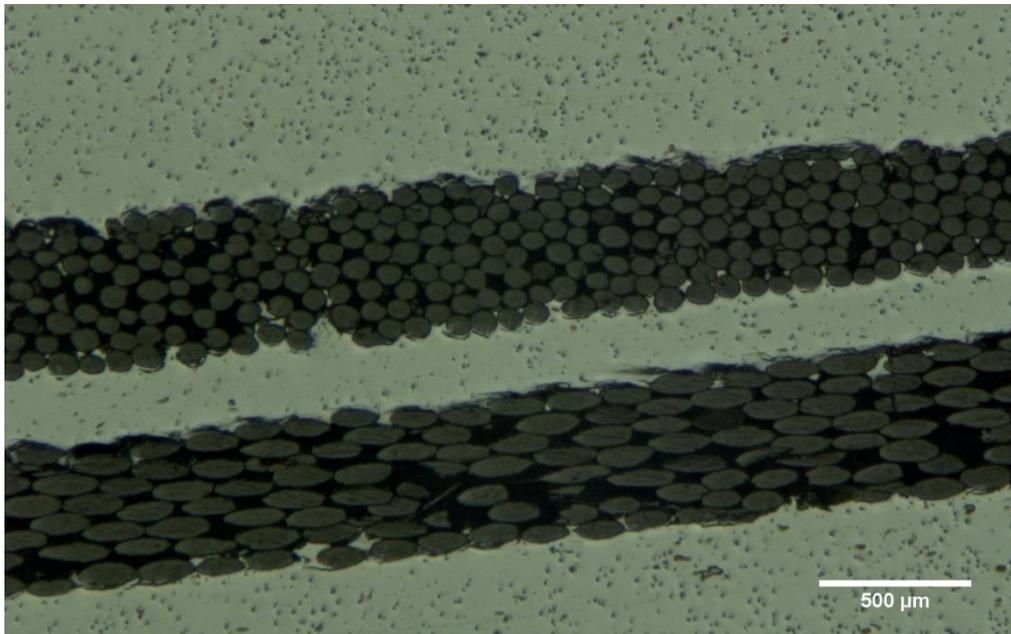


Figure 4-20 : Observation au microscope optique d'un échantillon fibre-feuillets.

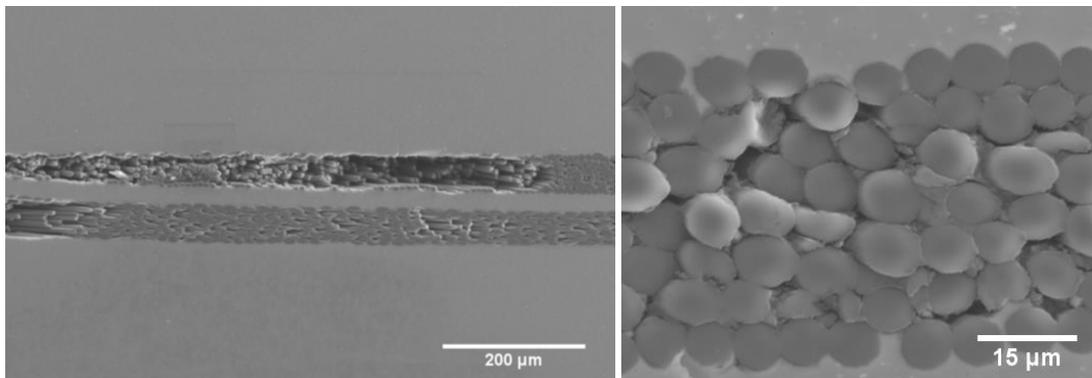


Figure 4-21 : Observations MEB d'un échantillon fibres-feuillets.

Malgré ces résultats au cœur des fibres, des observations faites sur les parties plus excentrées des échantillons, où l'épaisseur de la fibre est restreinte à un ou deux filaments seulement, ont révélé que l'aluminium les entoure parfaitement, et ce, sans les endommager (Figure 4-22).

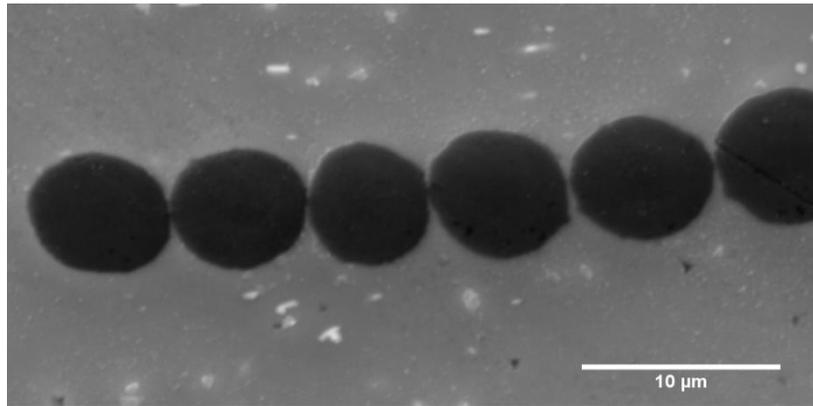


Figure 4-22 : Observation MEB sur le bord d'un échantillon fibre-feuillet.

Pour améliorer les résultats obtenus, notamment limiter l'écrasement important des fibres, la pression a par la suite été appliquée à chaud et non dès le début du chauffage de l'échantillon. De plus, les fibres ont été au préalable étalées « au maximum » en largeur pour limiter leur épaisseur à un petit nombre de filaments, comme c'est le cas sur les zones excentrées où l'aluminium a bien entouré les filaments.

2.3.2. Application différée de la pression

Des échantillons ont été élaborés de la même façon que les précédents, excepté l'application de la pression qui a été faite au cours des deux dernières minutes de chauffage, soit lorsque la température est comprise entre 500 et 550°C (Figure 4-23).

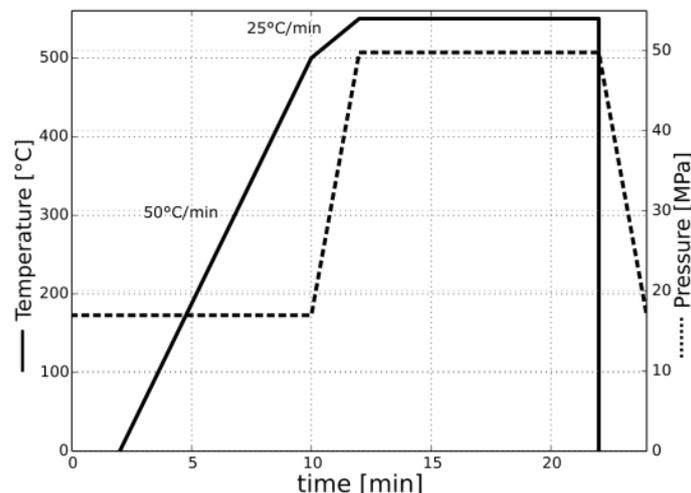


Figure 4-23 : Profils de température et de pression appliqués pour l'amélioration des échantillons fibre-feuillets.

Le résultat de cette modification s'avère très positif : on obtient ainsi des fibres de carbone quasi-parfaitement pénétrées par l'aluminium avec un endommagement assez limité des filaments de carbone (Figure 4-24).

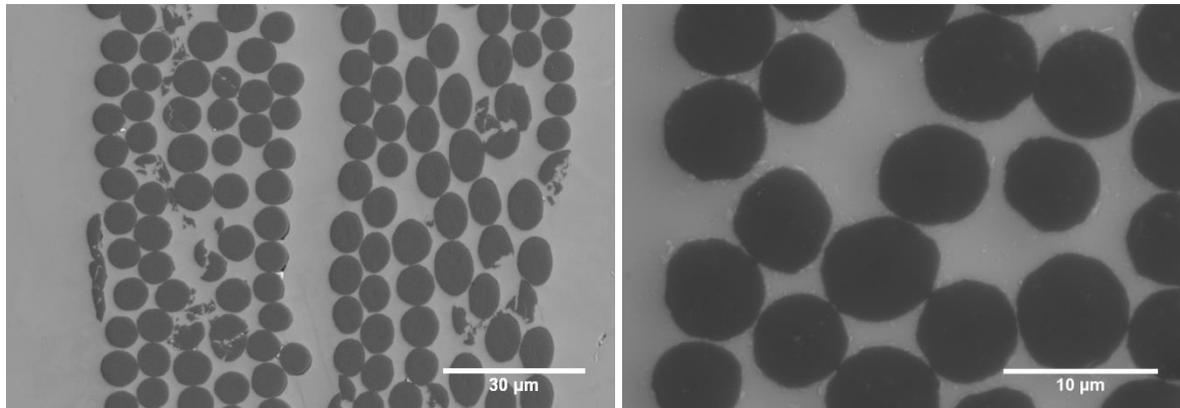


Figure 4-24 : Observations MEB d'un échantillon fibre feuillet obtenu avec application différée de la pression.

L'application de la pression uniquement à partir d'une température de 500°C a ainsi permis à l'aluminium de pénétrer entre les filaments des fibres de carbone. A cette température, l'aluminium serait donc a priori dans un état de viscosité suffisamment avancé pour se déformer entre les filaments sans que ces derniers ne s'écrasent les uns sur les autres comme cela avait été observé lorsque la pression était exercée dès le début de la mise en œuvre. Chaque filament se retrouve donc entouré d'aluminium, même ceux espacés de moins d'un micromètre. Un tel mécanisme de pénétration doit cependant être validé par plus d'observations, notamment par l'étude de l'influence du temps sur la pénétration de l'aluminium.

2.3.3. Temps de maintien isotherme

Plusieurs durées de maintien ont été étudiées pour obtenir une idée de l'influence du temps de maintien isotherme. Des échantillons ont donc été maintenus 5, 10 et 20 minutes avec une application différée de la pression. Il s'est avéré qu'un maintien de 5 minutes est insuffisant : l'aluminium n'a pas suffisamment pénétré entre les filaments et il y a également des problèmes de cohésion entre le carbone et l'aluminium ainsi que du déchaussement de filaments (Figure 4-25). En revanche, lorsque le temps de maintien est de 10 ou 20 minutes, les observations ne présentent pas de déchaussement de filaments et très peu de zones de décohésion (Figure 4-24, Figure 4-26).

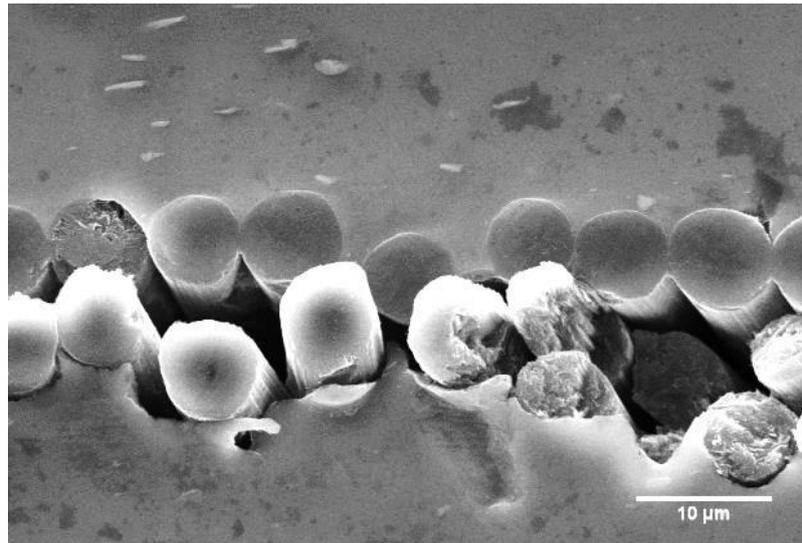


Figure 4-25 : Décohésions entre le carbone et l'aluminium pour un maintien isotherme de 5 minutes.

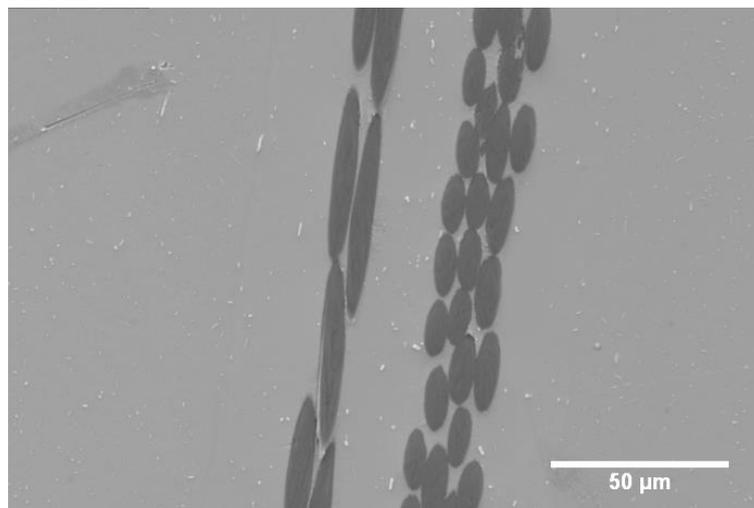


Figure 4-26 : Observation MEB d'un échantillon obtenu avec un maintien isotherme de 20 minutes.

Ces observations montrent donc que le mécanisme permettant d'obtenir une pénétration complète est un mécanisme qui dépend du temps, comme peut l'être le fluage. Des caractérisations sont cependant nécessaires pour déterminer plus précisément le mécanisme entraînant un tel résultat ainsi que l'impact de la présence des fibres sur la microstructure de l'aluminium et la présence ou non de carbures d'aluminium à l'interface fibres/matrice.

3. ANALYSES DES INTERFACES FIBRES-MATRICE

En raison de la méthode d'élaboration et des questions qui se posent sur les mécanismes de pénétration de l'aluminium entre les filaments, l'étude des interfaces est susceptible de donner des informations sur la qualité du composite élaboré. Il est important de les étudier de près et de les caractériser d'un point de vue physico-chimique pour déterminer la présence de produits potentiellement dommageables pour les propriétés du matériau, les carbures d'aluminium notamment. L'étude précise des interfaces et des produits présents ou non peut permettre de déterminer s'il y a eu ou non présence de phases liquides au cours de l'élaboration des échantillons composites.

3.1. Analyses EDS

Des analyses EDS ont été faites sur un MEB FEG. Ce type d'équipement permet d'avoir une meilleure brillance et donc de travailler à une tension d'accélération plus faible qu'un MEB classique. Ainsi, la taille de la cascade électronique est réduite, permettant d'atteindre des grossissements plus forts et d'améliorer la précision spatiale d'analyse.

Des observations à des tensions d'accélération de 5 et 10 kV font apparaître que des composés sont présents tout autour des filaments de carbone. Bien que l'aluminium a bien pénétré dans des interstices étroits d'une centaine de nanomètres, certaines zones encore plus fines semblent exemptes d'aluminium et des décohésions semblent présentes entre les filaments et la matrice ; mais cette impression peut également être liée au relief laissé par la préparation. La présence de ces composés est surtout observable en électrons secondaire, tandis qu'ils n'apparaissent pas nettement en électrons rétro-diffusés et sans contraste chimique apparent bien que leur taille soit d'un ordre de grandeur détectable. Cela peut s'expliquer si les composés sont présents uniquement en surface.

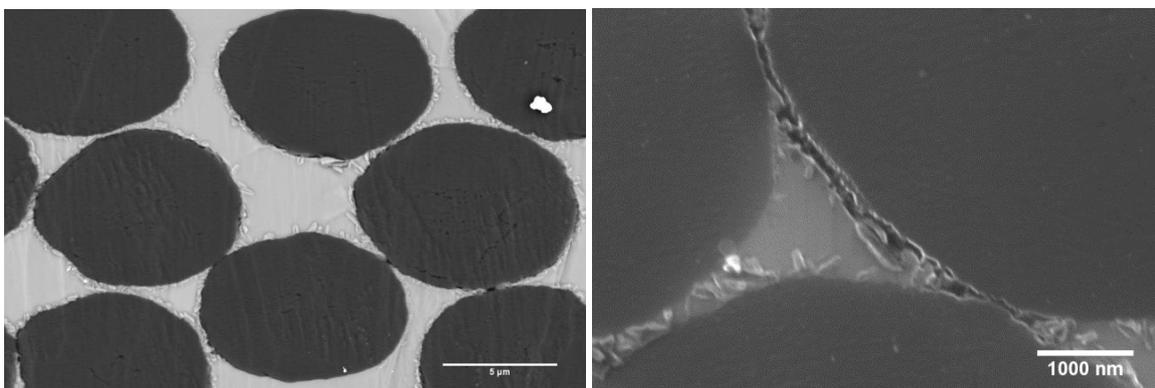


Figure 4-27 : Observations au MEB-FEG des interfaces fibres-matrice.

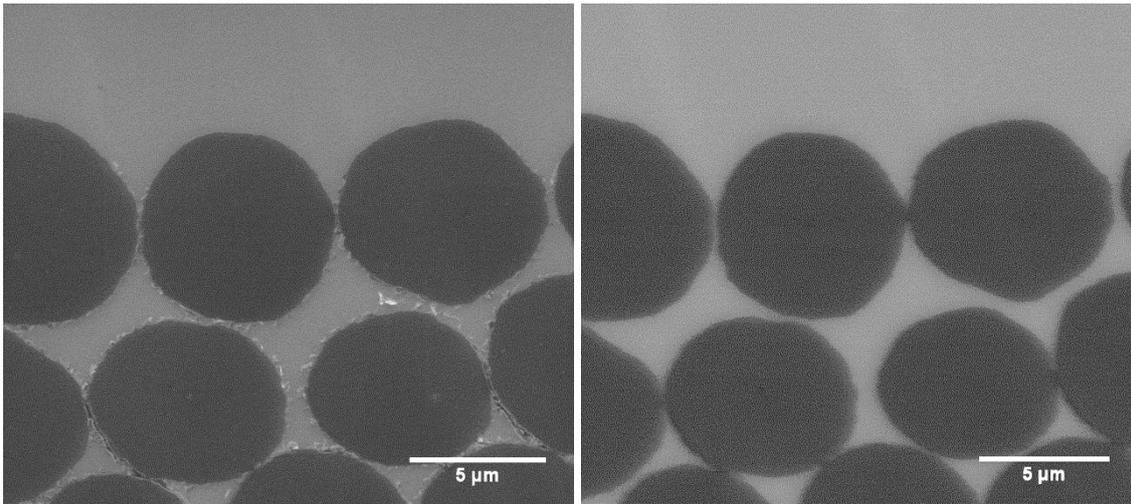


Figure 4-28 : Comparaison des observations en SE et BSE à 10 kV.

Des analyses chimiques ont été effectuées en EDS pour déterminer la nature de ces composés. Une cartographie chimique a donc été réalisée (Figure 4-29) : elle montre que le carbone ne dépasse pas la circonférence des filaments et que l'aluminium n'empiète pas non plus sur les fibres de carbone. En revanche, les composés présents sur le pourtour des filaments sont composés d'aluminium et d'oxygène uniquement, sans carbone, menant à la conclusion qu'ils sont des composés d'alumine. L'origine de tels composés d'alumine peut être le résultat de la rupture de la couche d'alumine présente initialement sur les feuillets d'aluminium. Cette alumine avait été détectée à l'interface de soudage entre les feuillets lors des essais sans renfort (cf. Chapitre 4 : 1.3.2). La présence des filaments de carbone est susceptible de favoriser la rupture mécanique de cette couche d'alumine en lui imposant une déformation plus importante que la surface plane d'un autre feuillet.

La présence de carbures d'aluminium n'a donc pas été mise en évidence à cette échelle d'analyse. Pour descendre encore en échelle d'analyse, une lame mince a été fabriquée pour des observations au microscope électronique en transmission (MET) sur une zone semblable à celle encadrée sur la Figure 4-29.

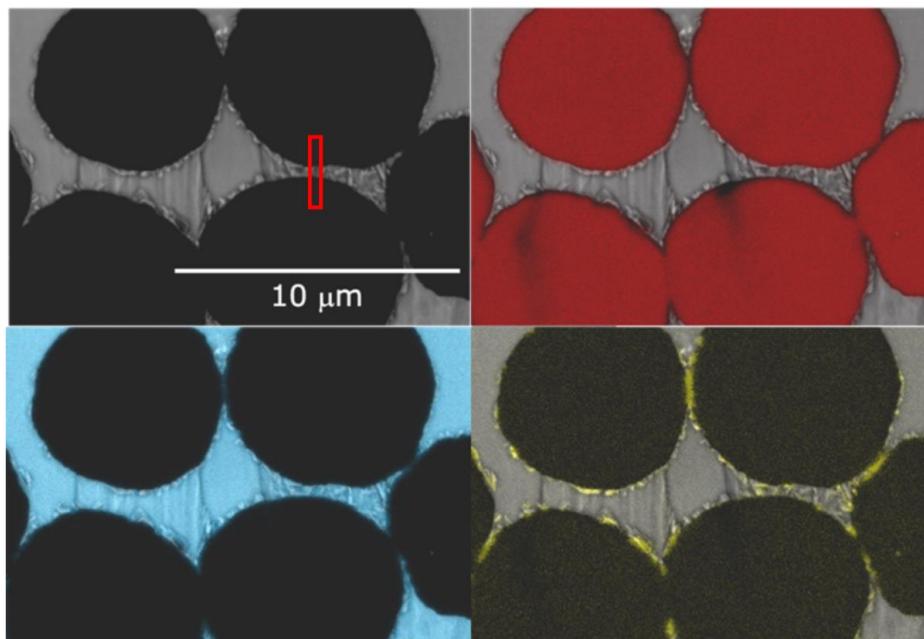


Figure 4-29 : Cliché MEB et cartographies EDS associées du carbone (rouge), de l'aluminium (bleu) et de l'oxygène (jaune) sur une section d'échantillon composite à 5 kV.

3.2. Fabrication d'une lame mince

L'observation au microscope électronique à transmission requiert un échantillon qui soit transparent aux électrons. Pour y parvenir, il faut amincir l'échantillon à quelques dizaines de nanomètres seulement. Plusieurs techniques sont possibles pour y parvenir. Une préparation par FIB (Focused Ion Beam) permet de choisir exactement la zone à observer et ainsi d'isoler des particularités ou des zones d'intérêt.

Le MEB/FIB est doté de deux systèmes : (i) une colonne électronique qui permet les observations MEB classique par bombardement d'électrons ; (ii) une colonne ionique qui permet des observations par bombardement d'ions gallium et/ou la découpe de l'échantillon par abrasion selon le courant utilisé ; lorsqu'il est assez fort, l'incidence des ions gallium à la surface de l'échantillon arrachent la matière qu'ils rencontrent. La colonne électronique est verticale tandis que la colonne ionique est désaxée de 52° par rapport à la première.

Une lame mince d'une surface totale de 20 micromètres par 9 micromètres a été réalisée avec une zone de transparence de $10 \times 9 \mu\text{m}^2$. Au préalable, une couche de platine est déposée pour protéger la zone à extraire de l'abrasion ionique utilisée pour faire la découpe. Une buse projette sur la surface visée un gaz précurseur hydrocarbure contenant du platine tandis que le bombardement électronique ou ionique permet le craquage de ces molécules et le dépôt du platine. Au total, le dépôt effectué est de 3 μm d'épaisseur.

Une fois la zone protégée, le faisceau ionique est utilisé pour creuser de part et d'autre de la future lame. Des découpes sont ensuite réalisées au fond ainsi que sur un côté. Sur le dernier côté, un point d'attache est conservé pour que la lame ne tombe pas. Ensuite, une aiguille micrométrique est approchée de la lame et soudée avec du platine à un de ses coins. La découpe est achevée et la lame peut être sortie en manipulant l'aiguille.

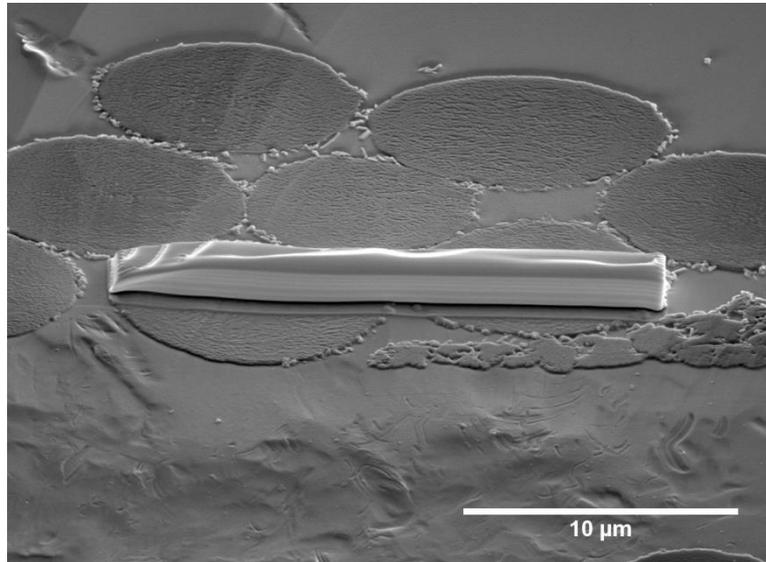


Figure 4-30 : Dépôts de protection en platine sur l'échantillon.

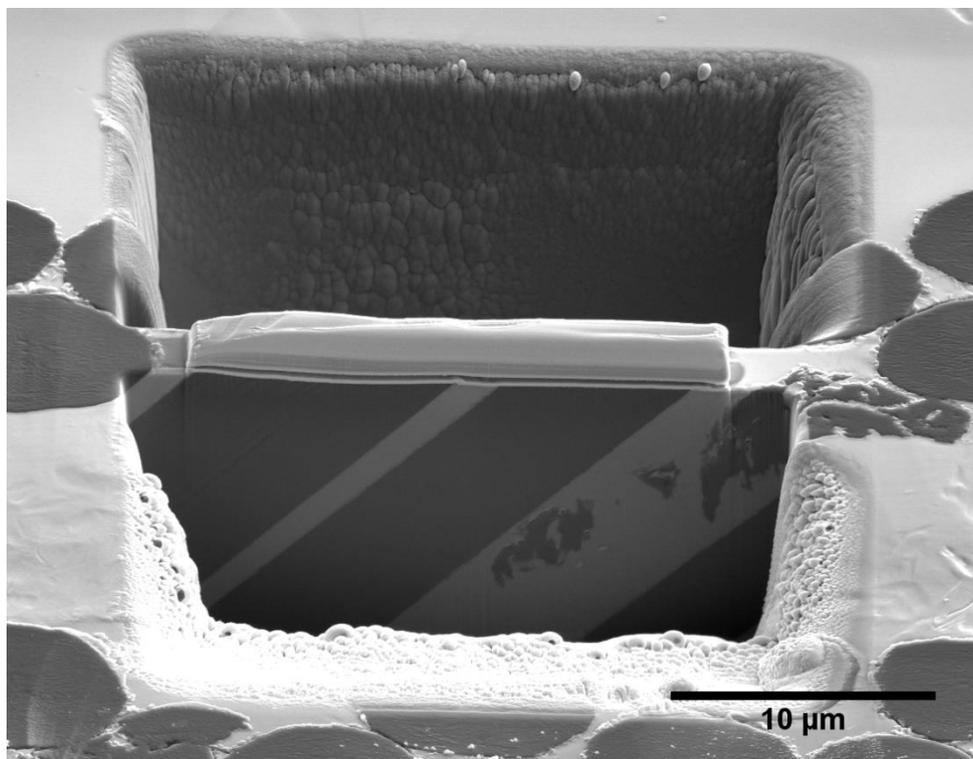


Figure 4-31 : Première étape de découpe de la lame mince.

La lame est ensuite posée sur un support et soudée à ses deux coins inférieurs puis l'aiguille est coupée. L'amincissement se fait par abrasions successives et de façon symétrique des deux côtés (l'échantillon est retourné systématiquement) pour éviter toute déflexion en plusieurs étapes avec un courant de filament de plus en plus faible (de 2,5 nA à 80 pA, tension d'accélération de 30kV). Petit à petit, la lame devient transparente au faisceau d'électrons (Figure 4-32). L'échantillon est enfin « douché » sous un faisceau d'ions accélérés par 5 kV et un courant de filament de 10 pA pour supprimer toute contamination de la surface (dépôts de Ga notamment).

La lame a conservé son intégrité pendant tout le processus et aucune décohésion n'est visible entre les filaments de carbone et la matrice sur toute la longueur des interfaces mises à jour.

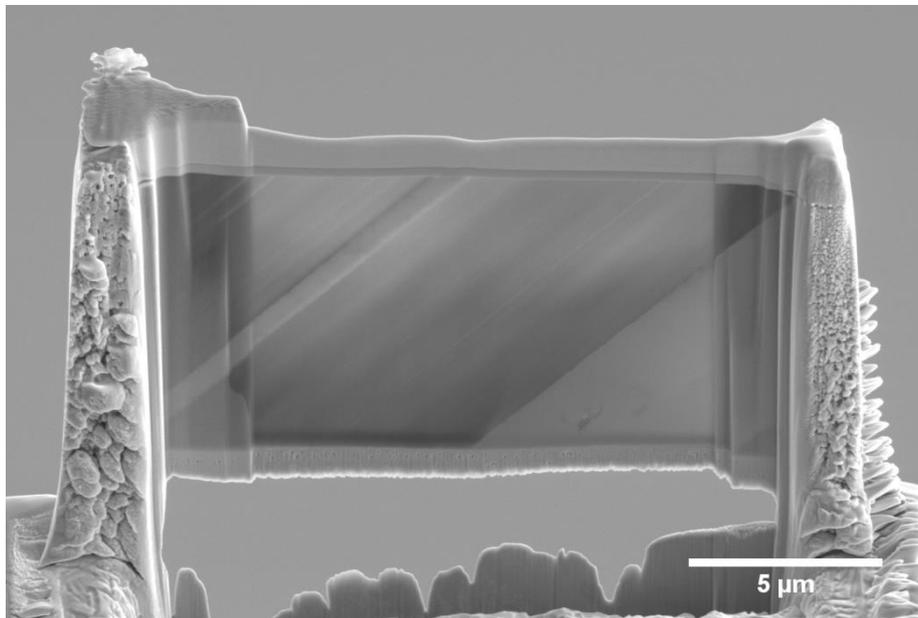


Figure 4-32 : Lame soudée sur son support après amincissement.

3.3. Observations au MET

La lame mince fabriquée contient des interfaces entre fibres et aluminium dans un interstice inférieur à 1 µm qui ont été caractérisées par EDS. Des cristaux sous forme de latte de moins de 500 nm de long pour quelques dizaines de nanomètres de large ont été mis en évidence le long des filaments de carbone et identifiés comme étant des carbures d'aluminium (Figure 4-33).

Des observations à plus fort grossissement ont permis de faire apparaître les réseaux cristallins présents au sein de l'échantillon. Le grossissement sur les fibres de carbone montre des plans espacés de 3,3 Å (Figure 4-34), ce qui correspond à la distance entre deux plans

graphitiques. Cette structure de plans alignés le long de l'axe de la fibre correspond à celle des fibres haut module à structure oignon (cf. Chap2.2.2.1).

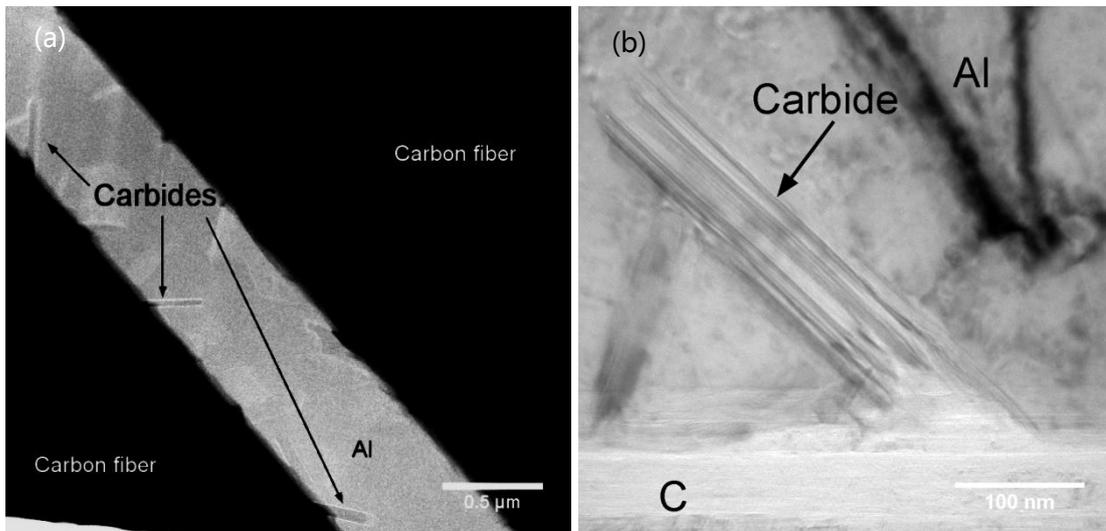


Figure 4-33 : (a) Observation STEM de l'aluminium infiltré entre deux filaments de carbone mettant en évidence la présence de cristaux le long des filaments ; (b) grossissement sur un cristal de carbure.

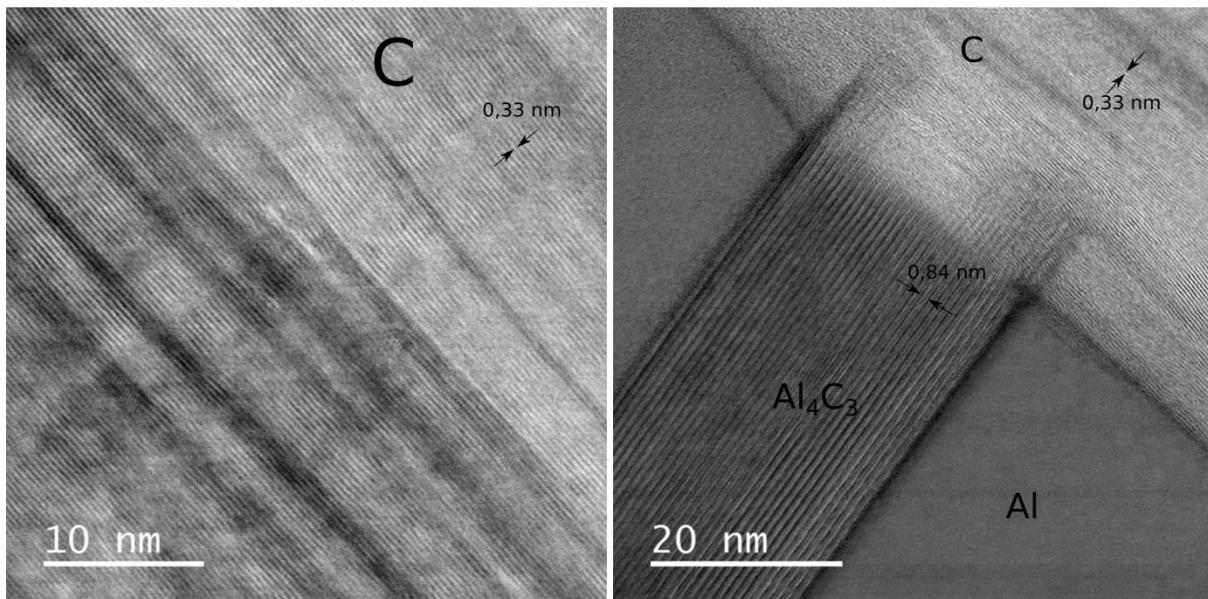


Figure 4-34 : Observations TEM mettant en évidence les plans cristallins des entités présentes.

Au niveau des pieds des cristaux de carbure, les fibres de carbone présentent une protubérance carbonée. Aucune épitaxie n'a cependant été décelée entre ces protubérances et les carbures. Le réseau des carbures mis en évidence montre que des plans cristallins sont alignés parallèlement à l'orientation des lattes. Ces plans sont espacés de 8,4 Å, ce qui correspond bien aux observations répertoriées sur des carbures formés lors de la mise en

œuvre de composites Al-C_f (Yang *et al* 1991, de Sanctis *et al* 1994, Steffens *et al* 1997). Les plans mis en évidence ici sont les plans (0001) du carbure.

En revanche, une correspondance a pu être mise en évidence entre les carbures et l'aluminium. En effet, des plans réticulaires (111) de l'aluminium (distance inter-réticulaire de 2,4 Å) sont parallèles aux plans (0001)_{Al₄C₃} au niveau du pied des carbures. Il semble donc que l'aluminium se restructure proche des carbures lorsqu'ils sont formés. Ces observations sont également en accord avec la littérature citée précédemment.

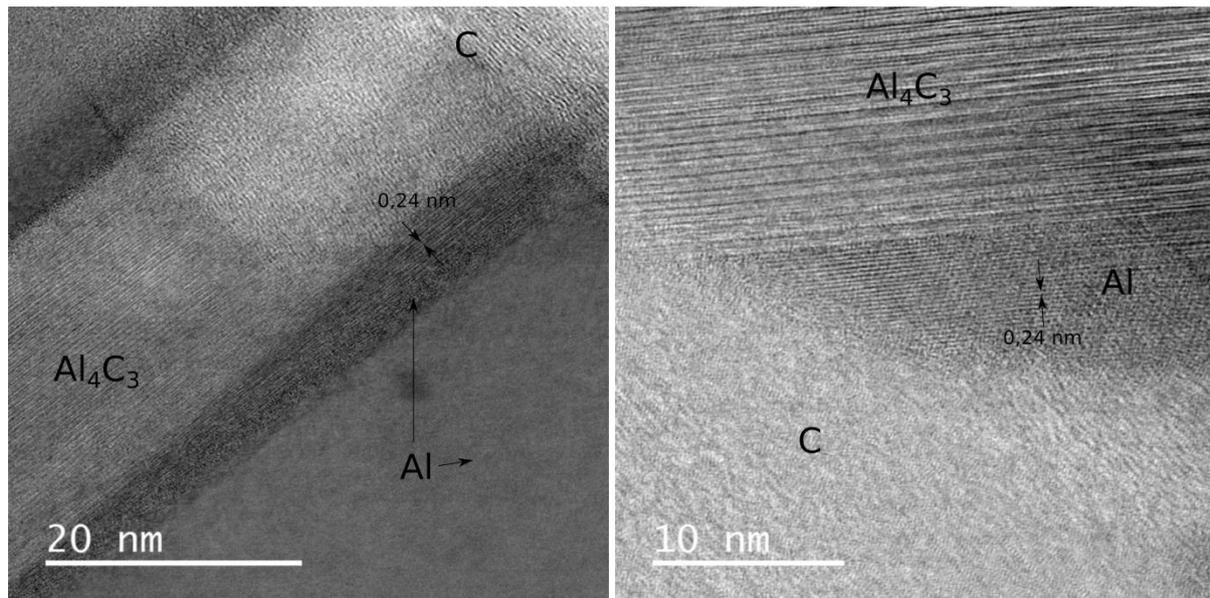


Figure 4-35 : Clichés MET mettant en évidence l'alignement des plans réticulaires (111) de l'aluminium au pied de carbures d'aluminium.

3.4. Observations EBSD

Comme cela avait été fait pour les échantillons de feuillets seuls, des analyses EBSD ont été réalisées sur des échantillons comportant des fibres pour avoir accès à la structure granulaire de l'aluminium au niveau des interfaces entre feuillets et fibres de carbone. Dans les échantillons ne contenant pas de fibres, il avait été conclu à l'absence de restructuration granulaire ainsi qu'à toute forme de fusion de l'aluminium au niveau des interfaces. Dans les échantillons contenant des fibres, beaucoup plus de grains sont observables. La précision des analyses réalisées n'a pas permis d'observer des grains dans les interstices entre filaments très proches (Figure 4-36) mais il a été possible de le faire dans des zones de quelques μm^2 (Figure 4-37). Il n'y a plus un unique grain dans l'épaisseur des feuillets initiaux mais de petits grains sont présents, proches voire même entre des filaments de carbone. Certains grains sont déformés entre les filaments tandis que d'autres grains sont isolés à l'intérieur des fibres de carbone.

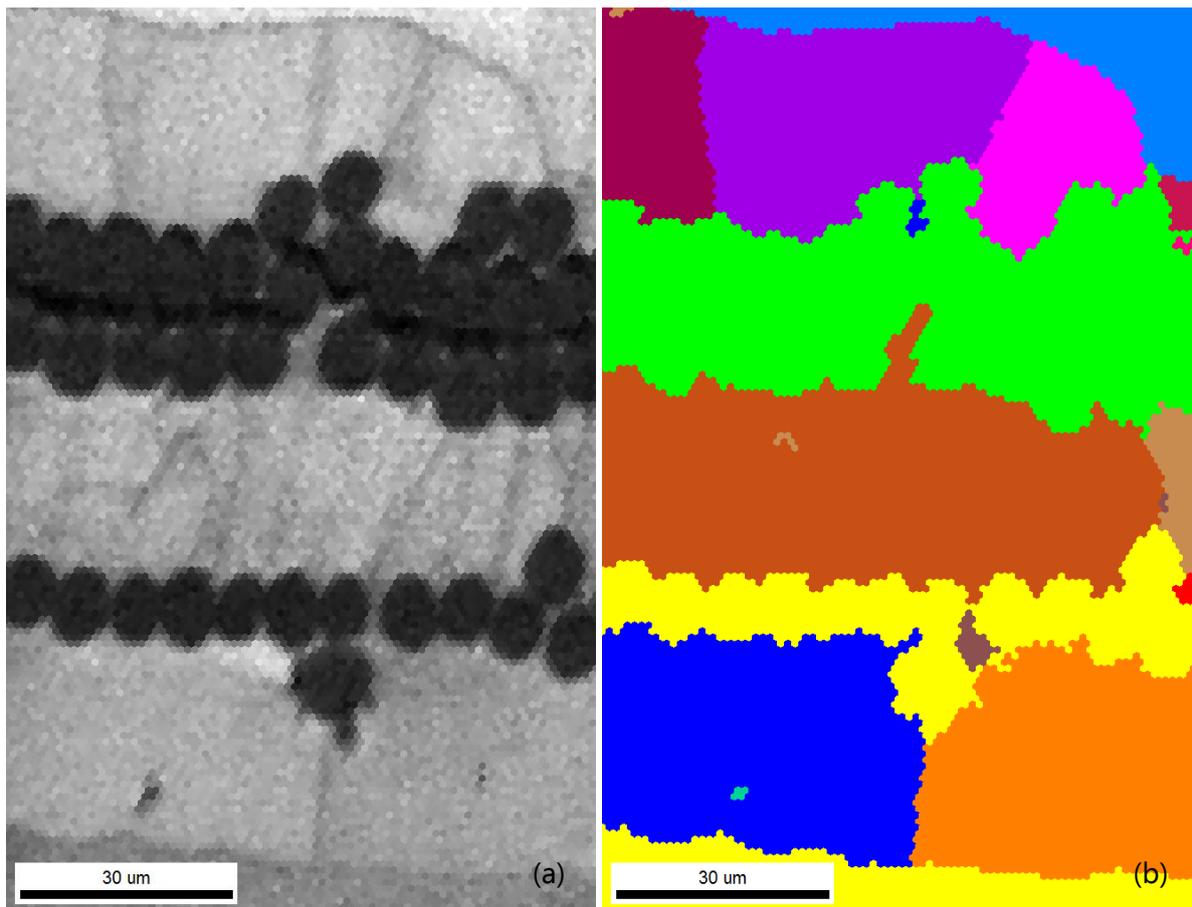


Figure 4-36 : Analyse EBSD – (a) image en niveau de gris – (b) : coloration de chaque grain avec une couleur unique (désorientation de 15°).

Aux jonctions entre feuillets d'aluminium sans fibre, les mêmes observations peuvent être faites que dans les échantillons qui ne contiennent pas de fibres : il n'y a pas de grains présents spécifiquement sur ces interfaces mais la limite entre les feuillets initiaux est bien observable par le prolongement d'un joint de grain sur tout le long de la jonction (bas de la Figure 4-36).

La présence des fibres de carbone entraîne donc une modification de la structure granulaire des feuillets d'aluminium. Tandis que le soudage de feuillets seuls ne change pas la structure de l'aluminium, l'addition des fibres entraîne la formation de nouveaux grains et a priori d'une réelle jonction entre des feuillets distincts.

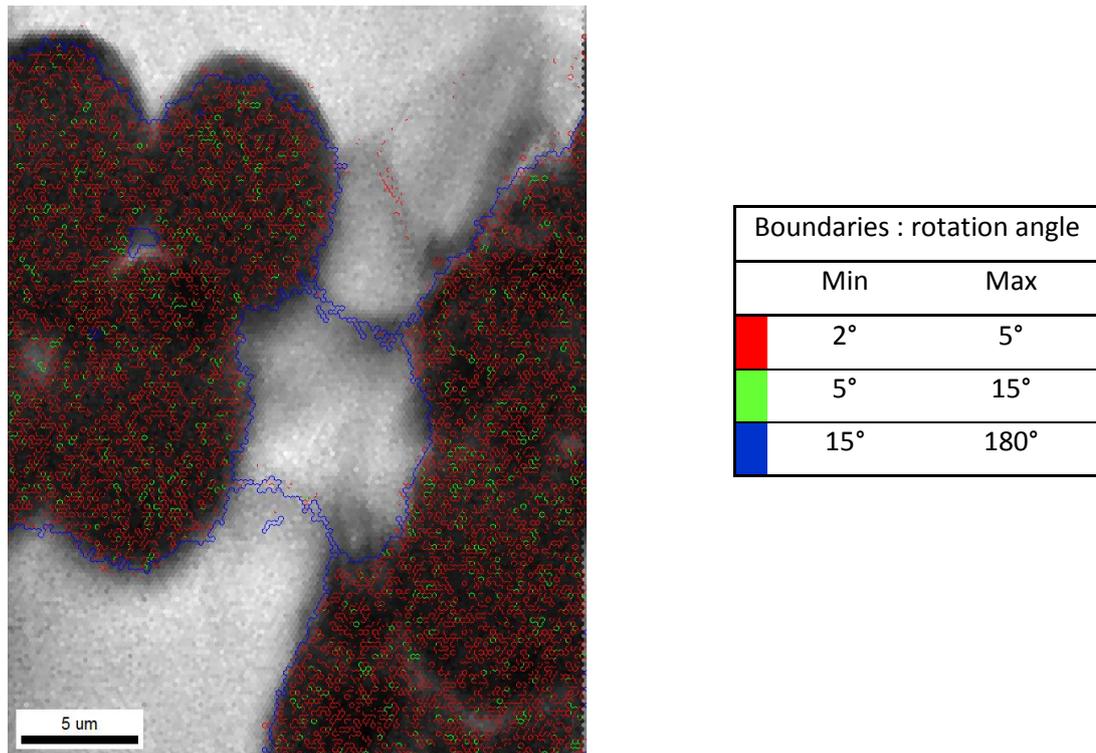


Figure 4-37 : Analyse EBSD mettant en évidence la présence de petits grains proches et entre des filaments de carbone.

3.5. Conclusions sur les phénomènes d'infiltration de l'aluminium

L'ensemble des observations expérimentales et caractérisations menées a permis de décrire l'ensemble de la structure et des interfaces des échantillons composites obtenus par SPS. Dans les échantillons ne contenant pas de fibres de carbone, il a été montré que le soudage des feuillets ne fait pas intervenir de restructuration granulaire et que la couche d'alumine présente initialement sur les feuillets d'aluminium peut être retrouvée par analyse chimique le long de l'interface entre feuillets.

L'addition de fibres de carbone modifie considérablement les observations effectuées. L'alumine peut toujours être retrouvée au sein des échantillons mais sous forme d'amas entourant les filaments de carbone (Figure 4-29). Leur présence semble ainsi permettre une meilleure dislocation de cette couche d'alumine, ce qui est le mécanisme précurseur de l'activation des phénomènes de frittage de l'aluminium.

Par ailleurs, la présence d'aluminium dans des interstices aussi étroits que ceux observés en microscopie électronique (Figure 4-27) pose la question du mécanisme de cette pénétration. Il a été observé suite aux essais de frittage à 575°C que la fusion des échantillons rend impossible l'élaboration d'échantillons par SPS. En effet, du fait que le montage n'est

pas hermétique, l'aluminium s'infiltrer alors le long des pistons et aucun échantillon ne peut être récupéré (cf §1.3). De plus, il a été montré que l'application de la pression à chaud est un paramètre indispensable pour obtenir une bonne pénétration de l'aluminium entre les filaments de carbone (cf. §2.3.2). Le fluage de l'aluminium est donc le premier mécanisme impliqué dans la bonne pénétration de l'aluminium dans les fibres de carbone. Lorsque l'aluminium est préchauffé, il est dans un état viscoplastique avancé qui lui permet de se déformer entre les filaments, favorisant la rupture de la couche d'alumine et activant les mécanismes de frittage permettant éventuellement la formation de nouveaux grains. Les phénomènes de fluage étant dépendants du temps, ils sont corroborés par le fait qu'un maintien de 5 minutes à 550°C soit insuffisant pour atteindre une pénétration complète de l'aluminium entre les filaments de carbone.

Cependant, la présence des carbures d'aluminium et les observations faites des réseaux cristallins (Figure 4-35) suggèrent que l'état liquide a été atteint par l'aluminium. En effet, le carbone peut être considéré insoluble dans l'aluminium solide (Massalski *et al* 1990) et Steffens *et al* ont montré que la formation du carbure Al_4C_3 ne peut avoir lieu à l'état solide (Steffens *et al* 1997). Des études ont montré qu'en SPS, la température peut être largement supérieure aux points de contact entre deux particules d'aluminium en raison de la convergence du courant électrique vers les zones de contact entre particules dont la section est restreinte (Nagae *et al* 2002). Dans la technique fibre-feuillard utilisée, des points chauds peuvent se créer de la même façon dans les zones de contact entre feuillets et filaments. De tels points chauds peuvent alors entraîner une fusion locale de l'aluminium qui peut s'infiltrer entre les filaments de carbone sous l'action de la pression mécanique. Il est probable que les carbures d'aluminium se forment au cours de cette étape. Par la suite, plus l'infiltration progresse, plus la surface de contact grandit entre l'aluminium liquide et les filaments. Les points chauds sont alors susceptibles de se résorber.

En conclusion, il semble que des gradients de plusieurs dizaines de degrés par μm puissent se mettre en place au cours du procédé. Cette possibilité est un point encore largement débattu dans de nombreuses études du procédé SPS pour déterminer la température réelle et les gradients atteints au sein des échantillons, qu'ils soient conducteurs électriques ou non (Anselmi-Tamburini *et al* 2005, Vanmeensel *et al* 2005, Räthel *et al* 2009, Wang *et al* 2010, Wei *et al* 2012, Voisin *et al* 2014).

4. OBTENTION D'ÉCHANTILLONS MULTICOUCHES PAR LA METHODE FIBRES-FEUILARDS

Des échantillons multicouches, de 15 mm de diamètre, ont été élaborés par la technique fibre-feuillards avec les paramètres expérimentaux suivants : température de 550°C maintenue pendant 10 minutes sous une pression de 50 MPa appliquée entre 500 et 550°C. L'empilement utilisé est un empilement de feuillets d'aluminium de 25 μm d'épaisseur avec une fibre de carbone insérée entre deux feuillets successifs. Au total, les échantillons comportent vingt couches de fibres. Des échantillons comportant uniquement de l'aluminium ont également été élaborés par un empilement de 21 feuillets de 25 μm .

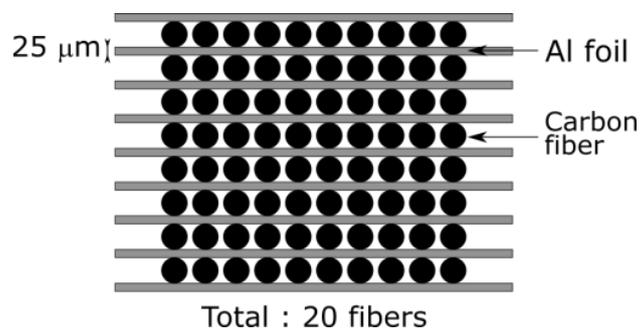


Figure 4-38 : Schéma de l'empilement pour l'élaboration d'échantillons composites.

Les observations de sections des échantillons élaborés montrent que l'augmentation du nombre de couches ne modifie pas les microstructures et les propriétés des interfaces observées avec deux couches de fibres (Figure 4-19). L'infiltration de l'aluminium entre les filaments de carbone n'est pas perturbée par la présence d'un nombre plus important de couches (Figure 4-39). La position de chaque fibre ainsi que leur orientation est de plus bien conservée. La morphologie de l'empilement contient cependant des défauts liés à leur mise en place manuelle : la densité de filaments n'est pas uniforme sur toute l'épaisseur. La fraction volumique de carbone peut être estimée à une moyenne de 40% au cœur des échantillons par analyse d'images sur des clichés à grossissement moyen comme celui de la Figure 4-39(a).

De la même façon, des échantillons oblongs de 50 mm de long pour 15 mm de large (cf. Chapitre 4 : 1.2.2.3) ont pu être élaborés, notamment en vue de caractérisations macroscopiques. A l'instar des échantillons de 15 mm de diamètre, l'infiltration de l'aluminium s'est révélée reproductible avec les mêmes conditions expérimentales.

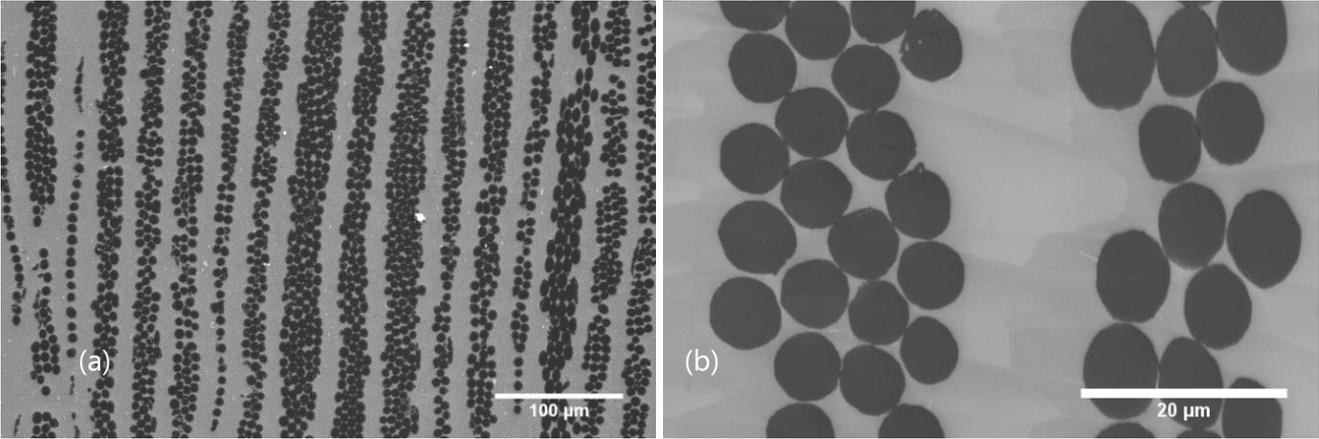


Figure 4-39 : Observations MEB d'un échantillon composite 20 couches pour deux grossissements.

5. CONCLUSION

Le SPS a été choisi pour l'élaboration de matériaux composites d'aluminium renforcés par des fibres longues de carbone en voie solide. Cette technique s'est révélée efficace pour la densification de poudres d'aluminium dès 5 minutes de maintien à 500°C. Il a cependant été montré qu'il est très difficile de connaître la température réelle à laquelle le frittage est effectué. Dans le cas de feuillets d'aluminium, un soudage effectif a été observé pour un maintien au moins égal à 10 minutes à 550°C. Des analyses EDS ont cependant montré que la couche d'alumine initialement présente sur les feuillets reste discernable créant ainsi des interfaces au sein du matériau. Aucune restructuration granulaire n'est observée sur les échantillons ne contenant que de l'aluminium.

La densification de poudres d'aluminium par SPS a pu être obtenue dès 500°C avec des taux supérieurs à 98% dès 5 minutes sous une pression de 50 MPa. En revanche, l'incorporation des fibres de carbone dans les poudres n'a pas pu être réalisée avec succès et aucun échantillon composite n'a fait l'objet d'étude approfondie dans ce cas.

L'utilisation de feuillets a pour sa part été une réussite. L'adaptation des paramètres expérimentaux, notamment l'application de la pression à chaud et un maintien de 10 minutes à 550°C à la température de frittage, a permis l'obtention d'échantillons composites par la technique fibre-feuillard. La position des fibres a été très bien conservée au sein de ces échantillons, ce qui peut ouvrir la voie à de nombreuses architectures composites. En outre, le taux de fibres peut être modulé via l'utilisation de feuillets plus fins et/ou de fibres contenant plus de filaments.

L'ensemble des caractérisations effectuées sur ces matériaux a montré que le processus d'infiltration de l'aluminium fait sûrement intervenir de la fusion locale du métal et la formation de carbures d'aluminium n'a par conséquent pas été complètement évitée. Des caractérisations mécanique et thermique doivent être menées afin de déterminer les propriétés du matériau par rapport aux objectifs définis dans les chapitres précédents et déterminer la criticité des différents défauts de microstructure observés.

BIBLIOGRAPHIE

- Anselmi-Tamburini U, Gennari S, Garay J E and Munir Z A 2005 Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions *Mater. Sci. Eng. A* **394** 139–48
- Bonifacio C S, Holland T B and Van Benthem K 2013 Evidence of surface cleaning during electric field assisted sintering *Scr. Mater.* **69** 769–72
- Bordere S, Magny C, Marchal K, Bellet M and Levaillant C 1996 Prediction of the pore-closing kinetics during the consolidation stage of SiC unidirectional long fibers: titanium alloy matrix composites *J. Mater. Process. Technol.* **62** 100–7
- Even C 2000 *Conception, élaboration et caractérisation d'un matériau composite à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone* (Université Sciences et Technologies - Bordeaux I) Online: <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00003634>
- Even C, Arvieu C and Quenisset J M 2008 Powder route processing of carbon fibres reinforced titanium matrix composites *Compos. Sci. Technol.* **68** 1273–81
- Goetz R L, Kerr W R and Semiatin S L 1993 Modeling of the consolidation of continuous- fiber metal matrix composites via foil- fiber- foil techniques *J. Mater. Eng. Perform.* **2** 333–40
- Guo Z X and Derby B 1993 Fibre uniformity and cavitation during the consolidation of metal-matrix composite via fibre-mat and matrix-foil diffusion bonding *Acta Metall. Mater.* **41** 3257–66
- Lalet G 2010 *Composites aluminium/fibres de carbone pour l'électronique de puissance* (Université Sciences et Technologies - Bordeaux I) Online: <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00538480>
- Li X P, Yan M, Imai H, Kondoh K, Schaffer G B and Qian M 2013 The critical role of heating rate in enabling the removal of surface oxide films during spark plasma sintering of Al-based bulk metallic glass powder *J. Non-Cryst. Solids* **375** 95–8
- Liu Z Y, Sercombe T B and Schaffer G B 2007 The Effect of Particle Shape on the Sintering of Aluminum *Metall. Mater. Trans. A* **38** 1351–7
- Massalski T B, Okamoto H and ASM International 1990 *Binary alloy phase diagrams* (Materials Park, Ohio: ASM International)
- Muñoz S and Anselmi-Tamburini U 2010 Temperature and stress fields evolution during spark plasma sintering processes *J. Mater. Sci.* **45** 6528–39
- Nagae T, Yokota M, Nose M, Tomida S, Kamiya T and Saji S 2002 Effects of pulse current on an aluminum powder oxide layer during pulse current pressure sintering *Mater. Trans.* **43** 1390–1397
- Nicolaou P D, Semiatin S L and Piehler H R 1995 Design of metal-matrix composite consolidation practices based on the foil/fiber/foil approach *Scr. Metall. Mater.* **32** 57–62
- Räthel J, Herrmann M and Beckert W 2009 Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during Field Assisted Sintering (FAST) *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** 1419–25

- de Sanctis M, Pelletier S, Bienvenu Y and Guigon M 1994 On the formation of interfacial carbides in a carbon fibre-reinforced aluminium composite *Carbon* **32** 925–30
- Sanguinetti Ferreira R A, Arvieu C, Guillaume B and Quenisset J M 2006 Titanium matrix composites processed by continuous binder-powder coating: An alternative fabrication route *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **37** 1831–6
- Siret O 2010 *Etude de la soudabilité à froid des alliages d'aluminium : influence de la sollicitation mécanique sur la création des jonctions métalliques* phdthesis (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne) Online: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00586094/document>
- Steffens H-D, Reznik B, Kruzhanov V and Dudzinski W 1997 Carbide formation in aluminium-carbon fibre-reinforced composites *J. Mater. Sci.* **32** 5413–7
- Ueno T, Yoshioka T, Sato K, Makino Y and Endo M 2007 Fabrication of high thermal conductive aluminum/ graphitic fiber composites by pulsed electric current sintering *Funtai Oyobi Fummatsu YakinJournal Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **54** 595–600
- Vanmeensel K, Laptev A, Hennicke J, Vleugels J and Vanderbiest O 2005 Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering *Acta Mater.* **53** 4379–88
- Voisin T 2014 *Exploration de la voie SPS pour la fabrication d'aubes de turbine pour l'aéronautique : développement d'un alliage TiAl performant et densification de préformes* (Toulouse 3) Online: <http://www.theses.fr/2014TOU30109>
- Voisin T, Durand L, Karnatak N, Le Gallet S, Thomas M, Le Berre Y, Castagné J-F and Couret A 2013 Temperature control during Spark Plasma Sintering and application to up-scaling and complex shaping *J. Mater. Process. Technol.* **213** 269–78
- Voisin T, Monchoux J-P, Hantcherli M, Mayer S, Clemens H and Couret A 2014 Microstructures and mechanical properties of a multi-phase β -solidifying TiAl alloy densified by spark plasma sintering *Acta Mater.* **73** 107–15
- Wang C, Cheng L and Zhao Z 2010 FEM analysis of the temperature and stress distribution in spark plasma sintering: Modelling and experimental validation *Comput. Mater. Sci.* **49** 351–62
- Watt G C ., Kyle-Henney S, Crocombe A D and Ogin S L 2015 Tensile stress-strain behaviour of multiaxial metal matrix composites ICCM 20 (Copenhagen) Online: <http://iccm20.org/fullpapers/file?f=zRDv7OnWyV>
- Wei S, Zhang Z-H, Shen X-B, Wang F-C, Sun M-Y, Yang R and Lee S-K 2012 Simulation of temperature and stress distributions in functionally graded materials synthesized by a spark plasma sintering process *Comput. Mater. Sci.* **60** 168–75
- Yang M and Scott V D 1991 Carbide formation in a carbon fibre reinforced aluminium composite *Carbon* **29** 877–9
- Yu-cheng W, Zheng-yi F, Wei-ming W and Han-xiong Z 2002 Temperature field distribution in Spark Plasma Sintering of BN *J. Wuhan Univ. Technol.-Mater Sci Ed* **17** 19–21

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 4-1 : Schéma de montage du SPS.....	139
Figure 4-2 : Modélisation de la distribution des lignes de courant électrique au cours du frittage par SPS avec un matériau (a) isolant électrique et (b) conducteur électrique (Anselmi-Tamburini <i>et al</i> 2005).....	140
Figure 4-3 : Clichés MEB et distribution granulométrique de la poudre utilisée mesurée par diffraction laser.....	142
Figure 4-4 : Consignes de température et de pression en fonction du temps.....	142
Figure 4-5 : Montage expérimental avec un thermocouple pilote et un thermocouple de mesure.	143
Figure 4-6 : ΔT après stabilisation en fonction de l'épaisseur (finale prévue pour la poudre).	144
Figure 4-7 : Illustration du problème de déplacements dans le montage dans le cadre de mesures thermiques.	144
Figure 4-8 : Evolution de la cote du piston au cours du frittage de trois échantillons poudre d'épaisseur différente.....	145
Figure 4-9 : Plan large d'un échantillon fritté avec un palier de 5 minutes à 500°C sous 50 MPa.....	146
Figure 4-10 : Moule, pistons pour la fabrication d'échantillons oblongs.....	147
Figure 4-11 : (a) Schéma en coupe transverse de l'empilement de feuillets pour l'étude du soudage des feuillets d'aluminium – (b) Conditions expérimentales au cours du frittage pour $T_{max} = 550^{\circ}C$	148
Figure 4-12 : Section transverse d'un échantillon élaboré à 500°C après préparation (MO).	149
Figure 4-13 : Section transverse d'un échantillon élaboré à 550°C avec limite discernable des feuillets initiaux et analyse de profil EDS le long de la flèche (MEB).	150
Figure 4-14 : Résultat d'analyse EBSD sur un échantillon d'aluminium élaboré à 550°C.	151
Figure 4-15 : Plan large en microscopie optique d'un échantillon poudre-fibres de carbone fritté à 500°C, 5 minutes sous 50 MPa.....	156
Figure 4-16 : Clichés en microscopie optique d'échantillons composites frittés 5 minutes (a) et 10 minutes (b) à 500°C sous 50 MPa.	156

Figure 4-17 : (a) observation MEB de filaments isolés dans la matrice aluminium – (b) observation en EBSD d'un filament isolé faisant apparaître les joints de grains de l'aluminium.....	157
Figure 4-18 : Profils de température et de pression pour l'élaboration d'échantillons feuillets.	158
Figure 4-19 : Schéma de l'empilement pour l'étude de l'incorporation des fibres dans des échantillons feuillets.....	158
Figure 4-20 : Observation au microscope optique d'un échantillon fibre-feuillets.....	159
Figure 4-21 : Observations MEB d'un échantillon fibres-feuillet.....	159
Figure 4-22 : Observation MEB sur le bord d'un échantillon fibre-feuillet.....	160
Figure 4-23 : Profils de température et de pression appliqués pour l'amélioration des échantillons fibre-feuillets.	160
Figure 4-24 : Observations MEB d'un échantillon fibre feuille obtenu avec application différée de la pression.	161
Figure 4-25 : Décohésions entre le carbone et l'aluminium pour un maintien isotherme de 5 minutes.....	162
Figure 4-26 : Observation MEB d'un échantillon obtenu avec un maintien isotherme de 20 minutes.....	162
Figure 4-27 : Observations au MEB-FEG des interfaces fibres-matrice.....	163
Figure 4-28 : Comparaison des observations en SE et BSE à 10 kV.....	164
Figure 4-29 : Cliché MEB et cartographies EDS associées du carbone (rouge), de l'aluminium (bleu) et de l'oxygène (jaune) sur une section d'échantillon composite à 5 kV.	165
Figure 4-30 : Dépôts de protection en platine sur l'échantillon.....	166
Figure 4-31 : Première étape de découpe de la lame mince.....	166
Figure 4-32 : Lame soudée sur son support après amincissement.....	167
Figure 4-33 : (a) Observation STEM de l'aluminium infiltré entre deux filaments de carbone mettant en évidence la présence de cristaux le long des filaments ; (b) grossissement sur un cristal de carbure.....	168
Figure 4-34 : Observations TEM mettant en évidence les plans cristallins des entités présentes.....	168

Figure 4-35 : Clichés MET mettant en évidence l'alignement des plans réticulaires (111) de l'aluminium au pied de carbures d'aluminium.....	169
Figure 4-36 : Analyse EBSD – (a) image en niveau de gris – (b) : coloration de chaque grain avec une couleur unique (désorientation de 15°).....	170
Figure 4-37 : Analyse EBSD mettant en évidence la présence de petits grains proches et entre des filaments de carbone.....	171
Figure 4-38 : Schéma de l'empilement pour l'élaboration d'échantillons composites.....	173
Figure 4-39 : Observations MEB d'un échantillon composite 20 couches pour deux grossissements.....	174

Chapitre 5 : Caractérisations mécaniques et thermiques d'échantillons élaborés par technique fibre-feuillard en SPS

Les échantillons de forme oblongue, élaborés par SPS suivant la technique feuillard-fibre-feuillard ont permis de faire des essais de caractérisations mécanique et thermique. L'objectif de ces essais a été d'évaluer la pertinence de ce procédé d'élaboration. L'étude du comportement mécanique a permis d'évaluer la criticité des imperfections décelées au chapitre précédent (carbures, oxyde...).

Ce chapitre présente les méthodes utilisées pour les caractérisations et discute les résultats obtenus par rapport aux attentes liées aux applications envisagées pour ces matériaux.

Chapitre 5

1. CARACTERISATION MECANIQUE	187
1.1. DIMENSION ET DECOUPE DES EPROUVETTES	187
1.2. TRACTION UNIAXIALE SUR EPROUVETTES COMPOSITES	188
1.2.1. <i>Rigidité attendue</i>	188
1.2.2. <i>Détermination des propriétés mécaniques</i>	188
1.2.2.1. Influence de la désorientation des fibres de carbone	190
1.2.2.2. Endommagement des composites	192
1.3. FRACTOGRAPHIES DES ECHANTILLONS FRITTES	195
1.3.1. <i>Echantillons d'aluminium frittés</i>	196
1.3.2. <i>Echantillons composites</i>	197
1.4. CONCLUSION	199
2. CARACTERISATION THERMIQUE	201
2.1. TECHNIQUES DE MESURE DE CONDUCTIVITE THERMIQUE	201
2.2. TECHNIQUE DE CARACTERISATION THERMIQUE ADAPTEE AUX PLAQUES MINCES.....	202
2.3. PREMIERS RESULTATS	203
3. CONCLUSION	205
BIBLIOGRAPHIE	207
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	208

1. CARACTERISATION MECANIQUE

L'objectif de développement de matériaux composites à matrice aluminium renforcé par des fibres continues de carbone n'était pas ici l'amélioration des propriétés mécaniques par rapport aux matériaux structuraux utilisés actuellement. Il nous a cependant paru important de les étudier pour évaluer la criticité des imperfections affectant la microstructure des composites élaborés (présence de carbures, cohésion fibres/matrice, présence d'oxydes, etc). Des essais de traction uniaxiale dans le domaine élastique et jusqu'à rupture ont donc été menés sur des éprouvettes découpées à partir d'échantillons obtenus par SPS suivant la technique feuillard-fibre-feuillard.

1.1. Dimension et découpe des Epreuves

A titre de rappel, les échantillons oblongs ayant permis l'obtention des éprouvettes ont été élaborés à partir de 21 feuillets d'aluminium de 25 μm d'épaisseur entre lesquels ont été placés ou non des fibres de carbone. Les paramètres expérimentaux ont été un maintien de 10 minutes à 550°C avec une pression appliquée à chaud de 50 MPa. Leurs dimensions sont rappelées à la Figure 5-1. Leur épaisseur est d'environ 750 μm dans le cas d'échantillons composites et d'environ 500 μm dans le cas d'échantillons élaborés sans fibres de carbone.

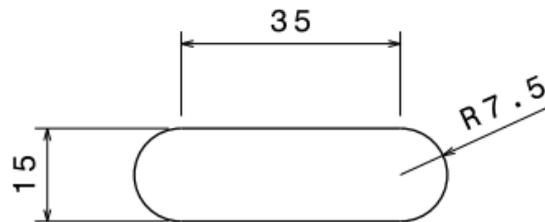


Figure 5-1 : Dimensions des échantillons oblongs en mm.

Afin de nous rapprocher d'essais conventionnels, les dimensions d'éprouvettes en haltère ont été déterminées à l'aide de calculs par élément finis (sous Abaqus CAE) afin de nous assurer que la rupture se fasse loin des mors de l'appareillage. Les échantillons ont été découpés par électro-érosion, et des talons en aluminium pur à 99,5% d'un millimètre d'épaisseur ont été collés avec une colle structurale de manière à assurer un serrage efficace des mors et limiter l'endommagement des éprouvettes, ce qui pourrait altérer la validité des essais. La mesure de la déformation des éprouvettes au cours des essais a été effectuée à l'aide de jauges extensométriques collées sur les deux faces des échantillons.

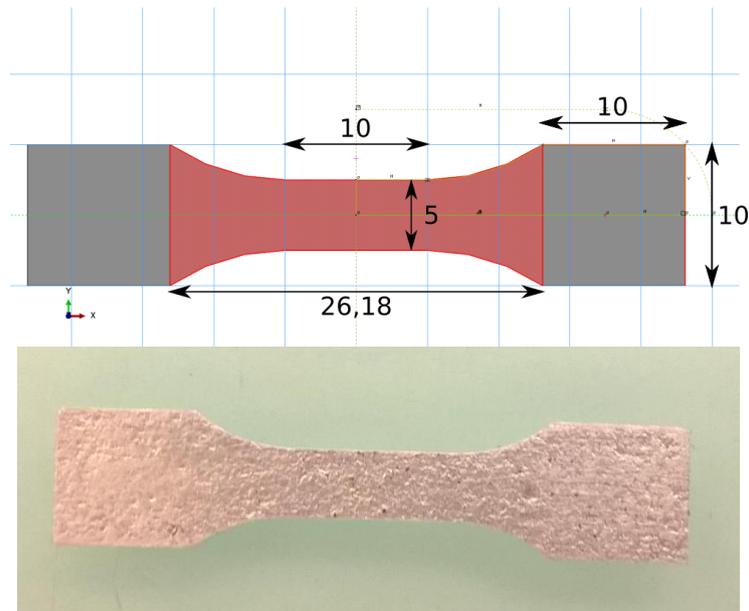


Figure 5-2 : Schéma et photographie des éprouvettes de traction (cotes en mm).

1.2. Traction uniaxiale sur éprouvettes composites

1.2.1. Rigidité attendue

La loi des mélanges permet d'estimer la valeur maximale de rigidité atteignable dans le cadre des matériaux composites (Equation 2.2). La répartition des fibres étant hétérogène au sein des échantillons élaborés, une mesure de densité a été effectuée par double pesée (expliquée au chapitre 4 1.2.2.2) sur la partie centrale des échantillons, représentative de la longueur utile des éprouvettes de traction. La masse volumique de cette partie est de $2,38.10^3 \text{ kg/m}^3$. On peut donc estimer par la loi des mélanges que la fraction volumique de fibres est de 43% (elle sera notée par la suite V_f), ce qui est assez proche de ce qui avait été estimé par analyse d'images au chapitre 4. Par conséquent, le module d'Young de ces éprouvettes devrait avoisiner 355 GPa si on considère un module de 69 GPa pour la matrice d'aluminium et de 785 GPa pour les fibres de carbone (cf. Tableau 4-3 : propriétés des fibres de carbone). Un tel module d'élasticité pour ces composites signifierait une multiplication par presque 6 de la rigidité spécifique par rapport à celle de l'aluminium.

1.2.2. Détermination des propriétés mécaniques

Les échantillons ont été soumis à des essais de traction uniaxiale à une vitesse de 0,1 mm/min jusqu'à rupture. Afin de déterminer le module d'Young avec précision, plusieurs cycles de charge-décharge ont été appliqués aux éprouvettes sur un domaine strictement linéaire.

Les courbes obtenues suite aux mesures montrent un comportement fragile des éprouvettes. Une inflexion est présente sur les courbes, puis la rupture des éprouvettes a lieu

après avoir triplé la déformation élastique correspondant à ce point d'inflexion (Figure 5-3). En effet, les courbes ne sont pas uniquement linéaires et l'inflexion de la pente est a priori due à un endommagement car les courbes de décharge (retour à une contrainte nulle) sont bien linéaires et font un retour à 0% de déformation avec une pente $E_{\text{endommagé}}$ (tel que montré Figure 5-3). Lors de la remise en charge des éprouvettes, le comportement est également linéaire avec une pente $E_{\text{endommagé}}$. Cet endommagement n'est donc pas lié à de la plasticité et ne modifie pas le fait que les composites se comportent de façon élastique, il va être explicité par la suite.

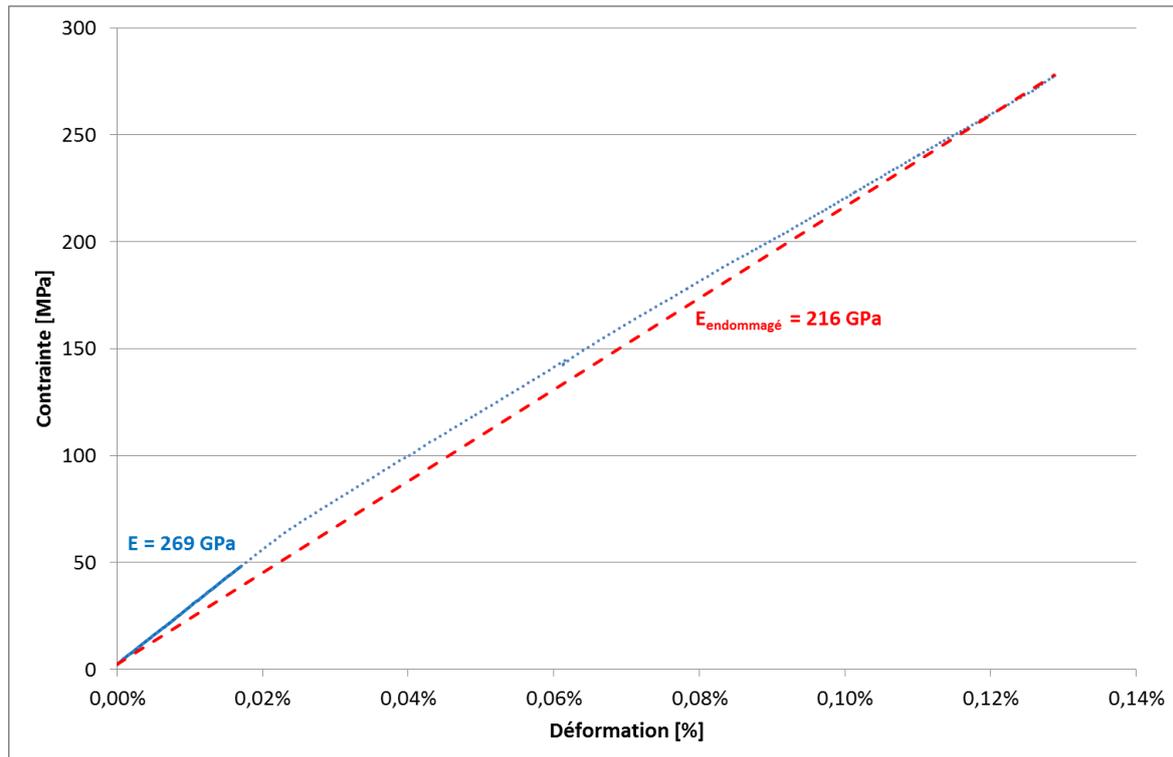


Figure 5-3 : Courbe contrainte vs déformation jusqu'à rupture (bleu) d'une éprouvette composite, courbe de décharge simulée à rupture (rouge).

Pour chaque éprouvette, deux modules ont donc été estimés (Tableau 5-1) : le module de la première partie linéaire (E - Module d'Young correspondant à un comportement élastique) et le module endommagé précédant la rupture ($E_{\text{endommagé}}$ sur la Figure 5-3). Par ailleurs, il est important de noter que la rupture des éprouvettes a eu lieu dans la zone de congé et non dans la zone utile de l'éprouvette et que cette rupture a eu lieu de façon prématurée par rapport à l'élongation à rupture théorique des fibres utilisées (0,5% - donnée fabricant).

Echantillon	Module d'Young [GPa]	Module endommagé [GPa]	σ_{rupt} [Mpa]	Elongation Max
1	222	*	*	*
2	298	258	256	0,102%
3	269	216	278	0,127%
Moyenne	263	237	267	0,114%

Tableau 5-1 : Mesures des propriétés mécaniques sur éprouvettes composites.

** Valeurs à rupture écartées en raison d'une erreur expérimentale ayant entraîné une rupture précoce.*

Les modules d'Young obtenus sont élevés. Par rapport à de l'aluminium seul, la rigidité spécifique est multipliée par quatre. Les modules relevés sont cependant en deçà de la valeur attendue de 355 GPa. La dispersion est importante sur les trois éprouvettes qui couvrent un intervalle de 220 à 300 GPa environ et le module d'élasticité chute de 10 à 20% entre le module initial et le module endommagé à rupture du composite. Différents phénomènes peuvent permettre d'expliquer ces résultats, en particulier la désorientation des fibres de carbone, et les dégradations éventuelles du renfort qui se produisent au cours de la mise en œuvre puis au cours des essais.

1.2.2.1. Influence de la désorientation des fibres de carbone

L'observation au microscope d'échantillons composites en coupe longitudinale (Figure 5-4) montre que les filaments ne sont pas parfaitement orientés : ils apparaissent sous forme d'ellipses de géométries diverses tandis qu'ils devraient apparaître idéalement comme des bandes infinies si l'orientation était homogène dans le sens de la coupe. La distribution de la désorientation des filaments a donc été estimée en mesurant le grand axe des ellipses, ce qui permet de calculer l'angle de désorientation θ de chaque filament par la relation 5.1.

$$\theta = \text{Arcsin}\left(\frac{d}{a}\right) \quad (5.1)$$

avec d le diamètre des filaments et a le grand axe des ellipses.

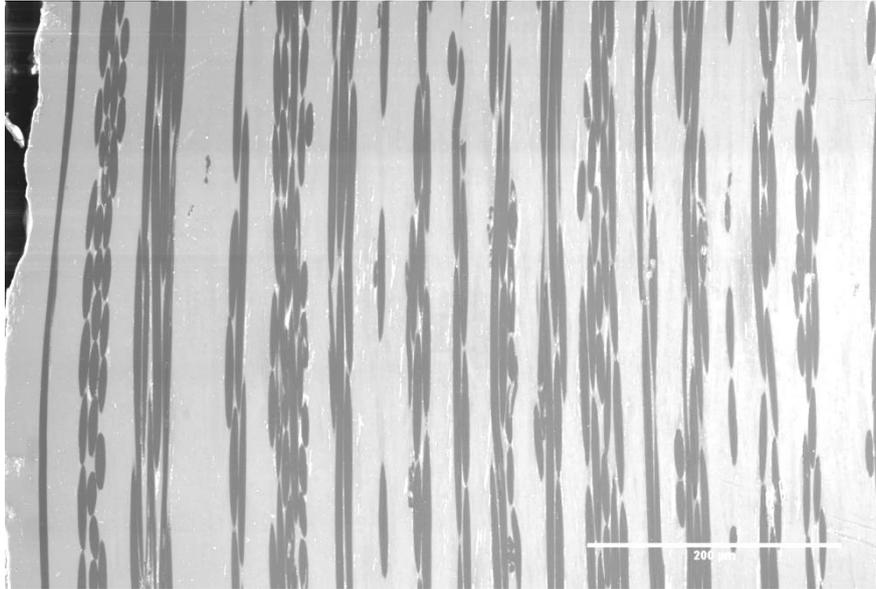


Figure 5-4 : Cliché MEB - SE sur une coupe longitudinale de matériau composite.

La distribution de l'orientation des filaments (Figure 5-5) s'étend jusqu'à 14,4° pour les fibres les plus désorientées. Or, la désorientation des filaments peut se répercuter fortement sur le module d'Young. Pour en estimer l'impact, le module d'un pli unidirectionnel désorienté d'un angle θ par rapport à l'axe principal des renforts a été estimé par l'expression 5.2 (Gay 2014).

$$E_c^\theta = \frac{1}{\frac{\cos^4(\theta)}{E_l} + \frac{\sin^4(\theta)}{E_t} + 2 \cos^2(\theta) \sin^2(\theta) \left(\frac{1}{2G_{lt}} - \frac{\nu_{lt}}{E_l} \right)} \quad (5.2)$$

avec E_l le module longitudinal, E_t le module transverse, G_{lt} le module de cisaillement et ν_{lt} le coefficient de Poisson du composite calculés par les formules 5.2a à 5.2d.

$$E_l = E_{l,f} V_f + (1 - V_f) E_m \quad (5.2a) \quad E_t = \frac{E_m}{(1 - V_f) + \frac{E_m}{E_{t,f}} V_f} \quad (5.2b)$$

$$G_{lt} = \frac{G_m}{(1 - V_f) + \frac{G_m}{G_{lt,f}} V_f} \quad (5.2c) \quad \nu_{lt} = \nu_f V_f + \nu_m (1 - V_f) \quad (5.2d)$$

Ce calcul a été appliqué à toutes les mesures d'angle effectuées et moyennées. En prenant en compte l'ensemble des désorientations mesurées (Figure 5-5), le module d'Young prévu pour nos matériaux composites passe ainsi de 355 GPa à 302 GPa, soit une baisse d'environ 15%. La désorientation des fibres de carbone impacte donc significativement le module d'Young des matériaux composites élaborés.

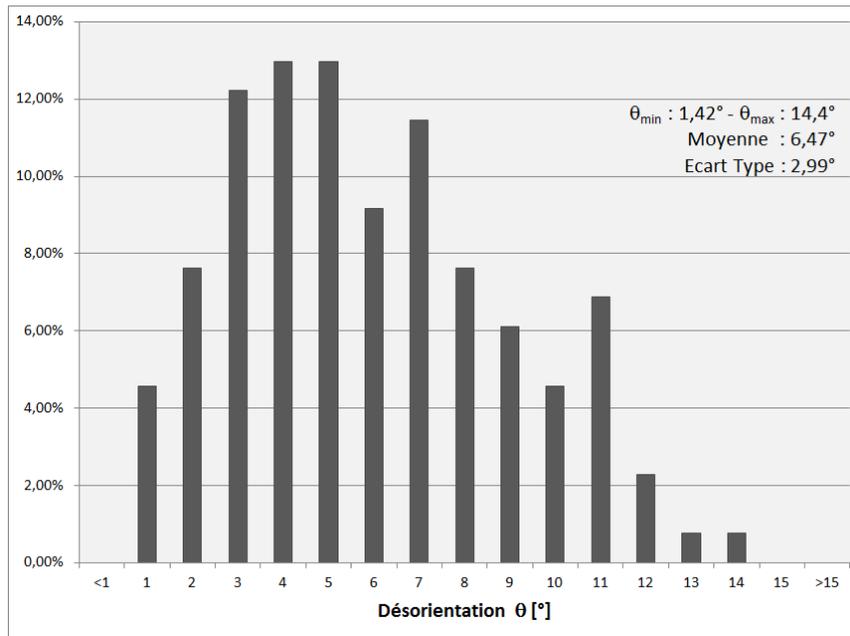


Figure 5-5 : Distribution calculée des angles de désorientation des filaments.

1.2.2.2. Endommagement des composites

Les courbes de traction montrent une inflexion aux alentours de 0,02% de déformation. Cette observation peut être liée à l'endommagement du composite sous l'effet de la contrainte mécanique.

En effet, les fibres de carbone sont susceptibles de se fracturer à de multiples endroits. Nous avons constaté lors des observations de microstructures que l'endommagement des filaments, bien que relativement faible, n'est pas complètement évité. Il est donc probable qu'une subdivision des filaments ait déjà lieu en partie au cours de l'élaboration. Or, dans un matériau composite, le transfert de charge entre filaments discontinus et matrice nécessite une longueur appelée longueur critique l_c . Dès lors, chaque subdivision d'un filament diminue sa longueur capable de supporter la charge. Il en résulte une baisse de raideur du matériau composite. Par la suite, sous l'effet de la contrainte de traction, les filaments auront tendance à se subdiviser petit à petit jusqu'à atteindre une longueur inférieure à l_c (Figure 5-6) pour laquelle le renfort ne supporte plus que partiellement son potentiel de charge. Cet endommagement fait baisser la rigidité du composite sans altérer le fait que son comportement reste élastique, ce qui correspond bien aux observations effectuées sur les courbes contrainte vs déformation.

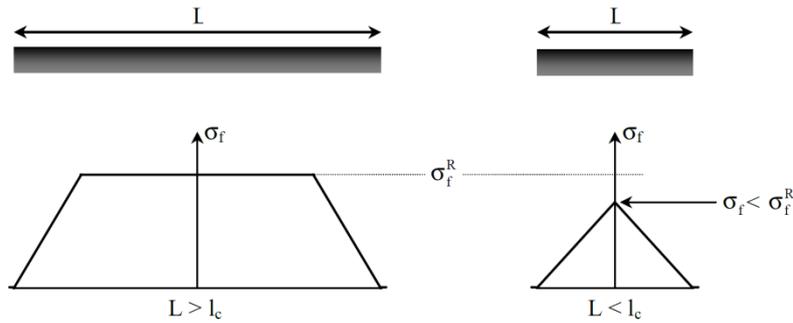


Figure 5-6 : Schématisation du transfert de charge entre un filament discontinu et la matrice dans un composite.

Il est possible d'estimer un taux d'efficacité du renforcement de l'aluminium par les fibres de carbone. Un modèle a été établi par des calculs de raideur. Si on considère, comme schématisé sur la Figure 5-6, que le profil de contrainte est quasi linéaire sur la longueur critique de transfert de charge, on peut faire l'hypothèse que la contrainte moyenne le long de cette longueur de transfert de charge vaut la moitié de la contrainte dans le reste du filament (Figure 5-7).

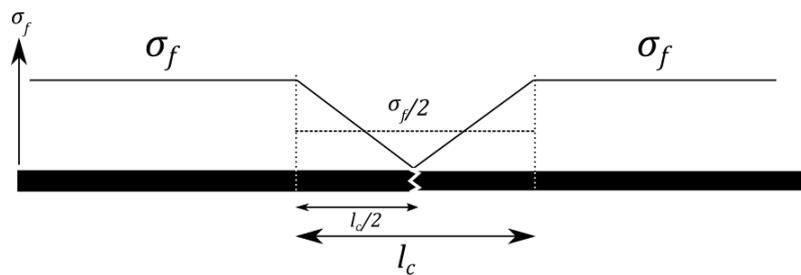


Figure 5-7 : Schéma de la répartition de la contrainte autour d'une rupture de filament

Sur la longueur critique, le renfort est donc équivalent à une fibre deux fois moins rigide si on suppose que les déformations sont quasi-homogènes dans le composite. En mettant les raideurs des fibres en série, on peut calculer la rigidité équivalente d'une fibre ayant n ruptures sur une longueur l :

$$E_{f,eq} = \frac{E_f}{1 + \frac{nl_c}{l}} \tag{5.3}$$

Par conséquent, la rigidité du composite où fibres et matrice sont en parallèle est estimé par :

$$E_c = \eta E_f V_f + (1 - V_f) E_m \tag{5.4}$$

en posant $\eta = \frac{l}{l + nl_c}$, coefficient d'efficacité du renfort. Avec ce coefficient, l'endommagement est maximal lorsque $nl_c = l$, soit $\eta = 1/2$, c'est-à-dire lorsque la rigidité des fibres est effectivement divisée par deux.

On peut donc calculer ce coefficient d'efficacité et observer son évolution au cours des essais. Une correction a cependant été effectuée pour que le coefficient ne reflète pas la perte de rigidité liée à la désorientation des fibres. Un module des fibres $E_f^\theta = 652,2 \text{ GPa}$ a été calculé d'après la relation 5.5 en prenant $E_c^\theta = 302 \text{ GPa}$ qui est le module estimé en tenant compte de l'impact de la désorientation des fibres.

$$E_f^\theta = \frac{E_c^\theta - E_m(1 - V_f)}{V_f} \quad (5.5)$$

A partir des relations 5.4 et 5.5 on déduit la valeur de η :

$$\eta = \frac{E_c - E_m(1 - V_f)}{E_f^\theta V_f} \quad (5.6)$$

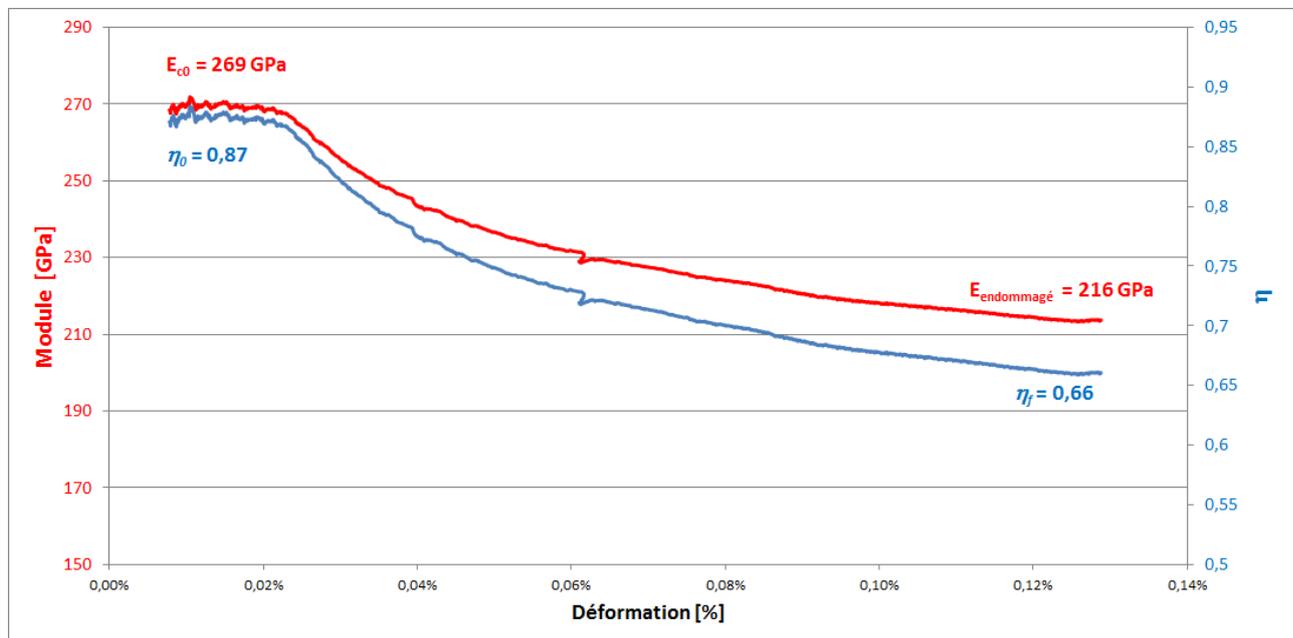


Figure 5-8 : Evolution du module et du coefficient d'efficacité au cours d'un essai de traction sur une éprouvette composite.

En reprenant l'essai de traction de la Figure 5-3, nous avons représenté l'évolution du coefficient d'efficacité η en fonction de la déformation (Figure 5-8) : on remarque que sur cet essai le coefficient d'efficacité du renfort vaut 0,87 en début d'essai avant que le module ne commence à chuter. Ce coefficient d'efficacité inférieur à 1 dès le départ peut signifier que les fibres comportent des subdivisions qui pourraient être liées à la mise en œuvre, comme cela avait pu être observé en microscopie. Une autre explication à cette altération des propriétés mécaniques est que de l'oxydation des fibres ait eu lieu au cours du désensimage par traitement thermique.

Par la suite, η décroît dès le début de l'inflexion des courbes contrainte vs déformation (aux alentours de 0,022% pour l'échantillon utilisé ici) jusqu'à la rupture du composite où $\eta = 0,66$, avant le niveau maximal d'endommagement ($\eta = 0,5$). Ce résultat était prévisible puisque les valeurs de déformation à rupture (0,129%) sont bien en deçà de la valeur de déformation à rupture des fibres de carbone fournie par le fabricant (0,5%).

Le fait que des subdivisions de filaments se produisent si tôt peut être dû à des effets d'entaille occasionnés par la présence des carbures d'aluminium créés pendant la mise en œuvre. En effet, la fissuration d'un carbure fragile peut se propager vers le cœur des filaments et occasionner leur rupture (de Sanctis *et al* 1994). Par ailleurs, d'autres défauts comme des décohésions fibre-matrice, des défauts d'infiltration de l'aluminium ou encore de l'endommagement sans rupture des filaments peuvent favoriser ces effets d'entaille ou entraîner l'apparition de contraintes de cisaillement auxquelles les filaments de carbone fragiles et fortement anisotropes sont très sensibles. La rupture de nos éprouvettes dans la zone de congés où les efforts de cisaillement sont les plus importants conforte en partie ces mécanismes.

La cohésion entre fibres et matrice peut éventuellement être quantifiée en parallèle des calculs précédents. En effet, la contrainte de cisaillement interfaciale est liée à la longueur critique l_c par la relation 5.7. Plus la longueur critique de transfert de charge est élevée, plus cette contrainte représentative de la cohésion fibre-matrice est faible. La longueur critique peut être évaluée par mesure de la longueur résiduelle des fibres déchaussées sur les faciès de rupture.

$$\tau = \sigma_f^R \frac{d_f}{2l_c} \quad (5.7)$$

avec σ_f^R la contrainte à rupture des fibres et d_f le diamètre des filaments de carbone.

La rupture dans la zone de congé de nos composites ne permet pas d'avoir accès à la valeur réelle de σ_f^R . L'estimation de la contrainte de cisaillement interfaciale n'a donc pas été possible. Pour cela, des essais supplémentaires de traction uniaxiale sur éprouvettes droites ou des essais de flexion devraient être mis en place.

1.3. Fractographies des échantillons frittés

Les éprouvettes rompues ont été examinées au MEB afin d'obtenir des informations à partir des faciès de rupture, en particulier concernant les zones mécaniquement défailtantes des matériaux obtenus pour que d'éventuelles possibilités d'amélioration puissent être mises en évidence. Ces observations ont été menées sur des éprouvettes élaborées à partir de feuillet d'aluminium uniquement ainsi que sur des éprouvettes composites.

1.3.1. Echantillons d'aluminium frittés

Les observations microstructurales et les cartographies de composition chimique des échantillons en aluminium ont fait ressortir la présence d'alumine au sein du matériau. En nous basant sur la morphologie et la présence redondante de cet oxyde le long de l'épaisseur des échantillons ainsi que sur la structure granulaire de l'aluminium, nous avons alors émis l'hypothèse qu'elle provenait de l'oxyde initialement présent sur les feuillets avant leur soudage par SPS. Cependant, la présence de cet oxyde ne devrait pas être préjudiciable pour le comportement des éprouvettes en traction. Il faut noter que, contrairement aux échantillons composites, la rupture de ces éprouvettes a bien eu lieu dans la zone utile.

Les faciès de rupture observés (Figure 5-9) confortent les essais de traction qui avaient fait apparaître un domaine de plastification des échantillons dès 0,03% (Figure 5-10) et jusqu'à une valeur de déformation à rupture d'environ 10%. Les lignes de rupture observées en microscopie concordent avec ce comportement ductile. Il est cependant intéressant de noter que des délaminages ont eu lieu tout le long de l'épaisseur de l'échantillon au point qu'il est possible de recompter un par un les feuillets utilisés pour l'obtention des échantillons. Le comportement à rupture est semblable pour tous les feuillets.

Comme cela avait été constaté par les observations de microstructure, on peut confirmer que le soudage des feuillets a été insuffisant lors de leur frittage par SPS. Lors de la mise en traction des éprouvettes, la déformation transverse liée au coefficient de Poisson de l'aluminium est a priori responsable de ces délaminages. Ces défauts ne sont a priori pas dommageables pour les propriétés mesurées en traction étant donné qu'ils sont coaxiaux aux efforts imposés. En revanche, ces défauts auraient un impact a priori bien plus important sur des propriétés mécaniques comme le module de cisaillement.

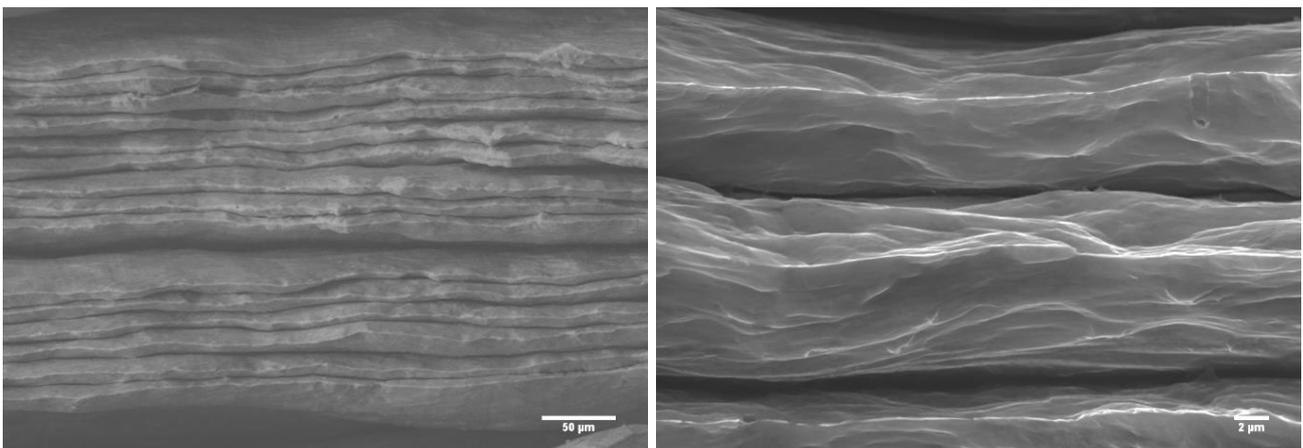


Figure 5-9 : Clichés MEB du faciès de rupture d'une éprouvette en aluminium

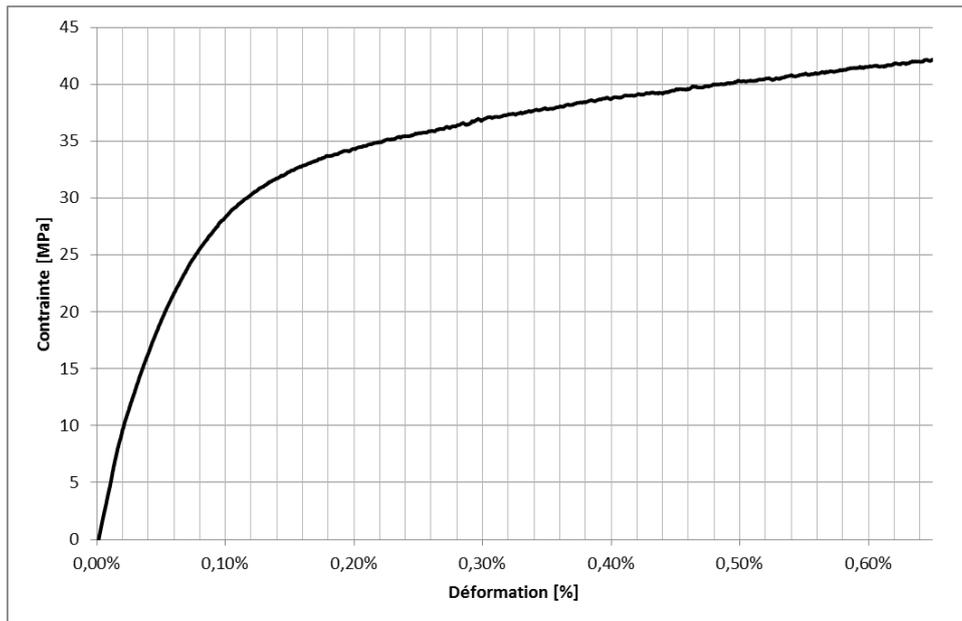


Figure 5-10 : Début de la courbe contrainte vs déformation d'une éprouvette d'aluminium seul.

1.3.2. Echantillons composites

Dans un premier temps, l'observation de la matrice (Figure 5-11 a) montre qu'elle a subi une rupture ductile malgré l'ajout des fibres et le comportement fragile des composites relevés lors des essais. Ce point est important car lorsque les filaments se subdivisent, la matrice doit supporter une charge plus importante localement en raison du transfert de charge le long de la longueur critique. Il est alors possible que la contrainte soit supérieure à sa contrainte de limite élastique, comme cela a été montré dans la partie précédente. La ductilité de la matrice lui permet de s'écouler sans occasionner la ruine complète du composite.

Par ailleurs, les délaminages entre couches d'aluminium sont bien moins nombreux que sur les échantillons en aluminium et sont discontinus (Figure 5-11 b). Dans les zones les mieux infiltrées par l'aluminium, aucun délaminage n'est observé (Figure 5-11c). Cela est très positif car cela signifie que l'ajout des fibres a permis d'améliorer la cohésion entre les feuillets d'aluminium par rapport aux échantillons sans fibres. Cette différence de comportement est à relier aux observations faites par EDS et EBSD. Sur les échantillons composites en effet, nous n'avons pas observé de zones interfaciales délimitées par des oxydes. De plus, la croissance de grains entre les couches d'aluminium a été mise en évidence dans les interstices entre les filaments de carbone. Ces grains permettent donc l'obtention d'une réelle cohésion entre les couches successives d'aluminium.

L'ajout des fibres de carbone permet donc d'obtenir des composites avec une rigidité spécifique élevée, mais diminue de plus largement des décohésions entre les feuillets d'aluminium. Les fibres créent des rugosités à la surface des feuillets qui permet de briser la

couche d'alumine ; il en résulte une modification de la microstructure granulaire et la création d'une cohésion efficace au sein de la matrice d'aluminium. L'amélioration du positionnement des fibres pour rendre leur présence plus homogène pourrait permettre d'accroître encore cet effet étant données les observations faites en microscopie.

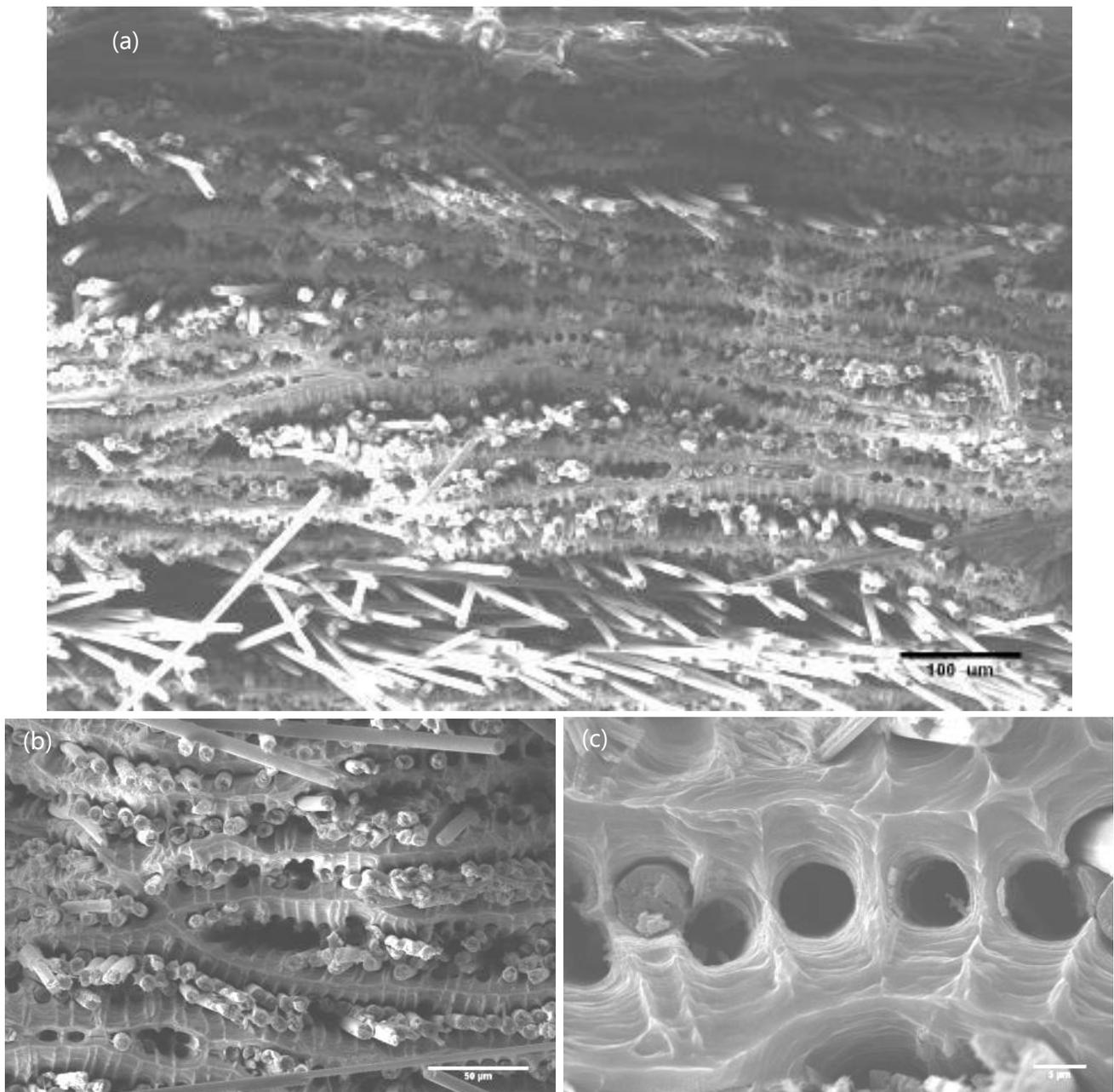


Figure 5-11 : Clichés MEB (SE) du faciès de rupture d'un échantillon composite.

1.4. Conclusion

Les caractérisations mécaniques menées en traction uniaxiale ont permis de montrer un renforcement de l'aluminium par les fibres de carbone. La rigidité des échantillons composites atteint entre 220 GPa et 297 GPa pour une masse volumique de $2,38.10^3 \text{ kg/m}^3$, soit une rigidité spécifique entre trois et quatre fois plus élevée que celle de l'aluminium seul. Ce résultat reste cependant inférieur à ce qui peut être attendu par la loi des mélanges (355 GPa). Les calculs ont montré que les défauts d'orientation des fibres peuvent expliquer en partie cet écart.

De plus, au cours des essais de traction, les composites s'endommagent par subdivision progressive des fibres de carbone. Cet endommagement est également responsable de la chute du module d'élasticité des composites élaborés. Nous avons démontré que l'efficacité du renfort n'est pas parfaite dès le début des essais : il faut donc envisager que des ruptures de fibres aient déjà eu lieu au cours de l'élaboration. Enfin, une oxydation des fibres lors de leur désensimage est également susceptible de diminuer les propriétés mécaniques des fibres de carbone.

Cet endommagement progressif est susceptible d'être favorisé par des décohésions entre les filaments et la matrice, mais également par la présence des carbures d'aluminium. La rupture de ces produits de réaction fragiles peut être responsable d'effets d'entailles et occasionner la propagation de fissures dans les filaments de carbone auxquels ils sont rattachés. Notamment, c'est dans la zone de congé des éprouvettes que les contraintes de cisaillement sont les plus importantes. C'est donc la zone qui subit le plus d'endommagement par ces mécanismes, il est donc normal que la rupture de nos éprouvettes ait eu lieu au niveau de ces congés. La rupture dans cette zone ne permet cependant pas d'avoir une caractérisation complète des propriétés à rupture de nos composites. Les caractérisations pourraient être complétées par des essais sur éprouvettes droites ou encore des essais mécaniques de nature différente (flexion, microdureté...).

L'observation des faciès de rupture a montré que la matrice seule subit de nombreux délaminages lors de sa ruine. Ces délaminages peuvent être reliés à la présence d'une couche d'oxyde résiduelle déjà mise en évidence au chapitre précédent. En revanche, l'ajout de fibres de carbone a largement diminué ce phénomène. La matrice a conservé sa ductilité mais l'écoulement de l'aluminium entre les filaments lors de la mise en œuvre permet de renforcer la liaison entre les feuillettes. Encore une fois, ces observations peuvent être corrélées avec les observations physico-chimiques et la discussion sur d'éventuelles fusions locales au cours de la mise en œuvre par SPS.

L'ensemble des caractérisations menées ainsi que les investigations sur les mécanismes d'endommagement ont permis de montrer que la combinaison de la technique

fibre-feuillard et du SPS entraîne l'obtention de composites avec un renfort effectif de l'aluminium par les fibres de carbone. Les rigidités mesurées ainsi que les observations qualitatives et quantitatives de l'endommagement indiquent que le comportement du composite est conforme à ce qu'on pouvait attendre.

2. CARACTERISATION THERMIQUE

Les simulations numériques du chapitre 2 avaient permis de conclure qu'un composite unidirectionnel Al/C_f était le plus pertinent pour optimiser l'évacuation de la chaleur dans le modèle du packaging d'électronique étudié. La priorité a donc été donnée à l'obtention de la conductivité thermique longitudinale des composites élaborés. Ce sont cependant des caractérisations peu évidentes à obtenir dans de nombreux cas. Etant données les fortes conductivités thermiques de l'aluminium 1050 (env. 220 W/(m.K)) et des fibres de carbone utilisées (320 W/(m.K) axiaux), de nombreuses techniques ne sont pas adaptées ou requièrent des échantillons plus volumineux que ce qui a été obtenus.

2.1. Techniques de mesure de conductivité thermique

Des essais par la technique HotDisk ainsi que des techniques laser ont été envisagées et sont rapidement présentés.

La technique HotDisk, courante et disponible sur le marché des appareils de métrologie, s'est révélée infructueuse en raison de la trop faible épaisseur de nos échantillons. Cette technique consiste à placer une résistance chauffante (en forme de disque) en contact avec une face du matériau. Ce disque chauffant contient également le détecteur de température. Cependant, les modèles associés aux équipements vendus impliquent que la dissipation de la chaleur se fasse dans un milieu semi-infini. La faible épaisseur et la faible largeur de nos échantillons ont rendu inutilisable cette technique.

La méthode flash, autre technique très classique, consiste à chauffer le matériau par un flash lumineux et à observer la désexcitation sur la face opposée par une caméra infrarouge (Ayvazyan 2012). Etant donnée la géométrie de nos échantillons, cette technique n'était pas adaptée pour obtenir leurs propriétés thermiques longitudinales. Par ailleurs, les modèles disponibles ne permettaient pas non plus d'avoir accès aux propriétés transverses non plus en raison de leur hétérogénéité.

Des techniques au moyen de laser ont été envisagées. Elles consistent à chauffer le matériau par un faisceau laser tout en observant la dissipation de la chaleur à l'aide d'une caméra infrarouge (Gavérina 2017). Cependant, elles sont limitées par la forte conductivité de nos matériaux en plusieurs points. Leur caractérisation par cette technique requiert une puissance lumineuse importante pour créer un échauffement significatif du matériau. Le laser utilisé doit donc être d'une puissance de plusieurs watts et même focalisé. De plus, l'utilisation des caméras infrarouges est limitée. La taille de leur zone de détection est liée à la fréquence d'acquisition. Avec des matériaux très conducteurs, la fréquence d'acquisition doit être élevée étant donnée la rapidité de la dissipation de la chaleur. Ce point et la nécessité de focaliser le faisceau laser impliquent de travailler sur de très petites zones. La mise en place de ces techniques et leur adaptation aux cas d'étude est très longue et coûteuse.

D'autres techniques laser utilisent l'hétérodynage sur les matériaux très conducteurs (Clerjaud 2010). Cette technique consiste à exciter le matériau par le laser à une fréquence f . L'acquisition du signal est effectuée avec une fréquence $f+\delta f$. De cette façon, à chaque mesure, le signal enregistré est différent du précédent, ce qui permet de reconstruire le profil complet de dissipation de la chaleur par le matériau. Encore une fois, les outils techniques nécessaires sont importants et doivent être parfaitement adaptés pour assurer la qualité des signaux (puissance, taille du spot laser, fréquence...) et de la détection ainsi que leur bonne synchronisation en début d'essai.

Face à ce constat, une technique adaptée aux mesures sur des plaques minces a finalement été adoptée en s'appuyant sur les travaux de Hadisaroyo et al (Hadisaroyo *et al* 1992).

2.2. Technique de caractérisation thermique adaptée aux plaques minces

La technique mise en place a été développée spécifiquement pour les plaques minces. Elle consiste à envoyer une puissance en continue sur une face de l'échantillon au moyen d'une résistance chauffante collée, puis de mesurer l'évolution de la température en deux points du front de diffusion de la chaleur. La différence d'évolution de la température aux points de mesure permet d'obtenir une estimation de la diffusivité thermique α . L'hypothèse la plus importante de cette mesure est que la distribution de température soit unidirectionnelle, ce qui convient bien à l'étude de plaques minces. Cela permet aussi, dans notre cas de matériau anisotrope, de considérer qu'on mesure les propriétés thermiques uniquement dans la direction de mesure. On peut donc accéder aux propriétés longitudinales des composites aluminium-fibres longues de carbone

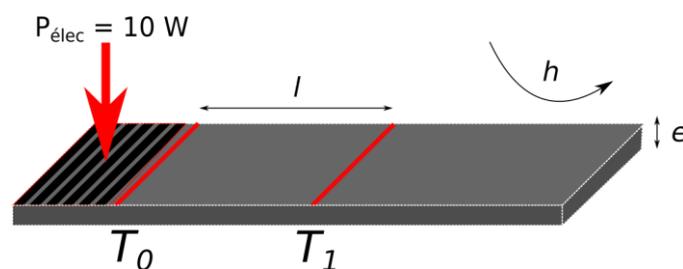


Figure 5-12 : Schéma de la méthode de caractérisation thermique d'après Hadisaroyo *et al*/1992

L'intérêt de la technique est qu'il suffit d'analyser deux mesures de températures transitoires. La première est prise proche de la source de chaleur (T_0) et la seconde plus en aval (T_1). Or, dans le cas de matériaux à forte diffusivité thermique, la température mesurée très près de la source a un comportement de milieu quasi-adiabatique et la température éloignée peut ainsi répondre à un modèle analytique simple, pratique pour estimer la diffusivité dans le plan.

Ainsi, T_0 mesurée très près de la source, est quasi-proportionnelle au temps dans le cas d'un chauffage amont constant et la différence $T_1 - T_0$ est quasi-proportionnelle à $t^{0,5}$ (relations 5.8 et 5.9).

$$T_0(t) \cong \frac{Q}{\rho C_p e} t \quad (5.8)$$

$$T_1(t) - T_0(t) \cong -\frac{Q}{\rho C_p e} \frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi a}} \quad (5.9)$$

avec C_p , la capacité calorifique du matériau, e l'épaisseur de l'échantillon et a sa diffusivité.

A partir des mesures de T_0 et T_1 à un instant donné, on en déduit donc à partir de la relation (5.9) la diffusivité du matériau dans le sens longitudinal de la plaque. La relation (5.10) permet par la suite de calculer la conductivité du matériau.

$$a = \frac{k}{\rho C_p} \quad (5.10)$$

2.3. Premiers résultats

L'utilisation de cette technique a permis d'obtenir un premier résultat quantitatif sur des échantillons d'aluminium seul et sur des échantillons composites.

La conductivité attendue de l'aluminium est d'environ 200 W/(m.K). Par la loi des mélanges, on peut calculer une conductivité longitudinale maximale de 248 W/(m.K) pour le matériau composite. Les diffusivités mesurées sont :

$$a_{alu} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \text{ et } a_{comp} = 1,74.10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Le matériau composite est donc plus performant que l'aluminium seul pour diffuser rapidement la chaleur dans le sens des fibres. Cependant ces résultats amènent quelques commentaires.

En effet, le calcul de la conductivité de l'aluminium à partir de a_{alu} et des valeurs de la littérature concernant la densité et la chaleur spécifique de l'aluminium (Tableau 5-2) donne une valeur de conductivité de $k_{alu} = 266 \text{ W}/(\text{m.K})$. Cette valeur est une surestimation par rapport à toutes les valeurs de conductivité de la littérature, 220 W/(m.K) étant la valeur maximale répertoriée pour de l'aluminium pur.

De même, la conductivité longitudinale calculée du composite serait de $k_{comp} = 370 \text{ W}/(\text{m.K})$, ce qui est aberrant étant donnée la conductivité des fibres de carbone (320 W/(m.K)).

	Aluminium	Fibres YS-80A	Composite
ρ (kg/m ³)	2700	2170	2380
C_p (J/(kg.K))	987	720*	837**

* Valeur du carbone graphite, le taux de graphitisation des fibres étant proche de 100%

** Calcul par loi des mélanges avec les fractions massiques des composants

Tableau 5-2 : Masses volumiques et capacités calorifiques des matériaux étudiés

Le modèle de calcul de la méthode doit donc être affiné ou revu pour permettre d'obtenir des résultats quantitatifs fiables. La mise à l'épreuve de la technique sur un ensemble de matériaux à forte conductivité thermique connus sera nécessaire avant de permettre d'étudier des matériaux nouveaux et anisotropes de surcroît.

En revanche, parmi toutes les méthodes utilisées, cette méthode est la plus prometteuse car elle a permis de montrer de façon qualitative au moins que l'ajout des fibres de carbone permet effectivement un gain de performance par rapport à l'aluminium seul.

3. CONCLUSION

Des caractérisations mécaniques ont été faites sur les échantillons composites élaborés par combinaison de la technique fibre-feuillard et du SPS. Bien que les propriétés mécaniques ne soient pas le point principal pour l'application aux packagings d'électronique embarquée, ces essais permettent d'obtenir des informations qualitatives voire quantitatives supplémentaires par rapport aux observations microstructurales présentées précédemment. Les modules d'élasticité obtenus correspondent à ce qui peut être attendu par rapport aux défauts avérés du matériau (plasticité de la matrice, désorientation des fibres). Cela confirme notamment que l'endommagement des fibres qui pourrait être occasionné lors de l'élaboration reste faible. Au-delà de l'application visée, l'utilisation d'alliages d'aluminium et l'amélioration du procédé de placement des fibres pourraient améliorer les performances obtenues ici.

Dans l'ensemble, les faciès de rupture observés sont conformes aux observations microstructurales effectuées. En particulier, l'ajout des fibres de carbone permet une bien meilleure liaisons entre les feuillets d'aluminium par rapport aux cas où elles sont absentes. En plus d'assurer une rigidification de la matrice aluminium, les fibres de carbone améliorent donc la tenue au délaminage des feuillets d'aluminium consolidés.

Le mécanisme d'endommagement par subdivision des fibres de carbone a pu être quantifié et est susceptible d'être en partie lié à la présence des carbures d'aluminium. En revanche, la forme des éprouvettes devrait être revue pour obtenir des caractéristiques complètes concernant la rupture du composite et pour pouvoir quantifier l'interface entre fibres et matrice. D'autres essais de caractérisation comme les essais de flexion pourraient compléter encore les données. Malgré tout, les mesures et observations effectuées sont très encourageantes vis-à-vis du procédé d'élaboration.

Les tentatives de mesure des propriétés thermiques ont mis en exergue la complexité de ce type de caractérisations sur des matériaux très conducteurs et de géométrie de type plaque mince. La technique utilisée n'a pas permis d'obtenir des résultats quantitatifs satisfaisants. La méthode doit donc être améliorée et étalonnée sur des matériaux de forte conductivité thermique connus pour prouver son efficacité avant d'être appliquée sur des matériaux élaborés par de nouvelles techniques et anisotropes. Par ailleurs, d'autres techniques seront nécessaires pour déterminer les propriétés thermiques du matériau composite dans toutes les directions. La caractérisation thermique du composite à matrice métallique élaboré représente ainsi à elle seule un grand nombre de problématiques scientifiques encore peu évidentes à appréhender.

En revanche, la méthode mise en œuvre a permis de montrer qualitativement l'amélioration des performances de conductivité du composite dans le sens longitudinal par

rapport à la conductivité de l'aluminium seul. Après l'analyse des microstructures et les premières caractérisations mécaniques, ce résultat est un élément supplémentaire attestant de la qualité du matériau élaboré et du fort potentiel de l'association du SPS et de la technique fibres-feuillards pour les composites à matrice métallique renforcés par des fibres longues de carbone.

BIBLIOGRAPHIE

- Ayvazyan V 2012 Etude de champs de température séparables avec une double décomposition en valeurs singulières : quelques applications à la caractérisation des propriétés thermophysiques des matériaux et au contrôle non destructif (Bordeaux 1) Online: <http://www.theses.fr/2012BOR14671>
- Clerjaud L 2010 Méthode d'hétérodynage pour la caractérisation de propriétés thermophysiques par thermographie infrarouge dans une large gamme spatiale et temporelle (Bordeaux 1) Online: <http://www.theses.fr/2010BOR14040>
- Gavérina L 2017 Caractérisation thermique de milieux hétérogènes par excitation laser mobile et thermographie infrarouge (Bordeaux) Online: <http://www.theses.fr/2017BORD0012>
- Gay D 2014 Composite Materials: Design and Applications, Third Edition (CRC Press)
- Hadisaroyo D, Batsale J C and Degiovanni A 1992 Un appareillage simple pour la mesure de la diffusivité thermique de plaques minces J. Phys. III **2** 111–28
- de Sanctis M, Pelletier S, Bienvenu Y and Guigon M 1994 On the formation of interfacial carbides in a carbon fibre-reinforced aluminium composite Carbon **32** 925–30

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 5-1 : Dimensions des échantillons oblongs en mm.....	187
Figure 5-2 : Schémas et photographie des éprouvettes de traction (cotes en mm).....	188
Figure 5-3 : Courbe contrainte vs déformation jusqu'à rupture (bleu) d'une éprouvette composite, courbe de décharge simulée à rupture (rouge).....	189
Figure 5-4 : Cliché MEB - SE sur une coupe longitudinale de matériau composite.....	191
Figure 5-5 : Distribution calculée des angles de désorientation des filaments.....	192
Figure 5-6 : Schématisation du transfert de charge entre un filament discontinu et la matrice dans un composite.....	193
Figure 5-7 : Schéma de la répartition de la contrainte autour d'une rupture de filament.....	193
Figure 5-8 : Evolution du module et du coefficient d'efficacité au cours d'un essai de traction sur une éprouvette composite.	194
Figure 5-9 : Début de la courbe contrainte vs déformation d'une éprouvette d'aluminium seul.....	197
Figure 5-10 : Clichés MEB du faciès de rupture d'une éprouvette en aluminium	196
Figure 5-11 : Clichés MEB (SE) du faciès de rupture d'un échantillon composite.	198
Figure 5-12 : Schéma de la méthode de caractérisation thermique.....	202

Conclusion

L'objectif de ces travaux était la définition et la mise en œuvre d'un matériau composite à matrice métallique dédié aux packagings d'électronique embarquée. L'objectif du projet WASPE dans lequel s'est inscrite cette thèse est la réduction de la masse de ces packagings, avec un objectif fixé entre 20 et 40%. Ces packagings sont actuellement constitués d'alliages d'aluminium et ont un cahier des charges complexe qui implique la prise en compte de phénomènes mécanique, thermique et de compatibilité électromagnétique ainsi qu'un large panel de critères normatifs et environnementaux.

L'analyse de l'ensemble de ces spécifications et l'utilisation d'indices de performance ont permis de montrer que la contrainte de dissipation de chaleur est la plus discriminante. L'ensemble des critères de sélection a montré, lorsqu'il a été confronté à une base de données matériaux, qu'il n'existe pas de solution matériau monolithique pour parvenir à concurrencer l'aluminium. Par ailleurs, les solutions composites à matrice organique sont actuellement peu enclines à remplir les requis de dissipation thermique de ces équipements.

Une solution matériau composite à matrice métallique a donc été désignée comme ayant le plus grand potentiel pour cette application. Parmi les métaux, l'aluminium est celui qui correspond le mieux en termes de tenue à l'environnement. Pour le renfort, des fibres de carbone à haute conductivité thermique présentent un très bon potentiel en tant que renfort continu. Nos travaux se sont donc orientés vers la mise en œuvre d'un composite à matrice aluminium renforcé par des fibres de carbone.

Une analyse numérique thermique d'un modèle simplifié de packaging d'électronique embarquée a permis de préciser les besoins, notamment en termes d'architecture du matériau composite à élaborer. Il a été montré qu'une architecture de composite unidirectionnel était la plus à même de concurrencer l'aluminium. C'est en effet l'architecture qui permet de minimiser le plus la température tout en permettant un gain d'épaisseur du modèle, qui serait le moteur du gain de masse sur ces équipements.

Nous avons donc dressé l'état de l'art des procédés envisageables pour l'élaboration d'un tel composite. Le couplage de l'aluminium et de fibres de carbone par voie liquide se heurte à de nombreuses problématiques dont les plus importantes sont la réactivité et le mauvais mouillage du couple carbone-aluminium liquide. La première entraîne une baisse des propriétés mécaniques et thermiques des composites élaborés, notamment par effet d'entaille des fibres de carbone et la réduction de leur section occasionnée par la formation de carbures d'aluminium.

La seconde rend nécessaire l'utilisation d'une pression pour infiltrer les fibres de carbone, au risque de les endommager. Diverses techniques ont été utilisées dans de nombreux travaux de recherche pour tenter de s'affranchir : infiltration sous pression

mécanique ou gazeuse, infiltration de fibres en continu, dépôt de revêtements sur les fibres de carbone ... De notre côté, nous nous sommes orientés vers deux techniques :

- La première en voie liquide avec l'utilisation d'un agent de mouillage (K_2ZrF_6) permettant d'activer la capillarité de l'aluminium fondu dans les fibres de carbone.
- La seconde en voie solide avec l'utilisation du Spark Plasma Sintering, un procédé de compression à chaud où le chauffage est assuré par impulsions de courant directement à travers le montage moule-échantillon. Cette technique a fait ses preuves pour fritter rapidement des matériaux peu frittibles comme l'aluminium.

De premiers essais de faisabilité sur la première technique ont montré que le dépôt des K_2ZrF_6 permet effectivement d'activer la montée par capillarité du métal fondu le long de fibres de carbone plongées dedans. Ces expériences nous ont amenés à mettre en place un protocole expérimental pour atténuer de nombreuses sources d'erreurs.

Une étude particulière a été faite à cette occasion pour déterminer l'influence de la méthode de désensimage des fibres sur l'efficacité de la technique de dépôt de sels puis de l'infiltration des fibres par le métal fondu. Ces études de désensimage ont montré que cette étape ne doit pas être négligée et a un impact important sur les résultats obtenus. Le désensimage par dissolution dans de l'acétone froide plutôt qu'un simple traitement thermique a permis d'obtenir les meilleurs résultats en ce qui concerne la quantité d'aluminium infiltré. Ainsi, des fibres de carbone ont été infiltrées sur des longueurs allant jusqu'à 1,5 fois la hauteur de fibres plongée dans le métal fondu.

L'observation et l'analyse chimique des microstructures obtenues par ce procédé ont montré la présence de nombreux produits de réaction ainsi que des hétérogénéités dans la composition de la matrice aluminium. Cependant, des contacts continus ont été mis en évidence entre les filaments de carbone et la matrice aluminium. Cette technique a donc prouvé son efficacité mais de nombreuses améliorations sont nécessaires pour éviter l'emprisonnement des produits de réaction et obtenir un matériau composite performant.

Des approfondissements seront nécessaires pour savoir contrôler la quantité et l'homogénéité du dépôt de sels fluorés. Par ailleurs, des tissus de fibres de carbone pourraient être infiltrés.

La seconde technique testée a été confrontée à des problématiques liées au procédé SPS. L'estimation de la température réelle atteinte par les échantillons est complexe et aucun des essais menés dans ce but n'a permis d'aboutir à une certitude.

Malgré cela, une bonne reproductibilité de la méthode a été mise en évidence. Les différents paramètres expérimentaux (P , T , t) ont été ajustés de façon empirique. Dans un premier temps, le frittage de feuillets d'aluminium seul a permis de déterminer la température de frittage pour obtenir une bonne liaison des feuillets. L'étude sur des composites a ensuite permis de définir le mode d'application de la pression ainsi que la durée du pallier de frittage pour l'obtention d'une bonne pénétration de l'aluminium entre les filaments de carbone. Ainsi, des échantillons composites avec une très bonne infiltration ont été obtenus par un maintien à 550°C pendant 10 minutes et une pression de 50 MPa appliquée graduellement entre 500 et 550°C.

Les observations de microstructures et les analyses élémentaires ont montré qu'en l'absence de fibres, la couche d'oxyde d'aluminium n'est pas totalement rompue entre les feuillets d'aluminium malgré une cohésion qui semble effective. En revanche, l'ajout des fibres de carbone permet de créer suffisamment de déformation pour rompre cette couche. Cela a permis la germination de grains d'aluminium entre les différents feuillets dans des interstices de quelques micromètres entre les filaments.

Par ailleurs, des observations au MET ont montré que la formation de carbures, bien que faible, n'est pas évitée par le procédé. La croissance de ces carbures est a priori impossible en l'absence d'aluminium liquide. Or, il a été noté qu'une fusion des échantillons n'est pas envisageable étant donnée la perméabilité du montage. Il a également été noté qu'un maintien à haute température pendant une durée inférieure à 10 minutes ne suffit pas à obtenir la pénétration de l'aluminium dans les fibres de carbone. Cette dépendance au temps correspond pour sa part à des mécanismes de fluage. L'hypothèse de la combinaison du fluage et de fusions localisées sur des distances et des durées très courtes peut correspondre au fonctionnement du SPS. Une meilleure connaissance de cette technologie serait nécessaire pour confirmer ces mécanismes.

Enfin, des échantillons composites multicouches de taille adaptée à des caractérisations physiques ont été élaborés avec succès. La combinaison du SPS et de la technique fibre-feuillard a permis d'obtenir des échantillons composites d'aluminium renforcés par des fibres de carbone de façon efficace avec un taux de renfort élevé (40%) et qui pourrait être aisément augmenté par l'utilisation de feuillets d'aluminium plus fins. L'architecture du composite peut également être facilement contrôlée par cette technique et des architectures stratifiées pourraient être obtenues.

Des essais mécaniques de traction uniaxiale ont permis de caractériser le comportement des échantillons composites élaborés. La rigidité spécifique des composites est quatre fois supérieure à celle de l'aluminium. Ce résultat est cependant inférieur aux prévisions de la loi des mélanges qui peut s'expliquer en grande partie par la désorientation

des fibres de carbone. Par ailleurs, l'endommagement par subdivision des fibres et des défauts de cohésion entre fibres et matrice entraîne lui aussi une baisse de la rigidité tout en conservant un comportement élastique. La quantification de cet endommagement montre qu'il est présent dès le début des essais à un niveau faible ; cela implique que le procédé d'élaboration entraîne déjà une légère altération des fibres de carbone. Cet endommagement s'amplifie au fur et à mesure des essais mais n'atteint pas son niveau maximal lors de la rupture des échantillons. La rupture précoce des composites par rapport à la déformation maximale prévue peut être expliquée en partie par la présence des carbures d'aluminium. Cependant, des essais de caractérisation sur des éprouvettes droites ou des essais de flexion permettraient d'avoir des données plus précises. En effet, la rupture des composites a eu lieu dans la zone de congé des éprouvettes, rendant les valeurs à rupture partiellement exploitables seulement.

L'observation des faciès de rupture a permis de confirmer ce qui avait été observé sur les microstructures. L'ajout des fibres de carbone a permis une modification de la structure granulaire, bénéfique à la cohésion entre feuillets d'aluminium. Contrairement aux échantillons d'aluminium seuls présentant de nombreux délaminages entre les feuillets d'aluminium initiaux, la matrice aluminium présente une très bonne ductilité et des cupules communes aux différentes couches d'aluminium.

Pour la caractérisation thermique du matériau composite, différentes méthodes classiques ont été testées sans permettre de donner des résultats. Une méthode adaptée aux géométries de plaque mince a été mise en place. Les résultats quantitatifs se sont cependant révélés inexacts. L'ensemble de ces essais a mis en exergue la complexité scientifique des caractérisations thermiques sur des matériaux de forte conductivité thermique sur de petites dimensions et anisotropes de surcroît. La méthode utilisée doit être éprouvée pour fournir des résultats quantitatifs fiables sur le composite élaboré. Elle a cependant permis de montrer qualitativement que la conductivité longitudinale du composite est supérieure à celle de l'aluminium seul.

L'ensemble des caractérisations microstructurales, mécaniques et thermiques ont permis de montrer la qualité du composite élaboré et le potentiel de l'association du SPS et de la technique fibres-feuillards pour l'élaboration de matériaux composites à matrice aluminium renforcée par des fibres longues de carbone.

Après la définition des requis pour les matériaux composites en vue d'une application aux packagings d'électronique, une méthode d'élaboration par combinaison du SPS et de la technique fibre-feuillard a permis l'obtention d'échantillons multicouches à forte fraction volumique de fibres. L'utilisation de cette technique a ouvert la voie à de nombreux axes

d'études. Les mécanismes de pénétration de l'aluminium entre les filaments de carbone pourraient être éclaircis, des calculs numériques de fluage pourraient permettre de savoir si ce mécanisme seul est capable d'engendrer de tels résultats de pénétration. Des marqueurs thermiques pourraient également permettre d'avoir des indices sur la température atteinte. Dans ce cadre, l'utilisation d'alliages plutôt qu'un aluminium pur pourrait convenir pour approcher les températures atteintes selon l'homogénéité et la nature des microstructures. L'utilisation d'alliages pourrait également permettre d'améliorer les performances mécaniques en vue d'éventuelles applications structurales.

Par ailleurs, l'augmentation du taux de fibres de carbone ainsi que la mise en œuvre de diverses architectures composites pourraient facilement être étudiés.

L'application de ces matériaux pourrait être envisagée sur de petites dimensions. En particulier, ils pourraient servir à améliorer les drains thermiques en étant appliqués sur des zones spécifiques d'équipements électroniques. Par ailleurs, une analogie du SPS avec la technique de soudage par point pourrait être étudiée et ouvrir la voie à des dispositifs de types « cosses thermiques » de pièces composites hybrides. Dans ces dispositifs, une partie seulement de la préforme de renfort serait à matrice métallique sur certaines zones pour capter les flux de chaleur par conduction transverse et le transmettre aux fibres de carbone. Le reste de la pièce pourrait être plus simplement imprégné d'une matrice organique.

Annexes

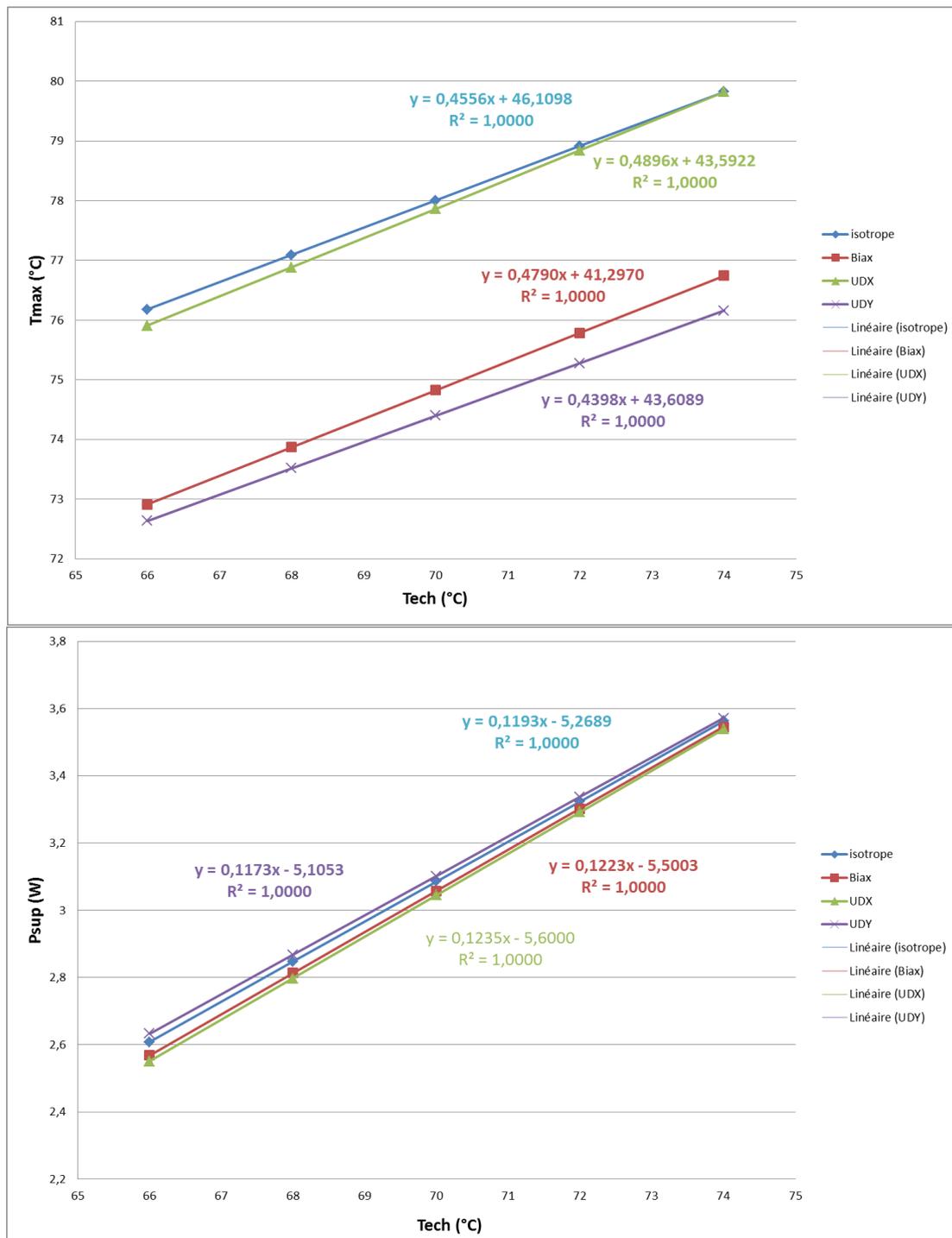
ANNEXE 1

Filtrage des polymères d'après les critères de tenue à l'environnement définis d'après les normes et exigences des boîtiers d'électronique.

Nom	Inflamabilité	Eau claire & saline acceptable ou excellent	Tg	Tg	Tservice	Tservice	Non renforcé	Qualité (/6)
	auto-extinguible ou inflammable		≥100°C	>100°C	T _{min} ≤-70°C; T _{max} ≥100°C	T _{min} <-70°C; T _{max} ≥100°C		
PAI (unfilled)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6
PCTFE (unfilled)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6
PFA (unfilled)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6
PI (thermoset)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6
PI (unfilled)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6
PTFE (unfilled)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6
SRP (extrusion & compression molding)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6
PAI (30% carbon fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	6
PAI (30% glass fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	6
PAI (graphite and PTFE)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	6
PAI (graphite and PTFE, high PV)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	6
PI (15% graphite)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6
PI (25% graphite)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6
PI (30% carbon fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	6
PI (30% carbon fiber, crystallized)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	6
PI (30% glass fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	6
PI (40% glass fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	6
PI (40% graphite)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	6
PI (50% glass fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✗	6
PTFE (15% glass fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6
PTFE (25% glass fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6
PEEK (unfilled)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	6
PES (extrusion/injection molding)	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓	5
PES (general purpose)	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✓	5
Epoxy SMC (carbon fiber)	✓	✓	✓	✗	✓	✗	✓	5
PEEK (30% carbon fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	5
PEEK (30% glass fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	5
PEEK/IM carbon fiber, UD composite, 0° lamina	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	5
PEEK/IM carbon fiber, UD composite, 90° lamina	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	5
PEEK/IM carbon fiber, UD composite, quasi-isotropic laminate	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	5
PES (10% glass fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	5
PES (20% glass fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	5
PES (20% mineral filled)	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	5
PES (20-30% glass fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	5
PES (30% carbon fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	5
PES (30% carbon filled)	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	5
PES (30% glass fiber)	✓	✓	✓	✓	✓	✗	✗	5

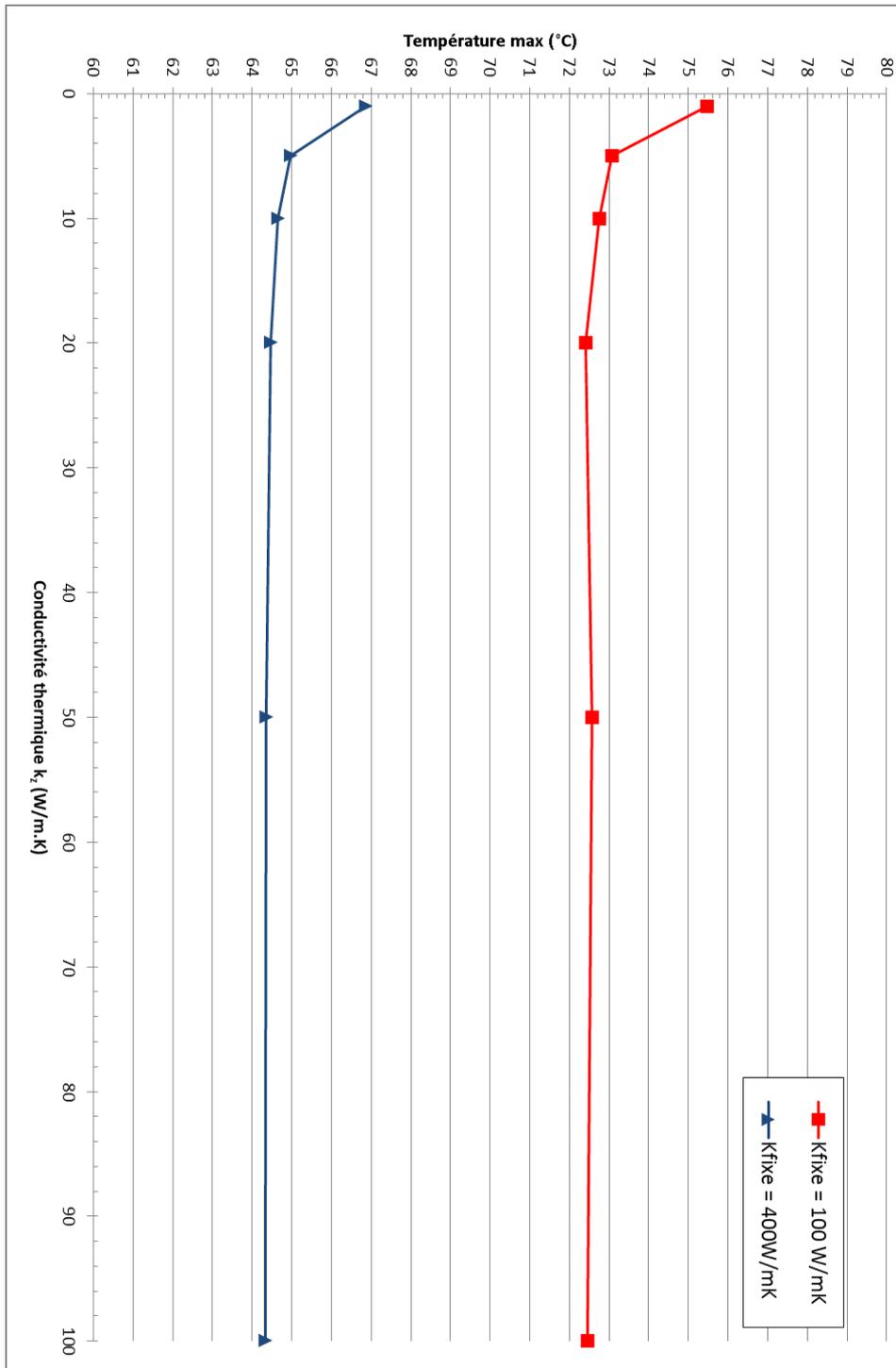
ANNEXE 2

Influence de la température d'échange aux bordures du modèle d'étude pour chacune des configurations matériaux testés sur la température max (premier graphique) et la puissance évacuée par convection sur la partie supérieure du modèle (second graphique).



ANNEXE 3

Graphique présentant la quasi indépendance de la température maximale du modèle par rapport à la composante de conductivité thermique k_z au-delà de quelques dizaines de $W/(m.K)$ pour deux configurations $k_x=k_y=k_{\text{fixe}}$.



ANNEXE 4

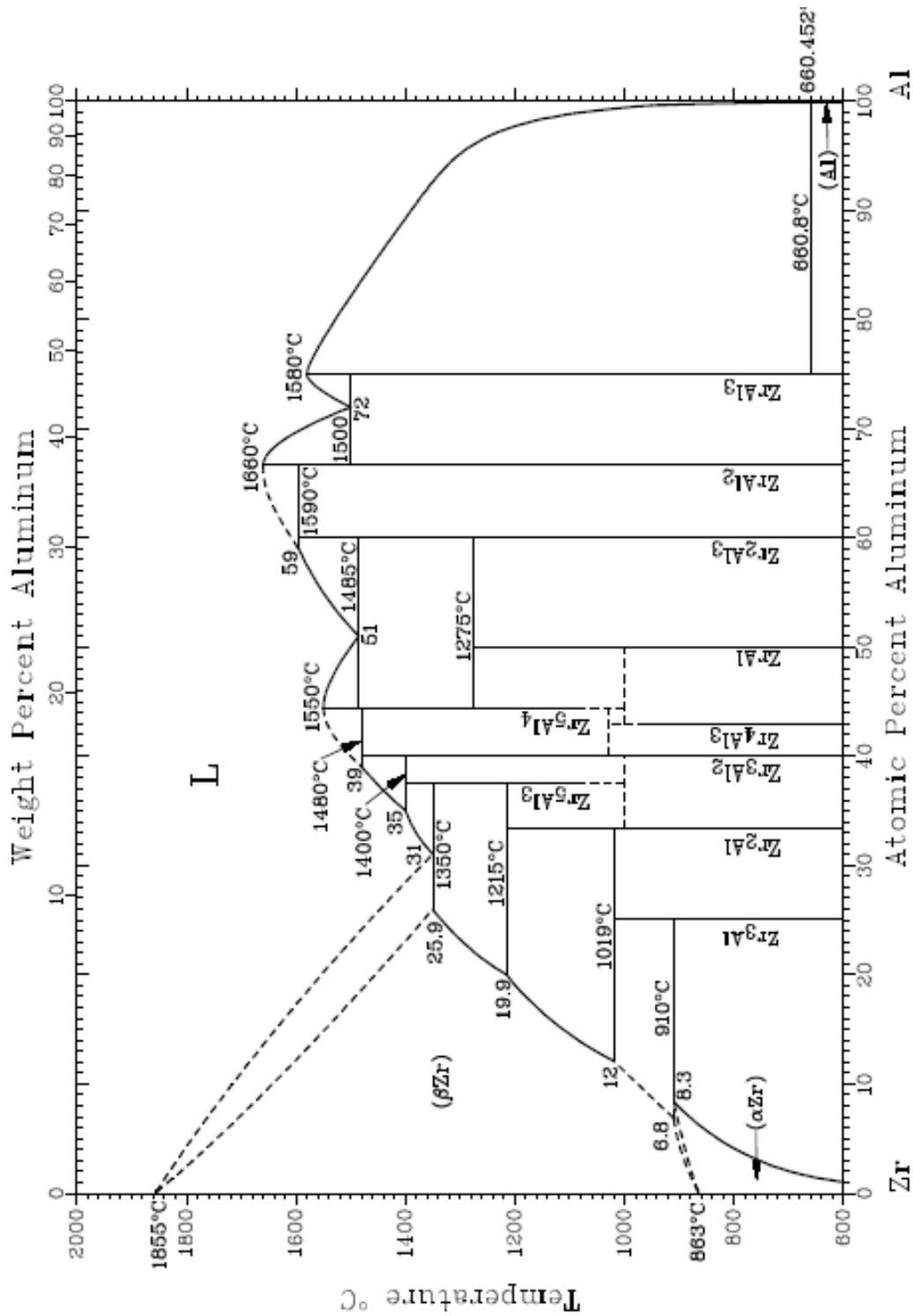


Diagramme de phase Al-Zr (Mondolfo 2013).

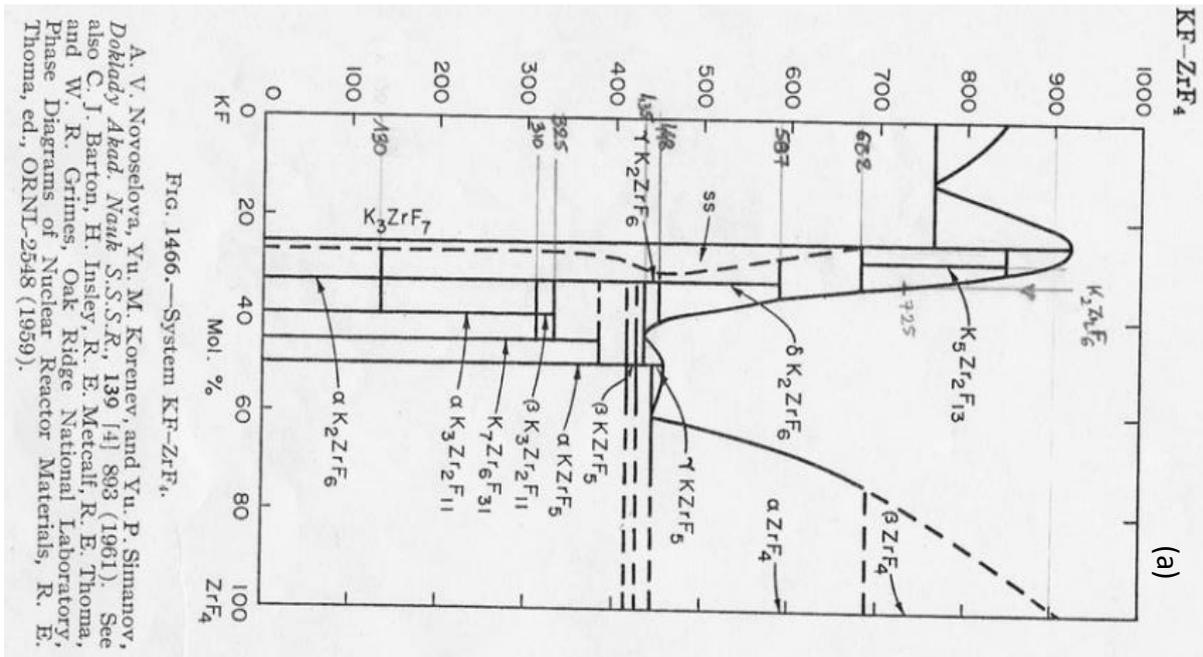
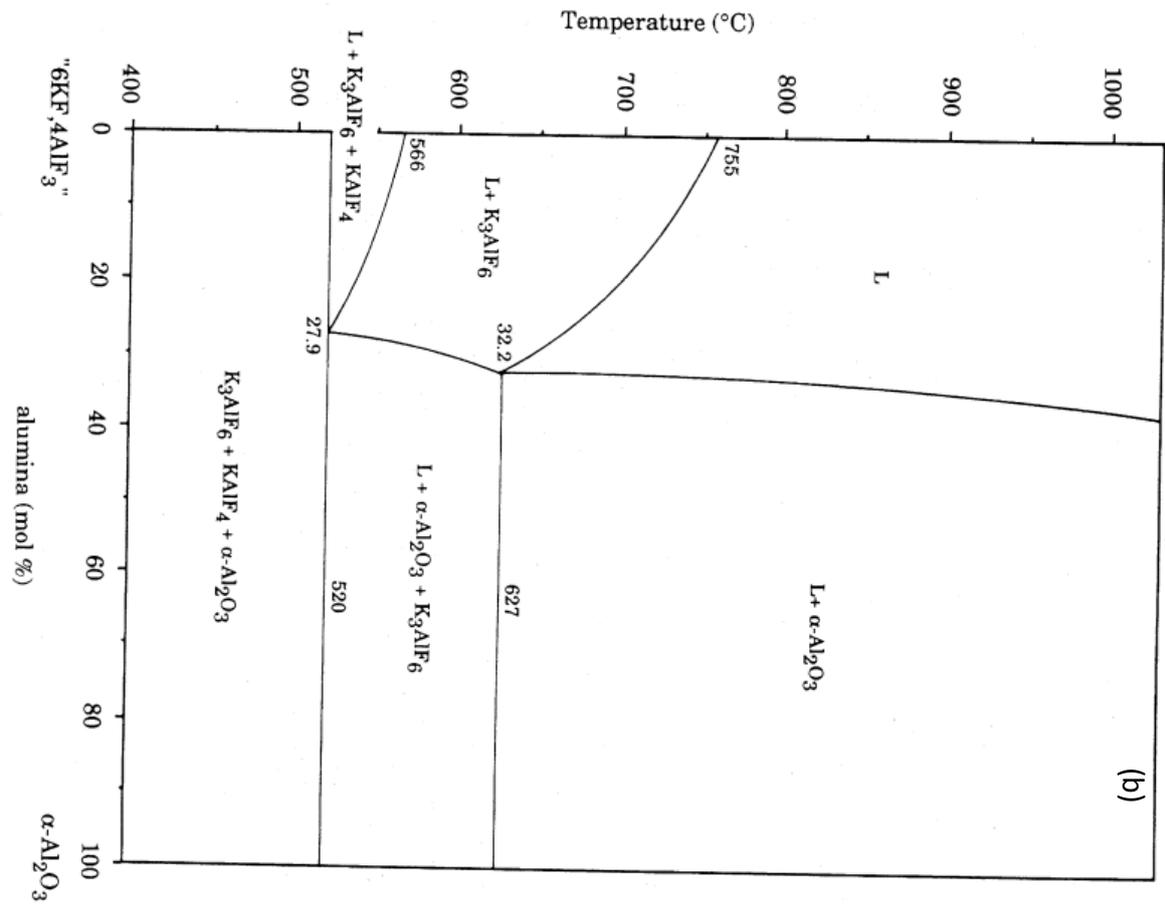


Fig. 1466.—System KF-ZrF₄.
 A. V. Novoselova, Yu. M. Korenev, and Yu. P. Simanov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 139 [4] 893 (1961). See also C. J. Barton, H. Insley, R. E. Metcalf, R. E. Thoma, and W. R. Grimes, Oak Ridge National Laboratory, Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials, R. E. Thoma, ed., ORNL-2548 (1959).



(a) Diagramme de phase du système KF-ZrF₄; (b) Section verticale du système ternaire réciproque KF-KAlF₄-Al₂O₃.