



HAL
open science

Elaboration de matériaux composites à matrice métallique (Cu-NTC) ayant des propriétés électriques améliorées pour application filaire.

Guy-Marie Vallet

► **To cite this version:**

Guy-Marie Vallet. Elaboration de matériaux composites à matrice métallique (Cu-NTC) ayant des propriétés électriques améliorées pour application filaire.. Matériaux. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0350 . tel-01674183

HAL Id: tel-01674183

<https://theses.hal.science/tel-01674183v1>

Submitted on 2 Jan 2018

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 DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Guy-Marie VALLET

**Elaboration de Matériaux Composites à Matrice Métallique
(Cu-NTC) ayant des Propriétés Electriques Améliorées pour
Application Filaire**

Sous la direction de M. Jean-François SILVAIN
(co-directeur : M. Jean-Marc HEINTZ)

Soutenue le 12 Décembre 2014

Membres du jury :

M. MAGLIONE, Mario	Directeur de Recherche, CNRS, ICMCB, Bordeaux	Président
M. CHAMPION, Yannick	Directeur de Recherche, CNRS, ICMPE, Paris	Rapporteur
M. LAURENT, Christophe	Professeur, UPS, CIRIMAT, Toulouse	Rapporteur
M. BATTAGLIA, Jean-Luc	Professeur, I2M, TREFLE, ENSAM, Bordeaux	Examineur
M. DEBLADIS, Francis	Responsable Centre de Recherche, Nexans, Lens	Examineur
M. DUNAND, Michel	Expert Senior Recherche Amont, Safran LPS, Blagnac	Examineur
M. HEINTZ, Jean-Marc	Professeur, ICMCB, ENSCBP, Bordeaux	Examineur
M. SILVAIN, Jean-François	Directeur de Recherche, CNRS, ICMCB, Bordeaux	Examineur

A Charlène

A mes parents, ma sœur et mes frères

A la mémoire de Michel

« Rien sans effort »

« Un problème sans solution est un problème mal posé »

Albert Einstein

Remerciements

Je tiens à adresser mes premiers remerciements à la Banque Publique d'Investissement (BPI France) qui a permis le financement du projet MC+, aux pôles de compétitivité qui ont pris part au programme à savoir : Aérospace Valley, I-Trans et Minalogic ainsi qu'à la région Nord-Pas de Calais et à la Direction Générale de l'Armement (DGA). Merci également aux différents partenaires du programme MC+, les industriels comme les laboratoires, qui m'ont épaulé tout au long de ce travail de thèse en fournissant aides et matériels. Je remercie également la société Safran d'avoir financé cette thèse CIFRE.

Je tiens à remercier Messieurs Claude Delmas et Mario Maglione les directeurs successifs du laboratoire ICMCB pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour M. Mario Maglione d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. J'exprime également toute ma gratitude à Messieurs Yannick Champion du laboratoire ICMPE et Christophe Laurent du CIRIMAT pour avoir accepté de juger ce travail de thèse en tant que rapporteurs. Merci également à Jean-François Silvain (ICMCB), Jean-Marc Heintz (ICMCB), Jean-Luc Battaglia (I2M-TREFLE), Michel Dunand (Société Safran Engineering Services) et Francis Debladis (Société Nexans) pour avoir accepté de prendre part à ce jury de thèse.

Un GRAND merci à Jean-François, mon directeur de thèse, et Michel, mon encadrant industriel, pour leurs confiances, leurs aides, leurs remarques, leurs (nombreuses) corrections du manuscrit et leurs (longues) discussions sur l'interprétation et la compréhension des résultats. Je pense avoir énormément appris de ces trois dernières années aussi bien sur l'aspect « recherche publique » que sur l'aspect « monde industriel ».

De toutes ces années d'études nécessaires pour arriver à cette fin de thèse, ces trois dernières années ont été des plus enrichissantes et des plus passionnantes dans tous les domaines. Enrichissantes par les nombreuses rencontres, discussions et qualité des échanges et passionnantes par le travail effectué pour atteindre les objectifs du projet.

Un immense merci à Abdelhak Saci du laboratoire I2M-TREFLE et à Nicolas Masquelier de la société Nexans pour leur précieuse aide sur les mesures électriques et la déformation des échantillons.

Merci à toutes les personnes qui ont traversé ou qui sont toujours présentes dans le bureau A27 : Marianne (*alias* Tata / GuyMarianne) qui a probablement le plus « souffert » de ma présence dans ce bureau mais qui j'espère gardera de bons souvenirs. Je n'oublie pas ta « grande » phrase philosophique maintes fois répétée pour me remonter le moral : « Si tu n'y crois pas, personne n'y croira ». Dr. Bardet merci pour ton humour caustique, Dr. Hauss et Dr. Decain pour vos bons conseils et je n'oublie pas que « le gras c'est pour penser et le sucre se dépenser », Dr. Leroy et futur Dr. Lesseur pour ses bons moments de rigolade. Enfin Alexis, j'ai bon espoir que ta génération sache un jour qui est Daniel Balavoine.

Merci aux collègues du « bureau d'à côté » qui sont toujours aussi nombreux dans si peu d'espace : Marion, Olaia, Guillaume, Rudy, Thomas, Pierrick, Baptiste. Et merci au bureau « d'en face » : Sam Couillaud, Maureen, Marthes, Johan, Benjamin, Hiroki, Emilien ainsi qu'aux stagiaires avec qui j'ai eu plaisir à travailler : Corinna et Luu. J'exprime également mes remerciements aux membres permanents du groupe : Amélie, Mélanie et Jean-Marc.

Enfin merci aux membres des autres groupes de recherche du laboratoire : Solange, Baptiste & Guillaume, Sylvain, Lionel, Rodolphe, Abdou, Yann, Christine pour les analyses XPS, Dominique pour les mesures thermiques, Eric du service DRX, l'accueil, le service missions, « l'infra » et le secrétariat.

Je remercie également l'équipe R&T de chez Safran Engineering Services. Ludovic Ybanez Directeur de la R&T pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe, Stéphane Brendle, Responsable laboratoire de la R&T pour les mesures électriques et le reste de l'équipe pour m'avoir « adopter » tout un mois d'août dans vos locaux.

C'est avec plaisir que je remercie également ma famille et mes amis qui ont apporté un soutien moral de poids pour l'avancement de la thèse. Tout particulièrement mes parents, ma sœur et mes frères, toute la belle famille et les amis lyonnais (Bichon & Mimi), bordelais (Marion, Claire, AD, Axel), et toulousains (Pierre, Audrey).

Je tiens enfin à adresser mes remerciements à Charlène qui m'accompagne depuis plus de cinq ans et qui a été un pilier indéfectible tout au long de cette thèse...encore plus pendant la rédaction. Merci.

Glossaire

ATG	Analyse Thermo Gravimétrique
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie différentielle à balayage)
EBSD	Electron BackScattered Diffraction (Diffraction des électrons rétrodiffusés)
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique à Transmission
MWCNT	Multi Wall Carbon Nanotube (Nanotube de carbone multi-parois)
NTC	Nanotube de Carbone
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate
SWCNT	Single Wall Carbon Nanotube (Nanotube de carbone mono-paroi)
XPS	X-ray Photoelectrons Spectroscopy (Spectroscopie de photoélectrons X)

Table des symboles

% . m	Pourcentage massique
% . v ou % . vol	Pourcentage volumique
% . at	Pourcentage atomique

Table des matières

<i>Mise en place du sujet de recherche</i>	1
<i>Références bibliographiques</i>	5
<i>Index des figures</i>	6

Chapitre 1 - *Du minerai de cuivre au matériau composite cuivre-nanotubes de carbone*

<i>Sommaire</i>	9
I. Le cuivre	11
I.1. Le minerai de cuivre	11
I.2. Traitement du minerai de cuivre	12
I.2.a Par hydrométallurgie	12
I.2.b Par pyrométallurgie	13
I.3. Obtention de la poudre de cuivre	14
I.4. Les propriétés du cuivre	15
II. Les nanotubes de carbone	16
II.1. Découverte	16
II.2. Structure des nanotubes de carbone	17
II.3. Production de nanotubes de carbone	19
II.3.a Production par arc électrique.....	19
II.3.b Production par ablation laser	20
II.3.c Production par Dépôt Chimique en phase Vapeur ou CVD.....	20
II.4. Purification et tri des nanotubes de carbone	21
II.4.a Purification par méthodes chimiques	21
II.4.b Purification par méthodes physiques.....	22
II.4.c Purification par utilisation combinée des méthodes chimiques et physiques ..	24
II.5. Méthodes de fonctionnalisation et de dispersion des nanotubes	25
II.5.a Fonctionnalisation covalente	25
II.5.b Fonctionnalisation non covalente	25
II.6. Les mécanismes de transports électriques dans les nanotubes de carbone	26
II.6.a Quelques bases fondamentales	26
II.6.b Les différentes théories	27
III. Les matériaux composites à matrice métallique et renforts micrométriques	30

III.1.	La matrice	30
III.2.	Le renfort	31
III.3.	L'interface.....	32
III.4.	Elaboration d'un matériau par métallurgie des poudres	32
IV.	<i>Le composite Cuivre-Nanotubes de carbone</i>	33
IV.1.	Composite Cuivre-Nanotubes de carbone pour application mécanique.....	34
IV.2.	Composite Cuivre-Nanotubes de carbone pour application thermique	34
IV.3.	Composite Cuivre-Nanotubes de carbone pour application électrique	35
V.	<i>Bilan</i>	37
	<i>Références bibliographiques</i>	38
	<i>Index des tableaux</i>	43
	<i>Index des figures</i>	44

Chapitre 2 - Techniques de caractérisation et modèles utilisés

	<i>Sommaire</i>	47
I.	<i>Caractérisation des matières premières</i>	48
I.1.	Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	49
I.2.	Caractérisation par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	49
I.2.a	Mesure de la capacité calorifique de la poudre de cuivre	50
I.2.b	Mesure de la capacité calorifique des nanotubes de carbone.....	50
I.3.	Caractérisation par spectroscopie Raman	50
I.3.a	Spectroscopie Raman sur des nanotubes mono-paroi	53
I.3.b	Spectroscopie Raman sur des nanotubes multi-parois	54
I.4.	Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission (MET)	55
I.5.	Caractérisation par analyse Thermogravimétrique (ATG)	56
I.6.	Détermination du seuil de percolation des nanotubes de carbone.....	57
I.6.a	Modèle « Soft-core spherocylinder »	59
I.6.b	Modèle « Hard-core spherocylinder ».....	60
I.6.c	Détermination numérique du seuil de percolation	61
II.	<i>Elaboration du matériau composite Cuivre-Nanotubes de carbone</i>	62
II.1.	Etape de dispersion des nanotubes de carbone	62
II.2.	Etape de densification de la poudre Cu@NTC.....	64

II.3.	Etape d'extrusion du fil Cu-NTC	65
III.	Techniques de caractérisation du matériau composite Cuivre-Nanotubes de carbone	66
III.1.	Caractérisation des propriétés thermiques.....	66
III.1.a	Influence de la couche de graphite sur la conductivité thermique du matériau	67
III.1.b	Modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al.	68
III.2.	Caractérisation des propriétés électriques.....	74
III.2.a	Appareillage utilisé	74
III.2.b	Mesures électriques sur des pastilles de diamètre 6 mm.....	75
III.2.c	Mesures électriques sur des fils.....	75
III.3.	Caractérisation des propriétés mécaniques	77
	Références bibliographiques.....	78
	Index des tableaux.....	81
	Index des figures	82

Chapitre 3 - Elaboration du matériau composite cuivre-NTC par pressage uni-axial à chaud

	Sommaire	85
I.	Dispersion des nanotubes de carbone et densification du matériau composite.....	86
I.1.	Etape de dispersion	86
I.1.a	Protocole de dispersion pour la « voie solide ».....	86
I.1.b	Protocole de dispersion pour la « voie liquide »	87
I.2.	Etude de la qualité de la dispersion	89
I.2.a	Etude de la qualité de la dispersion à l'échelle macroscopique	90
I.2.b	Etude de la qualité de la dispersion à l'aide d'un modèle théorique de type Maxwell-Garnett	92
I.2.c	Augmentation de la quantité de nanotubes dispersibles.....	94
II.	Caractérisations physiques de pastilles Cu-x%NTC.....	95
II.1.	Caractérisation des propriétés dans la direction parallèle à l'axe de pressage	96
II.1.a	Caractérisation thermique.....	96
II.1.b	Caractérisation électrique	97
II.1.c	Caractérisation mécanique	99
II.2.	Caractérisation des propriétés dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage	102
II.2.a	Caractérisation thermique.....	103
II.2.b	Caractérisation électrique	107

II.2.c	Caractérisation mécanique	110
III.	Etude de la microstructure des pastilles Cu-NTC.....	110
III.1.	Principe de l'EBSD.....	111
III.1.a	Dispositif expérimental	111
III.1.b	Importance de l'état de surface de l'échantillon	111
III.2.	Résultats de l'analyse EBSD.....	113
III.2.a	Etude du paramètre IQ	113
III.2.b	Analyse de la taille des grains et de leur orientation.....	115
III.2.c	Analyse de la texture	118
IV.	Bilan.....	122
	Références bibliographiques.....	123
	Index des tableaux.....	124
	Index des figures	125

Chapitre 4 – Elaboration du matériau composite cuivre-NTC par un procédé d'extrusion à chaud

	Sommaire	129
I.	Procédé d'extrusion à chaud	130
I.1.	Description de la technique	130
I.2.	Intérêt de l'extrusion à chaud sur le matériau composite Cu-NTC	131
I.3.	Etude des fils Cu-NTC de diamètre $\varnothing= 6$ mm.....	131
I.3.a	Résultats des mesures électriques sur des fils extrudés Cu-NTC multi-parois de diamètre $\varnothing= 6$ mm.....	131
I.3.b	Etude EBSD sur des fils extrudés Cu-NTC multi-parois de diamètre $\varnothing= 6$ mm	134
I.4.	Etude du taux de déformation sur la conductivité électrique des fils Cu-NTC	139
II.	Traitements post-extrusion.....	141
II.1.	Recuit de recristallisation des fils Cu-NTC.....	141
II.1.a	Effet du recuit sur la conductivité électrique.....	141
II.1.b	Effet du recuit sur la déformation des fils	143
II.2.	Déformation par laminage à chaud	147
II.2.a	Principe du laminage	147
II.2.b	Résultats électriques sur des fils laminés à chaud.....	148

III. Travaux préliminaires pour l'amélioration de la conductivité électrique du matériau composite Cu-NTC	150
III.1. Amélioration de l'interface Cu/NTC par fonctionnalisation acide des nanotubes de carbone	151
III.1.a Protocole de fonctionnalisation acide des nanotubes de carbone.....	152
III.1.b Résultats de spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	153
III.1.c Résultats de spectroscopie Raman	156
III.1.d Résultats de conductivités électriques sur des fils Cu-NTC contenant des NTC fonctionnalisés.....	157
III.2. Elaboration de fil Cu-NTC avec utilisation de nanotubes de carbone mono-paroi	161
IV. Bilan	164
Références bibliographiques	166
Index des tableaux	167
Index des figures	168
Conclusion générale	171

Mise en place du sujet de recherche

Depuis 1913, le cuivre est considéré comme étant la référence en matière de conductivité électrique avec une valeur de 100% IACS (*International Annealed Copper Standard*). Seul l'argent possède une conductivité électrique supérieure avec une valeur de 106 % IACS. Les nouvelles techniques de purification du cuivre développées au cours du siècle dernier ont permis d'atteindre des conductivités électriques comprises entre 101 et 103% IACS pour des cuivres de haute pureté contenant moins de 0,001% d'oxygène.

Le projet MC+ (*Matériaux Conducteurs à Conductivité Améliorée pour Application Filaire*) vise une rupture technologique en termes de conductivité électrique des conducteurs filaires avec pour objectifs i) la création d'un matériau composite électriquement plus conducteur que le cuivre pur et ii) une augmentation de la conductivité électrique de 15% pour atteindre des valeurs situées entre 115 et 117% IACS. Ce projet permet la création d'une synergie entre tous les acteurs de la « chaîne des câbles » dans les milieux aéronautiques et ferroviaires allant du fabricant de câble à l'installateur.

Afin de comprendre la nécessité d'augmenter la conductivité électrique des conducteurs filaires, il faut savoir que la chaîne énergétique embarquée à bord des aéronefs est actuellement composée de quatre technologies différentes telles que l'électrique, l'hydraulique, le pneumatique et le mécanique. Dans le cadre de l'avion « plus électrique », des recherches sont menées afin de mettre au point des solutions électriques permettant de remplacer les systèmes actuels. Au cours de ces quarante dernières années, la puissance électrique embarquée au sein des aéronefs n'a cessé d'augmenter passant de 220 kVA pour un Airbus A300 en 1972 à 1500 kVA pour un Boeing 787 en 2009 (Cf. Figure Intro. 1). Cette « course » à l'électrification des avions a pour principal objectif de faire diminuer la masse à vide de ces derniers. Néanmoins, l'augmentation des systèmes électriques soulève un autre problème qui est l'augmentation de la masse du réseau filaire au sein de l'avion. Cette masse peut atteindre trois tonnes pour un Airbus A380.

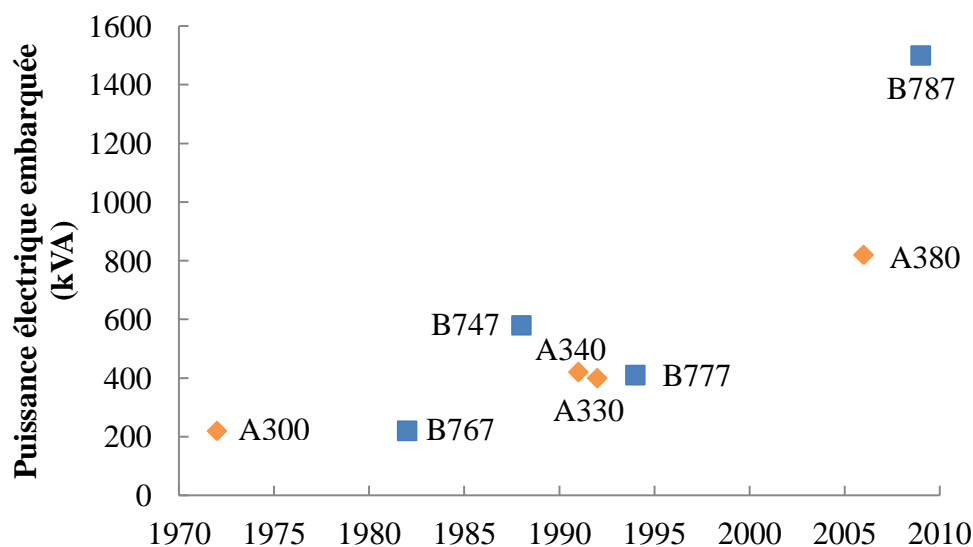


Figure Intro. 1 : Evolution de la puissance électrique embarquée pour des avions Airbus et Boeing (CA, 2005)

La majorité des câbles conducteurs situés dans les avions sont composés d'aluminium, de cuivre ou de leurs alliages. Une solution pour diminuer la masse du réseau filaire serait d'augmenter la conductivité électrique des conducteurs. Cela aurait pour principaux avantages de i) diminuer la section des conducteurs tout en conservant la même densité de courant admissible qu'un conducteur habituel et donc de diminuer la masse du réseau filaire ou ii) d'augmenter la densité de courant admissible dans le conducteur à section constante. Une question cruciale se pose alors : quel(s) matériau(x) utiliser pour améliorer la conductivité électrique des matériaux existants ?

La théorie prédit de remarquables propriétés électriques, thermiques et mécaniques aux nanotubes de carbone. Leur incorporation dans une matrice cuivre ou aluminium devrait conduire à un matériau composite possédant une résistivité électrique plus faible que la matrice seule. Néanmoins, de nombreuses questions étaient soulevées avant même le démarrage de cette thèse :

- La qualité du nanotube a-t-elle une importance : multi-parois *versus* mono-paroi, métallique *versus* semi-conducteur ?
- Comment obtenir un mélange homogène de nanotubes de carbone au sein de la matrice ?
- Faut-il aligner les nanotubes de carbone dans la matrice dus à leurs propriétés anisotropes ?
- Comment optimiser l'interface renfort-matrice pour assurer un bon transfert des propriétés ?

Effectuée à l'ICMCB, la thèse s'inscrit dans le cadre du projet MC+ sélectionnée par le Fonds Unique Interministériel (FUI) lors du 12^{ème} appel à projets. Ce programme est porté par trois pôles de compétitivité à savoir *Aérospatiale Valley*, *I-Trans* et *Minalogic* ainsi que la région Nord-Pas de Calais et la Direction Générale de l'Armement et est doté d'un budget total de 4,2 millions d'euros. MC+ a pour objectif d'améliorer les performances des conducteurs électriques en augmentant de manière significative leur conductivité sans impacter les procédés de conception, de mises en œuvre et d'installations des intégrateurs.

Deux thèses se déroulent en parallèle au sein du projet MC+, permettant ainsi d'explorer deux procédés de fabrication :

- Un procédé de fabrication de conducteurs filaires par voie liquide, *i.e.* en fondant le métal, étudié dans les locaux de l'Ecole Centrale de Lille.
- Un procédé de fabrication de conducteurs filaires par voie solide, *i.e.* par métallurgie des poudres, étudié dans les locaux du laboratoire ICMCB à Pessac.

Ce manuscrit décrit donc les travaux de thèse qui utilisent la métallurgie des poudres. Il est à noter, que seule la matrice cuivre a été étudiée, le projet portant également sur l'amélioration de la conductivité électrique de l'aluminium. Cette thèse est divisée en quatre chapitres.

Le chapitre 1 « *Du minerai de cuivre au matériau composite cuivre-nanotubes de carbone* » est un chapitre bibliographique. Au travers de ce chapitre, il est rappelé des généralités sur le cuivre mais également sur les nanotubes de carbone, notamment sur leur structure et sur les

Elaboration de Matériaux Composites à Matrice Métallique (Cu-NTC) ayant des Propriétés Electriques Améliorées pour Application Filaire

mécanismes de transport électrique. Les deux dernières parties de ce chapitre redéfinissent ce qu'est un matériau composite d'un point de vue de la matrice, du renfort et de l'interface ainsi que les principales recherches sur les propriétés physiques du matériau composite Cu-NTC relevées dans la littérature.

Le chapitre 2 « *Techniques de caractérisation et modèles utilisés* » décrit les techniques expérimentales utilisées pour caractériser aussi bien les matières premières (le cuivre et les nanotubes de carbone) que les matériaux densifiés, qu'ils soient sous forme de pastille ou de fil, d'un point de vue thermique (diffusivité), électrique (résistance) et mécanique (dureté Vickers). Un modèle théorique de type Maxwell-Garnett modifié par Nan et al., qui permet de prédire la conductivité thermique d'un matériau composite contenant des NTC, y est également décrit. Il sera utilisé dans le chapitre 3 pour déterminer la qualité de la dispersion des renforts au sein de la matrice.

Le chapitre 3 « *Elaboration du matériau composite cuivre-nanotubes de carbone par pressage uni-axial à chaud* » décrit le procédé utilisé pour élaborer des matériaux composites Cu-NTC, à partir du mélange de la poudre de cuivre et des nanotubes de carbone jusqu'aux préformes Cu-NTC densifiées. Les résultats de conductivités thermiques, électriques et mécaniques sont également présentés et discutés pour les directions de mesures parallèles et perpendiculaires à l'axe de pressage. Des analyses EBSD complètent ces résultats avec une étude sur la microstructure des échantillons analysés.

Le chapitre 4 « *Elaboration du matériau composite cuivre-nanotubes de carbone par un procédé d'extrusion à chaud* » décrit le procédé qui permet l'obtention de fil Cu-NTC à partir de la préforme fabriquée, par pressage uni-axial à chaud, à l'aide d'un procédé de déformation plastique : l'extrusion à chaud. Au cours de ce chapitre, l'influence du taux de déformation appliqué à l'échantillon, ainsi que des traitements post-extrusion, tels que des recuits de recristallisation ou des expériences de déformation par laminage à chaud, sont étudiés d'un point de vue des propriétés électriques et de la nature de l'interface créée entre le renfort et la matrice. La dernière partie de ce chapitre présente des résultats préliminaires (fonctionnalisation acide des nanotubes de carbone, utilisation d'un autre type de NTC) qui pourront être utilisés dans le cadre d'une éventuelle suite de projet.

L'EVOLUTION DES ARCHITECTURES D'AVION

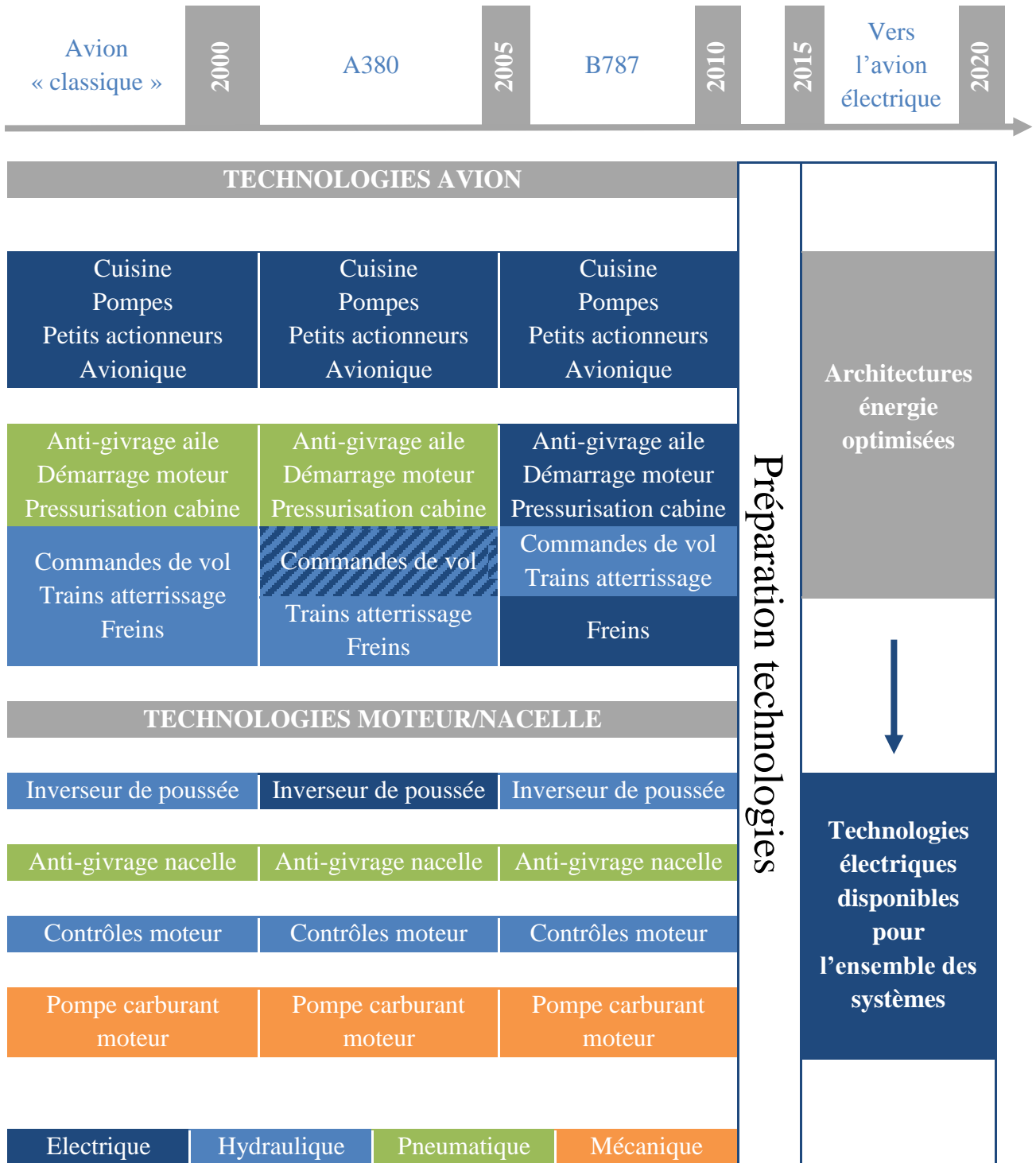


Figure Intro. 2 : Evolution des architectures d'avion (adapté de (SAFRAN))

Références bibliographiques

(CA, 2005) Classe Affaire n°31, Edition du 4^{ème} trimestre 2005

(SAFRAN) Dossier de presse “Safran prêt pour l’avion plus électrique”, www.safran-group.com, consulté le 25 septembre 2014

Index des figures

Figure Intro. 1 : Evolution de la puissance électrique embarquée pour des avions Airbus et Boeing (CA, 2005)	1
Figure Intro. 2 : Evolution des architectures d'avion (adapté de (SAFRAN))	4

Chapitre 1

Du minerai de cuivre au matériau composite cuivre-nanotubes de carbone

Sommaire

<i>Sommaire</i>	9
I. Le cuivre	11
I.1. Le minerai de cuivre	11
I.2. Traitement du minerai de cuivre	12
I.2.a Par hydrométallurgie	12
I.2.b Par pyrométallurgie	13
I.3. Obtention de la poudre de cuivre	14
I.4. Les propriétés du cuivre	15
II. Les nanotubes de carbone	16
II.1. Découverte	16
II.2. Structure des nanotubes de carbone	17
II.3. Production de nanotubes de carbone	19
II.3.a Production par arc électrique.....	19
II.3.b Production par ablation laser.....	20
II.3.c Production par Dépôt Chimique en phase Vapeur ou CVD.....	20
II.4. Purification et tri des nanotubes de carbone	21
II.4.a Purification par méthodes chimiques	21
II.4.b Purification par méthodes physiques.....	22
II.4.c Purification par utilisation combinée des méthodes chimiques et physiques ..	24
II.5. Méthodes de fonctionnalisation et de dispersion des nanotubes	25
II.5.a Fonctionnalisation covalente.....	25
II.5.b Fonctionnalisation non covalente.....	25
II.6. Les mécanismes de transports électriques dans les nanotubes de carbone	26
II.6.a Quelques bases fondamentales.....	26
II.6.b Les différentes théories	27
III. Les matériaux composites à matrice métallique et renforts micrométriques	30
III.1. La matrice	30
III.2. Le renfort	31
III.3. L’interface	32
III.4. Elaboration d’un matériau par métallurgie des poudres	32
IV. Le composite Cuivre-Nanotubes de carbone	33
IV.1. Composite Cuivre-Nanotubes de carbone pour application mécanique	34
IV.2. Composite Cuivre-Nanotubes de carbone pour application thermique	34

IV.3. Composite Cuivre-Nanotubes de carbone pour application électrique	35
V. Bilan.....	37
Références bibliographiques	38
Index des tableaux.....	43
Index des figures	44

I. Le cuivre

Le cuivre est avec l'or le plus ancien métal connu de l'Homme et sa découverte remonte à plus de 9000 ans av. J.-C. Les premiers bijoux étaient confectionnés de ce matériau du fait de sa malléabilité et de son éclat qui le rendait attrayant. Aujourd'hui, le cuivre est présent dans de nombreuses applications compte tenu de ses propriétés remarquables : sous forme de fils électriques dû à sa faible résistivité électrique, pour des ustensiles de cuisine grâce à sa bonne conductivité thermique, mais également dans le domaine médical puisque le cuivre possède des propriétés antimicrobiennes. Mais avant d'arriver sous ces différentes formes, le cuivre – qui n'existe plus à l'état natif- doit être extrait et traité.

I.1. Le minerai de cuivre

Dans la nature, le cuivre est associé à d'autres éléments et existe principalement sous forme d'oxydes et de sulfures (Tableau I. 1). Les minerais sulfurés sont les plus répandus à la surface du globe et représentent plus de 80% de la production mondiale. La teneur moyenne en cuivre des minerais sulfurés est comprise entre 0,7% et 2% et entre 1% et 2% pour les minerais oxydés.

Tableau I. 1: Les différents minerais de cuivre

Les différents minerais de cuivre			
Sous forme de sulfures		Sous forme d'oxydes	
<i>Nom générique</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Nom générique</i>	<i>Formule chimique</i>
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	Cuprite	Cu_2O
Tétraédrite	$(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$	Malachite	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$
Bornite	Cu_5FeS_4	Azurite	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$
Enargite	Cu_3AsS_4	Dioptase	$CuO_3 H_2O$

Les principaux producteurs mondiaux en 2006 (CAC, 2006) se trouvent au Chili (37,3% de la production mondiale), aux Etats-Unis (8% de la production totale) suivis du Pérou, de l'Australie et de l'Indonésie. La quantité totale de cuivre raffiné produite par an est de plus de 17 millions de tonnes et suit une tendance haussière (Figure I. 1), principalement due à la demande asiatique, qui a pour conséquence une augmentation du prix de la tonne de cuivre (Figure I. 2).

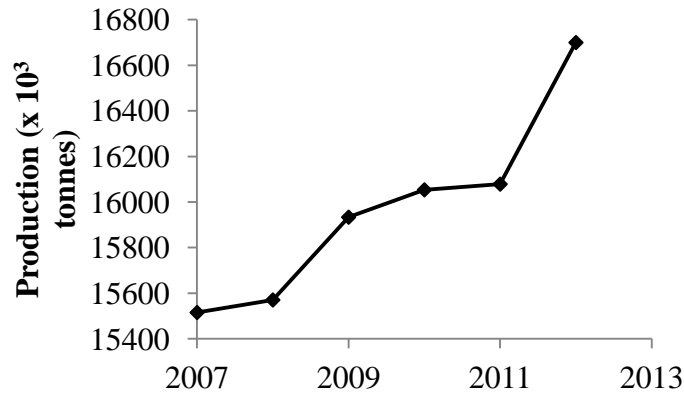


Figure I. 1: Evolution de la production mondiale minière de cuivre entre 2006 et 2013 (ICS, 2013)

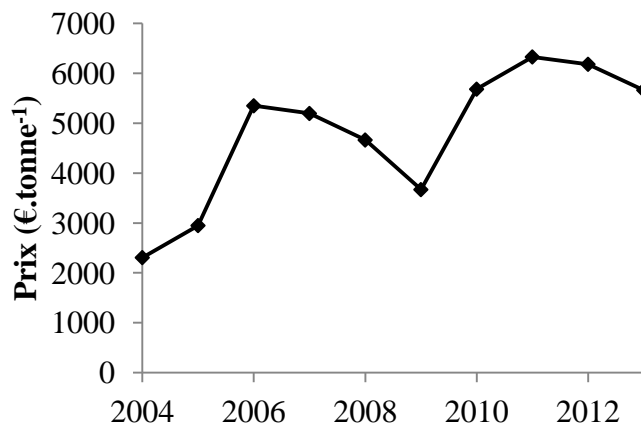


Figure I. 2: Evolution du prix de la tonne de cuivre entre 2004 et 2013 (CDC, 2013)

I.2. Traitement du minerai de cuivre

I.2.a Par hydrométallurgie

En 2008, cette technique d'extraction représentait 17% de la production mondiale, loin derrière la pyrométallurgie. Elle a pour principaux avantages de concerner les minerais aussi bien oxydés que sulfurés et ne demande pas de raffinage ultérieur.

a) Etape de préparation du minerai

Une fois le minerai de cuivre extrait, une première étape consiste à séparer grossièrement le minerai concentré d'une part, des poussières d'autre part. Pour cela, diverses opérations de tamisage, concassage et broyage sont effectuées avant de projeter de l'eau sur la poudre obtenue. Le mélange minerai/eau est appelé « pulpe ».

b) Etape de lixiviation

Cette technique consiste à faire passer de l'eau ou de l'acide au contact du minerai et de modifier le pH de la solution, les potentiels d'oxydoréduction ainsi que les activités des espèces présentes afin de les dissoudre.

c) Etape de décantation

Le mélange lixivié est ensuite amené dans des décanteurs de grande contenance. Le minerai solide, non dissout dans l'étape de lixiviation, se dépose au fond de la cuve alors que le liquide riche en cuivre reste en surface. Cette étape est répétée plusieurs fois et est associée à des étapes de filtration afin de récupérer un liquide riche en cuivre.

d) Etape de neutralisation

Le liquide riche en cuivre, contenant toujours des impuretés telles que des traces d'autres métaux ou d'acide non consommé, doit être traité. La précipitation est une technique fortement utilisée pour la purification du cuivre et consiste à faire précipiter les impuretés sous forme d'hydroxydes. Par exemple, si la solution est placée à pH acide, les ions ferriques et ferreux peuvent précipiter sous forme d'hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $(\text{FeSO}_4)_n(\text{OH})_y$ (HYD, 2002).

Notons que d'autres techniques existent, telles que la cristallisation qui est basée sur la différence de solubilité des sels en fonction de la température ainsi que la cémentation.

e) Etape de récupération du cuivre

Le cuivre est ensuite récupéré par électrodéposition sur une électrode faite du même matériau. Le tout est fondu et coulé sous forme de lingot.

I.2.b Par pyrométallurgie

Contrairement à l'hydrométallurgie, cette technique représentait 83% de la production mondiale de cuivre de 2008. Néanmoins, elle ne concerne que les minerais sulfurés et a pour défaut de produire des fumées riches en dioxyde de soufre (SO_2).

a) Etape de grillage

Elle se déroule entre 550°C et 650°C afin d'oxyder partiellement les sulfures de fer présents dans le minerai. A la fin de cette étape, un mélange de sulfure de cuivre, de sulfure de fer et d'oxyde de fer est obtenu.

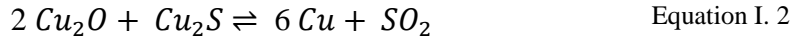
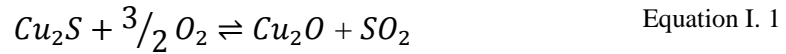
b) Etape de fusion pour matte

Le minerai est ensuite porté à une température suffisante (1100°C - 1200°C) pour permettre la fusion de tous les éléments présents. Cette opération a pour but de rassembler tout le cuivre (la matte) et de rejeter le fer sous forme d'une scorie (PYR, 2001).

c) Etape de conversion

La conversion a pour objectif la purification du cuivre. Pour cela de l'air ou du dioxygène pur est soufflé sur la matte liquide à 1300°C et permet dans un premier temps d'éliminer les traces de fer ainsi que tous les éléments plus oxydables que le cuivre. Dans un second temps, la matte enrichie en sulfure de cuivre se transforme (Cf. Equation I. 1 et Equation I. 2 (SCF,

2011)) sous l'action du dioxygène en oxyde de cuivre. Puis l'oxyde de cuivre ainsi que le sulfure de cuivre réagissent entre eux pour donner du cuivre et un dégagement d'oxyde de soufre.



I.3. Obtention de la poudre de cuivre

Afin d'être utilisé dans l'industrie et de faciliter son utilisation, le cuivre est souvent réduit en poudre de cuivre par diverses méthodes en fonction des propriétés recherchées : taille et forme des grains, pureté, coûts de production.

L'atomisation gazeuse (Figure I. 3) sera préférée pour obtenir des formes de grains sphériques. Pour ce faire, le cuivre est fondu dans un autoclave et un filet de métal en fusion est versé dans la chambre d'atomisation. Un gaz vient balayer la surface du liquide projetant des gouttes de métal fondu sur les parois de l'autoclave. Au contact des parois « froides » le métal se solidifie, produisant une poudre de cuivre.

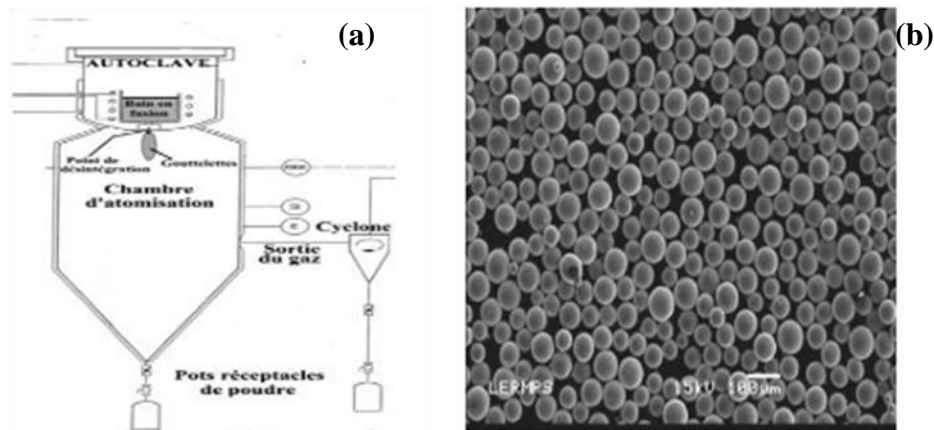


Figure I. 3: (a) Schéma d'une tour d'atomisation et (b) micrographie d'une poudre métallique atomisée (LER, 2012)

A contrario, l'électrolyse d'un sel de cuivre conduira à de la poudre de cuivre dendritique, puisque cette méthode est basée sur un processus de germination-croissance. Cette poudre dendritique (Figure I. 4) a également comme avantage d'être extrêmement pure (présence d'oxyde de cuivre en très faible quantité) et conduira - dans le cas de matériaux composites à matrice cuivre et renforts carbonés (VIN, 2008) - à des taux de compacité plus élevés lors de son frittage sous charge. En effet, les dendrites se déforment plus facilement qu'une particule sphérique et conduiront à un meilleur enchevêtrement des renforts au sein de la matrice.

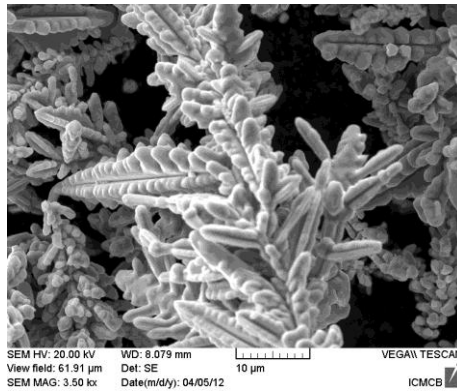


Figure I. 4: Micrographie de cuivre dendritique obtenue par Microscopie Electronique à Balayage

I.4. Les propriétés du cuivre

Le cuivre possède de remarquables propriétés thermiques et électriques. Le Tableau I. 2 donne une liste non exhaustive de ces propriétés.

Tableau I. 2: Propriétés du cuivre

Propriété	Grandeur
Réseau cristallin	Cubique Faces Centrées
Structure électronique	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Paramètre de maille a_0	3,625 Å
Masse volumique	8,96 g.cm ⁻³
Masse molaire	63,55 g.mol ⁻¹
Température de fusion	1084°C
Conductivité thermique	400 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ @ 20 °C
Résistivité électrique	1,724 µΩ.cm
Capacité calorifique massique à pression constante (C_p)	385 J. kg ⁻¹ .K ⁻¹ @ 20 °C
Module d'élasticité	119 GPa

Comme pour la plupart des métaux, les propriétés électriques et thermiques du cuivre sont souvent liées et dépendent de deux facteurs : i) du mouvement des porteurs de charges (électrons/trous) et ii) de l'oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre (phonons). A l'échelle atomique, le cuivre peut être représenté comme une mer d'électrons : chaque atome de cuivre cédant ses électrons de valence et les mettant en commun avec tous les autres. Ainsi, les électrons de valence non liés peuvent se déplacer librement au sein du matériau, jouant le rôle de porteurs de charge et assurant la conduction électrique du métal. Quant aux propriétés thermiques, elles sont liées d'une part à la conduction électrique et d'autre part à la vibration des atomes dans le réseau.

Depuis 1913, l'*International Electrotechnical Commission* a établi le cuivre comme référence en termes de conductivité ou résistivité électrique. Le cuivre pur possède une résistivité électrique de $1,7241 \times 10^{-8}$ Ω.m ou une conductivité électrique de $5,8001 \times 10^7$ S.m⁻¹. Ces données sont consignées dans l'*International Annealed Copper Standard* (IACS). C'est

pourquoi, il n'est pas rare de voir les propriétés électriques des métaux exprimées en % IACS ; le cuivre ayant une conductivité égale à 100% IACS à 20°C. Seul l'argent possède de meilleures propriétés que le cuivre avec une conductivité de 106% IACS. Le fer, quant à lui, est à 18% IACS (NDT, 2012)

II. Les nanotubes de carbone

Mis en évidence pour la première fois en 1991 par S. Iijima de la société NEC, les nanotubes de carbone sont la quatrième variété allotropique du carbone. La théorie leur prédit des propriétés électriques, thermiques et mécaniques remarquables et le nombre de publications scientifiques sur ce sujet n'a cessé d'augmenter depuis ces vingt dernières années comme présenté sur la Figure I. 5.

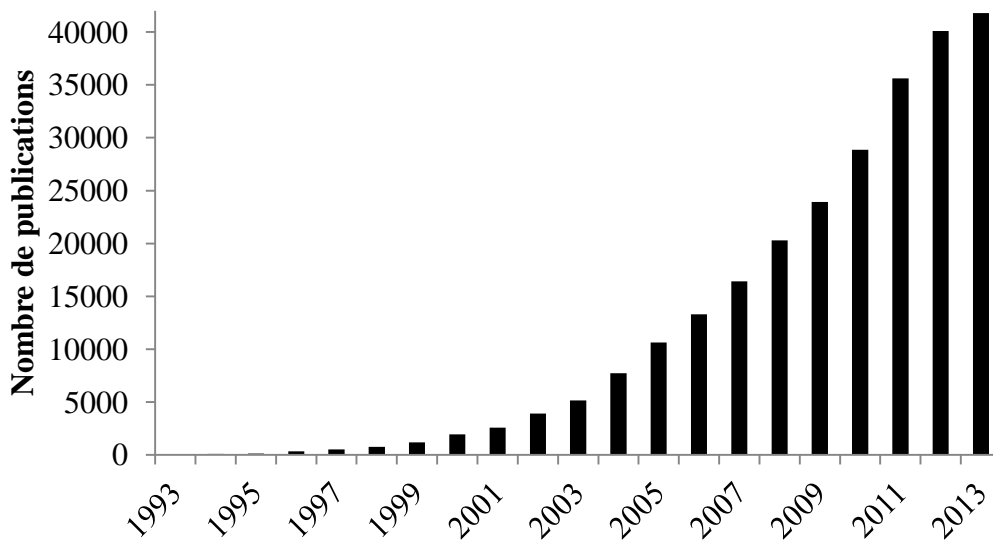


Figure I. 5: Nombre de publications scientifiques entre 1993 et 2013 contenant les mots « carbon nanotubes » (SCO, 2012)

Aujourd'hui, on retrouve les nanotubes de carbone dans de nombreux domaines tels que le photovoltaïque, le stockage de l'hydrogène ou encore le domaine médical en tant que « boîte de stockage » de molécules thérapeutiques.

II.1. Découverte

Iijima est le premier scientifique à avoir parlé d'« aiguilles de carbone graphitique » (Cf. Figure I. 6) en 1991. Ces aiguilles ont été obtenues par la méthode d'arc électrique sous atmosphère d'argon et possédaient un diamètre compris entre 4 et 30 nm et une longueur pouvant aller jusqu'à 1µm. En les caractérisant par microscopie électronique à transmission, il mit en évidence qu'elles étaient composées de plusieurs tubules (2 à 50), chaque tubule étant séparé par une distance de 0,34 nm.

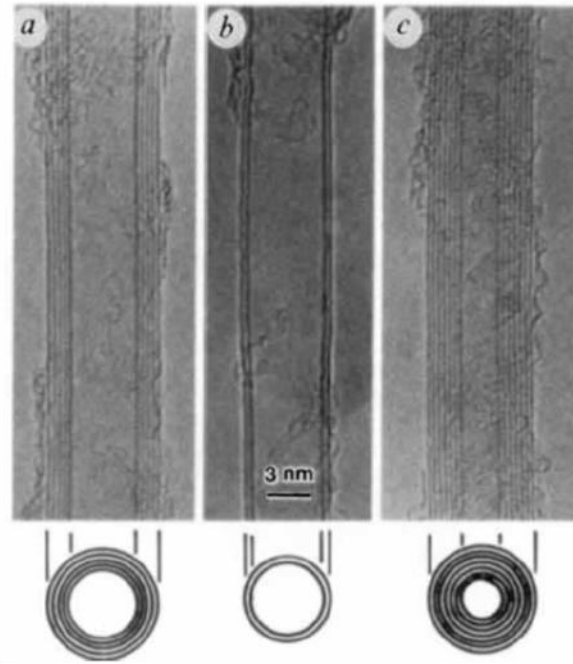


Figure I. 6: Micrographies électroniques de nanotubes de carbone composés de a) 5 parois, b) 2 parois et c) 7 parois (IJ, 1991)

Ces aiguilles en forme de tube sont uniquement constituées d'atomes de carbone arrangés en structure hexagonale et enroulés de façon hélicoïdale le long de l'axe de l'aiguille.

II.2. Structure des nanotubes de carbone

Jusqu'en 1991 seulement trois variétés allotropiques du carbone étaient connues :

- i) Le graphite : il est composé de plusieurs feuillets de carbone (graphène) et de structure hexagonale. Les liaisons C-C intra-feuillet sont de nature covalente tandis que les liaisons C-C inter-feuillet sont des liaisons faibles de type Van der Waals.
- ii) Le diamant : de structure cristalline cubique faces centrées, avec 50% de ces sites tétraédriques occupés, possède des propriétés mécaniques (10 sur l'échelle de Mohr) et thermiques ($2500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) remarquables, mais une très mauvaise conductivité électrique ($> 10^{14} \Omega.\text{cm}$) due à l'hybridation des carbones. En effet, les carbones hybridés sp^3 ne permettent pas la mise en commun d'électrons de conduction.
- iii) Les fullerènes : ils sont composés de pentagones et hexagones. Le plus connu d'entre eux est le C_{60} avec 12 pentagones et 20 hexagones aussi appelé « Buckminsterfullerene » ou « structure en ballon de football ». D'autres structures existent telles que les C_{70} , C_{20} ou C_{200} .

Enfin, le nanotube peut être vu comme une feuille de graphène enroulée sur elle-même et fermée au bout par deux demi sphères. Néanmoins, plusieurs hélicités sont possibles donnant naissance à différentes familles de nanotubes de carbone et influant sur les propriétés électriques de ceux-ci. Considérons un nanotube déroulé, *i.e.*, une feuille de graphène.

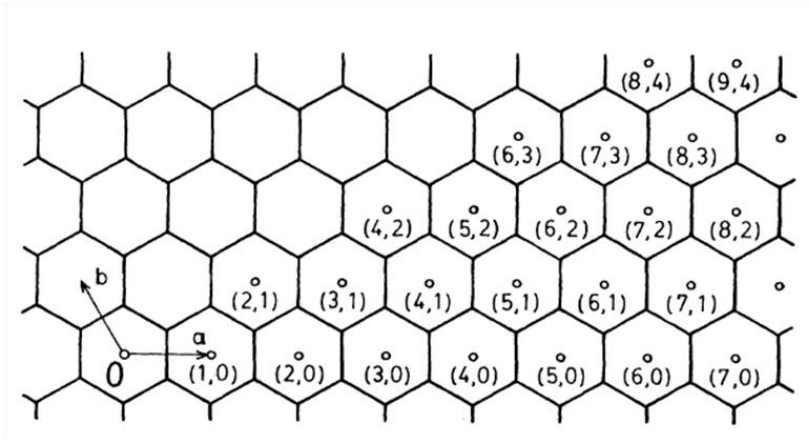


Figure I. 7: Couche de graphène ou nanotube de carbone déroulé (HAM, 1992)

Choisissons une origine (0 sur Figure I. 7) et des vecteurs permettant de décrire les positions atomiques du réseau (\vec{a} et \vec{b} sur Figure I. 7). Enroulons la feuille de graphène de telle manière que la position atomique choisie, *e.g.*, (4,0) ou (7,3) vienne se superposer avec le point d'origine. Nous obtenons un nanotube de carbone pouvant être décrit par des indices (n,m) – aussi appelés indice de Hamada- où (n,m) correspondent à la position atomique choisie pour enrouler le nanotube.

Par conséquent, le périmètre du nanotube noté \vec{C}_h , également appelé vecteur chiral, est défini par :

$$\vec{C}_h = 2\pi\vec{R} = n\vec{a} + m\vec{b} \quad \text{Equation I. 3}$$

Avec \vec{R} rayon du nanotube de carbone, (n,m) indices de Hamada, (\vec{a}, \vec{b}) vecteur de la maille.

Déduit de ces indices, plusieurs hélicités (Cf. Figure I. 8) existent pour les nanotubes de carbone (SAI, 1992)

- 1) La position « armchair » ou $n=m$. Les nanotubes dans cette configuration auront des propriétés métalliques du fait du croisement de la bande de valence et de la bande de conduction au niveau de Fermi (LI, 2004) qui permet le passage du courant.
- 2) La position « zig-zag » ou $m=0$. Les nanotubes de cette configuration posséderont des propriétés de conduction électrique de type semi-conducteur.

D'autres nanotubes respectant la condition $n-m=3p$ avec p entier seront également considérés comme semi-conducteurs mais avec l'existence d'un gap électronique très fin.

Toutes les autres configurations seront dites de configuration chirale.

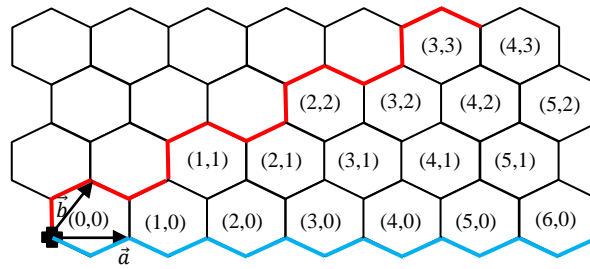


Figure I. 8: Structure « armchair » d'un nanotube de carbone (rouge) et « zig-zag » (bleu)

La connaissance de l'hélicité du nanotube permet de remonter également au diamètre de ce dernier à l'aide des formules suivantes :

NTC configuration « Armchair »
$$d = \frac{\sqrt{3}a_0m}{\pi}$$
 Equation I. 4

NTC configuration « Zig-zag »
$$d = \frac{a_0m}{\pi}$$
 Equation I. 5

NTC configuration « Chiral »
$$d = \frac{a_0\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}$$
 Equation I. 6

Avec a_0 la norme des vecteurs unitaires ($a_0 = 0,25$ nm) des vecteurs \vec{a} et \vec{b}

II.3. Production de nanotubes de carbone

Découverts par hasard par Iijima en 1991 lors d'une expérience de synthèse de fullerènes par arc électrique, les nanotubes de carbone sont depuis l'objet de toutes les attentions de part leurs remarquables propriétés. Néanmoins leur production reste délicate bien que différentes méthodes de production aient été mises au point au cours de ces vingt dernières années, chacune engendrant des caractéristiques propres aux nanotubes produits.

II.3.a Production par arc électrique

Initialement dédiée à la synthèse de fullerènes, la production de nanotubes de carbone par arc électrique est actuellement une des méthodes les plus utilisées, car simple à mettre en œuvre, mais qui requiert des techniques de purification supplémentaires compte tenu de la multitude de produits créés au cours de la synthèse. Pour ce faire, deux cylindres de carbone – jouant le rôle d'électrodes – sont placés dans une enceinte et séparés par une distance comprise entre 1 et 3 millimètres. L'enceinte est maintenue à basse pression avec incorporation d'un gaz inerte, *e.g.*, atmosphère d'hélium à 660 mbar. L'anode est percée afin de permettre le dépôt d'une poudre de graphite ainsi que d'une poudre de métal (Ni-Co, Co-Y, Ni-Y) servant de catalyseur au cours de la réaction. Un courant continu pouvant aller de 50 à 100 ampères traverse l'anode et la cathode et une différence de potentiel d'environ 20 V est appliquée. Au cours de l'expérience, la température avoisine plusieurs milliers de degrés permettant la

sublimation du graphite. Du carbone amorphe et des fullerènes sont produits ; ils se condensent sur les parois de l'enceinte au contact du gaz inerte. Puis, une fine couche de nanotubes de carbone se dépose à la cathode. Une large gamme de nanotubes de carbone peut ainsi être produite pouvant aller de nanotubes de carbone mono-paroi à des nanotubes de carbone multi-parois (environ 50 (IIJ, 1991)). En 1997, *Journet et al.* (JOU, 1997) ont montré qu'il était possible de produire des nanotubes de carbone mono-paroi en grande quantité en utilisant la méthode de l'arc électrique et en contrôlant la composition du catalyseur déposé.

II.3.b Production par ablation laser

Cette technique permet la production d'un lot de nanotubes de carbone de meilleure qualité (présence de produits carbonés autre que des NTC en plus faible quantité) que ceux obtenus par la technique de l'arc électrique ainsi que d'un rendement plus élevé. Néanmoins, la difficulté de mise en œuvre de cette technique rend délicate son industrialisation. L'ablation laser repose sur la vaporisation d'une cible de graphite placée dans un four à une température de 1200°C. Lors de l'expérience, deux pulses laser sont envoyés quasi simultanément ; le premier permettant de vaporiser la cible de graphite produisant des nanotubes de carbone, des fullerènes ainsi que du carbone amorphe, le second pulse permettant quant à lui de briser les plus grosses particules produites lors du premier pulse, de diminuer la quantité de suie produite et d'améliorer ainsi le rendement. En 1995, *Guo et al.* (GUO, 1995) ont décrit le processus de formation des différents sous-produits synthétisés lors d'une expérience par ablation laser. En partant d'un « flocon » de carbone, plusieurs processus peuvent apparaître. D'une part, une température trop élevée conduira à la production de fullerènes puis d'ignons de carbone aussi appelés fullerènes multi-couches et sont observés en abondance lors de la synthèse. D'autre part, si la densité de graphite est trop importante, une seconde couche de carbone apparaît sur le « flocon » avant que celui-ci ne soit complètement fermé, stabilisant ainsi la conformation et conduisant à la synthèse de nanotubes multi-parois. Quant à la production de nanotubes mono-couche, le processus est plus délicat. En effet, sans la conformation stabilisante observée pour les nanotubes multi-parois, la production de nanotubes mono-paroi est impossible confirmant ainsi les observations de *Guo et al.*.

II.3.c Production par Dépôt Chimique en phase Vapeur ou CVD

Cette technique consiste à décomposer des composés gazeux hydrocarbonés tels que l'acétylène (C_2H_2), le benzène (C_6H_6), le monoxyde de carbone (CO) ou encore le méthane (CH_4) dans une gamme de température comprise entre 600°C et 1200°C. Les produits formés croissent à la surface de particules d'oxydes organométalliques qui jouent le rôle de catalyseur. Plusieurs études ont démontré la faisabilité de la production de nanotubes de carbone en utilisant la méthode CVD, en jouant sur la température, la nature du catalyseur mais aussi le gaz utilisé. En 1993, *Endo et al.* (END, 1993) ont observé la production de nanotubes d'un diamètre de 2 nm par décomposition de benzène à 1100°C. La même année *José-Yacamán et al.* (JOS, 1993) ont réussi à synthétiser des nanotubes de carbone d'une longueur moyenne de 50 μm par décomposition catalytique d'acétylène sur des particules de fer à 700°C. En 1994, *Ivanov et al.* (IVA, 1994) ont également produit des nanotubes de carbone par décomposition de l'acétylène mais en utilisant un autre catalyseur tel que des

Elaboration de Matériaux Composites à Matrice Métallique (Cu-NTC) ayant des Propriétés Électriques Améliorées pour Application Filaire

particules de cobalt sur un support de silice. Il en résulta des nanotubes de carbone ayant des diamètres internes et externes allant de 3 nm à 7 nm et 15 nm à 20 nm respectivement pour une longueur atteignant les 300 μm . Enfin en 1997, L.C. Qin (QIN, 1997) de la société japonaise NEC, la même société qui découvrit les nanotubes de carbones 6 années auparavant, réussit la synthèse de nanotubes avec la méthode CVD à une relative basse température, *i.e.* 750°C, ce qui permet un meilleur contrôle des paramètres de synthèse. Les gaz employés étaient un mélange de méthane et de dihydrogène associés avec du ferrocène comme catalyseur.

II.4. Purification et tri des nanotubes de carbone

Après leur synthèse, les nanotubes de carbone ne sont pas les seuls sous-produits formés et d'autres produits tels que des suies de carbone, des fullerènes, des particules de catalyseur peuvent être présents en grande quantité. Il est donc primordial de purifier les nanotubes de ces impuretés en utilisant différentes méthodes comme la purification par traitement thermique, le traitement acide mais aussi l'utilisation de surfactants combinés avec les ultrasons. D'un point de vue pratique, déterminer la pureté d'un lot de nanotubes n'est pas chose aisée. En effet, les techniques actuelles ne permettent pas d'obtenir toutes les informations désirées et d'autre part, la pureté d'un lot est un critère purement subjectif. S'agit-il de déterminer la proportion de nanotubes de carbone par rapport aux autres composés carbonés et aux particules de catalyseurs métalliques ? S'agit-il de déterminer l'intégrité de la structure du nanotube (nombre de défauts, présence de groupes fonctionnels en surface) ? Ou s'agit-il encore de déterminer la quantité de nanotubes mono-paroi dans un lot ?

II.4.a Purification par méthodes chimiques

La purification des nanotubes par l'utilisation des méthodes chimiques repose sur le principe que les impuretés carbonées possèdent une cinétique d'oxydation plus rapide que l'oxydation des nanotubes.

Différents travaux ont été menés sur la purification en phase gazeuse avec l'utilisation de gaz tels que O_2 , Cl_2 , HCl , SF_6 mais également avec de la vapeur d'eau. Bien que ces stratégies soient concluantes, un des problèmes principaux à cette technique est la faible quantité restante de nanotubes de carbone à la fin de l'expérience due à la faible différence de résistance d'oxydation entre les nanotubes et les impuretés carbonées. Une des solutions envisagées est l'augmentation de la sélectivité de l'oxydation des impuretés carbonées par insertion d'espèces chimiques entre les feuillets de graphite. Ces insertions provoquent une augmentation de la distance inter-feuillet, ce qui diminue la résistance à l'oxydation. *Chen et al.* (CHE, 1996) ont utilisé un traitement à base de brome pour permettre l'insertion d'atomes entre des feuillets de graphite suivie d'une oxydation à l'air. Leurs résultats ont montré que le lot de nanotubes pouvait être purifié à une température de 530°C au lieu des 650°C si le lot n'avait pas subi un traitement à base de brome. Néanmoins la purification gazeuse comporte des limites telles que la non destruction des particules métalliques ainsi que des grosses impuretés carbonées. De plus, les extrémités des nanotubes s'ouvrent pendant le traitement

sans pour autant endommager trop sévèrement la paroi du nanotube. Plus récemment, les travaux de *Dementev et al.* (DEM, 2009) ont permis de mettre en évidence qu'une oxydation dynamique des nanotubes, *i.e.* la température augmente de manière constante tout au long du processus de purification contrairement aux méthodes conventionnelles où la température reste constante, permet d'obtenir de meilleurs résultats en termes de purification. En effet, en plus d'éliminer des impuretés carbonées, l'oxydation dynamique permet également de purifier les nanotubes des particules métalliques et d'oxydes métalliques. Enfin, le temps de purification est quatre fois inférieur (1,5 h contre 6 h) dans le cas de l'oxydation dynamique permettant un moindre endommagement des nanotubes.

En plus des méthodes de purification à l'aide de gaz, les méthodes d'oxydation en phase liquide peuvent venir compléter ces techniques. Très faciles à mettre en œuvre, les méthodes de purification en phase liquide consistent à mélanger et chauffer les nanotubes de carbone dans un bain acide, le plus connu et le plus largement utilisé étant l'acide nitrique HNO_3 (DUJ, 1998) compte tenu de son faible coût, de sa non toxicité et de sa capacité à éliminer aussi bien les impuretés carbonées que les particules métalliques. D'autres agents réactifs ont également été étudiés comme l'utilisation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 pour la destruction des composés carbonés mais aussi les mélanges d'acides tels que $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. L'avantage de ce mélange est qu'il conduit à une meilleure purification du lot de nanotubes comparé à l'utilisation seule d'acide nitrique. Néanmoins, en plus d'ouvrir les nanotubes aux extrémités, il induit également le greffage de groupements carboxyliques en surface pouvant être un avantage ou un inconvénient suivant l'utilisation que l'on veut faire des nanotubes par la suite. Une autre solution permettant d'éviter l'ouverture des extrémités des nanotubes consiste à les purifier dans une solution alcaline de permanganate de potassium KMnO_4 , générant néanmoins le composé MnO_2 qu'il faut par la suite supprimer.

Il est également possible de purifier des nanotubes par oxydation électrochimique en utilisant des expériences de voltampérométrie cyclique. En effet, les nanotubes de carbone possèdent moins de défauts que les impuretés carbonées et vont avoir une résistance à l'oxydation supérieure. Un ajout d'acide chlorhydrique en fin de traitement permet ensuite d'éliminer les particules métalliques.

II.4.b Purification par méthodes physiques

Bien que les méthodes chimiques aient démontré leur efficacité, il n'en reste pas moins que ce sont des méthodes qui endommagent pour la plupart la structure des nanotubes ou greffent à leur surface des groupements chimiques plus ou moins désirés. De nouvelles méthodes physiques de purification ont donc été mises en œuvre afin d'éviter ces endommagements. Une des techniques les plus simples qui consiste à jouer sur la taille, le facteur de forme et la solubilité de toutes les espèces chimiques présentes dans un lot de nanotubes, est la purification par filtration. Les espèces les plus petites vont être éliminées au travers des pores du filtre alors que les nanotubes ne passeront pas au travers grâce à leur haut facteur de forme (L/d). Certaines impuretés carbonées sont également solubles dans des solvants organiques permettant leur dissolution puis leur élimination par filtration (HOU, 2008). Le principal inconvénient de cette technique est l'obstruction des pores du filtre dû aux impuretés de

grosses tailles et aux nanotubes, rendant la technique lente voire inefficace. Afin de pallier à ce problème, *Bonard et al.* (BON, 1997) proposèrent de créer une suspension de nanotubes de carbone à l'aide d'un surfactant et d'un passage de la solution aux ultrasons. L'ajout de SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) permet « d'emprisonner » individuellement les nanotubes à l'intérieur de micelles de surfactant, rendant leur agglomération impossible lors de la filtration.

Il est également possible de purifier les nanotubes de leur particules catalytiques par traitement thermique à haute température sous atmosphère inerte étant donné que le graphite est stable jusqu'à 3000°C et qu'à ces températures, la plupart des métaux sont en phase vapeur. Cette technique engendre également des changements structuraux sur les nanotubes tels que la disparition des défauts ou un changement du diamètre du tube en fonction de la température. Très efficace pour supprimer les particules métalliques, le traitement à haute température améliore également les propriétés thermiques et mécaniques des impuretés carbonées, rendant cette fois-ci leur suppression beaucoup plus délicate.

Actuellement, de nouvelles techniques voient le jour afin de i) purifier les nanotubes et ii) permettre de les trier en fonction de leurs diamètres ou en fonction de leurs propriétés électroniques. Les techniques chromatographiques permettent de différencier les nanotubes en fonction de leurs diamètres. En effet, lors de leur passage dans la colonne de séparation, les nanotubes de faibles diamètres pourront passer dans les pores augmentant leur durée de passage dans la colonne. Il en résulte en sortie de colonne un fractionnement des nanotubes : les plus gros sortant en premier alors que les plus petits sortiront en dernier. Concernant la séparation des nanotubes en fonction de leurs propriétés électroniques, un des faits marquants de ces dernières années nous vient de l'équipe de *Krupke et al.* (KRU, 2003) qui a réussi à séparer des nanotubes mono-paroi semi-conducteurs de nanotubes mono-paroi métalliques (Cf. Figure I. 9). Pour ce faire, les nanotubes ont été plongés dans une solution d'eau lourde (D₂O) avec ajout d'un surfactant, le SDS. Une expérience par électrophorèse en courant alternatif a ensuite été mise en œuvre, permettant aux nanotubes de créer un moment dipolaire. Puis en fonction du gradient électrique, les nanotubes métalliques ont migré vers l'électrode alors que les nanotubes semi-conducteurs sont restés dans la solution.

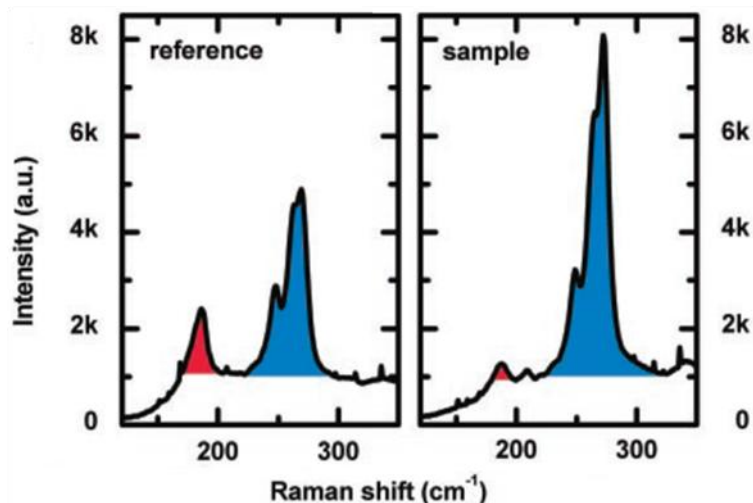


Figure I. 9: Spectres Raman montrant un échantillon de nanotubes de référence (à gauche) et un échantillon de nanotubes triés par électrophorèse (à droite). Le pic bleu se réfère aux nanotubes métalliques et le pic rouge aux nanotubes semi-conducteurs (KRU, 2003)

D'autres techniques extrêmement efficaces existent pour séparer les nanotubes entre eux en fonction de leurs propriétés électroniques comme l'ultracentrifugation à gradient de densité (ou DGU pour Density Gradient Ultracentrifugation). Le but est de centrifuger à forte vitesse les nanotubes dans un solvant et un surfactant ce qui permet dans un premier temps de séparer les nanotubes en fonction de leur longueur. Puis, lorsque le temps de centrifugation augmente, il est possible de séparer les nanotubes en fonction du diamètre de ces derniers. En effet lors de la centrifugation, un gradient de densité s'établit dans le solvant permettant aux nanotubes de carbone possédant la même densité locale que le solvant de venir « flotter » : C'est le point isopycnique.

II.4.c Purification par utilisation combinée des méthodes chimiques et physiques

Certaines méthodes, qu'elles soient physiques ou chimiques, sont plus efficaces pour supprimer les impuretés carbonées, d'autres sont meilleures pour la suppression des particules métalliques. Afin d'améliorer encore un peu plus le rendement après l'étape de purification, il peut être intéressant de combiner plusieurs méthodes. La centrifugation en est un des exemples. En greffant des groupements chimiques à la surface des nanotubes (méthode chimique), des forces électrostatiques de répulsion vont se créer entre les différents composés, puis la centrifugation du mélange (méthode physique) résultera en la séparation des différentes espèces. Une vitesse de centrifugation lente permettra de séparer les nanotubes du carbone amorphe, alors qu'une vitesse de centrifugation plus rapide séparera les nanotubes des nanoparticules de carbone. La solubilisation de nanotubes de carbone à l'aide de groupements fonctionnels (méthode chimique) en surface permet également de les séparer des autres impuretés aussi bien par filtration que par sonification (méthodes physiques). Néanmoins, afin de ne pas endommager les nanotubes, les groupes fonctionnels greffés en surface doivent être capables d'être éliminés lors d'une étape de calcination, sans pour autant calciner les nanotubes.

Il existe également d'autres techniques qui combinent les méthodes chimiques et physiques telles que la méthode HIDE (Hydrothermally Initiated Dynamic Extraction) qui consiste à casser les composés carbonés avec des molécules d'eau. La microfiltration combinée avec une oxydation permet d'éliminer les impuretés carbonées (par filtration puis par oxydation sous air) ainsi que les particules métalliques (par lavage à l'acide chlorhydrique) pour un rendement supérieur à 90%.

II.5. Méthodes de fonctionnalisation et de dispersion des nanotubes

Dû à leur surface inerte, les nanotubes de carbone ne possèdent pas ou peu d'affinité avec la majorité des matrices qu'elles soient de nature organique, céramique ou métallique. Ce manque d'affinité ne permet pas de créer une interface « optimale » entre le renfort et la matrice. L'avantage principal de la fonctionnalisation est de venir greffer, de manière covalente ou non covalente, en surface des tubes, des groupements qui vont aider à optimiser cette interface.

II.5.a Fonctionnalisation covalente

Différentes méthodes ont permis de greffer de façon covalente des groupements moléculaires en surface des tubes. Une des plus utilisée actuellement est la méthode développée par *Estili et al.* (EST, 2008) à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique et nitrique (3 :1 v/v) sous reflux et qui permet de greffer des liaisons oxygénées de type carboxyles. Il est également possible de réaliser des fonctionnalisations covalentes avec des molécules possédant des réactivités chimiques élevées telles que le fluor, qui part la suite peut céder sa place par substitution à des groupements amine, alkyle ou encore hydroxyle. Néanmoins, le principal désavantage de la fonctionnalisation covalente est la destruction de liaisons C-C dans le tube, ce qui peut générer une fragmentation du tube en morceaux plus petits ainsi qu'une perturbation électronique du système d'électrons π .

II.5.b Fonctionnalisation non covalente

La fonctionnalisation non-covalente a pour principal avantage de ne pas endommager la surface du tube et par conséquent de conserver intactes les propriétés de ce dernier ainsi que d'améliorer leur solubilité. Les composés aromatiques, les surfactants ou encore les polymères peuvent être utilisés dans ce type de fonctionnalisation puisqu'ils permettent dans le cas des composés aromatiques et des polymères de créer des interactions π - π ainsi que des interactions hydrophobes et dans le cas des surfactants de venir diminuer l'énergie de surface du nanotube empêchant ainsi son agglomération. L'étude de *Duan et al.* (DUA, 2011) permet de mettre en évidence l'importance d'un surfactant, *i.e.*, SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) sur la variation de l'énergie de surface du nanotube comme le montre la Figure I. 10. Contrairement à ce que nous pourrions penser, il ne suffit pas d'ajouter une grande quantité de SDS pour disperser les nanotubes de carbone. En effet, en fonction de la quantité de SDS ajoutée, différentes configurations existent *e.g.*, micelle cylindrique et enroulement, ce qui a pour conséquence un changement de l'énergie de surface.

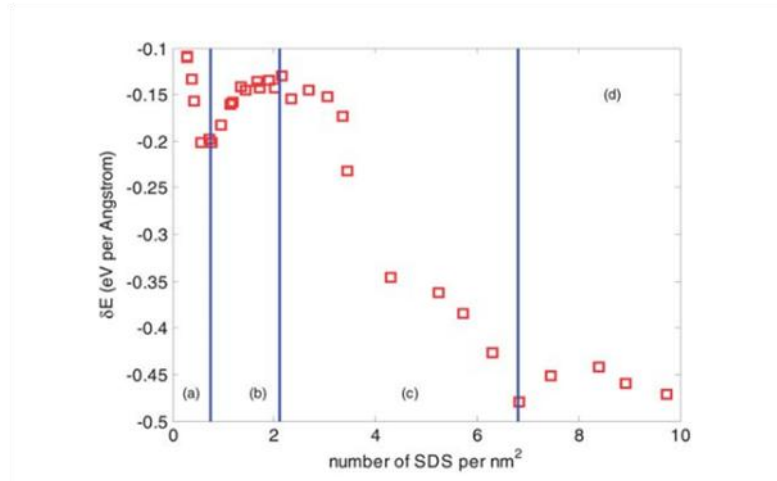


Figure I. 10: Variation de l'énergie de surface en fonction du nombre de molécule de SDS sur un nanotube de carbone de configuration (10,10) (DUA, 2011)

II.6. Les mécanismes de transports électriques dans les nanotubes de carbone

Comprendre et décrire les phénomènes de transport électronique au sein des nanotubes de carbone n'est pas simple. Sommes-nous en présence d'un transport diffusif où l'électron traversant le système subit un nombre important de collision (modèle de Drude-Boltzman) ? Ou alors s'agit-il d'un transport balistique où l'électron traverse le système sans subir de collision (modèle de Landauer-Büttiker)? Cette partie a donc pour objectif de décrire les phénomènes de transport électronique dans les nanotubes sans pour autant rentrer trop profondément dans les calculs physiques.

II.6.a Quelques bases fondamentales

Lorsque le système est désordonné, les électrons subissent des collisions qui peuvent être élastiques ou inélastiques. Dans le cas de collisions élastiques, il n'y a aucune perte d'énergie et seule la direction de l'électron est modifiée alors qu'à contrario dans les collisions inélastiques il y a transfert d'énergie. On définit donc le libre parcours moyen comme étant la longueur que parcourt un électron avant de subir une collision.

$$l_e = v_F \tau_e \quad \text{Equation I. 7}$$

$$l_i = v_F \tau_i \quad \text{Equation I. 8}$$

Avec l_e et l_i libre parcours moyen élastique et inélastique respectivement, τ_e et τ_i temps de collision élastique et inélastique respectivement et v_F la vitesse de Fermi.

Il est également important de signaler que dans le cas de collisions inélastiques, l'électron ne conserve pas la norme de son vecteur d'onde \vec{k} et un déphasage apparaît.

II.6.b Les différentes théories

Le transport électronique dans un matériau peut être étudié à l'aide de différentes théories. La théorie classique ou semi-classique de type Boltzman consiste à décrire la répartition en énergie des électrons sous l'influence d'une force extérieure, *e.g.* champ électrique, champ magnétique. Les électrons sont distribués selon une loi statistique de type Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_f}{k_B T}\right)} \quad \text{Equation I. 9}$$

Avec $f(E)$ la probabilité d'occupation par un électron d'un niveau d'énergie E , E_f le niveau de Fermi, k_B la constante de Boltzman et T la température.

Sans application d'une force extérieure, les électrons sont uniquement soumis aux collisions avec le cristal. Les lois de la mécanique classique, *i.e.* les lois de Newton, permettent de décrire les forces extérieures associées :

$$\sum \vec{F} = m\vec{a} = m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad \text{Equation I. 10}$$

Avec $\vec{P} = m\vec{v}$, la quantité de mouvement et m la masse d'un électron ($m = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg)

Si maintenant un champ électrique \vec{E} est appliqué au matériau, alors l'équation précédente devient :

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = -\frac{\vec{P}(t)}{\tau} - e\vec{E} \quad \text{Equation I. 11}$$

Avec $\tau = \frac{l}{v_F}$, l étant le libre parcours moyen et v_F la vitesse de Fermi.

En se plaçant en régime stationnaire et par résolution de l'équation différentielle précédente, la vitesse moyenne de dérive d'un électron dans un matériau soumis à un champ électrique est :

$$\vec{v} = -e \frac{\vec{E}\tau}{m} \quad \text{Equation I. 12}$$

Enfin, l'application du champ électrique introduit un nouveau vecteur d'onde de déplacement k_d , ce qui déplace dans l'espace les phases de la distribution de Fermi-Dirac (*Cf.* Figure I. 11).

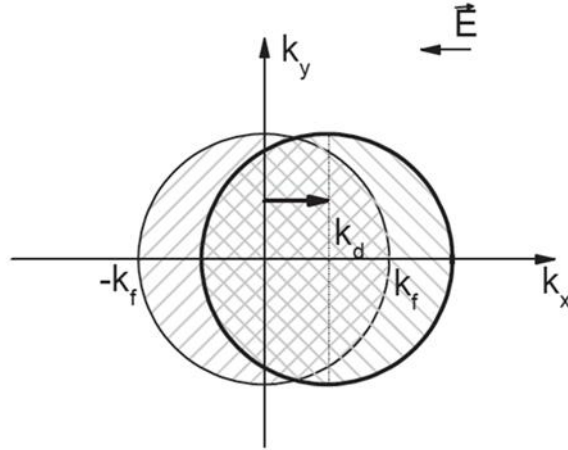


Figure I. 11: Evolution de la distribution de Fermi-Dirac sous l'influence d'un champ électrique (adapté de (LAS, 2006))

Il suffit alors d'utiliser la vitesse de dérive pour remonter aux équations usuelles utilisées telle que la conductivité électrique. Une densité de courant peut être vue comme un nombre de charge par unité de volume multiplié par une vitesse : $J = \frac{ne}{V}v$ avec n le nombre de charge, e la charge, V le volume et v la vitesse. Connaissant la vitesse par l'intermédiaire de l'Equation I. 12 précédente nous avons :

$$J = \frac{nve^2\tau}{m}E \quad \text{Equation I. 13}$$

Avec $\frac{nve^2\tau}{m}$ la conductivité électrique. On peut donc se rendre compte facilement que moins il y a de collision (τ grand) plus la conductivité électrique va augmenter et inversement. La loi d'Ohm est directement reliée par les relations ci-dessous :

$$I = JS \quad \text{Equation I. 14}$$

$$I = \sigma ES = \sigma \frac{U}{L}S \quad \text{Equation I. 15}$$

Cela conduit à la relation connue de la résistance R (Equation I. 16) et de la conductance G (Equation I. 17) :

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad \text{Equation I. 16}$$

$$G = \sigma \frac{S}{L} \quad \text{Equation I. 17}$$

Intéressons nous désormais à la théorie décrivant le transport électronique dans les conducteurs balistiques. D'après l'Equation I. 17, plus la longueur du conducteur s'approche de zéro, plus la conductance de celui-ci devrait tendre vers l'infini. Ceci n'est pas observé et

expérimentalement la conductance tend vers une valeur G_c . L'explication de cette conductance vient du fait qu'il existe une résistance de contact à l'interface entre le conducteur et les sondes de mesure. C'est pourquoi, un conducteur est dit balistique si toutes les pertes se déroulent au niveau des contacts et si sa longueur est inférieure au libre parcours moyen des électrons qui le traverse. La formule de Landauer décrit ce phénomène de conduction par la relation :

$$G_c = \frac{2e^2}{h}MT = G_0MT \quad \text{Equation I. 18}$$

Avec M le nombre de bande d'électrons au niveau de Fermi (M=2 pour un nanotube de carbone), T la probabilité qu'un électron injecté en entrée du conducteur soit transmis en sortie et G_0 est appelé le quantum de conductance.

Deux observations importantes :

- i) Si aucun phénomène de réflexion et de diffraction ne se produit au niveau des contacts alors la transmission est totale et T=1. Cela conduit à une résistance d'une valeur de 6454 Ω pour un nanotube. Si par analogie, nous comparons la valeur de la résistance d'un nanotube avec un fil de cuivre de résistivité $1,725 \cdot 10^{-8} \Omega.m$, de longueur 5 à 20 μm et de diamètre 1,5 nm, (ce sont les dimensions des nanotubes de carbone mono-paroi utilisés à la fin de cette étude), la résistance serait comprise entre 48 k Ω et 195 k Ω (pour une résistance de contact nulle). Cela représente une résistance électrique 7 à 30 fois supérieure à celle d'un nanotube de carbone.
- ii) Contrairement aux conducteurs ohmiques, la valeur de la résistance pour un conducteur balistique est indépendante de la longueur du conducteur.

Tout comme la qualité des contacts, la qualité du nanotube est un paramètre important dans la conduction balistique. Si le nanotube ne possède aucun défaut et n'interagit pas avec son environnement alors le libre parcours moyen devrait être théoriquement infini. Ceci n'est pas observé dans la réalité, mais des études ont montré que des nanotubes ayant une longueur jusqu'à 10 μm pouvaient être considérés comme balistiques (WHI, 1998). Différents travaux ont montré que les nanotubes de carbone mono-paroi étaient des conducteurs balistiques idéaux pour le transport électronique sans pour autant retrouver expérimentalement la même valeur de la résistance théorique *i.e.* 6454 Ω . En 2001, *Kong et al.* (KON, 2001) ont mesuré la conductance d'un nanotube de carbone mono-paroi pour différentes conditions expérimentales. Il en est ressorti une augmentation de la résistivité électrique du nanotube lorsque la température augmentait compte tenu de l'augmentation du nombre de modes de phonons et donc du nombre de diffractions inélastiques. Ils remarquèrent également que la présence d'espèces chimiques adsorbées en surface, *e.g.* des molécules d'oxygène, pouvaient diminuer la conductance du nanotube. Enfin, pour des nanotubes de grandes longueurs (10 à 20 μm) des écarts de conductance sont observés par rapport à des nanotubes de petites longueurs (inférieure à 1 μm) : les nanotubes de grandes longueurs présentant une diminution de la conductance due à la forte probabilité d'obtenir des défauts le long de la paroi du tube. En 2003, une autre équipe de l'université de Stanford (MAN, 2003) a réalisé des contacts

ohmiques à l'aide de palladium sur des nanotubes de carbone mono-paroi métalliques. Ils ont ainsi pu mesurer le libre parcours moyen des électrons dans le tube mais également le libre parcours moyen des phonons. A très basse température, *e.g.* 4K, le libre parcours moyen des phonons est supérieur à 4 μm alors qu'il n'est que de 500 nm à température ambiante. Cela démontre que le transport électronique est fortement limité par les phonons.

Il est désormais admis que les nanotubes mono-paroi se comportent comme des conducteurs balistiques dans le transport électronique et possèdent deux canaux de conduction *i.e.* $G_c=2G_0$. Néanmoins, la compréhension de ce phénomène dans les nanotubes multi-parois n'est pas encore tout à fait comprise. En 1998, l'équipe de *Franck et al.* (FRA, 1998) a utilisé un nanotube de carbone multi-parois comme pointe de contact dans un microscope à force atomique. En connectant le nanotube à la surface d'un métal liquide, ils ont pu étudier ses propriétés électroniques. Les résultats attendus devaient être une conductance d'une valeur $G_c=2nG_0$ avec n le nombre de parois. Néanmoins, seule une conductance d'une valeur $G_c=1G_0$ a été mesurée sans pour autant avancer d'explications plausibles à cette valeur. Leurs conclusions sont que probablement seule la paroi la plus externe du tube joue un rôle dans la conductance et que cette dernière possède une valeur de seulement un quantum. De plus, compte tenu que la résistivité électrique du tube est élevée dans la direction perpendiculaire à l'axe du nanotube, cette observation tend à montrer que les différentes parois sont isolées les unes des autres et renforce l'hypothèse que seule la paroi extérieure est conductrice.

III. Les matériaux composites à matrice métallique et renforts micrométriques

Par définition, un matériau composite résulte de l'assemblage de deux matériaux ou plus mais à l'origine non-miscibles (CHI, 2011). Il est traditionnellement composé d'un renfort et d'une matrice. Le renfort permet d'apporter au matériau des propriétés spécifiques telles que des propriétés thermiques, électriques ou mécaniques et peut se présenter sous forme de particules macroscopiques, fibres ou objets nanométriques. La matrice permet quant à elle d'« habiller » le matériau en assurant une bonne dispersion des renforts. Il existe trois catégories de matériaux composites : les composites à matrice céramique (CMC), les composites à matrice métallique (CMM) et les composites à matrice organique (CMO).

Notre étude portant sur des composites à matrice métallique, nous détaillerons dans les paragraphes suivants leur mise en forme.

III.1. La matrice

La matrice a pour rôle d'être le liant entre les renforts afin de les maintenir dans leurs positions initiales mais également d'assurer la transmission des efforts appliqués sur le matériau. Les matrices organiques sont de loin les matrices les plus présentes à l'échelle industrielle du fait de leur facilité de mise en œuvre ainsi que de leur faible coût de production. A l'opposé, les matrices céramiques sont principalement réservées pour des matériaux dans les domaines du spatial, de l'aéronautique ou de la défense. Dans le cadre des matériaux composites à matrice métallique pour application électrique, la matrice devra en outre posséder de bonnes propriétés de conduction du courant. Le cuivre et l'aluminium sont

Elaboration de Matériaux Composites à Matrice Métallique (Cu-NTC) ayant des Propriétés Électriques Améliorées pour Application Filaire

les métaux les plus couramment utilisés dans les domaines des fils électriques (Cf. Tableau I. 3), mais il est également possible d'utiliser des alliages de ces métaux ou encore des conducteurs bimétalliques suivant l'application souhaitée.

Tableau I. 3: Propriétés électriques des métaux et de leurs alliages (adapté de (DEL, 2003))

Catégorie	Nom	Elément	% massique	Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	Conductivité (% IACS)
Métal	Cuivre	Cu	100	1,724	100
Métal	Aluminium	Al	100	2,63	63
Métal	Argent	Ag	100	1,600	106
Métal	Cu-ETP	Cu	$\geq 99,90$	~1,720	~ 100
		O	$\leq 0,040$		
Métal	Cu-OF	Cu	$\geq 99,95$	~1,720	~ 100
		Bi	0,0005		
		Pb	0,005		
		Al	99,7		
		Fe	0,20		
Alliage	EN AW-1370	Si	0,10	2,783	61,9
		Cu ; Mg ; B	0,02		
		Zn	0,04		
		Ti ; Mn ; Cr	0,01		

III.2. Le renfort

Les renforts peuvent se classer en trois catégories (Cf.

Tableau I. 4) telles que les renforts discontinus, les renforts continus ainsi que les renforts hybrides avec pour critère permettant de les classer, leurs dimensions par rapport au matériau. Les renforts discontinus ont des dimensions très inférieures à celles du composite et peuvent se présenter sous forme de particules quasi isotropes ayant un ratio longueur sur diamètre compris entre 0,2 et 1. Des renforts de trichites ou de fibres courtes peuvent également être utilisés comme renforts discontinus. Concernant les renforts continus, ils doivent posséder au moins une dimension supérieure ou égale à la dimension du composite. Ainsi, des mèches multifilamentaires ou encore des monofilaments peuvent jouer le rôle de renforts continus du fait qu'ils peuvent être tressés ou mis sous forme de nappes. Enfin, la dernière catégorie de renfort est celle des renforts hybrides, qui est un mélange de renforts continus (mèches multifilamentaires) et de renforts discontinus (particules).

Tableau I. 4: Caractéristiques des renforts utilisés dans les CMM (adapté de (DER, 1990))

Renforts	Type	Nature chimique	Densité à 20°C	Diamètre (µm)	Module d'Young (GPa)
Renforts discontinus	Particule	SiC	3,2	5 à 50	480
		TiC	4,7	5 à 10	310 à 380
		B ₄ C	2,5	5	390
		Al ₂ O ₃	3,9	3 à 30	390
	Trichite	SiC	3,2	0,1 à 0,5	400 à 700
		K ₂ O _n (TiO ₂)	3,3	0,2 à 0,5	280
Fibre courte	Al ₂ O ₃	3,3	3	300	
	Al ₂ O ₃ + SiO ₂	2,7	3	158	
Renforts continus	Mèche multifilamentaire	Acier	7,74	13	196
		Al ₂ O ₃ α	3,9	20	379
	Mono filament	Bore	2,49	140	392
		SiC	3	140	427
	Fibre de carbone	C	2,2	10	40 à 930
	Nano fibre de carbone	C	2	0,1 à 0,2	40 (INA, 2011)
Nanotube de carbone	C	1,6 à 1,8	0,001 à 0,1	1000 (LU, 1997)	

III.3. L'interface

On appelle « interface » la zone entre le renfort et la matrice. En règle générale, l'interface est d'une importance cruciale dans les matériaux composites puisqu'elle permet de connecter la matrice au renfort à l'aide de liaisons chimiques et/ou mécaniques pour assurer la bonne cohésion du matériau et des propriétés recherchées. L'interface permet de gérer les transferts de propriétés entre le renfort et la matrice.

III.4. Elaboration d'un matériau par métallurgie des poudres

Pendant longtemps, les matériaux métalliques étaient mis en forme par solidification d'un métal fondu. La métallurgie des poudres repose sur une technique différente ne faisant pas intervenir les métaux à l'état liquide. Cette méthode consiste à mélanger un ou plusieurs types de poudres et à les consolider à chaud ou à froid, sous contraintes mécaniques ou non. Néanmoins, les matériaux obtenus par métallurgie des poudres ne sont pas aussi compacts que des matériaux obtenus par solidification d'un métal liquide et possèdent des taux de porosité directement liés à leur technique de mise en œuvre. Dans une première étape, les poudres sont mélangées *e.g.*, dans un mélangeur planétaire, afin d'obtenir un mélange homogène. Le mélange obtenu est ensuite compressé dans un moule à une température proche de la température de fusion du métal : c'est le frittage ($T_{frittage} \sim \frac{2}{3} T_{fusion}$). Les taux de compacité associés dépendent fortement de la température de frittage, de la pression appliquée, de la morphologie des particules ainsi que du temps de compression.

Dans le cas du cuivre pur, Vincent *et al.* (VIN, 2012) ont montré l'importance des paramètres de densification sur le taux de porosité du matériau ainsi que sur l'évolution des propriétés thermiques. La Figure I. 12 met en évidence qu'une augmentation de la pression appliquée et du temps de frittage conduit à des taux de compacité relativement élevés et proches de 100%. Quant aux propriétés thermiques, la diminution de la porosité (Cf. Figure I. 13) conduit à un matériau ayant des valeurs de conductivité thermique proches de celle du cuivre théorique ($400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

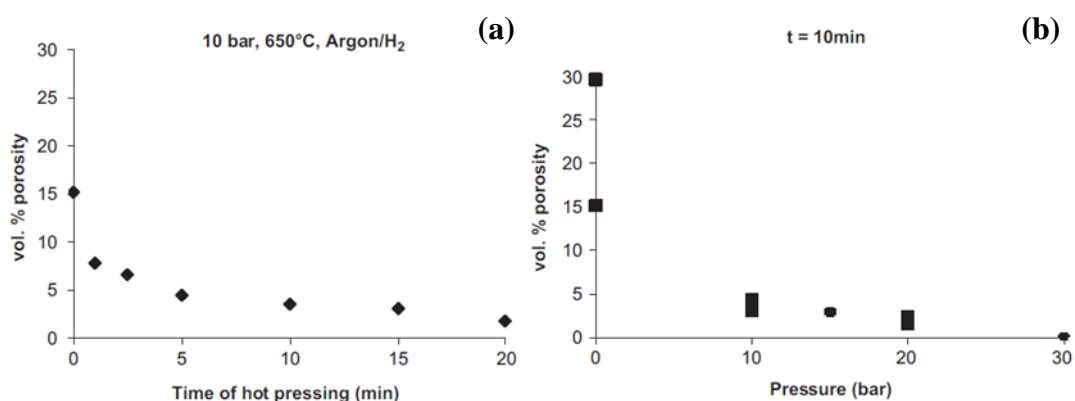


Figure I. 12 : Evolution de la fraction volumique de pores en fonction de (a) du temps de frittage et (b) de la pression appliquée (VIN, 2012)

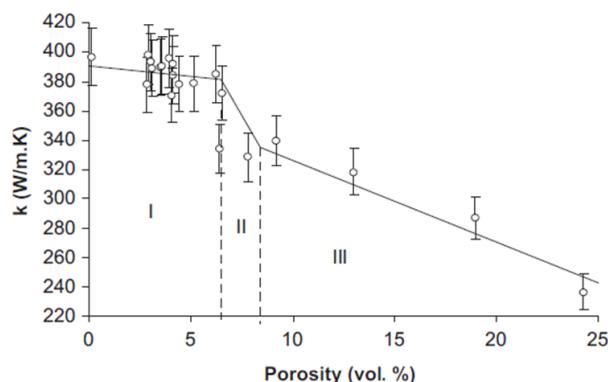


Figure I. 13 : Evolution de la conductivité thermique du cuivre en fonction de la fraction volumique de pores (VIN, 2012)

IV. Le composite Cuivre-Nanotubes de carbone

A l'heure actuelle, peu de publications scientifiques existent sur le composite cuivre-nanotubes de carbone. Néanmoins, l'amélioration des propriétés dans le cas de matériaux polymère-NTC et céramique-NTC laissent envisager un espoir à la communauté scientifique pour l'amélioration des propriétés du matériau composite par incorporation de nanotubes dans des matrices métalliques. Les publications scientifiques actuelles montrent un intérêt certain pour des matériaux composites orientés sur les propriétés mécaniques, thermiques mais peu sur le côté électrique.

IV.1. Composite Cuivre-Nanotubes de carbone pour application mécanique

En 2001, *Tu et al.* (TU, 2001) déposèrent sur la surface des nanotubes de carbone une couche de nickel avant de les incorporer dans une matrice cuivre. Les matériaux élaborés avaient pour objectif l'étude du rôle joué par le nanotube sur le coefficient de friction. L'augmentation de la fraction volumique en nanotube dans la matrice résulta en une forte diminution du coefficient de friction ; les nanotubes jouant le rôle de lubrifiant. *Cha et al.* (CHA, 2005) réussirent en 2005 à multiplier par 3 la limite élastique d'un composite contenant 10% volumique de nanotubes de carbone. Pour cela, ils utilisèrent une technique novatrice de dispersion des nanotubes : le mélange au niveau moléculaire (*Molecular Level Mixing*). L'équipe de *Chai et al.* (CHA, 2007) augmenta la limite élastique d'un facteur 5 et la contrainte à la rupture d'un facteur 3 par rapport au cuivre pur par ajout de nanotubes de carbone. Pour cela, deux paramètres importants ont été contrôlés : i) une distribution homogène des nanotubes au sein de la matrice et ii) l'amélioration de l'interface par électrodéposition d'un sel de cuivre à la surface du nanotube. L'incorporation de nanotubes de carbone dans du cuivre permet également d'augmenter la dureté Vickers comme l'ont montré Lin et al. (LIN, 2011) en 2011. La dureté Vickers augmentant pour des fractions volumiques en-deçà de 5%. Au-delà de ce taux, des porosités se forment dues à la non-homogénéité des nanotubes dans la matrice, diminuant de ce fait la dureté du matériau.

IV.2. Composite Cuivre-Nanotubes de carbone pour application thermique

L'augmentation de la conductivité thermique d'un matériau composite cuivre-nanotubes de carbone est principalement limitée par la résistance thermique d'interface (R_k). Néanmoins, différentes études ont montré la possibilité d'améliorer les propriétés thermiques par ajout de nanotubes dans une matrice cuivre. L'équipe de *Cho et al.* (CHO, 2010) a fabriqué des matériaux présentant une augmentation de la conductivité thermique (+3% comparé au cuivre pur) pour des fractions volumiques en nanotubes allant de 0,5% à 1% (Cf. Figure I. 14). L'explication avancée permettant d'expliquer cette augmentation de conductivité est que la différence des coefficients de dilatation thermique entre le cuivre et le nanotube permet un bon contact entre la matrice et le renfort (frettage mécanique). Un an plus tôt, *Chu et al.* (CHU, 2010) tentèrent d'augmenter la conductivité thermique d'un matériau Cu-NTC en dispersant les NTC dans la matrice cuivre à l'aide du système PCS (*Particles Composites System*). Aucune augmentation de la conductivité thermique ne fut observée (Cf. Figure I. 14) probablement due à un manque de valeur expérimentales dans la zone [0 ; 1%] de NTC. Une des plus importantes augmentations observées au niveau thermique l'a été par l'équipe de *Nie et al.* (NIE, 2011). En déposant du tungstène par CVD (*Chemical Vapor Deposition*) sur des nanotubes de carbone, ces derniers ont observé une augmentation de la conductivité thermique du matériau de +5,6% comparé au cuivre pur et ont également pu remonter à une résistance thermique d'interface R_k en utilisant le modèle de Maxwell-Garnett.

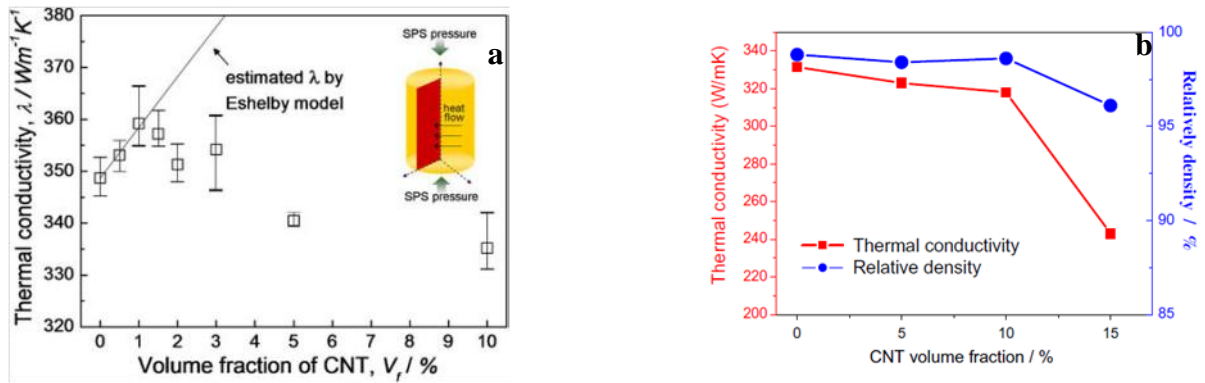


Figure I. 14: Conductivité thermique en fonction de la fraction volumique de nanotubes de carbone dans la matrice cuivre pour a) (CHO, 2010) et b) (CHU, 2010)

IV.3. Composite Cuivre-Nanotubes de carbone pour application électrique

Très peu de publications scientifiques traitent du matériau composite cuivre-nanotube de carbone pour applications électriques. Malgré tout, trois publications ont attiré notre attention.

- 1) *Hjortstam et al.* (HJO, 2004) se sont posés la question dès 2004 sur la possibilité de diminuer la résistivité du cuivre par ajout de nanotubes de carbone. Leurs résultats révélèrent la possibilité d'atteindre cet objectif (Cf. Figure I. 15) si et seulement si leurs quatre hypothèses étaient respectées à savoir : i) l'utilisation de nanotubes de carbone mono-paroi métalliques et de haute qualité, ii) des NTC dispersés de façon homogènes et de préférence alignés dans la matrice, iii) des NTC possédant un contact parfait avec la matrice, iv) la non-perturbation de la conduction balistique des NTC par d'autres éléments. Ces conditions sont bien évidemment extrêmement difficiles à atteindre expérimentalement.

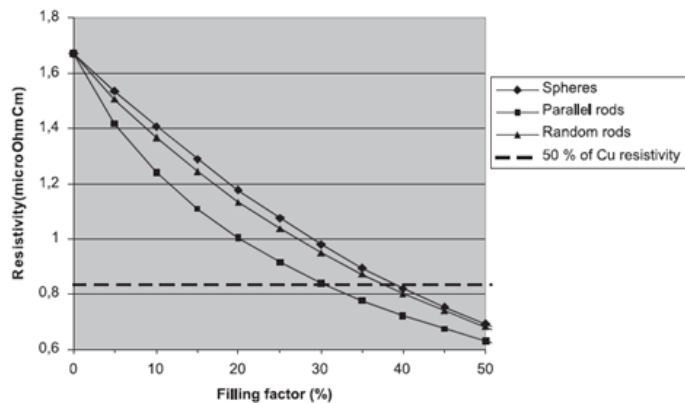


Figure I. 15: Résistivité électrique calculée pour un composite Cuivre-NTC mono-paroi (HJO, 2004)

- 2) En 2008 *Chai et al.* (CHA, 2008) firent croître des NTC par CVD directement sur une couche de TaN, puis déposèrent par électrodéposition une couche de cuivre. Les mesures électriques ont montré une augmentation de la résistivité électrique (Cf.

Figure I. 16a) en fonction de la température mais également une résistivité électrique supérieure à celle du cuivre pur.

- 3) *Uddin et al.* (UDD, 2010) ont utilisé un autre procédé pour la fabrication du composite Cu-NTC. Les poudres de cuivre sphérique et de NTC ont été mélangées à l'aide d'un broyeur à billes puis densifiées par pressage à chaud. Les mesures électriques confirment une diminution de la conductivité électrique du matériau composite (Cf. Figure I. 16b).

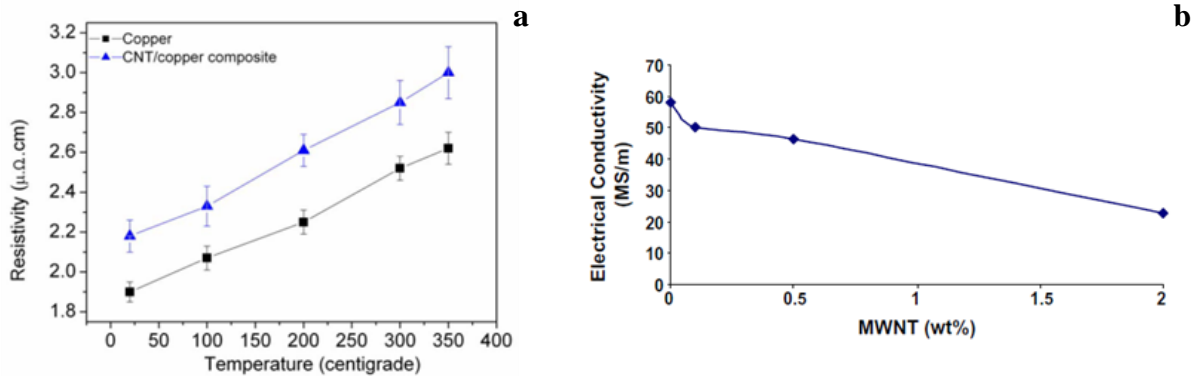


Figure I. 16: Evolution de a) la résistivité électrique pour un matériau Cu-NTC élaboré par électrodéposition de cuivre (CHA, 2008) et b) la conductivité électrique pour un matériau composite Cu-NTC élaboré par pressage à chaud (UDD, 2010)

V. Bilan

De part leurs remarquables propriétés physiques, les nanotubes de carbone sont intensément étudiés dans les matériaux composites afin d'améliorer les propriétés physiques de la matrice. La production de nanotubes de carbone de **haute pureté** (présence de « déchets » carbonés faible dans le lot, présence de défauts en surface des tubes faible afin d'assurer une conduction balistique) est primordiale pour pouvoir améliorer les propriétés électriques du cuivre. Compte tenu des informations relevées dans la littérature, ces nanotubes devront de préférence être :

- **Mono-paroi**

En effet, dans le cas des nanotubes multi-parois il n'est pas encore bien compris l'influence que chaque paroi peut avoir sur les parois voisines (interactions électrostatiques, etc...) et l'impact sur la conductivité des tubes. De plus, toutes les parois doivent-elles être connectées ou non à la matrice pour pouvoir assurer la conduction ?

- **D'une longueur inférieure à 10 μm**

C'est la distance pour laquelle le nanotube est encore considéré comme un conducteur balistique. Au-delà de cette longueur la probabilité que l'électron rencontre un défaut à la surface du tube augmente et par conséquent le nombre de collision inélastique également.

- **Métalliques**

Contrairement aux nanotubes semi-conducteurs, les nanotubes métalliques se comportent comme un métal d'un point de vue de la conduction électrique et il n'y a pas de gap entre la bande de valence et la bande de conduction.

Références bibliographiques

(BON, 1997) J-M. Bonard, T. Stora, J-P. Salvetat, F. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forró, W.A. de Heer, A. Châtelain, “Purification and size-selection of carbon nanotubes”, *Advanced Materials* 9 (1997) 827-831.

(BRA, 2004) C. Branca, F. Frusteri, V. Magazù, A. Mangione, “Characterization of carbon nanotubes by TEM and infrared spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 3469-3473.

(CAC, 2006) Site web Cuivre au Chili, <http://www.cuivre-au-chili.over-blog.com>, consulté le 5 janvier 2012.

(CDC, 2013) Site web Cours du cuivre, <http://www.coursducuivre.com>, consulté le 10 avril 2014.

(CHA, 2005) S.I. Cha, K.T. Kim, S.N. Arshad, C.B. Mo, S.H. Hong, “Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing”, *Advanced Materials* 17 (2005) 1377-1381.

(CHA, 2007) G. Chai, Y. Sun, J. Sun, Q. Chen, “Mechanical properties of carbon nanotube-copper nanocomposites”, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 18 (2008).

(CHA, 2008) Y. Chai, P.C.H. Chan, Y. Fu, “Copper/carbon nanotube composite interconnect for enhanced electromigration resistance”, *Electronic Components and Technology Conference* (2008) 412-420.

(CHE, 1996) Y.J. Chen, M.L.H Green, J.L. Griffin, J. Hammer, R.M. Lago, S.C. Tsang, “Purification and opening of carbon nanotubes via bromination”, *Advanced Materials* 8 (1996) 1012-1015.

(CHI, 2011) F. Chinesta, C. Evain, “La Vie intime des matériaux composites”, Ed. Publibook/Société écrivains, p 17, 2011.

(CHO, 2010) S. Cho, K. Kikuchi, T. Miyazaki, K. Takagi, A. Kawasaki, T. Tsukada, “Multiwalled carbon nanotubes as a contributing reinforcement phase for the improvement of thermal conductivity in copper matrix composites”, *Scripta Materialia* 63 (2010) 375-378.

(CHU, 2010) K. Chu, Q. Wu, C. Jia, X. Liang, J. Nie, W. Tian, G. Gai, H. Guo, “Fabrication and effective thermal conductivity of multi-walled carbon nanotubes reinforced Cu matrix composites for heat sink applications”, *Composites Sciences and Technology* 70 (2010).

(COL, 1997) P.G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, R.E. Smalley, “Nanotube nanodevice”, *Science* 278 (1997) 100-103.

(DEL, 2003) J.C. Delomel, “Conducteurs métalliques – Présentation générale”, *Techniques de l’ingénieur*, réf. d2610, 10 mai 2003.

(DEM, 2009) N. Dementev, S. Osswald, Y. Gogotsi, E. Borguet, “Purification of carbon nanotubes by dynamic oxidation in air”, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 7904-7908.

(DER, 1990) S. Dermarkar, “Matériaux composites à matrice métallique”, *Techniques de l’ingénieur*, réf. m250, 10 juillet 1990.

(DUA, 2011) W. H. Duan, Q. Wang, F. Collins, “Dispersion of carbon nanotubes with SDS surfactants: a study from a binding energy perspective”, *Chemical Science* 2 (2011) 1407-1413.

(DUJ, 1998) E. Dujardin, T.W. Ebbesen, A. Krishnan, M.M.J. Treacy, “Purification of single-shell nanotubes”, *Advanced Materials* 10 (1998) 611-613.

(END, 1993) M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H.W. Kroto, “The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs)”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 54 (1993) 1841-1848.

(EST, 2008) M. Estili, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mekuchi, M. Kuno, T. Tsukada, “The homogeneous dispersion of surfactantless, slightly disordered, crystalline, multiwalled carbon nanotubes in α -alumina ceramics for structural reinforcement”, *Acta materialia* 56 (2008) 4070-4079.

(FRA, 1998) S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, W.A. de Heer, “Carbon nanotube quantum resistors”, *Science* 280 (1998) 1744-1746.

(GUO, 1995) T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tománek, D.T. Colbert, R.E. Smalley, “Self-assembly of tubular fullerenes”, *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 10694-10697.

(HAM, 1992) N. Hamada, S-I. Sawada, A. Oshiyama, “New-one dimensional conductors: Graphitic microtubules”, *Physical Review Letters* 68 (1992) 1579-1581.

(HJO, 2004) O. Hjortstam, P. Isberg, S. Söderholm, H. Dai, “Can we achieve ultra-low resistivity in carbon nanotube-based metal composites?”, *Applied Physics A* 78 (2004) 1175-1179.

(HOU, 2008) P-X. Hou, C. Liu, H-M. Cheng, “Purification of carbon nanotubes”, *Carbon* 46 (2008) 2003-2025.

(HYD, 2002) P. Blazy, E.A. Jdid, “Hydrométallurgie du cuivre”, Techniques de l’ingénieur, réf. m2242, 10 septembre 2002.

(ICS, 2013) Site web International Copper Study Group, www.icsg.org, consulté le 10 avril 2014.

(IJJ, 1991) S. Ijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature* 354 (1991) 56-58.

(IVA, 1994) V. Ivanov, J.B. Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, X.B. Zhang, X.F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, “The study of carbon nanotubules produced by catalytic method”, *Chemical Physics Letters* 223 (1994) 329-335.

(INA, 2011) K. Inaba, K. Saida, P. Gosh, K. Matsubara, M. Subramanian, A. Hayashi, Y. Hayashi, M. Tanemura, M. Kitazawa, R. Ohta, “Determination of Young’s modulus of carbon nanofiber probes fabricated by the argon ion bombardment of carbon coated silicon cantilever”, *Carbon* 49 (2011) 4191-4196.

(JOS, 1993) M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, “Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure”, *Applied Physics Letters* 62 (1993) 652.

(JOU, 1997) C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, “Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique”, *Nature* 388 (1997) 756-758.

(KON, 2001) J. Kong, E. Yenilmez, T.W. Tomblor, W. Kim, H. Dai, R.B. Laughlin, L. Liu, C.S. Jayanthi, S.Y. Wu, “Quantum interference and ballistic transmission in nanotubes electron waveguides”, *Physical Review Letters* 87 (2001) 106801.

(KRU, 2003) R. Krupke, F. Hennrich, H.von Löhneysen, M.M. Kappes, “Separation of metallic from semi-conducting single-walled carbon nanotubes”, *Science* 301 (2003) 344-347.

(LAN, 2011) S. Lannebere, “Etude théorique de métamatériaux formés de particules diélectriques résonantes dans la gamme submillimétrique : magnétisme artificiel et indice de réfraction négatif”, Thèse de l’université de Bordeaux 2011.

(LAS, 2006) B. Lassagne, Thèse de doctorat “Transport électronique dans les nanotubes de carbone, étude sous champ magnétique”, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, numéro d’ordre 849, 2006.

(LER, 2012) Site web Laboratoire d’Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surface, <http://lermps.utbm.fr>, consulté le 26 janvier 2012.

(LI, 2004) Y. Li, S.V. Rotkin, U. Ravaioli, “Metal-semiconductor transition in armchair carbon nanotubes by symmetry breaking”, *Applied Physics Letters* 85 (18) (2004) 4178-4180.

(LIN, 2011) C.B. Lin, Zue-Chin Chang, Y.H. Tung, Yuan-Yuan Ko, “Manufacturing and tribological properties of copper matrix/carbon nanotubes composites”, *Wear* 270 (2011) 382-394.

(LIU, 2002) X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink, H. Kataura, Y. Achiba, “Detailed analysis of the mean diameter and diameter distribution of single-wall carbon nanotubes from their optical response”, *Physical Review B* 66 (2002) 045411.

(LU, 1997) J.P. Lu, “Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes”, *Physical Review Letters* 79 (1997) 1297-1300.

(MAN, 2003) D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang, H. Dai, “Ballistic transport in metallic nanotubes with reliable Pd ohmic contacts”, *Nano Letters* 3 (2003) 1541-1544.

(Nan, 1997) C-W. Nan, R. Birringer, D.R. Clarke, H. Gleiter, “Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance”, *Journal of Applied Physics* 81 (1997) 6692-6699.

(NDT, 2012) Site web NonDestructive Testing Resource Center, <http://www.ndt-ed.org>, consulté le 30 janvier 2012.

(NIE, 2011) J-H. Nie, C-C. Jia, X. Jia, Y-F. Zhang, X-B. Liang, “Fabrication and thermal conductivity of copper matrix composites reinforced by tungsten-coated carbon nanotubes”, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 19 (2012) 446-452.

(PYR, 2001) P. Blazy, E.A. Jdid, “Pyrométallurgie du cuivre”, *Techniques de l’ingénieur*, réf. m2241, 10 décembre 2001.

(QIN, 1997) L.C. Qin, “CVD synthesis of carbon nanotubes”, *Journal of Materials Science Letters* 16 (1997) 457-459.

(SAI, 1992) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, “Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀”, *Physical Review B* 46 (3) (1992) 1804-1811.

(SCF, 2011) Site web Société Chimique de France, <http://www.societechimiquedefrance.fr>, consulté le 16 janvier 2012.

(SCO, 2012) Site web Scopus, <http://www.scopus.com>, consulté le 20 mars 2012.

(TU, 2001) J.P. Tu, Y.Z. Yang, L.Y. Wang, X.C. Ma, X.B. Zhang, “Tribological properties of carbon-nanotube-reinforced copper composites”, *Tribology Letters* 10 (2004) 225-228.

(UDD, 2010) S.M. Uddin, T. Mahmud, C. Wolf, C. Glanz, I. Kolaric, C. Volkmer, H. Höller, U. Wienecke, S. Roth, H-J. Fecht, “Effect of size and shape of metal particles to improve hardness and electrical properties of carbon nanotube reinforced copper and copper alloy composites”, *Composites Science and Technology* 70 (2010) 2253-2257.

(VIN, 2008) C. Vincent, “Le composite cuivre / nanofibres de carbone”, Thèse de l’Université de Bordeaux (3664), soutenue le 19 novembre 2008.

(VIN, 2012) C. Vincent, J.F. Silvain, J.M. Heintz, N. Chandra, “ Effect of porosity on the thermal conductivity of copper processed by powder metallurgy”, *Journal of Physics and Chemistry Solids* 73 (2012) 499-504.

(WHI, 1998) C.T. White, T.N. Todorov, “Carbon nanotubes as long ballistic conductors”, *Nature* 393 (1998) 240-242.

(YAM, 2001) T. Yamada, “Modeling of electronic transport in scanning tunneling microscope tip-carbon nanotubes systems”, *Applied Physics Letters* 78 (2001) 1739-1741.

Index des tableaux

Tableau I. 1: Les différents minerais de cuivre 11
Tableau I. 2: Propriétés du cuivre 15
Tableau I. 3: Propriétés électriques des métaux et de leurs alliages (adapté de (DEL, 2003)) 31
Tableau I. 4: Caractéristiques des renforts utilisés dans les CMM (adapté de (DER, 1990)).. 32

Index des figures

Figure I. 1: Evolution de la production mondiale minière de cuivre entre 2006 et 2013 (ICS, 2013).....	12
Figure I. 2: Evolution du prix de la tonne de cuivre entre 2004 et 2013(CDC, 2013).....	12
Figure I. 3: (a) Schéma d'une tour d'atomisation et (b) micrographie d'une poudre métallique atomisée (LER, 2012)	14
Figure I. 4: Micrographie de cuivre dendritique obtenue par Microscopie Electronique à Balayage	15
Figure I. 5: Nombre de publications scientifiques entre 1993 et 2013 contenant les mots « carbon nanotubes » (SCO, 2012)	16
Figure I. 6: Micrographies électroniques de nanotubes de carbone composés de a) 5 parois, b) 2 parois et c) 7 parois (IJ, 1991)	17
Figure I. 8: Structure « armchair » d'un nanotube de carbone (rouge) et « zig-zag » (bleu)...	19
Figure I. 9: Spectres Raman montrant un échantillon de nanotubes de référence (à gauche) et un échantillon de nanotubes triés par électrophorèse (à droite). Le pic bleu se réfère aux nanotubes métalliques et le pic rouge aux nanotubes semi-conducteurs (KRU, 2003)	24
Figure I. 10: Variation de l'énergie de surface en fonction du nombre de molécule de SDS sur un nanotube de carbone de configuration (10,10) (DUA, 2011)	26
Figure I. 11: Evolution de la distribution de Fermi-Dirac sous l'influence d'un champ électrique (adapté de (LAS, 2006))	28
Figure I. 12 : Evolution de la fraction volumique de pores en fonction de (a) du temps de frittage et (b) de la pression appliquée (VIN, 2012)	33
Figure I. 13 : Evolution de la conductivité thermique du cuivre en fonction de la fraction volumique de pores (VIN, 2012).....	33
Figure I. 14: Conductivité thermique en fonction de la fraction volumique de nanotubes de carbone dans la matrice cuivre pour a) (CHO, 2010) et b) (CHU, 2010)	35
Figure I. 15: Résistivité électrique calculée pour un composite Cuivre-NTC mono-paroi (HJO, 2004).....	35
Figure I. 16: Evolution de a) la résistivité électrique pour un matériau Cu-NTC élaboré par électrodéposition de cuivre (CHA, 2008) et b) la conductivité électrique pour un matériau composite Cu-NTC élaboré par pressage à chaud (UDD, 2010)	36

Chapitre 2

Techniques de caractérisation et modèles utilisés

Sommaire

Sommaire	47
I. Caractérisation des matières premières	48
I.1. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	49
I.2. Caractérisation par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	49
I.2.a Mesure de la capacité calorifique de la poudre de cuivre	50
I.2.b Mesure de la capacité calorifique des nanotubes de carbone.....	50
I.3. Caractérisation par spectroscopie Raman	50
I.3.a Spectroscopie Raman sur des nanotubes mono-paroi	53
I.3.b Spectroscopie Raman sur des nanotubes multi-parois	54
I.4. Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission (MET)	55
I.5. Caractérisation par analyse Thermogravimétrique (ATG)	56
I.6. Détermination du seuil de percolation des nanotubes de carbone	57
I.6.a Modèle « Soft-core spherocylinder »	59
I.6.b Modèle « Hard-core spherocylinder ».....	60
I.6.c Détermination numérique du seuil de percolation	61
II. Elaboration du matériau composite Cuivre-Nanotubes de carbone	62
II.1. Etape de dispersion des nanotubes de carbone	62
II.2. Etape de densification de la poudre Cu@NTC	64
II.3. Etape d'extrusion du fil Cu-NTC	65
III. Techniques de caractérisation du matériau composite Cuivre-Nanotubes de carbone 66	
III.1. Caractérisation des propriétés thermiques	66
III.1.a Influence de la couche de graphite sur la conductivité thermique du matériau	67
III.1.b Modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al.	68
III.2. Caractérisation des propriétés électriques	74
III.2.a Appareillage utilisé	74
III.2.b Mesures électriques sur des pastilles de diamètre 6 mm.....	75
III.2.c Mesures électriques sur des fils.....	75
III.3. Caractérisation des propriétés mécaniques	77
Références bibliographiques	78
Index des tableaux	81
Index des figures	82

I. Caractérisation des matières premières

Acquérir des informations sur les matériaux de départ *i.e.*, la poudre de cuivre dendritique et les nanotubes de carbone, est primordial afin de pouvoir émettre des hypothèses pour expliquer les propriétés finales des matériaux. Pour ce faire, différentes techniques de caractérisations ont été mises en œuvre aussi bien pour déterminer la morphologie des poudres initiales que pour mesurer leurs propriétés physiques de départ.

La poudre de cuivre utilisée tout au long de cette étude est une poudre de cuivre dendritique obtenue par un procédé électrolytique chez la société Ecka Granules Poudmet. Comparée à une poudre de cuivre sphérique, l'utilisation d'une poudre de cuivre dendritique présente différents avantages tels qu'une faible teneur en oxygène, mais également une meilleure compaction lors des procédés de frittage - les dendrites se déformant plus facilement que des poudres sphériques- permettant l'obtention de matériaux denses (VIN, 2008) .

Deux types de nanotubes de carbone ont été utilisés au cours de cette étude :

- Des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) de la société Nanocyl.
- Des nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT) de la société Arry Nano.

Le Tableau II. 1 résume les données fournisseurs.

Tableau II. 1 : Données fournisseurs pour des nanotubes multi-parois de chez Nanocyl (NANO, 2014) et des nanotubes mono-paroi de chez Arry Nano (ARR, 2014)

	MWCNT (Nanocyl)	SWCNT (Arry Nano)
Diamètre (nm)	9 à 10	1 à 2
Longueur (μm)	1 à 2	5 à 20
Pureté (%)	> 90 % . m	> 90 % . m
Particules métalliques (%)	< 10 % . m	NC
Carbone amorphe (%)	NC	< 4 % . m
Cendres (%)	NC	< 3 % . m
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	200 à 300	> 400
Rapport I_G/I_D (Cf. Chapitre 3)	NC	> 9
Conductivité thermique ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	NC	4000

NC : Non Communiqué

I.1. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui consiste à balayer la surface d'un échantillon avec des électrons. La Figure II.1 représente des micrographies d'une poudre de cuivre dendritique obtenue par cette technique d'analyse.

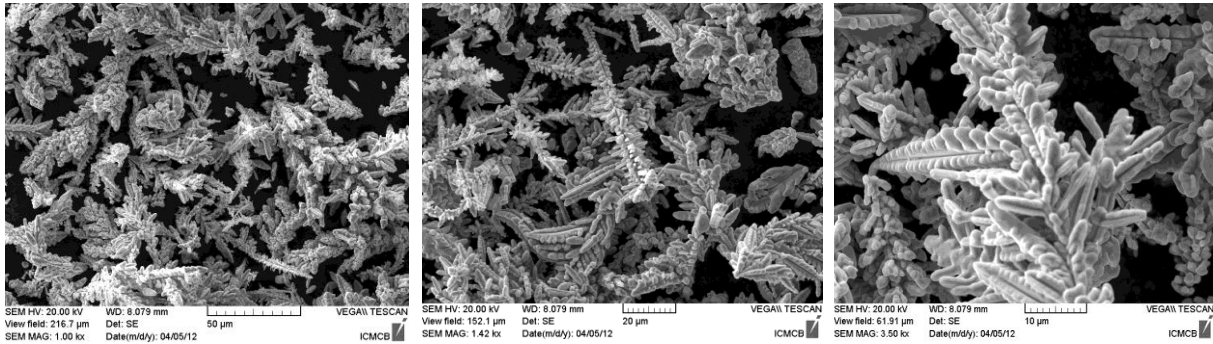


Figure II. 1 : Micrographies d'une poudre de cuivre dendritique obtenue par microscopie électronique à balayage à trois grossissements différents

Les informations provenant du fabricant donnent un diamètre moyen des particules de cuivre (ensemble de dendrites) de l'ordre de 50 µm. Il est néanmoins facile de reconnaître à l'aide de la Figure II. 1, qu'une particule de cuivre est composée de multiples dendrites de l'ordre de quelques micromètres de longueur. Par conséquent, lors du frittage de la poudre de cuivre, la taille des grains dépendra essentiellement de la taille des dendrites et non de la taille de la particule de départ.

I.2. Caractérisation par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique qui met en jeu un échantillon de référence et un échantillon dont les propriétés doivent être mesurées. Le principe consiste à mesurer la quantité de chaleur échangée par l'échantillon pour être maintenu à la même température que l'échantillon de référence.

L'expérience de calorimétrie permet de remonter à la valeur de capacité calorifique du matériau *i.e.*, C_p . Cette valeur de C_p sera par la suite utilisée pour la conversion des valeurs de diffusivités thermiques en valeurs de conductivités thermiques (*Cf.* Chapitre 3). Les Figure II. 2 et Tableau II. 2 représentent la capacité calorifique du cuivre et des nanotubes de carbone respectivement en fonction de la température.

I.2.a Mesure de la capacité calorifique de la poudre de cuivre

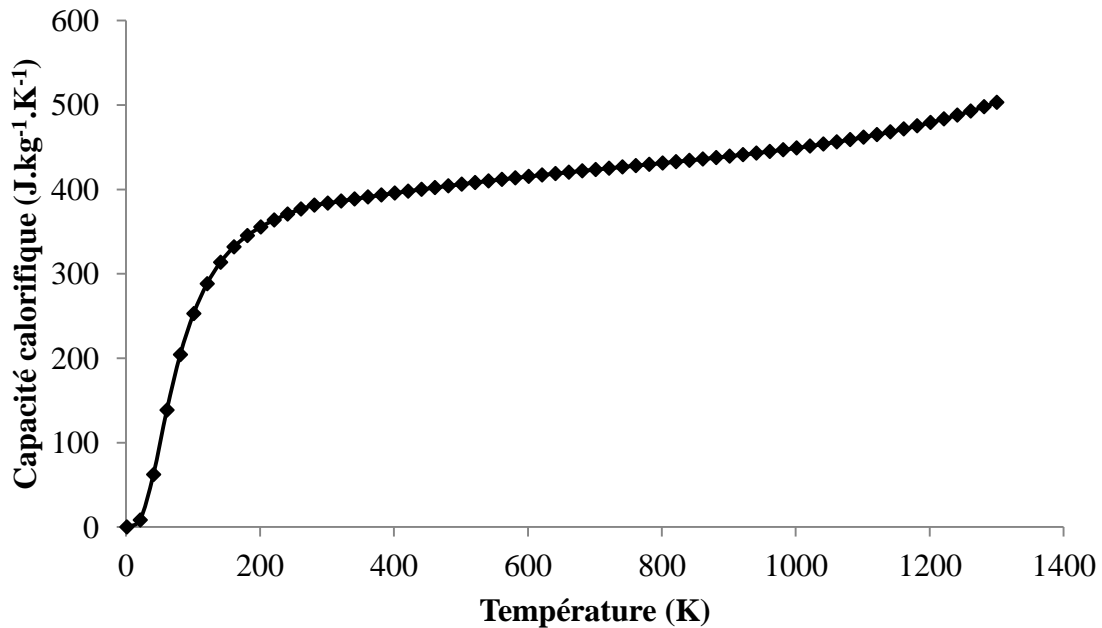


Figure II. 2 : Capacité calorifique de la poudre de cuivre dendritique utilisée dans cette étude

La capacité calorifique du cuivre évolue rapidement entre 1 K et 300 K pour passer de 0 à 380 J.kg⁻¹.K⁻¹. Au-delà de ces températures, le C_p du cuivre varie peu avec une valeur de l'ordre de 390 J. kg⁻¹.K⁻¹ entre 293 K et 373 K.

I.2.b Mesure de la capacité calorifique des nanotubes de carbone

Tout comme pour le cuivre, la capacité calorifique pour les deux types de nanotubes de carbone utilisés *i.e.*, MWCNT et SWCNT a été mesurée par calorimétrie différentielle à balayage. Les résultats sont consignés dans le Tableau II. 2. Les valeurs de C_p servent au calcul de la conductivité thermique à 70°C. C'est pourquoi, seul trois points ont été mesurés dans la gamme [30°C-100°C].

Tableau II. 2 : Capacités calorifiques pour des MWCNT et SWCNT pour différentes températures

	MWCNT (Nanocyl)	SWCNT (Arry Nano)
303 K	790 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	730 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
323 K	842 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	780 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
373 K	984 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	905 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹

I.3. **Caractérisation par spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est probablement à l'heure actuelle la technique la plus employée pour caractériser les nanotubes de carbone. Elle a pour principaux avantages d'être non destructive, de ne nécessiter aucune préparation de l'échantillon au préalable mais surtout de fournir des informations importantes telles que le diamètre des tubes ainsi que leurs propriétés métalliques ou semi-conductrices. Afin de comprendre comment ces informations peuvent

être extraites, il est donc intéressant de rappeler quelques bases de la spectroscopie Raman. Lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , plusieurs phénomènes tels que des phénomènes d'absorption, d'émission ou de diffusion peuvent avoir lieu. Ces phénomènes se couplent avec le mouvement moléculaire engendrant une variation de l'état de polarisation électrique de la molécule. Imaginons désormais qu'une molécule vibrant à la fréquence ν_v absorbe un photon vibrant à la fréquence ν (avec $\nu > \nu_v$). S'il s'agit d'un phénomène diffusif trois cas peuvent se produire (Cf. Figure II. 3):

- 1) La diffusion Rayleigh où l'énergie du photon émis est à la même énergie que le photon absorbé. Cette conservation d'énergie s'appelle la diffusion élastique.

$$h\nu_{incident} = h\nu_{émis} = h\nu \quad \text{Equation II. 1}$$

- 2) La diffusion Raman Stokes où l'énergie du photon émis possède une énergie inférieure à l'énergie du photon absorbé. La non conservation de l'énergie implique une diffusion inélastique.

$$h\nu_{incident} = h(\nu_{incident} - \nu_v) \quad \text{Equation II. 2}$$

- 3) La diffusion Raman anti-Stokes où l'énergie du photon émis possède une énergie supérieure à l'énergie du photon absorbé. Il s'agit également d'une diffusion inélastique.

$$h\nu_{incident} = h(\nu_{incident} + \nu_v) \quad \text{Equation II. 3}$$

Ces deux phénomènes de diffusion Raman ne se produisent que pour moins de 1 photon sur 1000, la diffusion Rayleigh étant majoritaire.

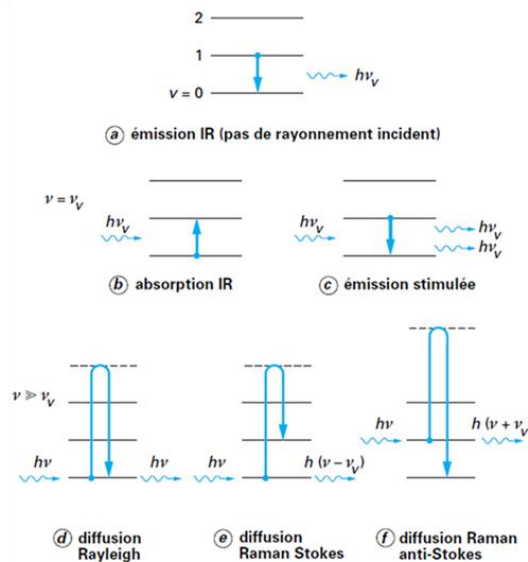


Figure II. 3 : Schéma concernant les phénomènes d'émission, d'absorption et de diffusion (BAR, 1999)

Lors d'une expérience de spectroscopie Raman plusieurs pics peuvent être observés. Ceux-ci correspondent aux modes de vibrations de la molécule et sont désignés par des lettres. Si la

molécule possède un mode de vibration totalement symétrique, les pics associés seront désignés par les lettres A, A₁, A₁['], A_{1g}. La lettre E quant à elle désignera un mode de dégénérescence double (2 modes confondus dans une raie) et la lettre F un mode de dégénérescence triple (3 modes confondus dans une raie). Tout comme les trois autres formes allotropiques du carbone, les nanotubes possèdent des modes de vibration actifs en spectroscopie Raman. La Figure II. 4 montre un spectre Raman caractéristique de nanotubes de carbone mono-paroi.

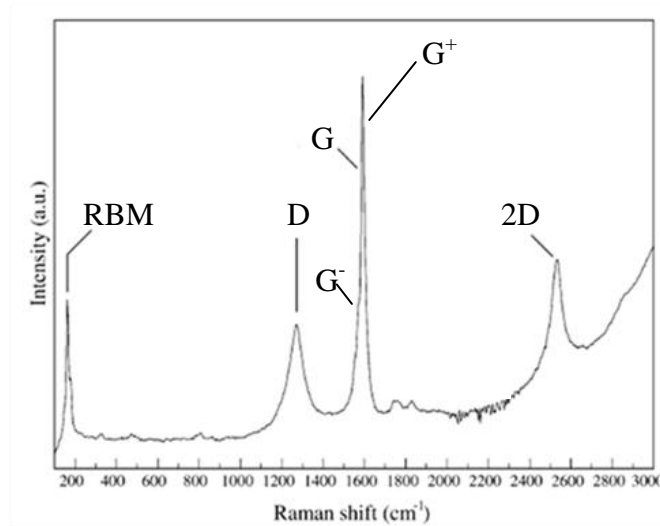


Figure II. 4: Raies caractéristiques de nanotubes de carbone obtenues par spectroscopie Raman (BEL, 2005)

Plusieurs pics caractéristiques peuvent être observés :

- i) Un pic vers 200cm⁻¹ appelé pic RBM (Radial Breathing Mode) ou pic A_{1g} dont la fréquence est corrélée au diamètre du tube par la relation :

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d} + B \quad \text{Equation II. 4}$$

Où ω_{RBM} correspond à la fréquence de vibration en cm⁻¹, d le diamètre du tube en nm, A et B des constantes déterminées expérimentalement en nm.cm⁻¹ et cm⁻¹ respectivement. De nombreuses publications ont donné lieu à une estimation des constantes A et B (ALV, 2000) (DRE, 2002). De manière générale, la constante A varie entre 218 nm.cm⁻¹ et 248 nm.cm⁻¹ et la constante B varie entre 0 cm⁻¹ et 10 cm⁻¹.

Il est à noter que les pics RBM n'apparaissent distinctement sur les spectres Raman que pour des nanotubes mono-paroi. En effet pour des nanotubes multi-parois, l'intensité des pics est trop faible pour être facilement observable.

- ii) Un pic D attribué à du graphite désorganisé vers 1350 cm⁻¹ et pouvant correspondre à des défauts dans le réseau hexagonal du nanotube. Le pic D sensible aux hybridations Csp₃ rend compte du désordre et des défauts dans le lot de nanotubes de carbone.

- iii) Un pic G attribué à la fréquence d'étirement du graphite vers 1580 cm^{-1} traduisant la vibration de deux atomes de carbone. Le pic G sensible aux hybridations C_{sp^2} rend compte du carbone graphitique. La desommission du pic G peut faire apparaître plusieurs pics (G^+ et G^-). Dans le cas de nanotubes de carbone mono-paroi, il est possible de remonter au caractère électrique des NTC (semi-conducteur ou métallique) grâce aux fréquences des pics G^+ et G^- .
- iv) Un pic 2D ou D^* ou D' vers 2650 cm^{-1} qui correspond à la seconde harmonique du pic D.

Comme développé plus en détails dans le chapitre 4, la spectroscopie Raman est couramment utilisée afin d'analyser la qualité du lot de nanotubes de carbone, ce qui peut être très intéressant lorsque des traitements acides ont été effectués sur les NTC. Pour des nanotubes mono-paroi, le ratio des pics I_D/I_G permet de remonter à la quantité de défauts au sein du lot *i.e.*, C_{sp^3}/C_{sp^2} . Quant aux nanotubes multi-parois, en plus du ratio I_D/I_G , il sera également intéressant de comparer le ratio des pics I_D/I_{2D} puisqu'il présente une meilleure sensibilité que le pic I_D/I_G (DiL, 2007). Ce ratio permet également de vérifier la variation de carbone amorphe lors de traitements acides des lots (MUR, 2006).

I.3.a Spectroscopie Raman sur des nanotubes mono-paroi

Le spectre Raman des nanotubes mono-paroi de la société Arry Nano a été acquis à une longueur d'onde de 633 nm. Différentes informations ont été extraites de la Figure II. 5 et résumées dans le Tableau II. 3. Il en ressort que les diamètres des tubes sont compris entre 0,94 nm et 1,58 nm ce qui est en bonne corrélation avec les données fournisseurs (1 à 2 nm). Néanmoins le ratio des pics I_D/I_G bien que correct est de 0,217 contre inférieur à 0,111 pour les données du fournisseur. Ce dernier ne précisant pas la longueur d'onde à laquelle la mesure a été faite, il est possible qu'il utilise un laser d'énergie plus faible endommageant moins les nanotubes ceci donnant une valeur plus faible pour le pic I_D/I_G . La même longueur d'onde ayant été utilisée (633 nm) pour l'ensemble des échantillons, il est possible de considérer que nos mesures sont utilisables pour des interprétations entre lots de nanotubes de carbone.

Tableau II. 3 : Informations extraites du spectre Raman pour des NTC mono-paroi

Ratio I_D/I_G	0,217
Diamètre des tubes (nm)	$0,94 < \varnothing < 1,58$

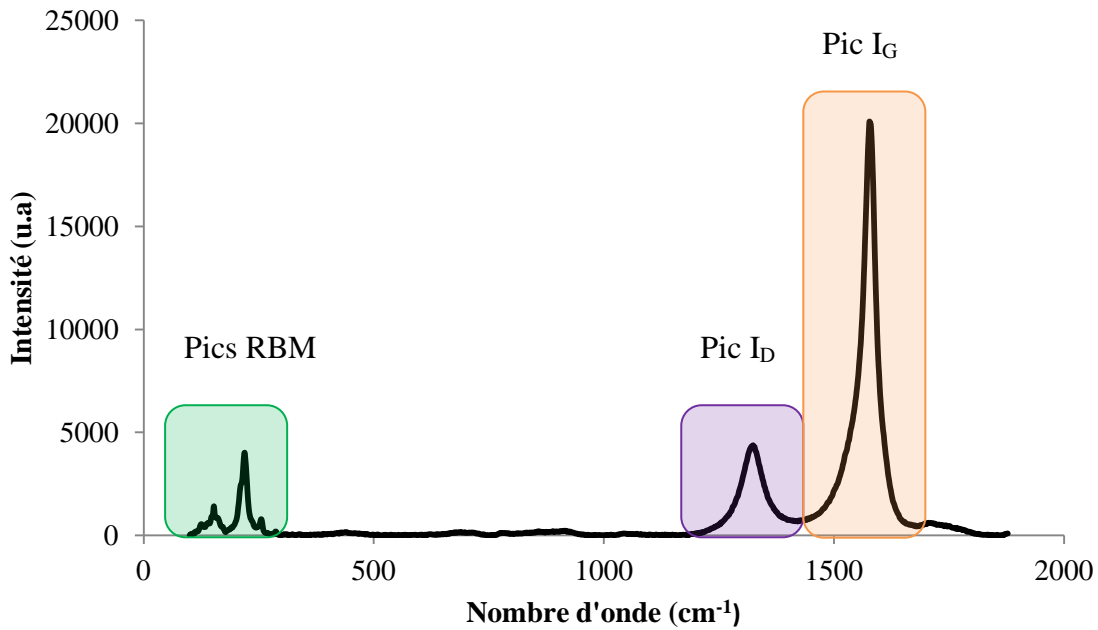


Figure II. 5 : Spectre Raman de nanotubes mono-paroi de la société Arry Nano

I.3.b Spectroscopie Raman sur des nanotubes multi-parois

Tout comme pour les NTC mono-paroi, une analyse Raman a été effectuée sur les nanotubes de la société Nanocyl (Cf. Figure II. 6). Il en ressort un pic I_D plus intense que le pic I_G , traduisant la présence de défaut à la surface du tube ou la présence de carbone non graphitique. Les résultats présentés dans le Tableau II. 4 sont la moyenne de trois mesures Raman.

Tableau II. 4 : Informations extraites de 3 spectres Raman pour des NTC multi-parois

Ratio I_D/I_G	1,73
Ratio I_D/I_{2D}	8,01

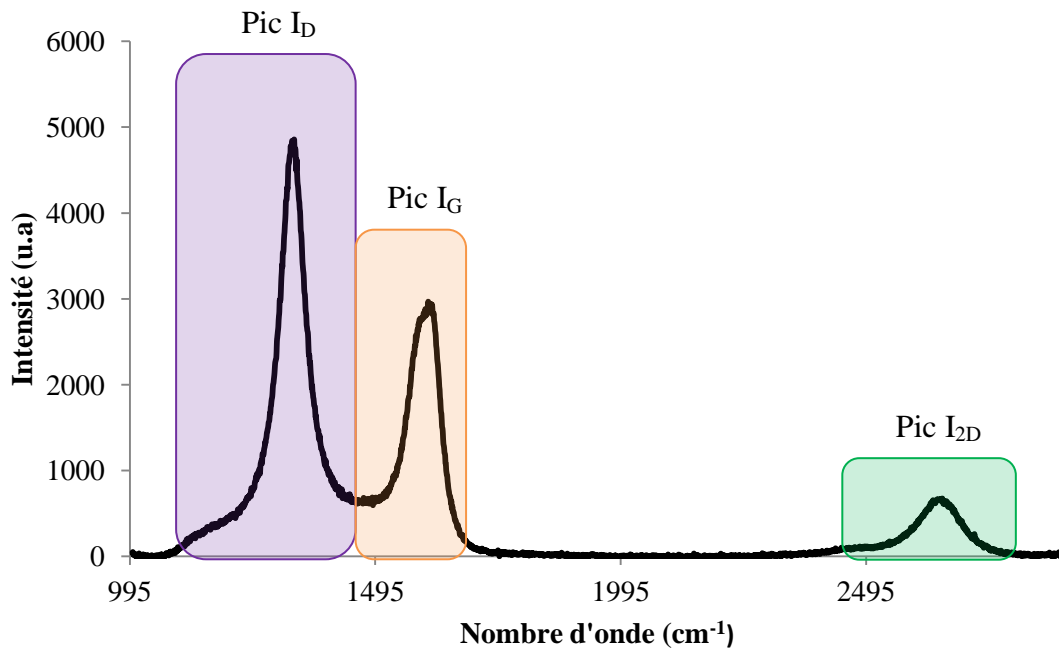


Figure II. 6 : Spectre Raman de nanotubes multi-parois de la société Nanocyl

I.4. Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Cette technique consiste à placer un échantillon dont l'épaisseur est suffisamment fine sous un faisceau d'électrons afin que ces derniers puissent être transmis au travers de l'échantillon. L'image électronique ainsi créée est projetée sur un écran phosphorescent afin de visualiser une image optique. L'avantage du microscope électronique à transmission comparé au microscope électronique à balayage est sa grande résolution qui peut atteindre 1 Å. L'utilisation de cette technique nous a permis de mesurer les diamètres des différents nanotubes afin de les comparer avec les données fournisseurs (Cf. Figure II. 7), mais également de vérifier la présence ou non de particules catalytiques au sein du lot.

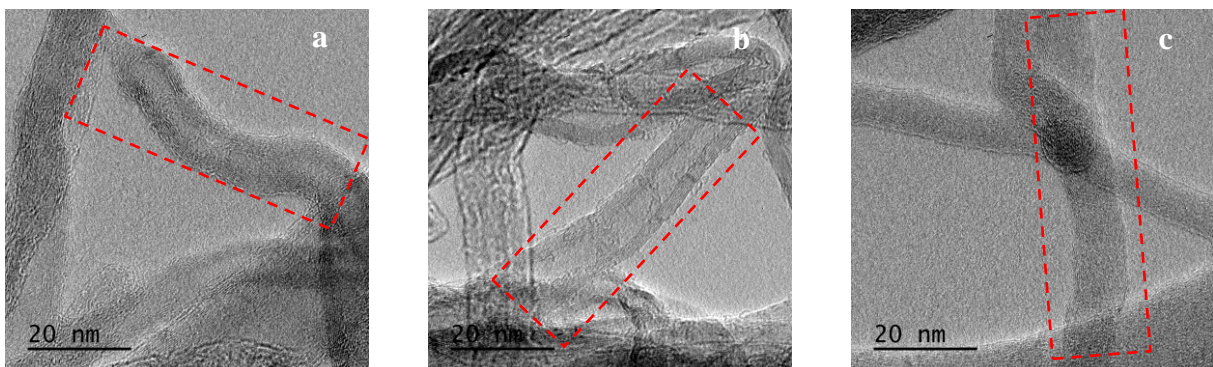


Figure II. 7 : Micrographies de nanotubes de carbone multi-parois de la société Nanocyl

Les diamètres externes et internes des tubes ont été mesurés, et un nombre de parois a ainsi été calculé (Cf. Tableau II. 5). Le diamètre externe des nanotubes mesurés par MET est d'environ 10 nm ce qui correspond aux données fournisseurs.

Tableau II. 5 : Mesure de diamètre sur des NTC multi-parois.

Micrographie	Diamètre externe (nm)	Diamètre interne (nm)	Nombre de parois calculés
a	10,4	3,6	10
b	11,1	5,1	9
c	10,6	4,7	9

1.5. Caractérisation par analyse Thermogravimétrique (ATG)

Cette technique d'analyse thermique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un cycle en température. Au cours du procédé de fabrication des matériaux (Cf. Chapitre 3), les nanotubes de carbone sont soumis à différentes températures pouvant aller jusqu'à 400°C sous air et 650°C sous vide. La Figure II. 8 montre la variation de masse de l'échantillon de NTC multi-parois en fonction de la température et sous deux atmosphères différentes.

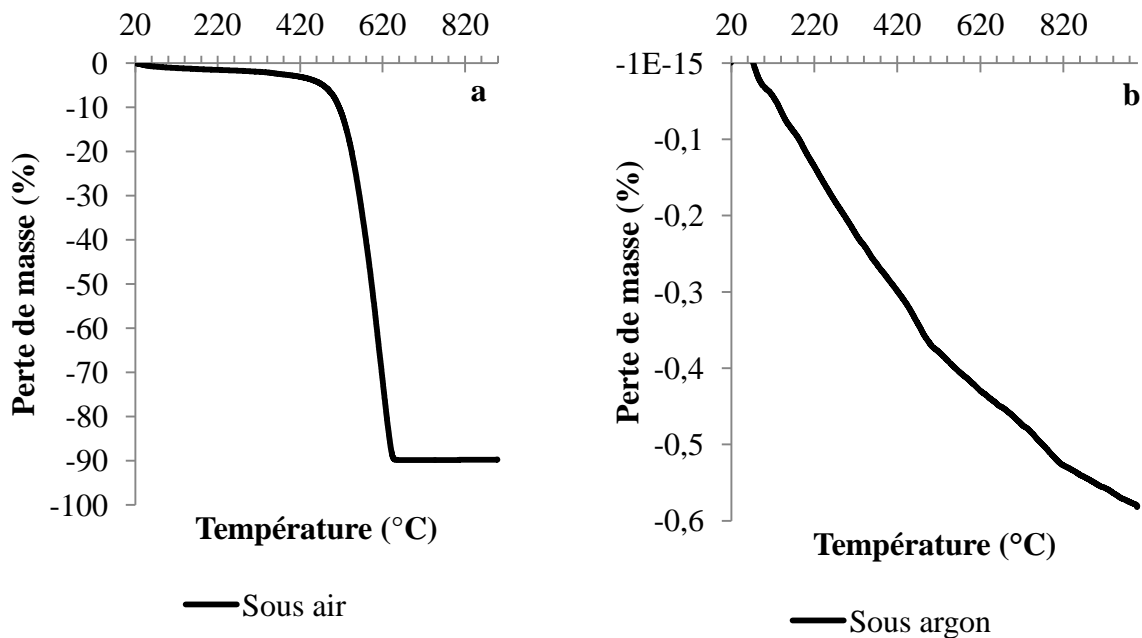


Figure II. 8 : Analyse thermogravimétrique sur des nanotubes multi-parois a) sous air et b) sous Argon

D'après la Figure II. 8a, les nanotubes brûlent sous air à une température de 650°C, ce qui correspond à une perte de masse au niveau de l'échantillon d'environ 90%. Cette température est en-deçà de celle utilisée lors des traitements thermiques de nos poudres *i.e.*, 400°C. Néanmoins, à 400°C la perte de masse constatée est d'environ 3%. D'après la Figure II. 8b, lorsque les nanotubes sont sous atmosphère protectrice *e.g.*, sous vide, Argon, la perte de masse est de -0,5%. Par conséquent, lors de la densification des poudres composites les nanotubes de carbone ne sont pas altérés par le procédé.

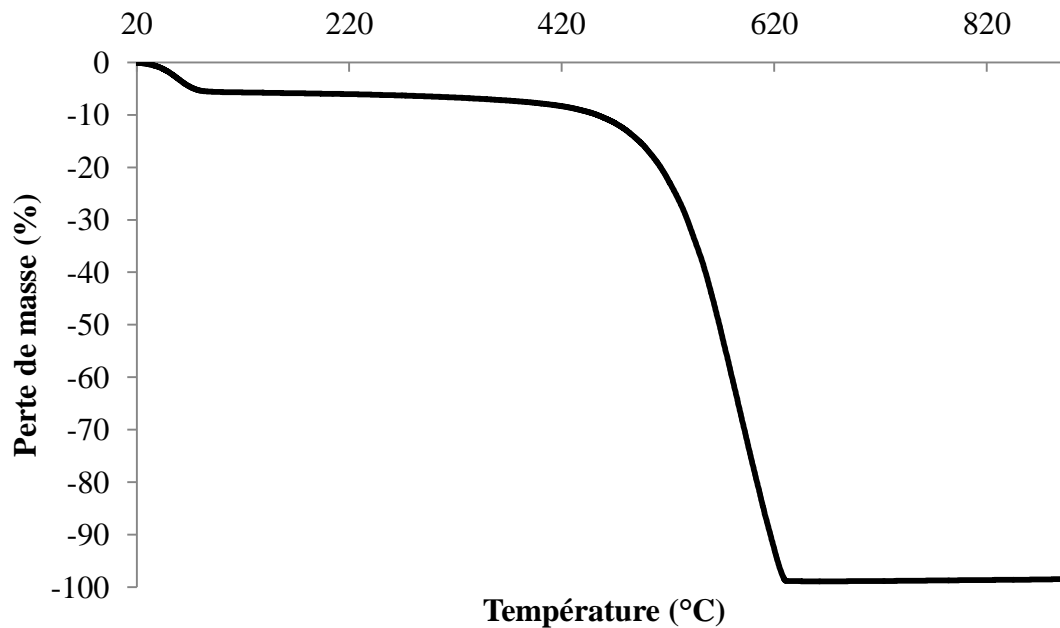


Figure II. 9 : Analyse thermogravimétrique sur des nanotubes mono-paroi

Contrairement aux nanotubes multi-parois, les NTC mono-paroi brûlent à une température de 630°C avec une perte de masse constatée de 98%. De plus, lors des traitements thermiques à 400°C, la perte de masse s'élève cette fois-ci à environ 8%.

1.6. Détermination du seuil de percolation des nanotubes de carbone

La théorie de la percolation est étudiée depuis le milieu des années 1950, et principalement pour des matrices polymères. Le seuil de percolation entre particules, ayant des propriétés A, dispersées dans une matrice, ayant des propriétés B, correspond au rapport du volume de particules au volume total de l'échantillon statistiquement nécessaires pour créer un chemin entre particules permettant d'ajouter au composite la propriété A. Avant la transition, les propriétés de la matrice peuvent évoluer lentement jusqu'au seuil. De la même manière, après la transition, les propriétés du composite vont continuer d'évoluer vers la propriété A. Différents seuils de percolation existent dans ces matrices qui correspondent chacun à une disposition des nanotubes (PEN, 2012) :

- Un seuil de percolation dit rhéologique « mou » (ou « *soft* » *rheological threshold*) lorsque les nanotubes se situent à une distance proche du rayon de giration du polymère.
- Un seuil de percolation électrique lorsque les nanotubes sont à une distance très proches les uns des autres. Le seuil de percolation des nanotubes de carbone se caractérise par la création d'un chemin percolant (chemin rouge sur la Figure II. 10b) au travers du matériau. Pour les matrices isolantes électriques *i.e.*, de type polymère, le seuil de percolation se traduit par une brusque variation de la conductivité électrique du matériau (courbe en « S »).

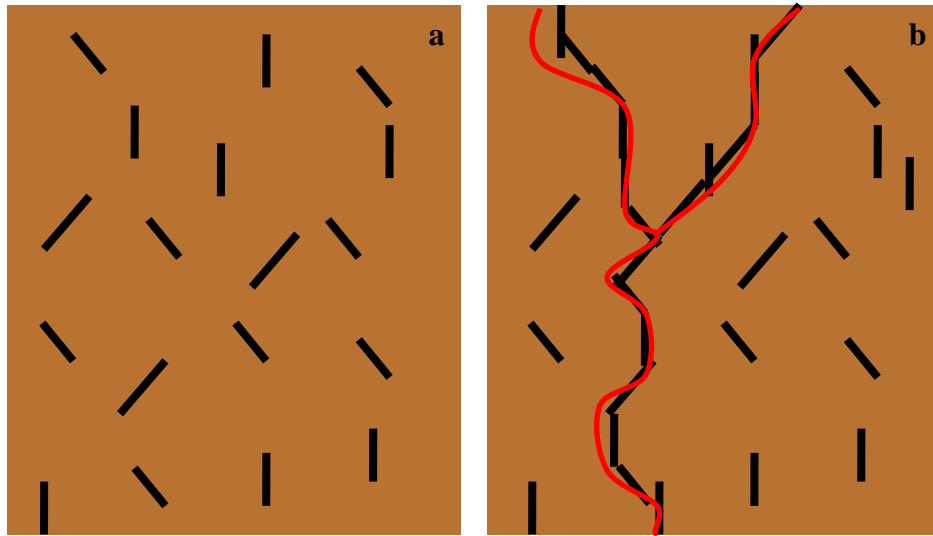


Figure II. 10 : Matériau composite contenant des nanotubes de carbone a) avant le seuil de percolation et b) après le seuil de percolation

- Un seuil de percolation dit rhéologique « rigide » (ou « *rigid* » *rheological threshold*) correspondant à la formation d'un réseau rigide en nanotubes à forte concentration.

Ce travail de thèse ne s'applique uniquement qu'à une matrice métallique cuivre et c'est pourquoi nous ne nous intéresserons uniquement à la théorie de la percolation électrique par la suite.

Différents modèles permettent d'estimer le seuil de percolation théorique des nanotubes de carbone. Le seuil de percolation dépend essentiellement de deux critères :

- Le facteur de forme du nanotube de carbone désigné par le symbole p correspond au ratio entre la longueur du tube et le diamètre de ce dernier (Equation II. 5). Plus le facteur de forme sera élevé, plus le seuil de percolation sera atteint pour de faibles concentrations en nanotubes. Le nanotube est souvent représenté comme un cylindre rigide de longueur et diamètre constant fermé à chaque extrémité par deux hémisphères. Expérimentalement, cela n'est jamais vérifié car les nanotubes ne sont pas rigides et présentent également une dispersion en diamètre et en taille. De plus, les traitements acides que subissent les nanotubes peuvent les endommager *i.e.*, perte de parois, ouverture des extrémités, etc...

$$p = L/d \quad \text{Equation II. 5}$$

Avec L la longueur du nanotube (m) et d le diamètre du nanotube (m)

- Le critère de percolation est également un paramètre important à prendre en compte dans les modèles théoriques. En effet, la percolation a-t-elle uniquement lieu lorsque deux nanotubes sont en contact ou à une certaine distance l'un de l'autre afin que l'électron soit transmis ? Dans ce cas qu'elle est la distance minimale entre les tubes pour qu'il y ait percolation ?

Deux modèles sont souvent repris dans la littérature et par simulation Monte Carlo pour prédire le seuil de percolation : « soft-core spherocylinder model » et « hard-core spherocylinder model » (BER, 2007).

I.6.a Modèle « Soft-core spherocylinder »

Ce modèle prédit le seuil de percolation pour des nanotubes orientés aléatoirement dans les trois directions de l'espace et repose sur la possibilité pour deux nanotubes de longueur L et de rayon R à s'interpénétrer. Le concept du volume exclu (BAL, 1984) permet de traiter les problèmes de percolation pour des objets possédant des grands rapports de forme *i.e.*, des nanotubes de carbone. Le volume exclu correspond au volume autour d'un objet où le centre de masse d'un autre objet identique est interdit si les deux objets ne peuvent pas se recouvrir (Cf. Figure II. 11) .

Le volume exclu V_{ex} pour deux nanotubes de carbone est défini par l'Equation II. 6 :

$$V_{ex} = \frac{32\pi}{3} R^3 \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{L}{R} \right) + \frac{3}{8\pi} \langle \sin(\theta) \rangle \left(\frac{L}{R} \right)^2 \right] \quad \text{Equation II. 6}$$

Avec R et L le rayon et la longueur du nanotube respectivement (m), θ l'angle entre deux nanotubes (rad). Dans le cas d'une distribution aléatoire $\langle \sin(\theta) \rangle = \pi/4$.

Le seuil de percolation Φ_p est exprimé à l'aide de l'Equation II. 7 :

$$\Phi_p = \frac{V}{V_{ex}} \quad \text{Equation II. 7}$$

Avec V le volume d'un nanotube (m^3)

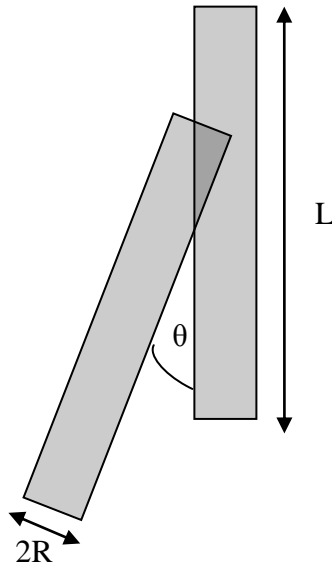


Figure II. 11 : Schéma représentant le modèle « Soft-core spherocylinder »

Pour les nanotubes multi-parois utilisés, les données fournisseurs sont : $9 \text{ nm} < \varnothing < 10 \text{ nm}$ et $1 \text{ }\mu\text{m} < L < 2 \text{ }\mu\text{m}$. En prenant en compte chaque cas limite ($\varnothing=9 \text{ nm}$; $l=2 \text{ }\mu\text{m}$ et $\varnothing=10 \text{ nm}$;

$l=1 \mu\text{m}$), le seuil de percolation calculé avec le modèle du « soft-core spherocylinder » est compris entre $0,22 \% \text{ vol} < \Phi_p < 0,48 \% \text{ vol}$

I.6.b Modèle « Hard-core spherocylinder »

A la différence du modèle « Soft-core », le modèle « Hard-core » peut être représenté comme étant un cylindre recouvert par deux hémisphères de longueur L et de rayon R non pénétrable entouré par une coque sphéro-cylindrique molle de longueur L et de rayon r pénétrable. Ce modèle considère donc que deux nanotubes peuvent percoler sans pour autant se toucher à partir du moment où leur coque molle s'interpénètre (Cf. Figure II. 12). En définissant le rapport $t = R/r$, le volume exclu s'exprime par :

$$V_{ex} = \frac{32\pi}{3} R^3 \left[(1 - t^3) + \frac{3}{4} \left(\frac{L}{R} \right) (1 - t^2) + \frac{3}{8\pi} \langle \sin(\theta) \rangle \left(\frac{L}{R} \right)^2 (1 - t) \right] \quad \text{Equation II. 8}$$

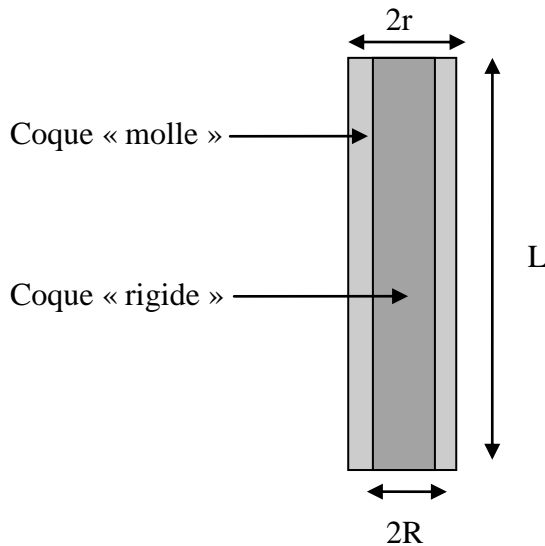


Figure II. 12 : Schéma représentant le modèle « Hard-core spherocylinder »

" t " peut prendre différentes valeurs comprises entre 0 et 1. Si $t = 0$, cela correspond au modèle du « soft-core ». La Figure II. 13 correspond aux différentes valeurs de seuil de percolation calculé suivant les valeurs de " t ". Nous nous limiterons pour la suite de cette étude à des valeurs de " t " comprises entre 0 et 0,6, ce qui correspond à une évolution quasi linéaire de la valeur du seuil de percolation en fonction de la valeur " t ".

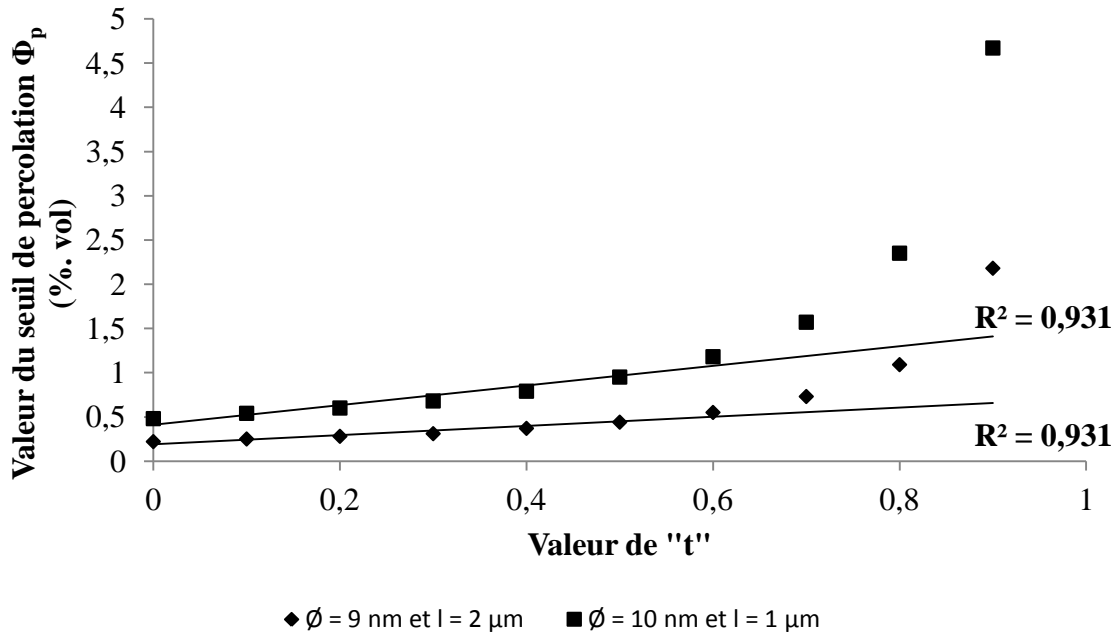


Figure II. 13 : Evolution de la valeur du seuil de percolation en fonction de la valeur "t" dans le modèle « Hard-core »

Pour le modèle du « hard-core », le seuil de percolation est par conséquent compris entre $0,22 \% \text{ vol} < \Phi_p < 1,18 \% \text{ vol}$

I.6.c Détermination numérique du seuil de percolation

La détermination numérique du seuil de percolation est basée sur le modèle du « hard-core » et par l'introduction de la variable s définie par :

$$s = q_p V_{ex} - 1 \quad \text{Equation II. 9}$$

Avec q_p le nombre de nanotube par volume au seuil de percolation et V_{ex} le volume exclu comme défini précédemment.

D'après l'Equation II. 10, le seuil de percolation est défini tel que :

$$\Phi_p = \frac{(1 + s)V}{V_{ex}} \quad \text{Equation II. 10}$$

Avec V le volume d'un nanotube.

Berhan et al. (BER, 2007) ont montré dans leurs travaux l'évolution de la variable $(1+s)$ en fonction du rapport (L/R) . En prenant en compte chaque cas limite, le seuil de percolation déterminé de façon numérique est compris entre $0,25 \% \text{ vol} < \Phi_p < 1,48 \% \text{ vol}$ pour les nanotubes de carbone multi-parois utilisés de chez Nanocyl.

Suivant le modèle utilisé, la valeur du seuil de percolation peut varier d'un facteur 1 à 6. Ces résultats sont à utiliser avec prudence compte tenu du nombre d'approximations nécessaires à l'élaboration d'un modèle (NTC rigides, de même longueur et diamètre...). Toutefois, pour la

suite de cette thèse, nous considérerons la valeur du seuil de percolation pour les nanotubes multi-parois orientés aléatoirement entre 0,22 % . vol et 1,48 % . vol.

II. Elaboration du matériau composite Cuivre-Nanotubes de carbone

L'obtention du matériau composite Cu-NTC ayant les propriétés physiques souhaitées dépend très fortement des techniques d'élaboration mises en œuvre. Pour le matériau étudié Cu-NTC, sa mise en forme depuis la poudre de cuivre initiale jusqu'au matériau final peut être décomposée en trois étapes :

- 1) Une étape de dispersion des nanotubes de carbone dans la poudre de cuivre. Cette étape est primordiale pour l'obtention d'un matériau final aux propriétés physiques améliorées mais aussi homogènes.
- 2) Une étape de densification de la poudre de cuivre par métallurgie des poudres afin d'obtenir une préforme aux dimensions souhaitées.
- 3) Une étape d'extrusion à chaud qui permet l'obtention d'un fil de cuivre-nanotubes de carbone au diamètre désiré.

II.1. Etape de dispersion des nanotubes de carbone

Dans un premier temps, un état de l'art sur les méthodes de dispersion a été fait afin de comprendre les avantages et les inconvénients de chaque technique de dispersion. Deux méthodes largement répandues dans la littérature ont été comparées : la dispersion par broyage à billes et la dispersion par mélange au niveau moléculaire.

Une des techniques les plus utilisées est la dispersion par broyage à billes compte tenu du fait qu'elle est simple à mettre en œuvre. Cette méthode consiste à placer dans une jarre de la poudre métallique, des renforts et des billes d'acier. Le tout est agité à forte vitesse. L'impact des billes d'aciers sur le renfort et la matrice permet l'obtention d'une poudre Métal@NTC, les particules métalliques étant entourées de nanotubes de carbone. Néanmoins, plusieurs inconvénients résultent de cette technique à savoir :

- i) La présence d'agglomérats de nanotubes de carbone au sein de la matrice (LAL, 2013). Cette mauvaise dispersion peut conduire à une inhomogénéité des propriétés physiques du matériau final.
- ii) La dégradation des nanotubes de carbone lors de l'impact avec les billes d'acier. En effet, des analyses Raman *i.e.*, rapport des pics I_D/I_G , ont démontré que les nanotubes étaient dégradés lorsque le temps de broyage augmentait (LIU, 2012). Cette dégradation peut conduire à une perte des propriétés des tubes.
- iii) Une diminution de la taille des grains qui conduit à une augmentation des propriétés mécaniques comparée à la matrice seule. Cette morphologie « petits grains » peut entraîner une difficulté de mise en forme du composite par la suite.

La seconde technique largement utilisée et qui tend à supplanter la dispersion par broyage à billes est la dispersion des nanotubes par mélange au niveau moléculaire (KIM, 2007) (PIN, 2006) (XU, 2007) (FIR, 2011). Le principe est de disperser les nanotubes en voie liquide grâce à un surfactant afin d'obtenir une suspension stable. Puis un sel de cuivre est ajouté *e.g.*, sulfate de cuivre, nitrate de cuivre. Le mélange nanotubes-sel de cuivre est ensuite calciné sous air puis réduit sous atmosphère réductrice afin d'obtenir une poudre Cu@NTC homogène. Il est à noter que la méthode de dispersion au niveau moléculaire s'applique au cas du cuivre car il s'agit d'un métal facilement réductible.

Les résultats montrent une bonne dispersion des nanotubes lorsque ces derniers ont été dispersés par utilisation du mélange au niveau moléculaire. Le mélange Cu@NTC ressemble à une structure en forme de « collier de perle » (KIM, 2008) comportant des NTC enrobés dans la matrice cuivre (CHA, 2005) (*Cf.* Figure II. 14).

A la suite de cet état de l'art, la méthode de dispersion au niveau moléculaire a été retenue compte tenu du fait que la dispersion semble plus homogène que par broyage à billes ainsi que le non-endommagement des NTC lors du mélange. Le Chapitre 3 décrit en détail le procédé utilisé dans le cadre de cette thèse. Afin de montrer l'influence de la dispersion sur les propriétés finales du matériau, une comparaison est également effectuée avec un autre procédé non moléculaire (mélange simple des nanotubes dans la poudre de cuivre).

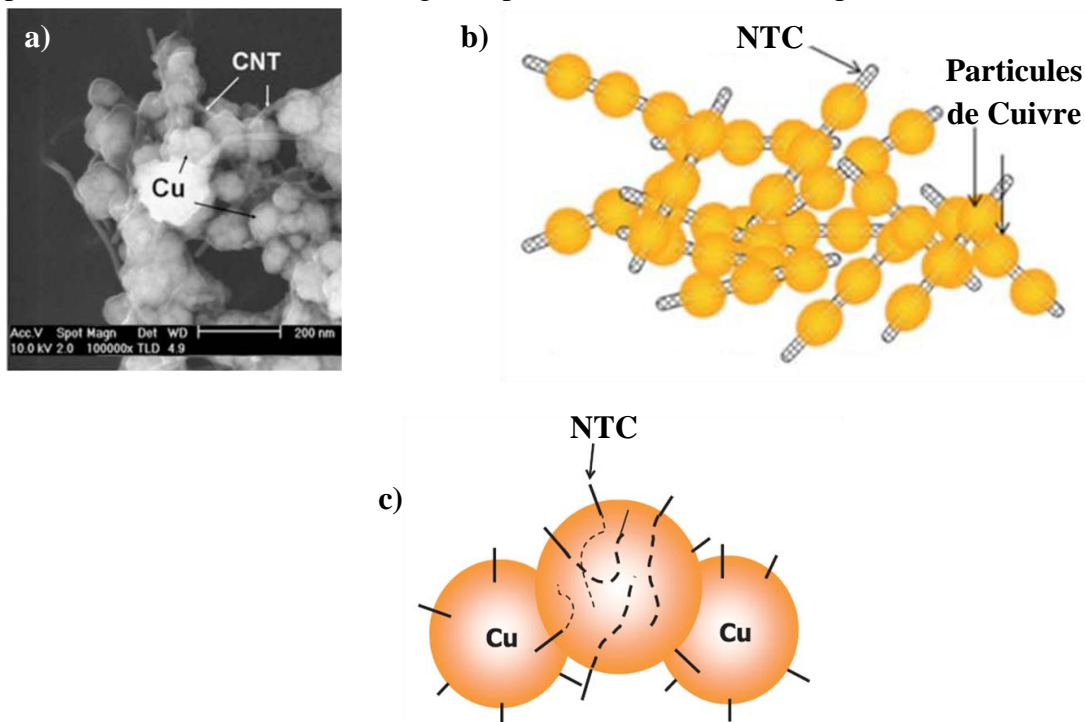


Figure II. 14 : Poudre Cu@NTC obtenue par la méthode de dispersion au niveau moléculaire. a) Micrographie MEB et b) schéma de la structure Cu@NTC en « collier de perle » (adapté de (KIM, 2008)), c) schéma de NTC implantés dans un grain de cuivre (adapté de (CHA, 2005)).

II.2. Etape de densification de la poudre Cu@NTC

Tout comme pour l'étape de dispersion des nanotubes, plusieurs techniques de densification de la poudre Cu-NTC sont envisageables. La littérature récente principalement deux techniques à savoir la densification par frittage flash (ou *Spark Plasma Sintering (SPS)*) (KIM, 2006) (CHU2, 2010) et la densification par pressage uni-axial à chaud (DON, 2001) (BAR, 2008).

Le Spark Plasma Sintering est un frittage sous pression à haute température généré par un courant électrique. Les fortes impulsions électriques permettent de chauffer la poudre par effet Joule pendant que deux pistons viennent la compresser. Cette méthode comporte plusieurs avantages tels qu'une montée rapide en température ainsi que l'obtention d'un matériau compact en quelques minutes. Le faible temps de passage des matériaux à de hautes températures a comme conséquence de limiter la croissance granulaire des grains métalliques.

Le pressage uni-axial à chaud consiste à introduire la poudre à densifier dans un moule et entre deux pistons. Le moule est chauffé à l'aide d'un collier chauffant ou par induction à une température de l'ordre de 2/3 de la température de fusion du métal. Une fois la température atteinte, la force est appliquée sur le piston pendant une durée déterminée.

Peu d'inconvénients résultent de ces deux méthodes de densification et à l'évidence, la technique de densification utilisée aurait pu porter sur l'une comme sur l'autre. Pour autant, notre choix s'est porté sur le pressage uni-axial à chaud pour deux raisons :

- 1) Les mécanismes rentrant en jeu lors de la densification par frittage flash ne sont pas encore totalement compris contrairement au pressage à chaud conventionnel.
- 2) La densification par pressage à chaud permet d'obtenir des tailles de cristallites (Cf. Figure II. 15) plus élevées que par SPS comme ont pu le vérifier Ullbrand et al. (ULL, 2010). Pour des applications électriques, la taille des grains doit être la plus grande possible, dans le but de réduire la densité de joints de grains qui jouent un rôle de barrière électrique lors du passage du courant.

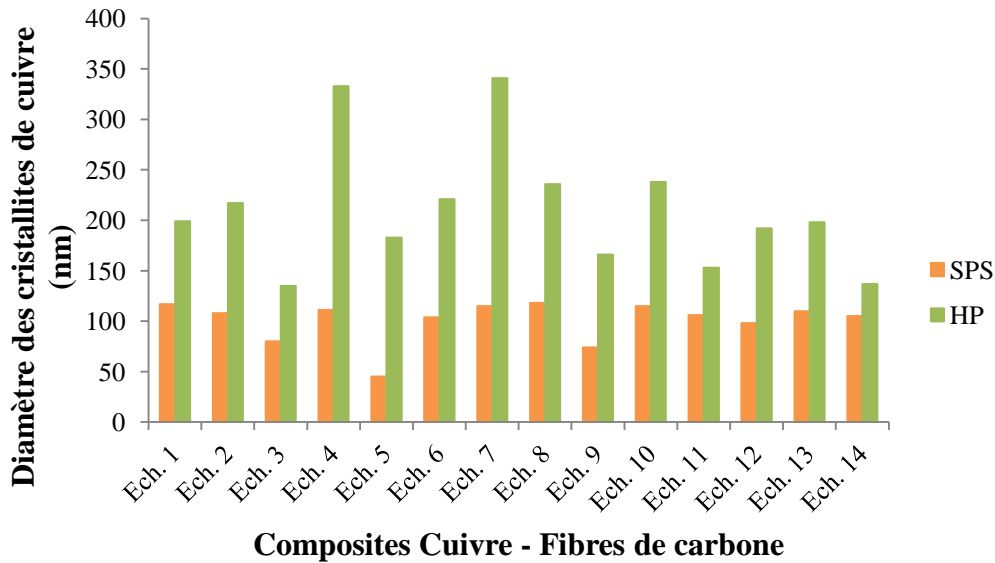


Figure II. 15 : Evolution du diamètre des cristallites de cuivre pour des matériaux composites cuivre-fibres de carbone en fonction de la méthode de densification (adapté de (ULL, 2010)).

II.3. Etape d'extrusion du fil Cu-NTC

La dernière étape de mise en forme du matériau est une étape d'extrusion à chaud. Cette étape permet de passer d'une préforme densifiée par pressage uni-axial à chaud à un fil extrudé au diamètre souhaité. Différentes publications ont montré l'amélioration des propriétés physiques – principalement mécaniques- de matériaux à matrice aluminium après une étape d'extrusion (KWO, 2009) (KWO, 2010) (KUR, 2011). Néanmoins, très peu de travaux ont été publiés sur le matériau cuivre-NTC obtenu par extrusion à chaud et liés à des propriétés électriques. L'institut Fraunhofer en Allemagne a réussi à produire un fil de diamètre 1,75 mm d'un matériau composite Cu-NTC par extrusion à chaud. Une différence de conductivité a été constatée sur le fil Cu-NTC suivant que la mesure ait été faite dans la direction parallèle ou perpendiculaire à la direction de pressage. Cela démontre que le matériau composite extrudé présente des propriétés anisotropes dues à la présence de nanotubes de carbone et que l'extrusion peut être une solution pour aligner les nanotubes dans la matrice. Néanmoins, aucune amélioration de la conductivité n'a été constatée comparé au cuivre pur (Cf. Figure II. 16).

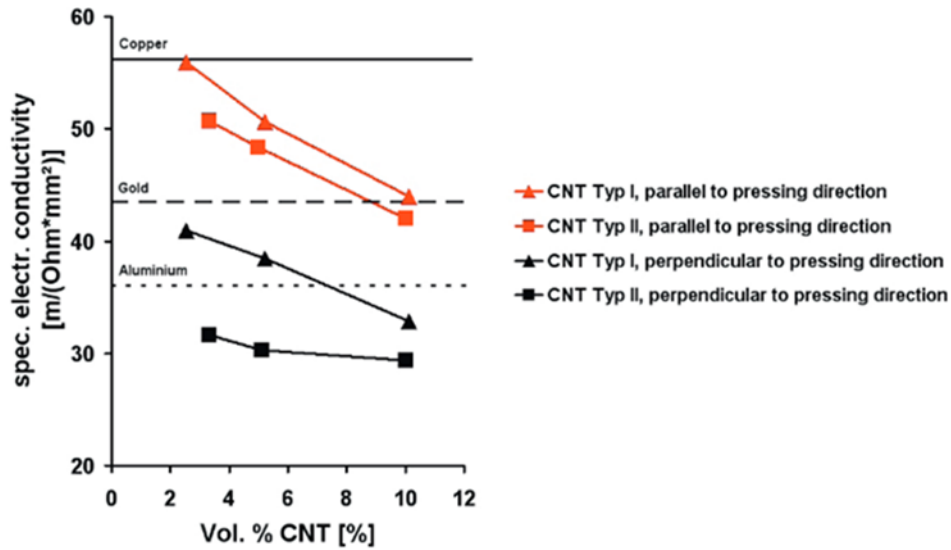


Figure II. 16 : Conductivité électrique de fils Cu-NTC obtenus par extrusion à chaud (FRA, 2014)

III. Techniques de caractérisation du matériau composite Cuivre-Nanotubes de carbone

Comme décrit en début de ce chapitre, les poudres initiales de cuivre et de nanotubes de carbone ont été caractérisées par différentes techniques. Il en est de même, pour les matériaux composites finaux. En effet, aussi bien sur les préformes que sur les fils extrudés des caractérisations thermiques, électriques et mécaniques ont été effectuées.

III.1. Caractérisation des propriétés thermiques

La conductivité thermique d'un nanotube de carbone est estimée à 1500 et 6000 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour des nanotubes multi-parois et mono-paroi respectivement. Leur incorporation dans une matrice cuivre avec une conductivité thermique de 400 $W.m^{-1}.K^{-1}$ devrait conduire à un matériau composite possédant de meilleures propriétés thermiques. Or, comme mentionné dans le Chapitre 1, l'amélioration de la conductivité thermique du cuivre atteint difficilement les 3% d'augmentation. Cela est principalement dû à la mauvaise résistance thermique d'interface entre le cuivre et le renfort.

Les mesures thermiques ont été effectuées sur des pastilles de diamètre 6 mm et hauteur 3,2 mm. La méthode de mesure utilisée est la méthode « laser flash » sur l'appareil LFA 457 de la société Netzsch. Cet appareil permet de mesurer la diffusivité thermique d'un matériau *i.e.*, sa capacité à transmettre un signal de température d'un point à un autre du matériau. La conductivité thermique du matériau *i.e.*, la quantité d'énergie transmise par unité de surface et de temps sous un gradient de température de 1K, est ensuite calculée d'après l'Equation II. 11.

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad \text{Equation II. 11}$$

Avec λ la conductivité thermique du matériau en $W.m^{-1}.K^{-1}$, α la diffusivité thermique en $m^2.s$, ρ la masse volumique en $kg.m^{-3}$ et C_p la capacité calorifique du matériau en $J.kg^{-1}.K^{-1}$.

La masse volumique a été déterminée par mesure de densité par la méthode géométrique et la capacité calorifique du matériau par une simple loi des mélanges comprenant les fractions volumiques du renfort et de la matrice et les C_p de chaque composant déterminés précédemment (Cf. Caractérisation par DSC).

III.1.a Influence de la couche de graphite sur la conductivité thermique du matériau

Avant la mesure de diffusivité, une fine couche de graphite en spray est pulvérisée sur les surfaces du matériau et ce afin de rendre la surface du matériau composite à mesurer non réfléchissante au laser. Néanmoins, le dépôt de cette couche de graphite peut avoir des conséquences négatives sur les résultats de diffusivités thermiques comme l'ont montrées Cernuschi et al. (CER, 2002). Ils ont pu vérifier l'influence de la couche de graphite déposée en considérant le matériau comme un tri-couche *i.e.*, une couche de graphite, une couche de cuivre, une couche de graphite. Le modèle de Vogt-Reuss pour les matériaux en série permet de calculer la conductivité thermique globale du matériau (Equation II. 12) :

$$K_{Globale} = \frac{1}{\left(\frac{2\delta_{Graphite}}{(\delta_{Matériau} + 2\delta_{Graphite}) K_{Graphite}}\right) + \left(\frac{1 - \frac{2\delta_{Graphite}}{\delta_{Matériau} + 2\delta_{Graphite}}}{K_{Matériau}}\right)} \quad \text{Equation II. 12}$$

Avec $K_{Globale}$ la conductivité thermique globale ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) du matériau tri-couche, $\delta_{Graphite}$ l'épaisseur de la couche de graphite (m), $K_{Graphite}$ la conductivité thermique du graphite ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), $\delta_{Matériau}$ l'épaisseur du matériau (m) et $K_{Matériau}$ la conductivité thermique du matériau ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

La méthode de pulvérisation du graphite se fait à l'aide d'un spray et manuellement ce qui limite grandement la reproductibilité de la pulvérisation. Afin de déterminer l'épaisseur de la couche déposée, des analyses par profilométrie optique ont permis de mettre en évidence que la couche déposée n'est pas homogène. En effet, l'épaisseur de graphite est en moyenne de 2,12 μm , mais des épaisseurs de 12 μm ont été constatées à certains endroits de l'échantillon. La Figure II. 17 montre l'évolution de la conductivité thermique d'un matériau de cuivre pur en fonction de la couche de graphite déposée. La conductivité thermique du graphite est considérée comme étant égale à 24 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ comme mentionnée dans les travaux de Cernuschi et al. L'influence négative de la couche de graphite sur la conductivité globale du matériau est clairement démontrée. En effet, avec une épaisseur de graphite de 12 μm , la conductivité du cuivre chute de près de 10%. Par conséquent, toutes les valeurs obtenues lors d'une expérience de diffusivité thermique seront légèrement sous estimées.

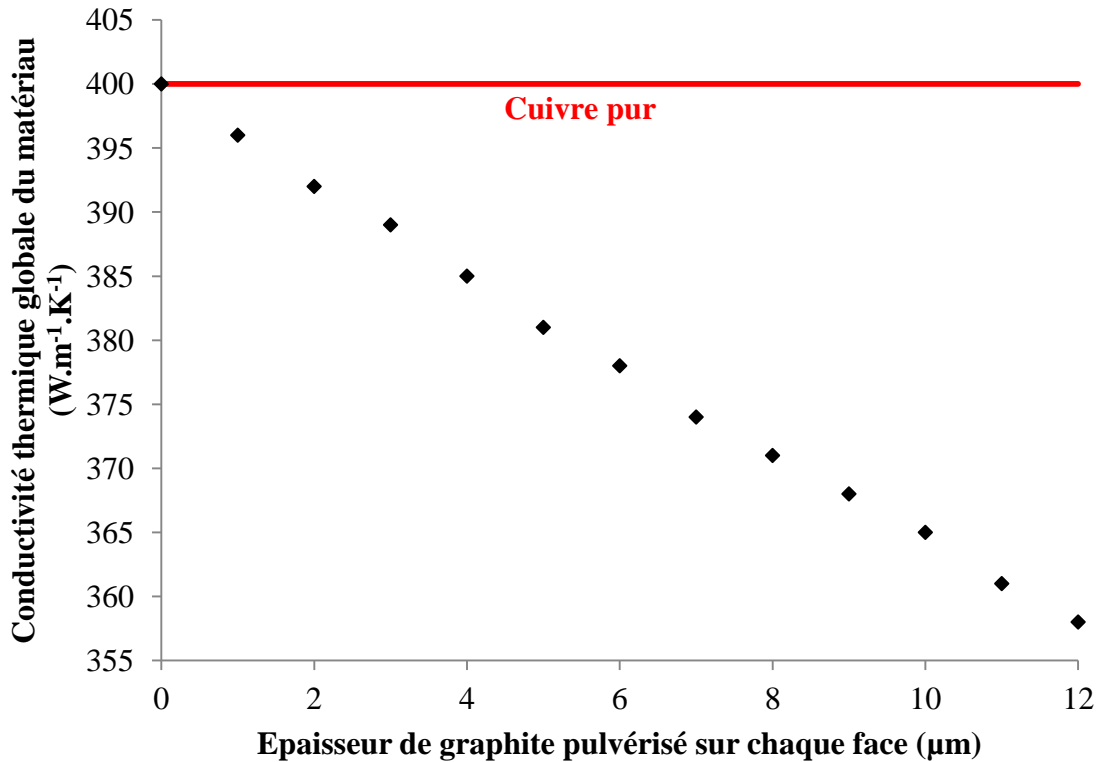


Figure II. 17 : Evolution de la conductivité du cuivre en fonction de la couche de graphite déposée

III.1.b Modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al.

Les analyses par diffusivité thermique permettent également d'évaluer la dispersion des nanotubes de carbone au sein de la matrice cuivre. En effet, quantifier la dispersion n'est pas aisée et la technique la plus souvent employée dans la littérature est l'analyse par microscopie électronique à transmission. Néanmoins, cette technique ne permet pas de donner une information à l'échelle macroscopique du matériau.

Le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al. consiste en une approche du milieu effectif d'une matrice de conductivité K_m et d'inclusions de conductivité K_i . Ce modèle est généralement valable pour de faibles concentrations volumiques d'inclusions car chaque inclusion est considérée comme étant dispersée et sans interaction avec les autres. Dans le cas d'inclusions de type ellipsoïdales et dispersées *e.g.*, des nanotubes de carbone, le modèle sera valable jusqu'à la percolation. Au-delà du seuil de percolation, le modèle est considéré comme sous estimant les valeurs, et cela est d'autant plus vrai lorsque $K_i/K_m > 100$ (NAN, 2003).

La conductivité thermique globale d'un matériau cuivre-nanotube est exprimée à l'aide de l'Equation II. 13 :

$$K_{11}^* = K_{22}^* = K_m \frac{2 + f[\beta_{11}(1 - L_{11})(1 + \langle \cos^2 \theta \rangle) + \beta_{33}(1 - L_{33})(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle)]}{2 - f[\beta_{11}L_{11}(1 + \langle \cos^2 \theta \rangle) + \beta_{33}L_{33}(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle)]} \quad \text{Equation II. 13}$$

$$K_{33}^* = K_m \frac{1 + f[\beta_{11}(1 - L_{11})(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle) + \beta_{33}(1 - L_{33})(\langle \cos^2 \theta \rangle)]}{1 - f[\beta_{11}L_{11}(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle) + \beta_{33}L_{33}(\langle \cos^2 \theta \rangle)]}$$

Avec K_{11}^* , K_{22}^* , et K_{33}^* la conductivité thermique globale du matériau ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) le long des axes X_1^* , X_2^* et X_3^* (Cf. Figure II. 18).

L_{11} et L_{33} sont des facteurs géométriques dépendant de la forme des inclusions. En règle générale pour des inclusions de type nanotubes, $L_{11} = 0,5$ et $L_{33} = 0$

$$L_{11} = \frac{p^2}{2(p^2 - 1)} - \frac{p}{2(p^2 - 1)^{3/2}} \cosh^{-1} p$$

Equation II. 14

$$L_{33} = 1 - 2L_{11}$$

Avec p le facteur de forme du nanotube de carbone correspondant au ratio de la longueur du tube sur le diamètre de ce dernier.

$$\beta_{ii} = \frac{K_c^{ii} - K_m}{K_m + L_{ii}(K_c^{ii} - K_m)}$$

Equation II. 15

$$K_{ii}^c = \frac{K_{CNT}}{(1 + \gamma L_{ii} \frac{K_{CNT}}{K_m})}$$

Equation II. 16

$$\gamma = \left(2 + \frac{1}{p}\right) * \frac{R_{th} K_m}{d}$$

Equation II. 17

Avec K_c^{ii} la conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) le long de l'axe X_i , K_m et K_{CNT} la conductivité thermique de la matrice et du tube respectivement ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et R_{th} la résistance thermique d'interface ($\text{m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$).

Par conséquent, le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al. dépend de plusieurs paramètres qui sont :

- Le diamètre du nanotube d
- La longueur du nanotube l
- La conductivité thermique du nanotube K_{CNT}
- La conductivité thermique de la matrice K_m
- La résistance thermique d'interface R_{th}
- L'orientation des nanotubes dans la matrice $\langle \cos^2 \theta \rangle$

Afin de comprendre quel(s) paramètre(s) joue(nt) un rôle important sur la valeur de conductivité globale du matériau, différentes valeurs ont été attribuées pour quatre paramètres ci-dessus ($d, l, R_{th}, \langle \cos^2 \theta \rangle$). Notons que le modèle est valable dans le cas de nanotubes dispersés. Très souvent dans la littérature, la percolation se produit entre 0 et 2% volumique.

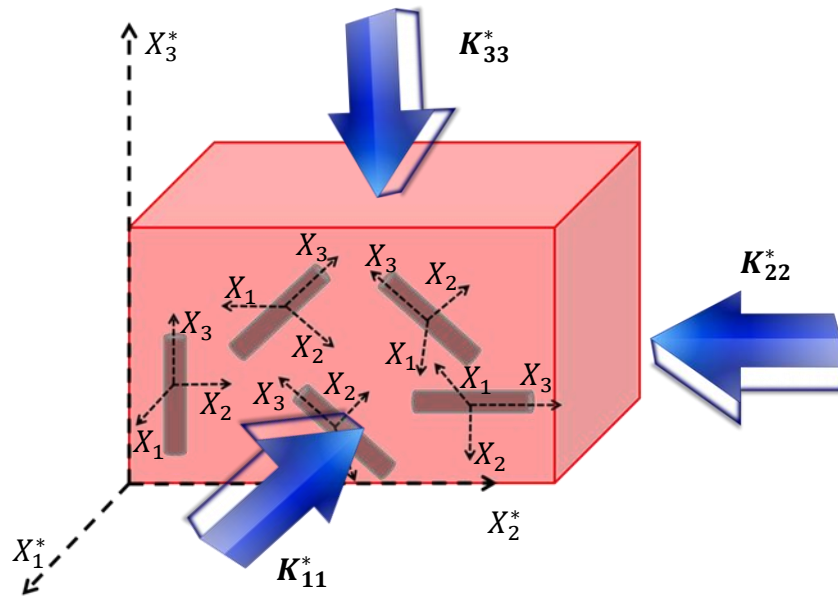


Figure II. 18 : Schéma représentant un matériau Cu-NTC et les directions associées

a) Influence du diamètre et de la longueur du tube

Tous les autres paramètres ont été définis tels que :

- $K_{CNT} = 3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Cette valeur de conductivité thermique est souvent retrouvée dans la littérature car elle correspond en moyenne à la conductivité thermique de nanotubes multi-parois.

- $K_m = 400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $R_{th} = 8,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$

La valeur de la résistance thermique d'interface a été mesurée par Huxtable et al. (HUX, 2003) sur des nanotubes dispersés dans de l'eau à l'aide d'un surfactant. Cette valeur est désormais utilisée dans de nombreux articles scientifiques.

- $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$

Dans ce cas, les NTC sont orientés aléatoirement dans les trois directions de l'espace et $K_{11}^* = K_{22}^* = K_{33}^* = K^*$

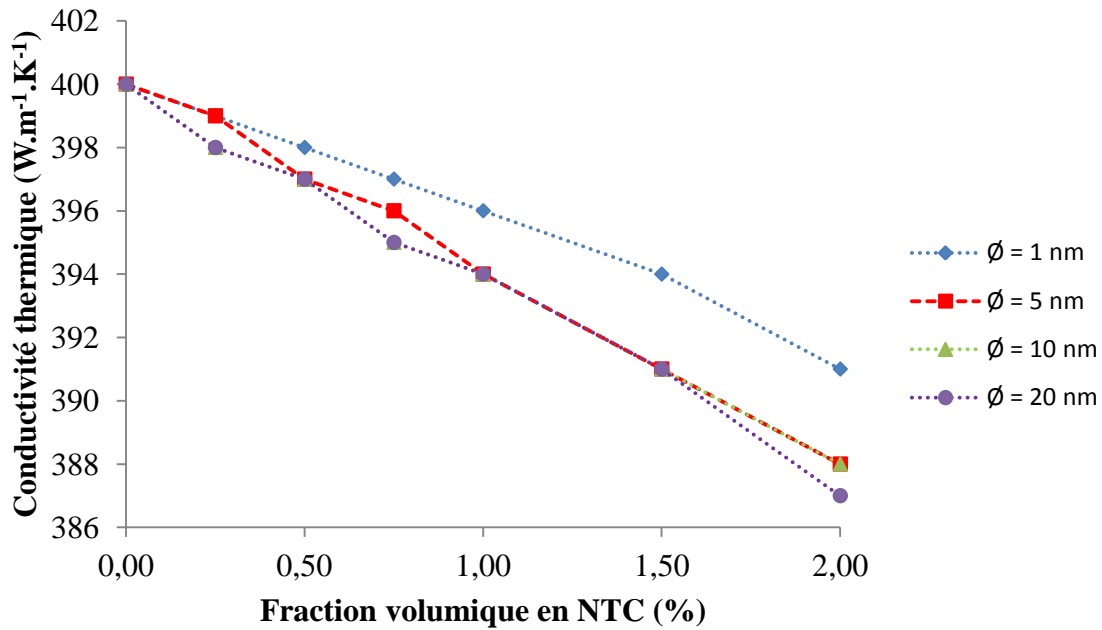


Figure II. 19 : Influence du diamètre du nanotube ($l=1 \mu\text{m}$) sur la conductivité thermique calculée avec le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al.

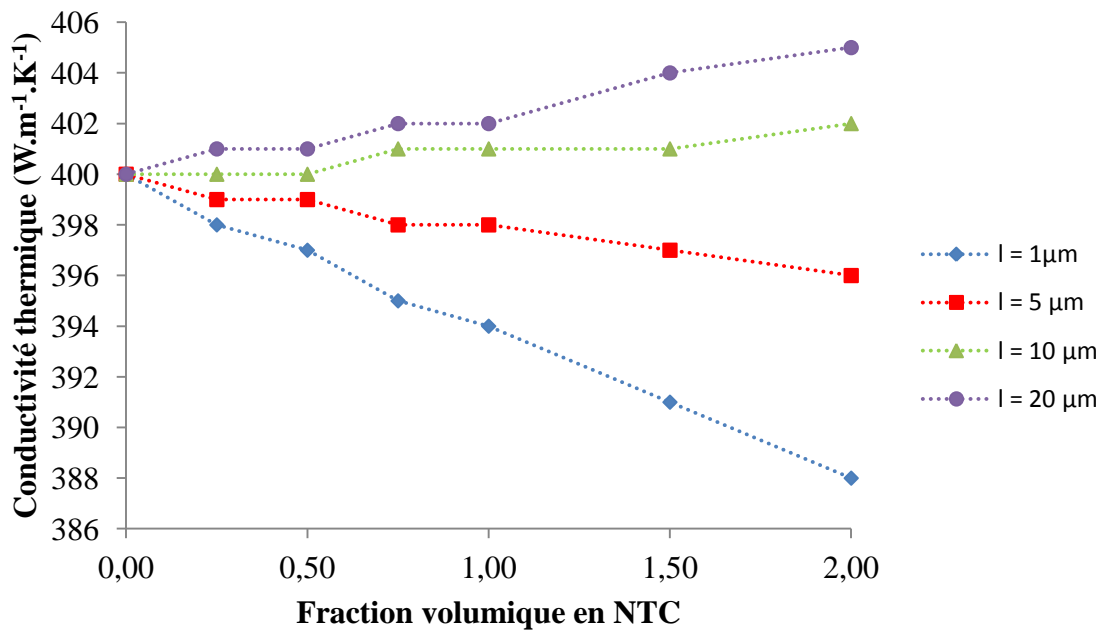


Figure II. 20 : Influence de la longueur du nanotube ($\varnothing=10 \text{ nm}$) sur la conductivité thermique calculée avec le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al.

D'après la Figure II. 19, une très faible différence de conductivité thermique est constatée lorsque le diamètre du nanotube varie pour une longueur de nanotube donnée. Un écart de $4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ au maximum est calculé sur la conductivité globale du matériau pour un diamètre de nanotube compris entre 1 et 20 nm. A l'inverse, d'après la Figure II. 20, la longueur du nanotube semble être un paramètre important. En effet, plus la longueur du tube augmente, plus la conductivité du matériau augmente également (pour un diamètre donné). De plus, à

partir d'une certaine longueur de tube, il serait possible d'obtenir un matériau plus conducteur thermiquement que le cuivre seul. Néanmoins, le modèle ne prend pas en compte le seuil de percolation des nanotubes de carbone. Il est à noter que d'un point de vue expérimental, longueur et diamètre sont d'une importance cruciale puisque le seuil de percolation dépend de ces deux paramètres.

b) Influence de l'alignement des nanotubes de carbone

Le paramètre $\langle \cos^2\theta \rangle$ représente la moyenne des différentes orientations des nanotubes au sein de la matrice cuivre. Deux cas limites peuvent être distingués: $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ représente une orientation aléatoire et dans les trois directions de l'espace des NTC et $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$ représente un alignement des NTC selon une direction préférentielle.

Tous les autres paramètres ont été définis tels que :

- $K_{CNT} = 3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $K_m = 400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $R_{th} = 8,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$
- $\varnothing = 10 \text{ nm}$
- $l = 5 \mu\text{m}$

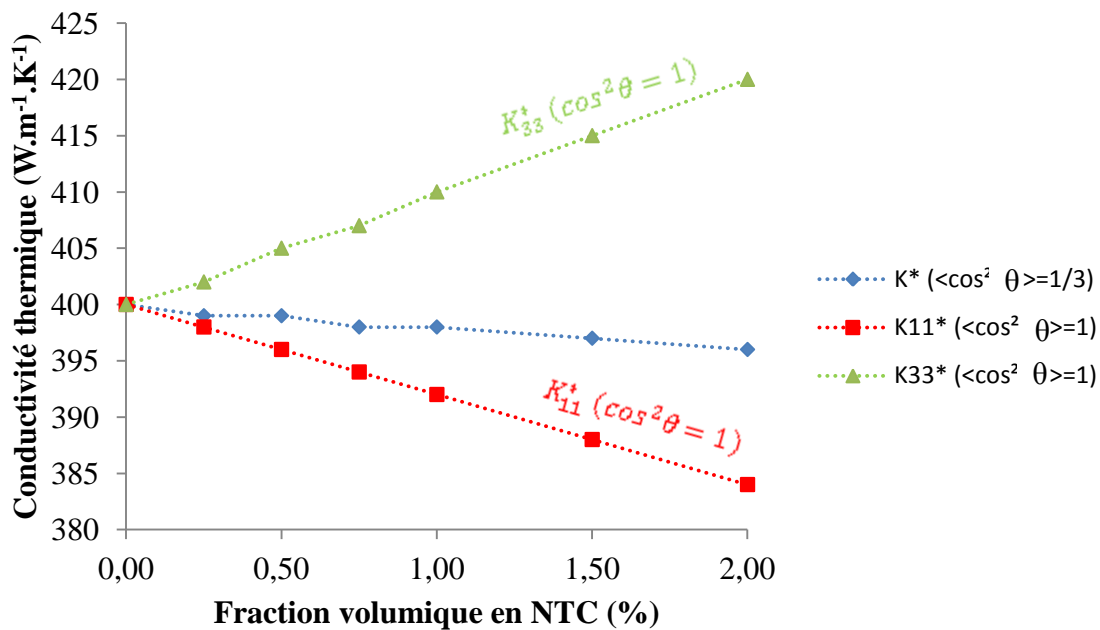


Figure II. 21 : Influence de l'orientation des nanotubes de carbone dans la matrice sur les propriétés thermiques du matériau d'après le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al.

D'après la Figure II. 21, l'orientation des nanotubes dans la matrice a une influence sur la conductivité thermique globale du matériau. En effet, plus le nanotube est orienté dans la direction du flux de chaleur, plus le matériau sera un bon conducteur thermique. Ce résultat tend à confirmer par la suite l'intérêt de l'extrusion pour la mise en forme du matériau final

puisque cette technique a pour objectif d'aligner l'axe des nanotubes parallèle à la direction d'extrusion.

c) Influence de la résistance thermique d'interface

La résistance thermique d'interface est induite par les propriétés des interfaces renfort-matrice. Elle peut être considérée comme une fine barrière thermique de conductivité K_{th} et d'épaisseur δ séparant chaque nanotube de la matrice cuivre. La résistance thermique d'interface s'exprime à l'aide de l'Equation II. 18 :

$$R_{th} = \lim_{K_{th}, \delta \rightarrow 0} (\delta / K_{th}) \quad \text{Equation II. 18}$$

Tous les autres paramètres ont été définis tels que :

- $K_{CNT} = 3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $K_m = 400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $\varnothing = 10 \text{ nm}$
- $l = 5 \mu\text{m}$
- $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$

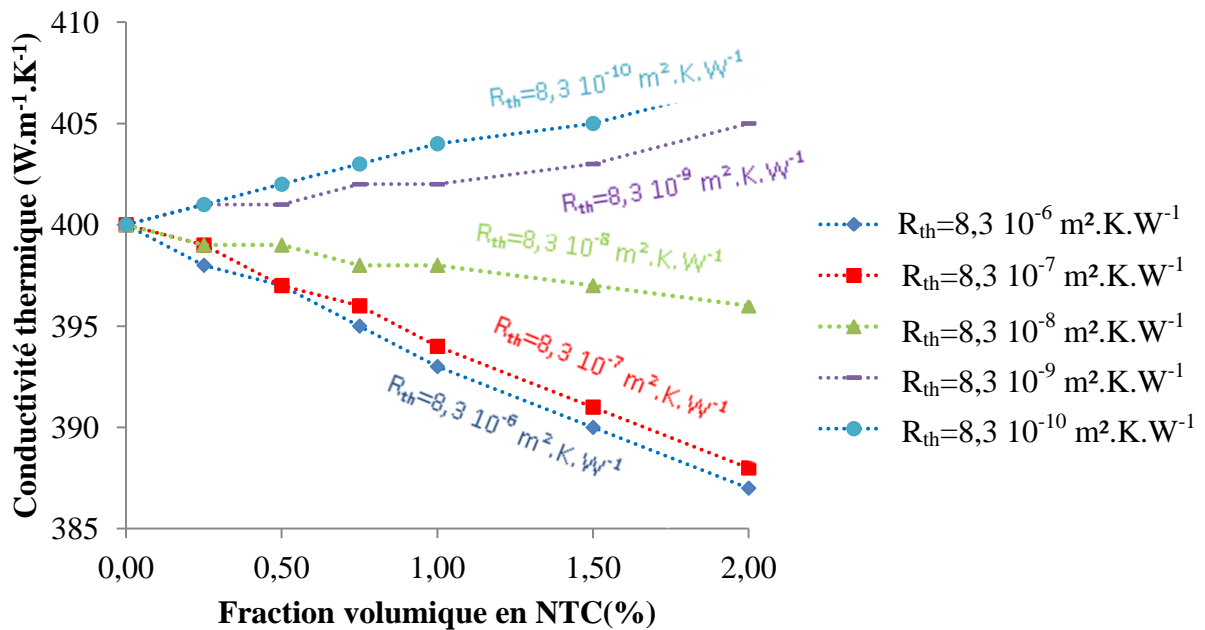


Figure II. 22 : Influence de la résistance thermique d'interface sur les propriétés thermiques du matériau d'après le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al.

La résistance thermique d'interface est un paramètre crucial qui gouverne à lui seul la conductivité thermique. Une résistance thermique inférieure à $8,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$ permettrait d'obtenir un matériau plus conducteur thermiquement que le cuivre. Néanmoins, des travaux peuvent être envisagés pour diminuer cette résistance d'interface tels que le dépôt de plots de cuivre en surface du tube ou encore la fonctionnalisation acide des nanotubes pour créer une liaison chimique renfort-matrice (le couple Cu-NTC est chimiquement inerte).

III.2. Caractérisation des propriétés électriques

Les nanotubes de carbone sont considérés comme étant d'excellents conducteurs électriques et qui peuvent admettre des densités de courant de l'ordre de 10^9 A.cm² (WEI, 2001) contre 10^7 A.cm² pour le cuivre. Lors de la mesure électrique, différents paramètres sont à prendre en compte afin de ne pas obtenir une mesure erronée tels que la température du fil, les dimensions précises du matériau *e.g.*, épaisseur, diamètre, des facteurs de forme dépendant de la géométrie du matériau, des effets d'accumulation de charges entre les pointes de mesure et le matériau. Au cours de cette thèse, différents matériaux ont été élaborés et caractérisés électriquement : des pastilles de diamètre 6 mm et épaisseur 3,2 mm ainsi que des fils extrudés de différents diamètres ($3 \text{ mm} < \varnothing < 6 \text{ mm}$).

L'appareillage développé ainsi que les mesures électriques associées ont été effectuées au laboratoire I2M-TREFLE de l'ENSAM Bordeaux dans l'équipe du Pr. Jean-Luc Battaglia et par le Dr. Abdelack Saci.

III.2.a Appareillage utilisé

Pour effectuer la mesure électrique à l'aide d'un système quatre pointes, un nanovoltmètre couplé à une source de courant ont été utilisés (Cf. Figure II. 23). Un mode appelé « mode Delta » a été utilisé sur le nanovoltmètre, ce qui a permis de s'affranchir des effets d'accumulation de charges entre l'échantillon et les pointes de mesure. Le « mode Delta » consiste à faire la moyenne des tensions mesurées lorsque le courant injecté va de la borne positive à négative puis de la borne négative à positive. L'espacement entre chaque pointe de mesure est de $s=1,6 \text{ mm}$, et l'épaisseur des pointes en tungstène est de l'ordre de $40 \mu\text{m}$, pour une intensité maximum les traversant de 1 A.

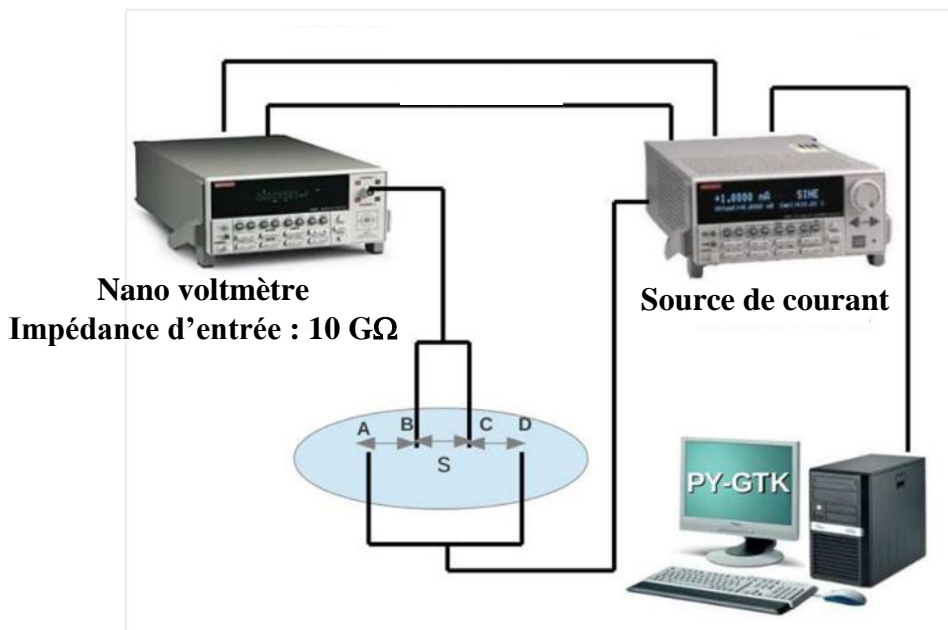


Figure II. 23 : Schéma de l'appareillage pour les mesures électriques développé au laboratoire I2M-TREFLE

III.2.b Mesures électriques sur des pastilles de diamètre 6 mm

Les premières mesures électriques sur le matériau cuivre et cuivre-NTC ont été effectuées sur des pastilles de diamètre environ 6 mm et d'épaisseur environ 3,2 mm. Le montage expérimental utilisé correspond à la Figure II. 24.

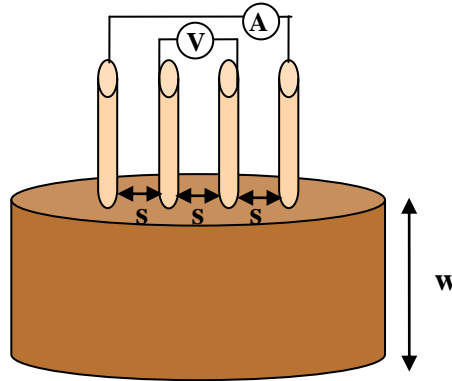


Figure II. 24 : Dispositif expérimental 4-pointes pour la mesure électrique sur pastille Ø 6 mm

La résistance électrique de la pastille se calcule à l'aide de l'Equation II. 19 :

$$R = U/I \quad \text{Equation II. 19}$$

Avec R la résistance électrique en Ω , U la tension mesurée à l'aide du nanovoltmètre (V) et I l'intensité délivrée par le générateur (105 mA).

La conductivité électrique des pastilles est calculée avec l'Equation II. 20.

$$\sigma = \frac{I \ln(2) G}{V \pi w F} \quad \text{Equation II. 20}$$

Avec σ la conductivité électrique de la pastille, I l'intensité délivrée (105 mA), V la tension mesurée (V), w l'épaisseur de la pastille (m), G un facteur de forme relié au diamètre de la pastille et déterminé expérimentalement et F un facteur de forme relié à l'épaisseur de la pastille (SMI, 1957). Pour des pastilles aux dimensions suivantes : Ø= 6 mm et w=3,2 mm, les facteurs de forme valent $G= 1,505$ et $F=0,6336$.

III.2.c Mesures électriques sur des fils

La configuration dite « normale » a été utilisée pour la mesure sur fil (Cf. Figure II. 25). Cette configuration permet d'injecter le courant à chaque extrémité du fil pendant que les pointes en tungstène posées sur la génératrice du fil mesurent la tension. L'avantage de cette configuration est d'avoir une injection du courant éloignée de la mesure de tension. La conductivité électrique se calcule à l'aide de l'Equation II. 21.

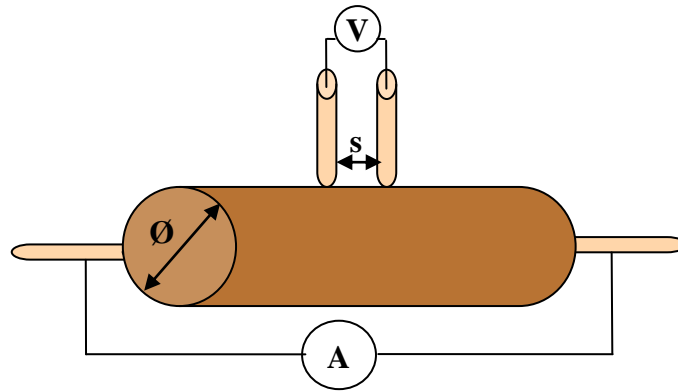


Figure II. 25 : Dispositif expérimental en configuration « normale » pour la mesure électrique sur fil

$$\sigma_e = \frac{4 s}{\pi \varnothing^2 R} \quad \text{Equation II. 21}$$

Avec s la distance entre les deux pointes de mesure de tension en m ($s=4,8$ mm), \varnothing le diamètre du fil en m et R la résistance mesurée en Ω .

Au vu de l'Equation II. 21, nous remarquons que la valeur du diamètre est cruciale pour une bonne mesure de la conductivité électrique. La Figure II. 26 montre la variation de la valeur de conductivité électrique pour un fil de cuivre de diamètre initial 6 mm et une variation de diamètre de plus ou moins 5%. La valeur de la résistance est fixée à $2,93 \cdot 10^{-6} \Omega$. On constate qu'une variation de la mesure du diamètre de plus ou moins 5% entraîne une erreur de plus ou moins 10% sur la valeur de la conductivité électrique calculée.

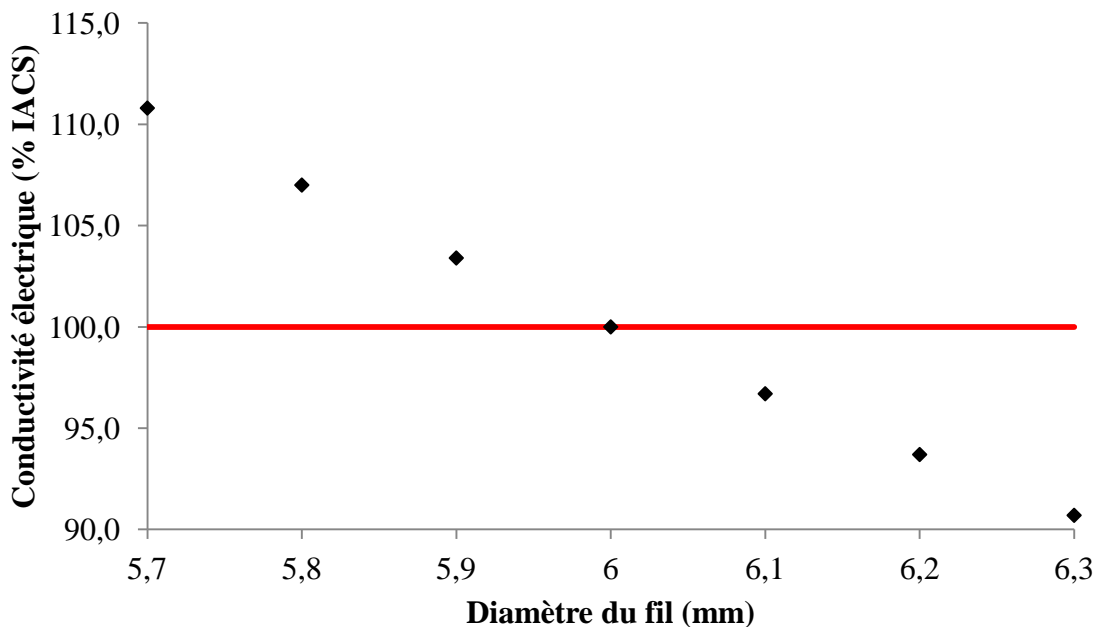


Figure II. 26 : Evolution de la conductivité électrique d'un fil de cuivre pur en fonction du diamètre pour une valeur de résistance donnée

Le calcul d'incertitude sur la mesure de conductivité électrique par la méthode des dérivées partielles montre que le diamètre est la source la plus importante d'incertitude. En effet, Δs est de l'ordre de 10^{-6} m, ΔR est de l'ordre de $10^{-8} \Omega$ et $\Delta \varnothing$ est de l'ordre de 10^{-5} m.

$$\Delta\sigma = \left| \frac{\partial\sigma}{\partial s} \right| \Delta s + \left| \frac{\partial\sigma}{\partial\emptyset} \right| \Delta\emptyset + \left| \frac{\partial\sigma}{\partial R} \right| \Delta R$$

Equation II. 22

$$\Delta\sigma = \frac{4s}{\pi\emptyset^2 R} \left[\frac{\Delta s}{s} + 2 \frac{\Delta\emptyset}{\emptyset} + \frac{\Delta R}{R} \right]$$

III.3. Caractérisation des propriétés mécaniques

Des caractérisations par micro-indentation Vickers ont été effectuées sur les matériaux avant extrusion à chaud. L'intérêt de ces expérimentations est de comprendre l'influence de l'ajout de nanotubes de carbone sur la dureté du matériau. Le principe de la micro-indentation Vickers est de venir pénétrer le matériau à l'aide d'un indenteur de forme pyramidale à base carrée (Cf. Figure II. 27). Les dimensions de l'empreinte laissée sur le matériau permettent de remonter à la dureté du matériau à l'aide de l'Equation II. 23.

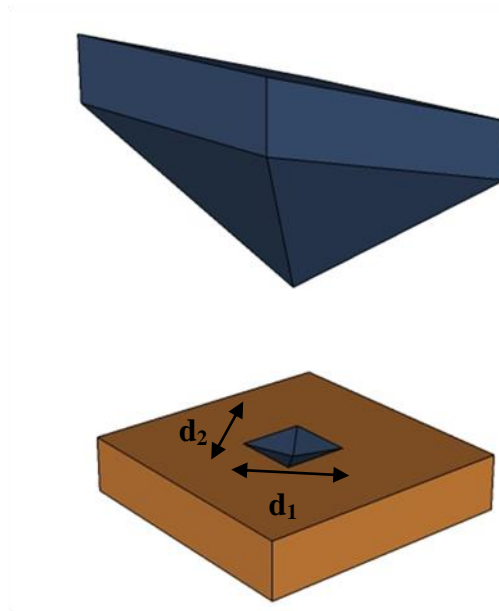


Figure II. 27 : Schéma expliquant le principe de la micro-indentation Vickers

$$H_v = 1,854 \frac{F}{d^2}$$

Equation II. 23

Avec F la force appliquée en kgf, et d la moyenne des diagonales d_1 et d_2 en mm

Références bibliographiques

(ALV, 2000) L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard, S. Rols, E. Anglaret, D. Laplaze, J.L. Sauvajol, “Resonant Raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes”, *Chemical Physics Letters* 316 (2000) 186-190.

(ARR, 2014) Site web www.array-nano.com, consulté le 10 avril 2014

(BAL, 1984) I. Balberg, N. Binenbaum, N. Wagner, “Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system”, *Physical Review Letters* 52 (1984) 1465-1468.

(BAR, 1999) J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelin court, F. Fillaux, “Spectrométrie Raman”, *Techniques de l'ingénieur*, réf. p2865, 10 septembre 1999.

(BAR, 2008) J. Barcena, V. Martinez, R. Martinez, J. Maudes, J-I. Sarries, I. Caro, J-J. González, J. Coletto, “Consolidation of carbon nanofiber/copper composites by hot-pressing and spark plasma sintering: a comparative study”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8 (2008) 1-6.

(BEL, 2005) T. Belin, F. Epron, “Characterization methods of carbon nanotubes: a review”, *Materials Science and Engineering B* 119 (2005) 105-118.

(BER, 2007) L. Berhan, A.M. Sastry, “Modeling percolation in high-aspect ratio fiber systems. I. Soft-core versus Hard-core models”, *Physical Review E* 75 (2007) 042011-1 042011-8.

(CER, 2002) F. Cernuschi, L. Lorenzoni, P. Bianchi, A. Figari, “the effects of sample surface treatments on laser flash thermal diffusivity measurements”, *Infrared Physics & Technology* 43 (2002) 133-138.

(CHA, 2005) S.I. Cha, K.T. Kim, S.N. Arshad, C.B. Mo, S.H. Hong, “Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing”, *Advanced Materials* 17 (2005) 1377-1381.

(CHU2, 2010) K. Chu, H. Guo, C. Jia, F. Yin, X. Zhang, X. Liang, H. Chen, “Thermal properties of carbon nanotube-copper composites for thermal management applications”, *Nanoscale Research Letters* 5 (2010) 868-874.

(DiL, 2007) R.A. DiLeo, B.J. Landi, R.P. Raffaele, “Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman Spectroscopy”, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 064307.

(DRE, 2002) M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito, “Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes”, *Carbon* 40 (2002) 2043-2061.

(DON, 2001) S.R. Dong, J.P. Tu, X.B. Zhang, “An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes”, *Materials Science and Engineering A* 313 (2001) 83-87.

(FIR, 2011) I. Firkowska, A. Boden, A-M. Vogt, S. Reich, “Effect of carbon nanotube surface modification on thermal properties of copper-CNT composites”, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 17541-17546.

(FRA, 2014) T. Weißgärber, T. Hutsh, “Metal/carbon nanotube composites”, Institut Fraunhofer, www.ifam.fraunhofer.de, consulté le 5 juin 2014.

(KIM, 2006) K.T. Kim, S.I. Cha, S.H. Hong, S.H. Hong, “Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites”, *Materials Science and Engineering A* 430 (2006) 27-33.

(KIM, 2007) K.T. Kim, S.I. Cha, S.H. Hong, “Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites”, *Materials Science and Engineering A* 449-451 (2007) 46-50.

(KIM, 2008) K.T. Kim, J. Eckert, S.B. Menzel, T. Gemming, S.H. Hong, “Grain refinement assisted strengthening of carbon nanotube reinforced copper matrix nanocomposites”, *Applied Physics Letters* 92 (2008) 121901-1-3.

(KUR, 2011) H. Kurita, H. Kwon, M. Estili, A. Kawasaki, “Multi-walled carbon nanotube-aluminum matrix composites prepared by combination of hetero-agglomeration method, spark plasma sintering and hot extrusion”, *Materials Transactions* 52 (2011) 1960-1965.

(KWO, 2009) H. Kwon, M. Estili, K. Takagi, T. Miyazaki, A. Kawasaki, “Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites”, *Carbon* 47 (2009) 570-577.

(KWO, 2010) H. Kwon, D.H. Park, J-F. Silvain, A. Kawasaki, “Investigation of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials”, *Composites Science and Technology* 70 (2010) 546-550.

(LAL, 2013) M. Lal, S.K. Singhal, I. Sharma, R.B. Mathur, “An alternative improved method for the homogeneous dispersion of CNTs in Cu matrix for the fabrication of Cu/CNTs composites”, *Applied Nanoscience* 3 (2013) 29-35.

(LIU, 2012) Z.Y. Liu, S.J. Xu, B.L. Xiao, P. Xue, W.G. Wang, Z.Y. Ma, “Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites”, *Composites: Part A* 43 (2012) 2161-2168.

(MUR, 2006) H. Murphy, P. Papakonstantinou, T.I.T, Okpalugo, “Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups”, *Journal of Vacuum Science and Technology B* 24 (2006) 715-720.

(NAN, 2003) C-W. Nan, Z. Shi, Y. Lin, “A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites”, *Chemical Physics Letters* 375 (2003) 666-669.

(NANO, 2014) Site web www.nanocyl.com, consulté le 10 avril 2014

(PEN, 2012) C. Penu, G-H. Hu, A. Fernandez, P. Marchal, L. Choplin, “Rheological and electrical percolation thresholds of carbon nanotube/polymer nanocomposites”, *Polymer Engineering and Science* 52 (2012) 2173-2181.

(PIN, 2006) C. Ping, F. Li, Z. Jian, J. Wei, “Preparation of Cu/CNT composite particles and catalytic performance on thermal decomposition of ammonium perchlorate”, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 31 (2006) 452-455.

(ULL, 2010) J.M Ullbrand, J.M. Córdoba, J. Tamayo-Aritzondo, M.R. Elizalde, M. Nygren, J.M. Molina-Aldareguia, M. Odén, “Thermomechanical properties of copper carbon nanofibre composites prepared by spark plasma sintering and hot pressing”, *Composites Science and Technology* 70 (2010) 2263-2268.

(VIN, 2008) C. Vincent, “Le composite cuivre / nanofibres de carbone”, Thèse de l’Université de Bordeaux (3664), soutenue le 19 novembre 2008.

(WEI, 2001) B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, “Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes”, *Applied Physics Letters* 79 (2001) 1172-1174.

(XU, 2007) L. Xu, X. Chen, W. Pan, W. Li, Z. Yang, Y. Pu, “Electrostatic-assembly carbon nanotube-implanted copper composite spheres”, *Nanotechnology* 18 (2007) 1-4.

Index des tableaux

Tableau II. 1 : Données fournisseurs pour des nanotubes multi-parois de chez Nanocyl (NANO, 2014) et des nanotubes mono-paroi de chez Arry Nano (ARR, 2014)	48
Tableau II. 2 : Capacités calorifiques pour des MWCNT et SWCNT pour différentes températures	50
Tableau II. 3 : Informations extraites du spectre Raman pour des NTC mono-paroi	53
Tableau II. 4 : Informations extraites de 3 spectres Raman pour des NTC multi-parois	54
Tableau II. 5 : Mesure de diamètre sur des NTC multi-parois	56

Index des figures

Figure II. 1 : Micrographies d'une poudre de cuivre dendritique obtenue par microscopie électronique à balayage à trois grossissements différents	49
Figure II. 2 : Capacité calorifique de la poudre de cuivre dendritique utilisée dans cette étude	50
Figure II. 3 : Schéma concernant les phénomènes d'émission, d'absorption et de diffusion (BAR, 1999).....	51
Figure II. 4: Raies caractéristiques de nanotubes de carbone obtenues par spectroscopie Raman (BEL, 2005)	52
Figure II. 5 : Spectre Raman de nanotubes mono-paroi de la société Arry Nano.....	54
Figure II. 6 : Spectre Raman de nanotubes multi-parois de la société Nanocyl	55
Figure II. 7 : Micrographies de nanotubes de carbone multi-parois de la société Nanocyl.....	55
Figure II. 8 : Analyse thermogravimétrique sur des nanotubes multi-parois a) sous air et b) sous Argon.....	56
Figure II. 9 : Analyse thermogravimétrique sur des nanotubes mono-paroi.....	57
Figure II. 10 : Matériau composite contenant des nanotubes de carbone a) avant le seuil de percolation et b) après le seuil de percolation	58
Figure II. 11 : Schéma représentant le modèle « Soft-core spherocylinder »	59
Figure II. 12 : Schéma représentant le modèle « Hard-core spherocylinder ».....	60
Figure II. 13 : Evolution de la valeur du seuil de percolation en fonction de la valeur "t" dans le modèle « Hard-core »	61
Figure II. 14 : Poudre Cu@NTC obtenue par la méthode de dispersion au niveau moléculaire. a) Micrographie MEB et b) schéma de la structure Cu@NTC en « collier de perle » (adapté de (KIM, 2008)), c) schéma de NTC implantés dans un grain de cuivre (adapté de (CHA, 2005)).	63
Figure II. 15 : Evolution du diamètre des cristallites de cuivre pour des matériaux composites cuivre-fibres de carbone en fonction de la méthode de densification (adapté de (ULL, 2010)).	65
Figure II. 16 : Conductivité électrique de fils Cu-NTC obtenus par extrusion à chaud (FRA, 2014).....	66
Figure II. 17 : Evolution de la conductivité du cuivre en fonction de la couche de graphite déposée	68
Figure II. 18 : Schéma représentant un matériau Cu-NTC et les directions associées	70
Figure II. 19 : Influence du diamètre du nanotube ($l=1 \mu\text{m}$) sur la conductivité thermique calculée avec le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al.	71
Figure II. 20 : Influence de la longueur du nanotube ($\varnothing=10 \text{ nm}$) sur la conductivité thermique calculée avec le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al.	71
Figure II. 21 : Influence de l'orientation des nanotubes de carbone dans la matrice sur les propriétés thermiques du matériau d'après le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al.	72
Figure II. 22 : Influence de la résistance thermique d'interface sur les propriétés thermiques du matériau d'après le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al.	73

Figure II. 23 : Schéma de l'appareillage pour les mesures électriques développé au laboratoire I2M-TREFLE	74
Figure II. 24 : Dispositif expérimental 4-pointes pour la mesure électrique sur pastille Ø 6 mm	75
Figure II. 25 : Dispositif expérimental en configuration « normale » pour la mesure électrique sur fil	76
Figure II. 26 : Evolution de la conductivité électrique d'un fil de cuivre pur en fonction du diamètre pour une valeur de résistance donnée.....	76
Figure II. 27 : Schéma expliquant le principe de la micro-indentation Vickers	77

Chapitre 3

Elaboration du matériau composite cuivre-nanotubes de carbone par pressage uni-axial à chaud

Sommaire

<i>Sommaire</i>	85
I. Dispersion des nanotubes de carbone et densification du matériau composite	86
I.1. Etape de dispersion	86
I.1.a Protocole de dispersion pour la « voie solide »	86
I.1.b Protocole de dispersion pour la « voie liquide »	87
I.2. Etude de la qualité de la dispersion	89
I.2.a Etude de la qualité de la dispersion à l'échelle macroscopique	90
I.2.b Etude de la qualité de la dispersion à l'aide d'un modèle théorique de type Maxwell-Garnett	92
I.2.c Augmentation de la quantité de nanotubes dispersibles	94
II. Caractérisations physiques de pastilles Cu-x%NTC	95
II.1. Caractérisation des propriétés dans la direction parallèle à l'axe de pressage 96	
II.1.a Caractérisation thermique	96
II.1.b Caractérisation électrique	97
II.1.c Caractérisation mécanique	99
II.2. Caractérisation des propriétés dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage	102
II.2.a Caractérisation thermique	103
II.2.b Caractérisation électrique	107
II.2.c Caractérisation mécanique	110
III. Etude de la microstructure des pastilles Cu-NTC	110
III.1. Principe de l'EBSD	111
III.1.a Dispositif expérimental	111
III.1.b Importance de l'état de surface de l'échantillon	111
III.2. Résultats de l'analyse EBSD	113
III.2.a Etude du paramètre IQ	113
III.2.b Analyse de la taille des grains et de leur orientation	115
III.2.c Analyse de la texture	118
IV. Bilan	122
Références bibliographiques	123
Index des tableaux	124
Index des figures	125

I. Dispersion des nanotubes de carbone et densification du matériau composite

I.1. Etape de dispersion

La première étape dans l'élaboration d'un matériau composite cuivre-nanotubes de carbone est la dispersion de ces derniers dans la matrice cuivre. Comme mentionné dans le chapitre précédent, différentes techniques de dispersion ont été recensées dans la littérature. Afin de comprendre l'influence de la dispersion des nanotubes sur les propriétés physiques de la matrice, deux techniques de dispersion ont été sélectionnées :

- La dispersion par simple mélange mécanique des poudres de cuivre et de nanotubes de carbone. Par la suite cette technique portera la dénomination « Voie solide ».
- La dispersion par mélange au niveau moléculaire où l'utilisation combinée d'ultrasons, d'un surfactant et d'un sel de cuivre permet l'obtention d'une suspension stable de nanotubes. Par la suite cette technique portera la dénomination « Voie liquide ».

I.1.a Protocole de dispersion pour la « voie solide »

Afin d'obtenir la fraction volumique désirée, une quantité définie de nanotubes de carbone et de poudre de cuivre est mélangée pendant deux heures dans un mélangeur planétaire. La Figure III. 1 est une photographie de la poudre cuivre-nanotubes après deux heures de mélange. Les masses noires observées sont des agglomérats de nanotubes de carbone. Par conséquent, la dispersion par « voie solide » ne semble pas conduire à une poudre composite homogène.

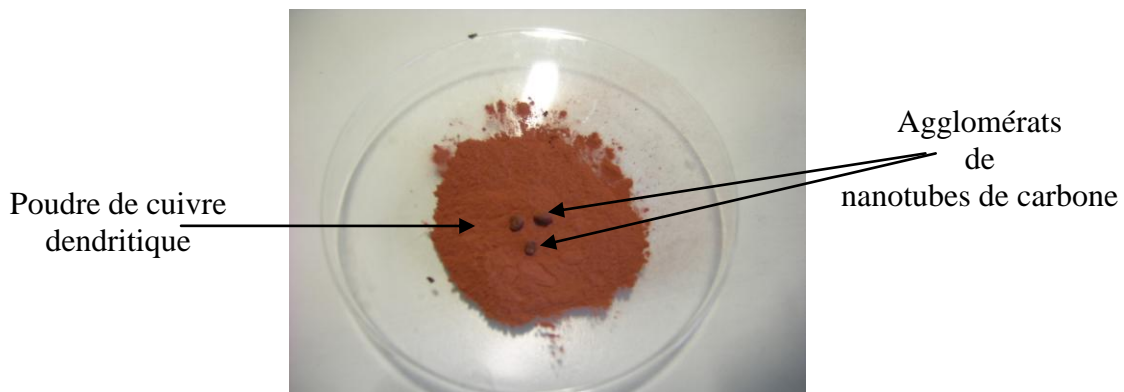


Figure III. 1 : Photographie du mélange Cu-NTC par la « voie solide »

Pour casser les agglomérats de nanotubes, un second essai réalisé en utilisant 8 billes d'acier d'un diamètre de 5 mm ont été ajoutées au mélange (procédé appelé « voie solide bis » pour la suite). D'après la Figure III. 2a, aucun agglomérat de nanotubes de carbone à l'échelle macroscopique n'est observé. Néanmoins, la micrographie par balayage électronique de la Figure III. 2b indique la présence d'agglomérats de nanotubes de carbone de taille comprise entre 5 et 10 μm .

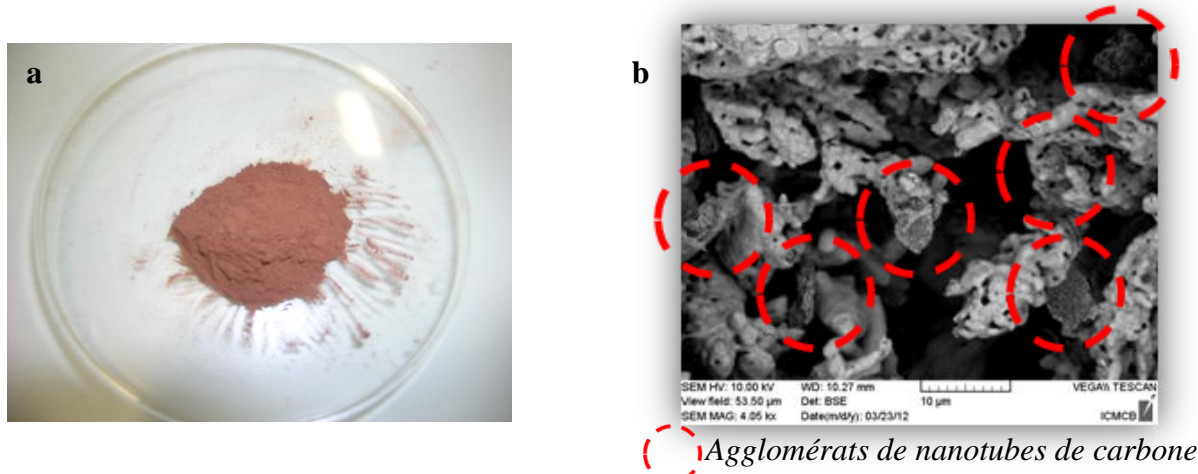


Figure III. 2 : a) Photographie de la poudre composite cuivre-nanotubes après mélange et ajout de billes d'acier et b) micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre composite laissant apparaître des agglomérats de nanotubes de carbone

I.1.b Protocole de dispersion pour la « voie liquide »

40 mg de nanotubes de carbone multi-parois sont ajoutés dans 100 ml d'eau distillée et 1 g de Sodium Dodécyl Sulfate à 10 % .m (SDS, $C_{12}H_{25}NaO_4S$). Le SDS joue le rôle de surfactant en s'enroulant autour du nanotube de carbone et cela a pour conséquence d'individualiser chaque nanotube en créant une force électrostatique répulsive. L'ensemble est mis sous ultrasons pendant une heure à une fréquence de 20 kHz et une puissance de 100 W. Puis, une masse de 0,8 g de nitrate de cuivre tri-hydrate ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3(H_2O)$) est ajouté. L'ensemble est porté à une température de 95°C pendant environ 1 heure et sous agitation magnétique. A la fin de cette étape, la suspension composée de nanotubes de carbone, de nitrate de cuivre, de SDS et d'eau distillée est traitée thermiquement 1 heure à 250°C puis 2 h à 400°C. Cette étape de traitement thermique permet de brûler le SDS et de transformer le nitrate de cuivre en oxyde de cuivre CuO. La dernière étape consiste à réduire la poudre CuO@NTC sous atmosphère réductrice $Ar(95\%)/H_2(5\%)$ pour obtenir une poudre enrichie Cu@NTC avec une concentration volumique en nanotubes de carbone de 48,6 % .vol. Néanmoins, d'après les analyses thermogravimétriques (Cf. Chapitre 2), une perte de masse d'environ 3% est constatée sur les nanotubes de carbone multi-parois à 400°C. Par conséquent, après l'étape de réduction, la concentration volumique en nanotubes est de 47,9 % .vol. Afin d'obtenir la fraction volumique en NTC désirée, de la poudre métallique de cuivre dendritique est ajoutée au mélange Cu@NTC. L'ensemble est ensuite mélangé deux heures dans un mélangeur planétaire. L'Equation III. 1 permet de déterminer les quantités de matières premières nécessaires à l'obtention d'une poudre composite possédant les fractions volumiques en cuivre et nanotubes de carbone désirée.

$$\% . vol_{Cu} = \frac{m_{Cu} / \rho_{Cu}}{m_{Cu} / \rho_{Cu} + m_{NTC} / \rho_{NTC}} \text{ et } \% . vol_{NTC} = \frac{m_{NTC} / \rho_{NTC}}{m_{NTC} / \rho_{NTC} + m_{Cu} / \rho_{Cu}} \quad \text{Equation III. 1}$$

Avec m_{Cu} la masse de cuivre (g), ρ_{Cu} la masse volumique du cuivre ($8,96 \text{ g.cm}^{-3}$), m_{NTC} la masse de nanotubes de carbone (g) et ρ_{NTC} la masse volumique des nanotubes de carbone ($1,8 \text{ g.cm}^{-3}$)

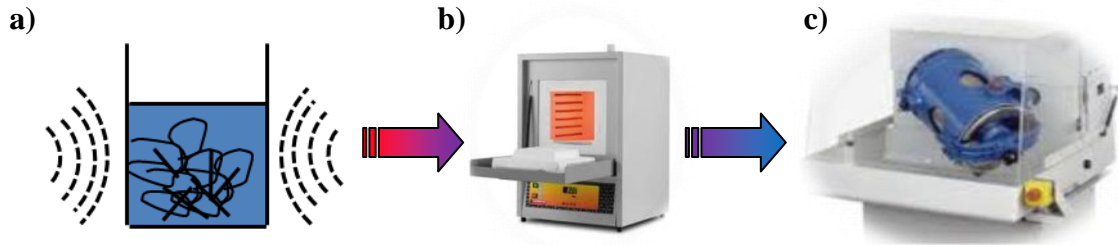


Figure III. 3 : Procédé d'obtention d'une poudre homogène par utilisation de la voie liquide. a) Dispersion des NTC, b) traitement thermique et c) mélange des poudres Cu@NTC et de cuivre métallique

Au cours des différents traitements thermiques sous air et Ar/H₂, des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées afin de suivre le processus de décomposition et d'affirmer que la réaction est totale à la fin des traitements thermiques. D'après la Figure III. 4, la décomposition du nitrate de cuivre (« poudre initiale ») en oxyde de cuivre CuO (« poudre intermédiaire ») puis en cuivre métallique (« poudre finale ») est totale comme le représente les diffractogrammes des poudres.

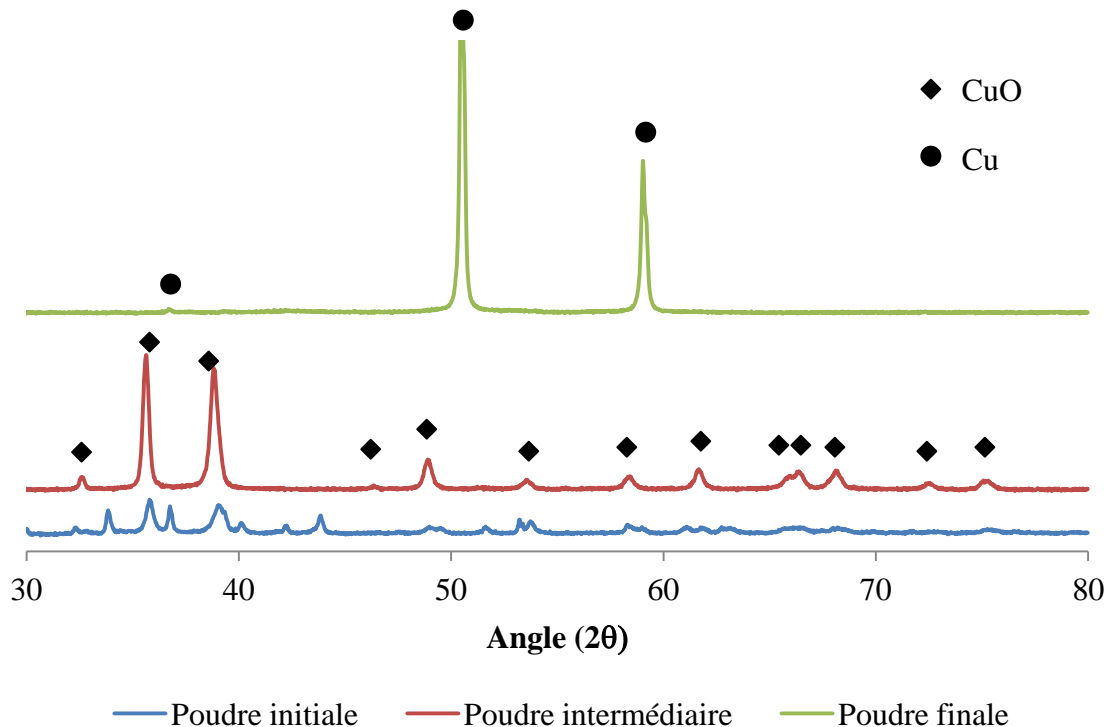


Figure III. 4 : Diffractogrammes de la poudre initiale, intermédiaire et finale lors du traitement thermique

La densification des poudres obtenues (Cf. Figure III. 3c) se fait par la suite par pressage uni-axial à chaud avec un chauffage par induction. Les conditions de pressage sont référencées dans le Tableau III. 1 :

Tableau III. 1 : Conditions d'élaboration des matériaux composites par pressage uni-axial à chaud

Température	650°C
Force appliquée	60 MPa
Temps de pressage	20 min
Atmosphère	Vide primaire (10^{-1} mbar)

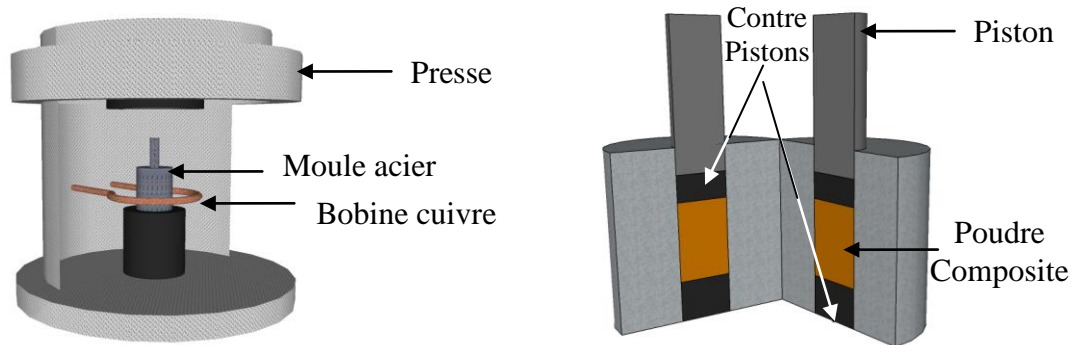


Figure III. 5 : a) Schéma de la presse lors du pressage uni-axial à chaud et b) coupe longitudinale du moule utilisé

Différents matériaux ont été élaborés par pressage uni-axial à chaud :

- Des pastilles de $\varnothing=6$ mm pour mesurer la diffusivité thermique dans la direction parallèle à l'axe de pressage.
- Des pastilles parallélépipédiques aux dimensions suivantes : $L=40$ mm, $l=35$ mm et $e=7$ mm. Ces préformes ont permis i) de mesurer la diffusivité thermique dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage et ii) d'effectuer des mesures de macro-indentation Vickers. Enfin, elles ont été utilisées comme préformes avant l'étape d'extrusion.

1.2. Etude de la qualité de la dispersion

Une fois les matériaux densifiés, leurs propriétés physiques sont caractérisées. Néanmoins, les résultats obtenus doivent être analysés avec précaution. En effet, étudier la qualité de la dispersion est primordial avant de pouvoir émettre des conclusions sur les propriétés du matériau. Le plus souvent, la qualité de la dispersion est quantifiée après analyses par MET, cependant ces analyses ne donnent des informations qu'à l'échelle locale d'observation du matériau (nanométrique à micrométrique pour ce type de matériau). Deux types d'observation ont été menés pour étudier la qualité de la dispersion : i) une observation à l'échelle macroscopique pour tenter d'observer visuellement des agglomérats de nanotubes de carbone et ii) une comparaison des résultats expérimentaux avec un modèle théorique de type Maxwell-Garnett qui permet de prédire la conductivité thermique du matériau.

I.2.a Etude de la qualité de la dispersion à l'échelle macroscopique

Une des premières méthodes pour étudier la qualité de la dispersion est l'observation macroscopique des échantillons densifiés. La Figure III. 6 présente des micrographies numériques de pastilles Cu-x%NTC ($x \in [0 ; 3]$) de $\varnothing=6$ mm et hauteur 3,2 mm densifiés par pressage à chaud.

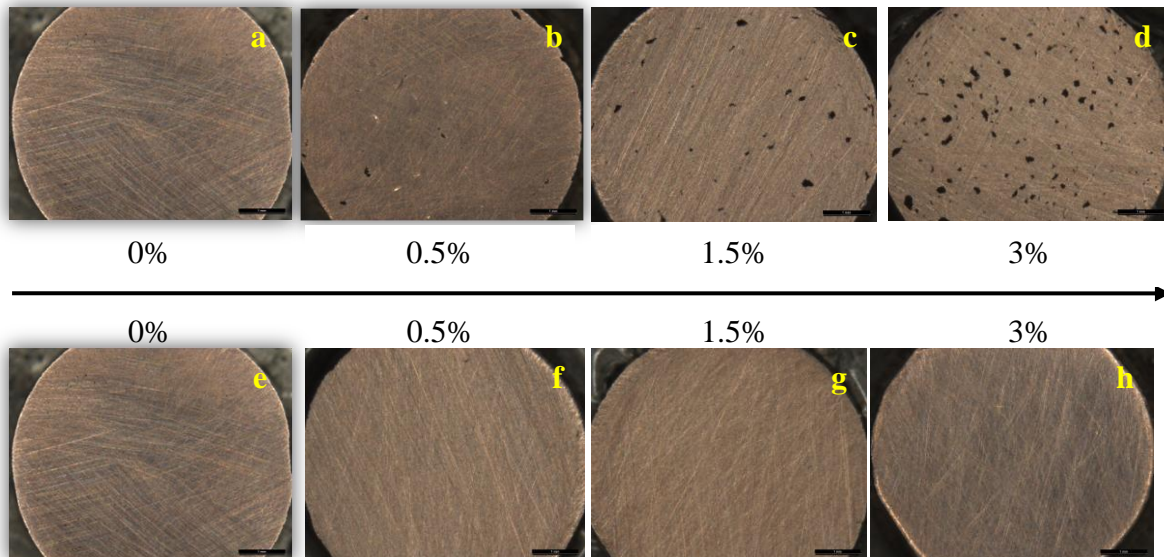


Figure III. 6 : Photographies de pastilles Cu-x%NTC $\varnothing=6$ mm élaborées par a) b) c) d) « Voie solide bis » et e) f) g) h) « Voie liquide »

Pour les échantillons élaborés par la « voie solide bis », des « tâches noires » (porosité ou agglomérats de NTC) sont visibles à la surface des matériaux composites Cu-NTC pour des fractions volumiques en NTC supérieures à 0,5 % .vol. Des analyses par microscopie électronique à balayage (en mode électrons secondaires et en mode électrons rétrodiffusés) ainsi qu'une cartographie d'analyse chimique (EDS) montrent très clairement que ces « tâches noires » sont directement associées à des agglomérats de NTC qui se forment lors de l'étape de mélange Cu+NTC (Cf. Figure III. 7). La concentration de ces agglomérats augmente avec la fraction volumique de nanotubes de carbone.

A l'inverse, pour les matériaux composites élaborés par « voie liquide », aucun agglomérat, à cette échelle d'observation, n'est visible à la surface des matériaux. Cependant, les faibles fractions volumiques en NTC (0 à 10 % .vol), leur taille nanométrique ($\varnothing= 9,5$ nm) et les artefacts possibles induits pendant la préparation des échantillons (polissage mécanique), rendent difficile voire impossible la visualisation de précipités de NTC de taille nanométrique. Ainsi, afin d'obtenir des informations à l'échelle nanométrique sur la dispersion des NTC dans une matrice métallique, des analyses, autres que macroscopiques, sont nécessaires. Le paragraphe suivant montre comment, en utilisant des mesures macroscopiques de propriétés physiques de matériaux composites massifs (dans le cas présent la conductivité thermique) et en s'appuyant sur un modèle théorique lié à ces mesures de

conductivité, la distribution des NTC, pour des fractions volumiques inférieures au seuil de percolation, peut être estimée.

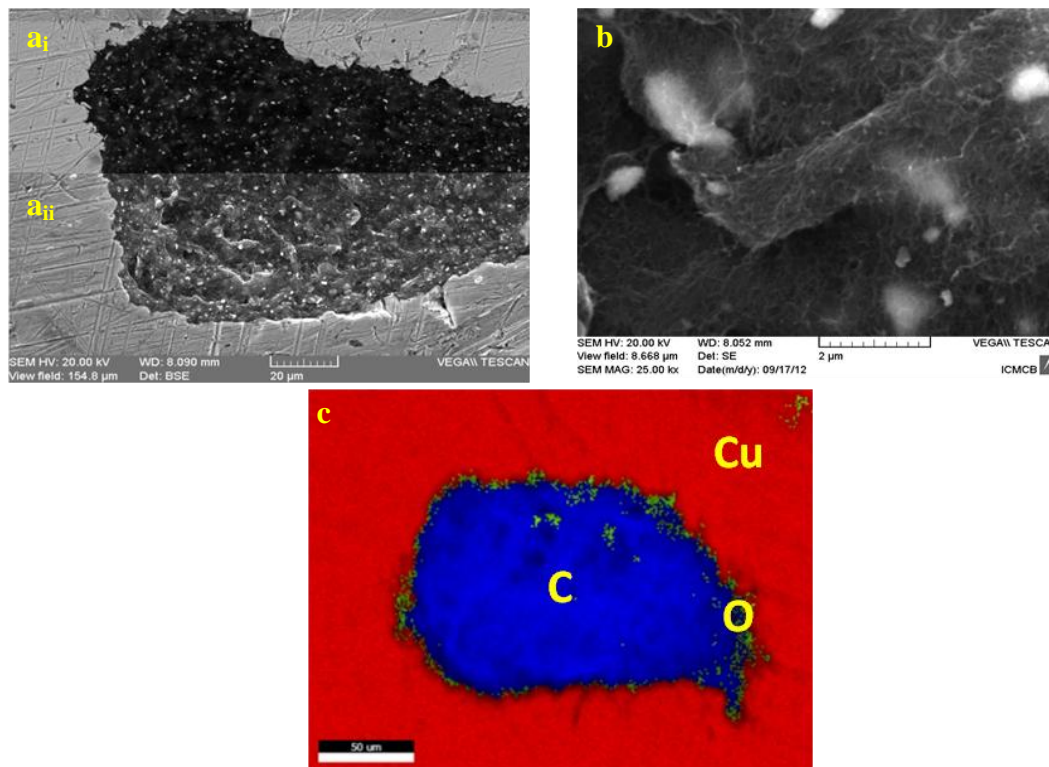


Figure III. 7 : Micrographies MEB a_i) en mode électrons rétrodiffusés, a_{ii}) b) en mode électrons secondaires, et c) cartographie EDS d'un agglomérat de nanotubes de carbone

Le Tableau III. 2 montre la variation de la conductivité thermique des matériaux Cu-NTC élaborés par la « voie solide bis » et la « voie liquide ». Les valeurs de conductivités thermiques (λ) ont été calculées à partir des valeurs de diffusivités thermiques, mesurées par la méthode laser flash. Les densités (ρ) ont été mesurées par la méthode géométrique et les capacités calorifiques (C_p) ont été mesurées par DSC pour chaque composant puis calculés par la loi des mélanges pour le matériau composite. L'influence de la dispersion est clairement démontrée puisque pour les matériaux dont la dispersion n'est pas optimale, la conductivité thermique chute d'environ 30% avec seulement 3% de nanotubes dans la matrice. A l'inverse, les matériaux élaborés par « voie liquide » présente une baisse de la conductivité thermique plus faible (environ 11%) entre 0 et 3%, puis une stagnation de la conductivité thermique entre 3 et 10%. Le Tableau III. 2 résume les densités expérimentales utilisées pour la conversion des valeurs de diffusivités thermiques en conductivités thermiques. Toutes les mesures de diffusivités thermiques ont été effectuées dans la direction parallèle à l'axe de pressage (Cf. Figure III. 8)

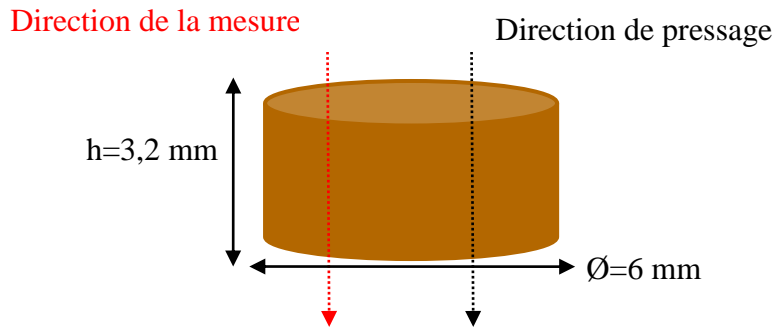


Figure III. 8 : Schéma expliquant la direction de la mesure en diffusivité thermique

Tableau III. 2 : Capacités calorifiques calculées, densités (ρ) et conductivités thermiques (λ) expérimentales mesurées pour les matériaux composites élaborés par la « voie solide bis » et la « voie liquide »

Matériaux	Cp (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	« Voie Solide bis »		« Voie liquide »	
		ρ (%)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	ρ (%)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Cu	388,56	98%	375 ± 8	98%	375 ± 8
Cu-0,5%NTC	389,07	96%	371 ± 9	97%	373 ± 10
Cu-1,0%NTC	389,58	95%	339 ± 9	98%	364 ± 18
Cu-1,5%NTC	390,09	96%	336 ± 9	98%	367 ± 8
Cu-3,0%NTC	391,63	96%	272 ± 9	99%	337 ± 8
Cu-6,0%NTC	395,21	x	x	99%	338 ± 8
Cu-10,0%NTC	399,81	x	x	99%	335 ± 14

I.2.b Etude de la qualité de la dispersion à l'aide d'un modèle théorique de type Maxwell-Garnett

Le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al. permet de prédire la conductivité thermique d'un matériau contenant des NTC si ces derniers sont correctement dispersés dans la matrice. Ce modèle est valable jusqu'au seuil de percolation (Cf. Chapitre 2, 0,25 % .vol <math>\Phi_p < 1,48\% \text{ .vol}</math>). Au-delà du seuil de percolation, le modèle est considéré comme sous-estimant les valeurs de conductivité thermique. Ne pas considérer la valeur du seuil de percolation peut conduire à une mauvaise interprétation des résultats. En effet, en 2010, Chu et al. (CHU, 2010) se sont servis d'un modèle de type MG modifié par Nan et al. pour effectuer une comparaison avec leurs résultats expérimentaux. Néanmoins, dans les résultats présentés, ils ne prennent jamais en compte le seuil de percolation de leurs nanotubes de carbone. Ils en ont conclu que leurs nanotubes étaient bien dispersés entre 0 et 10 % .vol alors que le seuil de percolation était atteint aux alentours de 0,15 % .vol. Par conséquent, modèle et valeurs expérimentales présentaient une bonne corrélation mais l'interprétation donnée était erronée.

La Figure III. 9 représente l'évolution de la conductivité thermique des matériaux Cu-NTC élaborés par la « voie solide bis » et la « voie liquide » en fonction de la teneur en nanotubes exprimée en % volumique ainsi que les prédictions du modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al. Pour l'utilisation du modèle, il a été considéré que les nanotubes de carbone étaient aléatoirement dispersés dans les trois directions de l'espace. La zone de validité du modèle est comprise pour des fractions volumiques en nanotubes de carbone inférieures au seuil de percolation *i.e.*, comprises entre 0 et 1,5 % .vol.

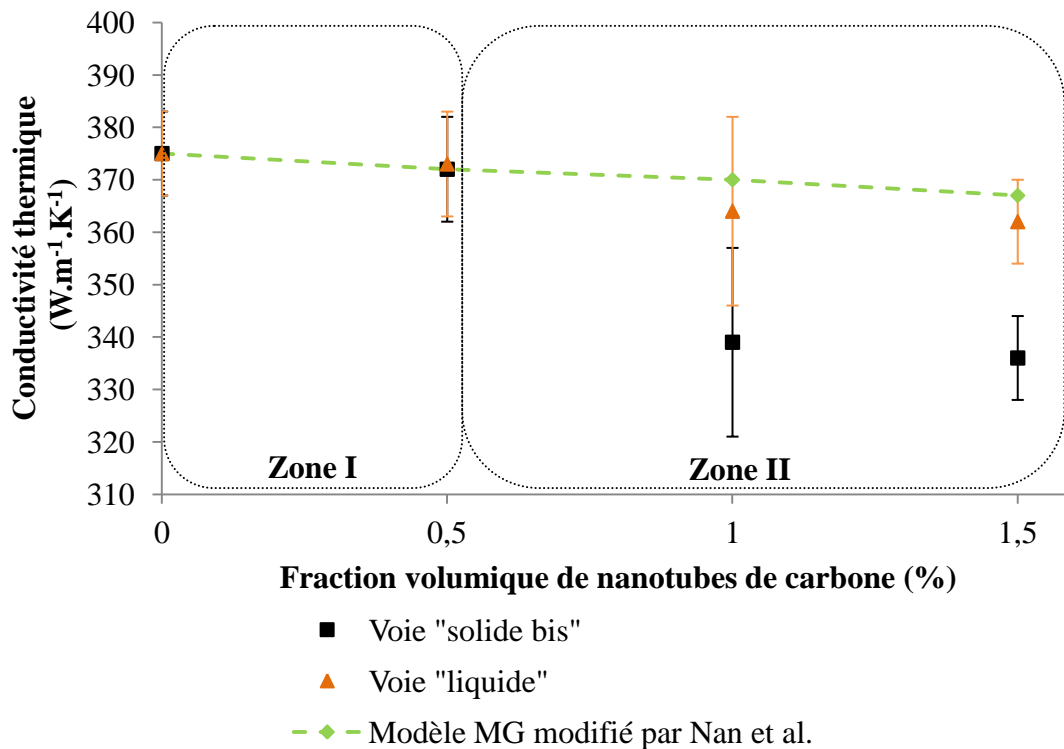


Figure III. 9 : Evolution de la conductivité thermique des matériaux Cu-NTC en fonction de la teneur en NTC et comparaison avec un modèle théorique de type MG

Dans le domaine de validité du modèle, deux zones peuvent être définies. Dans la première zone (Zone I) où le pourcentage volumique en NTC est inférieur à 0,5 % .vol, les matériaux composites élaborés par la « voie solide bis » et par la « voie liquide » suivent le modèle de Nan. En effet, la fraction volumique en NTC étant faible, les agglomérats de NTC formés lors de l'utilisation de la « voie solide bis » ne semblent pas avoir de conséquence sur la conductivité thermique du matériau. Dans la seconde zone (Zone II) où le pourcentage volumique est compris entre 0,5 et 1,5 % .vol, seuls les matériaux élaborés par la « voie liquide » suivent le modèle de Nan. Pour les matériaux élaborés par « voie solide bis », l'écart entre les points expérimentaux et le modèle tend à augmenter quand la fraction volumique en nanotubes de carbone augmente. Les résultats de cette étude corroborent les résultats micrographiques de la Figure III. 6. Ainsi, des mesures macroscopiques de conductivités thermiques de matériaux composites Cu-NTC, pour des fractions volumiques inférieures à la valeur du seuil de percolation, permettent de contrôler la qualité de la dispersion des NTC dans la matrice métallique *i.e.*, le cuivre. Le modèle théorique n'étant valide que pour des

fractions volumiques inférieures ou égales au seuil de percolation des nanotubes, ce dernier ne peut être appliqué pour des concentrations en NTC supérieures à 1,5 %.vol.

I.2.c Augmentation de la quantité de nanotubes dispersibles

Des expériences ont été menées afin d'étudier la faisabilité d'augmenter la quantité de nanotubes de carbone par batch. Selon le procédé décrit précédemment pour la « voie liquide », 40 mg de NTC sont dispersés par batch. Des tests ont été effectués avec une quantité de nanotubes de 80 mg puis comparés avec le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al. (Cf. Figure III. 10). Il en résulte des résultats très similaires entre les deux séries de matériaux ainsi qu'une bonne corrélation avec le modèle théorique. Pour la suite de cette étude, les matériaux préparés le seront avec des batch de 80 mg de NTC.

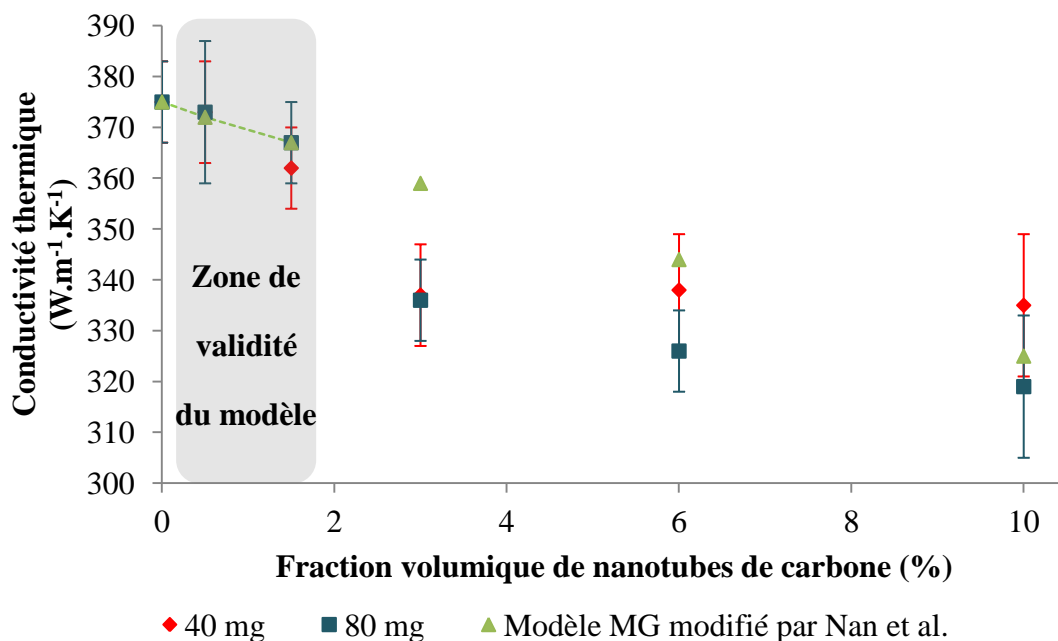


Figure III. 10 : Comparaison des résultats de conductivités thermiques pour des matériaux préparés avec des batch de 40 mg et 80 mg de NTC avec le modèle de MG modifié par Nan et al.

La conductivité thermique du cuivre, élaboré par des procédés de fonderie, a une conductivité thermique comprise entre 400 et 410 W.m⁻¹.K⁻¹ suivant la microstructure du cuivre *e.g.*, taille des grains, porosité. Les matériaux cuivre élaborés par « voie solide » *i.e.*, par métallurgie des poudres, ont une conductivité thermique légèrement inférieure ($\lambda_{Cu} \sim 375 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Cette différence est liée à la microstructure de ce type d'échantillons. En effet, les joints de grains jouent le rôle de barrière thermique qui diminue la conductivité thermique du matériau élaboré par métallurgie des poudres.

Bien que les NTC possèdent une conductivité thermique élevée ($1000 < \lambda_{NTC} < 3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), l'ajout de nanotubes de carbone dans une matrice cuivre n'améliore pas les propriétés thermiques de la matrice. Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation :

- i) La résistance thermique d'interface entre le cuivre le renfort et/ou la résistance d'interface renfort-renfort n'est pas optimale. Par conséquent, le transfert de

propriétés ne se fait pas de manière correcte et les nanotubes jouent le rôle d'impuretés dans la matrice, ce qui conduit à une dégradation des propriétés.

- ii) De part leurs propriétés anisotropes, les nanotubes possèdent deux directions de conduction. Le pressage à chaud induit une orientation des NTC dans la matrice, ce qui conduit à un matériau composite également anisotrope. Le paragraphe §II. *Caractérisations physiques de pastilles Cu-x%NTC* se concentre à démontrer cette hypothèse.

II. Caractérisations physiques de pastilles Cu-x%NTC

Des caractérisations physiques telles que thermiques, électriques et mécaniques ont été effectuées sur les matériaux densifiés par pressage à chaud et usinés suivant deux directions : une direction parallèle à l'axe de pressage et une direction perpendiculaire à l'axe de pressage. Les nanotubes de carbone ayant des propriétés anisotropes, les caractérisations physiques suivant les deux directions doivent permettre de nous renseigner sur l'orientation des renforts dans le matériau. En effet, si les propriétés dans les deux directions sont identiques alors l'orientation des renforts sera la même dans les trois directions de l'espace et la conclusion serait que le pressage uni-axial à chaud n'induit aucune orientation des renforts. Dans le cas contraire où les propriétés physiques seraient différentes suivant les deux directions, cela impliquerait une orientation des NTC lors du pressage uni-axial à chaud (Cf. Figure III. 11).

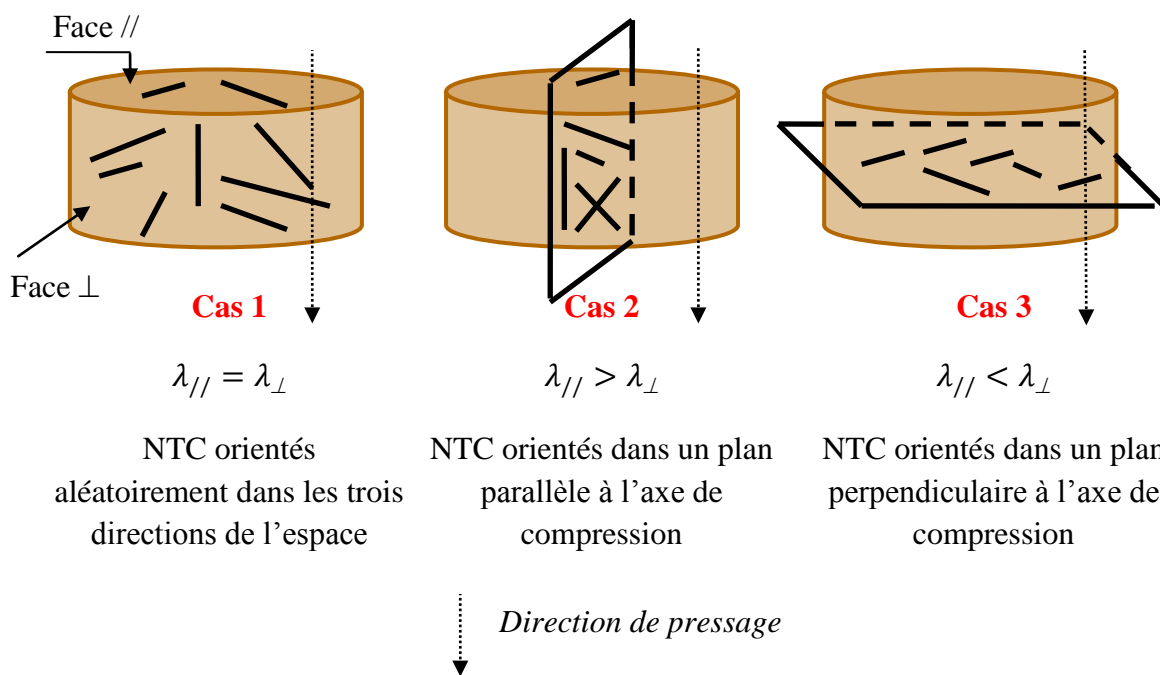


Figure III. 11 : Schéma illustrant les différentes orientations de NTC possibles dans la matrice : a) NTC orientés aléatoirement dans les trois directions de l'espace, b) NTC orientés dans un plan parallèle à l'axe de compression et c) NTC orientés dans un plan perpendiculaire à l'axe de compression

II.1. Caractérisation des propriétés dans la direction parallèle à l'axe de pressage

II.1.a Caractérisation thermique

La mesure de diffusivité thermique est une mesure volumétrique qui interroge l'ensemble du volume de l'échantillon. En effet, l'impulsion laser sur la surface « inférieure » de l'échantillon permet la propagation d'un flux de chaleur dans tout l'échantillon. Le signal est ensuite récupéré sur la surface « supérieure » de l'échantillon. Le Tableau III. 3 résume les résultats de conductivités thermiques mesurées sur des matériaux Cu-x%NTC suivant une direction parallèle à l'axe de pressage (Cf. §I.2. *Etude de la qualité de la dispersion*). Il en résulte une diminution de la conductivité thermique lorsque la quantité en NTC augmente. Plusieurs hypothèses permettent l'explication de la diminution de la conductivité thermique.

- i) L'interface créée entre le renfort et la matrice est suffisante pour créer un effet composite entre le renfort et la matrice. Néanmoins, la conductivité thermique du nanotube de carbone est inférieure à la conductivité thermique de la matrice cuivre ($\lambda_{NTC} < \lambda_{Cu}$) ce qui résulte en une diminution de la conductivité globale du matériau composite lorsque la fraction en nanotubes de carbone augmente. Cette hypothèse est peu probable car même pour des nanotubes de carbone multi-parois la conductivité thermique est théoriquement supérieure par rapport à celle du cuivre seul.
- ii) Une mauvaise interface est créée entre le renfort et la matrice. Par conséquent, la résistance thermique d'interface gouverne les propriétés thermiques du matériau composite et même avec une conductivité thermique élevée pour le nanotube de carbone, ce dernier peut être considéré comme une impureté ou une porosité dans la matrice diminuant la conductivité globale du matériau composite.
- iii) Les nanotubes possèdent des propriétés anisotropes *i.e.*, le nanotube est conducteur dans l'axe du nanotube et quasi-isolant dans la direction perpendiculaire à l'axe du nanotube, il est donc possible lors de l'étape de pressage uni-axial à chaud que les nanotubes s'orientent dans un plan perpendiculaire à l'axe de compression. Par conséquent, les mesures thermiques effectuées dans la direction parallèle à l'axe de compression sont faites dans la mauvaise direction de conduction des nanotubes de carbone ce qui engendre une diminution de la conductivité globale du matériau composite.

Tableau III. 3 : Résultats de conductivités thermiques dans la direction parallèle à l'axe de pressage pour des matériaux densifiés par pressage uni-axial à chaud

Matériau	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Cu	375
Cu-0,5%NTC	373
Cu-1,0%NTC	364
Cu-1,5%NTC	367
Cu-3,0%NTC	336
Cu-6,0%NTC	326
Cu-10,0%NTC	319

II.1.b Caractérisation électrique

Les mesures électriques ont été faites sur des pastilles de diamètre environ 6 mm et hauteur environ 3,2 mm. Les quatre pointes de mesure (2 pointes pour injecter le courant et 2 pointes pour mesurer la tension, Cf. Chapitre 2, Figure II. 24) sont apposées sur la même face de l'échantillon. Dans le matériau, le courant électrique suit le « chemin » présentant la plus faible résistance. Le courant, par conséquent, traverse une partie du volume de l'échantillon avec une densité de courant importante en surface. La mesure électrique peut donc être considérée à la fois comme une mesure surfacique et volumétrique.

Afin d'émettre les bonnes hypothèses pour la suite de cette étude sur les mesures électriques, il est intéressant de rappeler où en est l'état des recherches sur la conductivité électrique dans des nanotubes de carbone multi parois. Très peu d'études existent sur la conduction du courant dans des nanotubes multi-parois mais quelques travaux ont retenus notre attention :

- 1) D'après Bachtold et al. (BAC, 1999) seule la paroi externe du nanotube multi-parois est conductrice. Ils expliquent leur résultat par le fait que lors de la mesure électrique 4 pointes, ces dernières ont été directement posées sur la paroi externe du nanotube. Comme les parois peuvent être soit de configuration *armchair* (propriétés métalliques), soit de configuration *zig-zag* (propriétés semi-conductrices), il est possible que la paroi externe conductrice soit suivie d'une seconde paroi semi-conductrice, ce qui forcerait le courant à rester dans la paroi la plus externe.
- 2) Kwon et al. (KWO, 1998) ont montré que si le nanotube de carbone est composé uniquement de n tubes métalliques cela conduirait à n^2 pseudo-gap de densité d'état proche de celui du niveau de Fermi. En d'autres termes, cela peut conduire à des phénomènes de super conductivité électrique. Cette super conductivité ne pourrait avoir lieu que dans des NTC multi-parois et non dans des NTC mono-paroi.

En conclusion, la conduction électrique dans les nanotubes de carbone multi-parois n'est pas complètement comprise. Néanmoins, il semble possible d'augmenter la conductivité électrique d'une matrice par utilisation de NTC multi-parois à condition que ces derniers possèdent une conductivité électrique supérieure à celle du cuivre.

La Figure III. 12 présente les mesures de conductivités électriques, lorsque la teneur en nanotubes de carbone augmente, réalisées sur des pastilles de diamètres compris entre 5,9 mm

Elaboration de Matériaux Composites à Matrice Métallique (Cu-NTC) ayant des Propriétés Electriques Améliorées pour Application Filaire

et 6,1 mm et d'épaisseurs identiques ($3,2 \text{ mm} \pm 0,02 \text{ mm}$) (vis-à-vis du facteur de forme). D'après Smits et al. (SMI, 1957), lorsque le diamètre est compris entre 5,9 mm et 6,1 mm, le facteur de forme lié au diamètre varie de plus ou moins 1,3%. Il est donc possible de considérer que le facteur de forme lié au diamètre varie peu et que les résistances mesurées sur les différentes pastilles sont comparables. Cette comparaison est également valable sur les conductivités électriques.

D'après la Figure III. 12, la conductivité électrique reste constante par rapport à la conductivité électrique de référence pour une teneur en nanotubes de carbone de 0,5 et 1,5 %vol (Domaine I). Au-delà d'une concentration de 1,5 %vol, la conductivité électrique du matériau composite diminue fortement pour atteindre une valeur de 8% inférieure (Cu-6%NTC) à la valeur de référence du cuivre pur (obtenue dans les mêmes conditions par pressage uni-axial à chaud) (Domaine II). De part ces observations, plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces résultats :

- i) La quasi stabilité de la conductivité électrique dans le Domaine I se situe dans la zone de percolation théorique des nanotubes de carbone. Par conséquent, il est possible d'interpréter le fait que si les nanotubes de carbone ne percolent pas alors la résistance électrique du matériau n'est pas ou peu affectée.
Une seconde explication possible est qu'il n'y a pas suffisamment de nanotubes de carbone dans la matrice pour perturber le transfert des électrons dans le matériau ce qui ne provoque pas d'impact sur la conductivité électrique du matériau composite. Cette seconde explication est différente de celle avancée dans la partie thermique puisque dans la zone $[0 ; 1,5\% \text{vol}]$, la conductivité thermique diminue ce qui montre qu'une faible teneur en NTC perturbe la conductivité thermique *i.e.*, les phonons, dans le matériau.
- ii) A l'inverse, dans le Domaine II, la conductivité électrique du matériau composite diminue lorsque la teneur en NTC augmente. Quatre hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette augmentation :
 - Si les nanotubes de carbone ont percolé alors la résistance de contact NTC-NTC n'est pas optimale ce qui dégrade les propriétés électriques du matériau. Cette observation est contraire à ce qui pourrait être observé dans le cas de matériaux composites polymère-nanotubes. En effet, à la percolation, la conductivité électrique augmente de plusieurs décades. Puis, au-delà du seuil de percolation la conductivité électrique continue d'augmenter très légèrement (LON, 2010).
 - La quantité de NTC dans la matrice est trop importante et si la résistance électrique d'interface Cu-NTC n'est pas optimale alors les NTC peuvent être considérés comme des impuretés à l'intérieur de la matrice provoquant une diminution de la conductivité électrique du matériau.
 - Les nanotubes de carbone utilisés sont moins bons conducteurs électriques que la matrice cuivre ce qui diminue la conductivité électrique du matériau composite.
 - Au-delà de 1,5 %vol de renforts, des agglomérats apparaissent dans le matériau ce qui affecte les propriétés électriques du composite.

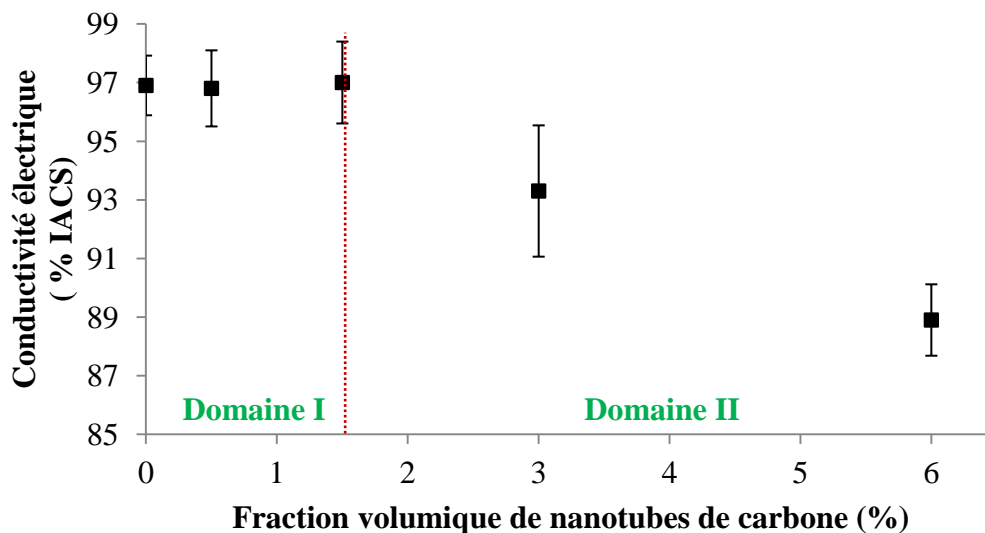


Figure III. 12 : Conductivités électriques en fonction de la concentration volumique en nanotubes de carbone sur des matériaux pressés à chaud et dans la direction parallèle à l'axe de pressage

II.1.c Caractérisation mécanique

Des essais de macro-indentation Vickers ont été effectués afin de caractériser l'évolution de la dureté de surface des matériaux composites Cu-NTC avec la fraction volumique de NTC. La fraction volumique de NTC pouvant varier de 0 à 6 % .vol. Cinquante indentations Vickers avec une force de 3 kgf pendant 10 secondes ont été appliqués sur des pastilles parallélépipédiques de dimensions $L \times l \times e = 40 \times 35 \times 7 \text{ mm}^3$. La Figure III. 13 résume les résultats obtenus. Aucune augmentation de la dureté Vickers n'est observée entre 0 et 1,5 % .vol. Au-delà de cette valeur, une augmentation de 23% de la dureté comparé au cuivre pur est observée pour l'échantillon contenant 6 % .vol montrant un transfert des propriétés entre la matrice et le renfort et par conséquent un effet composite.

Cette augmentation de la dureté Vickers lors de l'ajout de nanotubes de carbone dans une matrice cuivre a également été observée par Daoush et al.(DAO, 2009). Néanmoins, une augmentation de la dureté de +5% entre 0 et 6 vol.% est constatée mais cette dernière est moins marquée que celle observée dans cette étude.

La surface spécifique des nanotubes peut être une possibilité pour expliquer cette différence. En effet, les nanotubes utilisés dans l'étude de Daoush et al. présentent un diamètre compris entre 10 et 15 nm et une longueur comprise entre 10 et 50 μm . En prenant en valeur moyenne un diamètre de 12,5 nm et une longueur de 30 μm ainsi qu'une masse volumique de $1,8 \text{ g.cm}^{-3}$, la surface spécifique théorique des nanotubes est de $178 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (contre $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ expérimentalement) alors que celle des nanotubes de cette étude est de $234 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (contre 200 à $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ expérimentalement). Par conséquent, pour une même fraction volumique en NTC dans la matrice, les nanotubes de carbone de chez Nanocyl seront plus nombreux en nombre et donc la zone d'analyse lors d'un essai Vickers contiendra également plus de nanotubes, conduisant à une augmentation plus importante de la dureté Vickers.

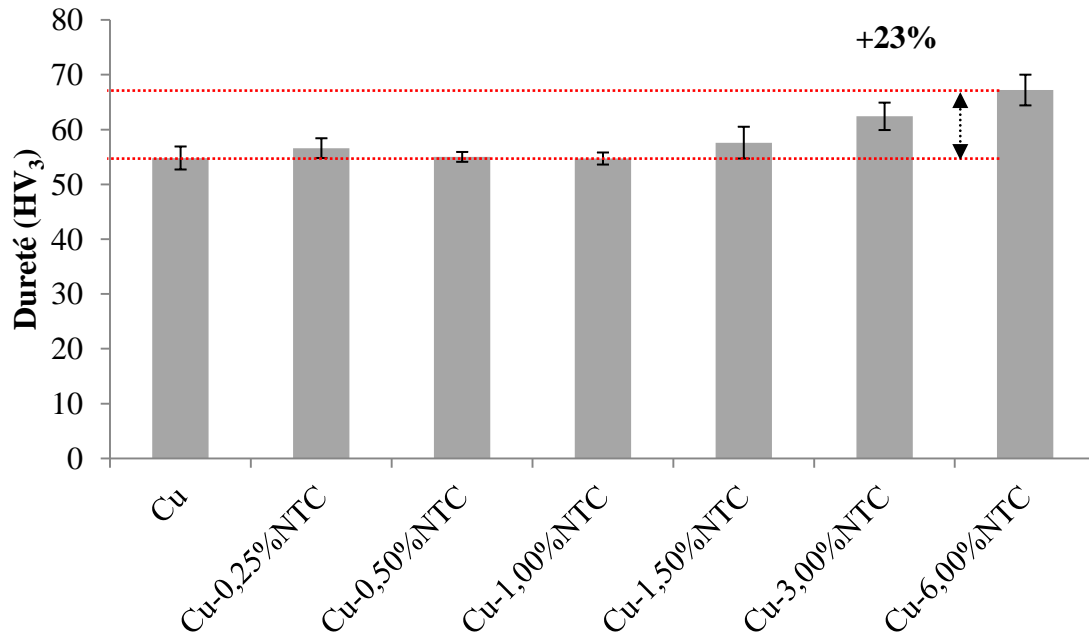


Figure III. 13: Dureté Vickers en fonction de la fraction volumique en nanotubes de carbone

Une autre explication permettant d'expliquer l'augmentation de la dureté Vickers du matériau composite est due à un effet de taille de grains. En effet, l'ajout de nanotubes dans la matrice peut empêcher la croissance cristalline des particules de cuivre ce qui conduit à des grains plus petits. L'effet Hall-Petch permet de relier l'augmentation de la dureté du matériau à la diminution de la taille des grains. Pour confirmer ou non cette hypothèse, une étude par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) a été mise en œuvre et expliquée plus en détails dans la partie §III. *Etude de la microstructure des pastilles Cu-NTC* de ce chapitre.

En 2005, Zhu et al. (ZHU, 2005) ont déterminé par simulation dynamique moléculaire la dureté d'un nanotube de carbone contenant trois parois et pour un diamètre externe de 2,16 nm dans la direction perpendiculaire à l'axe principal du NTC. D'après leurs résultats, le nanotube de carbone présente plusieurs duretés qui sont fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur *i.e.*, de l'écrasement des parois. Trois états de dureté ont été déterminés :

- Un état appelé « soft elastic deformation » où la dureté évolue de 6 à 15 GPa pour une profondeur de pénétration de l'indenteur de 0 à 1 nm. La force correspondante appliquée varie entre 0 et 75 nN et le taux de déformation entre 0 et 56,7%.
- Un second état appelé « hard elastic deformation » où la dureté évolue de manière abrupte et rapide entre 1 et 1,2 nm. La dureté évolue de 15 GPa à 94 GPa ce qui correspond à une force appliquée sur le nanotube de 75 à 525 nN et à un taux de déformation entre 56,7% et 64% .
- Un troisième état au-delà d'une profondeur de pénétration de l'indenteur de 1,2 nm où la dureté atteint son maximum à 120 GPa avant que le nanotube ne se casse. La force nécessaire pour casser le nanotube est d'environ 750 nN.

D'après l'Equation III. 2 issue de la publication de Zhu et al., un nanotube contenant n parois aura après déformation maximale un diamètre de :

$$D = \alpha(2n - 1) \quad \text{Equation III. 2}$$

Avec D le diamètre initial du nanotube de carbone (nm), n le nombre de parois et α la distance minimale entre deux parois après déformation. Avant déformation la distance entre deux parois est de 0,34 nm et après déformation $\alpha=0,2$ nm.

Pour les nanotubes utilisés dans cette étude qui mesurent 10 nm de diamètre et qui possèdent environ 10 parois (Cf. Tableau II. 5), la déformation maximale serait de 62% environ, ce qui correspondrait à un taux de déformation situé dans le domaine « hard elastic deformation » du nanotube de carbone, soit une dureté comprise entre 15 (valeur basse) et 94 (valeur haute) GPa. Par conséquent, il est possible de tracer les courbes prédictives (Cf. Figure III. 14) de la dureté maximale et minimale des matériaux Cu-NTC à l'aide d'une simple loi des mélanges.

$$Hv_{mat} = Hv_{Cu} * \%vol_{Cu} + Hv_{NTC} * \%vol_{NTC} \quad \text{Equation III. 3}$$

Avec Hv_{mat} la dureté du matériau composite, Hv_{Cu} et Hv_{NTC} la dureté du cuivre et du nanotube respectivement, $\%vol_{Cu}$ et $\%vol_{NTC}$ la fraction volumique de cuivre et de nanotubes respectivement.

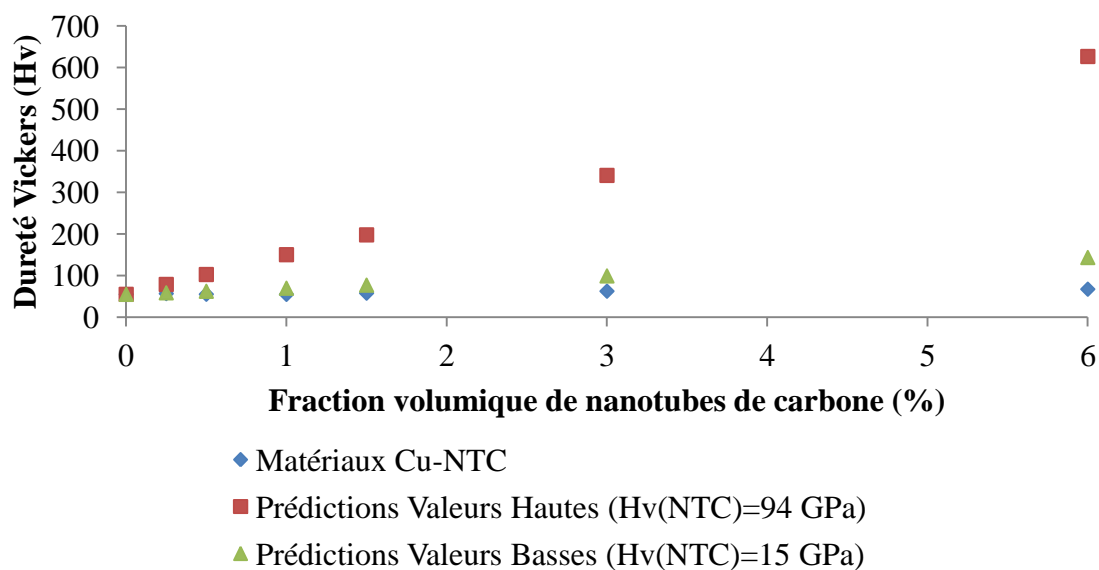


Figure III. 14 : Duretés expérimentales et prédictives pour les matériaux composites Cu-NTC

D'après la Figure III. 14, les résultats expérimentaux se situent en-deçà des valeurs basses prédites. Trois hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cet écart :

- i) Dans la publication de Zhu et al. la dureté calculée ne l'est que pour des nanotubes dans la direction radiale. Expérimentalement ceci n'est pas vérifié car il faudrait que tous les nanotubes de carbone soient orientés dans un plan perpendiculaire à l'axe de compression.

- ii) Lors d'une expérience de dureté Vickers et compte tenu du fait que le cuivre est un matériau ductile, le nanotube ne se déforme pas à hauteur de 62% et une partie de l'énergie de déformation est transmise au cuivre.
- iii) L'énergie apportée au nanotube de carbone au cours de l'indentation Vickers n'est peut être pas suffisante pour déformer le NTC à hauteur de 62%. La déformation du NTC se situe dans la zone « soft elastic deformation » et par conséquent la dureté Vickers résultante est plus faible.

Comprendre la déformation de la zone d'analyse au cours d'une expérience d'indentation Vickers est complexe. En effet, du fait de ses propriétés anisotropes, le nanotube de carbone possède probablement différentes valeurs de dureté selon que la mesure soit faite suivant son axe principal ou perpendiculaire à celui-ci. De plus, la distribution des nanotubes de carbone au sein de la matrice cuivre n'est pas complètement comprise ce qui est une difficulté supplémentaire pour comprendre le mécanisme de déformation du nanotube de carbone et par conséquent prédire une valeur de dureté de ce dernier. Les explications avancées dans ce travail ne sont que des hypothèses mais elles permettent d'apporter un début d'élément de réponse à l'augmentation de la dureté Vickers lors de l'ajout de NTC dans une matrice cuivre. Ces expériences ont également permis de confirmer ce qui est couramment observée dans la littérature à savoir une augmentation de la dureté Vickers des matériaux composites Cu-NTC comparée au cuivre pur lorsque la teneur en NTC augmente.

II.2. Caractérisation des propriétés dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage

A partir de préformes parallélépipédiques, de nouvelles pastilles de matériaux composites Cu-x%NTC ont été élaborées dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage. Les pastilles ont été obtenues à l'aide d'un trépan au diamètre correspondant ($\varnothing=6$ mm) par carottage. La Figure III. 15 est un schéma expliquant le principe du « carottage » et de la mesure dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage.

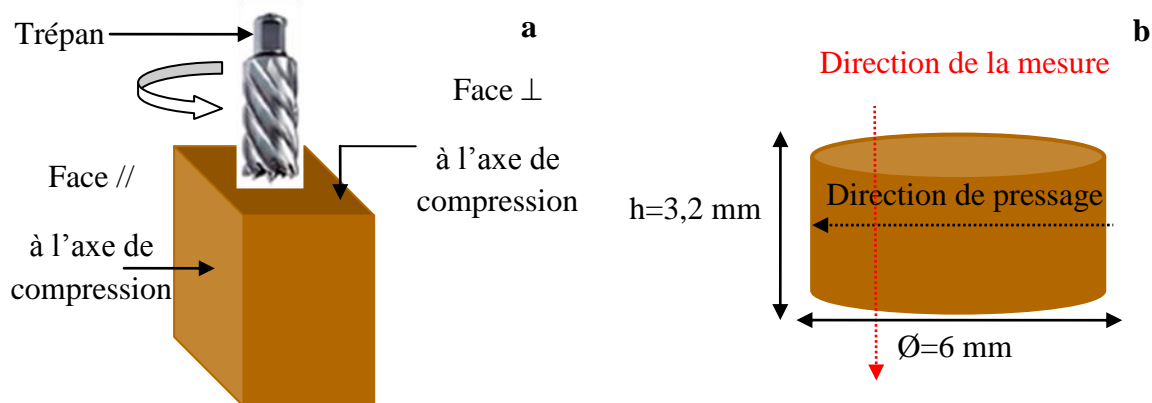


Figure III. 15 : a) Principe du « carottage » de pastilles Cu-NTC et b) schéma explicatif de la mesure thermique et électrique dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage

II.2.a Caractérisation thermiqueRésultats expérimentaux

La Figure III. 16 montre l'évolution de la conductivité thermique mesurées dans deux directions : parallèle et perpendiculaire à l'axe de compression en fonction de la fraction volumique en nanotubes de carbone comprise entre 0 et 6 %.vol. Quelle que soit la direction de mesure, deux domaines distincts sont observés. Le Domaine I pour des fractions volumiques inférieures au seuil de percolation théorique des NTC *i.e.*, entre 0 et 1,5 %.vol et le Domaine II pour des concentrations en nanotubes supérieures à ce seuil. Pour l'échantillon de cuivre pur, dont la mesure a été faite dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage, la valeur de la conductivité thermique est de $369 \pm 6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, valeur sensiblement égale à celle mesurée dans la direction parallèle à l'axe de compression ($375 \pm 8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) puisque l'écart entre ces deux valeurs se situent dans l'incertitude des mesures.

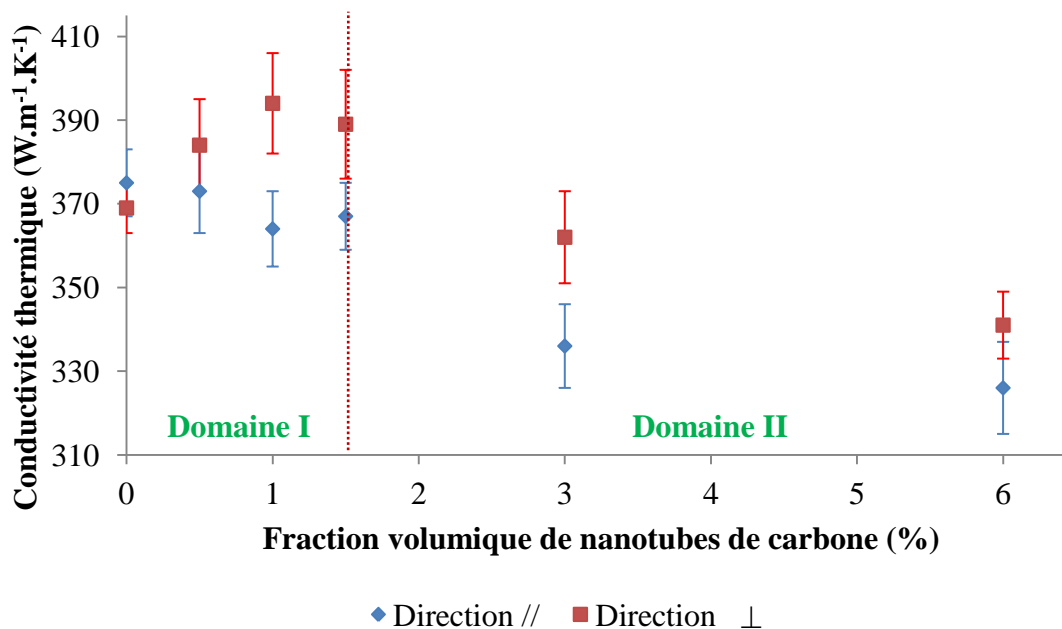


Figure III. 16 : Evolution de la conductivité thermique du matériau composite Cu-x%NTC suivant les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de pressage.

Pour les matériaux Cu-NTC, plusieurs observations peuvent être notées :

- Les mesures effectuées dans la direction perpendiculaire à l'axe de compression sont toujours supérieures aux mesures effectuées dans la direction parallèle à l'axe de compression aussi bien pour le Domaine I que pour le Domaine II.
- Dans le Domaine I, les valeurs de conductivités thermiques dans la direction perpendiculaire se situent au-delà de la valeur référence du cuivre. A l'inverse les valeurs de conductivités thermiques dans la direction parallèle diminuent faiblement tout en suivant le modèle théorique de Maxwell-Garnett.

L'évolution opposée de la conductivité thermique dans les deux directions et dans le Domaine I sera expliquée par la suite en utilisant le modèle théorique de type Maxwell-Garnett modifié par Nan et al. La baisse des valeurs de conductivités thermiques dans le Domaine II peut être expliquée par différentes hypothèses. Dans un matériau composite plusieurs paramètres gouvernent les propriétés physiques macroscopiques :

- i) La microstructure de la matrice métallique
- ii) Le taux de porosité et sa morphologie *e.g.*, porosité ouverte ou fermée
- iii) La distribution et l'orientation des renforts dans le cas de renforts aux propriétés anisotropes
- iv) Le type d'interface mis en jeu : matrice-renfort, matrice-matrice, renfort-renfort ainsi que les propriétés de ces interfaces.

Pour les deux premiers points, aucun changement notable n'a été observé aussi bien pour la microstructure de la matrice métallique (*Cf.* Chapitre 3-Partie EBSD) que pour la porosité (*Cf.* Tableau III. 2).

Concernant le point iii), il est quasiment impossible de connaître l'orientation et la distribution des renforts. Les densités mesurées sur ces échantillons ne laissent pas présager la présence d'agglomérats de nanotubes de carbone puisque la porosité, si elle y a, est principalement due aux agglomérats de renforts. La distribution des renforts doit être par conséquent similaire dans les deux domaines. Cependant, le fait d'observer une différence de conductivité thermique entre directions parallèle et perpendiculaire tend à confirmer une probable orientation des nanotubes dans la matrice. Du fait de l'augmentation de la quantité de nanotubes, le pressage uni-axial à chaud n'est peut-être pas suffisant pour orienter correctement tous les renforts dans un plan perpendiculaire à l'axe de pressage conduisant à une différence de conductivité thermique moins marquée (l'écart en conductivité thermique à 6 % vol de NTC est moins important qu'à 3 % vol en NTC).

Le point iv) concerne le type d'interface mis en jeu. Le Domaine I est situé dans la zone avant le seuil de percolation des nanotubes de carbone et par conséquent seules les interfaces Cu-Cu (résistance thermique aux joints de grains) et Cu-NTC (résistance thermique à l'interface renfort-matrice) interviennent. Lorsque la teneur en nanotubes de carbone augmente le nombre de résistances thermiques entre la matrice et le renfort augmentent ainsi que le nombre de joints de grains (*Cf.* Chapitre 3 – Partie EBSD). Le fait d'observer deux conductivités thermiques dans les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe de pressage prouve une anisotropie du matériau composite. Dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage, la conductivité thermique augmente (les NTC sont probablement orientés dans un plan perpendiculaire à l'axe de compression) comparée au cuivre pur ce qui montre que la conductivité intrinsèque du nanotube de carbone permet de compenser en partie la résistance thermique à l'interface renfort-matrice. A l'inverse, dans la direction parallèle à l'axe de pressage la conductivité du matériau composite diminue légèrement quand la teneur en NTC augmente. Dans ce cas, la conductivité intrinsèque du NTC dans cette direction n'est pas suffisante pour i) compenser la valeur de la résistance thermique d'interface et ii) augmenter la conductivité thermique du cuivre. Dans le Domaine II, les résistances thermiques mises en

jeu proviennent des contacts Cu-Cu, Cu-NTC et NTC-NTC. La forte diminution de la conductivité thermique dans ce domaine prouve que les contacts NTC-NTC ne sont pas de « bonne qualité » et ne permettent pas d'améliorer la conductivité thermique du cuivre par un transfert de propriétés du renfort vers la matrice.

De part ces observations, il semblerait possible d'améliorer les propriétés thermiques de la matrice si :

- i) La concentration en NTC ne dépasse pas le seuil de percolation de ces derniers afin de ne pas créer de résistances de contact NTC-NTC.

Ou

- ii) La concentration en NTC se situe au-delà du seuil de percolation à condition d'améliorer la résistance de contact NTC-NTC.

Modélisation des résultats : modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al.

Pour le Domaine I, le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al., a été utilisé afin d'expliquer les variations de valeurs de conductivités thermiques mesurées dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de pressage. D'après l'Equation II. 13, $\langle \cos^2\theta \rangle$ représente la moyenne que forment l'ensemble des angles θ entre l'axe X_3^* du matériau et l'axe X_3 du nanotube. Deux cas limites ont par conséquent été étudiés comme le montre la Figure III. 17.

- $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$ représente des nanotubes parfaitement alignés dans la matrice cuivre. Dans ce cas particulier, $K_{11}^* = K_{22}^*$ et $K_{33}^* > K_{11}^*$.
- $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ représente des nanotubes orientés aléatoirement dans les trois directions de l'espace. Dans ce cas précis, $K_{11}^* = K_{22}^* = K_{33}^* = K^*$.

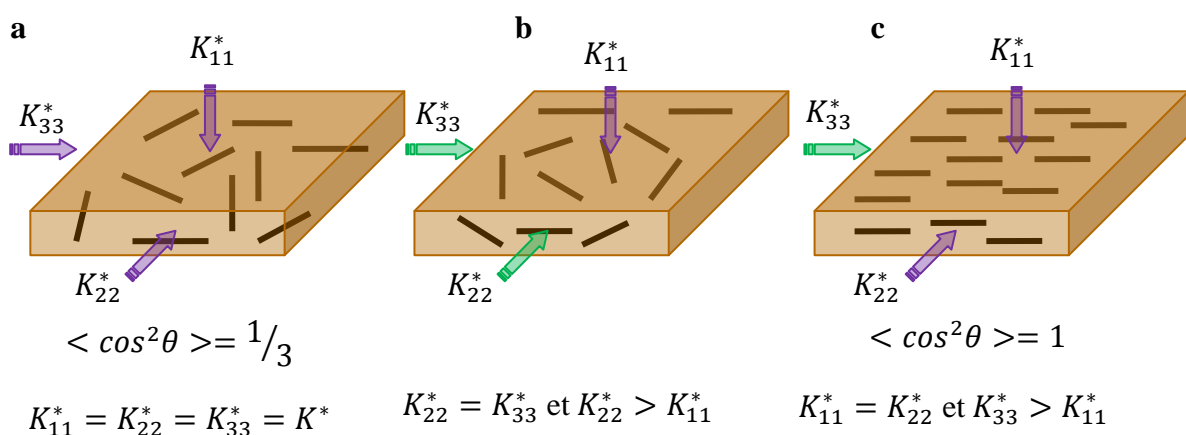


Figure III. 17 : Schéma expliquant a) des nanotubes orientés aléatoirement dans les trois directions de l'espace, b) des nanotubes orientés aléatoirement dans un plan perpendiculaire à l'axe de pressage et c) des nanotubes parfaitement alignés suivant une direction

La Figure III. 18 montre les résultats expérimentaux et théoriques obtenus avec le modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al. Aucune corrélation n'est observée entre résultats expérimentaux et théoriques lorsque $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$. En effet, si les nanotubes étaient orientés aléatoirement dans les trois directions de l'espace, la conductivité thermique mesurée ne devrait pas être différente suivant que la mesure soit faite dans la direction parallèle ou perpendiculaire à l'axe de pressage ce qui expérimentalement n'est pas observée.

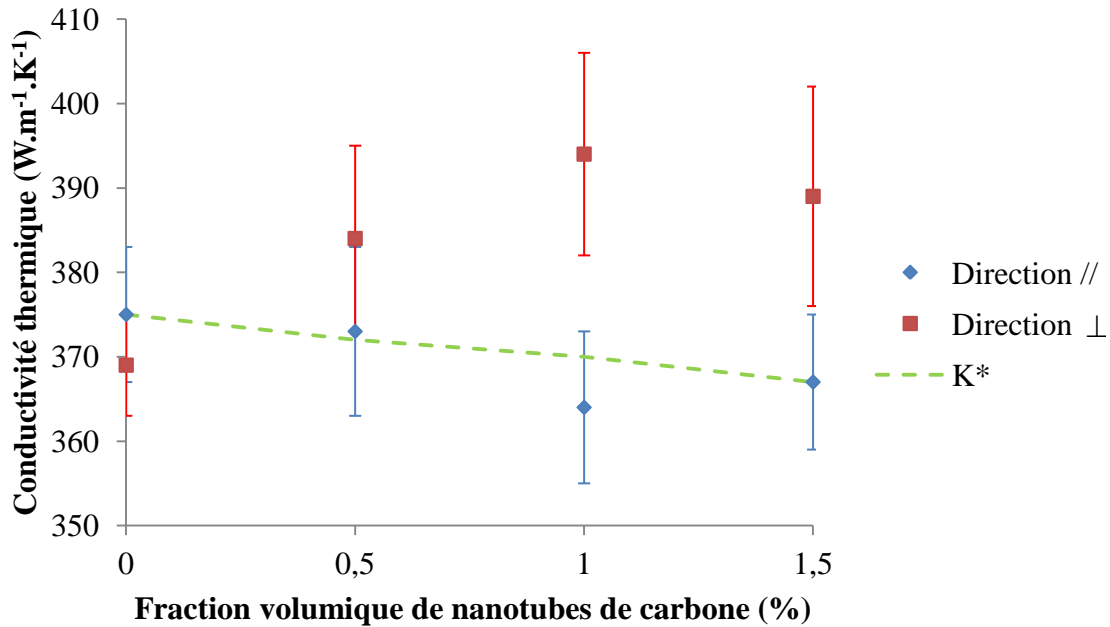


Figure III. 18 : Résultats de conductivités thermiques expérimentales et théoriques (K^*) pour $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$

A l'inverse et d'après la Figure III. 19, lorsque $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$ une anisotropie du matériau est constatée puisque le modèle théorique prévoit alors deux directions de conduction dans le matériau. Néanmoins, le modèle théorique prévoit des nanotubes de carbone parfaitement alignés dans la matrice cuivre et suivant une direction. Expérimentalement, ceci n'est très probablement pas observé ce qui expliquerait l'écart observé entre modèle théorique et valeurs expérimentales dans la direction K_{33}^* . En effet, lors du pressage uni-axial à chaud, les nanotubes de carbone sont probablement orientés de manière aléatoire dans un plan perpendiculaire à l'axe de compression. Les nanotubes de carbone n'étant pas tous parfaitement alignés suivant une direction, la conductivité thermique du nanotube ne peut plus être considérée comme étant égale à $3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Si une distribution aléatoire des NTC est considérée, il est par conséquent possible d'évaluer une valeur de conductivité thermique moyenne pour les nanotubes de $1500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La Figure III. 20 montre que les résultats du modèle de Maxwell-Garnett modifié par Nan et al. présentent une bonne corrélation pour des nanotubes de carbone de conductivité $K_{CNT} = 1500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ce qui prouve l'orientation 2D aléatoire des NTC dans la matrice (dans un plan perpendiculaire à la direction de densification). Cette observation d'orientation dans un plan 2D lors d'un frittage uni-axial sous charge avait également été constatée avec des fibres de carbone comme renfort dans une matrice cuivre (LAC, 2011).

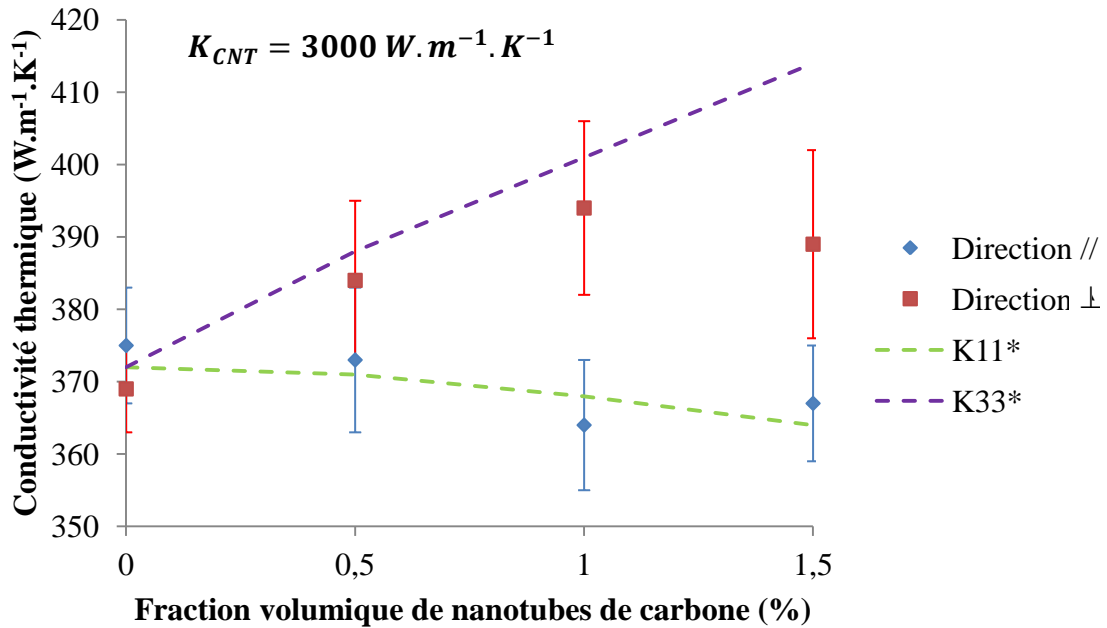


Figure III. 19 : Résultats de conductivités thermiques expérimentales et théoriques (K_{11}^* et K_{33}^*) pour $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$ et $K_{CNT}=3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

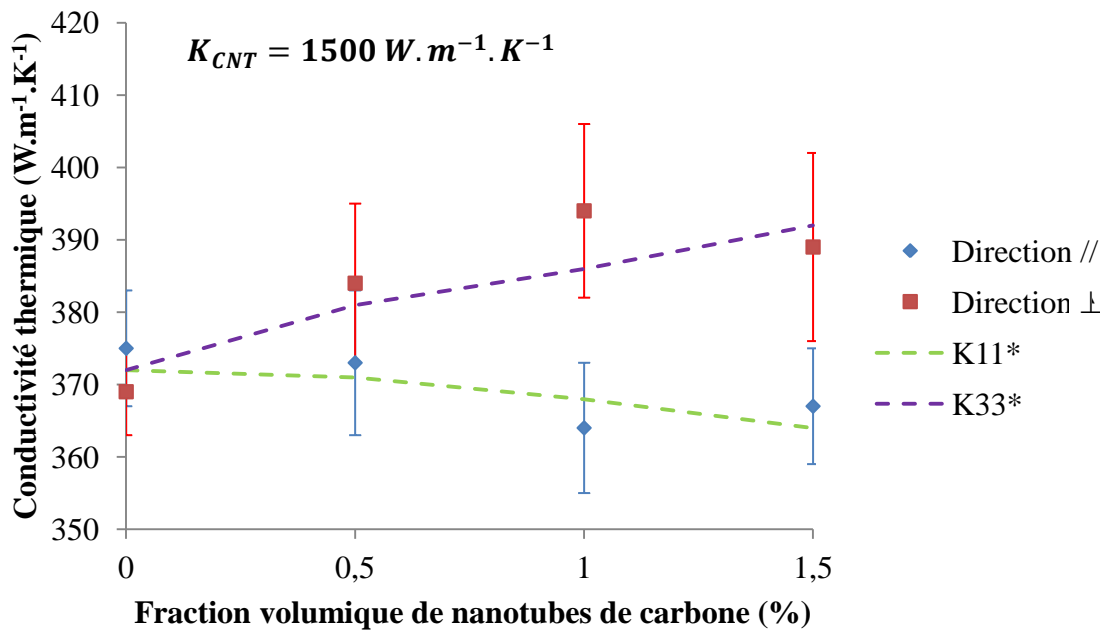


Figure III. 20 : Résultats de conductivités thermiques expérimentales et théoriques (K_{11}^* et K_{33}^*) pour $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$ et $K_{CNT}=1500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

II.2.b Caractérisation électrique

Des mesures électriques ont également été effectuées sur les pastilles carottées dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage (Cf. Figure III. 21). Plusieurs observations peuvent être obtenues à l'aide de cette figure :

- i) La conductivité électrique de l'échantillon de cuivre pur dans la direction parallèle à l'axe de pressage est plus faible que la conductivité électrique dans la direction perpendiculaire. Le cuivre étant un matériau isotrope cette observation est intéressante. En effet, ce qui limite la conductivité électrique du cuivre est 1) la température, 2) la présence de joints de grains qui jouent le rôle de barrière électrique et 3) la morphologie des grains. Les mesures électriques ayant toutes été faites à la même température (salle de mesure climatisée à 19-20°C), il est possible d'écarter le paramètre température. De plus, les analyses EBSD (dans la suite de ce chapitre) confirment que les tailles de grains de cuivre dans les deux directions sont sensiblement identiques. La morphologie des grains de cuivre peut expliquer cette différence de conductivité et sera abordée plus en détail dans la suite de ce chapitre.
- ii) Des conductivités électriques plus élevées ont été mesurées sur les échantillons dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage comparées à la direction parallèle pour des fractions volumiques comprises entre 0 et 3 % .vol. Néanmoins et comparé à la référence de cuivre pur dans la direction perpendiculaire seul l'échantillon Cu-0,5%NTC présente une conductivité électrique supérieure à la référence. Cela démontre que l'ajout de nanotubes de carbone peut augmenter la conductivité électrique du cuivre démontrant un premier effet composite entre le cuivre et le renfort.

Au-delà de la valeur du seuil de percolation, les conductivités électriques diminuent fortement (Domaine II) et l'explication avancée peut être la même que pour la partie thermique à savoir la création de contacts NTC-NTC moins conducteurs que les contacts Cu-NTC. Excepté l'échantillon Cu-0,5%NTC dans la direction perpendiculaire, peu de différences sur les valeurs de conductivités électriques sont observées pour les échantillons contenant une fraction volumique en-deçà du seuil de percolation comparé à l'échantillon de cuivre pur et dans les deux directions (Domaine I). La méthode de mesure électrique utilisée est une méthode dite « 4 pointes » et ces dernières sont apposées sur une face de la pastille. De plus, le passage du courant électrique dans le matériau se fera préférentiellement par le « chemin » présentant la plus faible résistance électrique. La Figure III. 22 illustre les lignes de courant vues depuis la surface du matériau et les lignes de courant se distribuant dans le volume. Pour les mesures électriques effectuées dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression, les nanotubes de carbone sont orientés aléatoirement dans ce plan (plan (xy)). Les lignes de distribution de courant qui rentrent en jeu seront principalement des lignes de courant de surface (Cf. Figure III. 22a). Il est donc possible de considérer que 50% des nanotubes de carbone sont traversés par les lignes de courant et participent à la conduction électrique et que les 50% restants ne sont pas alignés suivant les lignes de courant et donc ne participent pas à la conduction électrique. Ces derniers peuvent donc être considérés comme des impuretés dans la matrice. La conductivité électrique résultante peut être la somme d'une partie des nanotubes qui assurent la conduction électrique et d'une autre partie qui joue le rôle d'impuretés conduisant à une quasi stabilité de la conductivité électrique entre 0 % .vol et 1,5 % .vol. Si nous considérons maintenant, qu'un carottage est effectué suivant la direction (y) de la pastille, alors les pointes de mesure seront apposées cette fois-ci sur le plan (xz).

Certains nanotubes de carbone seront alignés suivant la direction (y) de la pastille et « rencontreront » les lignes de courant se distribuant dans le volume du matériau. Cela aura pour conséquence d’augmenter la conductivité électrique de la pastille.

Quelle que soit la direction de mesure (parallèle et perpendiculaire à l’axe de compression), le nanotube de carbone, s’il est plus conducteur que le cuivre, aidera au passage du courant s’il est aligné suivant les lignes de courant dans le matériau. Néanmoins, si l’on prend en compte que les nanotubes de carbone sont orientés aléatoirement dans un plan perpendiculaire à l’axe de compression alors la mesure effectuée dans la direction parallèle sera une mesure qui pourra être qualifiée de mesure surfacique. A l’inverse, la mesure dans la direction perpendiculaire à l’axe de compression pourra être qualifiée de mesure volumétrique.

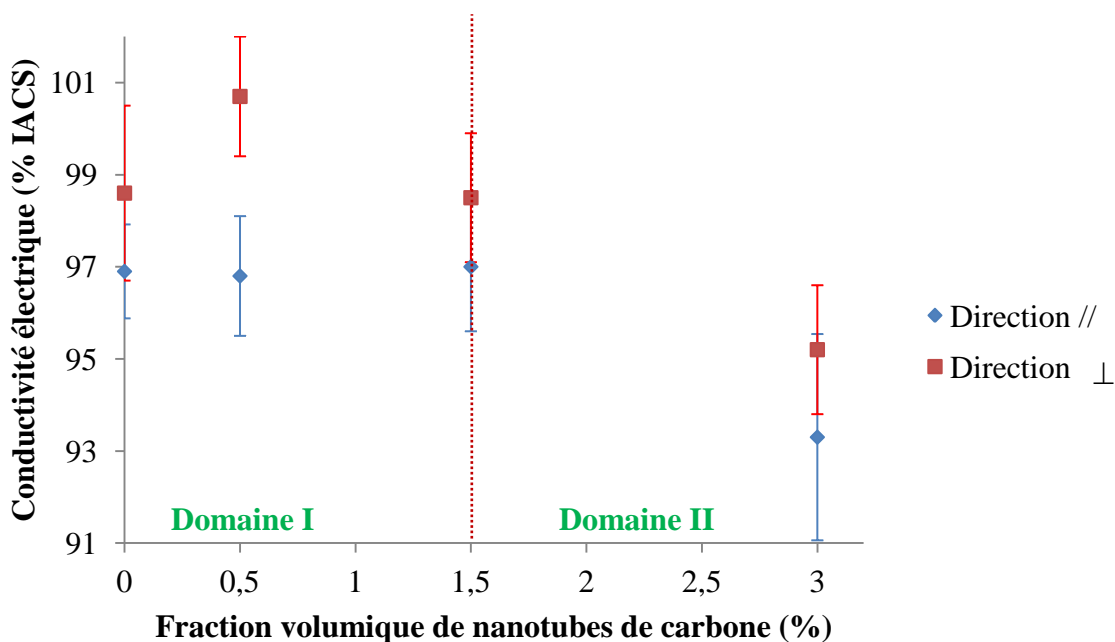


Figure III. 21 : Résultats de conductivités électriques pour des pastilles Ø=6 mm dans les directions parallèle et perpendiculaire à l’axe de compression

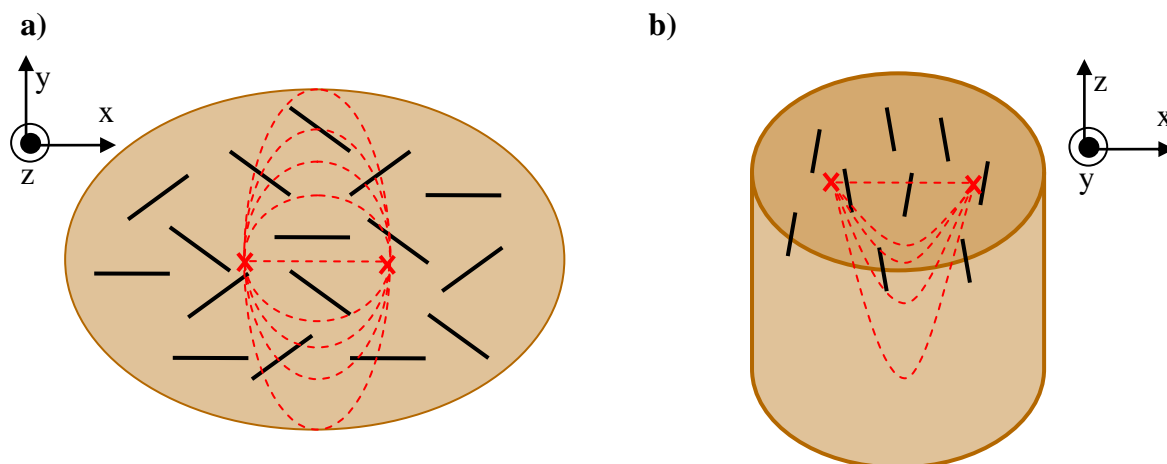


Figure III. 22 : Distribution des lignes de courant de façon a) surfacique et b) volumétrique

II.2.c Caractérisation mécanique

Des essais de micro-indentation Vickers ont été réalisés sur des échantillons Cu-NTC dans la direction perpendiculaire à l'axe de compression. La Figure III. 23 résume les résultats des essais de dureté dans les deux directions : parallèle et perpendiculaire à l'axe de pressage.

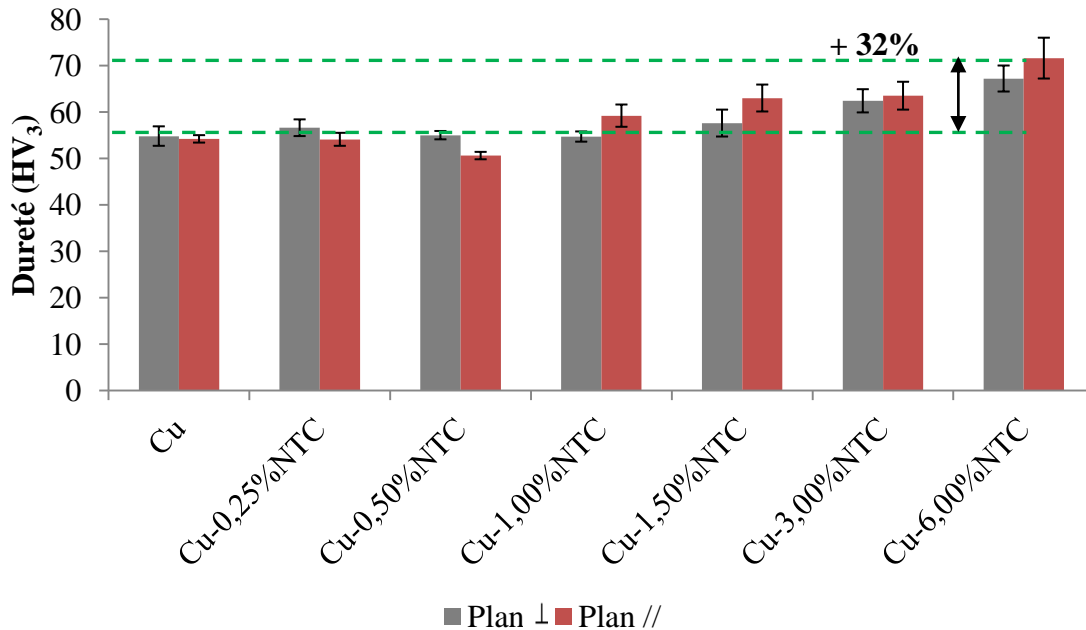


Figure III. 23 : Essais de micro-indentation Vickers sur des matériaux composites Cu-NTC dans les plans parallèle et perpendiculaire à l'axe de pressage

L'observation de la Figure III. 23 permet de confirmer que l'ajout de nanotubes de carbone dans une matrice cuivre permet l'obtention de duretés Vickers supérieures à la valeur du cuivre pur mesuré, traduisant un effet composite du renfort vers la matrice. Le maximum constaté étant une dureté Vickers supérieure de 32 % à celle du cuivre de référence pour une teneur en NTC de 6 % volumique. De plus, et comme observé avec les résultats thermiques et électriques, une différence est constatée pour les valeurs de dureté Vickers dans les plans parallèle (+32%) et perpendiculaire (+23%) à l'axe de compression. Cette observation tend à confirmer une fois encore que les nanotubes s'orientent au cours du pressage uni-axial à chaud.

III. Etude de la microstructure des pastilles Cu-NTC

La microstructure des pastilles cuivre-nanotubes de carbone a été étudiée par la méthode de diffraction des électrons rétrodiffusés (*EBSD : Electron Backscattered Diffraction*). Le but de cette étude est de comprendre l'influence de l'ajout de nanotubes de carbone sur la microstructure de la matrice cuivre.

III.1. Principe de l'EBSD

Cette technique d'analyse non destructive permet de caractériser la microstructure d'échantillons inorganiques cristallins en apportant diverses informations à savoir la taille des grains, la texture du matériau, l'étude des phases cristallines en présence etc.

III.1.a Dispositif expérimental

Les expérimentations ont été effectuées sur un microscope à balayage électronique de type Tescan Vega II de la compagnie Eloise France couplé à un détecteur EDAX TSL. Un faisceau d'électrons vient balayer la surface de l'échantillon poli et incliné à 70° par rapport à l'horizontal produisant en retour des électrons de type rétrodiffusés. Certains de ces électrons peuvent quitter l'échantillon en subissant une réflexion de Bragg et sont ensuite collectés sur un écran phosphorescent provoquant sa fluorescence. Des bandes appelées bandes de Kikuchi sont alors formées sur l'écran et correspondent aux plans de diffraction du réseau. Chaque bande peut être indexée par ses indices de Miller et il suffit du croisement de trois bandes de Kikuchi pour remonter à l'orientation cristalline du grain analysé (Cf. Figure III. 24). L'ensemble des bandes de Kikuchi forme ce que l'on appelle le diagramme de Kikuchi.

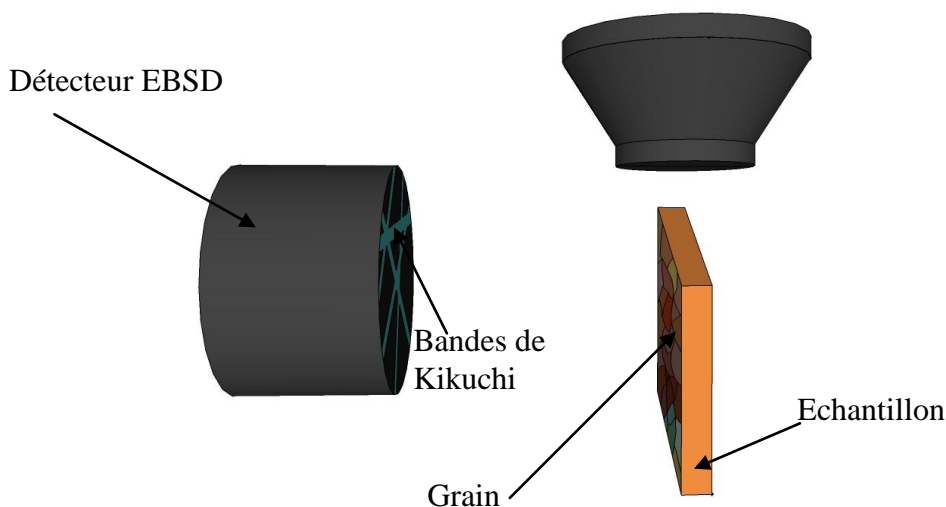


Figure III. 24 : Schéma expliquant le principe de l'analyse EBSD

III.1.b Importance de l'état de surface de l'échantillon

L'état de surface de l'échantillon est d'une importance cruciale pour ne pas obtenir de résultats erronés en fin d'analyse. En effet, un état de surface mal préparé pourra conduire à l'analyse de phases non présentes initialement dans le matériau mais aussi à une taille de grains erronée si les rayures sont trop nombreuses. Afin de palier à ces problèmes, un protocole de polissage composé de différentes étapes a été mis en œuvre :

- i) Un enrobage des échantillons dans une résine phénolique afin d'assurer une bonne planéité lors du polissage. A la fin du polissage, l'échantillon sera enlevé de sa résine pour éviter que la résine ne « charge » sous le faisceau lors de l'analyse.
- ii) Un pré-polissage par utilisation de drap SiC afin d'enlever le maximum de rayures.
- iii) Un polissage fin avec des solutions diamantées et sur des draps spéciaux (tissés et feutres)
- iv) Un polissage avec une solution OP-S (solution de silice colloïdale). Cette étape permet une première attaque chimique de la surface en révélant les joints de grains.
- v) Un électro polissage dans une solution composée d'eau distillée, d'acide orthophosphorique et d'éthanol. L'échantillon une fois enlevé de sa résine et placé dans cette solution et entre deux électrodes. Une différence de potentiel de 17 V est appliquée pendant 20 secondes. Le but de cette dernière étape est d'enlever la couche écrouie de cuivre présente en surface du matériau après les étapes successives de polissage mécanique.

La Figure III. 25 montre des captures d'écran de la caméra CCD du détecteur EBSD. L'importance du polissage sur la qualité des bandes de Kikuchi et clairement démontré ainsi que l'étape d'électro polissage.

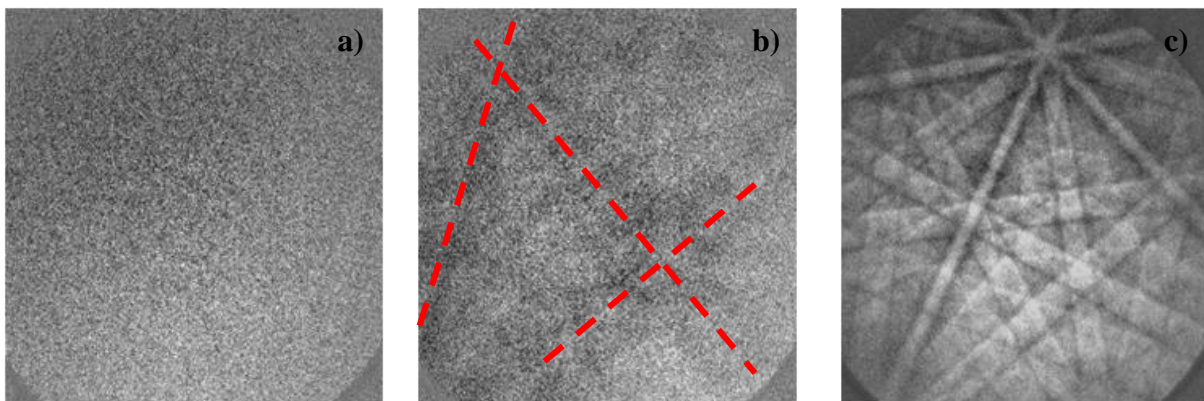


Figure III. 25 : Capture d'écran de la caméra du détecteur EBSD après a) un polissage SiC b) un polissage SiC + solutions diamantées et c) un polissage SiC + solutions diamantées + OP-S + électro polissage

La mauvaise préparation d'un échantillon conduit par la suite à des cartographies de mauvaise qualité. Le paramètre « Image Quality (IQ)» lors de l'étape de post-traitement permet d'obtenir différentes informations :

- i) Le paramètre IQ est lié à la netteté des diagrammes de Kikuchi et est par conséquent très utile pour reconstruire la microstructure. Par conséquent, une fois la microstructure reconstruite, le paramètre IQ permettra de différencier grâce à des pixels colorés sur une échelle de gris, une cartographie de qualité ou non. En effet, sur une échelle de niveau de gris, des pixels seront attribués suivant la qualité du diagramme de Kikuchi (BAU, 2010). Les pixels blancs correspondront à des diagrammes très nets alors que les pixels noirs correspondront à des diagrammes flous (Cf. Figure III. 26).

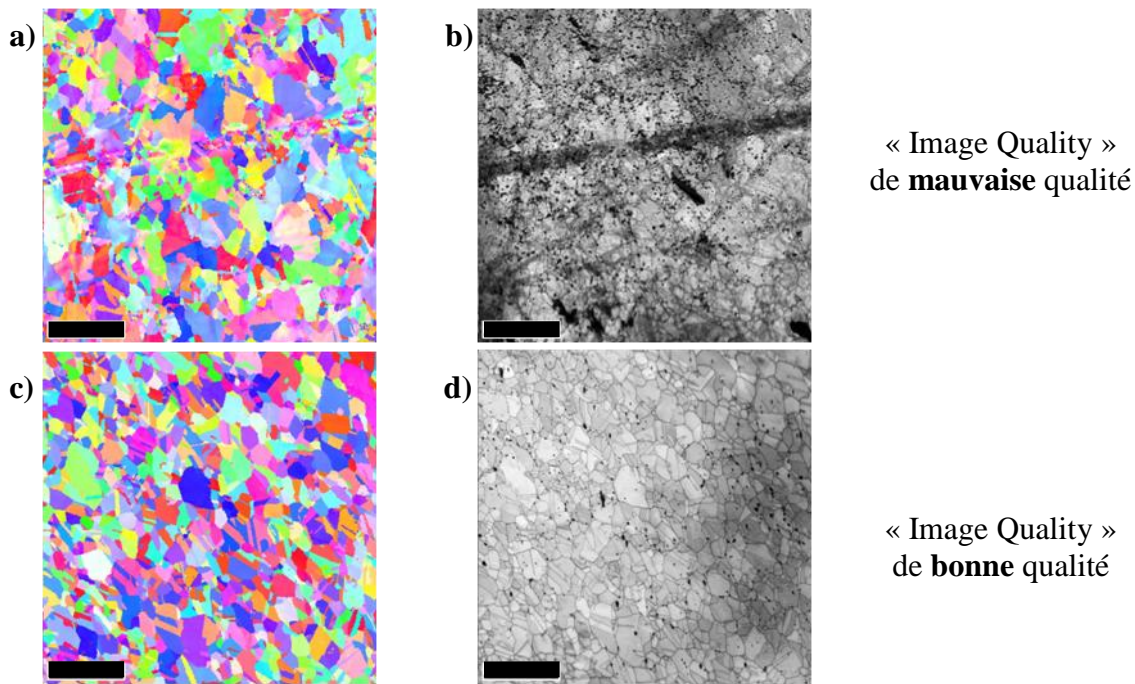


Figure III. 26 : a) c) Cartographies d'orientations cristallines et b) d) « Image Quality » associées pour des échantillons de cuivre pur (échelle est de 100 μm)

- ii) La seconde information liée au paramètre IQ est le taux de cristallinité du matériau. Dans leur publication, l'équipe de Tarasiuk et al. (TAR, 2002) ont démontré que les pixels ayant un IQ élevé correspondent à des grains recristallisés *i.e.*, des bandes de Kikuchi nettes alors que les pixels à faibles IQ peuvent correspondre à de la matrice déformée. Il est par conséquent possible de déterminer le pourcentage de grains recristallisés par rapport à de la matrice déformée en traçant l'histogramme des valeurs de IQ. Cette méthode peut s'avérer extrêmement utile pour des matériaux soumis à des déformations *e.g.*, laminage, extrusion, et recuits.

III.2. Résultats de l'analyse EBSD

Des analyses EBSD ont été effectuées sur les échantillons suivants : 1) une cartographie d'une pastille de cuivre pur dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression, 2) une cartographie d'une pastille de cuivre pur dans le plan parallèle à l'axe de compression, et 3) une cartographie d'une pastille de cuivre-1,5 % vol en NTC dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression. L'objectif est de comprendre l'importance de l'ajout de nanotubes de carbone sur la taille des grains mais également de comprendre l'influence du pressage uni-axial à chaud sur la microstructure.

III.2.a Etude du paramètre IQ

Dans le cas des trois matériaux étudiés ci-dessus, la microstructure reconstruite à partir de l'indice IQ est considérée comme de qualité suffisante (*Cf.* Figure III. 27) afin d'exclure la possibilité que la majorité des pixels sombres puissent être attribués à des rayures et pollutions sur l'échantillon (il est possible de distinguer la forme des grains à partir de l'image

reconstruite). Par conséquent, les histogrammes des valeurs de IQ ont été tracées afin de déterminer si i) le pressage uni-axial à chaud introduisait des efforts dans le matériau et empêchait une bonne recristallisation de la microstructure et ii) si l'ajout de nanotubes de carbone dans la matrice cuivre faisait tendre vers une microstructure « moins cristalline ».

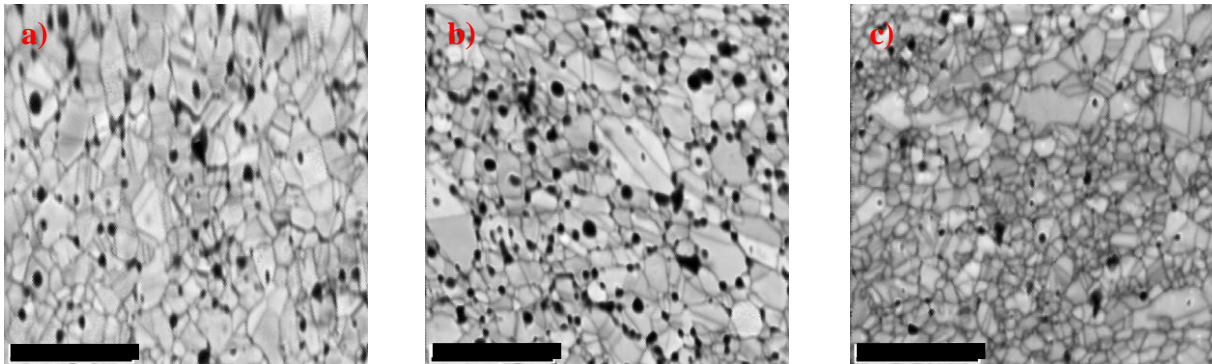


Figure III. 27 : Microstructures reconstruites des échantillons a) cuivre pur dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage, b) cuivre pur dans le plan parallèle à l'axe de pressage et c) cuivre-1,5 % .vol NTC dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage ,à partir de l'indice IQ (échelle est de 25 μ m)

Afin de rendre l'interprétation des images plus faciles sur la Figure III. 27, l'échelle de niveau de gris a été transformée en une échelle de couleurs sur la Figure III. 29. La teinte bleue fait référence à des indices IQ de faibles intensités alors que les teintes allant vers le rouge et le violet font référence à des indices IQ de fortes intensités. Plusieurs constatations peuvent être tirées d'après les images de la Figure III. 29 et des valeurs des IQ dans les histogrammes de la Figure III. 28.

Pour les échantillons de cuivre pur dans le plan perpendiculaire et parallèle à l'axe de pressage, la moyenne des valeurs des IQ se situent dans les valeurs hautes ($\overline{IQ} = 4676$ et $\overline{IQ} = 5056$ respectivement). Cela traduit le fait que le pressage uni-axial à chaud ne semble pas provoquer une « amorphisation » des grains et que la structure générale est cristalline. Concernant l'échantillon contenant une fraction volumique de nanotubes de carbone de 1,5 % .vol, la moyenne de la valeur des IQ est de $\overline{IQ} = 4244$ soit une valeur plus faible que celle des échantillons de cuivre pur. De plus, d'après la Figure III. 29c, les faibles valeurs des IQ semblent se situer aux joints de grains (teinte verte) et non au cœur des grains. En effet, lors de l'acquisition de la cartographie, le joint de grains est considéré comme une superposition de bandes de Kikuchi provenant des grains en contact avec le joint de grain et résultant en une diminution de la valeur de IQ. Cela pourrait traduire le fait que les nanotubes empêchent la croissance cristalline résultant en une augmentation de la densité de joints de grains et donc d'une microstructure générale « moins cristalline ». Cette hypothèse d'augmentation de la densité de joints de grains *i.e.*, d'une diminution de la taille des grains, devra être vérifiée par la suite lors du calcul de la taille des grains.

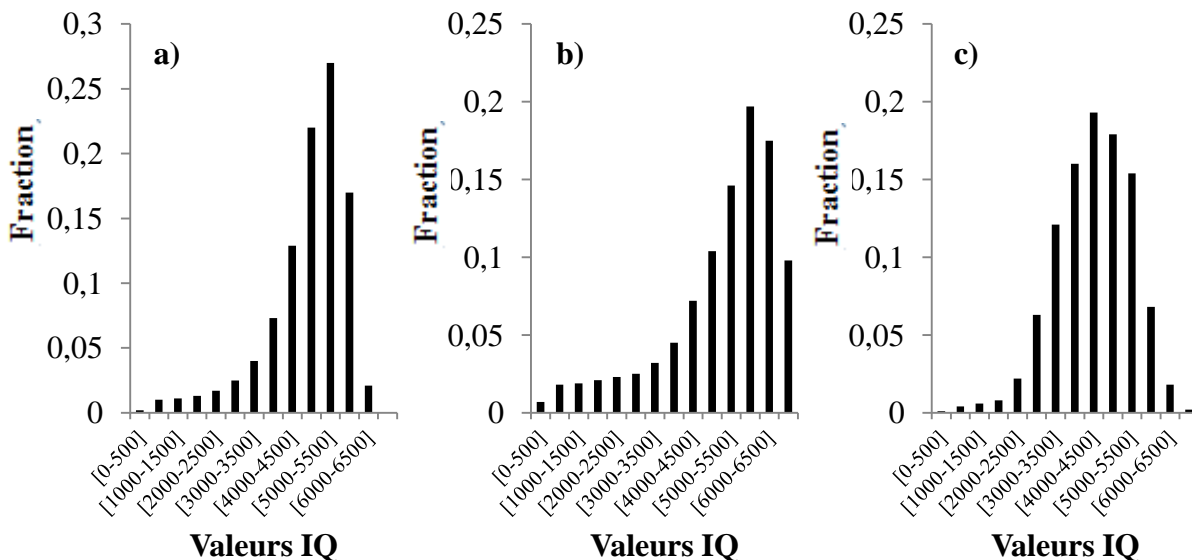


Figure III. 28 : Histogrammes des IQ pour a) cuivre pur dans le plan perpendiculaire à l’axe de pressage, b) cuivre pur dans le plan parallèle à l’axe de pressage et c) cuivre-1,5 % .vol NTC dans le plan perpendiculaire à l’axe de pressage

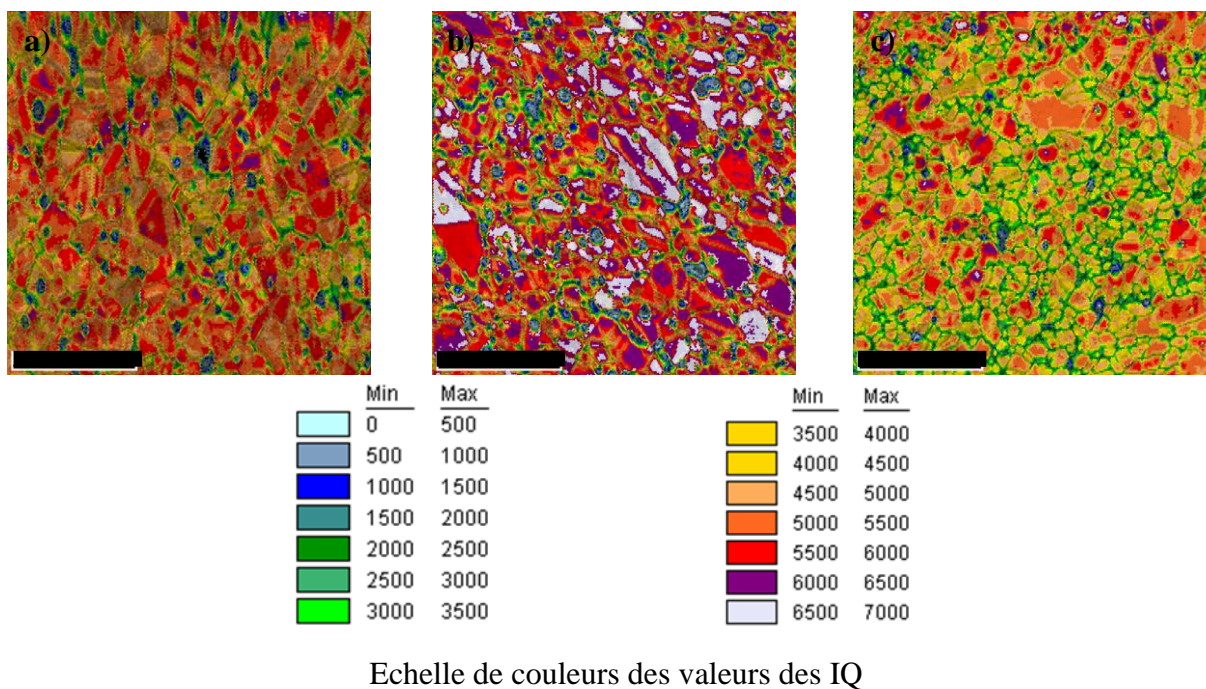


Figure III. 29 : Cartographies des échantillons a) cuivre pur dans le plan perpendiculaire à l’axe de pressage, b) cuivre pur dans le plan parallèle à l’axe de pressage et c) cuivre-1,5 % .vol NTC dans le plan perpendiculaire à l’axe de pressage reconstruites à partir de l’indice IQ (échelle est de 25 µm)

III.2.b Analyse de la taille des grains et de leur orientation

L’EBSD permet également de mesurer une taille de grains moyenne en ayant comme information les diamètres de ces derniers. Néanmoins, les grains sont loin d’être de forme sphérique. Le logiciel calcule dans un premier temps la surface totale de chaque grain en

sommant le nombre de pixel qui le compose. Puis, en admettant que le grain est de forme circulaire il est possible de remonter au diamètre à l'aide de l'Equation III. 4 :

$$\varnothing_{Grain} = 2 \sqrt{\frac{S}{\pi}} \quad \text{Equation III. 4}$$

Avec S la surface du grain

La Figure III. 30 donne les répartitions en diamètre pour les matériaux ci-dessus. Il en résulte une taille de grains de $5,3 \pm 1,9 \mu\text{m}$ pour du cuivre pur pressé dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression et d'une taille de grains de $4,9 \pm 1,7 \mu\text{m}$ pour du cuivre pur dans le plan parallèle à l'axe de compression. La taille des grains reste quasiment inchangée pour le cuivre pur suivant la direction de pressage. Pour le matériau Cu-1,5 % .vol NTC, la taille des grains est de $4,0 \pm 1,3 \mu\text{m}$. Comparé à l'échantillon de cuivre pur dans la même direction, il apparaît que l'échantillon contenant des nanotubes de carbone présente une taille de grains plus faible. Ceci confirme l'hypothèse émise dans la partie III.2.a *Etude du paramètre IQ* à savoir que la présence de nanotubes de carbone empêche la croissance des grains de cuivre en se situant très probablement aux joints de grains.

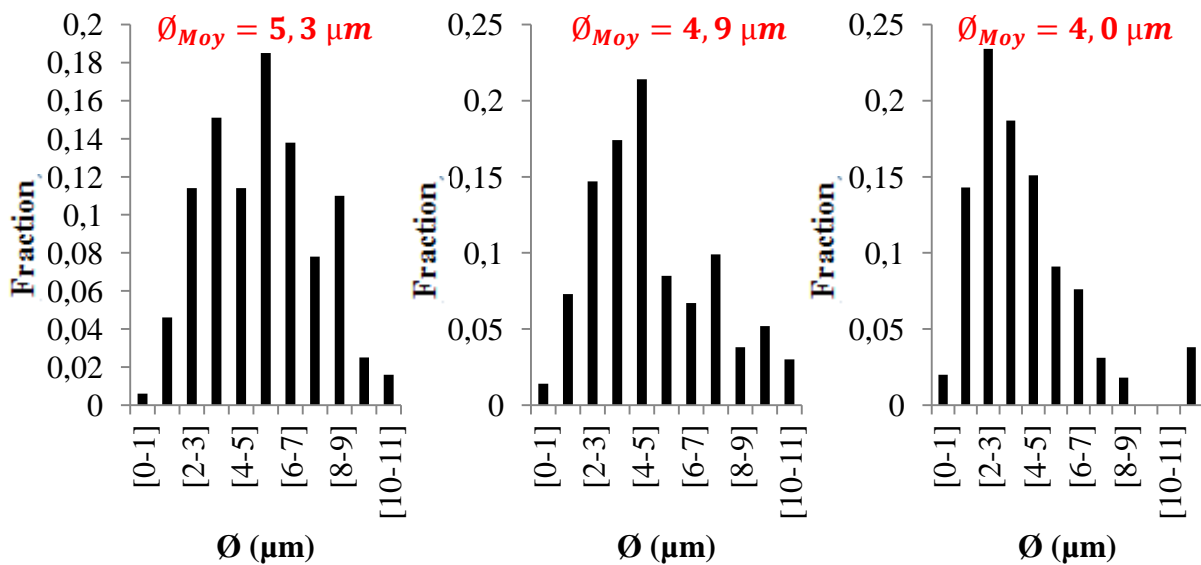


Figure III. 30 : Répartitions des diamètres pour a) cuivre pur dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage, b) cuivre pur dans le plan parallèle à l'axe de pressage et c) cuivre-1,5 % .vol NTC dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage

L'EBSD permet également de montrer si les grains subissent une orientation préférentielle lors du procédé de pressage uni-axial à chaud. Pour ce faire, le logiciel d'analyse considère chaque grain comme des ellipses possédant une « grande diagonale » et une « petite diagonale ». Puis, il mesure l'angle que fait chaque « grande diagonale » du grain par rapport à une ligne horizontale (Cf. Figure III. 31) et moyenne l'ensemble des angles β trouvés pour en déduire un angle moyen. La Figure III. 32 représente une cartographie d'orientation des grains de cuivre pour les trois échantillons étudiés. Pour le cuivre pur dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage, la couleur dominante tend vers le orange-rouge et la

moyenne des angles β possède une valeur de $\bar{\beta}=92^\circ$. Cela prouve que les grains possèdent une orientation préférentielle dans cette direction de pressage.

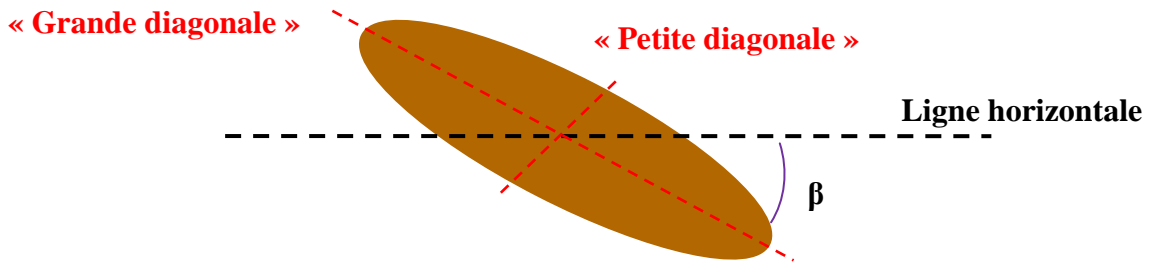
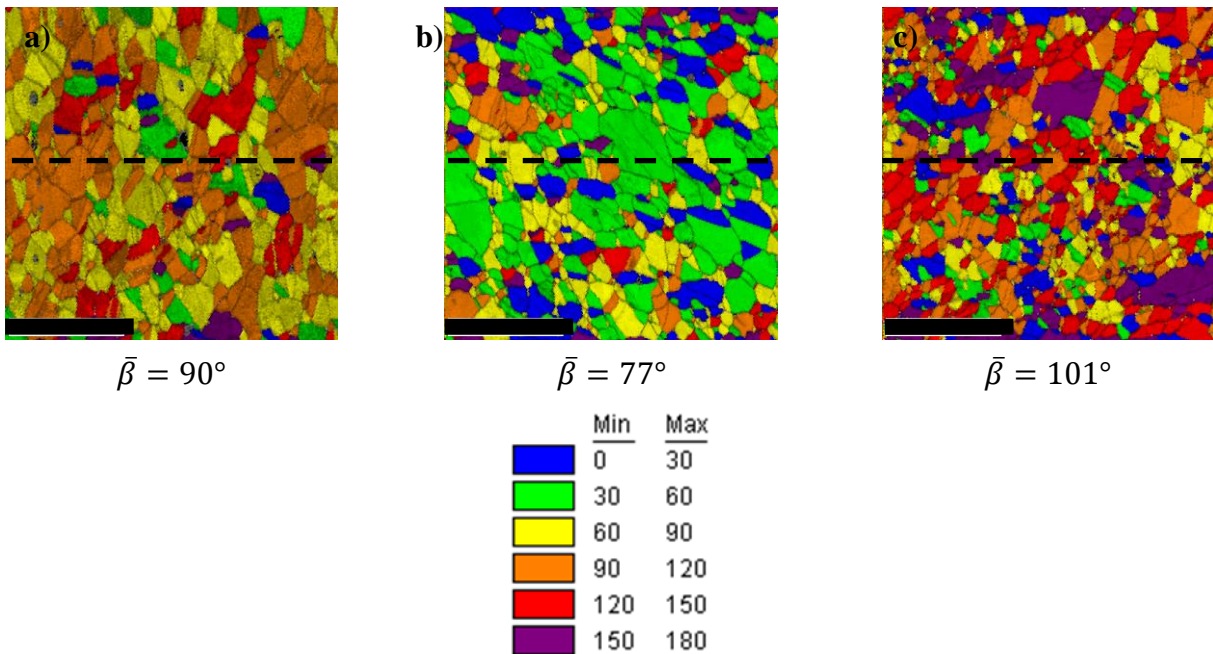


Figure III. 31 : Grain de cuivre modélisé par une ellipse et angle β formé entre la « grande diagonale » de l'ellipse et une ligne horizontale

Le facteur de forme du grain est défini par le rapport entre la longueur de la « petite diagonale » sur la longueur de la « grande diagonale ». Un facteur de forme qui tend vers 1 signifie que le grain est de forme sphérique. A l'inverse, un facteur de forme qui tend vers 0 signifiera que le grain est une ellipse.

$$p_{Grain} = \frac{Petite\ diagonale}{Grande\ diagonale} \quad \text{Equation III. 5}$$



Echelle de couleurs des valeurs des angles β

Figure III. 32 : Cartographies des échantillons a) cuivre pur dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage, b) cuivre pur dans le plan parallèle à l'axe de pressage et c) cuivre-1,5 % .vol NTC dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage montrant l'orientation de chaque grain entre sa « grande diagonale » et une ligne horizontale (échelle est de 25 μm)

A l'inverse, l'angle moyen formé par les grains de cuivre dans le plan parallèle à l'axe de compression est de 77° et la teinte de la cartographie tend vers la couleur verte. Tout comme pour les grains observés dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage, les grains observés dans le plan parallèle à l'axe de pressage possèdent une orientation préférentielle. L'explication avancée est que lors du refroidissement de l'échantillon, la pression n'est pas maintenue dans la direction de pressage. Par conséquent, un relâchement des contraintes contenues dans le grain est possible dans cette direction résultant en une orientation des grains. Les parois du moule acier ne permettant pas un relâchement des contraintes dans les deux autres directions de l'espace. Néanmoins, l'orientation des grains change mais également la forme des grains. Le calcul du facteur de forme moyen des grains permet de confirmer ses propos. Il résulte un facteur de forme moyen $p_{Grain} = 0,425$ pour les grains observés dans le plan perpendiculaire et $p_{Grain} = 0,461$ pour les grains observés dans le plan parallèle. Les grains observés dans le plan parallèle possèdent une forme ellipsoïdale moins allongée que les grains observés dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression. Cette différence de morphologie et d'orientation pourrait être une explication à la différence de conductivité électrique mesurée sur les pastilles de cuivre pur dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de pressage.

Lors de l'ajout de nanotubes de carbone *e.g.*, 1,5 % .vol, l'angle moyen formé est cette fois-ci de 101° et d'après la Figure III. 32c, les couleurs principales de la cartographie sont l'orange et le rouge. Les nanotubes de carbone semblent par conséquent légèrement affecter l'orientation des grains de cuivre (90° pour du cuivre pur et 104° pour un matériau Cu-1,5 % .vol dans la direction parallèle à l'axe de compression). Les nanotubes affectent également la morphologie des grains puisque le rapport de forme moyen est $p_{Grain} = 0,493$, valeur plus élevée que pour un échantillon de cuivre pur observé dans le même plan. Les grains ont par conséquent une morphologie plus « sphérique » lorsque des NTC sont ajoutés.

III.2.c Analyse de la texture

L'analyse EBSD permet également de remonter à la texture du matériau à savoir les orientations cristallographiques. Les figures de pôles peuvent s'avérer très utiles à l'interprétation des cartographies. Il est néanmoins important de savoir comment le logiciel construit ces figures afin de ne pas commettre des erreurs dans l'analyse.

Considérons un échantillon de matériau composite orienté selon les axes ND (*Normal Direction*), RD (*Rolling Direction*) et TD (*Transverse Direction*), placé au centre d'une sphère dont les pôles P_n et P_s sont définis par rapport à son plan équatorial. La surface de ce matériau est composée d'une multitude de grains ayant chacun leur propre orientation cristallographique. L'orientation d'un grain peut être représentée par deux pôles P_1 et P_2 . La figure de pôle est par conséquent une projection stéréographique des pôles considérés. Considérons une droite (P_1P_s). Cette droite coupe le plan équatorial de la sphère en un point dénommé P'_1 . Le point P'_1 est considéré comme la projection stéréographique du point P_1 (Cf. Figure III. 33).

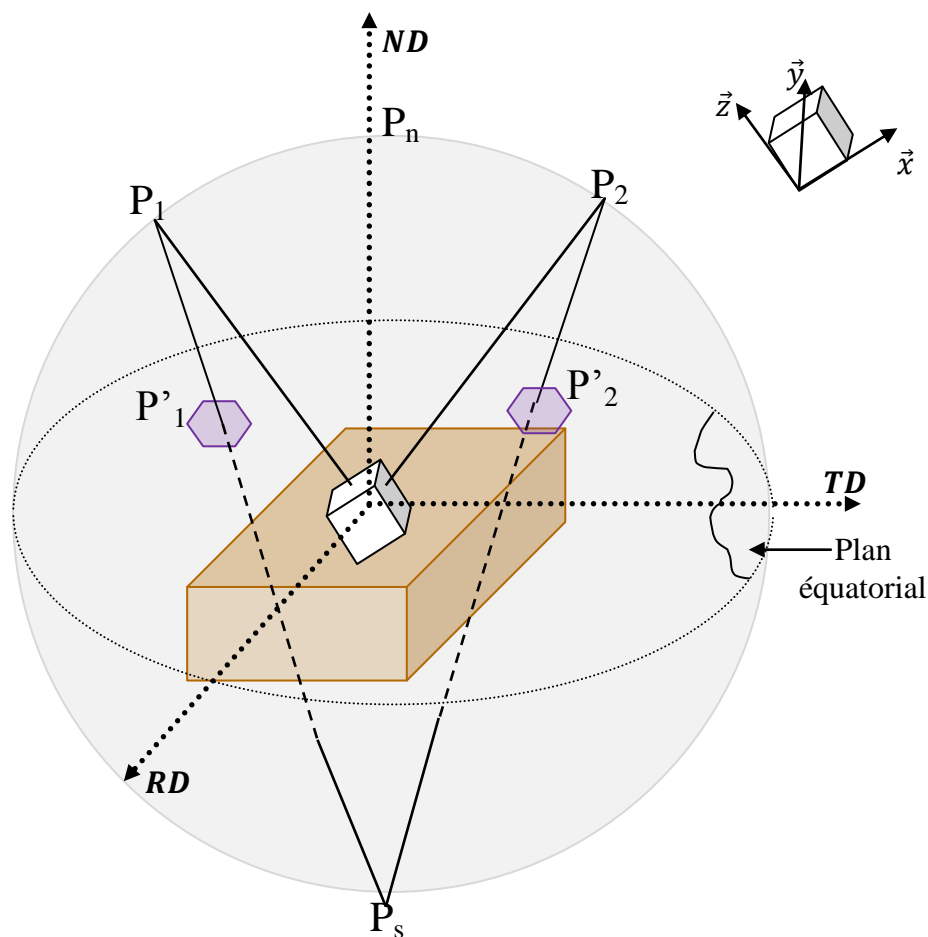


Figure III. 33 : Construction d'une figure de pôle

A l'aide de la projection stéréographique, il est possible de construire différentes figures.

- Les figures de pôles, où chaque point correspondra à une orientation spécifique du plan considéré. Chaque figure de pôle est par conséquent tracée en fonction d'un plan de référence et perpendiculaire suivant l'axe ND. Les Figure III. 34, Figure III. 35 et Figure III. 36 représentent les figures de pôles pour les plans (001), (111) et (101) pour les trois échantillons étudiés. Les points sont distribués sur l'ensemble de la figure de pôle confirmant ainsi qu'il n'y a aucune orientation préférentielle au sein de chaque matériau durant le pressage uni-axial à chaud et lors de l'ajout de nanotubes de carbone.

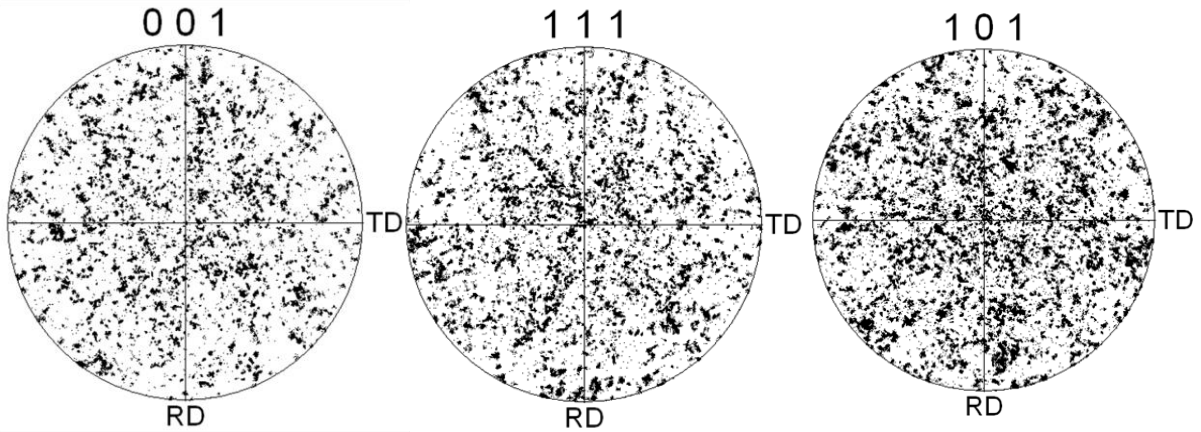


Figure III. 34 : Figures de pôle pour un échantillon de cuivre pur observé dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage

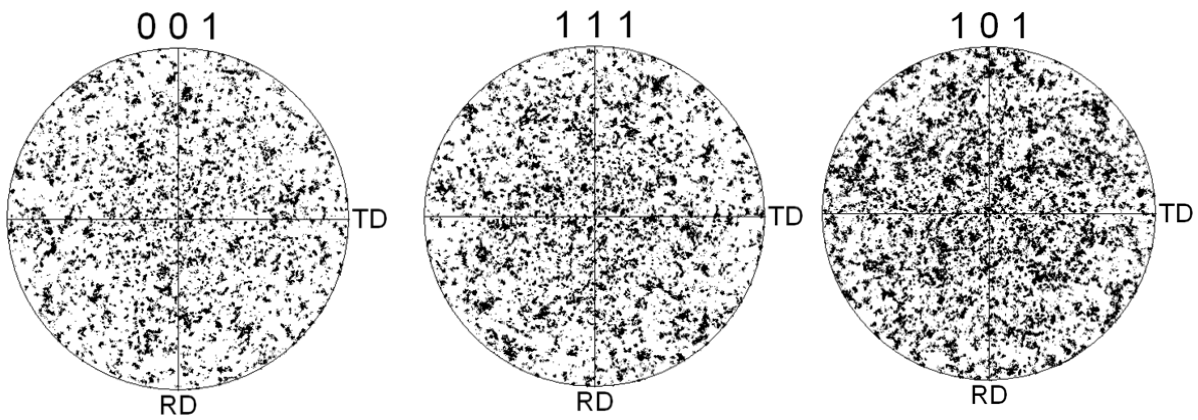


Figure III. 35 : Figures de pôle pour un échantillon de cuivre pur observé dans le plan parallèle à l'axe de pressage

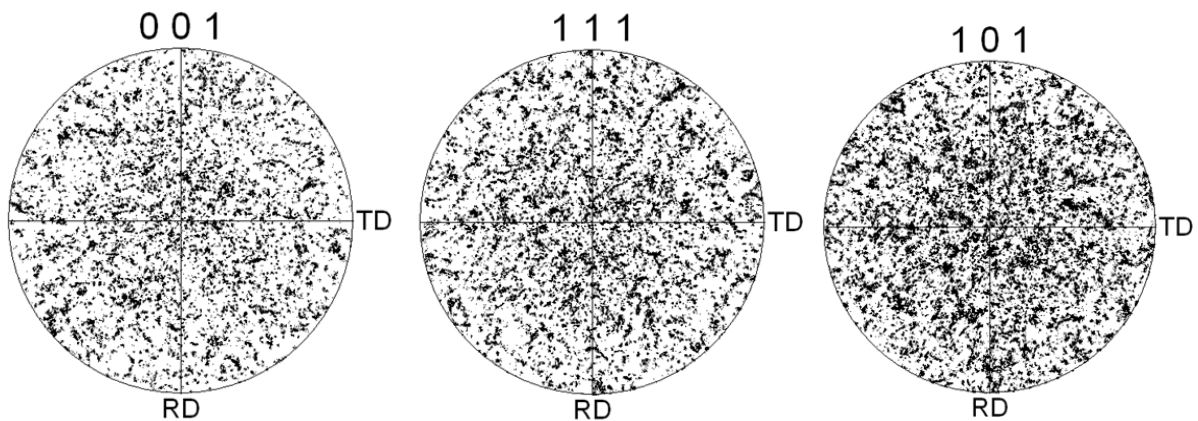


Figure III. 36 : Figures de pôle pour un échantillon de cuivre-1,5 % .vol NTC observé dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage

- Lorsque la structure étudiée est une structure cubique, chaque direction étudiée peut être transformée en une direction équivalente par des jeux de symétrie *e.g.*, les plans (100) (010) et (001) sont équivalents. Les triangles ainsi formés forment ce que l'on appelle les figures de pôle inverse. Les figures de pôle inverse montrent la distribution cristallographique de certaines directions. Elles sont souvent plus utilisées que les

figures de pôle puisqu'elles permettent une lecture plus rapide de l'information. Les figures de pôle inverse peuvent être représentées par un ensemble de points ou alors plus communément par des jeux de couleurs.

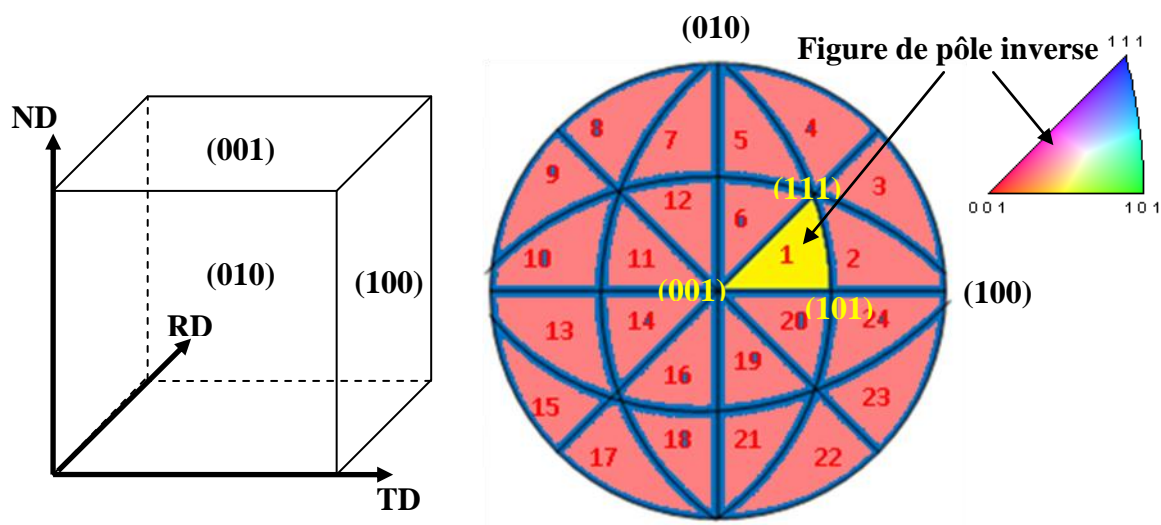


Figure III. 37 : Construction d'une figure de pôle inverse

L'analyse des figures de pôles inverses de la Figure III. 38 et pour les trois échantillons densifiés par pressage uni-axial à chaud ne laissent apparaître aucune orientation cristallographique privilégiée.

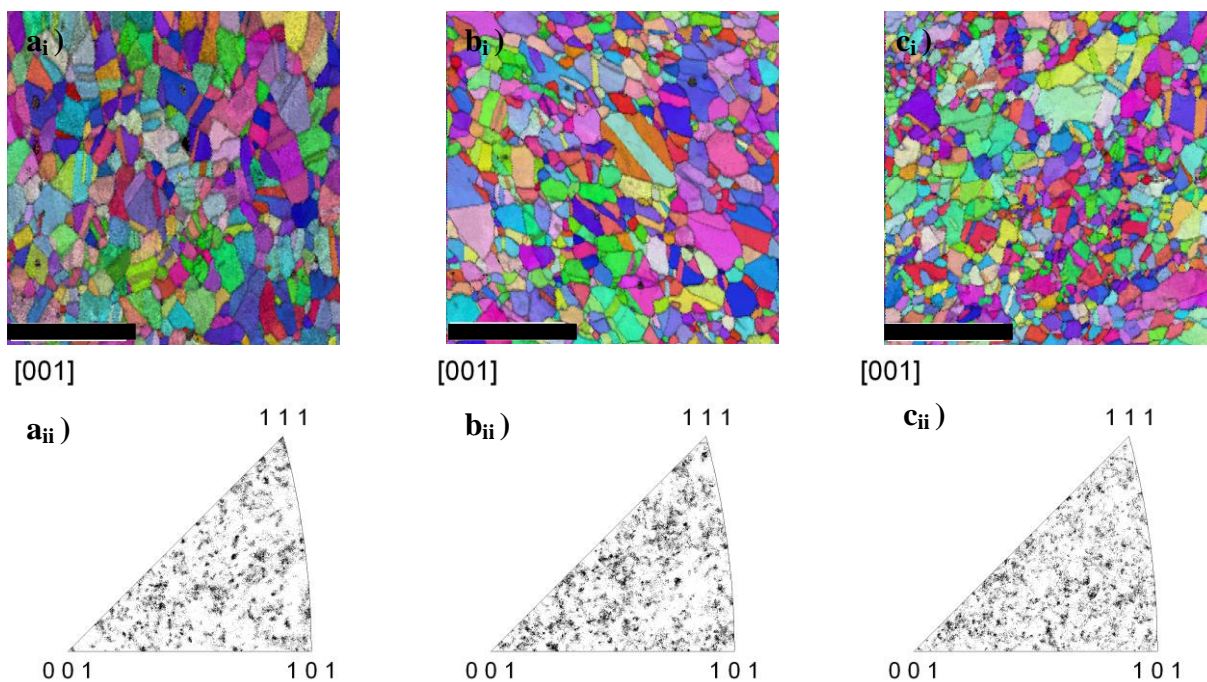


Figure III. 38 : Cartographies d'orientation cristallographique et figure de pôle inverse associées pour a) Cuivre pur observé dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression, b) Cuivre pur observé dans le plan parallèle à l'axe de compression et c) Cuivre-1,5 % .vol NTC observé dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression (échelle est de 25 µm).

IV. Bilan

Ce chapitre a permis de décrire le protocole expérimental développé au cours de cette étude ainsi que les résultats associés pour des matériaux densifiés par pressage uni-axial à chaud.

Il apparaît que la méthode de dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice cuivre est un paramètre important qui influe sur les propriétés finales du matériau composite. Contrairement à la plupart des études publiées sur ce sujet, la bonne qualité de la dispersion des nanotubes n'a pas été affirmée avec des observations MET, qui n'est pas utilisable pour des caractérisations macroscopiques, mais par l'utilisation d'un modèle théorique de type Maxwell-Garnett modifié par Nan et al.. Il s'agit d'une méthode indirecte qui a permis d'établir une corrélation entre modèle théorique et valeurs expérimentales confirmant ainsi la possibilité d'obtenir une bonne dispersion des nanotubes par utilisation de la méthode « voie liquide ».

La méthode de densification choisie est également un paramètre qui joue sur les propriétés finales du matériau. En effet, lors du pressage uni-axial à chaud une première orientation aléatoire des nanotubes de carbone dans un plan perpendiculaire à l'axe de compression a été constatée. Cette orientation a permis de mettre en évidence des propriétés anisotropes *i.e.*, dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de pressage, au sein du matériau. Une légère augmentation de la conductivité électrique (+2,1 %) par rapport au cuivre pur a également été constatée dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage. Idem pour les propriétés thermiques, où la conductivité thermique des matériaux Cu-NTC est plus élevée et même supérieure à la référence de cuivre pur dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage (+6,8%). Cette augmentation met en évidence un effet composite avec un transfert des propriétés du renfort vers la matrice. Néanmoins, des investigations plus poussées doivent être mises en œuvre afin de comprendre le rôle de l'interface entre le renfort et la matrice.

Il est important de signaler que l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques lors de l'ajout de nanotubes de carbone dans la matrice cuivre avait déjà été constatée dans la littérature mais dans des proportions différentes. Néanmoins, aucune des études relevées dans la littérature concernant les propriétés électriques du matériau composite Cu-NTC n'ont mis en évidence une diminution de la résistance électrique du cuivre par ajout de nanotubes de carbone. Ce travail de thèse permet donc pour la première fois de montrer que les nanotubes de carbone peuvent être une solution pour diminuer la résistance électrique du cuivre pur.

La dernière partie de ce chapitre est l'étude de la microstructure des matériaux densifiés. La technique EBSD a permis de conclure que l'incorporation de nanotubes de carbone dans la matrice conduisait à une diminution de la taille des grains comparé au cuivre pur. Cette diminution de la taille des grains (les nanotubes jouent le rôle de barrière à la croissance cristalline en se positionnant aux joints de grains) peut être une hypothèse permettant d'expliquer la diminution des propriétés électriques. De plus, aucune orientation cristallographique préférentielle n'est mise en évidence au cours du pressage uni-axial à chaud.

Références bibliographiques

- (BAC, 1999) A. Bachtold, C. Strunk, J-P. Salvetat, J-M. Bonard, L. Forro, T. Nussbaumer, C. Schonenberger, “Aharonov-Bohm oscillations in carbon nanotubes”, *Letters to Nature* 397 (1999) 673-675.
- (BAU, 2010) T. Baudin, “Analyse EBSD – Principe et cartographies d’orientations”, *Techniques de l’ingénieur*, (2010), m4138.
- (CHU, 2010) K. Chu, Q. Wu, C. Jia, X. Liang, J. Nie, W. Tian, G. Gai, H. Guo, “Fabrication and effective thermal conductivity of multi-walled carbon nanotubes reinforced Cu matrix composites for heat sink applications”, *Composites Sciences and Technology* 70 (2010).
- (DAO, 2009) W.M. Daoush, B.K. Lim, C.B. Mo, D.H. Nam, S.H. Hong, “Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process”, *Materials Science and Engineering A* 513-514 (2009) 247-253.
- (KIT, 2005) C. Kittel, “Introduction to solid state physics”, 8ème édition, (2005), Wiley.
- (KWO, 1998) Y-K. Kwon, D. Tomanek, “Electronic and structural properties of multiwall carbon nanotubes”, *Physical Review B* 58 (1998) 16001-16004.
- (LAC, 2011) G. Lacombe, “Rôle des paramètres d’élaboration sur les propriétés physico-chimiques de matériaux composites élaborés par métallurgie des poudres : études théoriques et expérimentales”, Thèse de l’Université de Bordeaux (4333), soutenue le 28 octobre 2011.
- (LON, 2010) A. Lonjon, “Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques”, Thèse de l’Université de Toulouse, 2 juin 2010.
- (TAR, 2002) J. Tarasiuk, Ph. Gerber, B. Bacroix, “Estimation of recrystallized volume fraction from EBSD data”, *Acta Materialia* 50 (2002) 1467-1477.
- (ZHU, 2005) C. Zhu, W. Guo, T.X. Yu, C.H. Woo, “Radial compression of carbon nanotubes: deformation and damage, super-elasticity and super-hardness”, *Nanotechnology* 16 (2005) 1035-1039.

Index des tableaux

Tableau III. 1 : Conditions d'élaboration des matériaux composites par pressage uni-axial à chaud	89
Tableau III. 2 : Capacités calorifiques calculées, densités (ρ) et conductivités thermiques (λ) expérimentales mesurées pour les matériaux composites élaborés par la « voie solide bis » et la « voie liquide »	92
Tableau III. 3 : Résultats de conductivités thermiques dans la direction parallèle à l'axe de pressage pour des matériaux densifiés par pressage uni-axial à chaud.....	97

Index des figures

Figure III. 1 : Photographie du mélange Cu-NTC par la « voie solide »	86
Figure III. 2 : a) Photographie de la poudre composite cuivre-nanotubes après mélange et ajout de billes d'acier et b) micrographie par microscopie électronique à balayage de la poudre composite laissant apparaître des agglomérats de nanotubes de carbone	87
Figure III. 3 : Procédé d'obtention d'une poudre homogène par utilisation de la voie liquide. a) Dispersion des NTC, b) traitement thermique et c) mélange des poudres Cu@NTC et de cuivre métallique	88
Figure III. 4 : Diffractogrammes de la poudre initiale, intermédiaire et finale lors du traitement thermique	88
Figure III. 5 : a) Schéma de la presse lors du pressage uni-axial à chaud et b) coupe longitudinale du moule utilisé	89
Figure III. 6 : Photographies de pastilles Cu-x%NTC Ø=6 mm élaborées par a) b) c) d) « Voie solide bis » et e) f) g) h) « Voie liquide »	90
Figure III. 7 : Micrographies MEB a _i) en mode électrons rétrodiffusés, a _{ii}) b) en mode électrons secondaires, et c) cartographie EDS d'un agglomérat de nanotubes de carbone	91
Figure III. 8 : Schéma expliquant la direction de la mesure en diffusivité thermique	92
Figure III. 9 : Evolution de la conductivité thermique des matériaux Cu-NTC en fonction de la teneur en NTC et comparaison avec un modèle théorique de type MG	93
Figure III. 10 : Comparaison des résultats de conductivités thermiques pour des matériaux préparés avec des batch de 40 mg et 80 mg de NTC avec le modèle de MG modifié par Nan et al.	94
Figure III. 11 : Schéma illustrant les différentes orientations de NTC possibles dans la matrice : a) NTC orientés aléatoirement dans les trois directions de l'espace, b) NTC orientés dans un plan parallèle à l'axe de compression et c) NTC orientés dans un plan perpendiculaire à l'axe de compression	95
Figure III. 12 : Conductivités électriques en fonction de la concentration volumique en nanotubes de carbone sur des matériaux pressés à chaud et dans la direction parallèle à l'axe de pressage	99
Figure III. 13: Dureté Vickers en fonction de la fraction volumique en nanotubes de carbone	100
Figure III. 14 : Duretés expérimentales et prédictives pour les matériaux composites Cu-NTC	101
Figure III. 15 : a) Principe du « carottage » de pastilles Cu-NTC et b) schéma explicatif de la mesure thermique et électrique dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage	102
Figure III. 16 : Evolution de la conductivité thermique du matériau composite Cu-x%NTC suivant les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de pressage.	103
Figure III. 17 : Schéma expliquant a) des nanotubes orientés aléatoirement dans les trois directions de l'espace, b) des nanotubes orientés aléatoirement dans un plan perpendiculaire à l'axe de pressage et c) des nanotubes parfaitement alignés suivant une direction.....	105
Figure III. 18 : Résultats de conductivités thermiques expérimentales et théoriques (K^*) pour $\langle \cos 2\theta \rangle = 13$	106

Figure III. 19 : Résultats de conductivités thermiques expérimentales et théoriques (K_{11} * et K_{33} *) pour $\langle \cos 2\theta \rangle = 1$ et $K_{CNT} = 3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ 107

Figure III. 20 : Résultats de conductivités thermiques expérimentales et théoriques (K_{11} * et K_{33} *) pour $\langle \cos 2\theta \rangle = 1$ et $K_{CNT} = 1500 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ 107

Figure III. 21 : Résultats de conductivités électriques pour des pastilles $\varnothing = 6 \text{ mm}$ dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de compression 109

Figure III. 22 : Distribution des lignes de courant de façon a) surfacique et b) volumétrique 109

Figure III. 23 : Essais de micro-indentation Vickers sur des matériaux composites Cu-NTC dans les plans parallèle et perpendiculaire à l'axe de pressage 110

Figure III. 24 : Schéma expliquant le principe de l'analyse EBSD 111

Figure III. 25 : Capture d'écran de la caméra du détecteur EBSD après a) un polissage SiC b) un polissage SiC + solutions diamantées et c) un polissage SiC + solutions diamantées + OP-S + électro polissage 112

Figure III. 26 : a) c) Cartographies d'orientations cristallines et b) d) « Image Quality » associées pour des échantillons de cuivre pur (échelle est de $100 \mu\text{m}$) 113

Figure III. 27 : Microstructures reconstruites des échantillons a) cuivre pur dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage, b) cuivre pur dans le plan parallèle à l'axe de pressage et c) cuivre-1,5 % .vol NTC dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage ,à partir de l'indice IQ (échelle est de $25 \mu\text{m}$) 114

Figure III. 28 : Histogrammes des IQ pour a) cuivre pur dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage, b) cuivre pur dans le plan parallèle à l'axe de pressage et c) cuivre-1,5 % .vol NTC dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage 115

Figure III. 29 : Cartographies des échantillons a) cuivre pur dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage, b) cuivre pur dans le plan parallèle à l'axe de pressage et c) cuivre-1,5 % .vol NTC dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage reconstruites à partir de l'indice IQ (échelle est de $25 \mu\text{m}$) 115

Figure III. 30 : Répartitions des diamètres pour a) cuivre pur dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage, b) cuivre pur dans le plan parallèle à l'axe de pressage et c) cuivre-1,5 % .vol NTC dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage 116

Figure III. 31 : Grain de cuivre modélisé par une ellipse et angle β formé entre la « grande diagonale » de l'ellipse et une ligne horizontale 117

Figure III. 32 : Cartographies des échantillons a) cuivre pur dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage, b) cuivre pur dans le plan parallèle à l'axe de pressage et c) cuivre-1,5 % .vol NTC dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage montrant l'orientation de chaque grain entre sa « grande diagonale » et une ligne horizontale (échelle est de $25 \mu\text{m}$) 117

Figure III. 33 : Construction d'une figure de pôle 119

Figure III. 34 : Figures de pôle pour un échantillon de cuivre pur observé dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage 120

Figure III. 35 : Figures de pôle pour un échantillon de cuivre pur observé dans le plan parallèle à l'axe de pressage 120

Figure III. 36 : Figures de pôle pour un échantillon de cuivre-1,5 % .vol NTC observé dans le plan perpendiculaire à l'axe de pressage 120

Figure III. 37 : Construction d'une figure de pôle inverse 121

Figure III. 38 : Cartographies d'orientation cristallographique et figure de pôle inverse associées pour a) Cuivre pur observé dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression, b) Cuivre pur observé dans le plan parallèle à l'axe de compression et c) Cuivre-1,5 %.vol NTC observé dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression (échelle est de 25 μm). 121

Chapitre 4

Elaboration du matériau composite cuivre-nanotubes de carbone par un procédé d'extrusion à chaud

Sommaire

<i>Sommaire</i>	129
I. Procédé d'extrusion à chaud	130
I.1. Description de la technique	130
I.2. Intérêt de l'extrusion à chaud sur le matériau composite Cu-NTC	131
I.3. Etude des fils Cu-NTC de diamètre $\varnothing=6$ mm	131
I.3.a Résultats des mesures électriques sur des fils extrudés Cu-NTC multi-parois de diamètre $\varnothing=6$ mm.....	131
I.3.b Etude EBSD sur des fils extrudés Cu-NTC multi-parois de diamètre $\varnothing=6$ mm	134
I.4. Etude du taux de déformation sur la conductivité électrique des fils Cu-NTC	139
II. Traitements post-extrusion	141
II.1. Recuit de recristallisation des fils Cu-NTC	141
II.1.a Effet du recuit sur la conductivité électrique	141
II.1.b Effet du recuit sur la déformation des fils	143
II.2. Déformation par laminage à chaud	147
II.2.a Principe du laminage	147
II.2.b Résultats électriques sur des fils laminés à chaud.....	148
III. Travaux préliminaires pour l'amélioration de la conductivité électrique du matériau composite Cu-NTC	150
III.1. Amélioration de l'interface Cu/NTC par fonctionnalisation acide des nanotubes de carbone	151
III.1.a Protocole de fonctionnalisation acide des nanotubes de carbone	152
III.1.b Résultats de spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	153
III.1.c Résultats de spectroscopie Raman	156
III.1.d Résultats de conductivités électriques sur des fils Cu-NTC contenant des NTC fonctionnalisés.....	157
III.2. Elaboration de fil Cu-NTC avec utilisation de nanotubes de carbone mono-paroi	161
IV. Bilan	164
Références bibliographiques	166
Index des tableaux	167
Index des figures	168

I. Procédé d'extrusion à chaud

I.1. Description de la technique

Le procédé d'extrusion à chaud est un procédé de déformation sévère de la matière *i.e.*, déformation dans le domaine plastique du matériau afin de lui donner une forme désirée. L'extrusion du cuivre est couramment utilisée dans l'industrie pour donner au matériau des formes diverses en fonction de l'application souhaitée *e.g.*, barres, profilés etc. L'extrusion à chaud se fait à des températures d'environ 50 à 75% de la température de fusion du métal. Dans notre cas d'étude, le procédé d'extrusion à chaud consiste à chauffer à l'aide d'un collier chauffant une préforme du matériau composite Cu-NTC dense, située dans un moule à 400°C sous air. La température choisie est inférieure aux températures couramment utilisées dans le cas du cuivre à savoir $545^{\circ}\text{C} < T_{\text{extrusion}} < 817^{\circ}\text{C}$. La principale raison est que les nanotubes brûlent sous air à des températures relativement faibles (environ 650°C, *Cf.* Figure II. 8). Par conséquent, et afin de s'assurer de la présence de nanotubes à la fin du procédé d'extrusion, une température inférieure à ce que l'on peut trouver habituellement a été retenue. Une fois la préforme à une température de 400°C, une pression est appliquée à l'aide d'un vérin hydraulique et d'un piston. Les conditions d'extrusion (température, vitesse) ont été optimisées et gardées constantes aussi bien pour des préformes initiales aux dimensions différentes (parallélépipédique, cylindrique) que pour des filières de sortie aux sections différentes ($\text{Ø}=6$ mm, $\text{Ø}=4$ mm et $\text{Ø}=3$ mm présentant des taux de déformation allant de 88% à 97% de la section initiale).

La Figure IV. 1 montre la machine et le moule utilisés lors du procédé d'extrusion à chaud.

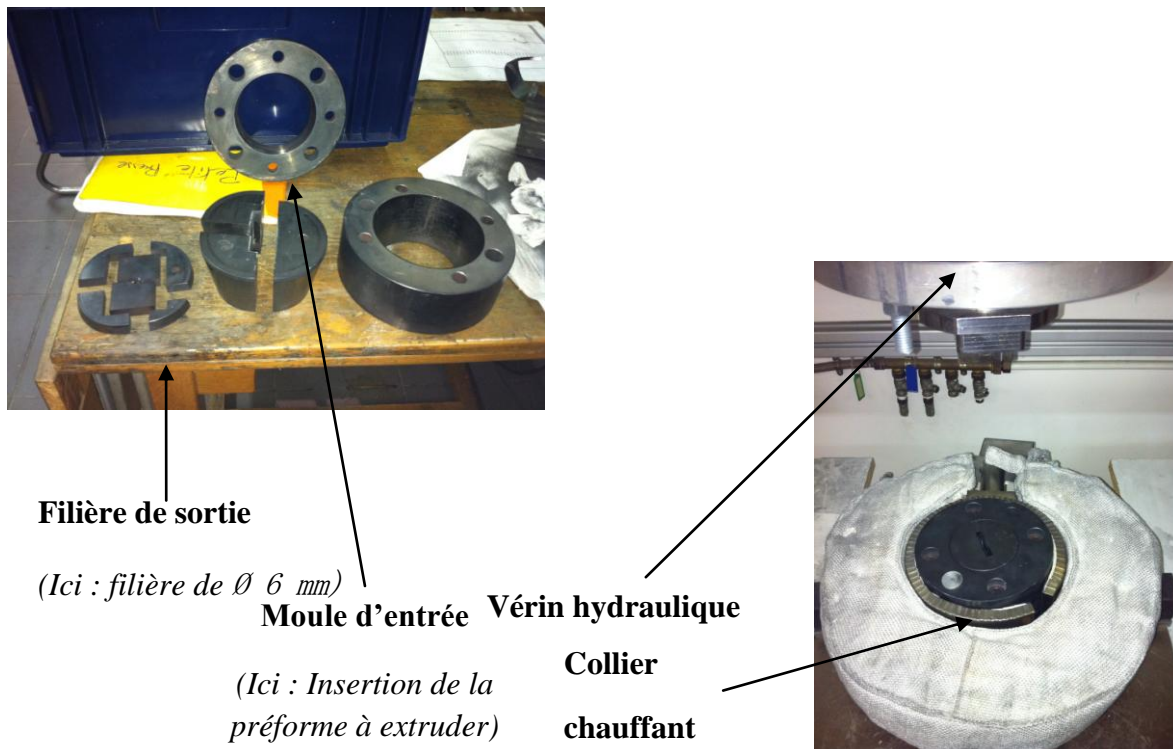


Figure IV. 1 : Moule, filière et vérin utilisés pour le procédé d'extrusion à chaud

I.2. Intérêt de l'extrusion à chaud sur le matériau composite Cu-NTC

Outre le fait d'obtenir un matériau possédant la forme et la section finales souhaitées, l'extrusion à chaud peut être une technique permettant d'orienter les renforts *i.e.*, les nanotubes de carbone, dans la matrice métallique. Cette observation a déjà été faite dans la thèse de Guillaume Lacombe (LAC, 2011) avec des fibres de carbone dans une matrice cuivre. Au cours de l'extrusion, la fibre de carbone s'oriente suivant la direction parallèle à l'axe de pressage. Les nanotubes de carbone possédant des propriétés anisotropes, cette technique peut alors être intéressante pour orienter les nanotubes dans le cuivre suivant la direction de conduction du nanotube (Cf. Figure IV. 2). Cela permettrait d'orienter les nanotubes dans la direction du flux de courant lors de la mesure électrique et d'augmenter ainsi la conductivité électrique du matériau composite sous forme de fil.

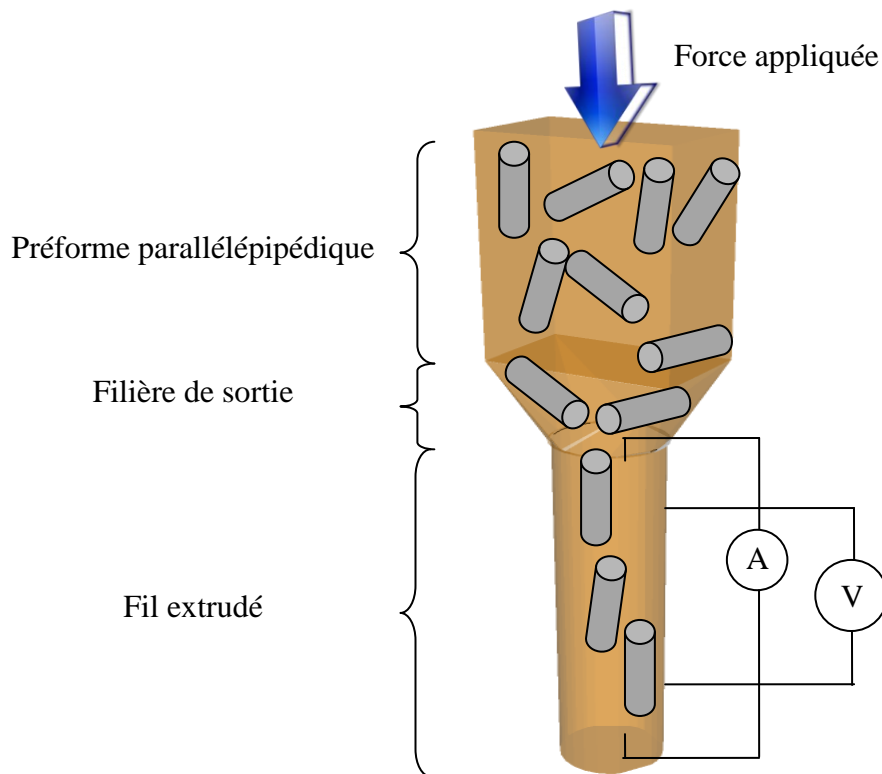


Figure IV. 2 : Exemple d'orientation des nanotubes de carbone lors du procédé d'extrusion à chaud

I.3. Etude des fils Cu-NTC de diamètre $\varnothing = 6$ mm

I.3.a Résultats des mesures électriques sur des fils extrudés Cu-NTC multi-parois de diamètre $\varnothing = 6$ mm

Des fils de matériaux composites Cu-x%NTC de diamètre 6 mm ont été extrudés à partir de préformes parallélépipédiques de dimensions $40 \times 35 \times 7$ mm³ obtenues par pressage uni-axial à chaud. La préforme est mise dans le moule en position verticale de telle sorte que la section

initiale de l'échantillon soit de $35 \times 7 \text{ mm}^2 = 245 \text{ mm}^2$. La section finale du fil étant de $28,3 \text{ mm}^2$, le taux de déformation appliquée au matériau s'élève à 88%. Différents fils contenant différentes fractions volumiques *e.g.*, 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,5 %. volumique de nanotubes de carbone ont été extrudés. Les mesures électriques ont été faites avec un courant de 105 mA et la mesure de tension à l'aide d'un nanovoltmètre (*Cf.* Figure II. 25).

La Figure IV. 3 montre les résultats expérimentaux des valeurs de conductivités électriques des fils en fonction de la fraction volumique en NTC. Plusieurs observations importantes et hypothèses peuvent être formulées :

- i) La conductivité électrique du cuivre pur est de $101,2 \pm 2,23 \%$ IACS. Cette valeur est conforme à la conductivité électrique d'un fil de cuivre de haute pureté *i.e.*, présence d'oxygène faible. Les fils de cuivre issus d'un procédé de fonderie *i.e.*, le métal est fondu contrairement au procédé de métallurgie des poudres, présente une conductivité électrique de $101,4 \pm 0,2 \%$ IACS. L'erreur sur la mesure est importante car avec une extrudeuse de laboratoire, la longueur des fils de sortie est d'environ une dizaine de centimètre contre plusieurs mètres dans l'industrie.
- ii) L'ajout de nanotubes de carbone dans une matrice cuivre permet d'améliorer les propriétés électriques de la matrice montrant un effet composite entre la matrice et les renforts. En effet, pour des fractions volumiques en renforts comprises entre 0,25 %. vol et 0,75 %. vol une augmentation de la conductivité électrique du cuivre est constatée avec une augmentation maximale de 3,3% IACS et à une concentration de 0,75 %. volumique de nanotubes de carbone (Domaine I). Cette augmentation confirme la création d'une interface entre le cuivre et le renfort permettant d'assurer un bon transfert des propriétés. Deux types d'interface peuvent avoir été créés :
 - Une interface chimique, où le renfort est lié de manière covalente au cuivre. Le cuivre et le carbone étant chimiquement inerte, si interface chimique il y a, cette dernière ne peut être faite que par l'intermédiaire d'un pont oxygène.
 - Une interface mécanique due à la forte déformation de l'échantillon lors de l'extrusion. En effet, au cours de l'extrusion la pression exercée sur l'échantillon peut s'élever à plusieurs centaines de MPa. Cette pression peut être suffisante pour lier le cuivre et le carbone de façon mécanique et ainsi assurer un transfert des propriétés physiques mesurées sur les échantillons extrudés.

Il est pour le moment impossible de déterminer la nature de l'interface et des investigations plus poussées doivent être menées.

Notons également qu'il s'agit de la première observation d'une augmentation de la conductivité électrique du cuivre lorsque des nanotubes de carbone sont ajoutés.

- iii) Au-delà d'une fraction en NTC de 0,75 %. vol, une diminution de la conductivité électrique est observée pour les échantillons Cu-1%NTC et Cu-1,5%NTC

(Domaine II). Cette diminution de la conductivité électrique a également été observée par l'équipe de Kwon et al. (KWO, 2012). Ces derniers ont travaillé par simulation sur la percolation électrique des nanotubes de carbone dans une matrice organique sous cisaillement. Ils ont ainsi calculé que la conductivité électrique de la matrice augmentait jusqu'à une certaine concentration en nanotubes de carbone. Au-delà de ce seuil, la conductivité électrique diminue. Ils ont expliqué leurs résultats en avançant deux hypothèses :

- La concentration en nanotubes de carbone présentant la meilleure conductivité électrique peut être assimilée à la concentration correspondant au seuil de percolation des NTC. Dans le cas du matériau composite cuivre-nanotubes de carbone, la concentration maximale en NTC correspondant à la meilleure valeur de conductivité électrique est de 0,75 % volumique. Cette valeur est en bonne adéquation avec la valeur du seuil de percolation théorique calculée précédemment à savoir : $0,22 \% \text{ vol} < \Phi_p < 1,48 \% \text{ vol}$.
- Au-delà du seuil de percolation, ils calculent également une baisse de la conductivité électrique de leur matériau composite. Ils associent cette baisse de conductivité électrique à la création d'agglomérats de nanotubes de carbone dû au cisaillement dans le matériau, cassant ainsi le chemin percolant et diminuant la conductivité électrique du matériau.

Bien que la publication de Kwon et al. fasse référence à la modélisation d'un matériau composite polymère-NTC, nous avons essayé de comparer le comportement du matériau décrit dans la publication avec le comportement de nos matériaux Cu-NTC obtenus expérimentalement. Trois hypothèses ont été formulées afin d'expliquer les résultats présentés dans la Figure IV. 3.

- 1) Si la concentration correspondant au maximum de la conductivité électrique observée (0,75% vol) est assimilée comme étant la valeur du seuil de percolation, alors la diminution de la conductivité électrique peut être due à la création de contact NTC-NTC plus résistifs que des contacts Cu-NTC. De plus, lorsque des nanotubes de carbone sont ajoutés avant la valeur du seuil de percolation, le comportement des matériaux composites polymère-NTC et Cu-NTC se fait de manière identique en termes de propriétés électriques. En effet, pour ces deux matrices, la conductivité électrique augmente progressivement. Cette constatation prouve qu'il n'est pas forcément nécessaire d'atteindre la valeur du seuil de percolation des nanotubes de carbone pour améliorer les propriétés de la matrice.
- 2) Les résultats sont obtenus pour des matériaux sous cisaillement. Dans ce cas, la décroissance de la conductivité électrique observée au-delà d'une teneur en NTC de 0,75 % volumique peut être due à la formation d'agglomérats de nanotubes de carbone comme mentionné par Kwon et al. dans leur publication.
- 3) La troisième hypothèse pouvant expliquer la diminution de la conductivité électrique au-delà d'une concentration de 0,75 % vol est la diminution de la taille des grains. En effet, comme expliqué dans le Chapitre 3, les nanotubes de carbone empêche la

croissance granulaire. Cela a pour conséquence une plus forte densité de joints de grains qui jouent le rôle de barrières électriques. L'étude EBSD qui suit a pour objectif de corrélérer taille de grains et conductivité électrique.

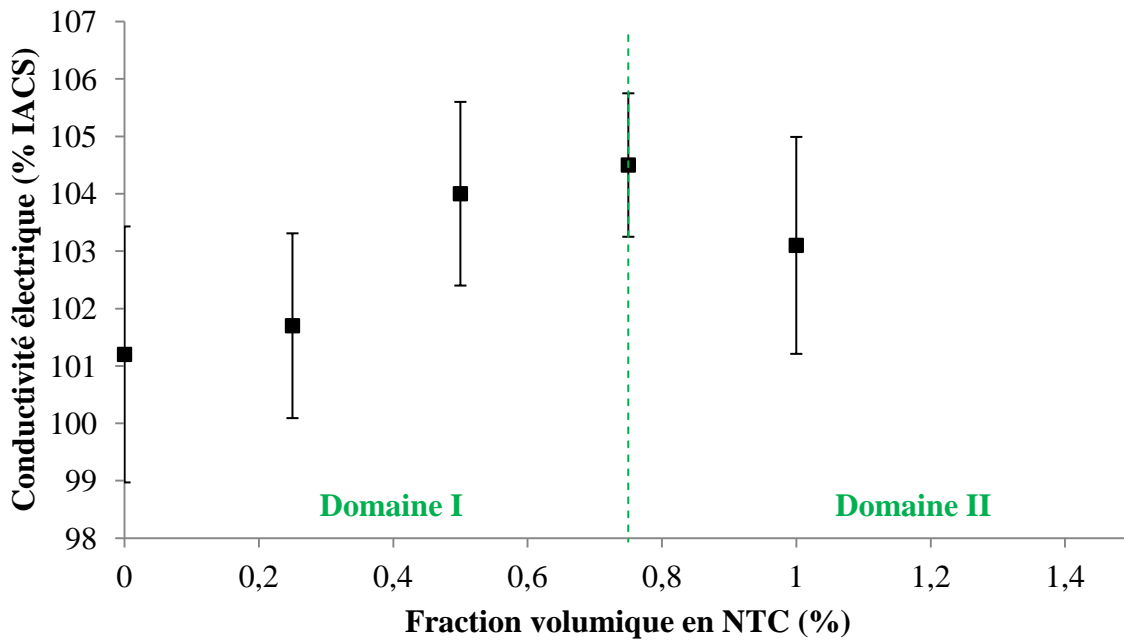


Figure IV. 3 : Conductivités électriques en fonction de la fraction volumique de nanotubes de carbone pour des fils Cu-x%NTC extrudés à chaud au travers d'une filière de diamètre 6 mm

I.3.b Etude EBSD sur des fils extrudés Cu-NTC multi-parois de diamètre $\varnothing = 6$ mm

Afin de comprendre les effets i) de l'extrusion à chaud et ii) de l'ajout de nanotubes de carbone sur la microstructure, une étude EBSD a été menée. Pour les matériaux Cu-NTC, une analyse EBSD a été expérimentée dans le plan i) perpendiculaire à l'axe d'extrusion et ii) parallèle à l'axe d'extrusion. La Figure IV. 4 montre les différentes directions d'analyses EBSD.

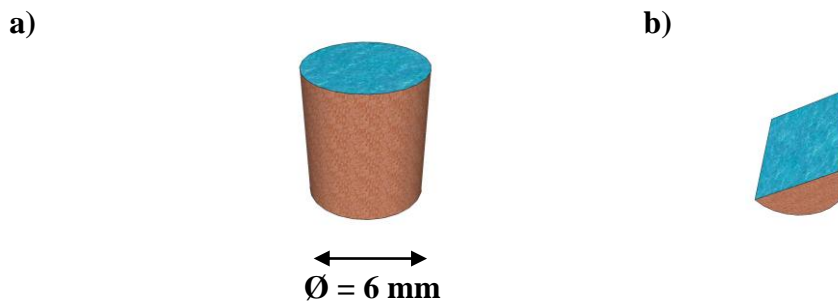


Figure IV. 4 : Plans d'analyses EBSD (en bleu) sur des fils $\varnothing=6$ mm a) perpendiculaire à l'axe d'extrusion et b) parallèle à l'axe d'extrusion

La Figure IV. 6 montre la variation de la taille des grains calculée par le logiciel EBSD pour les plans perpendiculaires et parallèle à l'axe d'extrusion. Différentes observations peuvent être constatées :

- 1) La taille des grains de cuivre pour l'échantillon de cuivre pur est de $28 \pm 8 \mu\text{m}$ dans le plan perpendiculaire et de $38,8 \pm 8 \mu\text{m}$ dans le plan parallèle à l'axe d'extrusion. Il est possible de remarquer que les grains sont environ 5,5 à 8 fois plus gros que des grains obtenus par pressage uni-axial à chaud *i.e.*, environ $5 \mu\text{m}$. La vitesse utilisée lors de l'extrusion du fil étant faible *i.e.*, $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, un phénomène de recuit se produit au cours du procédé d'extrusion à chaud permettant une croissance granulaire. De plus, les grains observés dans le plan parallèle à l'axe d'extrusion sont plus grands que les grains observés dans le plan perpendiculaire à l'axe d'extrusion. Cela signifie qu'au cours du procédé d'extrusion, la morphologie des grains change et ces derniers présentent un étirement dans la direction parallèle à l'axe d'extrusion. Il est de plus assez logique que les grains soient déformés par la filière et qu'ils aient un facteur de forme lié au procédé d'extrusion. Une taille de grains de cuivre plus importante aura des conséquences bénéfiques sur la conductivité électrique. En effet, plus la taille de grains est grande et moins la densité de joints de grains est importante. En 2010, l'équipe de Kim et al. (KIM, 2010) ont réussi à mesurer la résistance électrique de joints de grains de cuivre en fonction de leurs caractéristiques. Il en résulte une augmentation de la résistance électrique au niveau du joint de grain par rapport au grain lui-même.
- 2) Lorsque des nanotubes de carbone sont ajoutés, la taille des grains diminue dans les plans perpendiculaire et parallèle à l'axe d'extrusion. Cette observation de la diminution de la taille des grains lors de l'ajout de NTC est en bonne corrélation avec ce qui avait été observé pour des pastilles de $\varnothing=6 \text{ mm}$ densifiées par pressage uni-axial à chaud. Les nanotubes jouent le rôle de barrières à la croissance cristalline des grains de cuivre. De plus, la taille des grains dans le plan parallèle à l'axe d'extrusion est toujours supérieure à la taille de grains dans le plan perpendiculaire à l'axe d'extrusion. Cette observation confirme un « allongement » des grains dans la direction d'extrusion, comme le montre la Figure IV. 5. Enfin, dans la gamme de concentration en nanotubes de carbone étudiée, la taille des grains reste relativement élevée (environ $15\text{-}20 \mu\text{m}$ pour une concentration en NTC de $1,5 \text{ \% vol}$). Par conséquent, la décroissance de la taille des grains ne peut être qu'une explication partielle à la diminution de la conductivité électrique au-delà d'une concentration en nanotubes de $0,75 \text{ \% volumique}$ et un autre phénomène qui reste à déterminer intervient également.

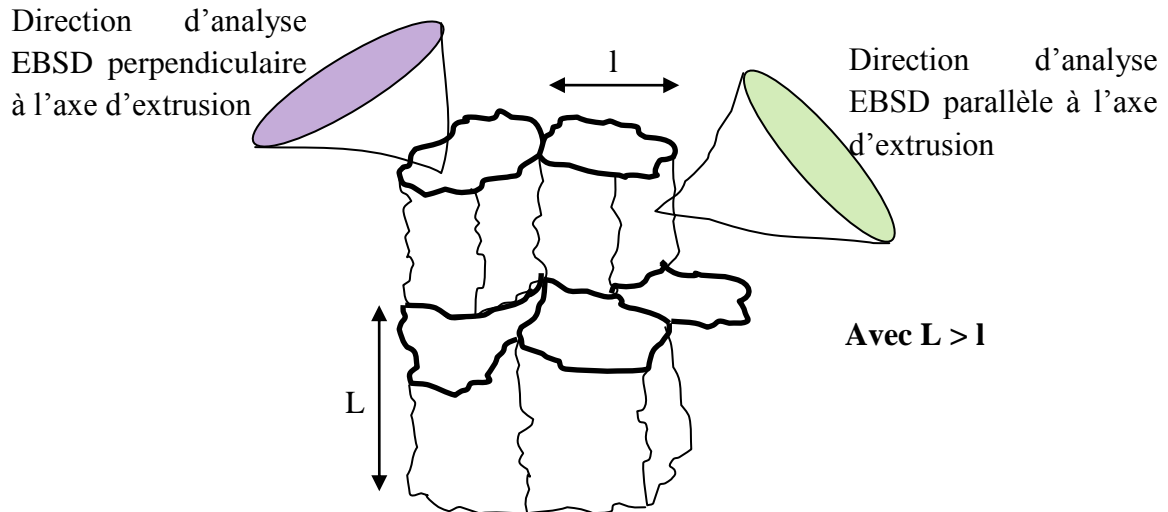


Figure IV. 5 : Schéma de grains cuivre « allongés » dans le plan parallèle à l'axe d'extrusion

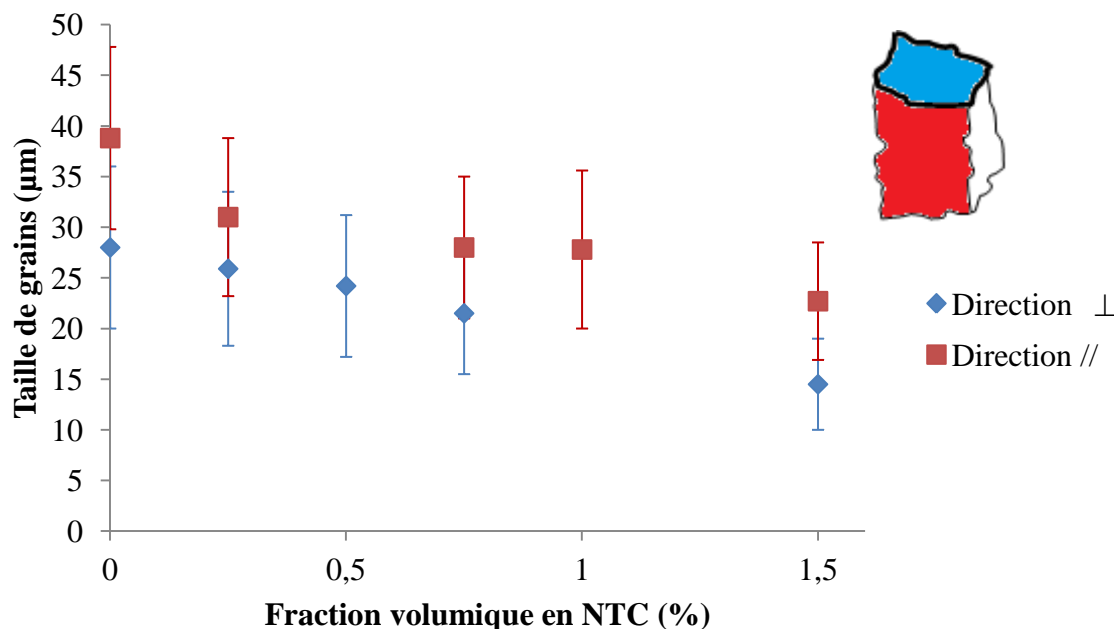


Figure IV. 6 : Evolution de la taille des grains pour des fils extrudés $\varnothing=6$ mm dans les plans perpendiculaire et parallèle à l'axe d'extrusion

L'orientation cristallographique a également été étudiée à l'aide de cartographies d'orientation cristallines obtenues en EBSD. Contrairement aux résultats obtenus sur les pastilles de $\varnothing 6$ mm densifiées par pressage uni-axial à chaud, l'extrusion à chaud permet d'obtenir une texture du matériau comme le montre la Figure IV. 7 et la Figure IV. 8 . Les échantillons analysés dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression présente une texture suivant les familles de plans $\{111\}$ et $\{001\}$ qui sont les plans qui présentent le plus de systèmes de glissement dans le réseau cubique faces centrées. Cela démontre que lors de l'extrusion à chaud, la déformation plastique du cuivre est possible du fait des glissements des plans denses les uns par rapport aux autres. A l'inverse, l'orientation cristalline préférentielle

pour les matériaux Cu-NTC observés dans le plan parallèle à l'axe d'extrusion sont les familles de plans $\{101\}$.

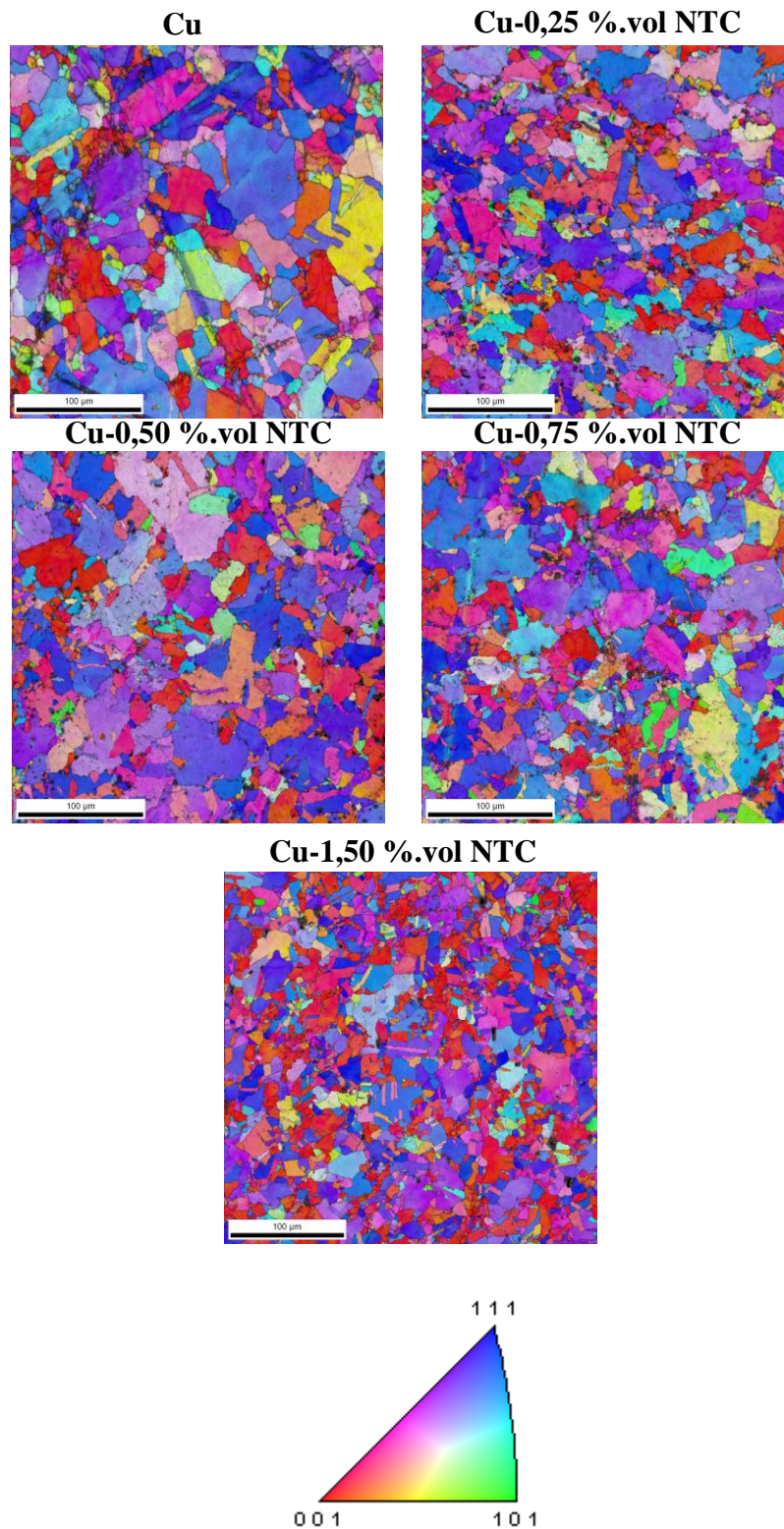


Figure IV. 7 : Cartographies d'orientation cristallographique sur des fils Cu-NTC extrudés à un diamètre 6 mm et observés dans le plan perpendiculaire à l'axe d'extrusion (échelle est 100 µm)

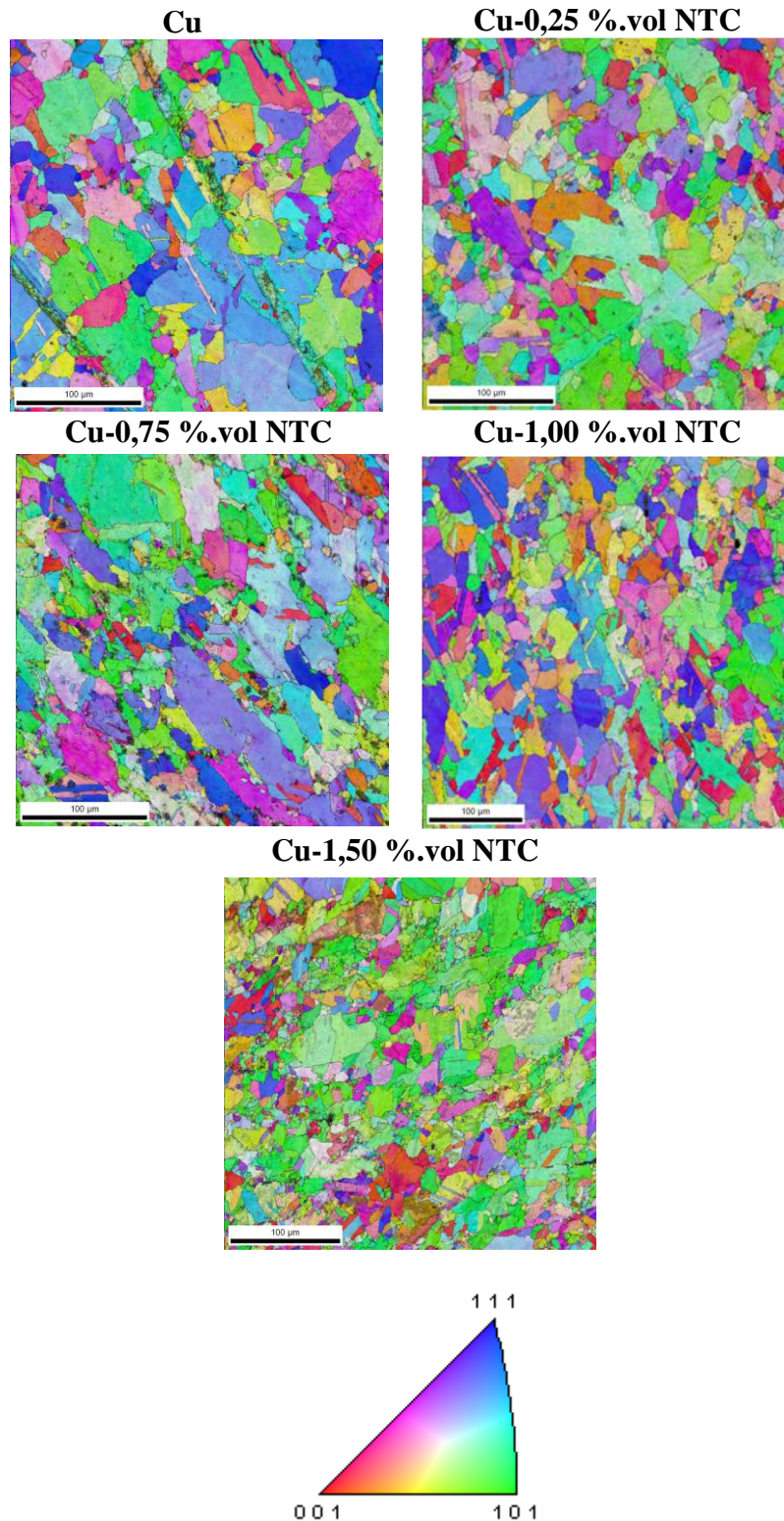


Figure IV. 8 : Cartographies d'orientation cristallographique sur des fils Cu-NTC extrudés à un diamètre 6 mm et observés dans le plan parallèle à l'axe d'extrusion (échelle est 100 μm)

I.4. Etude du taux de déformation sur la conductivité électrique des fils Cu-NTC

Cette partie a pour objectif l'étude de l'hypothèse numéro 1 émise au-dessus (Partie I.3.a) « la concentration en NTC qui correspond au maximum de conductivité électrique mesurée peut être considérée comme la valeur du seuil de percolation des nanotubes de carbone dans la matrice cuivre ».

Les propriétés des nanotubes de carbone sont anisotropes et leur alignement dans la matrice cuivre, dans la direction du flux de courant, peut être un axe de recherche pour améliorer la conductivité électrique du cuivre. Comme expliqué précédemment, l'extrusion à chaud permet d'orienter en partie les nanotubes de carbone dans la matrice. Un taux de déformation de la préforme initiale plus important *i.e.*, supérieur à 88%, pourrait conduire à un meilleur alignement des nanotubes de carbone et donc à une plus forte augmentation de la conductivité électrique du cuivre. Afin d'augmenter le taux de déformation, des filières de sortie de plus faibles diamètres *i.e.*, $\varnothing = 4$ mm et $\varnothing = 3$ mm, ont été utilisées. Le taux de déformation pour chacune de ces filières est de 95% et de 97% respectivement. La Figure IV. 9 résume les résultats de conductivités électriques obtenus pour les matériaux Cu-NTC de diamètre 6 mm, 4 mm et 3 mm. Plusieurs observations :

- i) Les conductivités électriques des fils de cuivre pur, pour les différents diamètres, sont comprises entre 100,7 et 101,7 % IACS. Ces mesures sont en bonnes corrélations avec la conductivité électrique d'un fil de cuivre de haute pureté comme expliqué dans la partie ci-dessus.
- ii) L'augmentation du taux de déformation *i.e.*, le taux de cisaillement, permet d'obtenir un meilleur alignement des nanotubes de carbone dans la matrice car le gain de conductivité électrique est plus important à une concentration en NTC donnée. Par exemple, le gain de conductivité électrique pour une concentration de 0,1 % .vol de NTC est de : +1,1% pour $\varnothing = 3$ mm contre +0,1% pour $\varnothing = 4$ mm. Autre exemple pour une concentration de 0,25 % .vol : +1,6% pour $\varnothing = 4$ mm contre +0,5% pour $\varnothing = 6$ mm. Cette observation a également été constatée par simulation dans la publication de Kwon et al. où, pour un taux de cisaillement plus élevé, le gain en conductivité électrique était plus important à une concentration en NTC plus faible. Néanmoins, ils montrent également que l'augmentation du taux de cisaillement induit la formation d'agglomérats de nanotubes de carbone plus rapidement *i.e.*, à des concentrations volumiques en NTC plus faibles. Cela permet d'expliquer la chute de conductivité observée pour chacune des séries de mesure.
- iii) Si l'hypothèse de la partie précédente est reprise, à savoir que le maximum de conductivité électrique pour chaque série de mesure peut être considéré comme le seuil de percolation, alors plus le taux de déformation de la préforme est important et plus le seuil de percolation se « décale » vers les basses concentrations en nanotubes. Néanmoins, cette hypothèse est contredite par la publication de White et al. (WHI, 2009) qui montre que plus les nanotubes de carbone sont alignés et plus le seuil de percolation est décalé vers des fractions en nanotubes de carbone

plus élevées. Le maximum de chaque série de mesure ne peut donc être considéré comme étant le seuil de percolation des nanotubes de carbone.

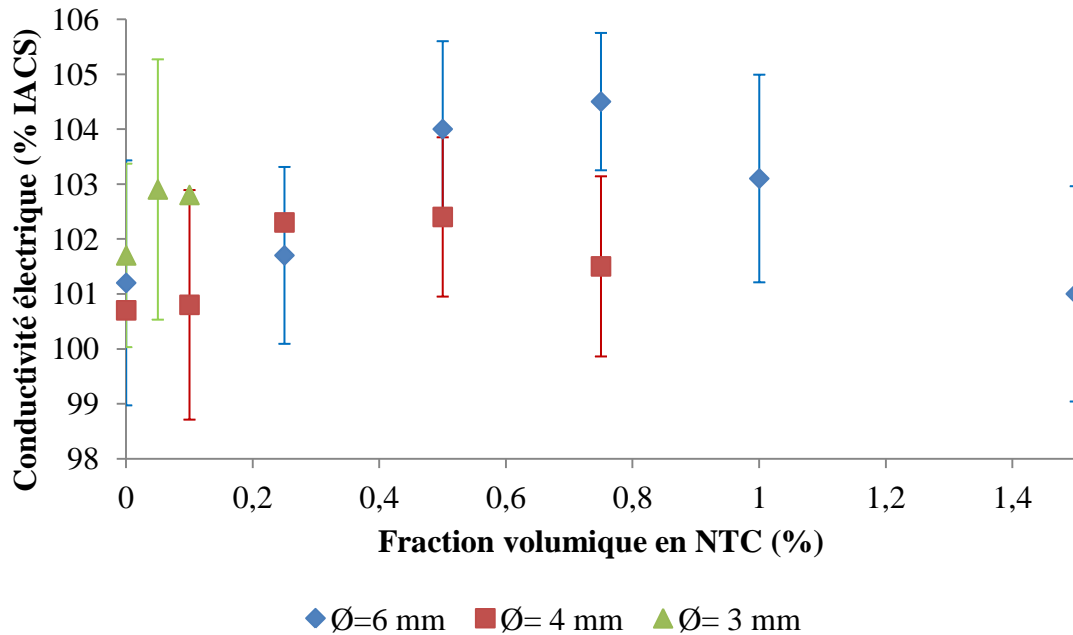


Figure IV. 9 : Conductivités électriques pour des fils Cu-NTC obtenus par extrusion à chaud et pour différents diamètres de sortie de filière

Par conséquent, au cours de l'extrusion, des phénomènes opposés se produisent. Le cisaillement, induit par le procédé d'extrusion, permet un meilleur alignement des nanotubes de carbone et donc un gain de conductivité électrique plus important à une concentration en NTC donnée. Cet alignement des nanotubes devrait conduire à un décalage du seuil de percolation vers des fractions volumiques de renforts plus élevées. Néanmoins, l'augmentation du taux de cisaillement peut également induire la formation d'agglomérats de nanotubes de carbone plus rapidement d'où la perte de conductivité constatée pour chaque série de mesure.

En conclusion, la conductivité électrique est fonction du taux de déformation. En effet, quand le taux de déformation augmente, une augmentation de la conductivité électrique est observée pour une même fraction volumique de nanotubes de carbone. Le maximum constaté (+3,3 % IACS) étant atteint pour un taux de déformation de 88% et une concentration en NTC de 0,75 % volumique.

L'hypothèse émise précédemment, qui considère que les maxima de chaque courbe sont les valeurs de seuil de percolation des nanotubes de carbone, s'est avérée fautive. En effet, lorsque le taux de déformation augmente, le taux d'alignement des NTC est meilleur, ce qui devrait décaler la valeur du seuil de percolation des nanotubes vers des fractions volumiques plus élevées.

Enfin, l'hypothèse retenue pour expliquer la diminution de la conductivité électrique serait liée à la formation d'agglomérats de nanotubes de carbone engendrée par un phénomène de cisaillement lors de la mise en forme du matériau. L'effet de diminution de la taille des

grains ne peut être complètement écarté et il serait intéressant d'effectuer des analyses microstructurales sur les échantillons extrudés au diamètre 4 mm et 3 mm pour écarter ou non l'hypothèse que la taille des grains joue un rôle dans la diminution de la conductivité électrique dans le cas de nos matériaux.

II. Traitements post-extrusion

L'effet de traitements thermiques purs (recuits sous atmosphère contrôlée) et de traitements thermiques associés à une déformation mécanique (laminage à chaud) sur les propriétés électriques des matériaux extrudés à été étudié.

II.1. Recuit de recristallisation des fils Cu-NTC

II.1.a Effet du recuit sur la conductivité électrique

Lors de déformations sévères (laminage, extrusion, tréfilage), le cuivre peut subir plusieurs types de déformations. Des traitements thermiques de type recuit ou revenu tendent alors à diminuer le taux de contraintes dans le matériau. Les différents types de déformations sont les suivantes :

- La déformation élastique qui consiste en une distorsion réversible de son réseau.
- La déformation plastique qui intervient au-delà d'une certaine élongation. L'énergie mise en œuvre devrait être considérable dans le cas d'un métal parfait pour assurer une déformation plastique. Néanmoins, les métaux ne sont jamais complètement ordonnés au niveau atomique et la présence de défauts tels que des dislocations ou des défauts d'arrangement du réseau cristallin permettent de diminuer l'énergie nécessaire à la déformation plastique de la matière. A la suite d'un procédé de laminage ou d'extrusion à chaud, les défauts qui étaient présents initialement dans le métal et nécessaires à la déformation plastique deviennent alors des barrières à la conduction des électrons et des phonons dans le réseau cristallin.

Pour cela des phénomènes de restauration et de recristallisation peuvent intervenir pour « restaurer » les propriétés initiales du métal. La restauration est le fait que le métal élimine par lui-même les défauts engendrés au cours de la déformation plastique. L'énergie apportée par la température est suffisante, par exemple, pour éliminer les dislocations générées. Mais il arrive dans certains cas que le phénomène de restauration ne soit pas suffisant pour éliminer tout ou partie des défauts (FAB, 2000). Il est alors possible d'effectuer un recuit de recristallisation qui consiste à la formation de nouveaux grains métalliques au niveau des joints de grains par un phénomène de germination / croissance. Dans le cas du cuivre, la température de recuit de recristallisation est voisine de 200°C. Néanmoins, cette température peut être augmentée suivant le taux d'érouissage du matériau et surtout de sa pureté. Compte tenu de la forte déformation imposée par le procédé d'extrusion à chaud et également de la présence de nanotubes de carbone qui peuvent être considérés comme des impuretés, la température de recristallisation choisie est de 350°C. Enfin, afin d'éviter tout problème lié à l'oxydation

du matériau, le recuit de recristallisation a été effectué sous atmosphère réductrice Ar/H₂ (95% / 5%). La Figure IV. 10 montre les résultats de conductivités électriques sur des fils extrudés de diamètre 6 mm avant et après recuit à 350°C pendant 2 heures. Plusieurs résultats peuvent être commentés :

- i) La conductivité électrique du fil de cuivre pur augmente de 0,5 % IACS après le recuit de recristallisation. Cela démontre qu'une partie des défauts a été supprimé dans le cuivre par un phénomène de croissance granulaire. La densité de joints de grains étant plus faible, moins de barrières électriques sont présentes ce qui résulte en une augmentation de la conductivité électrique. L'augmentation de la conductivité électrique reste néanmoins faible ce qui prouve que le procédé d'extrusion à chaud apporte également l'énergie nécessaire voisine de celle d'un recuit de recristallisation.
- ii) A l'inverse, les résultats de conductivités électriques sur des fils Cu-NTC après recuit sont tous inférieurs aux valeurs de conductivités électriques avant recuit. Ces mesures confirment que le recuit de recristallisation a endommagé l'interface entre le cuivre et le renfort. La température de recuit choisie *e.g.*, 350°C, ainsi que l'atmosphère *e.g.*, Ar/H₂, permettent d'éliminer l'hypothèse que les nanotubes puissent avoir brûlé et ces derniers sont par conséquent toujours présents dans le matériau.

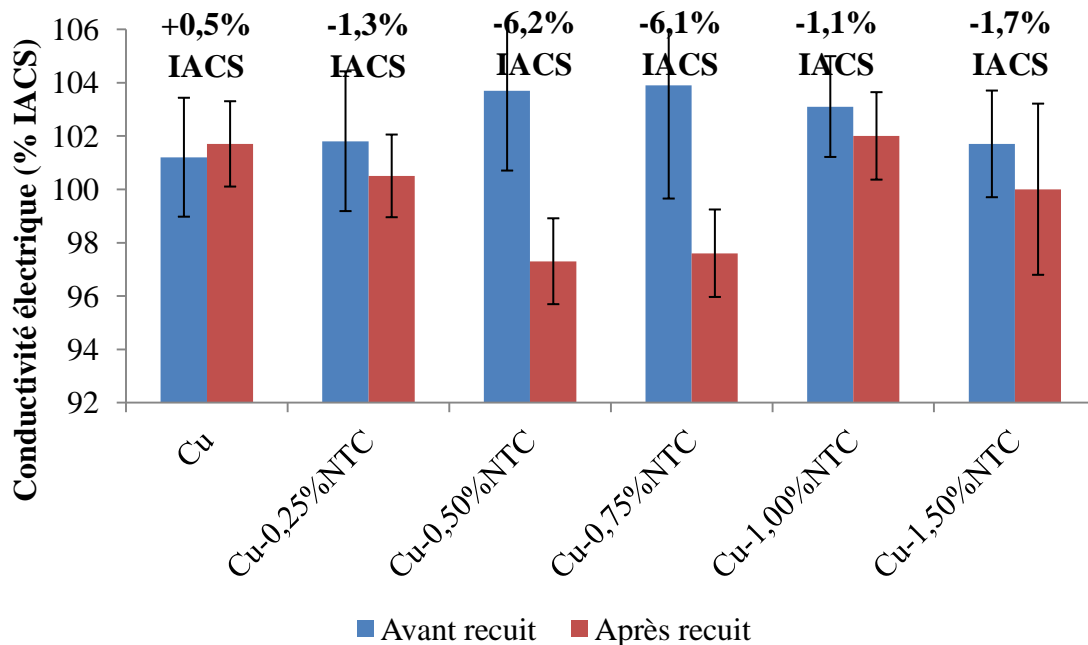


Figure IV. 10 : Conductivités électriques sur des fils extrudés de diamètre 6 mm avant et après un recuit de recristallisation

II.1.b Effet du recuit sur la déformation des fils

Les mesures de diamètres ont été effectuées au pied à coulisse. Cette méthode de mesure manuelle n'est pas sans conséquence sur la précision de la mesure. En effet, une erreur de $\pm 0,02$ mm est constatée sur la mesure du diamètre des fils. Dans le cas des fils extrudés de diamètre 6 mm, cette précision est suffisante pour affirmer la différence de diamètre constatée avant et après recuit. A l'inverse, pour les fils de diamètre 4 mm et 3 mm (Cf. Partie b.2), les mesures sur les diamètres sont justement dans la précision de la mesure de $\pm 0,02$ mm.

b.1. Pour un diamètre d'extrusion de 6 mm

Au moment de la mesure de conductivité électrique sur des fils extrudés avant et après recuit, les diamètres de ces derniers ont été mesurés afin de connaître la section précise des fils. Comme le montre le Tableau IV. 1, une forte variation des diamètres des fils est constatée : les fils après recuit possèdent un diamètre plus élevé que les fils avant recuit pour une teneur en NTC comprise entre 0,25 % .vol et 1,00 % .vol. Le fil de cuivre pur possède un diamètre constant et le fil Cu-1,50 % .vol NTC un diamètre plus petit après recuit. Cette observation pourrait indiquer qu'au cours du recuit, et compte tenu des différents coefficients d'expansion thermique du cuivre et du NTC, un phénomène de dilatation du matériau se produit, ce qui endommage l'interface cuivre-renfort. Par conséquent, l'interface « mécanique » formée pendant l'extrusion entre le cuivre et le nanotube est détériorée pendant le recuit de recristallisation, induisant une diminution des propriétés électriques des matériaux Cu-NTC.

Tableau IV. 1 : Diamètres sur les fils Cu-NTC avant et après recuit de recristallisation

Matériaux	Ø avant recuit (mm)	Ø après recuit (mm)	Variation
Cu	5,900	5,892	-0,1%
Cu-0,25%NTC	5,985	6,10	+1,9%
Cu-0,50%NTC	6,031	6,16	+2,1%
Cu-0,75%NTC	5,991	6,18	+3,2%
Cu-1,00%NTC	6,00	6,03	+0,5%
Cu-1,50%NTC	6,093	6,03	-1%

En effet, dans la gamme de température [20°C-300°C], le cuivre possède un coefficient d'expansion thermique (CTE) positif de $17,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (JAK, 2004) et le nanotube de carbone un coefficient d'expansion positif de $7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la direction radiale (ce coefficient a été calculé par l'équipe de Wu et al. (WU, 2005) et sur différents diamètres de nanotubes de carbone multi-parois. La valeur reportée est pour un NTC multi-parois de 10 nm de diamètre) et d'environ $21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la direction axiale du nanotube (DEN, 2014).

Au cours du procédé d'extrusion à chaud, il est possible de considérer que le refroidissement en sortie de filière n'est pas homogène sur tout l'échantillon et que ce dernier est également contraint par les parois de la filière de sortie. Si l'on considère l'échantillon comme étant la somme de plusieurs « morceaux » d'échantillons et que chaque « morceau » refroidi différemment, alors des contraintes résiduelles vont apparaître au sein de l'échantillon afin de limiter la distorsion de chaque « morceau » et d'assurer la continuité du réseau cristallin

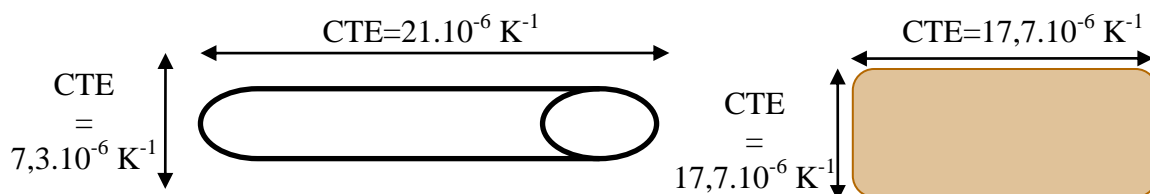
Elaboration de Matériaux Composites à Matrice Métallique (Cu-NTC) ayant des Propriétés Electriques Améliorées pour Application Filaire

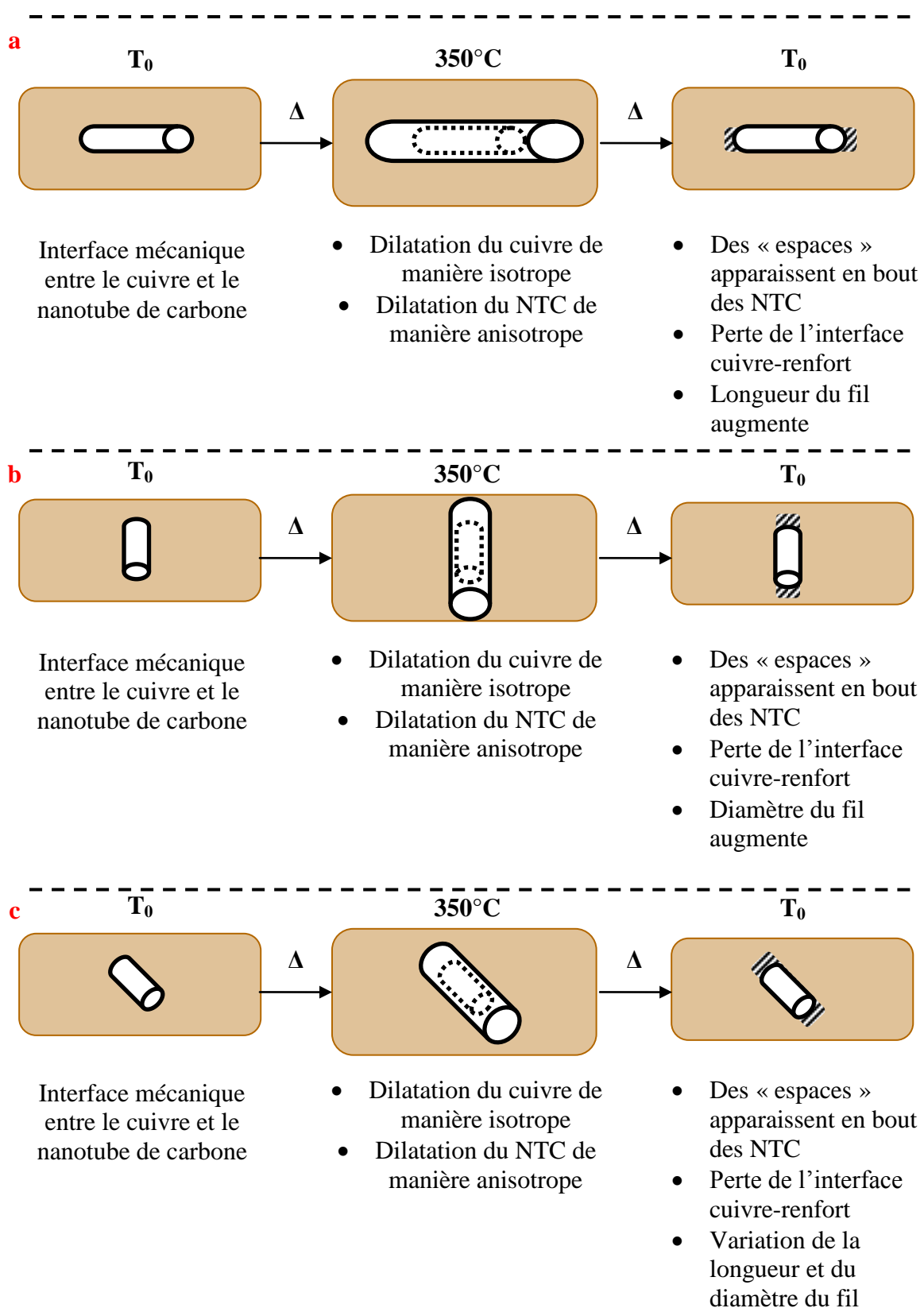
(PAR, 2002). Au cours du recuit thermique, la matrice et les renforts possèdent des coefficients d'expansion thermique différents ce qui conduit à une dilatation du matériau de façon anisotrope. Puis lors du refroidissement, aucune force, ni gradient de température ne sont appliqués sur le matériau. Ce dernier peut se contracter uniformément sans qu'aucune contrainte ne se développe. Il faut néanmoins retenir que le taux de contraintes emmagasiné dans le matériau Cu-NTC en sortie d'extrusion est inconnu.

Dans le cas de nos matériaux Cu-NTC ayant subi un recuit, trois cas peuvent apparaître :

- 1) L'axe principal des nanotubes de carbone est parfaitement aligné dans la direction parallèle à l'axe d'extrusion (Figure IV. 11a). A 350°C, le cuivre va se dilater de manière isotrope ($CTE=17,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et le nanotube de manière anisotrope : $21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la direction axiale et $7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la direction radiale. Au cours du refroidissement, le cuivre sera en compression sur la direction radiale du nanotube et un « espace » va apparaître en bout des nanotubes puisque le nanotube se contractera plus que le cuivre. Par conséquent, le diamètre du fil extrudé ne devrait pas varier après recuit mais sa longueur devrait légèrement augmenter.
- 2) L'axe principal des nanotubes de carbone est parfaitement aligné dans la direction perpendiculaire à l'axe d'extrusion (Figure IV. 11b). A 350°C, le cuivre va se dilater de manière isotrope ($CTE=17,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et le nanotube de manière anisotrope : $21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la direction axiale et $7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dans la direction radiale. Au cours du refroidissement, le cuivre sera en compression sur la direction radiale du nanotube et un « espace » va apparaître en bout des nanotubes puisque le nanotube se contractera plus que le cuivre. Par conséquent, le diamètre du fil extrudé devrait augmenter après recuit mais sa longueur devrait rester identique.
- 3) Les nanotubes de carbone ne sont alignés ni perpendiculairement à l'axe d'extrusion, ni parallèlement à cet axe. Une composante liée à l'angle d'alignement des NTC apparaît (Figure IV. 11c). Suivant l'angle d'alignement, les dimensions du fils varieront de façon plus ou moins importante suivant sa longueur ou son diamètre.

Des travaux théoriques ont pu montrer (BAT, 2013), que, pour des nanotubes de carbone multi-parois, chaque paroi contribue à la conductivité du NTC. Cela fonctionne si la paroi connectée est métallique et si les nanotubes de carbone sont connectés par leurs extrémités. La résistance totale du NTC est alors égale à la somme de l'inverse des résistances de chaque paroi (résistances en parallèle). La résistance globale du NTC diminue quand le nombre de paroi augmente. Ainsi, si nous considérons une liaison purement mécanique entre le NTC et la matrice et quel que soit l'alignement du nanotube dans le cuivre, la différence de CTE engendre après traitement thermique une perte de contact électrique à l'extrémité du nanotube. A la suite du recuit, seule la paroi externe du NTC est connectée ce qui provoque une augmentation de la résistivité électrique du fil composite.



Figure IV. 11 : Schéma des fils composites cuivre-nanotubes de carbone avant et après recuit à 350°C

Pour autant, la dilatation du matériau lors du recuit ne peut expliquer à elle seule les résultats expérimentaux. En effet, la conductivité électrique diminue avec la teneur en NTC de 0,25%, 0,50% et 0,75 %.vol, puis les valeurs de conductivités électriques à 1 %.vol et 1,50%.vol sont de nouveau supérieures. L'hypothèse émise dans ce chapitre fait état de formation d'agglomérats de NTC pour des fils extrudés à chaud de diamètre 6 mm à partir d'une concentration supérieure à 0,75 %.volumique de renforts. Cela pourrait expliquer les résultats observés pour les échantillons Cu-1%NTC et Cu-1,50%NTC. En effet, si des agglomérats sont présents dans ces échantillons, tous les nanotubes ne sont donc pas en contact avec la matrice. Les nanotubes présents dans les agglomérats ne possèdent pas d'interface mécanique avec le cuivre et cette dernière n'est donc pas endommagée lors du recuit en température d'où une plus faible variation de conductivité électrique observée.

Enfin, les conductivités électriques après recuit sont inférieures à la conductivité électrique du cuivre pur ce qui signifie que sans interface entre le renfort et la matrice, les nanotubes de carbone peuvent être considérés comme des impuretés qui diminuent la conductivité électrique du matériau.

b.2. En fonction du diamètre d'extrusion

Compte tenu des résultats précédents, qui montrent une variation des diamètres des fils extrudés lorsqu'un recuit est effectué, les mêmes expériences de recuit ont été effectuées sur des fils extrudés de diamètre 4 et 3 mm. L'idée est d'essayer de corrélérer la variation des diamètres des fils après recuit avec un taux d'alignement des nanotubes de carbone dans la matrice. En effet, comme mentionné ci-dessus, plus le taux de déformation est important et plus le taux d'alignement des nanotubes de carbone est élevé. Le nanotube de carbone possède un coefficient d'expansion thermique plus élevé dans la direction axiale que radiale. Par conséquent, si les nanotubes possèdent un meilleur alignement lorsque le taux de déformation augmente alors le diamètre des fils après recuit devrait présenter une plus faible variation. Le Tableau IV. 6 résume les valeurs des diamètres pour des fils extrudés en Ø 6 mm, 4 mm et 3 mm avant et après recuit.

Une plus faible variation de diamètre est constatée sur les fils de diamètre 4 mm et 3 mm. Cette observation tend à confirmer que les nanotubes de carbone sont mieux orientés dans la matrice cuivre. Cette méthode de mesure de diamètre avant et après recuit pourrait venir en complément des mesures de conductivités électriques sur les fils qui permettent également d'affirmer que plus le taux de déformation est élevé et plus le taux d'alignement des nanotubes l'est également. Il est néanmoins impossible d'estimer une valeur de taux d'alignement des nanotubes dans la matrice mais des tests supplémentaires sur une large gamme de diamètre de filière de sortie et une mesure de diamètre avec un appareil de mesure plus précis permettrait la création empirique d'abaques.

Tableau IV. 2 : Résultats de mesure des diamètres sur des fils extrudés Ø 6 mm, 4 mm et 3 mm avant et après recuit

Matériaux	Ø 6 mm			Ø 4 mm			Ø 3 mm		
	Avant recuit	Après recuit	$\Delta\phi$	Avant recuit	Après recuit	$\Delta\phi$	Avant recuit	Après recuit	$\Delta\phi$
Cu	5,90	5,89	-0,1%	3,90	3,89	-0,3%	2,94	2,94	+0,0%
Cu-0,05%NTC							2,95	2,96	+0,6%
Cu-0,1%NTC				3,91	3,87	-0,5%	2,91	2,93	+0,7%
Cu-0,25%NTC	5,98	6,10	+1,9%	3,87	3,89	+0,2%			
Cu-0,50%NTC	6,03	6,16	+2,1%	3,93	3,92	-0,3%			
Cu-0,75%NTC	5,99	6,18	+3,2%	3,92	3,95	+0,8%			
Cu-1,00%NTC	6,00	6,03	+0,5%						
Cu-1,50%NTC	6,09	6,03	-1,0%						

II.2. Déformation par laminage à chaud

Les câbles extrudés *i.e.*, Ø=6 mm, Ø=4 mm et Ø= 3 mm, possèdent une section trop élevée pour être utilisé tel quel dans le milieu aéronautique et ferroviaire. Afin de réduire la section du fil, des expériences de laminage à chaud ont été effectuées par la société Nexans. Ces expériences ont pour but d'analyser l'évolution de la conductivité électrique du fil composite avec comme objectif principal un meilleur alignement des nanotubes de carbone dans la matrice au cours du procédé de laminage.

II.2.a Principe du laminage

Le laminage à chaud consiste à chauffer le fil à une température désirée *e.g.*, 450°C, puis à le faire passer entre des galets de laminage de différentes sections. La température permet de diminuer les contraintes appliquées sur le câble au cours du procédé mais également d'effectuer, parallèlement, un recuit de recristallisation de la matrice. La Figure IV. 12 montre le principe du laminage à chaud.

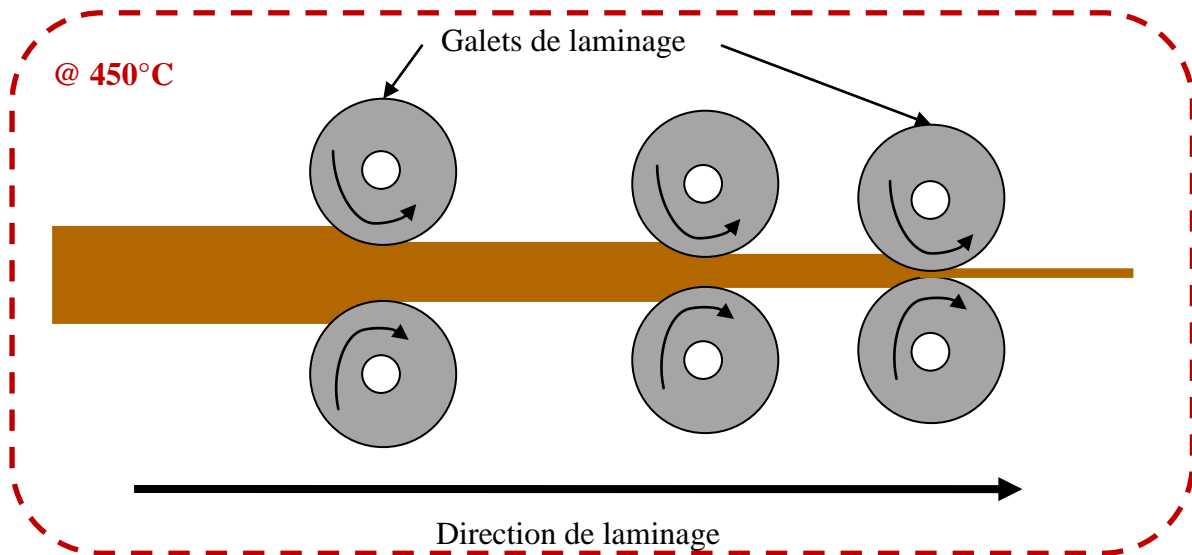


Figure IV. 12 : Principe du procédé de laminage à chaud

II.2.b Résultats électriques sur des fils laminés à chaud

Les fils de diamètre 6 mm ont été extrudés à chaud suivant le protocole suivant :

- Mise en température du fil 2 minutes à 450°C
- Réduction de section de 40 % (la géométrie finale du matériau est toujours filaire)

Les fils obtenus à la fin du procédé de laminage à chaud possèdent un diamètre d'environ 4,6 mm. La Figure IV. 13 montre les résultats de conductivités électriques sur des fils de diamètre 6 mm extrudés puis de diamètre 4,6 mm obtenus par laminage à chaud à partir des fils extrudés. Plusieurs observations d'après la Figure IV. 13 :

- i) La conductivité électrique du cuivre pur après laminage à chaud est légèrement inférieure comparée à la conductivité du cuivre après extrusion à chaud. Cette différence peut provenir du fait qu'il n'y a pas eu d'étape de recuit finale, ce qui n'a pas permis de recristalliser la structure. La conductivité électrique mesurée reste néanmoins cohérente avec la conductivité électrique d'un fil de cuivre.
- ii) La conductivité des matériaux Cu-NTC chute fortement après l'étape de laminage à chaud. En effet, une diminution de la conductivité électrique comprise entre - 2,5% IACS et -5,5 % IACS est mesurée. Deux hypothèses complémentaires peuvent expliquer cette différence :
 - L'interface entre le cuivre et la matrice a été endommagée au cours de l'étape de laminage à chaud ce qui a dégradé les propriétés électriques des matériaux composites. Les nanotubes de carbone peuvent donc être considérés comme des impuretés au sein de la matrice cuivre jouant le rôle d'isolant électrique. De plus, la conductivité électrique des matériaux après laminage est sensiblement égale à celle du cuivre pur. Il est possible de considérer la conductivité électrique du fil laminé

comme étant la somme d'une partie conductrice (la matrice) et d'une partie isolante (les NTC).

- Le laminage à chaud est, comme l'extrusion à chaud, un procédé de déformation plastique du matériau. Comme mentionné précédemment, le cisaillement induit lors du laminage a pu probablement augmenter l'orientation des nanotubes de carbone dans la matrice mais aussi créer des agglomérats de nanotubes de carbone ce qui résulte en une diminution de la conductivité électrique du matériau composite.

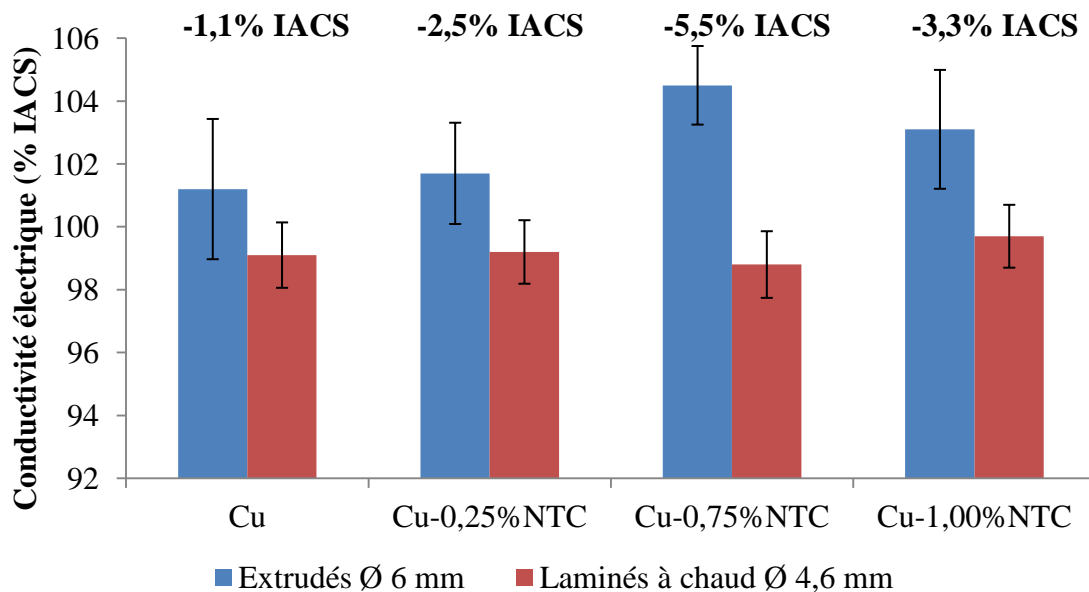


Figure IV. 13 : Conductivités électriques sur des fils Cu-NTC extrudés à chaud Ø= 6 mm puis laminés à chaud Ø= 4,6 mm

Les résultats électriques des fils laminés à chaud ont ensuite été comparés avec les résultats sur les fils de diamètre 4 mm obtenus par extrusion à chaud puisqu'il s'agit des échantillons possédant le diamètre le plus proche. L'intérêt de cette comparaison est de comprendre quel chemin de déformation est le plus avantageux d'un point de vue électrique :

- 1) Faut-il directement extruder le fil jusqu'au diamètre désiré et en une seule étape ?
 ⇒ *Extrusion de la préforme à un diamètre 4 mm : 95% de taux de déformation*
- 2) Faut-il extruder le fil à un diamètre intermédiaire puis le laminé à chaud ?
 ⇒ *Extrusion de la préforme à un diamètre 6 mm (88% de taux de déformation) suivie d'une étape de laminage à chaud jusqu'à un diamètre de 4,6 mm (40% de taux de déformation)*

La Figure IV. 14 résume les résultats de conductivités électriques pour les fils extrudés à 4 mm de diamètre et les fils obtenus par laminage à chaud à 4,6 mm de diamètre. Comme il est possible de le constater, les fils ayant été extrudés à un diamètre de 4 mm en une seule étape possède une conductivité électrique meilleure que les fils ayant subi une étape d'extrusion à chaud suivie d'une étape de laminage à chaud. Cela démontre que le choix du chemin de

déformation est crucial pour l'obtention de fils conducteurs puisque pour chaque technique de déformation plastique, différentes forces exercées et écoulement de la matière rentrent en jeu.

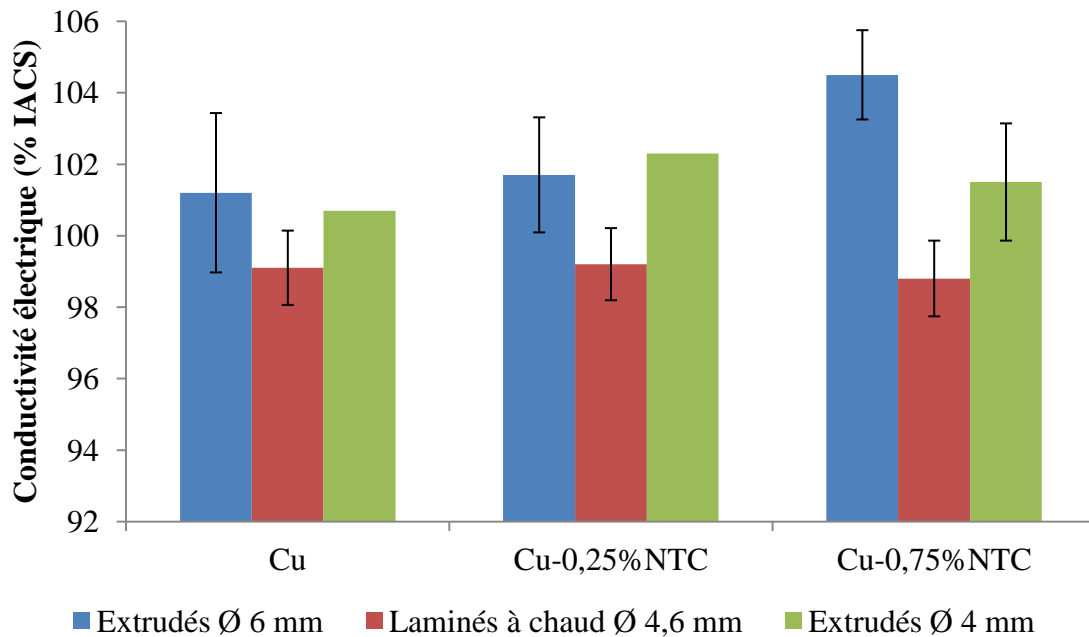


Figure IV. 14 : Comparaison de la conductivité électrique suivant le chemin de déformation choisi

En conclusion, une interface de type mécanique a été mise en évidence sur les matériaux extrudés Cu-NTC. Cette interface est suffisante pour obtenir une conductivité électrique supérieure à celle du cuivre pur. Néanmoins, les traitements post-extrusion tels que du laminage à chaud ou un recuit de recristallisation endommagent cette interface mécanique ce qui résulte en une perte des propriétés électriques du matériau. Afin de pallier à ce problème de traitements post-extrusion, une attention toute particulière doit être apportée à la compréhension de la nature de l'interface. Une interface de type chimique *i.e.*, avec des liaisons covalentes entre le cuivre et le carbone, pourrait permettre de conserver les propriétés électriques après des traitements post-extrusion.

III. Travaux préliminaires pour l'amélioration de la conductivité électrique du matériau composite Cu-NTC

Plusieurs réflexions existent pour améliorer la conductivité électrique du cuivre. Comme nous l'avons vu tout au long de cette thèse, la bibliographie et les résultats expérimentaux nous conduisent vers un matériau qui doit posséder les caractéristiques suivantes :

- Une interface « optimale » entre le cuivre et le renfort pour permettre un bon transfert des propriétés de l'un vers l'autre.
- L'utilisation de nanotubes de carbone de haute pureté (peu de défauts et peu de déchets), mono-paroi et de type métallique.

Des expériences ont été menées i) pour permettre d'améliorer l'interface et ii) sur le type de nanotubes de carbone utilisé.

III.1. Amélioration de l'interface Cu/NTC par fonctionnalisation acide des nanotubes de carbone

Le carbone et le cuivre sont deux matériaux non miscibles comme le montre la Figure IV. 15 qui représente le diagramme de phase Cu-C. Contrairement à l'aluminium et au carbone qui est un système dit réactif puisqu'il peut former du carbure d'aluminium aux températures utilisées dans le procédé *e.g.*, 650°C, le système carbone-cuivre est un système non réactif. Par conséquent aucune accroche chimique *i.e.*, liaison covalente, n'est possible entre ces deux matériaux. Afin de créer une liaison chimique entre le cuivre et le carbone, deux approches sont possibles :

- Utiliser des alliages de cuivre, par exemple de types CuCr ou CuB pour créer des carbures aux interfaces cuivre-carbone (VEI, 2008)
- Traiter chimiquement la surface des NTC, par exemple, en induisant des liaisons covalentes à partir d'oxygène pour créer un pont oxygène entre le cuivre et le carbone. Le second avantage d'avoir des liaisons oxygénées en surface du nanotube est qu'elles permettent une meilleure dispersion de ces derniers par répulsions électrostatiques. Du fait du double avantage de la liaison covalente oxygénée, c'est cette méthode qui a été choisie pour la suite.

Néanmoins, un des défauts de ces deux techniques est que la création de liaison Cu-X-C (avec X un élément carburigène) ou Cu-O-C, en surface des NTC induit des ruptures de liaisons C-C sur la paroi externe du nanotube et une possible dégradation des propriétés électriques de cette paroi. Il faut préciser que si l'analyse de la structure des NTC, par exemple par spectroscopie Raman est possible, aucune technique connue à ce jour ne permet de mesurer l'évolution de la conductivité électrique, après traitement chimique, du lot de NTC.

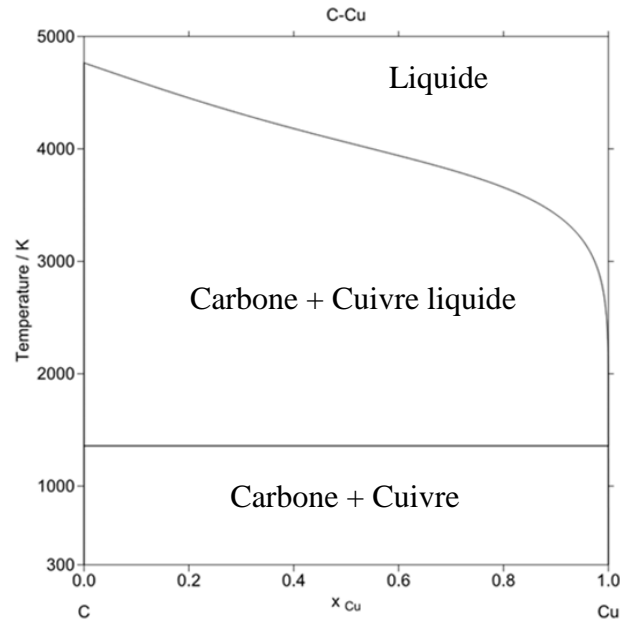


Figure IV. 15 : Diagramme de phase C-Cu

III.1.a Protocole de fonctionnalisation acide des nanotubes de carbone

La fonctionnalisation acide est couramment utilisée dans la littérature pour greffer en surface des nanotubes des fonctions de type $-OH$ et $-COOH$. La fonctionnalisation la plus courante est celle développée par Estili et al. (EST, 2008) qui consiste à incorporer les nanotubes de carbone dans un bain acide composé d'acide sulfurique et d'acide nitrique (3 : 1 / v : v). Dans cette étude, différents procédés de fonctionnalisation ont été testés. Une fois fonctionnalisés, les nanotubes de carbone ont été analysés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) pour déterminer la quantité et le type de groupements oxygénés greffés en surface mais également par spectroscopie Raman pour comprendre l'influence de la fonctionnalisation acide sur la structure des nanotubes de carbone présents dans le lot.

Trois procédés ont été testés pour fonctionnaliser les nanotubes de carbone (Cf. Tableau IV. 3). Chaque fonctionnalisation acide est effectuée sous reflux et sous agitation magnétique.

Le premier procédé (Procédé I) consiste à utiliser la méthode développée par Estili et al. avec un mélange d'acide sulfurique et nitrique (H_2SO_4/HNO_3). La température choisie est de $120^\circ C$ et le temps de fonctionnalisation est de 1 heure. Les premiers résultats ont montré que les nanotubes de carbone étaient détruits à la suite du procédé de fonctionnalisation puisqu'aucun nanotube de carbone n'était récupéré lors de l'étape de filtration. Cela démontre que le procédé acide peut être un procédé extrêmement violent pour l'intégrité des tubes. Compte tenu du résultat obtenu, ce procédé a été écarté pour la suite de cette étude.

Le second procédé (Procédé II) testé est le même que précédemment mais un volume d'eau distillée égal à celui de l'acide incorporé est ajouté au mélange. A la suite du traitement acide, les nanotubes sont filtrés et rincés plusieurs fois avec de l'éthanol et de l'eau distillée puis

séchés à l'étuve pendant une nuit à 80°C. Au moment de la filtration, des nanotubes de carbone sont récupérés démontrant que le procédé est moins « violent » pour la structure des nanotubes de carbone.

Le troisième procédé (Procédé III) consiste à fonctionnaliser les nanotubes de carbone dans un bain d'acide phosphorique H₃PO₄ pendant 3 heures à 120°C.

Tableau IV. 3 : Protocole de fonctionnalisation acide pour les trois procédés testés

Procédé	Protocole pour 200 mg de nanotubes de carbone
I	<ul style="list-style-type: none"> - 15 ml d'acide sulfurique (H₂SO₄) - 5 ml d'acide nitrique (HNO₃) - T=120°C - t=1 heure
II	<ul style="list-style-type: none"> - 15 ml d'acide sulfurique (H₂SO₄) - 5 ml d'acide nitrique (HNO₃) - 20 ml d'eau distillée (H₂O) - T=120°C - t=1 heure
III	<ul style="list-style-type: none"> - 15 ml d'acide orthophosphorique (H₃PO₄) - T=120°C - t=3 heures

III.1.b Résultats de spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Il s'agit d'une technique d'analyse non destructive permettant d'analyser la surface d'un matériau sur une profondeur allant de 1 nm à 10 nm. Cette technique consiste à éjecter des électrons du matériau à analyser à l'aide de photons issus d'une source X. L'énergie apportée par ces photons est transmise au matériau et une partie de cette énergie va permettre de rompre la liaison de l'orbitale de l'électron (c'est l'énergie de liaison E_L). Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique E_C qui est par la suite mesurée par un détecteur hémisphérique. A l'aide de la relation décrite par l'Equation IV. 1, il est possible de calculer l'énergie de liaison E_L qui est propre à chaque électron des couches électroniques et à son environnement chimique.

$$E_L = h \cdot \nu - E_C - W_{\text{travail de sortie}} \quad \text{Equation IV. 1}$$

Avec E_L l'énergie de liaison de l'atome (eV), h la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν la fréquence de radiation (s^{-1}), $W_{\text{travail de sortie}}$ l'énergie nécessaire à l'électron pour passer de la surface du matériau au vide (eV) et E_C l'énergie cinétique de l'électron (eV) (mesurée par XPS).

Le Tableau IV. 4 résume les quantifications des éléments chimiques analysés par analyses XPS sur les nanotubes de carbone traités par fonctionnalisation acide pour les Procédé II et Procédé III. Les nanotubes de carbone bruts *i.e.*, directement reçus du fournisseur, sont principalement composés de carbone à plus de 99 %. atomique, ce qui prouve leur grande

pureté. La fonctionnalisation acide avec le mélange d'acide $H_2SO_4/HNO_3 + 50\% H_2O$ permet de greffer en surface une grande quantité de groupements oxygénés (environ 11 %.atomique) ainsi que des groupements sulfurés. Quant au procédé de fonctionnalisation acide H_3PO_4 la quantité de groupement oxygéné est d'environ 2,6 %.atomique soit 4,5 fois moins que le Procédé II. Plusieurs constatations :

- i) Le Procédé II semble être un procédé plus efficace pour greffer des groupements oxygénés en surface des nanotubes de carbone que le Procédé III.
- ii) Des groupements de type S et P ont été détectés par XPS. Des liaisons de type SO_2/SO_3 et P_2O_5 ont pu être greffés lors de la fonctionnalisation mais en très faible quantité. La fonctionnalisation acide est donc un traitement permettant de greffer préférentiellement des oxygènes en surface des nanotubes. Une analyse des spectres XPS est nécessaire afin de déterminer la nature des liaisons.

Tableau IV. 4 : Résultats de la quantification XPS pour les différents procédés utilisés

Elément atomique	Nanotubes de carbone bruts (%. at)	Procédé II ($H_2SO_4/HNO_3 + 50\% H_2O$) (%. at)	Procédé III (H_3PO_4) (%. at)
C	99,23	86,98	97,12
P	0	0	0,30
O	0,77	10,74	2,57
S	0	2,28	0

Les pics XPS du carbone C_{1s} et de l'oxygène O_{1s} ont été désommés afin de déterminer la nature des différentes liaisons mises en jeu sur les nanotubes bruts et les nanotubes de carbone fonctionnalisés. D'après la Figure IV. 16, qui représente le pic du carbone, il est possible d'observer que la majorité des liaisons aussi bien pour les nanotubes bruts que les nanotubes fonctionnalisés sont de type C^{sp_2} qui sont les liaisons du nanotube de carbone. La désommation du pic de l'oxygène sur la Figure IV. 17 montre que quatre types de liaisons oxygénées sont créées au cours de la fonctionnalisation acide : des liaisons de types C=O, C-OH, C-OOH et C-O-. Il est néanmoins impossible de savoir quel type de liaison oxygénée fera la meilleure liaison covalente avec le cuivre et surtout quel type de liaison oxygénée permettra d'améliorer l'interface pour un meilleur transfert des propriétés électriques.

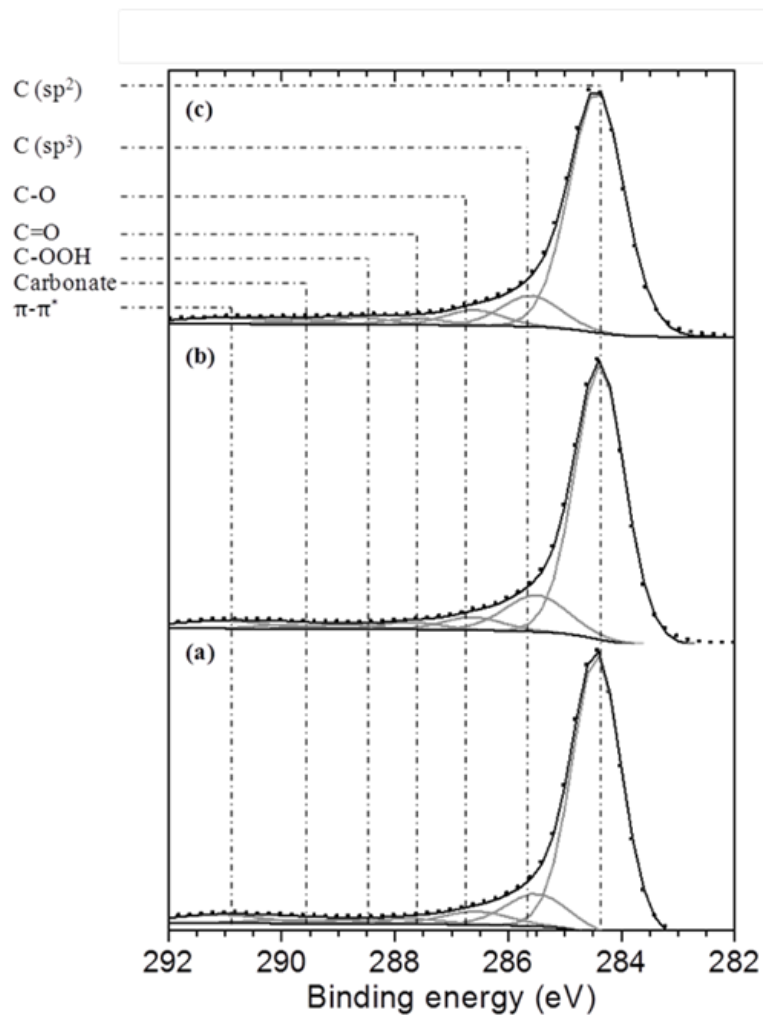


Figure IV. 16 : Pics XPS du carbone (C_{1s}) pour des nanotubes de carbone a) non fonctionnalisés, b) traités H_3PO_4 et c) $H_2SO_4-HNO_3+50\% H_2O$

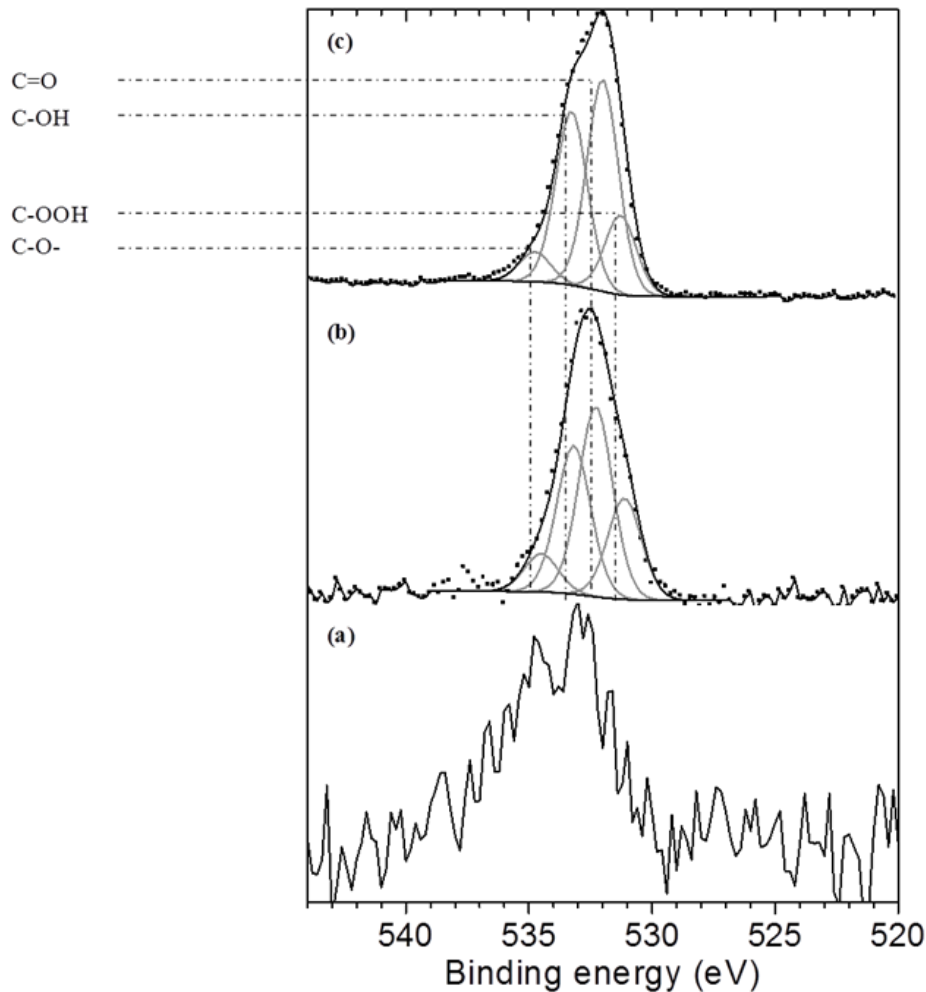


Figure IV. 17 : Pics XPS de l'oxygène (O_{1s}) pour des nanotubes de carbone a) non fonctionnalisés, b) traités H_3PO_4 et c) $H_2SO_4-HNO_3+50\% H_2O$

III.1.c Résultats de spectroscopie Raman

Les traitements acides endommagent la structure carbonée des nanotubes de carbone puisque pour chaque groupement greffé en surface, une liaison C^{sp_2} est détruite. Il est par conséquent important de vérifier l'état du lot de nanotubes avant et après traitements acides afin d'émettre les hypothèses adéquates au moment de l'interprétation des résultats électriques. Pour vérifier la structure des nanotubes de carbone, la spectroscopie Raman peut s'avérer utile. En effet, et comme expliqué dans le Chapitre 2, cette technique d'analyse non destructive apporte des informations sur la structure des nanotubes de carbone par interprétation des pics I_D , I_G et I_{2D} . Le rapport des pics I_D/ I_G permet de connaître la proportion de C de type C^{sp_2} par rapport à la proportion de carbone de type C^{sp_3} . Un rapport I_D/ I_G qui augmente après traitement acide signifiera que des liaisons C^{sp_2} du nanotube de carbone ont été détruites pour permettre le greffage de groupement oxygénés. A l'inverse un rapport I_D/ I_G qui diminue peut signifier que

Elaboration de Matériaux Composites à Matrice Métallique (Cu-NTC) ayant des Propriétés Électriques Améliorées pour Application Filaire

du carbone amorphe souvent présent sur les NTC a été éliminé, ce qui résulte cette fois-ci en une purification du lot de nanotubes de carbone. Par conséquent, l'analyse du rapport I_D/I_G doit également être couplée à l'analyse du rapport I_D/I_{2D} qui est corrélé à la présence de carbone amorphe dans le lot de NTC.

Chaque lot de nanotubes de carbone *e.g.*, NTC bruts, NTC@H₂SO₄/HNO₃ et NTC@H₃PO₄ a été analysé par spectroscopie Raman. La longueur d'onde utilisée est de 633 nm et trois spectres Raman à différents endroits du lot ont été acquis. Le Tableau IV. 5 résume les résultats pour chaque lot. Le rapport I_D/I_G du lot de nanotubes bruts est supérieur à 1 ce qui montre que du carbone amorphe est présent dans le lot. En effet, comparé aux résultats Raman donnés dans le Chapitre 2 sur des nanotubes mono-paroi ($I_D/I_G = 0,217$), qui sont très souvent des lots présentant une haute pureté, les NTC multi-parois utilisés peuvent être considérés comme ayant une pureté moyenne. Les deux traitements acides utilisés semblent avoir un effet bénéfique sur la pureté du lot de nanotubes puisque le rapport I_D/I_G est plus faible que la référence et que le rapport I_D/I_{2D} diminue fortement. Par conséquent, la fonctionnalisation acide des nanotubes permet de purifier le lot de nanotubes en détruisant une partie du carbone amorphe. Néanmoins, au cours de la fonctionnalisation acide et pour les deux procédés, des groupements oxygènes se greffent en surface des tubes ce qui devrait conduire à une augmentation du pic I_D/I_G puisque des liaisons C^{sp^2} sont détruites. Or, il est observé dans les deux cas que ce rapport diminue ce qui voudrait dire que du carbone amorphe est détruit (baisse du rapport I_D/I_{2D}) et au final cela conduit à une baisse du rapport I_D/I_G .

Tableau IV. 5 : Résultats de spectroscopie Raman sur les trois lots de nanotubes de carbone analysés

Lot de nanotubes de carbone analysé	NTC bruts			NTC@H ₂ SO ₄ /HNO ₃			NTC@H ₃ PO ₄		
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
Rapport I_D/I_G	1,64	1,82	1,72	1,69	1,64	1,67	1,52	1,69	1,79
	1,73 ± 0,09			1,67 ± 0,03			1,67 ± 0,14		
Rapport I_D/I_{2D}	7,69	7,25	9,09	7,69	4,76	5,88	5,88	5,88	7,17
	8,01 ± 0,96			6,11 ± 1,48			6,31 ± 0,74		

III.1.d Résultats de conductivités électriques sur des fils Cu-NTC contenant des NTC fonctionnalisés

A l'aide du procédé de mise en forme d'un matériau composite Cu-NTC explicité dans le Chapitre 3, des préformes Cu-0,5 % vol NTC ont été élaborées en fonctionnalisant préalablement les nanotubes de carbone avant l'étape de dispersion. Une préforme contenant des NTC fonctionnalisés à l'acide H₂SO₄/HNO₃ et une autre contenant des NTC fonctionnalisés à l'acide H₃PO₄ ont été extrudées à chaud à un diamètre de 6 mm. La Figure

IV. 18 résume les résultats de conductivités électriques mesurées sur les fils composites élaborés. Quel que soit le traitement acide utilisé, la conductivité électrique est toujours inférieure à la conductivité électrique d'un fil Cu-0,5%NTC contenant des nanotubes de carbone non fonctionnalisés. Cette observation peut traduire le fait qu'au cours du procédé de fonctionnalisation acide des nanotubes, un trop grand nombre de liaisons C^{sp^2} sont détruites ce qui résulte en une perte partielle des propriétés électriques intrinsèques des nanotubes. Une seconde explication est que le greffage de groupements oxygénés peut également perturber la conduction électrique dans le nanotube diminuant ainsi la conductivité électrique du matériau composite. De plus, la présence d'oxygène est également un facteur limitant pour la conductivité électrique de la matrice cuivre au-delà d'une teneur de 200 ppm en masse. Néanmoins, la conductivité électrique du matériau contenant des nanotubes fonctionnalisés avec de l'acide H_3PO_4 est supérieure au matériau contenant des nanotubes fonctionnalisés à l'acide H_2SO_4/HNO_3 . Le traitement H_3PO_4 semble être un traitement moins violent pour le nanotube puisqu'il permet de moins greffer d'oxygène en surface mais également d'obtenir une meilleure conductivité électrique des matériaux Cu-NTC. Il est néanmoins prématuré de conclure quant à l'interface créée et des tests complémentaires doivent être effectués.

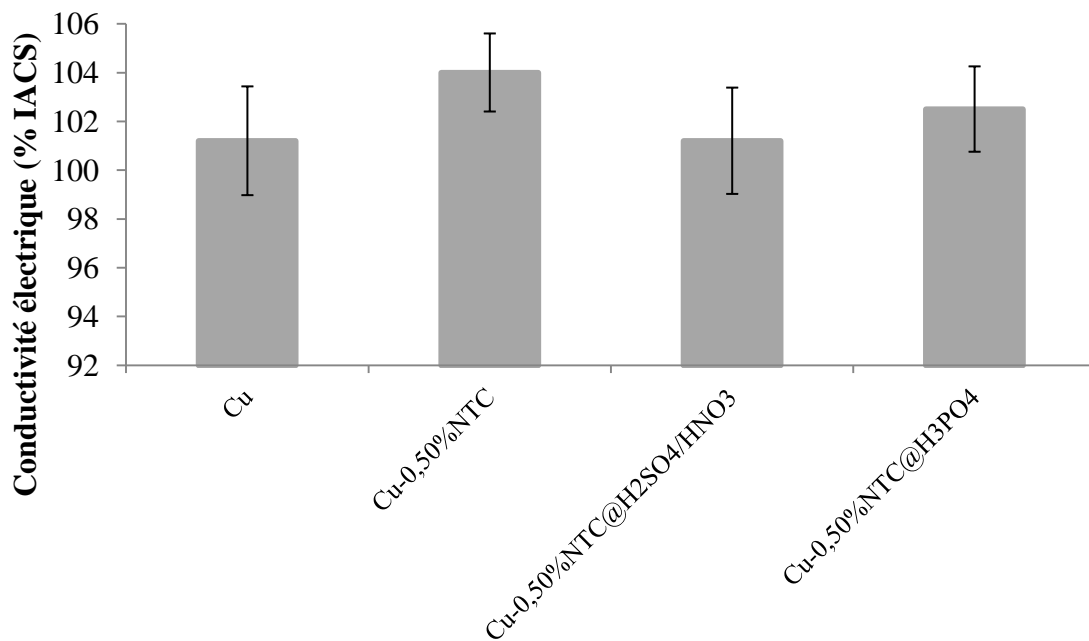


Figure IV. 18 : Conductivités électriques de matériaux Cu-0,5%NTC avec des NTC fonctionnalisés et non fonctionnalisés

Afin de vérifier notre hypothèse de départ, à savoir que la fonctionnalisation acide pouvait permettre la création d'une interface chimique et par conséquent une meilleure tenue aux procédés post-extrusion, des expériences de recuit et de laminage avec les mêmes conditions que précédemment ont été réalisées. La Figure IV. 19 résume les résultats obtenus avant et après recuit des fils composites. Pour le fil contenant des nanotubes ayant été fonctionnalisés avec le mélange d'acides H_2SO_4/HNO_3 , la conductivité après recuit diminue fortement passant de 101,2 %IACS à 97 %IACS. Trois hypothèses peuvent expliquer ce résultat : i)

avec un traitement H_2SO_4/HNO_3 , aucune interface chimique n'est créée entre le renfort et la matrice et par conséquent les nanotubes sont considérés comme des impuretés dans la matrice ce qui diminue la conductivité électrique du fil, ii) une interface chimique est créée mais la qualité de cette dernière n'est pas suffisante pour améliorer les propriétés électriques du matériau composite et assurer un bon transfert des propriétés du renfort à la matrice iii) la présence d'éléments autres que le carbone et le cuivre tels que l'oxygène et le soufre, provenant de la fonctionnalisation acide, peuvent être des barrières à la conduction électrique. En effet, le soufre est l'élément le plus néfaste pour la conductivité du cuivre. Une diffusion de cet élément à $350^\circ C$ lors du recuit peut être envisagée ce qui résulterait en une diminution de la conductivité électrique de la matrice cuivre. Pour le matériau Cu-NTC possédant des nanotubes préalablement fonctionnalisés à l'acide orthophosphorique, la conductivité électrique après recuit reste quasi stable avec une légère diminution de $-0,9\%$ IACS. Ce résultat montre que ce type de fonctionnalisation permet de créer une interface chimique entre le cuivre et le renfort permettant de garder les propriétés électriques après recuit. Signalons que le traitement utilisé pour la fonctionnalisation doit maintenant être adapté afin de comprendre l'influence du taux d'oxygène greffé en surface du nanotube sur les propriétés intrinsèques du celui-ci mais également sur les propriétés physiques du matériau composite.

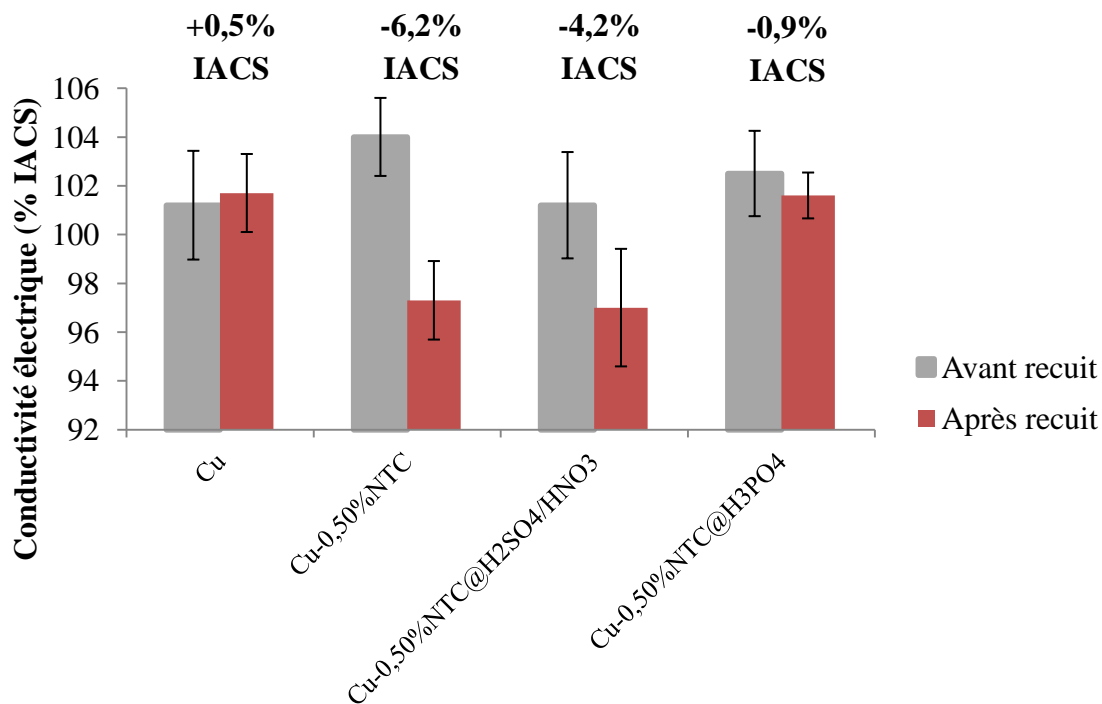


Figure IV. 19 : Résultats des tests de recuit pour des fils composites contenant des NTC non fonctionnalisés et fonctionnalisés par traitements acides

Les meilleurs résultats ayant été obtenus avec des échantillons contenant des nanotubes de carbone fonctionnalisés à l'acide orthophosphorique, deux nouveaux fils Cu-0,5 % .vol NTC@ H₃PO₄ ont été élaborés par extrusion à chaud. Ces fils ont ensuite été laminés à chaud jusqu'à un diamètre de 4,6 mm. L'objectif de cette étude est de comprendre l'influence de la fonctionnalisation acide sur les propriétés électriques des matériaux composites après

laminage. Comme démontré précédemment, les échantillons contenant des NTC non fonctionnalisés et qui ont été laminés présentent une forte dégradation des propriétés électriques comparé aux échantillons non laminés. La Figure IV. 20 présente les résultats de conductivités électriques pour des fils Cu-0,5 %.vol NTC contenant des NTC fonctionnalisés et non fonctionnalisés. Il est important de signaler que les résultats de conductivités électriques présentés sont les valeurs directement mesurés par la société Nexans *i.e.*, la société qui lamine les fils à chaud. La méthode de mesure de la résistance électrique et du diamètre des fils étant différente de celle utilisée par le laboratoire I2M-TREFLE cela explique les différences en termes de valeurs de conductivités électriques avec celles présentées jusqu'à présent. Néanmoins, plusieurs résultats apparaissent :

- i) Les fils composites contenant des nanotubes de carbone fonctionnalisés présentent une quasi stabilité de la conductivité électrique après laminage. Ce résultat est important puisqu'il démontre que la fonctionnalisation à l'acide orthophosphorique permettrait la création d'une interface chimique entre le renfort et la matrice à l'aide de ponts oxygènes et par conséquent une meilleure tenue de l'interface lors du laminage à chaud.
- ii) Précédemment dans ce chapitre, nous avons expliqué que plus le taux de déformation du matériau est important et plus la formation d'agglomérats de nanotubes de carbone se fera aux plus basses concentrations en NTC. Par exemple, pour un fil extrudé de $\varnothing = 6$ mm contenant 0,5 %.vol de NTC et présentant un taux de déformation de 88%, la conductivité électrique est de 104 %IACS alors qu'un fil extrudé de $\varnothing = 4$ mm contenant 0,5 %.vol de NTC qui subit un taux de déformation de 95% présente une conductivité électrique de 102,4 %IACS. L'explication avancée pour expliquer cette différence était que des agglomérats de NTC se formaient dans le matériau. Or, dans le cas de matériaux composites contenant des nanotubes de carbone fonctionnalisés, cette constatation n'est pas observée puisque la conductivité électrique d'un fil de $\varnothing = 6$ mm est sensiblement identique à la conductivité électrique d'un fil laminé de $\varnothing = 4,6$ mm. Par conséquent, cela pourrait traduire que l'interface chimique entre le cuivre et le renfort permettrait de retarder l'apparition d'agglomérats de NTC lorsque le matériau subit une déformation importante. Si tel est le cas, cette observation est importante pour espérer laminier/tréfiler des fils à des diamètres très petits *e.g.*, 0,5 mm de diamètre.

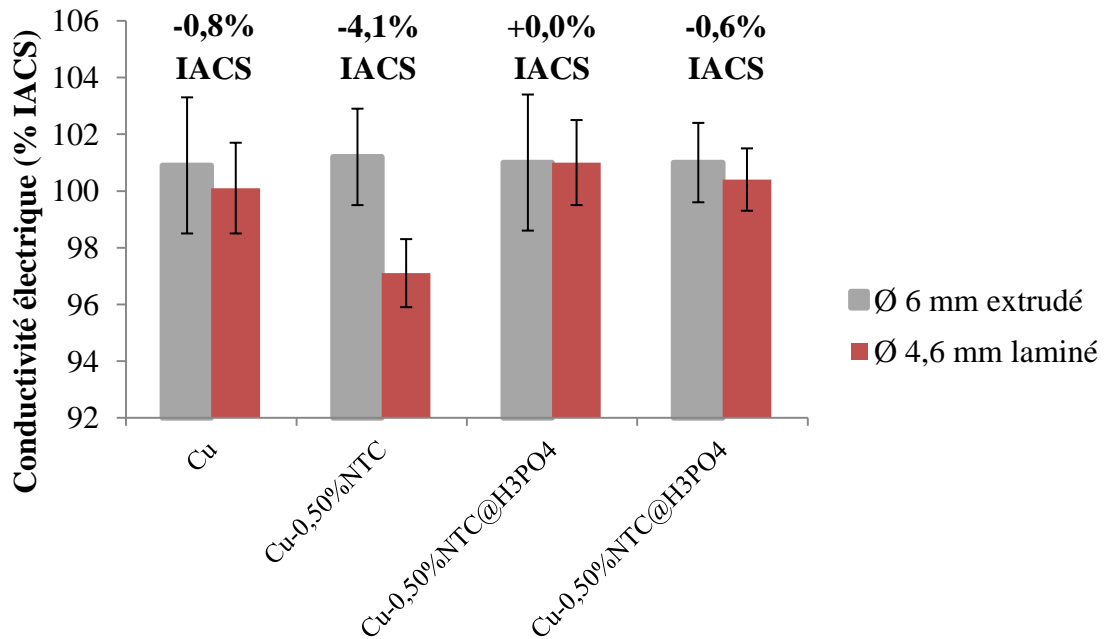


Figure IV. 20 : Résultats des tests de laminage à chaud pour des fils composites contenant des NTC non fonctionnalisés et fonctionnalisés avec de l'acide orthophosphorique

La fonctionnalisation acide des NTC permet de greffer en surface des renforts des liaisons oxygénées. Ces dernières peuvent être utiles pour la création d'une interface chimique entre le cuivre et le nanotube par l'intermédiaire d'un pont oxygène. Or, les résultats de mesures électriques sur les fils composites contenant des NTC traités à l'acide montrent une dégradation de la conductivité électrique du matériau composite comparé au cuivre pur. Néanmoins, les résultats des expériences post-extrusion (recuit, laminage) effectués sur les fils, suggèrent que le traitement des NTC à l'acide H_3PO_4 permet la création d'une interface chimique entre le cuivre et le renfort. En effet, une conservation des propriétés électriques est observée après recuit et après laminage à chaud.

III.2. Elaboration de fil Cu-NTC avec utilisation de nanotubes de carbone mono-paroi

La littérature préconise l'utilisation de nanotubes mono-paroi pour augmenter la conductivité électrique du cuivre pour différentes raisons :

- i) Le nanotube mono-paroi est considéré comme étant un conducteur balistique pour une longueur inférieure à 10 μm contrairement aux nanotubes de carbone multi-parois où les mécanismes de conduction électrique ne sont pas entièrement compris à l'heure actuelle.
- ii) La pureté des lots de nanotubes de carbone mono-paroi est très souvent supérieure à celle d'un lot de nanotubes de carbone multi-parois puisqu'il y a moins de particules catalytiques présentes mais également moins de carbone amorphe.

Des fils Cu-NTC de diamètre 6 mm contenant des nanotubes de carbone mono-paroi de la société Arry Nano (Cf. Chapitre 2) ont été utilisés. Le protocole de mise en forme du fil est le même que celui utilisé pour des nanotubes de carbone multi-parois. La Figure IV. 21 résume les résultats de conductivité électrique des fils de diamètre 6 mm extrudés à chaud pour des NTC multi-parois et des NTC mono-paroi. La conductivité électrique pour des fils contenant des NTC mono-paroi augmente beaucoup plus rapidement que des fils qui contiennent des NTC multi-parois. En effet, avec seulement 0,05 % .vol de NTC mono-paroi, la conductivité électrique atteint 104,6 %IACS alors qu'il en faut dix fois plus en volume pour atteindre 104,5 %IACS avec des multi-parois. Cette observation peut être expliquée par :

- i) Les nanotubes de carbone mono-paroi possèdent des densités de courant admissible beaucoup plus élevée que des NTC multi-paroi. Par conséquent, avec une fraction volumique moindre la conductivité électrique augmente beaucoup plus fortement.
- ii) La longueur des nanotubes de carbone mono-paroi est comprise entre 5 μm et 20 μm (données fournisseurs) alors que la longueur des NTC multi-parois est comprise entre 1 μm et 2 μm . Les chemins de conduction sont par conséquent 2,5 à 20 fois plus long dans le cas de nanotube de carbone mono-paroi ce qui résulte en une augmentation de la conductivité électrique.

Au-delà d'une certaine teneur en nanotube de carbone et aussi bien pour les NTC mono-paroi que multi-parois, une chute de la conductivité électrique est constatée. Cette chute peut être expliquée comme précédemment par la formation d'agglomérats de nanotubes de carbone dans le matériau dû au cisaillement.

De part ces observations, il semble évident que les nanotubes de carbone mono-paroi représente un intérêt certain pour augmenter la conductivité électrique du cuivre. L'utilisation de NTC mono-paroi uniquement métallique laisse envisager une possible augmentation de la conductivité électrique à l'avenir.

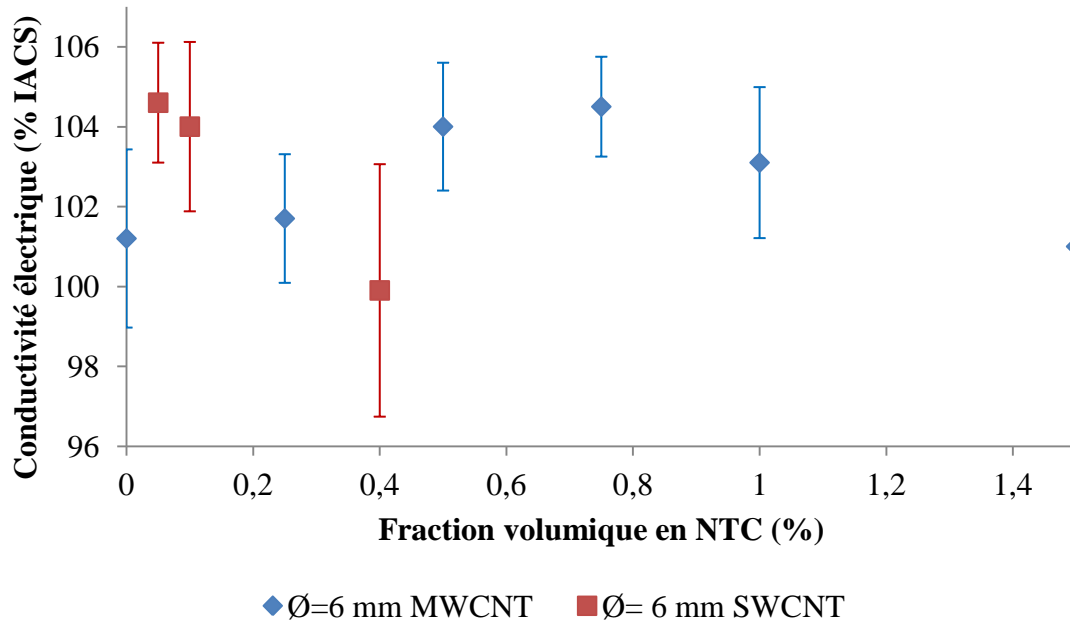


Figure IV. 21 : Conductivités électriques de fils Cu-NTC Ø=6 mm extrudés à chaud contenant des NTC multi-parois et des NTC mono-paroi

IV. Bilan

Dans ce chapitre, l'augmentation de la conductivité électrique du cuivre par ajout de nanotubes de carbone a été clairement démontrée. Il s'agit d'ailleurs de la première augmentation de la conductivité électrique du cuivre reportée dans la littérature à ce jour. L'augmentation maximale mesurée est de + 3,3 %IACS avec des nanotubes de carbone multi-parois et de +3,4 %IACS avec des nanotubes de carbone mono-paroi. L'augmentation reste néanmoins en-deçà des 15 % prévue initialement dans le cadre du projet MC+, mais des premiers éléments de réponses permettant la compréhension des résultats obtenus ainsi que les travaux à envisager pour la suite, laissent espérer une plus importante augmentation à l'avenir.

D'après les résultats obtenus, la conductivité électrique est principalement améliorée et limitée par :

- i) L'extrusion à chaud, qui est une technique efficace pour orienter les nanotubes de carbone dans la matrice, ce qui conduit à une amélioration des propriétés électriques. De plus, plus le taux de déformation est important, meilleur est l'alignement des nanotubes dans la matrice et donc le gain en conductivité électrique pour une concentration donnée. Néanmoins, l'augmentation du taux de déformation peut également conduire à la formation de possibles agglomérats de nanotubes de carbone à des fractions volumiques de plus en plus basses. La présence de ces agglomérats dans le matériau diminue notablement les propriétés électriques des matériaux composites Cu-NTC.
- ii) La création d'une interface de bonne qualité de nature mécanique ou chimique induit une amélioration des propriétés électriques. Le comportement de ces interfaces reste néanmoins extrêmement différent lors de traitements post-extrusion. En effet, l'interface mécanique sera fortement dégradée en cas de recuit ou de laminage à chaud alors que l'interface chimique permettra une conservation des propriétés électriques. Néanmoins, une étude approfondie doit être menée sur la formation de l'interface chimique par fonctionnalisation acide des NTC puisque cette dernière peut également endommager les propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone.
- iii) Le recuit effectué sur les fils extrudés a permis de mettre en évidence la nature mécanique de l'interface créée entre le cuivre et le renfort. Le recuit entraîne également une variation du diamètre du fil extrudé et une perte de l'interface sur les extrémités du nanotube conduisant à une perte des propriétés électriques. De plus, cette méthode de mesure des diamètres avant et après recuit pourrait être une technique indirecte pour déterminer de façon qualitative le taux d'alignement des nanotubes de carbone dans la matrice.
- iv) Au vu des derniers résultats présentés dans ce chapitre, un travail sur la nature des interfaces Cu-NTC et des nanotubes utilisés est indispensable pour optimiser la conductivité électrique des matériaux composites Cu-NTC. Le Tableau IV. 6 résume les travaux effectués dans cette thèse et ceux à envisager pour une suite de ce projet.

Tableau IV. 6 : Résumé des travaux effectués au cours de la thèse et perspectives pour une suite de projet

Dans cette thèse	Pour la suite du projet
NTC multi-parois	NTC mono-paroi
Lot de NTC comprenant théoriquement 1/3 de NTC métalliques et 2/3 de NTC semi-conducteurs	Lot de NTC comprenant des NTC métalliques
Pureté moyenne du lot de nanotubes de carbone avec la présence de carbone amorphe	Haute pureté du lot de nanotubes
Longueur comprise entre 1 μm et 2 μm	Longueur inférieure à 10 μm pour obtenir une conduction balistique tout en diminuant la probabilité d'avoir des défauts en surface du nanotube
Interface mécanique permet une augmentation de la conductivité électrique mais pas son maintien lors de traitements post-extrusion	Interface chimique est indispensable pour conserver la conductivité électrique lors de traitements post-extrusion. Une étude doit être menée sur les conséquences des groupements oxygénés sur les propriétés intrinsèques du nanotube
Augmentation maximale de la conductivité de +3,4 % à 104,6 % IACS	Augmentation de la conductivité électrique au-delà de 104,6 % IACS

Références bibliographiques

- (BAT, 2013) J.L. Battaglia, “Synthèse des travaux réalisés dans le cadre du projet MC+”, Document interne au projet MC+, Sous-projet 6 (2013).
- (DEN, 2014) L. Deng, R.J. Young, I.A. Kinloch, R. Sun, G. Zhang, L. Noé, M. Monthieux, “Coefficient of thermal expansion of carbon nanotubes measured by Raman spectroscopy”, *Applied Physics Letters* 104 (2014) 051907-1-4.
- (EST, 2008) M. Estili, A. Kawasaki, H. Sakamoto, Y. Mekuchi, M. Kuno, T. Tsukada, “The homogeneous dispersion of surfactantless, slightly disordered, crystalline, multiwalled carbon nanotubes in α -alumina ceramics for structural reinforcement”, *Acta materialia* 56 (2008) 4070-4079.
- (FAB, 2000) P. Fabrègue, “Métallurgie du laminage à chaud”, *Techniques de l'ingénieur* (2000) m7860.
- (JAK, 2004) S. Jakani, “Effet des impuretés sur les mécanismes de recristallisation du cuivre tréfilé”, Thèse de l'Université de Paris XI (2004).
- (KIM, 2010) T-H. Kim, X-G. Zhang, D.M. Nicholson, B.M. Evans, N.S. Kulkarni, B. Radhakrishnan, E.A. Kenik, A-P. Li, “Large discrete resistance jump at grain boundary in copper nanowire”, *NanoLetters* 10 (2010) 3096-3100.
- (KWO, 2012) G. Kwon, Y. Heo, K. Shin, B J. Sung, “Electrical percolation networks of carbon nanotubes in a shear flow”, *Physical Review E* 85 (2012) 011143-1-5.
- (LAC, 2011) G. Lacombe, “Rôle des paramètres d'élaboration sur les propriétés physico-chimiques de matériaux composites élaborés par métallurgie des poudres : études théoriques et expérimentales”, Thèse de l'Université de Bordeaux (4333), soutenue le 28 octobre 2011.
- (PAR, 2002) O. Parant, “Etude expérimentale et calcul des contraintes résiduelles dans des tubes extrudés en polyéthylène”, thèse de l'Ecole des Mines de Paris, soutenue le 3 décembre 2002.
- (VEI, 2008) A. Veillere, “Drains thermiques adaptatifs : Cuivre allié / Fibres de carbone”, Thèse de l'Université de Bordeaux (3835), soutenue le 28 septembre 2009.
- (WHI, 2009) S.I. White, B.A. DiDonna, M. Mu, T.C. Lubensky, K.I. Winey, “Simulations and electrical conductivity of percolated networks of finite rods with various degrees of alignment”, *Physical Review B* 79 (2009) 024301-1-5.
- (WU, 2005) F.Y. Wu, H.M. Cheng, “Structure and thermal expansion of multi-walled carbon nanotubes before and after high temperature treatment”, *Journal of Physics D; Applied Physics* 38 (2005) 4302-4307.

Index des tableaux

Tableau IV. 1 : Diamètres sur les fils Cu-NTC avant et après recuit de recristallisation	143
Tableau IV. 2 : Résultats de mesure des diamètres sur des fils extrudés Ø 6 mm, 4 mm et 3 mm avant et après recuit.....	147
Tableau IV. 3 : Protocole de fonctionnalisation acide pour les trois procédés testés	153
Tableau IV. 4 : Résultats de la quantification XPS pour les différents procédés utilisés	154
Tableau IV. 5 : Résultats de spectroscopie Raman sur les trois lots de nanotubes de carbone analysés	157
Tableau IV. 6 : Résumé des travaux effectués au cours de la thèse et perspectives pour une suite de projet	165

Index des figures

Figure IV. 1 : Moule, filière et vérin utilisés pour le procédé d'extrusion à chaud	130
Figure IV. 2 : Exemple d'orientation des nanotubes de carbone lors du procédé d'extrusion à chaud	131
Figure IV. 3 : Conductivités électriques en fonction de la fraction volumique de nanotubes de carbone pour des fils Cu-x%NTC extrudés à chaud au travers d'une filière de diamètre 6 mm	134
Figure IV. 4 : Plans d'analyses EBSD (en bleu) sur des fils Ø=6 mm a) perpendiculaire à l'axe d'extrusion et b) parallèle à l'axe d'extrusion.....	134
Figure IV. 5 : Schéma de grains cuivre « allongés » dans le plan parallèle à l'axe d'extrusion	136
Figure IV. 6 : Evolution de la taille des grains pour des fils extrudés Ø=6 mm dans les plans perpendiculaire et parallèle à l'axe d'extrusion	136
Figure IV. 7 : Cartographies d'orientation cristallographique sur des fils Cu-NTC extrudés à un diamètre 6 mm et observés dans le plan perpendiculaire à l'axe d'extrusion (échelle est 100 µm)	137
Figure IV. 8 : Cartographies d'orientation cristallographique sur des fils Cu-NTC extrudés à un diamètre 6 mm et observés dans le plan parallèle à l'axe d'extrusion (échelle est 100 µm)	138
Figure IV. 9 : Conductivités électriques pour des fils Cu-NTC obtenus par extrusion à chaud et pour différents diamètres de sortie de filière.....	140
Figure IV. 10 : Conductivités électriques sur des fils extrudés de diamètre 6 mm avant et après un recuit de recristallisation.....	142
Figure IV. 11 : Schéma des fils composites cuivre-nanotubes de carbone avant et après recuit à 350°C.....	145
Figure IV. 12 : Principe du procédé de laminage à chaud	148
Figure IV. 13 : Conductivités électriques sur des fils Cu-NTC extrudés à chaud Ø= 6 mm puis laminés à chaud Ø= 4,6 mm.....	149
Figure IV. 14 : Comparaison de la conductivité électrique suivant le chemin de déformation choisi	150
Figure IV. 15 : Diagramme de phase C-Cu.....	152
Figure IV. 16 : Pics XPS du carbone (C _{1s}) pour des nanotubes de carbone a) non fonctionnalisés, b) traités H ₃ PO ₄ et c) H ₂ SO ₄ -HNO ₃ +50% H ₂ O	155
Figure IV. 17 : Pics XPS de l'oxygène (O _{1s}) pour des nanotubes de carbone a) non fonctionnalisés, b) traités H ₃ PO ₄ et c) H ₂ SO ₄ -HNO ₃ +50% H ₂ O	156
Figure IV. 18 : Conductivités électriques de matériaux Cu-0,5%NTC avec des NTC fonctionnalisés et non fonctionnalisés.....	158
Figure IV. 19 : Résultats des tests de recuit pour des fils composites contenant des NTC non fonctionnalisés et fonctionnalisés par traitements acides.....	159
Figure IV. 20 : Résultats des tests de laminage à chaud pour des fils composites contenant des NTC non fonctionnalisés et fonctionnalisés avec de l'acide orthophosphorique	161

Figure IV. 21 : Conductivités électriques de fils Cu-NTC $\varnothing=6$ mm extrudés à chaud contenant des NTC multi-parois et des NTC mono-paroi 163

Conclusion générale

Le projet FUI MC+, dans lequel s'inscrit cette thèse, a pour objectif de concevoir un nouveau matériau composite cuivre-nanotubes de carbone possédant une conductivité électrique améliorée de 15 % IACS par rapport à la conductivité électrique du cuivre pur. Ces travaux de thèse ont permis de démontrer la faisabilité de ce concept de matériau. L'augmentation maximale constatée de conductivité électrique est de +3,3% pour des matériaux composites Cu-NTC possédant des nanotubes de carbone multi-parois et de +3,4% pour des matériaux Cu-NTC contenant des nanotubes de carbone mono-paroi. Il s'agit de la première augmentation de conductivité électrique d'une matrice cuivre reportée dans la littérature.

Afin d'obtenir ces résultats, un procédé de mise en forme du matériau composite, contenant trois grandes étapes, a été mis en œuvre :

- 1) Une première étape de dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice cuivre. L'utilisation d'ultrasons, d'un sel de cuivre (nitrate de cuivre), d'un solvant (eau) et d'un surfactant (SDS) permet l'obtention d'une suspension stable de nanotubes de carbone. La suspension est ensuite traitée thermiquement sous air et sous atmosphère réductrice afin d'obtenir une poudre composite homogène Cu@NTC.
- 2) Une seconde étape de mise en forme d'une préforme Cuivre-Nanotubes de carbone par pressage uni-axial à chaud. La poudre composite homogène Cu@NTC obtenue lors de l'étape de dispersion est mélangée pendant deux heures avec une quantité définie de poudre de cuivre métallique dendritique afin d'obtenir la fraction volumique en nanotubes de carbone désirée. Un procédé de pressage uni-axial à chaud à 650°C pendant 20 minutes sous vide primaire et sous une pression de 60 MPa permet l'obtention d'une préforme dense Cu-NTC. Les mesures de propriétés thermiques, électriques et mécaniques ont mis en évidence une anisotropie des propriétés physiques des matériaux composites. En effet, les propriétés physiques obtenues dans la direction perpendiculaire à l'axe de pressage sont supérieures aux propriétés physiques obtenues dans la direction parallèle à l'axe de pressage. En effet, une diminution de -2,9% de la conductivité thermique est mesurée dans la direction parallèle à la direction de pressage alors qu'une augmentation de +6,8% est mesurée dans l'autre direction à une concentration de 1% .vol en NTC. Il en est de même pour les propriétés électriques du matériau composite qui présente à une concentration de 0,5% .vol de nanotubes de carbone, une quasi stabilité de la conductivité électrique dans la direction parallèle à l'axe de pressage et une augmentation de la conductivité électrique de +2,1% dans la direction perpendiculaire. Compte tenu des propriétés anisotropes des nanotubes de carbone, ces résultats mettent en évidence une première orientation des nanotubes de carbone dans un plan perpendiculaire à l'axe de pressage mais également que l'interface créée entre le cuivre et les renforts permet un transfert des propriétés. De plus, les mesures thermiques ont permis, grâce à l'utilisation d'un modèle théorique de type Maxwell-Garnett modifié par Nan et al., de déterminer la qualité de la dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice. Cette comparaison a

permis de mettre en évidence une bonne corrélation entre mesures expérimentales et calcul théorique mais également de confirmer que l'utilisation de ce modèle théorique peut être une solution alternative à la microscopie électronique à transmission pour conclure quant à la qualité de la dispersion des renforts.

Concernant les propriétés mécaniques, une augmentation de la dureté Vickers des matériaux composites est observée aussi bien dans la direction parallèle que perpendiculaire à l'axe de pressage mais dans des proportions différentes : +23% dans la direction parallèle et +32% dans la direction perpendiculaire pour une concentration de 6% volumique de renforts. Les résultats obtenus sont néanmoins difficilement explicables et des études plus approfondies doivent être menées pour comprendre comment se déforme le nanotube dans une matrice métallique au cours d'une expérience d'indentation.

- 3) Une troisième étape d'extrusion à chaud de la préforme obtenue par pressage uni-axial à chaud à 400°C. Différentes filières de sortie possédant différents diamètres (\emptyset 6 mm, \emptyset 4 mm et \emptyset 3 mm) ont été utilisées. Pour chacune de ces filières, une augmentation de la conductivité électrique du matériau composite comparé au cuivre pur lors de l'ajout de nanotubes de carbone a été mesurée dans la direction d'extrusion. L'influence du taux de déformation de l'échantillon est un point crucial sur les propriétés finales du matériau. En effet, plus le taux de déformation est important, meilleur sera l'alignement des nanotubes de carbone dans la matrice et meilleur sera le gain en conductivité électrique à une concentration donnée. Néanmoins, plus le taux de déformation est important et plus les propriétés électriques seront rapidement dégradées. L'hypothèse retenue au cours de ces travaux est une possible formation d'agglomérats de nanotubes de carbone dans la matrice, engendrant une perte de la conductivité. De plus, une analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés a montré que la taille des grains de cuivre diminuait lorsque des nanotubes de carbone sont ajoutés à la matrice. La diminution de la taille des grains entraîne également une augmentation de la densité de joints de grains qui jouent le rôle de barrière à la conduction électrique. Cette observation peut venir en complément de celle avancée précédemment pour expliquer la perte de la conductivité électrique. Des analyses EBSD complémentaires devront être effectuées sur les matériaux extrudés de diamètre 4 mm et 3 mm pour confirmer cette hypothèse.

Des traitements post-extrusion tels que des recuits thermiques et des déformations par laminage à chaud ont permis de mettre en évidence la nature de l'interface créée entre le cuivre et les renforts. Il s'agit d'une interface purement « mécanique » de frottement des NTC par la matrice cuivre lors du refroidissement sous contrainte des matériaux Cu-NTC. Néanmoins, cette interface « mécanique » est dégradée aussi bien pendant les expériences de recuits thermiques que lors de la déformation par laminage à chaud. De plus, après un recuit en température à 350°C, une variation du diamètre des fils est observée : les diamètres après recuit pour un fil extrudé de diamètre 6 mm sont plus élevés que les

diamètres avant recuit. L'explication avancée est que le cuivre et les nanotubes de carbone possèdent des coefficients d'expansion thermique différents. Le cuivre se dilate et se contracte de manière isotrope alors que les nanotubes de carbone le font de manière anisotrope ($CTE_{\text{radial}} \neq CTE_{\text{axial}}$). Par conséquent, au cours du refroidissement après recuit et puisqu'une aucune contrainte résiduelle n'est présente dans le matériau (contrairement au moment de l'extrusion) les différences de CTE entraînent une dégradation de l'interface mécanique entre le cuivre et le renfort. Cette dégradation de l'interface engendre une perte de la conductivité électrique des matériaux Cu-NTC. Il a également été constaté que plus le taux de déformation est important et moins le diamètre des fils extrudés ne présente de variation avant et après recuit. Ce comportement pourrait nous permettre de quantifier indirectement le taux d'alignement des NTC, après traitements post élaboration, dans nos matériaux.

La conservation voire l'amélioration des propriétés physiques lors de traitements post-extrusion ne peut se faire sans améliorer l'interface entre la matrice et les renforts. Des expériences de fonctionnalisation acide des nanotubes de carbone ont permis la création d'une interface chimique entre le cuivre et le renfort par l'intermédiaire de ponts oxygènes. Cependant, la fonctionnalisation acide des nanotubes de carbone engendre la création de défauts à la surface des tubes (perte d'une liaison C-C au profit d'une liaison C-O) mais a aussi pour avantage une purification des lots de nanotubes (moins de carbone amorphe) constatée lors de caractérisations par spectroscopie Raman. Dans le cas des nanotubes utilisés dans cette étude, il en résulte une plus faible conductivité électrique, néanmoins supérieure à celle du cuivre seul, des matériaux contenant des nanotubes de carbone fonctionnalisés à l'acide. De plus, une conservation des propriétés physiques du matériau composites après traitements post-extrusion, (recuits en température, déformations par laminage à chaud) est constatée. Nous avons ainsi pu montrer que la création d'une interface chimique, entre la matrice Cu et les renforts NTC, est primordiale pour l'obtention de fils de faibles diamètres mais également qu'une étude approfondie doit être menée pour comprendre l'effet de la fonctionnalisation des NTC sur leurs propriétés intrinsèques.

Dans une perspective d'amélioration des résultats déjà obtenus, plusieurs voies sont envisagées comme l'utilisation de nanotubes de carbone mono-paroi de type métalliques, la création d'une interface chimique entre le cuivre et la matrice mais aussi une étude complète sur les différents chemins de déformation des matériaux (extrusion, laminage, tréfilage) et les conséquences sur les propriétés physiques des matériaux composites. Ces améliorations devraient permettre d'atteindre les objectifs du projet MC+ à savoir une augmentation de 15 % de la conductivité électrique des matériaux composites comparé au cuivre pur.

Financier du programme
bpifrance

BPI France

Pôles de compétitivité



Aerospace Valley



I-Trans



Minalogic



Conseil
Régional du
Nord-Pas de
Calais



Direction
Générale de
l'Armement

Consortium MC+



Ecole Centrale de Lille



CNRS



I2M-TREFLE



ICMCB



ALSTOM

ATYS CONSULTING GROUP



MARION TECHNOLOGIES



NEXANS



NOVAPACK



SAFRAN



SERMA TECHNOLOGIES
 SERMA TECHNOLOGIES

Elaboration de Matériaux Composites à Matrice Métallique (Cu-NTC) ayant des Propriétés Electriques Améliorées pour Application Filaire

Résumé : Le remplacement des systèmes de distribution d'énergie actuels dans les avions (pneumatiques, hydrauliques, mécaniques et électriques) par des systèmes 100% électriques est un enjeu majeur dans le cadre du projet de l'avion « plus électrique ». Le processus d'électrification de l'avion conduit à une augmentation de la puissance embarquée à bord des aéronefs, et par conséquent à une augmentation de la masse du réseau filaire. Afin de pallier à cette augmentation, un nouveau matériau composite possédant des propriétés électriques supérieures à celle du cuivre a été développé dans le but d'augmenter la capacité de courant admissible dans le conducteur à section constante. Ce travail de thèse présente le procédé d'élaboration du matériau composite cuivre-nanotubes de carbone développé ainsi que les techniques de caractérisation utilisées et les résultats associés. Différents paramètres tels que la qualité de la dispersion des renforts dans la matrice, le type de nanotubes de carbone utilisés (multi-parois *vs* mono-paroi), la nature de l'interface créée entre le cuivre et les renforts (mécanique *vs* chimique) ainsi que les techniques de mise en forme du matériau (pressage uni-axial à chaud, extrusion à chaud) et de post-traitements (recuit, laminage à chaud) ont été étudiés afin d'obtenir des propriétés physiques optimales. Il en résulte une augmentation des propriétés thermiques (+6,8% pour la conductivité thermique), mécaniques (+32% pour la dureté Vickers) et également électriques - pour la première fois observée- (+3,4 % pour la conductivité électrique) et ce en comparaison avec à une matrice de cuivre pur.

Mots clés : Matériaux Composites à Matrice Métalliques (CMM), Nanotubes de Carbone (NTC), Application Filaire, Propriétés Electriques, Propriétés Thermiques, Procédé d'Extrusion à Chaud.

Fabrication of Metal Matrix Composite Materials (Cu-CNT) with Enhanced Electrical Properties for Wired Applications

Abstract: The substitution of the current energy chains in aircrafts (pneumatic, hydraulic, mechanical and electrical) by a 100% electrical chain is a major issue in the field of the “more electric” aircraft. The electrification process leads to an increase of the inboard power of aircrafts, and therefore to an increase of the wired network weight. To counterbalance this increase of mass, a new composite material with higher electrical properties that copper should be considered, in order to increase the current density in the conductor at constant cross section. Several parameters have been studied such as the quality of the carbon nanotubes dispersion, the type of CNTs used (single-walled *vs*. multi walled), the interface between the matrix and the reinforcements (mechanical *vs*. chemical), the shaping of material (uni-axial hot pressing, hot extrusion process) and the post treatments processes (heat treatment, hot lamination process). An enhancement of the thermal properties (+ 6.8% of thermal conductivity), the mechanical properties (+32% of Vickers hardness) and for the first time an increase of the electrical properties (+3.4 % for the electrical conductivity) have been observed in comparison with pure copper.

Keywords: Metal Matrix Composite Materials (CMM), Carbon Nanotubes (CNT), Wired Application, Electrical Properties, Thermal Properties, Hot Extrusion Process.

Unité de recherche

ICMCB, UPR 9048, 87 av. Du. Dr. Schweitzer, 33608 PESSAC CEDEX