



HAL
open science

Matériaux composites Aluminium/Carbone : architecture spécifique et propriétés thermiques adaptatives

Nabil Chamroune

► **To cite this version:**

Nabil Chamroune. Matériaux composites Aluminium/Carbone : architecture spécifique et propriétés thermiques adaptatives. Matériaux. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0140 . tel-01941727

HAL Id: tel-01941727

<https://theses.hal.science/tel-01941727>

Submitted on 2 Dec 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 **Nabil CHAMROUNE**

**Matériaux composites Aluminium/Carbone : architecture
spécifique et propriétés thermiques adaptatives**

Sous la direction de M. Jean-François SILVAIN

Soutenue le 26 Septembre 2018

Membres du jury

Aline ROUGIER	Directeur de recherche, ICMCB, CNRS	Présidente
Sylvain DUBOIS	Professeur, Institut P', Université de Poitiers	Rapporteur
David BALLOY	Professeur, UMET, Université de Lille	Rapporteur
Nathalie CAILLAULT	Ingénieur innovation, Schneider Electric	Examineur
Yann LE PETITCORPS	Professeur, LCTS, Université de Bordeaux	Examineur
Jean-Luc BATTAGLIA	Professeur, I2M, Université de Bordeaux	Examineur
Fabrice MORVAN	Manager en développement, Toyal Europe	Examineur
Jean-François SILVAIN	Directeur de recherche, ICMCB, CNRS	Examineur

Résumé :

Les matériaux composites à matrice métallique (CMM) sont actuellement étudiés pour être utilisés dans de nombreux domaines d'application. L'une des applications potentielles concerne leur utilisation en tant que drain thermique pour les modules de puissance. Pour cette application, deux conditions sont requises : une conductivité thermique (CT) élevée pour évacuer la chaleur générée par la puce électronique et un coefficient d'expansion thermique (CTE) proche du substrat céramique ($2-8 \times 10^{-6}/K$) utilisé dans le module de puissance.

Ainsi des matériaux composites à matrice aluminium (Al : CT de 217 W/m.K et CTE de $24 \times 10^{-6}/K$) et à renfort plaquette de graphite (GF : CT de 1000 W/m.K et CTE de $-1 \times 10^{-6}/K$ dans le plan de la plaquette) ont été élaborés. Ces matériaux composites ont été fabriqués par Métallurgie des Poudres (MP) conventionnelle mais aussi par un procédé original nommé Flake Powder Metallurgy (FPM). Ce procédé, qui consiste à utiliser une poudre métallique à morphologie plaquette, a permis d'optimiser l'orientation des renforts plaquette dans un plan perpendiculaire à la direction de densification sous l'action d'une pression uniaxiale. De plus, ce procédé a permis d'obtenir une meilleure adhésion entre la matrice et le renfort comparé aux matériaux composites élaborés par MP conventionnelle. Cela a abouti à une amélioration de la CT qui est passée de 400 W/m.K à 450 W/m.K pour un taux de renfort de 50% vol. Néanmoins, concernant la dilatation thermique, des CTE de $21,8 \times 10^{-6}/K$ et $21,7 \times 10^{-6}/K$ ont été obtenus par MP et FPM respectivement, ce qui est incompatible avec l'application visée.

Pour surmonter cette problématique, des matériaux composites à renfort multiple ont été élaborés par frittage en phase liquide. Ainsi des fibres de carbone (FC) ont été rajoutées à l'aluminium et aux plaquettes de graphite. L'ajout de ce second renfort au graphite a permis de diminuer de manière importante le CTE des composites Al/(GF+FC) avec une faible proportion en FC tout en maintenant une haute CT. De plus les matériaux composites Al/(GF+FC) présentent des CTE nettement inférieurs aux composites Al/FC avec un % vol. de FC équivalent. Ainsi des matériaux composites Al/(GF+FC) ont été élaborés par frittage en phase liquide permettant d'obtenir une CT de 400 W/m.K (comparable à la CT du cuivre) et un CTE de $8 \times 10^{-6}/K$ (comparable au CTE de l'alumine). De plus la légèreté de l'aluminium confère aux matériaux composites Al/C une faible densité ($d=2,4$). Par conséquent, les matériaux développés dans cette étude sont prometteur en tant que drain thermique léger, notamment dans le domaine de l'électronique embarquée.

Mots clés : Composite ; Aluminium ; Carbone ; Conductivité thermique ; Coefficient d'expansion thermique

Abstract: Development of metal matrix composite (MMC) materials with specific architectures and thermal properties

Many carbon/metal composites are currently used in several applications. One of them concerns their use as heat sinks in microelectronics. Concerning this application, two conditions are required: a high thermal conductivity (TC) in order to evacuate the heat generated by the electronic chip and a coefficient of thermal expansion (CTE) similar to the used material type of the electronic device ($2-8 \times 10^{-6}/K$).

Therefore, graphite flakes (GF; TC: 1000 W/m.K and CTE: $-1 \times 10^{-6}/K$ in the graphite plane) reinforced aluminum matrix (Al; TC: 217 W/m.K and CTE: $25 \times 10^{-6}/K$) composites were fabricated. These composite materials were fabricated by Powder Metallurgy (PM) and Flake Powder Metallurgy (FPM). This process, which consist to use a flattened metallic powder, helped to improve the in-plane orientation (perpendicular to the pressure direction) of GF under uniaxial pressure. Moreover, this process provided a better Al-C interface thanks to a planar contact between the matrix and the reinforcements. This resulted in an improvement of the CT from 400 W/m.K to 450 W/m.K for a reinforcement content of 50 vol.%. Nevertheless, regarding thermal dilation, CTEs of $21.8 \times 10^{-6}/K$ and $21.7 \times 10^{-6}/K$ were obtained by MP and FPM respectively, which is incompatible with the intended application.

To overcome this problem, composite materials with multiple reinforcement were developed by solid-liquid phase sintering. Then, carbon fibers (CF) have been added to aluminum and graphite flakes. The addition of CF to GF reinforcement reduced significantly the CTE of the Al/(GF+CF) composites with a small proportion of CF, while preserving a high TC. In addition, the Al/(GF+FC) composite materials have significantly lower CTEs than the Al/CF composites with a equivalent vol.% of CF. Therefore, Al/(GF+CF) composite materials were developed by solid-liquid phase sintering to obtain a TC of 400 W/m.K (comparable to the TC of copper) and a CTE of $8 \times 10^{-6}/K$ (comparable to the CTE of alumina). In addition, the lightweight of aluminum gives composite materials Al/C a low density ($d = 2.4 \text{ g/cm}^3$). Therefore, the composite materials developed in this study are promising as a lightweight heat sink in microelectronic industries.

Keywords: Composite; Aluminum; Carbon; Thermal conductivity; Coefficient of thermal expansion

Table des matières

1. Introduction générale	12
1.1. Contexte	12
1.2. Motivations & Objectifs	15
1.3. Structure du manuscrit	16
2. État de l'art : Matériaux CMM et renforts carbone	17
2.1. Introduction.....	17
2.2. Renfort carbone	17
2.2.1. Propriétés thermomécaniques des renforts micrométriques	17
2.2.2. Plaquette de graphite.....	19
2.2.2.1. GF synthétique : Procédé de fabrication.....	19
2.2.2.2. GF Naturel : Procédé de fabrication	20
2.2.2.3. Structure.....	21
2.2.3. Fibre de carbone.....	21
2.2.3.1. Procédé de fabrication et structure	21
2.2.4. Propriétés mécaniques du graphite	22
2.2.5. Résistivité électrique du graphite.....	23
2.3. Matériaux composites	23
2.3.1. Généralités	23
2.3.2. Réactivité matrice-renfort	25
2.3.2.1. Système non réactif	25
2.3.2.2. Système réactif	25
2.3.2.3. Système Al/C.....	26
2.3.3. Densification	28
2.3.4. Orientation des renforts.....	29
2.4. Flake powder metallurgy	32
2.5. Aluminium : Phénomène de passivation.....	33
2.6. Conclusion	35

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques.....	37
3.1. Introduction.....	37
3.2. Conduction thermique.....	37
3.2.1. Conduction thermique : métal.....	38
3.2.2. Conduction thermique : graphite	39
3.2.3. Conduction thermique : Interface	41
3.2.3.1. Facteurs mis en jeu	41
3.2.3.2. Mécanisme d'interface	42
3.2.4. Modélisation de la conductivité thermique de matériaux composites	44
3.3. Dilatation thermique.....	47
3.3.1. Définition thermodynamique	47
3.3.2. Puits de potentiel.....	49
3.3.3. Dilatation thermique : renfort carbone.....	50
3.3.4. Modélisation du CTE d'un matériau composite	51
3.4. Conclusion	53
4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM : effet sur les propriétés thermiques et thermomécaniques	54
4.1. Introduction.....	54
4.2. Stratégie	55
4.3. Elaboration de plaquette d'aluminium	57
4.3.1. Conditions d'élaboration.....	57
4.3.2. Evolution de la morphologie de poudre en fonction du temps de broyage	58
4.3.3. Elaboration de plaquette sans acide stéarique.....	60
4.4. Elaboration de matériaux composite Al/GF	61
4.4.1. Matières premières	61
4.4.2. Mélange et compaction	62
4.4.3. Densification	62
4.4.4. Usinage	64
4.5. Mesures des propriétés physiques	64

4.5.1.	Conductivité thermique.....	64
4.5.2.	Dilatation thermique	66
4.6.	Comparatif Als &Al_F	67
4.6.1.	Microstructure.....	67
4.6.2.	Dosage oxygène et azote.....	68
4.6.3.	Conductivité thermique.....	70
4.7.	Comparatif entre matériaux composites Als/GF et Al_F/GF	71
4.7.1.	Microstructure : MEB	71
4.7.2.	Microstructure : MET	74
4.7.3.	Spectroscopie Raman du graphite dans un système Al/GF	78
4.7.4.	Densification	80
4.7.5.	Conductivité thermique expérimentale et théorique	81
4.7.6.	Expansion thermique	86
4.7.6.1.	Résultats expérimentaux.....	86
4.7.6.2.	Discussion.....	91
4.7.6.3.	Modélisation	96
4.8.	Conclusion	98
5.	Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique.....	101
5.1.	Introduction.....	101
5.2.	Matières premières	101
5.3.	Matériaux composites Al/FC	102
5.3.1.	Microstructure.....	102
5.3.2.	Conductivité thermique.....	103
5.3.3.	Dilatation thermique	104
5.3.3.1.	Résultats expérimentaux.....	104
5.3.3.2.	CTE et Percolation.....	106
5.4.	Frittage en phase liquide	108
5.4.1.	Procédé.....	108
5.4.2.	Optimisation du frittage en phase liquide	110
5.4.3.	Caractérisations : MEB, EDS et MET	111

5.5. Matériaux composites Al/50%vol.(GF+FC)	113
5.5.1. Composition en carbone	113
5.5.2. Analyse microstructurale	113
5.5.3. Conductivité thermique des matériaux composites (Al+Al-Si)/(GF+FC).....	116
5.5.4. Dilatation thermique des matériaux composites (Al+Al-Si)/(GF+FC)	117
5.5.5. Conductivité thermique spécifique	121
5.6. Conclusion	121
6. Conclusion générale et Perspectives	124
6.1. Conclusion générale	124
6.2. Perspectives	128
6.2.1. Elaboration de composites à renfort mixte par FPM	128
6.2.2. MEB en température	128
6.2.3. Cyclage thermique	129
6.2.4. Propriétés mécaniques des matériaux composites Al/C	129

Table des illustrations

Figure 1.1.a Evolution de la densité des transistors [4]	13
Figure 1.1.b (a)Evolution de la densité de flux thermique dissipée par les microprocesseurs et (b) comparaison des différentes techniques de dissipateur de chaleur [7].....	13
Figure 1.1.c Schéma simplifié d'un module de puissance	14
Figure 1.1.d Fissuration dans le joint de brasure d'un assemblage électronique [8].....	15
Figure 2.2.a Propriétés thermiques des renforts en carbone micrométriques [19, 21].....	18
Figure 2.2.b Propriétés thermomécaniques anisotropes d'une fibre de carbone (FC) et d'une plaquette de graphite (GF).....	19
Figure 2.2.c Organisation progressive d'un matériau carbone soumis à un traitement thermique [24]	20
Figure 2.2.d Structure hexagonale du graphite [19].....	21
Figure 2.2.e Microstructure transverse des fibres ex-brai [24]	22
Figure 2.3.a Diagramme de phase Al-C.....	26
Figure 2.3.b Formation du carbure Al_4C_3 à l'interface Al/C [42, 43]	27
Figure 2.3.c Représentation de la dissolution de la couche d'oxyde entre particules d'Al-Mg frittées par SPS [45]	28
Figure 2.3.d Variation de la CT du cuivre en fonction de la porosité [46]	28
Figure 2.3.e Orientation des renforts carbone sous l'action d'une pression uniaxiale.....	30
Figure 2.3.f Schéma d'un montage d'extrusion directe	30
Figure 2.3.g Conductivités thermiques parallèles de différents matériaux composites Al/GF reportés dans la littérature	31
Figure 2.3.h Orientation préférentielle des GF perpendiculairement à la pression (a-c) [30, 60, 61] et microdéformations du graphite à l'interface Al/C [33, 55].....	31
Figure 2.4.a Elaboration de composites Al/NTC par le procédé FPM [67].....	33
Figure 2.5.a Variation de l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium en fonction du temps pour différentes températures [72]	34
Figure 2.5.b Epaisseur de la couche d'oxyde en FPM [68, 70].....	35
Figure 3.2.a Modes de propagation d'une onde de vibration	40
Figure 3.2.b Schéma représentant les phénomènes possibles lorsqu'un phonon incident interagit avec une interface plane selon le model AMM [84]	43
Figure 3.3.a Schéma illustrant les vibrations acoustique et optique dans une chaîne linéaire [96]	49
Figure 3.3.b Vibration atomique dans le cas d'un puits de potentiel harmonique et anharmonique	50
Figure 4.2.a CT théoriques d'un système Al/GF calculées avec le modèle EMA en faisant varier l'angle θ de 0 à 45°	56
Figure 4.2.b Schéma montrant 2 types de contact Al/GF selon la morphologie de la poudre métallique utilisée	57
Figure 4.3.a Morphologie des deux poudres d'aluminium utilisées pour la synthèse de poudres plaquettes.....	58
Figure 4.3.b Morphologie des poudres d'aluminium après différents temps de broyage: 30 min (a) ; 60 min (b) ; 90 min (c) ; 120 min (d)	59

Figure 4.3.c Mécanisme de formation de plaquette d'aluminium par broyage planétaire	60
Figure 4.3.d Plaquettes d'aluminium sans acide gras : Poudres ECKA granules (a) et poudres Hermillon (b).....	60
Figure 4.3.e Diffractogramme RX de poudres d'Al : Al _S en noire ; Al _F en rouge	61
Figure 4.4.a Micrographies des matériaux de départ : poudre Al _S (a) ; poudre Al _F (b) ; Graphite Flakes (c).....	61
Figure 4.4.b Mélangeur tridimensionnel Turbula	62
Figure 4.4.c Montage du système HPS : schéma (a) ; photographie de l'intérieure de l'enceinte (b)	63
Figure 4.4.d Procédé FPM : Structure lamellaire.....	63
Figure 4.4.e Usinage d'un matériau composite (a) ; Directions de mesure des propriétés thermiques (b)	64
Figure 4.5.a Principe de la méthode laser flash (LFA 457) [113].....	65
Figure 4.5.b Cycle de température pour les mesures de CTE.....	66
Figure 4.6.a MEB micrographies de poudres d'Al frittées : Al _S (a) ; Al _F vue de côté (a) ; Al _F vue de dessus (b).....	67
Figure 4.6.b Dosage oxygène : Al _S (a) et Al _F (b) frittés	68
Figure 4.6.c Diagramme de phase Al-O.....	69
Figure 4.7.a Micrographies MEB (vue de coté) des matériaux composites Al _S /GF (a-c) et Al _F /GF (d-f) avec des taux en renforts de 10 (a,d), 30 (b,e) et 50 % vol. (c,f).....	72
Figure 4.7.b Micrographies MEB (vue de coté) de Al _S /30%GF (a, c), Al _F /30%GF (b, d), Al _S /50%GF (e) et Al _F /50%GF (f)	73
Figure 4.7.c Illustration des états hypothétiques de la structure du graphite à l'interface d'un composite Al _S /GF.....	74
Figure 4.7.d Micrographies MET de composite Al _S /GF.....	75
Figure 4.7.e Micrographies MET de composite Al _F /GF.....	76
Figure 4.7.f Schéma illustrant les contacts Al _S -GF et Al _F -GF.....	77
Figure 4.7.g Spectre Raman du graphite dans un système Al/GF.....	78
Figure 4.7.h Micrographies optiques des matériaux Al _S /GF (a) et Al _F /GF (b) montrant les différentes zones d'acquisitions Raman.....	79
Figure 4.7.i Densités relatives des matériaux composites Al _S /GF (carré noirs) et Al _F /GF (points rouges) en fonction du pourcentage volumique en graphite (GF)	81
Figure 4.7.j Comparaison entre les CT des composites Al _S /GF (carré noir) et Al _F /GF (point rouge) avec les CT théoriques calculées avec le model EMA dans la direction in-plane (// aux GF)	82
Figure 4.7.k Comparaison entre les CT des composites Al _S /GF (carré noir) et Al _F /GF (point rouge) avec les CT théoriques calculées avec le model EMA dans la direction through-plane (⊥ aux GF).....	83
Figure 4.7.l Evolution du CTE technique en fonction du pourcentage volumique en Graphite dans la direction In-plane, entre 50°C et 150°C	87
Figure 4.7.m ΔL/Lo en fonction de la température pour les matériaux Al _F (a) et Al _F /50%GF (b).....	88
Figure 4.7.n Evolution du CTE technique en fonction du pourcentage volumique en Graphite dans la direction through-plane, entre 50°C et 150°C.....	88

Figure 4.7.o $\Delta L/L_0$ en fonction de la température pour les matériaux $Al_S/50\%GF$ (a) et $Al_F/50\%GF$ (b)	89
Figure 4.7.p CTE physique en fonction de la température pour le composite $Al_S/50\%GF$ (noir) et $Al_F/50\%GF$ (rouge) lors de la première descente en température.....	90
Figure 4.7.q $\Delta L/L_0$ en fonction de la température pour le composite $Al_F/50\%GF$	90
Figure 4.7.r Schéma représentant le plissement du graphite (déformation ϵ_{110}) générée lors du refroidissement d'un matériau composite Al/GF	93
Figure 4.7.s Evolution du CTE_{TP} technique (250-300°C) en fonction du pourcentage volumique en graphite des matériaux composites Al_S/GF (carré noir) et Al_F/GF (cercle rouge).....	95
Figure 4.7.t Comparaison entre les CTE_{TP} expérimentaux et théoriques calculés avec le model de Schapery + Firkowska.....	97
Figure 5.2.a Micrographies MEB des poudres de départ : poudre d'Al (a) ; poudre d'Al-12wt%Si (b) ; graphite flakes (c) et fibres de carbone (d)	102
Figure 5.3.a Micrographies MEB d'un matériau composite ($Al+AlSi$)/50% vol.FC dans un plan de coupe perpendiculaire à la pression (a) et parallèle à la pression (b et c)	103
Figure 5.3.b Conductivités thermiques des matériaux composites Al/FC (a) et Al/GF (b)	103
Figure 5.3.c Coefficients de dilatation thermique des matériaux composites Al/FC (a) et Al/GF (b) entre 50 et 150°C	105
Figure 5.3.d $\Delta L/L_0$ en fonction de la température pour le matériau composite $Al/50\%FC$ dans la direction In-plane et Through-plane.....	106
Figure 5.3.e CTE_{IP} de matériaux composites Al/FC entre 50 et 150°C	107
Figure 5.3.f Structure des FC dans une matrice aluminium pour des taux en renfort de 10% (a), 30% (b), 50% (c) volumique	108
Figure 5.4.a Illustration du frittage en phase liquide : Le mélange de poudres est fritté à 600°C (60 MPa, 30 min) provoquant la fusion de l'alliage Al-Si	109
Figure 5.4.b Diagramme de phase Al-Si (a) et simulation thermocalc d'un système Al-Si-C à 600°C (b).....	109
Figure 5.4.c Micrographies MEB de la surface d'une GF après dissolution dans l'acide nitrique (a,b) et le pointés EDS des résidus en surface (c)	111
Figure 5.4.d Pointés EDS dans différentes zones d'un matériau composite ($Al_{90\%vol.}+Al-Si_{10\%vol.}$)/50% vol.FC	112
Figure 5.4.e Micrographies MET d'un matériau composite ($Al_{90\%vol.}+Al-Si_{10\%vol.}$)/50% volFC	113
Figure 5.5.a Micrographies MEB des matériaux composites (a) $Al/50\%vol.GF$, (b) $Al/(40\%vGF+10\%vFC)$ and (c) $Al/50\%vFC$	114
Figure 5.5.b Analyses tomographie X des matériaux composites $Al/50\%GF$ (a, b et c), $Al/(40\%GF+10\%FC)$ (d, e, f et j), $Al/10\%FC$ (g, h, i et k)	115
Figure 5.5.c Conductivités thermiques des matériaux composites ($Al_{90\%vol.}+Al-Si_{10\%vol.}$)/(GF+FC) (triangle rouge) et $Al/(GF+FC)$ (triangle noir) dans la direction in-plane (a et c) et through-plane (b)	116
Figure 5.5.d CTE des matériaux composites ($Al_{90\%vol.}+Al-Si_{10\%vol.}$)/(GF+FC) (triangle rouge) et $Al/(GF+FC)$ (triangle noir) dans la direction in-plane (a et c) et through-plane (b et d)	118

Figure 5.5.e $\Delta L/L_0$ en fonction de la température pour le matériau composite (Al_{90%vol.}+Al-Si_{10vol.%})/(40%GF+10%FC) (a) et (Al_{90%vol.}+Al-Si_{10vol.%})/(10%GF+40%FC) (b) dans la direction In-plane et Through-plane 120

Figure 5.5.f Conductivités thermiques des différents matériaux composites Métal/GF reportés dans la littérature. Les matériaux de cette étude (carré rouge) sont entourés en rouge et correspondent aux matériaux (Al_{90%vol.}+Al-Si_{10vol.%})/(48%GF+2%FC) et (Al_{90%vol.}+Al-Si_{10vol.%})/(40%GF+10%FC)..... 121

Figure 6.1.a CT_{IP} et CTE_{IP} des matériaux composites (Al_{90%vol.}+Al-Si_{10vol.%})/50%(GF+FC) 128

Figure 6.2.a Programme du cyclage thermique appliqué aux matériaux composites 129

Liste des tableaux

Table 1.2.a Propriétés physiques à température ambiante de quelques métaux	16
Table 2.2.a Propriétés mécaniques du graphite (E: module d'Young ; B: module de compression isostatique ; G: module de cisaillement ; ν : coefficient de Poisson [27]	23
Table 4.6.a Conductivités thermiques à 70°C de différentes poudres d'aluminium frittées	70
Table 4.7.a Rapport d'intensité I_D/I_G dans différentes zones du graphite d'un système Al/GF.....	80
Table 4.7.b Paramètres utilisés pour calculer la conductance thermique d'un composite Al _F /GF.	85
Table 4.7.c Propriétés thermomécaniques utilisées pour calculer le CTE théorique des composites Al/GF.....	98
Table 5.4.a Effet de la quantité d'Al-Si (% vol) sur la densité relative (%) et la CT_{IP} (W/m.K) ..	110
Table 6.2.a Résistance à la traction (MPa) de différents composites Métal/50% volGF [115]	130

1. Introduction générale

1.1. Contexte

Dans le secteur des transports, l'intégration de systèmes électriques, que ce soit pour des systèmes de traction ou pour des commandes d'auxiliaires, devient un aspect de plus en plus déterminant. En effet, cette tendance a commencée depuis plusieurs décennies dans le secteur ferroviaire, et se développe fortement ces dernières années dans le secteur automobile et aéronautique [1]. Ceci répond à un besoin grandissant de préservation des ressources naturelles et de diminution des émissions de gaz polluants. Dans le secteur automobile, de nombreux constructeurs proposent actuellement des voitures hybrides (électrique et/ou carburant) mais aussi des voitures uniquement électriques. Dans le domaine aéronautique, la tendance vers un avion plus électrique se confirme par le développement de l'Airbus A380. Ainsi, l'intégration de plus en plus importante de systèmes électriques dans les différents moyens de transport permet une meilleure rationalisation énergétique à bord, et donc à :

- Une diminution de la consommation en carburant.
- Une amélioration de la performance des systèmes embarqués.
- Une diminution des coûts et des temps de maintenance.

Par conséquent, l'augmentation de l'utilisation de l'énergie électrique va permettre à l'électronique embarquée de prendre une part de plus en plus importante dans le secteur de l'aéronautique et de l'automobile.

Au milieu du 20^{ème} siècle, l'invention des transistors [2] et des circuits intégrés [3] a révolutionné l'ingénierie électrique. En effet, cela a eu pour conséquence d'accélérer le développement de ce secteur, se traduisant par la miniaturisation et l'augmentation de la densité des transistors dans les circuits intégrés, améliorant ainsi leurs performances. Le co-fondateur d'Intel, Gordon E. Moore, avait prédit que le nombre de transistors sur un circuit intégré doublerait tous les 18 mois [4] (**Fig. 1.1.a**). Cette prédiction, devenue par la suite la loi de Moore, a été utilisée pour définir les objectifs de recherche et de développement sur le long terme. Durant des décennies, l'industrie arrivait à maintenir un rythme de 2 ans mais depuis 2015, la cadence tend à ralentir, avec un nombre de transistors sur un circuit intégré qui doublerait tous les 3 ans.

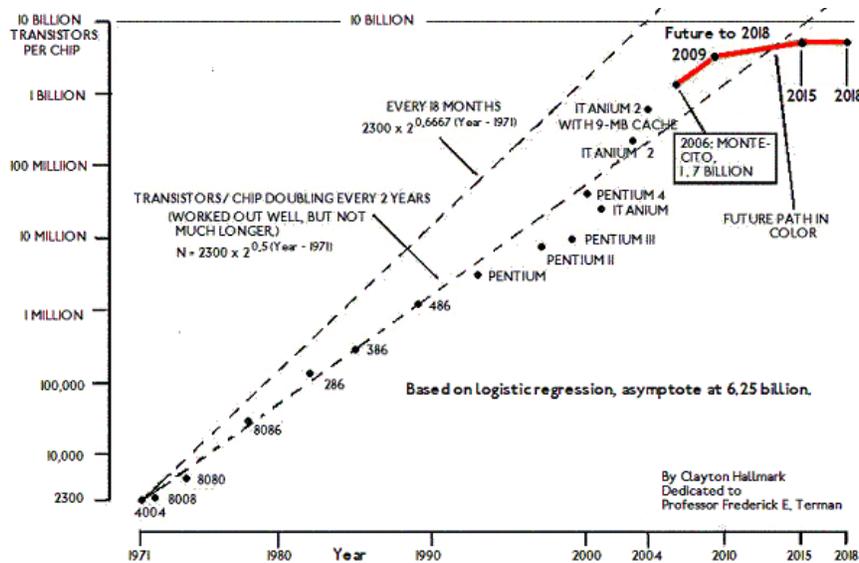


Figure 1.1.a Evolution de la densité des transistors [4]

Cette évolution se traduit par une puissance de calcul qui a considérablement augmenté avec la densité de transistors utilisés. Cela a eu pour conséquence d’augmenter la chaleur générée par les composants actifs des circuits intégrés [5] (**Fig. 1.1.b (a)**) Une fois que la température d’un système dépasse un certain seuil, des dysfonctionnements ou des dommages permanents peuvent se produire [6].

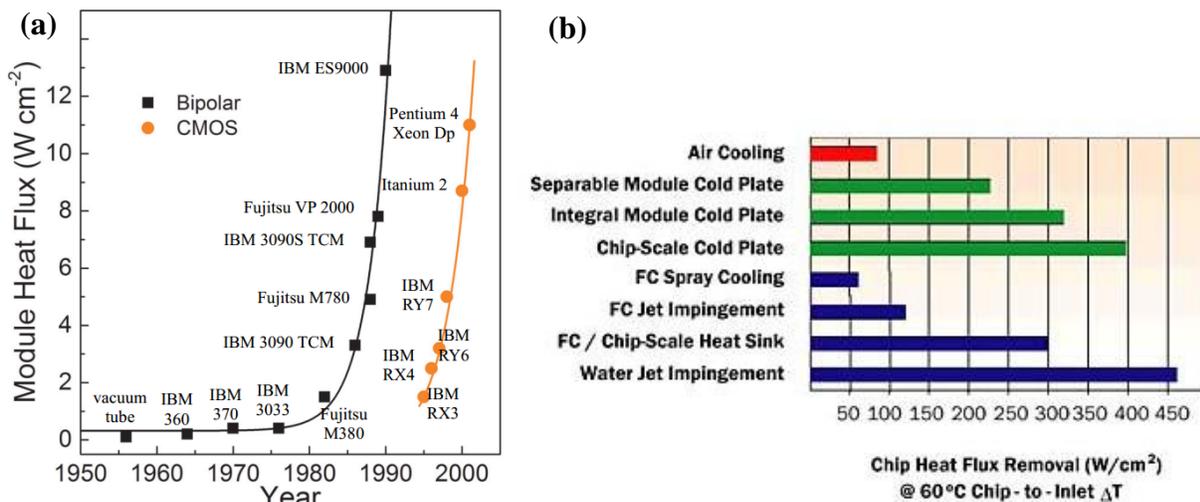


Figure 1.1.b (a) Evolution de la densité de flux thermique dissipée par les microprocesseurs et (b) comparaison des différentes techniques de dissipateur de chaleur [7].

Ainsi, pour éviter une surchauffe, les puces électroniques doivent être refroidies. Ceci est généralement réalisé par une configuration de répartiteur/dissipateur (**Fig. 1.1.b (b)**) qui évacue la chaleur de la puce électronique. Le système de refroidissement peut être :

- Actif : Transfert de chaleur par convection forcée nécessitant l'utilisation d'une pompe mécanique.
- Passif : Nécessitant aucune alimentation externe.

L'évacuation de la chaleur par un système passif (basé sur la conduction thermique) est préférée lorsque, pour des problèmes de poids, d'encombrement et de coûts, l'utilisation de systèmes actifs est impossible. La **Fig. 1.1.c** représente un schéma simplifié d'un module de puissance composé de :

- Une puce électronique qui réalise les calculs et gère les signaux électriques générant un échauffement du système.
- Des joints de brasure qui assurent une liaison mécanique et thermoélectrique entre les composants.
- Des films minces métalliques où sont gravées les pistes du circuit imprimé.
- Un substrat céramique assurant une isolation électrique de la partie supérieure du module de puissance.
- Un drain thermique permettant de dissiper la chaleur induite par la puce électronique lors de son fonctionnement.

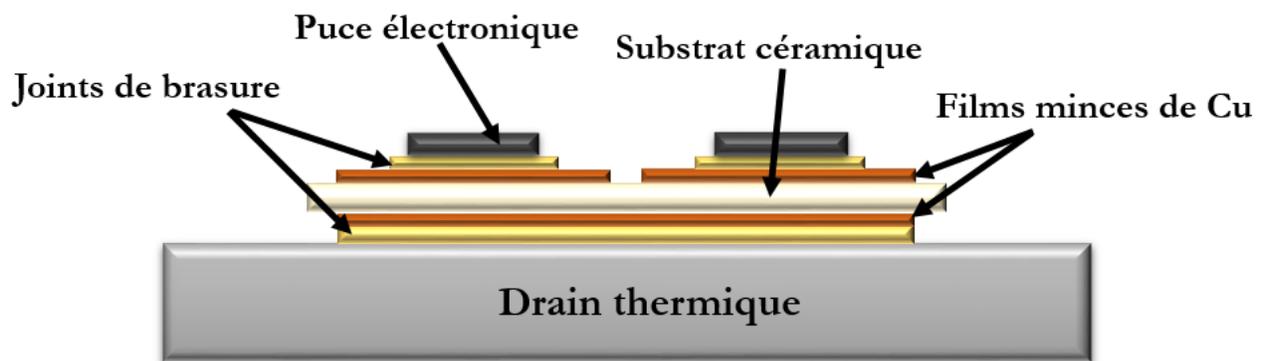


Figure 1.1.c Schéma simplifié d'un module de puissance

La puce électronique, généralement constituée de silicium, possède une température maximale de fonctionnement de 150°C. La capacité d'évacuation thermique du module de puissance est limitée par la conductivité thermique des différents composants et des résistances thermiques d'interface entre les différentes couches. De plus, l'élévation de la température générée par la puce électronique, induit des contraintes thermomécaniques qui peuvent, sur le long terme, provoquer

des décohésions entre les différentes couches constituant le module de puissance [8] (**Fig. 1.1.d**). En effet, ces contraintes thermomécaniques sont générées par la différence de coefficient de dilatation thermique entre les différentes couches.

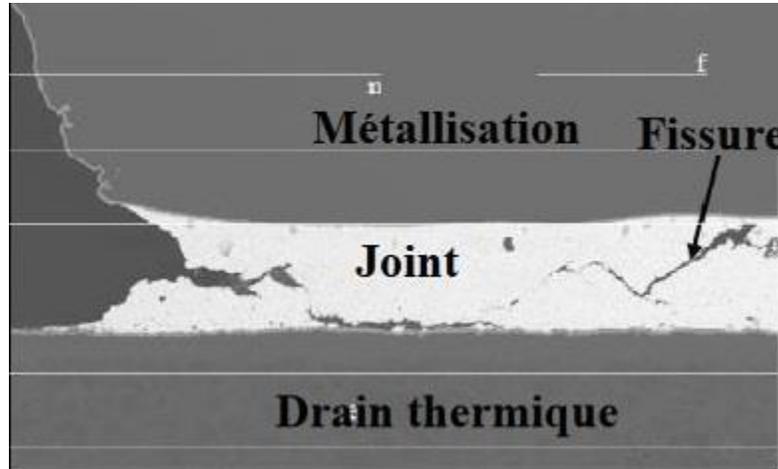


Figure 1.1.d Fissuration dans le joint de brasure d'un assemblage électronique [8]

1.2. Motivations & Objectifs

Considérant toutes ces contraintes, le drain thermique doit ainsi avoir :

- Une conductivité thermique (CT) la plus élevée possible
 - ⇒ Afin d'évacuer la chaleur générée par la puce électronique (70-150°C)
- Un coefficient d'expansion thermique (CTE) proche du substrat céramique ($2-8 \times 10^{-6}/K$)
 - ⇒ Afin d'éviter la formation de contraintes thermomécanique provoquant la décohésion drain thermique/substrat céramique

Actuellement, les métaux tels que le cuivre et l'aluminium sont généralement utilisés en tant que drain thermique. Grâce à leurs CT élevées, ces métaux (Al : 237 W/m.K ; Cu : 400 W/m.K) permettent effectivement d'évacuer la chaleur de la puce. Cependant leurs CTE élevés (Al : $24 \times 10^{-6}/K$; Cu : $17 \times 10^{-6}/K$) ne permettent pas d'éviter les contraintes thermomécaniques et donc une décohésion drain thermique/substrat au fil des cycles thermiques imposés par la puce électronique.

Cette étude se focalise donc sur l'amélioration des performances des drains thermiques. Pour ce faire, il s'agira d'élaborer des matériaux composites à matrice métallique (CMM) et renfort carbone, ayant des propriétés adaptatives. L'ajout des renforts carbonés permettra d'augmenter la

conductivité thermique tout en diminuant la dilatation thermique de la matrice. L'aluminium a été sélectionné comme matrice métallique. En effet, malgré un CT plus faible et un CTE plus élevé que le cuivre (**Table 1.2.a**), l'aluminium possède l'avantage d'être nettement plus léger (Al : 2,70 g/cm³ ; Cu : 8,95 g/cm³) et moins coûteux (Al : 1,7 €/Kg ; Cu : 5,2 €/Kg). De ce fait, le secteur de l'automobile et l'aéronautique portent un intérêt particulier pour les matériaux composites à matrice aluminium.

Table 1.2.a Propriétés physiques à température ambiante de quelques métaux

Métal	CT (W/m.K)	CTE ($\times 10^{-6}/K$)	Densité	Prix (€/Kg)	CT/Densité
Argent	429	19	10,5	460	41
Cuivre	400	17	8,96	5,2	45
Aluminium	237	24	2,7	1,7	88
Magnésium	156	26	1,74	1,96	90

La microstructure, la composition chimique et les propriétés physiques des matériaux composites base aluminium ont été étudiées. Une attention particulière a été portée sur l'architecture, l'orientation du renfort carbone (graphite et/ou fibre de carbone) et l'interface matrice-renfort. Ces différents points ont ensuite été corrélés aux propriétés thermiques des CMM.

1.3. Structure du manuscrit

Ce manuscrit est structuré en quatre parties. Le premier chapitre détaillera les propriétés physiques des renforts en carbone utilisés ainsi que les études déjà réalisées sur la thématique des CMM. Le deuxième chapitre abordera la théorie concernant les propriétés thermiques et thermomécaniques dans le domaine des matériaux composites. Le troisième chapitre abordera un premier axe de travail, concernant l'optimisation de l'orientation des renforts par un contrôle du design microstructural de la matrice aluminium. Le quatrième chapitre présentera le travail effectué sur l'élaboration et l'optimisation de matériaux composites à renforts multiples, incluant une discussion sur les propriétés thermiques obtenues. Et enfin, une conclusion générale permettra de mettre en lumière les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives liées à cette étude.

2. État de l'art : Matériaux CMM et renforts carbone

2.1. Introduction

L'introduction générale a permis de mettre en lumière les contraintes relatives à l'électronique de puissance pour un drain thermique. En effet, la dissipation thermique est l'un des facteurs limitant la performance des composants électroniques. Un cahier des charges a alors été défini afin d'obtenir un matériau optimal ayant une conductivité thermique élevée et un CTE compatible avec les matériaux céramiques. L'association de renforts ayant un faible CTE et une grande CT avec une matrice ayant une CT élevée, doit répondre à ces exigences. Le fait de pouvoir faire varier la fraction volumique de renfort permettra d'obtenir un matériau à propriétés thermiques et thermomécanique adaptatives.

Dans cette partie, la synthèse, la structure et les propriétés des renforts utilisés seront présentées. L'état de l'art sur les matériaux composites Al/C dans le domaine des propriétés thermiques sera discuté et permettra de dégager les axes de travail menés durant cette étude.

2.2. Renfort carbone

Parmi les renforts carbonés, il existe trois groupes:

- Les renforts nanométriques : Nanotube de carbone [9–11], graphène [12–14], nanodiamant [15, 16] et graphite nanoplatelet [17, 18].
- Les renforts micrométriques : Fibre de carbone [19], graphite [17, 20] et diamant [19, 21, 22].
- Les préformes de carbone : Fibres de carbone tissées [23].

L'utilisation de préformes de carbone est essentiellement destinée aux procédés de fonderie. Concernant les renforts nanométriques, l'incorporation de ces derniers dans une matrice métallique reste encore aujourd'hui un challenge. En effet, leur tendance à s'agglomérer rend leur dispersion au sein de la matrice complexe. Les renforts micrométriques, quant à eux, restent faciles à disperser dans la matrice (par métallurgie des poudres) et sont moins chers que les renforts nanométriques.

2.2.1. Propriétés thermomécaniques des renforts micrométriques

Parmi les renforts micrométriques, il existe deux types de renforts (**Fig. 2.2.a**) :

2. État de l'art : matériaux CMM et renforts carbone

- Les renforts anisotropes : les propriétés thermiques diffèrent selon la direction du renfort
- Les renforts isotropes : les propriétés thermiques sont les mêmes quelle que soit la direction du renfort.

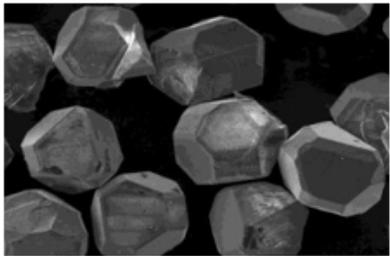
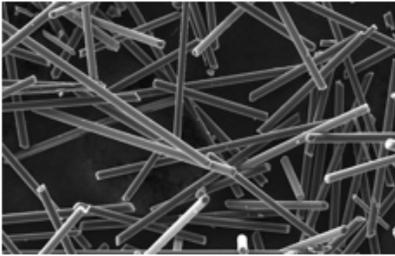
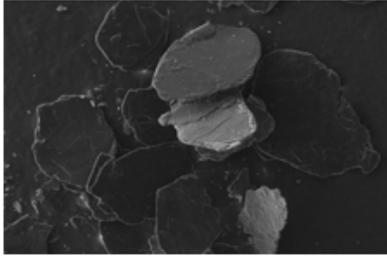
<u>Isotrope</u>	<u>Anisotrope</u>	
		
<p>Diamant $d = 3,5$ ✗ 2000 W/m.K ✓ $2.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ ✗ Coût élevé ✗ Difficilement usinable ✗</p>	<p>Fibre de carbone $d = 2,2$ ✓ $// 550 \text{ W/m.K}$ ✗ $\perp 5-10 \text{ W/m.K}$ ✗ $// -1 \times 10^{-6} / \text{K}$ ✓ $\perp 12-15 \times 10^{-6} / \text{K}$ ✗ Faible coût ✓ Facilement usinable ✓</p>	<p>Graphite Flake $d = 2,2$ ✓ $// 1000-2000 \text{ W/m.K}$ ✓ $\perp 5-10 \text{ W/m.K}$ ✗ $// -1 \times 10^{-6} / \text{K}$ ✓ $\perp 28 \times 10^{-6} / \text{K}$ ✗ Faible coût ✓ Facilement usinable ✓</p>

Figure 2.2.a Propriétés thermiques des renforts en carbone micrométriques [19, 21]

La haute conductivité thermique et le faible CTE de ces renforts micrométriques ont généré un grand intérêt pour le développement de matériaux composites CMM en vue d'être utilisés comme drain thermique. Ces hautes CT ont pour origine les fortes liaisons covalentes entre les atomes et les vibrations de ces derniers (phonons). La compréhension de ces propriétés exceptionnelles sera abordée dans la section 3. Comparé aux deux autres renforts, le diamant possède comme principaux désavantages son coût élevé et le fait de rendre le matériau composite difficilement usinable à cause de sa dureté. Il possède cependant, une très haute CT comparé aux fibres de carbone. Dans cette étude, du fait des nombreux avantages en termes de coût, d'usinabilité, de densité et de propriétés thermomécaniques, les plaquettes de graphite (GF ; Yanxin-Graphite Co., Ltd) et les fibres de carbone (FC ; 223HM, CTN DIALEAD™/BOBBINS, Sumitomo Corporation Europe Limited) seront utilisées comme renforts pour l'élaboration de matériaux composites Al/C. Cependant, étant donné l'anisotropie en propriétés de ces deux renforts (**Fig. 2.2.b**), l'orientation de celles-ci aura un impact sur les propriétés macroscopiques du matériau composite final.

2. État de l'art : matériaux CMM et renforts carbone

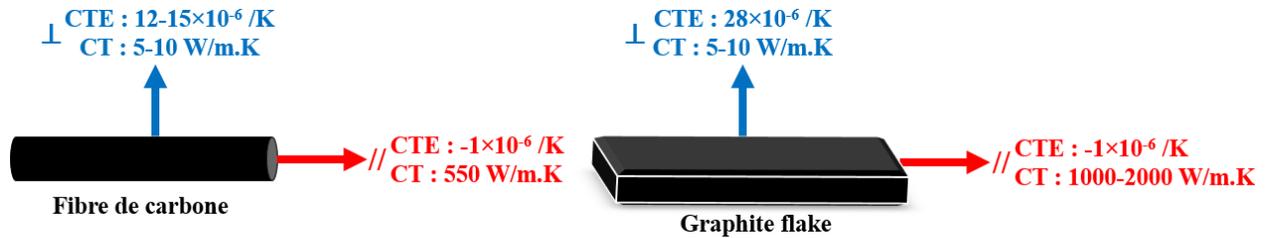


Figure 2.2.b Propriétés thermomécaniques anisotropes d'une fibre de carbone (FC) et d'une plaquette de graphite (GF)

2.2.2. Plaquette de graphite

2.2.2.1. GF synthétique : Procédé de fabrication

La carbonisation (ou pyrolyse) est un cycle thermique qui permet de transformer le précurseur organique en un matériau carboné. La montée en température du précurseur est lente et se fait sous atmosphère inerte ou réductrice. Le domaine de température, pouvant atteindre les 3000°C [24] (**Fig. 2.2.c**), dépend du précurseur organique utilisé. En se décomposant, les hétéro-éléments (N, O, H...) constituant le précurseur, se combinent sous forme de composés volatiles (H_2O , CO , CO_2 , H_2). La fraction massique de carbone peut atteindre 90% à 900°C et 99% à 1300°C . La diffusion des composés volatils est une étape cruciale et doit se faire lentement pour éviter la dégradation et la rupture du réseau graphitique.

Durant la montée en température, il se produit une aromatisation croissante du réseau de carbone, avec de moins en moins d'anneaux de carbone non hexagonaux. En conséquence, les domaines aromatiques (plats) croissent et les feuilles de carbone deviennent plus proches et plus parallèles (graphitisation ; **Fig. 2.2.c**), où les feuillets de graphène empilés sont connectés par des liaisons faibles de types Van der Waals. La morphologie plaquette du graphite est directement induite par la morphologie de base du précurseur mais aussi par la structure d'empilement de plans graphitiques.

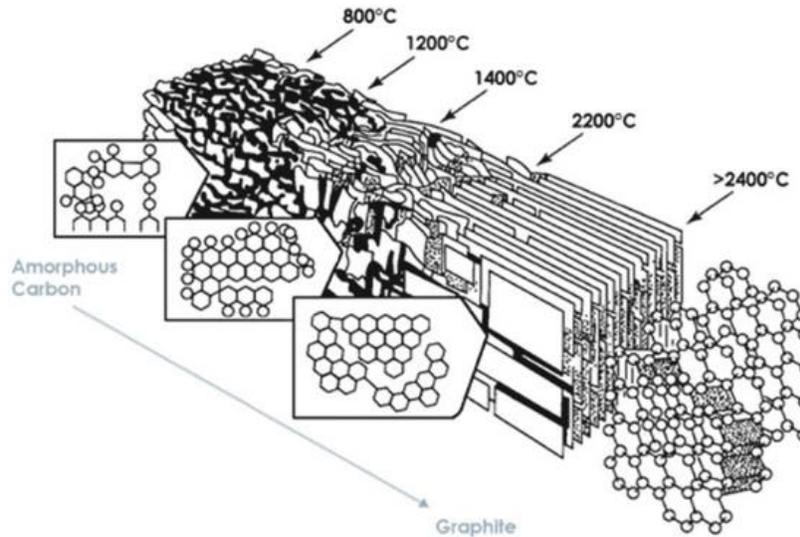


Figure 2.2.c Organisation progressive d'un matériau carbone soumis à un traitement thermique [24]

2.2.2.2. GF Naturel : Procédé de fabrication

Les plaquettes de graphite (ou graphite flakes ; GF) sont la variété de graphite naturel la plus répandue géologiquement. D'énormes gisements de graphite flakes sont exploités aux États-Unis d'Amérique, en Amérique centrale, en Amérique du Sud, au Canada, en Afrique, en Allemagne, en Ukraine, en Russie et en Chine. Les GF peuvent se former sous une pression de 1GPa et une température de 750 °C [25]. Comme tout carbone, les GF s'oxydent à haute température en présence d'oxygène. Par conséquent, le graphite ne peut se former que dans un environnement réducteur pour être stable à haute température.

Le minerai qui est extrait des gisements est un mélange de roche et de GF. Le minerai est donc ensuite concassé et broyé pour faciliter l'extraction du graphite de la roche. Le minerai réduit est ensuite placé dans une cellule de flottation afin de séparer finement les GF de la roche. La taille des GF est une considération commerciale très importante. Bien que les GF de petites tailles puissent être produites à partir de grandes tailles, l'inverse n'est pas vrai. Par conséquent, il est dans l'intérêt du producteur de GF de maximiser la quantité de GF de grandes tailles retirée du minerai. Cela signifie que tous les traitements qui tendraient à réduire la taille des plaquettes de graphite doivent être minimisés. Le concassage et le broyage du minerai pour libérer les plaquettes piégées sont les principales causes de la réduction de la taille des GF extraits. Ainsi, le processus mécanique effectué sur le minerai, est optimisé avec soin afin de préserver la grande taille des GF [25].

2.2.2.3. Structure

Les plans graphitiques sont composés d'atomes de carbone sp^2 (**Fig. 2.2.d.a**). Chaque atome de carbone est relié à 3 autres atomes, formant une série continue d'hexagones qui peut être considéré comme un plan 2D infini. Les liaisons entre les atomes sont covalentes (524 kJ/mole) et courtes (0,141 nm). Le quatrième électron (orbitales p selon l'axe c) est en interaction avec un autre électron du plan adjacent à travers une liaison de van der Waals (7 kJ/mole). La structure hexagonale du graphite résulte ainsi de l'empilement des plans de carbone correspondant à une séquence -A-B-A-B- (**Fig. 2.2.d.b**) avec un espacement entre les plans de 0,335 nm [19]. Ainsi, la forte anisotropie de la structure du graphite entraîne une très grande anisotropie de ses propriétés thermiques et mécaniques.

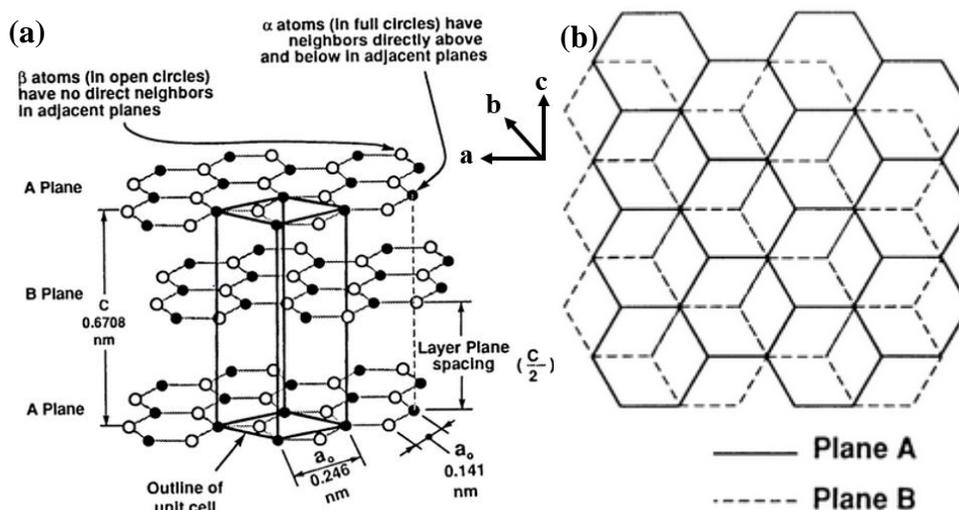


Figure 2.2.d Structure hexagonale du graphite [19]

2.2.3. Fibre de carbone

2.2.3.1. Procédé de fabrication et structure

Les fibres de carbone sont élaborées à partir de trois types de précurseurs : la cellulose, le polyacrylonitrile (PAN) ou encore le brai. Les structures et donc les propriétés thermiques pouvant être obtenues varient en fonction du précurseur. Tout comme les plaquettes de graphite, le principe général est de faire subir des traitements thermiques aux précurseurs afin d'obtenir une fibre de carbone. Les fibres obtenues à partir de cellulose présentent le plus grand nombre de défaut ; au contraire celles obtenues à partir de PAN sont les plus proches de la structure idéale du graphite.

2. État de l'art : matériaux CMM et renforts carbone

Les fibres utilisées dans cette étude sont formées à partir de brai (Pitch ; produit organique pouvant être obtenu par distillation de la houille ou du pétrole). Ils présentent 3 à 8 cycles aromatiques qui réagissent entre eux à des températures de l'ordre de 350 à 450 °C, sous atmosphère neutre, pour former des structures condensées de 20 à 40 cycles préfigurant la structure du graphite. Le matériau est alors filé afin de déterminer une direction d'orientation privilégiée. Une étape de carbonisation (jusqu'à 1500°C) suivi d'une étape de graphitisation (plus de 3000°C) sont nécessaires afin d'ordonner la structure [26]. Néanmoins, contrairement aux fibres ex-PAN, il est difficile d'éliminer les impuretés initialement présentes dans le précurseur, rendant les fibres ex-brai moins performantes. En fonction des conditions opératoires, la texture transverse de la fibre de carbone variera entre différents types de microstructures (**Fig. 2.2.e**). La structure des fibres de carbone découle ainsi de celle du graphite avec un empilement de plans graphitiques ce qui explique l'anisotropie de ces propriétés thermiques. Cependant, l'étendue des plans graphitiques (a-b) et de leurs empilements est nettement moins importante que pour les plaquettes de graphite. En plus de la présence d'impuretés, ceci explique la CT moins élevée des fibres de carbone utilisées par rapport aux plaquettes de graphite.

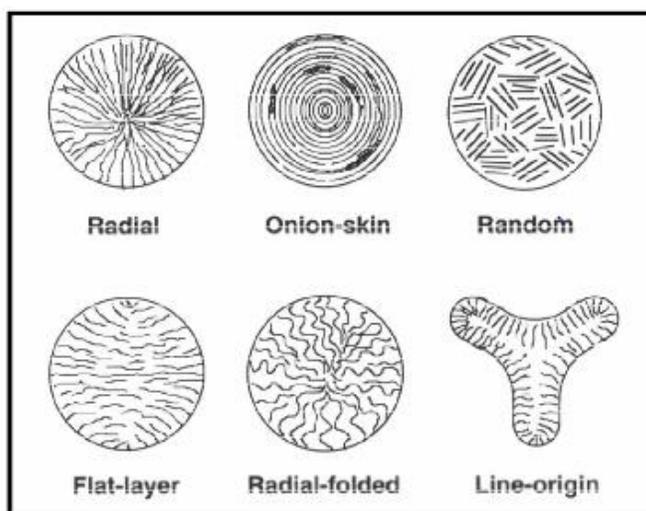


Figure 2.2.e Microstructure transverse des fibres ex-brai [24]

2.2.4. Propriétés mécaniques du graphite

Comme expliqué précédemment, les liaisons entre les atomes de carbone dans le plan graphitique sont nettement plus fortes que les liaisons entre les plans. De ce fait, les propriétés mécaniques

(**Table 2.2.a**) sont nettement plus élevées dans le plan (a-b) que perpendiculairement aux plans (axe c). Il est à noter que les valeurs des différentes propriétés énumérées jusqu'à présent correspondent à celles du graphite ayant une structure idéale. En effet toutes ces propriétés sont sensibles à la présence de défauts.

Table 2.2.a Propriétés mécaniques du graphite (E: module d'Young ; B: module de compression isostatique ; G: module de cisaillement ; ν : coefficient de Poisson [27])

Graphite directions	E (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	ν
plan a-b	1109	36,4	485	0,12
axe c	38,7		5	0,01

2.2.5. Résistivité électrique du graphite

Dans les matériaux conducteurs électriques comme les métaux, l'interaction entre les électrons et le noyau est faible. Ainsi la forte mobilité des électrons permet une bonne conduction électrique. En opposition, dans les isolants électriques, les électrons sont fortement liés au noyau.

Electriquement, le graphite peut être considéré comme un semi-métal, étant donné qu'il est conducteur électrique dans le plan a-b. Cependant, le quatrième électron (orbitales p selon l'axe c) forme une paire avec un autre électron du plan adjacent ce qui a pour conséquence d'augmenter la résistivité électrique dans le plan a-b (comparée au graphène). Selon la direction c, la distance entre les plans graphitiques et l'absence de liaisons fortes ne permet pas une grande mobilité des électrons rendant donc le graphite isolant électriquement. La résistivité électrique du graphite est estimé à $2,5-5 \times 10^{-6}$ ohm.m et 3000×10^{-6} ohm.m dans le plan a-b et selon la direction c, respectivement [19].

2.3. Matériaux composites

2.3.1. Généralités

Un matériau composite est, par définition, constitué d'au moins 2 phases qui, de par leurs propriétés intrinsèques, conduisent à l'obtention d'un matériau ayant de nouvelles propriétés macroscopiques. Le matériau composite est constitué d'au moins une phase discontinue dispersée dans une phase continue. Généralement, la phase discontinue, considéré comme le renfort, présente des propriétés physiques supérieures à la phase continue considérée comme la matrice [28].

2. État de l'art : matériaux CMM et renforts carbone

Plusieurs facteurs influent sur les propriétés macroscopiques du matériau composite obtenu : les propriétés intrinsèques du renfort et de la matrice, la dispersion du renfort dans la matrice, la taille du renfort, la porosité, l'interface entre le renfort et la matrice. De plus, si le renfort utilisé possède des propriétés anisotropes, l'orientation de celui-ci influera sur les propriétés macroscopiques du matériau.

Les matériaux composites peuvent être classés en 3 catégories, selon la nature de la matrice utilisée :

- Composite à matrice céramique (CMC) [29] : La matrice, généralement de l'alumine, du carbure de silicium ou de titane, est couplée avec un renfort céramique (SiC, C, TiC, TiN).
- Composite à matrice métallique (CMM) [30] : La matrice, généralement métallique (Cu, Al, Ti) est couplée avec un renfort céramique (SiC, C, TiC, TiN).
- Composite à matrice organique (CMO) [31] : La matrice, généralement un polymère thermoplastique ou thermodurcissable, est couplée à un renfort organique ou inorganique (fibre de verre, de carbone, d'aramide).

Les matériaux composites peuvent aussi être classés en fonction des propriétés finales obtenues à partir des propriétés intrinsèques des constituants de base :

- Les matériaux composites à "propriétés sommes" : l'association des différentes phases donne lieu à des propriétés macroscopiques qui résultent de la somme des propriétés de chaque phase, pondérée par leurs fractions volumiques respectives. Dans ce cas, la propriété P du composite vérifie la loi des mélanges avec V_i la fraction volumique du constituant i .

$$P = \sum X_i V_i \quad (2.1)$$

Les propriétés telles que la masse volumique, la capacité thermique massique, le module d'Young vérifient cette loi.

- Les matériaux composites à "propriétés produits" : Dans ce cas les propriétés du composite peuvent être complètement différentes voire opposées aux propriétés intrinsèques de chaque constituant. Dans ce cas de figure, la loi des mélanges n'est pas applicable étant donné que d'autres facteurs peuvent avoir un impact sur les propriétés macroscopiques du matériau composite.

2. État de l'art : matériaux CMM et renforts carbone

Les matériaux composites élaborés lors de cette étude seront obtenus par métallurgie des poudres où une poudre métallique sera mélangée à un renfort carboné réparti uniformément puis ce mélange sera densifié à chaud sous pression uniaxiale afin d'obtenir un matériau final dense. Ces matériaux de fonctions seront à classer dans la catégorie CMM avec un renfort carbone (GF et/ou FC) aux propriétés anisotropes.

2.3.2. Réactivité matrice-renfort

2.3.2.1. Système non réactif

Les propriétés macroscopiques d'un matériau composite obtenues par l'association de deux phases dépendent du transfert de propriétés et entre la matrice (M) et le renfort (R). Ainsi les propriétés de la zone interfaciale M-R sont à prendre en compte dans le développement des matériaux composites. Il existe deux types d'interfaces : non-réactif et réactif.

Un système est dit non réactif lorsqu'il n'y a pas d'interaction chimique entre la matrice et le renfort. La liaison interfaciale M-R peut alors se faire grâce à une rugosité sur le renfort par exemple permettant d'avoir des points d'accroche : dans ce cas l'interface est dite mécanique. Une adhésion mécanique entre la matrice et le renfort peut aussi être obtenue grâce au frettage. Il s'agit d'un phénomène thermomécanique se produisant lorsque deux matériaux ont des CTE très différents [32]. Dans un système Métal-FC, le CTE de la matrice (Cu, Al ou Mg) est nettement supérieure à celui de la fibre de carbone quelle que soit sa direction. Après densification, lors du refroidissement du système, la matrice va se rétracter sur une plus grande distance que le renfort, ce qui va générer un effet de compression sur les fibres de carbone. Les FC sont ainsi liés à la matrice par l'intermédiaire d'une interface mécanique.

L'ajout d'éléments d'addition dans la matrice peut permettre de passer d'un système non réactif à un système réactif. En effet dans un système Cu/C, l'ajout d'un élément carburigène (Ti, Zr, Cr) dans la matrice cuivre alliée permet la formation d'un carbure métallique à l'interface entre la matrice et le renfort [33–35]. Cela permet ainsi d'améliorer le transfert thermique entre la matrice et le renfort et donc d'améliorer la CT macroscopique du matériau composite.

2.3.2.2. Système réactif

Un système réactif fait référence à l'association de deux phases ayant une miscibilité entre elles permettant la formation d'une liaison chimique par l'apparition d'une troisième phase :

l'interphase. Cette troisième phase peut avoir un impact sur les propriétés du matériau composite en modifiant le transfert de propriété entre la matrice et le renfort selon l'épaisseur et la composition. Le titane, le zirconium ou encore l'aluminium sont des exemples de métaux pouvant réagir avec un renfort carbone.

2.3.2.3. Système Al/C

Le diagramme de phase aluminium-carbone (**Fig. 2.3.a**) montre l'existence d'une réactivité entre les deux éléments se traduisant par la formation du carbure d'aluminium Al_4C_3 .

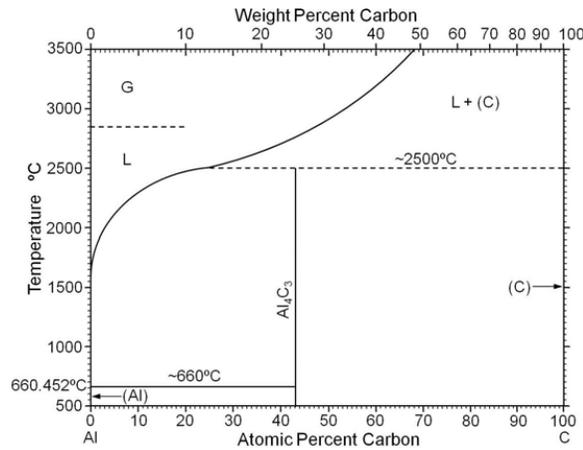


Figure 2.3.a Diagramme de phase Al-C

La formation de carbure d'aluminium peut être décrite par la réaction suivante :



L'enthalpie libre de formation (ΔG°_f) du carbure Al_4C_3 dépend de la température selon les expressions suivantes [36] :

$$\Delta G^\circ_f = -71965 + 13,95 \times T \text{ J/mol.K} \quad [298-933 \text{ K}] \quad (2.2)$$

$$\Delta G^\circ_f = -88840 + 32,1 \times T \text{ J/mol.K} \quad [933-2000 \text{ K}] \quad (2.3)$$

Avec une ΔG°_f de -67,8 kJ/mol (à 298 K) la formation du carbure d'aluminium est donc thermodynamiquement favorable. Ainsi Al/C est un système réactif comme l'ont montré de nombreux travaux où les composites ont été réalisés par voie liquide (gas pressure infiltration, squeeze casting,...) [37–40]. Le carbure a une morphologie d'aiguille comme le montre la **Fig. 2.3.b.a**, pour des temps de réaction courts. Néanmoins quand le temps de réaction est de plusieurs heures, il se forme une couche continue de carbure d'aluminium (Fig. 2.3.b.b). Il est à noter que la

2. État de l'art : matériaux CMM et renforts carbone

formation de carbure d'aluminium à l'interface Al-C est un phénomène qui doit être contrôlé lorsque le matériau composite est élaboré par fonderie. En effet, le carbure d'aluminium Al_4C_3 peut être sensible à l'humidité selon la réaction suivante :



Monje et al. [41] ont cherché à évaluer l'effet de l'humidité sur la conductivité thermique des matériaux composites Al/Diamant élaborés par gas pressure infiltration avec des temps de contact de 15 à 45 minutes. Ils ont ainsi montré qu'il y avait aucune variation significative de la CT des composites après avoir soumis leurs matériaux composites à de la vapeur d'eau durant 500 heures.

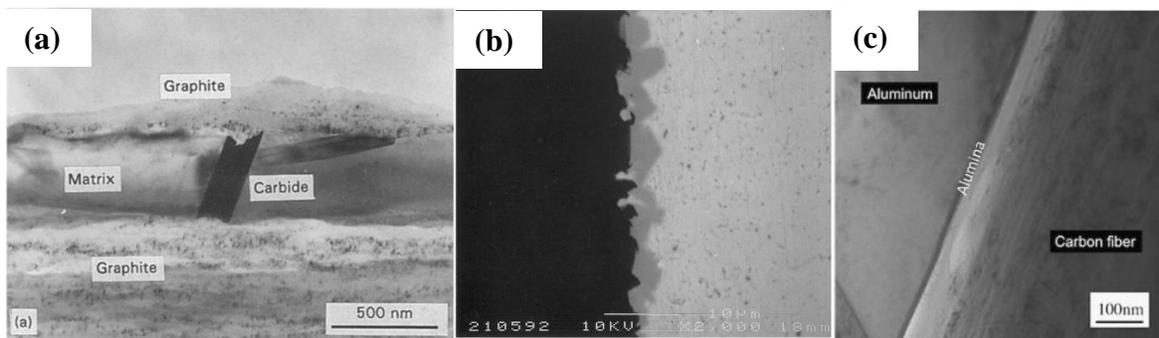


Figure 2.3.b Formation du carbure Al_4C_3 à l'interface Al/C [42, 43]

En voie solide (métallurgie des poudres), la réactivité entre l'aluminium et le carbone est fortement inhibé par la présence d'une couche d'oxyde d'aluminium présente à la surface de chaque grain d'aluminium. En effet, cette couche de passivation de 3-5 nm d'épaisseur (alumine), empêche la mise en contact entre le carbone et l'aluminium (Fig. 2.3.b.c) ce qui inhibe la diffusion des atomes au niveau de l'interface [43]. Ainsi, malgré une enthalpie libre de formation favorable, le système Al/C peut être considéré comme un système non réactif. Néanmoins, il est à noter que, malgré cette inhibition de réactivité, la formation de carbure en voie solide a aussi été reporté [44] pour des matériaux élaborés par spark plasma sintering (SPS). En effet, le courant appliqué durant le SPS permettrait de dissoudre la couche d'alumine en diverses endroits permettant un contact Al-C. Cette dissolution de la couche d'oxyde serait favorisée par la présence de magnésium sous forme d'alliage Al-Mg (**Fig. 2.3.c**) [45]. En effet, le magnésium réagirait avec Al_2O_3 présent à la surface de chaque grain permettant ainsi de rendre la couche d'oxyde discontinue et donc de favoriser le contact métal-métal. Cela se traduit par la formation d' $MgAl_2O_4$ et ou MgO sous forme de particules selon la quantité de Mg.

2. État de l'art : matériaux CMM et renforts carbone

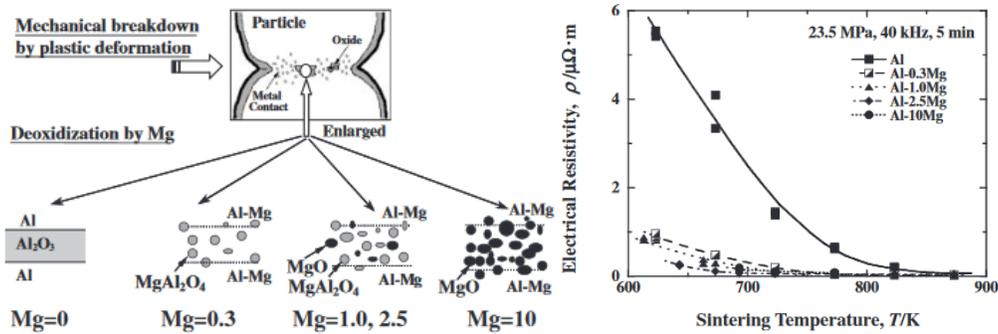


Figure 2.3.c Représentation de la dissolution de la couche d'oxyde entre particules d'Al-Mg frittées par SPS [45]

2.3.3. Densification

La densification est un des facteurs à prendre en compte lors de l'élaboration de matériaux composites, par métallurgie des poudres notamment [46]. En effet, les pores contiennent un gaz (air, argon,...), isolant thermique (0,025 W/m.K) qui va perturber le flux de chaleur et donc abaisser la conductivité thermique du matériau. Pour un taux de porosité supérieure à 6%, la conductivité thermique décroît rapidement (Fig. 2.3.d). Dans le contexte des composites, le taux de porosité du matériau augmente avec la fraction volumique en renfort [47]. En effet, les nano-pores éventuellement présents à l'interface Métal-Carbone et les points de contact entre renforts (où le frittage n'a pas lieu), génèrent une diminution de la densité relative du matériau composite.

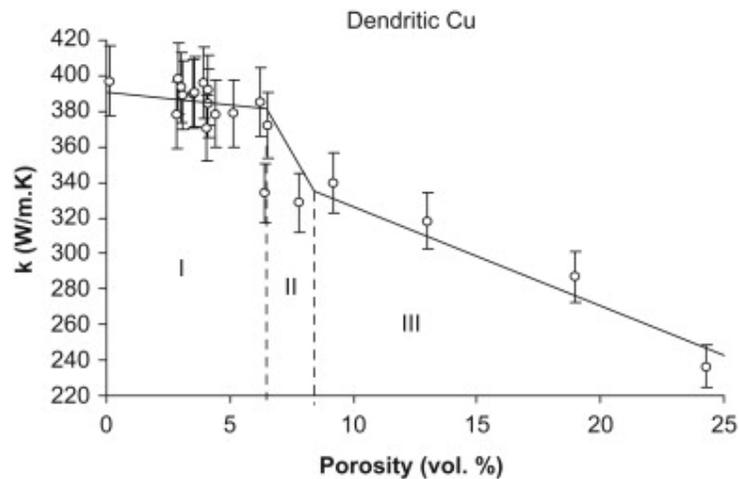


Figure 2.3.d Variation de la CT du cuivre en fonction de la porosité [46]

Afin de résoudre ce problème, K. Mizuuchi et al. [48], rejoint plus tard par H. Kurita et al. [49], a mis en place un procédé permettant à des composites Al/Diamant de maintenir une densité relative élevée. Ce procédé, nommé frittage en phase liquide, consiste à ajouter une fraction volumique d'un

alliage Al-Mg [50] ou Al-Si [48], à la poudre d'aluminium pur. L'alliage Al-X ayant une température de fusion inférieure à l'aluminium pur, permet la formation d'une phase liquide durant le frittage du mélange Al+Al-X+C. L'utilisation de l'alliage Al-Mg induit la formation d'une solution solide et d'intermétalliques nuisibles aux propriétés thermiques. L'alliage Al-Si, ne provoquant pas la formation de solutions solides ou d'intermétalliques, permet d'améliorer le taux de densification et donc la conductivité thermique des matériaux composites Al/C. En effet, la présence d'une fraction de liquide au sein du matériau durant le frittage, favorise la diffusion des atomes d'aluminium et permet donc d'améliorer la cinétique de frittage. De plus, cela permettrait de s'affranchir de la couche d'alumine et donc d'augmenter la réactivité entre la matrice et le renfort.

Dans le cadre de cette étude une attention particulière sera portée au maintien d'une densité relative des matériaux composites Al/C. En effet, la fraction volumique en phase liquide sera optimisée pour des taux de renforts supérieurs à 40% volumique (GF et/ou FC). Dans la continuité des travaux effectués précédents, il s'agira ici de travailler avec un alliage Al-12% m.Si afin de déterminer l'influence sur les propriétés thermiques (CTE notamment) et sur la réactivité d'interface.

2.3.4. Orientation des renforts

Comme expliqué dans la partie 2.2.1., les renforts utilisés dans cette étude (GF & FC) possèdent des propriétés physiques anisotropes. Cependant, leurs différentes morphologies (fibre et plaquette) impliquent une dépendance à l'orientation différente. En effet, à l'image de sa morphologie, les GF possèdent des propriétés isotropes dans le plan ab de la plaquette (CT : 1000 W/m.K ; CTE : -1×10^{-6} /K), et des propriétés différentes perpendiculairement à ce plan (CT : 5-10 W/m.K ; CTE : 28×10^{-6} /K). Durant le frittage, une pression uni-axiale est appliquée selon z. Cela induit une orientation préférentielle des GF selon le plan xy (**Fig. 2.3.e**). Ainsi le fait que les GF soient plus ou moins orientées selon le plan xy, influera sur les propriétés macroscopiques du matériau composite. Concernant les fibres de carbone, en plus de la dépendance en propriétés liée à l'orientation selon le plan xy, il y a aussi une dépendance au sein même du plan xy. En effet, les FC possèdent une haute CT et un faible CTE selon un axe seulement et comme le montre la figure 2.3d, les FC sont orientées aléatoirement dans le plan xy durant la densification. Ainsi, en plus de la qualité d'orientation selon le plan xy, leurs orientations au sein même de ce plan influenceront les propriétés macroscopiques du matériau composite.

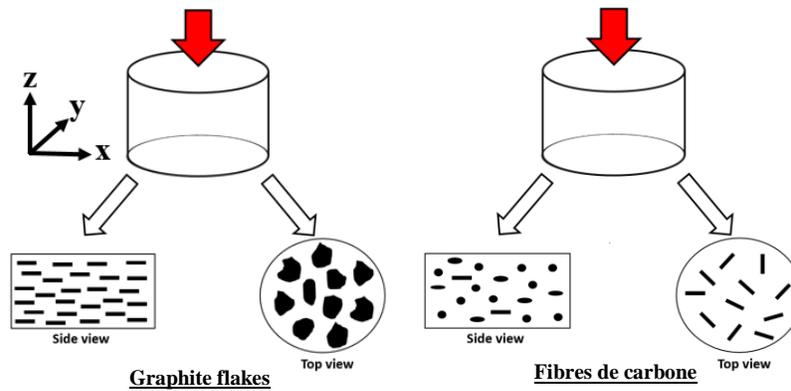


Figure 2.3.e Orientation des renforts carbone sous l'action d'une pression uniaxiale

Concernant les matériaux composites à renfort fibre de carbone, des travaux ont été effectués afin d'orienter les fibres, initialement orientées aléatoirement dans le plan xy , selon un même axe dans le but d'améliorer les propriétés macroscopiques finales [32, 51–53]. L'extrusion est un procédé qui a été utilisé sur des matériaux composites afin d'orienter les fibres selon un axe. Ce procédé de forgeage consiste à réduire la section d'un matériau sous contrainte en passant au travers d'une filière. Sous l'effet d'une pression et d'une vitesse d'avance constante, une pièce brute (billette) est déformée plastiquement pour former la pièce finie appelée extrudât. La déformation plastique du matériau composite induit une orientation préférentielle des fibres de carbone selon la direction d'extrusion (**Fig. 2.3.f**). Ainsi une amélioration des propriétés thermiques a été mesurée selon la direction d'extrusion. La manière d'éviter ces problèmes d'orientation, est d'utiliser des fibres longues de carbone unidirectionnelles [54]

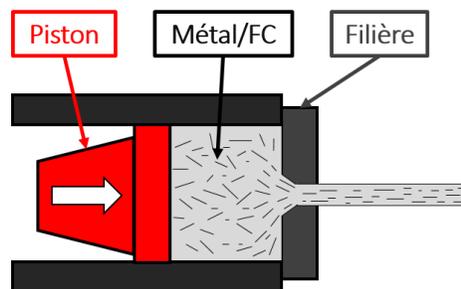


Figure 2.3.f Schéma d'un montage d'extrusion directe

Concernant les composites à renfort GF, du fait leurs propriétés 2D, il n'est pas nécessaire d'avoir recours à l'extrusion pour orienter les renforts dans une même direction. En effet, les GF s'orientent perpendiculairement à l'axe de la pression (z) appliquée lors du frittage. Cela se traduit par une forte anisotropie de la conductivité thermique du matériau composite, mesurée selon l'axe z (CT through-plane) et le plan xy (CT in-plane) [30, 55–59]. La **Figure 2.3.g** propose un résumé des

2. État de l'art : matériaux CMM et renforts carbone

conductivités thermiques in-plane de matériaux composites à matrice Al ou alliage d'aluminium et à renfort GF. Ces composites ont été élaborés avec différents procédés (métallurgie des poudres, gas pressure infiltration, squeeze casting), montrant ainsi une importante augmentation de la conductivité thermique dans le plan xy.

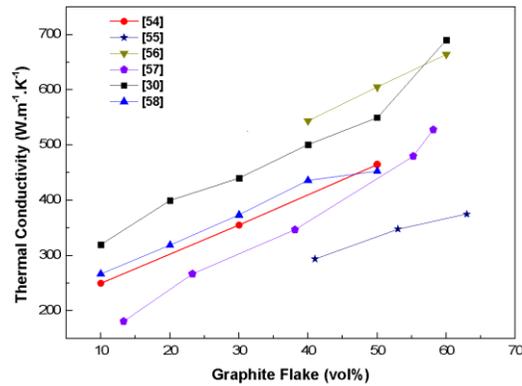


Figure 2.3.g Conductivités thermiques parallèles de différents matériaux composites Al/GF reportés dans la littérature

Cependant, malgré cette orientation préférentielle des GF selon le plan xy, des zones de désorientations locales peuvent être observées dans les travaux reportés dans la littérature [30, 60, 61] (**Fig. 2.3.h**). Cela entraîne une mauvaise exploitation des propriétés intrinsèques des GF selon les plans graphitiques (1000 W/m.K) et donc minimise les propriétés macroscopiques du matériau composite final.

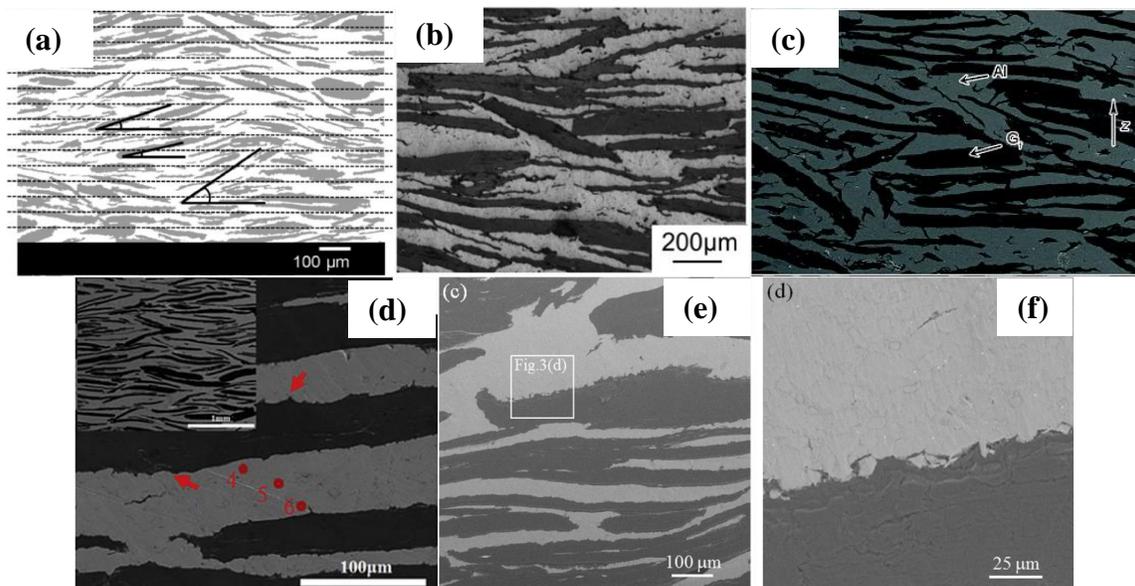


Figure 2.3.h Orientation préférentielle des GF perpendiculairement à la pression (a-c) [30, 60, 61] et microdéformations du graphite à l'interface Al/C [33, 55]

2. État de l'art : matériaux CMM et renforts carbone

De plus, des microdéformations du graphite au niveau de l'interface ont été reportées dans certains travaux réalisés sur les CMM à renfort GF (**Fig 2.3.h**). Aucune explication n'a été proposée concernant ces déformations et leurs impacts sur les propriétés macroscopiques des CMM. Néanmoins, J. Chen et al. [62] ont expliqué que le dépôt d'un métal sur les GF, permettrait de former une couche protectrice permettant d'éviter ce type de microdéformations, en plus d'optimiser la qualité d'interface.

Ainsi, aucune étude n'a proposé un moyen d'optimiser l'orientation du graphite dans le plan xy. Dans cette étude, le moyen proposé pour optimiser l'orientation du renfort est d'utiliser un procédé appelé Flake Powder Metallurgy (FPM). Comme son nom l'indique, il s'agit d'utiliser une poudre métallique de morphologie plaquette, remplaçant ainsi les poudres d'Al conventionnelles de morphologie sphérique ou sphéroïde. Ce procédé permet après frittage contraint, d'obtenir une microstructure stratifiée résultant de l'empilement des plaquettes métalliques sous l'action de la pression. L'idée est donc d'utiliser le procédé FPM afin d'induire une meilleure orientation des GF selon le plan xy et donc d'obtenir de meilleures propriétés macroscopiques.

2.4. Flake powder metallurgy

Du fait de l'utilisation du procédé FPM dans cette étude, il est important de connaître le contexte dans lequel cette technique a été utilisée. La FPM est un procédé utilisé dans le domaine des matériaux de structures. En effet l'idée de la FPM est inspirée d'un système biologique : la nacre. Sa structure est composée de plaquettes d'aragonite (200-900 nm d'épaisseur), séparées par des couches de collagène (10-50 nm). Grâce à cette structure laminée, la nacre possède des propriétés mécaniques remarquables [63–65]. La structure nacre a ainsi inspiré plusieurs études sur le développement de CMM avec une structure stratifiée [66].

Des plaquettes d'aluminium, ont été utilisées afin d'augmenter la capacité d'adsorption des nanotubes de carbone (NTC) mais aussi pour optimiser leurs orientations dans le plan xy grâce à la facilité d'empilement des plaquettes d'Al [67–69] (**Fig. 2.4.a**). Une étude analogue a été réalisée avec de l'oxyde de graphène qui vient s'intercaler entre les plaquettes d'aluminium empilées les unes sur les autres, permettant ainsi d'augmenter l'UTS (Ultimate tensile strength ou contrainte à rupture)[70] dans la direction parallèle aux plaquettes. Le procédé FPM a aussi été utilisé afin de développer des matériaux composites in situ Al/Al₂O₃ où l'alumine se forme à la surface des plaquettes d'Al durant le broyage mécanique. En effet le passage d'une poudre sphérique à une

2. État de l'art : matériaux CMM et renforts carbone

poudre plaquette génère une augmentation de la surface spécifique et donc une augmentation de la quantité d'oxyde présente sous forme de couche de passivation. Cela a abouti à un matériau composite ayant un excellent ratio UTS/ductilité [71]. Ces matériaux sont qualifiés de bio inspirés étant donné que leurs propriétés mécaniques proviennent, en partie, de cette structure nacre. Dans le domaine des matériaux de fonctions (propriétés thermiques), aucune études utilisant le procédé FPM n'a été réalisées.

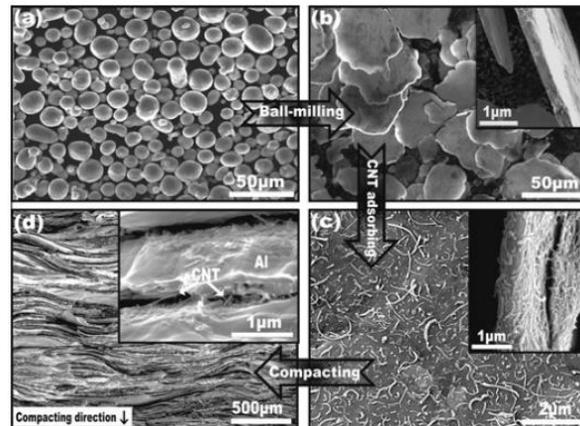


Figure 2.4.a Elaboration de composites Al/NTC par le procédé FPM [67]

2.5. Aluminium : Phénomène de passivation

Il est communément reconnu que l'aluminium, malgré qu'il soit très oxydable, est immédiatement passivé par une couche d'oxyde de quelques nanomètres d'épaisseur à température ambiante. Cette passivation permet d'empêcher une oxydation étendue de l'aluminium, ce qui fait de ce dernier un métal très utilisé dans l'industrie. Comme expliqué précédemment, le passage d'une poudre sphérique à une poudre plaquette, implique une augmentation de la surface spécifique et donc de la quantité d'oxyde. De plus il a été vu que la couche d'oxyde inhibait la réactivité entre l'aluminium et le carbone. Ainsi, dans le contexte d'élaboration de CMM à base d'aluminium par métallurgie des poudres, il est important de connaître le comportement de ce métal vis-à-vis de son oxydation à plus haute température et l'état de surface de l'aluminium. Une étude bibliographique a donc été réalisée dans le but d'étendre la compréhension autour de la formation et de l'évolution (structure, épaisseur, composition) de la couche d'oxyde en fonction de la température.

De nombreuses études ont permis d'apporter une compréhension du mécanisme de croissance de la couche d'oxyde à la surface de l'aluminium [72–75]. Pour ce faire un substrat d'aluminium a

été exposé à une pression partielle en O_2 de $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa dans une gamme de température allant de 100 à 500°C. L'évolution de l'oxydation du substrat a été suivie par XPS-in situ permettant ainsi de remonter à l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps et à différentes températures (Fig. 2.5.a).

Lors des premiers instants de contact entre le substrat d'aluminium et l'oxygène, ce dernier subit une chimisorption dissociative. La transformation de ces atomes d'oxygène chimisorbés en oxyde l'aluminium se déroule selon un ou plusieurs mécanismes possibles [74] :

- Pénétration/dissolution des atomes d'oxygène chimisorbés dans les premières couches atomiques d'aluminium.
- Une partie des oxygènes chimisorbés à la surface diffusent en surface pour former des clusters.
- Diffusion interstitielle des atomes d'Al dans des clusters d'oxygènes chimisorbés présents en surface

Il se forme ainsi une première couche d'oxyde amorphe de 0,5 à 1 nm d'épaisseur à la surface du substrat dans les 100 premières secondes [73]. La cinétique de croissance de la couche d'oxyde se fait en deux temps : une première étape où la couche d'oxyde croît très rapidement (100 premières secondes) puis une deuxième étape où la croissance est quasi-nulle pour des températures allant jusqu'à 300°C et qui continue de croître lentement pour de plus hautes températures.

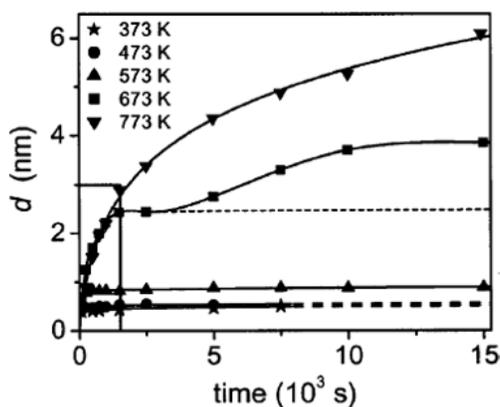


Figure 2.5.a Variation de l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium en fonction du temps pour différentes températures [72]

La croissance de la couche d'oxyde implique la diffusion d'atome d'oxygène et ou d'aluminium sous forme anionique permettant ainsi de faire croître la couche au niveau de l'interface métal-

oxyde et ou oxyde-gaz [74]. Durant l'étape rapide de croissance, une couche d'oxyde sur-stœchiométrique en Al se forme, et sa croissance est contrôlée par la migration de cations Al. La couche croît jusqu'à atteindre une épaisseur critique et atteint la composition stœchiométrique de l'alumine Al_2O_3 . L'arrangement atomique d'une couche d'oxyde varie selon l'élément considéré. Pour des métaux tels que Fe, Cu, Ni ou encore Zn, l'oxydation se traduit par la formation direct d'une couche d'oxyde cristallisée [72]. Cependant, pour des éléments tels que Al, Si, Cr, Ge, il se forme initialement une couche d'oxyde amorphe pouvant cristalliser à partir d'une certaine température et d'une épaisseur critique.

Dans le cas d'une poudre d'aluminium, pour une température allant jusqu'à $500^\circ C$, la couche d'oxyde amorphe croît jusqu'à une épaisseur critique d'environ 5 nm. Cette couche amorphe cristallise ensuite en $\gamma-Al_2O_3$ à partir d'environ $620^\circ C$ [76]. Cette cristallisation génère de multiples fissurations de la couche d'oxyde qui permettrait de favoriser le contact direct entre la matrice Al et le renfort C et donc la formation de carbure d'aluminium [77]. Concernant le procédé FPM, l'épaisseur de la couche d'oxyde a été mesurée à 5 nm (**Fig. 2.5.b**) [68, 70] ce qui montre donc que cette technique n'induirait pas d'augmentation significative de l'épaisseur de la couche d'alumine.

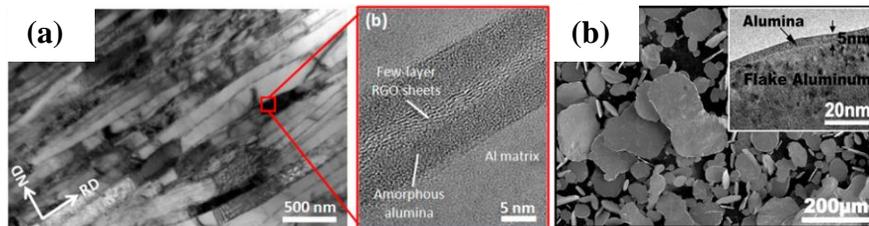


Figure 2.5.b Epaisseur de la couche d'oxyde en FPM [68, 70]

2.6. Conclusion

Cet état de l'art a ainsi permis de présenter les caractéristiques physiques et structurales des renforts utilisés pour l'élaboration de matériaux composites. Les fibres de carbone et les graphite flakes ont ainsi été préférés au diamant grâce à leurs faibles CTE et leurs hautes conductivités thermiques tout en étant facile d'utilisation. Ces renforts susceptibles de permettre le développement de matériaux composites remplissant les exigences liées au domaine de l'électronique de puissance. De plus, cette partie a permis de mettre en lumière les problématiques générales, liées à l'élaboration de matériaux composites, mais aussi spécifiques à l'utilisation d'un renfort anisotrope et d'une matrice l'aluminium. En effet, l'utilisation de renforts aux propriétés anisotropes implique

2. État de l'art : matériaux CMM et renforts carbone

une forte influence de leurs orientations sur les propriétés macroscopiques du matériau composite. Concernant la matrice, l'utilisation de l'aluminium implique la présence d'une couche de passivation qui inhibe la réactivité Al/C. Cela a permis de dégager des axes de recherches, permettant ainsi d'améliorer les performances des matériaux composites Al/C :

- L'optimisation de l'orientation de renforts anisotropes par l'utilisation du procédé FPM
- L'élaboration de matériaux composites à renforts multiples (GF+FC) afin d'évaluer et de comprendre l'impact de la combinaison des deux renforts sur les propriétés thermomécaniques.
- L'élaboration de matériaux composites par frittage en phase liquide afin d'améliorer les propriétés d'interface et d'optimiser la densification de matériaux composites à taux de renfort élevé.

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

3.1. Introduction

Dans cette partie, les concepts théoriques sur le transfert d'énergie par conduction thermique seront présentés. L'origine des propriétés thermiques des métaux et des renforts carbonés sera expliquée. Les mécanismes permettant le transfert thermique à l'interface entre la matrice et le renfort, seront aussi abordés. De plus, une synthèse des modèles théoriques permettant de prédire la conductivité thermique des matériaux composites sera proposée.

Dans un second temps, le mécanisme à l'origine de l'expansion thermique des matériaux solides sera aussi présenté, en faisant un focus sur les métaux et les renforts carbone. Comme pour la conductivité thermique, une synthèse des modèles théoriques, permettant de prédire la dilatation thermique des matériaux composites, sera proposée.

3.2. Conduction thermique

L'énergie thermique peut être transférée par radiation, convection (liquide et gaz) et conduction (solide). La capacité d'un matériau à conduire la chaleur dépend fortement de sa composition. De manière analogue à la première loi de Fick sur la diffusion de la matière, le moteur de la conduction thermique est le gradient de température. Ainsi le flux thermique se dirige de la zone ayant la température la plus élevée vers celle ayant la température la plus basse. Décrite par la loi de Fourier [78], la densité de flux thermique q (W/m^2) s'écrit :

$$q = -k\nabla T \quad (3.1)$$

où k et ∇T représentent la conductivité thermique ($W/m.K$) et le gradient de température (K/m), respectivement. La conservation d'énergie se décrit de la manière suivante :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot q \quad (3.2)$$

où ρ , C_p et $\frac{\partial T}{\partial t}$ représentent la masse volumique (Kg/m^3), la capacité thermique ($J/Kg.K$) et la variation de la température en fonction du temps, respectivement. L'équation (3.3) est obtenue en insérant l'équation (3.2) dans la loi de Fourier (3.1). Elle décrit la variation spatiale et temporelle de la température localement dans un solide [79] :

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T \quad (3.3)$$

En considérant la diffusivité thermique :

$$a = \frac{k}{\rho C_p} \quad (3.4)$$

avec a la diffusivité thermique (m^2/s), qui est une grandeur physique caractérisant la capacité d'un matériau à transmettre un signal de température d'un point à un autre. L'équation 3.3 devient :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T \quad (3.5)$$

L'équation 3.5 montre ainsi la dépendance thermique de la diffusivité mais aussi de la nature du matériau (masse volumique et capacité thermique). Après avoir mis en lumière les grandeurs physiques impliquées dans le phénomène de conduction thermique, il s'agit maintenant de décrire les mécanismes à l'origine de la conduction thermique.

La conductivité thermique peut en effet s'écrire comme la somme de deux contributions :

$$k = k_e + k_{ph} \quad (3.6)$$

où k_e et k_{ph} correspondent à la contribution liée aux porteurs de charge (électron-trou) et aux vibrations atomiques (phonons), respectivement. Ces deux phénomènes vont ainsi être expliqués

3.2.1. Conduction thermique : métal

Dans les métaux, les électrons peuvent être considérés comme libres vis-à-vis du noyau. Ces électrons, en plus d'assurer la conduction électrique, vont assurer le transfert thermique dans les métaux. De plus, contrairement au carbone, la contribution électronique est dominante comparée à la contribution liée aux phonons. L'expression (3.7) permettant de décrire la contribution électronique de la conductivité thermique s'écrit [80] :

$$k_e = \frac{1}{3} n c_e v_e l_e \quad (3.7)$$

où n , c_e , v_e et l_e représentent le nombre d'électrons libres par unité de volume, la capacité thermique électronique, la vitesse électronique et le libre parcours moyen d'un électron, respectivement. En faisant l'hypothèse que les électrons sont libres de toutes interactions avec les noyaux atomique, v_e peut être considérée égale à la vitesse de Fermi v_f . Avec l'expression de c_e :

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

$$c_e = \frac{\pi^2 k_B^2}{v_F^2} \times \frac{T}{m} \quad (3.8)$$

l'équation 3.7 devient :

$$k_e = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3m} \quad (3.9)$$

avec τ , m et k_B représentant le temps de vie d'un électron, la masse d'un électron et la constante de Boltzmann. Le rapport entre la contribution électronique de la conductivité thermique (3.9) et la conductivité électrique $\sigma_e = (\tau n e^2)/m$ permet de remonter à la loi de Wiedemann-Franz [81] :

$$\frac{k_e}{\sigma_e} = LT \text{ avec } L = \frac{k_e}{\sigma_e T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 2,44 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2 \quad (3.10)$$

avec e et L représentant la charge électronique et la constante de Lorenz. Cette constante montre ainsi que la conductivité thermique et électrique d'un métal sont liées. Elle n'est cependant applicable uniquement dans les systèmes où les électrons sont exempts de collision inélastiques. Ainsi les métaux comme l'argent ($\sigma = 62,1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$; $k = 420 \text{ W/m.K}$), le cuivre ($\sigma = 58,5 \times 10^{-6} \text{ S/m}$; $k = 400 \text{ W/m.K}$), l'or ($\sigma = 44,2 \times 10^{-6} \text{ S/m}$; $k = 317 \text{ W/m.K}$), et l'aluminium ($\sigma = 36,9 \times 10^{-6} \text{ S/m}$; $k = 237 \text{ W/m.K}$), sont à la fois les meilleurs conducteurs thermiques et électriques [82]. Considérant que pour les métaux la contribution électronique est dominante comparée à la contribution liée aux phonons, l'équation 3.10 peut s'appliquer. La constante de Lorenz (à 298 K) est de 2,30, 2,27, 2,41 et 2,18 pour l'Ag, Cu, Au et Al, respectivement. Ces valeurs, comparables à la valeur théorique, montrent qu'il y a une faible dépendance de la nature du métal mais aussi que la contribution phonon de la conductivité thermique est faible.

3.2.2. Conduction thermique : graphite

Les renforts utilisés dans cette étude sont issus de la structure du graphite (section 2.2.). Leurs conductivités thermiques sont principalement dues à la contribution liée aux phonons. En effet, en appliquant la loi de Wiedemann-Franz (équation 3.10), avec une valeur de résistivité électrique de $2.5\text{-}5 \times 10^{-6} \text{ ohm.m}$ [19] et une température de 298 K, la valeur de k_e est d'environ 2 W/m.K . Ainsi $k = k_{ph}$. Un phonon désigne un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin. Lorsqu'un réseau cristallin est soumis à une source de chaleur, les atomes composant le réseau cristallin se mettent à vibrer autour de leurs positions d'équilibres. A travers cette vibration, le cristal transmet la chaleur par paquet d'énergie dans une ou plusieurs directions. Ce paquet d'énergie est qualifié

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

de particule, qui est fictive et qui a une énergie quantifiée : Le phonon. Il existe deux types d'ondes de vibrations (**Fig. 3.2.a**) :

- Longitudinale : Lorsque les atomes se déplacent parallèlement à la direction de propagation des phonons et donc de l'énergie thermique.
- Transversale : Lorsque les atomes se déplacent perpendiculairement à la direction de propagation de l'énergie thermique.

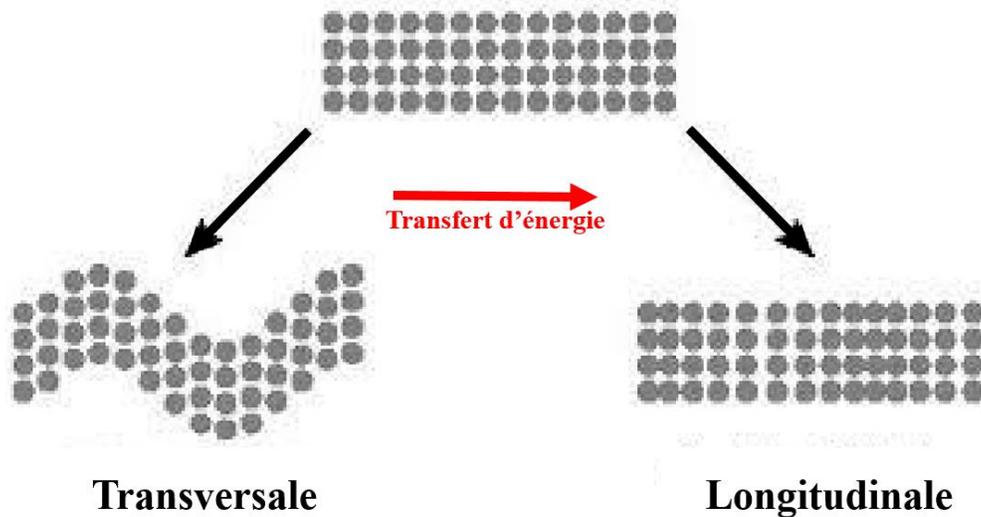


Figure 3.2.a Modes de propagation d'une onde de vibration

L'expression permettant de décrire la contribution phonon de la conductivité thermique s'écrit [80] :

$$k_{ph} = \frac{1}{3} c_{ph} v_{ph} l_{ph} \quad (3.11)$$

où c_{ph} , v_{ph} et l_{ph} représentent la capacité thermique, la vitesse et le libre parcours moyen d'un phonon, respectivement. La combinaison d'une vitesse et d'un libre parcours moyen élevés le long des plans graphitiques permet d'obtenir une k_{ph} très élevée. En effet Klemens et al. ont calculé un k_{ph} de 1910 W/m.K [17]. Perpendiculairement aux plans graphitiques, les liaisons faibles ne permettant une vitesse de propagation élevée des phonons, la conductivité thermique dans cette direction, est nettement moins importante (5-15 W/m.K [17]).

Néanmoins, les propriétés thermiques dépendant fortement de la qualité structurale du graphite, ce dernier peut voir sa conductivité thermique nettement diminuée. En effet, la valeur calculée grâce à l'expression 3.11 est valable uniquement lorsque la structure du graphite est exempte de défauts

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

(degré de graphitisation, taille et orientation de grain, impuretés, défaut d'empilement,...). Par exemple, une taille de cristallite inférieure à 2 μm peut engendrer une diminution de la conductivité étant donné que le libre parcours moyen d'un phonon dans le graphite est de 1 μm [17]. Ainsi la collision d'un phonon avec une impureté, un joint de grain ou un autre phonon tend limiter son libre parcours moyen.

3.2.3. Conduction thermique : Interface

3.2.3.1. Facteurs mis en jeu

Alors que les mécanismes de conduction de la chaleur dans les métaux et les renforts carbonés sont bien compris, les processus de conduction thermique à travers l'interface métal-carbone sont encore à l'étude. L'interface est la ligne fine entre deux matériaux et qui constitue une interruption dans le réseau cristallin régulier dans lequel se propagent les porteurs de chaleur. Cette discontinuité structurale entre la matrice et le renfort génère une résistance thermique d'interface ayant un impact sur la conductivité thermique d'un matériau composite Métal/Carbone. Les interfaces sont donc des défauts localisés qui délimitent deux phases différentes. En effet, ils sont connus pour disperser les porteurs d'énergie thermique : les électrons et les phonons. Cela signifie que la zone interfaciale affecte à la fois la vitesse et la direction du mouvement des phonons, conduisant à une perturbation locale du flux thermique lorsque l'énergie thermique circule d'une phase à une autre.

Kapitza et al. a été le premier à observer la résistance thermique d'interface (R_{int}) en étudiant la conduction thermique aux interfaces entre le cuivre et l'hélium liquide [83]. Il a permis de mettre en évidence que la R_{int} est due à la différence de propriétés physiques entre les deux phases, en particulier les différences de propriétés vibratoires et électroniques. Le système Métal-Graphite se place dans ce même cas de figure. En effet, comme expliqué précédemment, la conductivité thermique du métal est essentiellement due à la contribution électronique (k_{el}) alors que pour le graphite, la contribution dominante est k_{ph} . Il y a ainsi un changement de mécanisme de conduction de chaleur au niveau de l'interface. La discontinuité de structure et le changement de mécanisme de conduction de chaleur entre la matrice et le renfort sont ainsi responsables de la résistance thermique d'interface.

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

R_{int} ($K.m^2/W$) est défini comme le rapport de la discontinuité de température (ΔT) se produisant à l'interface avec l'énergie thermique (Q en watt) par unité de surface (A en m^2), circulant à travers l'interface entre deux phases en contact [84]:

$$R_{int} = \frac{\Delta T}{Q/A} \quad (3.12)$$

A l'image de la relation entre la résistivité et la conductivité électrique, l'inverse de la résistance thermique d'interface est appelé conductance thermique d'interface (notée h en $W/m^2.K$). En plus de la discontinuité de structure et du changement de mécanisme de conduction de chaleur entre la matrice et le renfort, une contribution supplémentaire peut aussi provoquer une augmentation de la résistance d'interface. En effet, une mauvaise adhésion de la matrice sur le renfort peut conduire à la formation de micro/nano porosité remplies de gaz dans la région interfaciale. Le gaz étant un très mauvais conducteur thermique ($0,025 W/m.K$ pour l'air), il agit par conséquent comme une résistance thermique. De plus, des distorsions de la structure atomique, générées par des contraintes thermiques peuvent aussi provoquer la dispersion des phonons à l'interface et donc augmenter la résistance thermique d'interface [85].

3.2.3.2. Mécanisme d'interface

Alors que les électrons dominent la conduction dans les métaux, les phonons dominent dans les semi-conducteurs, les isolants et les renforts carbonés tels que le diamant, les FC ou les GF. Par conséquent, pour que le transport de chaleur se produise à travers une interface métal/non-métal, il doit y avoir un transfert d'énergie entre les deux transporteurs de chaleur (électrons et phonons). Il y a ainsi deux couplages possibles :

- Le couplage entre les électrons des métaux et les phonons de la phase non métallique par interactions anharmoniques à l'interface.
- Le couplage entre électrons et phonons dans la phase métallique puis couplage entre les phonons du métal et les phonons de la phase non métallique.

De nombreux travaux ont été réalisés sur le premiers type de couplage, cependant, concernant le second couplage, les études ont été faites à des températures ne dépassant pas 1 K [86]. Majumbar et al. a conduit des investigations pour développer des expressions permettant d'estimer la conductance aux interfaces métal-non-métal à des températures plus élevées [87]. Bien que le

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

couplage interfacial électron-phonon existe, il est considéré comme négligeable par rapport au couplage interfacial phonon-phonon [87]. C'est pourquoi le couplage phonon-phonon est important. Il y a donc dans les deux contributions liées à la résistance thermique : le couplage électron-phonon dans la phase métallique et le couplage phonon-phonon à l'interface. L'un des principaux modèles utilisés pour décrire le couplage interfacial phonon-phonon [84] est le modèle acoustique mismatch (AMM). Il décrit le transfert de chaleur aux interfaces solide-solide et permet de déterminer la conductance thermique d'interface.

Dans ce modèle, les phonons sont considérés comme des ondes planes se propageant dans un milieu acoustique continu (c'est-à-dire qu'il n'y a pas de réseaux atomiques) tandis que l'interface est supposée parfaitement plane (ce qui exclue le phénomène de diffusion des phonons causée par l'éventuelle rugosité présente à l'interface). Cela implique que ce modèle est réaliste pour un système où les phonons ont une longueur d'onde plus grande que l'espacement interatomique de la structure de la phase. Considérant ces conditions, les phonons incidents qui arrivent à l'interface M-R, peuvent être réfléchis ou transmis (**Fig. 3.2.b**). Ainsi ce modèle permet d'évaluer la probabilité de transmission de phonons à travers une interface entre deux phases.

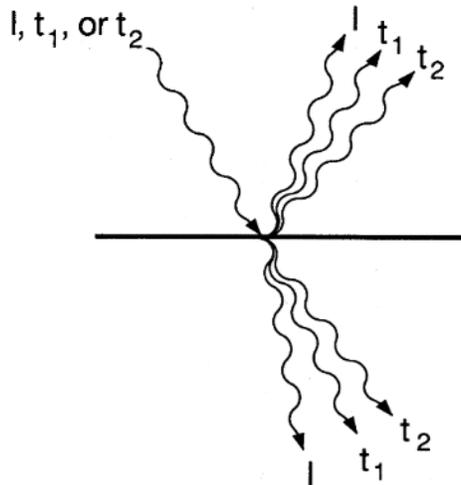


Figure 3.2.b Schéma représentant les phénomènes possibles lorsqu'un phonon incident interagit avec une interface plane selon le modèle AMM [84]

D'un point de vue énergétique, ce phénomène est quantifié grâce à une grandeur appelée la conductance thermique ($\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$) qui est, comme expliqué précédemment, l'inverse de la résistance thermique. Basé sur le modèle AMM, la conductance thermique peut ainsi être calculée grâce à l'expression suivante :

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

$$h_{AMM} \cong \frac{1}{2} \rho_m C_m \frac{v_m^3}{v_r^2} \frac{\rho_m v_m \rho_r v_r}{(\rho_m v_m + \rho_r v_r)^2} \quad (3.12)$$

où h , ρ , C and v représentent la conductance thermique en $W/m^2.K$, la masse volumique en $Kg.m^{-3}$, la capacité thermique en $J/Kg.K$ et la vitesse de phonon (Debye) en m/s , respectivement. Les indices m et r font références à la matrice et au renfort, respectivement.

Ainsi, malgré les limites et les simplifications faites avec le model AMM, le fait de pouvoir estimer la conductance thermique d'interface permettra d'atténuer les approximations lors de l'utilisation de modèles mathématiques évaluant la conductivité thermique de matériaux composites Al/C.

3.2.4. Modélisation de la conductivité thermique de matériaux composites

Plusieurs modèles analytiques ont été développés afin de prédire la conductivité thermique de multi matériaux. La difficulté réside dans la détermination d'un modèle qui prend en compte la forme, l'orientation, la résistance interfaciale et la distribution des renforts dans la matrice métallique. Le modèle doit également être applicable à un composite ayant des renforts aux propriétés anisotropes. Dans cette partie, quatre modèles vont être présentés et comparés. Ces modèles permettront d'estimer des conductivités thermiques théoriques qui seront comparées aux valeurs expérimentales permettant ainsi de tirer des conclusions sur les facteurs influençant le comportement des propriétés thermiques des matériaux composites élaborés durant cette étude.

Le premier modèle présenté est le modèle de Fricke [88], qui a été utilisé dans un premier temps pour la conductivité électrique, puis qui a été réadapté par R. L. Hamilton [89], pour évaluer la conductivité thermique de matériaux biphasés :

$$K_C = K_m \left[\frac{K_r + (n-1)K_m - (n-1)V_f(K_m - K_r)}{K_r + (n-1)K_m + V_f(K_m - K_r)} \right] \quad (3.13)$$

Ce modèle prend en compte les conductivités thermiques de la matrice (K_m) et du renfort (K_r), la fraction volumique de renforcement (V_f) et un facteur de forme (n). Cependant deux facteurs importants dans les matériaux composites, l'orientation du renfort et la résistance thermique d'interface, ne sont pas pris en compte dans ce modèle.

Le second modèle est celui d'Hasselman & Johnson qui contrairement au modèle de Fricke, prend en compte la conductance interfaciale ($h_c = 1 / R_{int}$). De plus, le modèle possède différentes expressions selon la géométrie du renfort : renfort sphérique (3.14), cylindrique (3.15) et plaquette

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

(3.16). Cependant, il reste approximatif sur la répartition et l'orientation des renforts, dans le cas de renforts anisotropes [85, 90] :

$$K_c = K_m \frac{2\left(\frac{K_r}{K_m} - \frac{K_r}{ah_c} - 1\right)V_r + \left(2 + \frac{K_r}{K_m} + \frac{2K_r}{ah_c}\right)}{\left(1 - \frac{K_r}{K_m} + \frac{K_r}{ah_c}\right)V_r + \left(2 + \frac{K_r}{K_m} + \frac{2K_r}{ah_c}\right)} \quad (3.14)$$

$$K_c = K_m \frac{\left(\frac{K_r}{K_m} - \frac{K_r}{ah_c} - 1\right)V_r + \left(1 + \frac{K_r}{K_m} + \frac{K_r}{ah_c}\right)}{\left(1 - \frac{K_r}{K_m} + \frac{K_r}{ah_c}\right)V_r + \left(1 - \frac{K_r}{K_m} + \frac{K_r}{ah_c}\right)} \quad (3.15)$$

$$K_c = K_m \frac{K_r}{\left(1 - \frac{K_r}{K_m} + \frac{2K_r}{ah_c}\right)V_r + \frac{K_r}{K_m}} \quad (3.16)$$

où K_c , K_m et K_r sont les conductivités thermiques du composite, de la matrice et du renfort, respectivement. V_r et a sont la fraction volumique et le rayon du renfort. La conductance interfaciale (h_c) incluse dans le modèle permet ainsi de tenir compte de la résistance d'interface dans l'évaluation de la conductivité thermique théorique.

Le troisième modèle est celui de Lewis & Nielsen. Dans ce cas, l'orientation globale (aléatoire, uniaxiale) est prise en compte. De plus, ce modèle est applicable à toutes les morphologies de renforts. Cependant, comme le modèle de Fricke, la résistance interfaciale n'est pas prise en compte [91] :

$$K_c = \frac{1 \pm ABV_r}{1 - B\varphi V_r} \quad (3.17)$$

Avec

$$B = \frac{\frac{K_r}{K_m} - 1}{\frac{K_r}{K_m} + A} \quad (3.18)$$

$$\varphi = 1 + \frac{1 - V_{max}}{V_{max}^2} V_r \quad (3.19)$$

K_c , K_m et K_r représentent les conductivités thermiques du composite, de la matrice et des renforts, respectivement. La fraction volumique en renfort est V_r , A est le facteur de forme du renfort, et V_{max} est la fraction volumique maximale en renfort dont la valeur dépend de l'organisation globale des renforts dans la matrice (aléatoire, uniaxiale). Il est à noter que ce modèle est limité à des fractions volumiques en renfort allant jusqu'à 40%.

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

Le modèle EMA (Effective Medium Approximation) est le quatrième et dernier modèle présenté [92]. L'orientation, la dispersion, la géométrie, les conductivités thermiques intrinsèques de la matrice et du renfort, sont les différents facteurs pris en compte pour calculer les conductivités thermiques théoriques de matériaux composites. Ce modèle a aussi pour avantage de proposer une expression spécifique pour calculer les conductivités dans deux directions différentes : parallèlement ($K_{c//}$) et perpendiculairement ($K_{c\perp}$) aux renforts grâce aux expressions suivantes :

$$K_{c//} = K_m \frac{2+f[\beta_L(1-S_L)(1+\langle \cos^2\theta \rangle)+\beta_T(1-S_T)(1-\langle \cos^2\theta \rangle)]}{2-f[\beta_L S_L(1+\langle \cos^2\theta \rangle)+\beta_T S_T(1-\langle \cos^2\theta \rangle)]} \quad (3.20)$$

$$K_{c\perp} = K_m \frac{1+f[\beta_L(1-S_L)(1-\langle \cos^2\theta \rangle)+\beta_T(1-S_T)\langle \cos^2\theta \rangle]}{1-f[\beta_L S_L(1-\langle \cos^2\theta \rangle)+\beta_T S_T\langle \cos^2\theta \rangle]} \quad (3.21)$$

avec

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\int \rho(\theta) \cos^2\theta \sin\theta d\theta}{\int \rho(\theta) \sin\theta d\theta} \quad (3.22)$$

$$\beta_i = \frac{K_i - K_m}{K_m + S_i(K_i - K_m)}, \quad (i = L, T) \quad (3.23)$$

Les indices L et T réfèrent aux directions longitudinale et transversale du renfort utilisé. S représente le facteur géométrique qui se calcule grâce aux expressions suivantes : $S_L = \frac{\pi t}{4D}$ et $S_T = 1 - \frac{\pi t}{2D}$. D et t représentent le diamètre et l'épaisseur du renfort respectivement. K_i and K_m sont les conductivités intrinsèques du renfort et de la matrice, respectivement. F représentent la fraction volumique en renfort. $\cos^2\theta$ décrit l'orientation statistique du renfort où θ est l'angle entre le plan xy du composite et le plan du renfort. $\rho(\theta)$ décrit la répartition statistique du renfort. Quand les renforts sont parfaitement alignés $\langle \cos^2\theta \rangle \rightarrow 1$, et quand ils sont orientés aléatoirement dans toutes les directions $\langle \cos^2\theta \rangle \rightarrow 1/3$.

Dans le cas où $\langle \cos^2\theta \rangle \rightarrow 1$, les expressions 3.20 et 3.21 se simplifient de la manière suivante :

$$K_{c//} = K_m + \frac{fK_m}{S_L(1-f) + \frac{K_m}{K_L^{eff} - K_m}} \quad (3.24)$$

$$K_{c\perp} = K_m + \frac{fK_m}{S_T(1-f) + \frac{K_m}{K_T^{eff} - K_m}} \quad (3.25)$$

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

Dans le but de tenir compte de la résistance thermique d'interface K_L et K_T ont été remplacés par une conductivité thermique effective K_i^{eff} permettant ainsi d'introduire la conductance thermique d'interface h [93] :

$$K_L^{eff} = \frac{K_L}{\frac{2K_L}{hD} + 1} \quad (3.26)$$

$$K_T^{eff} = \frac{K_T}{\frac{2K_T}{ht} + 1} \quad (3.27)$$

Grâce à cette succession de calculs, le modèle EMA, en plus de prendre en compte l'orientation, la dispersion, la géométrie et les conductivités thermiques intrinsèques de la matrice et du renfort, permet aussi de prendre en compte la résistance thermique d'interface. De plus, il est applicable pour différentes morphologies de renfort : sphères, fibres ou plaquettes.

Ainsi, plusieurs modèles mathématiques permettent de prédire l'effet composite sur la conductivité thermique du matériau résultant de l'association d'au moins deux phases. Chaque modèle prend en compte plusieurs paramètres qui diffèrent selon le modèle choisi. Les modèles EMA et d'Hasselman & Johnson semblent être les plus pertinents au vu des facteurs pris en compte. En opposition, le modèle de Fricke semble être le moins complet pour calculer les conductivités thermiques de matériaux composites.

3.3. Dilatation thermique

3.3.1. Définition thermodynamique

Le coefficient de dilatation thermique volumique (α_V) d'un système (à pression constante), décrit la variation de volume V en fonction de la température T selon l'expression suivante :

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.28)$$

Dans le cas des matériaux isotropes, les coefficients de dilatation volumique et linéaire (α_L ou CTE en /K) sont liés par la relation suivante :

$$\alpha_V = 3 \times \alpha_L \quad (3.29)$$

Avec

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (3.30)$$

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

où L_0 est la longueur initiale du matériau. Quand la variation de la longueur L (ΔL) a un comportement linéaire dans un domaine de température (ΔT) l'équation 3.30 devient :

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (3.31)$$

Dans les faits, α_L dépend faiblement de la température si bien que pour des calculs qui donnent un ordre de grandeur de cette variable, dans un domaine de température d'une centaine de degrés, une valeur moyenne constante peut être utilisée. De manière générale, la dépendance en température du coefficient de dilatation thermique volumique est exprimée par la relation de Grüneisen :

$$\gamma = \frac{\alpha_V B V}{c_V} \approx \text{constante} \quad (3.32)$$

où γ , B et C_V représentent le paramètre de Grüneisen, le module d'élasticité isostatique et la capacité thermique, respectivement. B étant, en première approximation, indépendants de la température, les variations thermiques de la capacité thermique compensent la variation de volume V en fonction de la température T . Ainsi le paramètre de Grüneisen peut être considéré comme une constante avec des valeurs typiquement comprises entre 1 et 2 à température ambiante. Cependant la relation 3.32 est basée sur l'hypothèse que la fréquence de vibration est la même quel que soit le mode considéré [94].

En réalité la dilatation, et donc la variation du volume d'un matériau, dépend de la fréquence des différents modes de vibration ω selon l'expression : $\frac{\partial \omega}{\omega} = -\gamma \frac{\delta V}{V}$. En effet, il faudrait, en principe, avoir un paramètre de Grüneisen pour chaque mode de vibration. Les modes de vibrations pouvant être actifs ou non selon le domaine de température, le paramètre de Grüneisen peut varier en fonction de la température. En effet pour les modes de vibration longitudinale optique et acoustique, le paramètre de Grüneisen est positif. Par contre pour les modes de vibration transversale acoustique, le paramètre de Grüneisen peut être négatif [95].

Comme mentionné précédemment, les phonons représentent les vibrations du réseau atomique dans un matériau solide structuré. Les phonons peuvent être séparés en deux types :

- Les phonons optiques
- Les phonons acoustiques

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

Ces deux types de phonons peuvent produire des ondes transversales ou longitudinales (**Fig. 3.2.a**). Les phonons optiques correspondent à des mouvements atomiques incohérents. En effet deux atomes voisins peuvent vibrer dans des sens opposés (**Fig. 3.3.a**). Le nom phonon "optique" vient du fait qu'ils peuvent être excités par la lumière visible et infrarouge. Les phonons acoustiques, quant à eux, ont tendance à vibrer en phase avec leurs voisins et sont associés à des fréquences (et énergies) de vibrations inférieures aux phonons optiques.

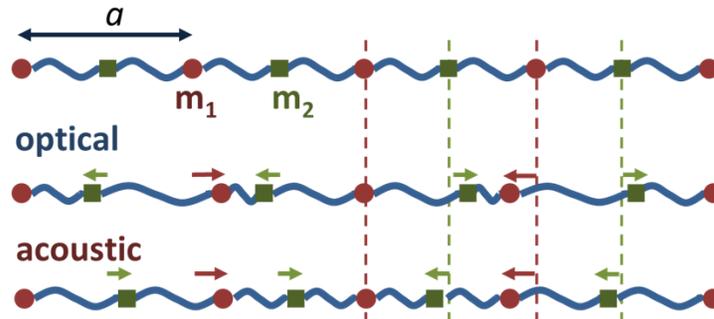


Figure 3.3.a Schéma illustrant les vibrations acoustique et optique dans une chaîne linéaire [96]

De plus α_L est caractéristique du matériau considéré ; d'une façon générale α_L est inversement proportionnel à la température de fusion (T_f en kelvin) comme le montre l'expression suivante :

$$\alpha_L \approx \frac{\gamma}{100T_f} \quad (3.33)$$

Ainsi les céramiques, ayant des températures de fusion très élevées (T_f alumine : 2054°C), ont généralement des coefficients de dilatation thermique très faibles (α_L : $7-8 \times 10^{-6}$ /K) comparés aux métaux (Al : T_f de 660°C et α_L de 24×10^{-6} /K).

3.3.2. Puits de potentiel

La dilatation thermique correspond, à pression constante, à la variation volumique d'un matériau solide lorsque la température varie. Ce phénomène, commun à tous les éléments solides, intervient dans de nombreux domaines (construction de pont, voie ferrée, électronique, verrerie,...). La dilatation thermique ne peut s'expliquer par le modèle d'oscillateur harmonique (**Figure 3.3.a**). En effet, l'augmentation de la température n'implique pas de variation de la distance interatomique moyenne étant donné que ce modèle implique une force d'attraction/répulsion symétrique entre deux atomes voisins. Cependant en utilisant le modèle de Morse qui considère une force asymétrique, une variation de la température implique une variation des distances interatomiques

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

moyennes et donc une augmentation volumique du matériau solide. En effet, comme le montre la **Figure 3.3.a**, la distance interatomique moyenne r augmente (courbe bleue de r_0 à r_3) avec la température (T_0 à T_3).

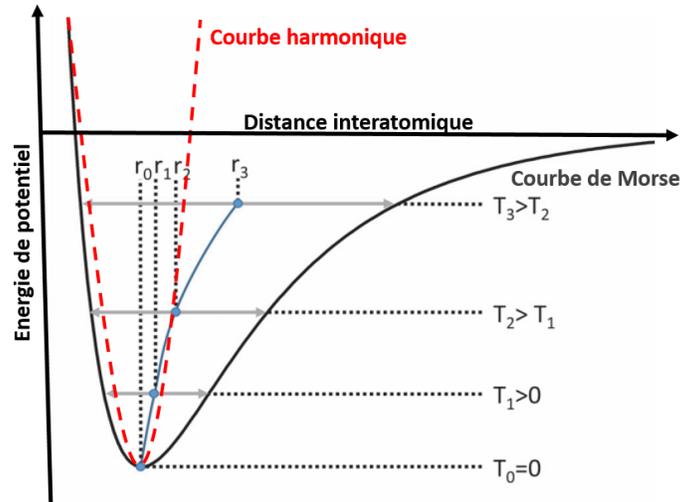


Figure 3.3.b Vibration atomique dans le cas d'un puits de potentiel harmonique et anharmonique

Cependant ce modèle néglige les vibrations transversales qui peuvent tendre à rapprocher les atomes les uns les autres. Par conséquent, ce modèle ne peut expliquer le comportement de rétraction de matériaux comme le graphite, aboutissant à un coefficient de dilatation thermique (CTE) négatif.

3.3.3. Dilatation thermique : renfort carbone

Comme expliqué précédemment, le graphite possède des propriétés thermiques et thermomécaniques qui sortent de l'ordinaire de par leurs valeurs mais aussi leurs anisotropies. Des observations expérimentales ont ainsi révélé des comportements de dilatation inhabituels pour diverses allotropies de carbone. En effet, Nelson et Riley [18] ont étudié la dilatation thermique du graphite en fonction de l'orientation cristalline en utilisant la méthode de diffraction des rayons X. Ils ont rapporté une très forte anisotropie pour le CTE dans le plan a-b et selon l'axe c (**Fig. 2.2.d**). Il a été montré, en dessous de 400 °C, que les plans graphitiques se contractaient dans le plan a-b et donc que le graphite a un CTE négatif (CTE de $-1,5 \times 10^{-6}$ /K à température ambiante) [18] ainsi qu'un paramètre de Grüneisen γ négatif [97, 98]. A 400 °C, le CTE est de 0×10^{-6} /K, et augmente jusqu'à 1×10^{-6} /K, entre 400°C et 800 °C.

Perpendiculairement au plan a-b le CTE du graphite est de 27×10^{-6} /K à température ambiante, ce qui est encore plus élevé que des métaux comme l'aluminium (24×10^{-6} /K). À 400 °C, le

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

coefficient de dilatation atteint un plateau à $28 \times 10^{-6} /K$ avant d'augmenter davantage pour des températures plus élevées [18]. En effet, comme mentionné précédemment, les liaisons covalentes entre les atomes de carbone dans le plan a-b sont beaucoup plus fortes que les liaisons de Van der Waals entre les couches adjacentes.

Mounet et Marzari [49] ont calculé les paramètres de Grüneisen dans le plan ab pour le graphite et ont trouvé que γ pouvait être négatif et atteindre une valeur de -40 pour le mode ayant les plus faibles fréquences, c'est-à-dire les modes acoustiques transversaux. Pour des températures basses, ce paramètre de Grüneisen négatif sera dominant puisque la plupart des modes optiques avec $\gamma > 0$ ne sont pas actifs, ce qui entraîne une dilatation thermique négative dans le plan a-b [53, 99]. Avec l'augmentation de la température, les modes optiques avec un γ positif sont de plus en plus actifs et finissent par dominer l'effet de contraction provoqué par les modes acoustiques transversales, conduisant ainsi à un CTE positive le long du plan a-b.

De la même manière, en section, les fibres de carbone ayant une structure radiale ou aléatoire (**Fig. 2.2.e**) ont en section un CTE qui correspond à la moyenne entre le graphite dans le plan a-b et dans la direction c, soit $12-15 \times 10^{-6} /K$.

3.3.4. Modélisation du CTE d'un matériau composite

Plusieurs modèles analytiques ont été développés afin de prédire le CTE d'un matériau composé de plusieurs phases qui se dilatent différemment en température. Dans cette partie, cinq modèles vont être présentés et comparés. Ces derniers permettront d'estimer des CTE théoriques qui seront comparés aux valeurs expérimentales permettant ainsi de tirer des conclusions sur les facteurs influençant le comportement des propriétés thermiques des matériaux composites élaborés durant cette étude.

La loi des mélanges est le modèle le plus simple pour calculer le CTE théorique d'un matériau composite (α_c). En effet, il nécessite seulement quatre paramètres : le CTE du renfort (α_r), de la matrice (α_m) et la fraction volumique en renfort (V_r) et en matrice (V_m), selon l'expression suivante :

$$\alpha_c = V_r \alpha_r + V_m \alpha_m \quad (3.34)$$

Ne considérant pas les propriétés élastiques des différents constituants, ce model permet seulement d'avoir une estimation grossière du CTE des matériaux composites. En effet lors d'un changement

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

de température uniforme, l'expansion thermique dans une matrice métallique sans renfort, est homogène. Cependant, l'inclusion de renfort qui possède un CTE différent de la matrice génère des contraintes et des déformations thermomécaniques dans chacune des phases, selon l'expression suivante [100] :

$$\sigma^m = C^m \varepsilon^m \quad (3.35)$$

avec σ^m et ε^m qui représentent la contrainte et la déformation générées au sein de la matrice par la présence de renfort. C^m représente la constante élastique qui relie la déformation et la contrainte selon la loi de Hooke sur l'élasticité (3.35). Réciproquement, des contraintes et des déformations sont aussi générées dans le renfort. Toutes ces contraintes thermomécaniques rendent ainsi l'estimation du CTE complexe.

Ainsi, plusieurs modèles permettent de prédire les CTE de matériaux composites tout en tenant compte des propriétés thermiques et mécaniques des phases constituant le composite :

- Modèle de Turner [101] :

$$\alpha_c = \frac{(V_r \alpha_r B_r) + (V_m \alpha_m B_m)}{(V_r B_r + V_m B_m)} \quad (3.36)$$

- Modèle de Kerner [102] :

$$\alpha_c = V_r \alpha_r + V_m \alpha_m + (\alpha_r - \alpha_m) V_m V_f \frac{B_r - B_m}{(V_r B_r + V_m B_m) + \frac{3B_r B_m}{4G_m}} \quad (3.37)$$

- Modèle de Schapery [103] :

$$\alpha_{c//} = \frac{(V_r \alpha_r E_r) + (V_m \alpha_m E_m)}{(V_r E_r + V_m E_m)} \quad (3.38)$$

$$\alpha_{c\perp} = (1 + \nu_r) V_r \alpha_r + (1 + \nu_m) V_m \alpha_m - \alpha_{c//} (\nu_r V_r + \nu_m V_m) \quad (3.39)$$

Les indices m et r font référence à la matrice et aux renforts. B, G et E correspondent au module d'élasticité isostatique, au module de cisaillement et au module d'Young, respectivement. ν correspond au coefficient de Poisson. Ainsi ces modèles tiennent compte des propriétés élastiques de chaque phase du matériau composite. Cependant, ces modèles ont pour lacune commune de ne pas tenir compte de la morphologie du renfort utilisé. Ils sont néanmoins utilisés pour différentes morphologies de renfort [30, 48]. Concernant le modèle de Schapery, il est à noter qu'il est

3. Théorie sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

utilisable pour des renforts orientés de manière unidirectionnelle dans la matrice. Ce modèle a aussi pour particularité d'avoir une expression spécifique pour chaque direction : dans le plan xy et selon z (**Fig. 2.3.e**).

3.4. Conclusion

Cette partie, a ainsi permis de présenter les concepts théoriques sur le transfert d'énergie par conduction thermique et sur la dilatation thermique. En effet les propriétés thermiques et thermomécaniques des métaux et des renforts carbonés ont été expliquées d'un point de vue théorique. Les mécanismes permettant le transfert thermique à l'interface entre la matrice et le renfort ont aussi été abordés. De plus, des modèles théoriques tenant compte de différents facteurs ont été présentés et permettent de prédire les propriétés thermiques et thermomécaniques résultant de l'association de plusieurs phases ayant des propriétés physiques différentes. Ces modèles permettront d'avoir un moyen de comparaison entre les propriétés expérimentales et les propriétés théoriques et ainsi tirer des conclusions sur les paramètres influençant les propriétés macroscopiques de matériaux composites.

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM : effet sur les propriétés thermiques et thermomécaniques

4.1. Introduction

Les matériaux composites à matrice métallique (CMM) sont actuellement étudiés du fait de leurs applications prometteuses. L'une d'entre elles concerne leurs utilisations comme drain thermiques dans le domaine de l'électronique de puissance où deux conditions sont requises: une conductivité thermique (CT) aussi élevée que possible, afin d'évacuer la chaleur générée par la puce de silicium, et un coefficient de dilatation thermique (CTE) proche du CTE du substrat céramique (2 à 8×10^{-6} /K) et de la puce électronique (2 à 4×10^{-6} /K) [1, 104–106], pour ainsi augmenter la fiabilité du dispositif électronique. Actuellement, les dissipateurs de chaleur en cuivre (Cu) et en aluminium (Al) sont utilisés en raison de leurs CT élevées (400 W/m.K pour Cu et 220 W/m.K pour Al). Cependant, le grand écart de CTE avec le substrat céramique (Cu : 17×10^{-6} /K et Al : 24×10^{-6} /K) génère des contraintes thermomécaniques à l'interface dissipateur-céramique qui peuvent provoquer des fissures dans les joints de brasure et/ou dans le substrat céramique suivies d'une défaillance catastrophique du dispositif électronique.

Cette étude s'est focalisée dans un premier temps sur l'élaboration de matériaux composites Al/GF. Ces dernières années, un intérêt particulier de la part de la communauté scientifique, s'est porté sur ce renfort. En effet, comme montré dans la partie 2 (**Fig. 2.3.g**), de nombreux travaux montrent une augmentation de la CT dans le plan (le long des renforts) et une diminution de la CT perpendiculairement aux renforts. Il a été montré que les GF présentent un CTE de -1×10^{-6} /K et une CT supérieure à 1000 W/m.K dans le plan ab [20, 30] ; la CT du graphite pyrolytique hautement orientés (HOPG), peut atteindre des valeurs comprises entre 1600 et 2000 W/m.K [17]. Perpendiculairement au plan du graphite, quel que soit le type de graphite, une CT de 5-10 W/m.K et un CTE de 28×10^{-6} /K ont été reportés [107]. Ce renfort combine ainsi une CT comparable au diamant (1500-2000 W/m.K) [21, 22, 108] tout en ayant la facilité d'usinage, le faible coût et le CTE des fibres de carbone (-1×10^{-6} /K).

Dans le domaine des matériaux fonctionnels, de nombreux travaux ont été rapportés sur la réactivité entre matrice et renfort [34, 109], la dispersion et l'orientation du renfort [60], les procédés de fabrication (frittage, squeeze casting [57, 58], infiltration sous pression [55]), et les

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

procédés de frittage HPS (Hot Pressing System [30]) et SPS (Spark Plasma Sintering [44]). Cependant, aucune tentative n'a été réalisée sur le design microstructurale de la matrice métallique, notamment concernant les propriétés thermiques.

En ce qui concerne la métallurgie des poudres (PM), plusieurs études ont rapporté la fabrication de matériaux composites métal/GF avec une augmentation significative de CT le long de l'axe principal des GF [30, 55]. Cependant, l'orientation préférentielle de GF perpendiculaire à l'axe de pression reste largement perfectible [30, 60, 110] (section 2 ; **Fig. 2.3.h**). Ainsi cette étude propose un moyen d'optimiser l'orientation des GF dans la matrice aluminium grâce au procédé Flake powder metallurgy (FPM).

Cette partie présentera donc des matériaux composites élaborés par FPM. Ce procédé, très utilisé dans le domaine des matériaux de structure, consiste à utiliser des poudres de morphologie plaquette afin de favoriser leur empilement sous l'action d'une pression uniaxiale. Ce procédé est inspiré de la nacre qui possède grâce à cette structure des propriétés mécaniques remarquables [63]. De nombreuses études, portant sur le développement de matériaux de structure CMM, ont ainsi été « bio inspirées » par la nacre [70].

Cette partie rapporte donc l'utilisation du procédé FPM pour élaborer des composites à matrice aluminium (Al) et à renfort graphite (GF). Deux morphologies de poudre d'aluminium ont été utilisées: une poudre conventionnelle sphérique (Al_s) et une poudre plaquette (Al_F). Considérant la morphologie plaquette du renfort, des poudres métalliques, ayant la même morphologie, ont été utilisées pour obtenir une meilleure orientation des GF dans la matrice aluminium. Les propriétés thermiques et thermomécaniques ont été caractérisées pour évaluer l'effet du procédé FPM sur les propriétés macroscopiques des CMM. La variation de la CT et du CTE en fonction du pourcentage volumique en renfort sera commentée, expliquée et comparée aux valeurs théoriques calculées à l'aide de modèles mathématiques.

4.2. Stratégie

Comme expliqué dans la section 2.3.4, l'utilisation de renfort aux propriétés anisotropes implique une forte dépendance de l'orientation de ces derniers sur les propriétés macroscopiques du matériau composite final. Concernant les GF, les CT intrinsèques sont de 1000 W/m.K et de 10 W/m.K parallèlement et perpendiculairement à la plaquette de graphite, respectivement.

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

Le modèle EMA (section 3.2.4. ; équation 3.20) permet de calculer une CT théorique en tenant compte de l'angle θ formé entre les GF et la direction de mesure. Ainsi pour se rendre compte de l'effet de l'orientation moyenne des GF, les CT théoriques de matériaux composites Al/GF, pour différents taux de renforts, ont été calculées (Fig. 4.2.a). Dans ce modèle, la CT intrinsèque des GF a été fixée à 1000 W/m.K. Une variation de l'angle θ de 0° à 45°, génère ainsi une variation de la CT théorique du système Al/GF. De plus, plus le taux de renfort est important, plus l'influence de l'angle θ sur les CT macroscopiques est importante. Pour un taux de renfort de 50 vol.%, une simple inclinaison de 10° génère une diminution de 35 W/m.K. Au-delà, la diminution de la CT devient nettement plus significative : à 20° la diminution est en effet de 117 W/m.K. Pour un angle moyen de 45°, l'ajout de renfort n'a quasiment plus d'effet sur la CT. Ainsi, en plus de la densification et des propriétés d'interface entre la matrice et le renfort, l'orientation de ce dernier joue un rôle déterminant sur les propriétés macroscopiques du matériau composite.

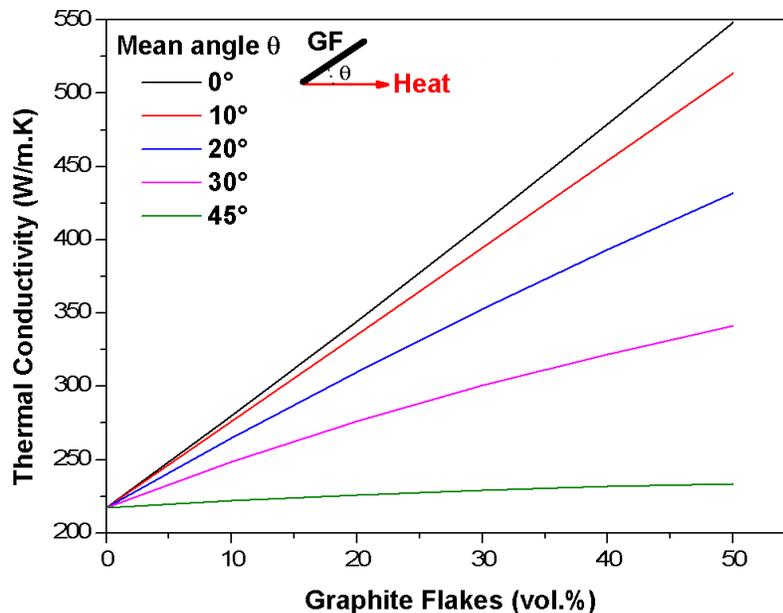


Figure 4.2.a CT théoriques d'un système Al/GF calculées avec le modèle EMA en faisant varier l'angle θ de 0 à 45°

La stratégie est donc d'élaborer des matériaux composites par FPM en utilisant une poudre métallique ayant une morphologie plaquette. L'objectif est ainsi :

- **D'influer sur l'orientation du renfort** : Le fait que sous l'action d'une pression uniaxiale, les plaquettes d'Al s'empilent les unes sur les autres [67], permettrait d'induire une meilleure orientation des plaquettes de graphite.

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

- **D'avoir une compatibilité de forme** : Les poudres d'aluminium conventionnelles étant sphériques Al_s (ou sphéroïde), le fait d'utiliser des poudres d'Al plaquette Al_F permettrait d'avoir un contact plan/plan et donc d'optimiser la qualité d'interface mais aussi de minimiser le taux de porosité à l'interface comme illustré sur la **Figure 4.2.b**.

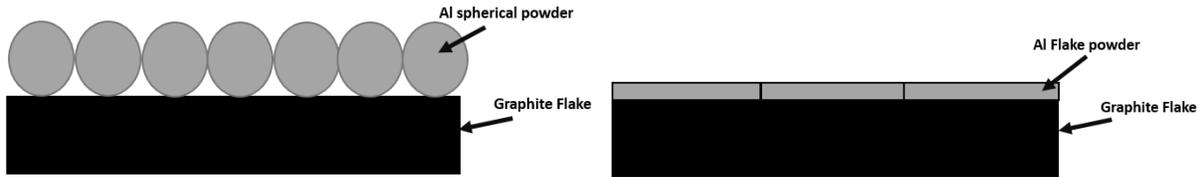


Figure 4.2.b Schéma montrant 2 types de contact Al/GF selon la morphologie de la poudre métallique utilisée

4.3. Elaboration de plaquette d'aluminium

4.3.1. Conditions d'élaboration

L'élaboration de plaquette d'aluminium se fait par broyage planétaire. Cette technique est une voie de synthèse mécanique principalement utilisée pour former des alliages de différentes compositions (mécanosynthèse) [111]. Elle est également utilisée pour la réduction de la taille des poudres et/ou la modification de leurs morphologies [71]. Les conditions d'élaboration de D. Mereib et al. [112] pour des poudres de titane, ont été utilisées comme base de travail pour obtenir des plaquettes d'aluminium :

- Une jarre en acier de 150 mL ; billes en acier
- Un rapport massique $m_{\text{billes}}/m_{\text{poudre}}$ de 20
- Deux diamètres de billes : 5 mm et 10 mm ; Le pourcentage massique de billes est réparti équitablement (50/50) entre les deux tailles de billes
- 2 m% d'acide stéarique
- 5 mL d'IsoPropyl Alcohol (IPA)
- Une atmosphère Argon/Air
- Vitesse de rotation : 200 rpm (rotation par minute)
- 2 minutes de pause toutes les 10 minutes de broyage

La présence conjointe d'acide stéarique et d'alcool isopropylique permet d'éviter la soudure des poudres entre elles. De plus l'IPA permet aussi d'éviter une élévation trop importante de la température au sein de la jarre.

4.3.2. Evolution de la morphologie de poudre en fonction du temps de broyage

Deux poudres métalliques de départ ont été utilisées : Une poudre sphérique monodisperse de diamètre moyen de 10 μm (Al_s; ULTD0065, poudres Hermillon, **Fig. 4.3.a.a**) et un poudre globalement sphérique avec une gamme de taille comprise entre 10 et 50 μm (ECKA Granules atomised 99.5% AS 081, **Fig. 4.3.a.a**). Dans un premier temps, la seconde poudre a été utilisée afin d'affiner les conditions de synthèse. Les temps de broyage effectués sont de 30, 60, 90 et 120 minutes avec des pauses de 2 minutes toutes les 10 minutes (**Fig. 4.3.b** ; poudre ECKA Granules).

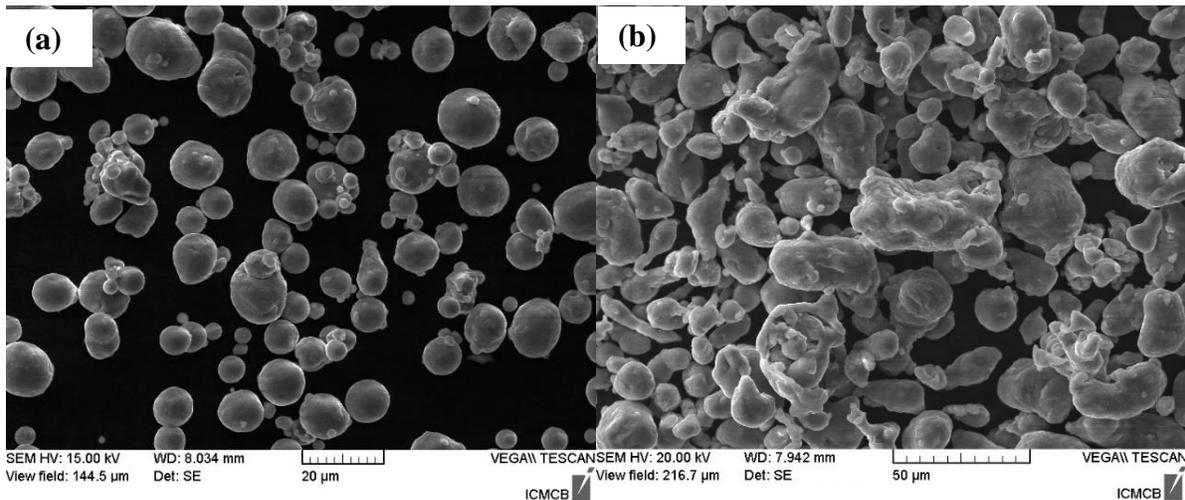


Figure 4.3.a Morphologie des deux poudres d'aluminium utilisées pour la synthèse de poudres plaquettes

Dès les 30 minutes de broyage, la poudre initialement sphérique, est totalement transformée en plaquette. A l'image de la poudre initiale, une large gamme de taille est observée. Les plaquettes d'aluminium ont un diamètre allant de 20 à 90 μm , et une épaisseur allant de 0,5 à 2,5 μm . Pour des temps de broyage plus long, des fragments d'Al sont de plus en plus présents : des plaquettes très fines ont ainsi été observées à la surface de plaquettes plus grandes. En effet, à partir d'une certaine épaisseur, les plaquettes finissent par se fragmenter et forment des agglomérats comme le montre la figure 4.3.b.d.

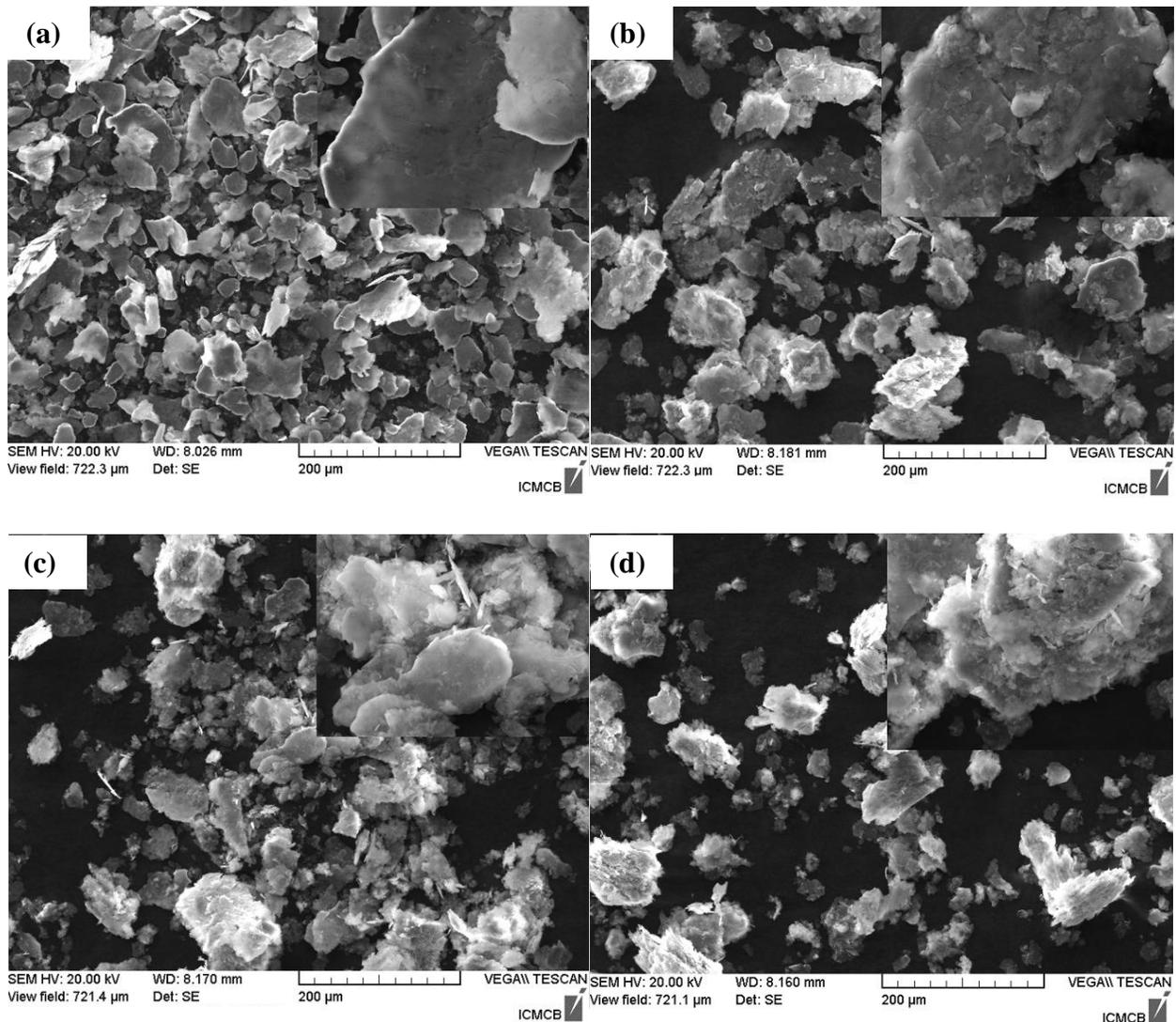


Figure 4.3.b Morphologie des poudres d'aluminium après différents temps de broyage: 30 min (a) ; 60 min (b) ; 90 min (c) ; 120 min (d)

Ainsi le broyage planétaire permet la formation de plaquette d'aluminium pour un temps de 30 minutes. Le mélange acide stéarique + IPA + poudre Al permet la formation d'une "pâte" ayant une certaine viscosité. Durant le broyage, grâce à sa ductilité, l'aluminium se déforme sous l'action des billes en acier. En effet, ces dernières permettent d'effectuer un micro-laminage de la poudre sphérique pour lui donner une morphologie plaquette individualisée comme illustré dans la **Figure 4.3.c**. Le même travail d'optimisation a été effectué pour la poudre Hermillon, qui a l'avantage d'avoir une dispersion en taille plus étroite. Un temps de broyage de 40 minutes a été sélectionné.

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

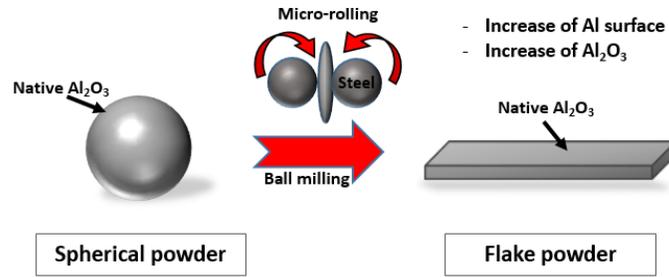


Figure 4.3.c Mécanisme de formation de plaquette d'aluminium par broyage planétaire

4.3.3. Elaboration de plaquette sans acide stéarique

L'acide stéarique et l'IPA, qui joue le rôle de lubrifiant, permettent d'éviter le phénomène de soudure de la poudre. L'utilisation d'acide gras est en effet commune à toutes les études utilisant le procédé FPM étant donné que sa présence n'est pas préjudiciable pour des matériaux de structure. En opposition, la présence d'acide stéarique dans la matrice peut avoir un impact négatif pour des matériaux fonctionnels, notamment sur la conductivité thermique. Ainsi la synthèse de plaquette sans acide gras (IPA maintenu) a aussi été effectuée. De plus pour minimiser le soudage des poudres et une élévation de la température trop importante, le temps de pause est passé de 2 à 5 minutes toutes les 10 minutes. La **Figure 4.3.d** montre ainsi la formation de plaquette d'aluminium sans acide gras. La présence d'IPA sans acide stéarique permet d'éviter le phénomène de soudage même si la présence de fragments métalliques a été observée à la surface des plaquettes. Grâce à sa faible température d'ébullition (82,5°C), le solvant est facilement supprimé par évaporation à température ambiante sous hôte aspirante. La poudre est ensuite placée sous étuve à 60°C. Après tamisage à 50 µm, une poudre plaquette individualisée est obtenue.

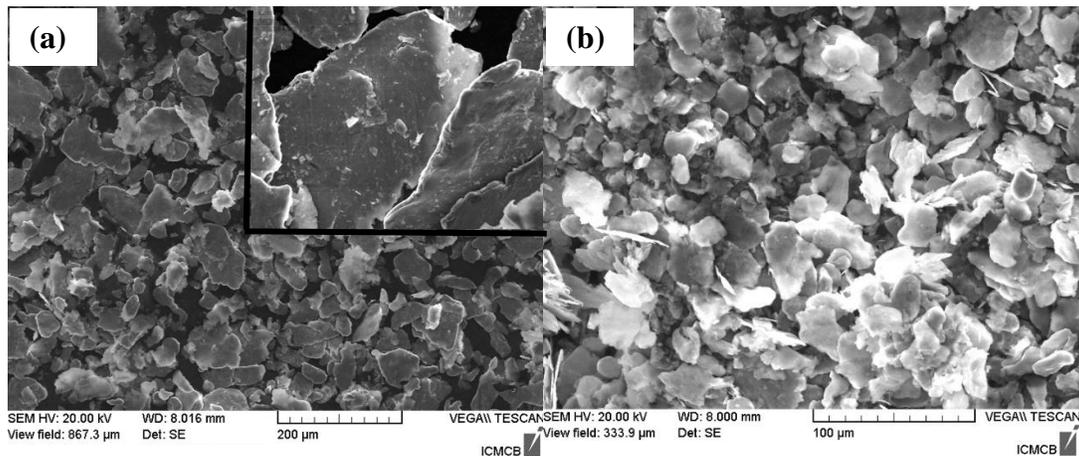


Figure 4.3.d Plaquettes d'aluminium sans acide gras : Poudres ECKA granules (a) et poudres Hermillon (b)

La **figure 4.3.e** montre les diagrammes RX de la poudre d'Al (poudre Hermillon) avant et après broyage. Aucune contamination spécifique (Fe par exemple) induite par les billes en acier n'a été détectée sur la poudre broyée Al_F . L'oxyde d'aluminium, étant amorphe, ne peut être détecté par diffraction des rayons X.

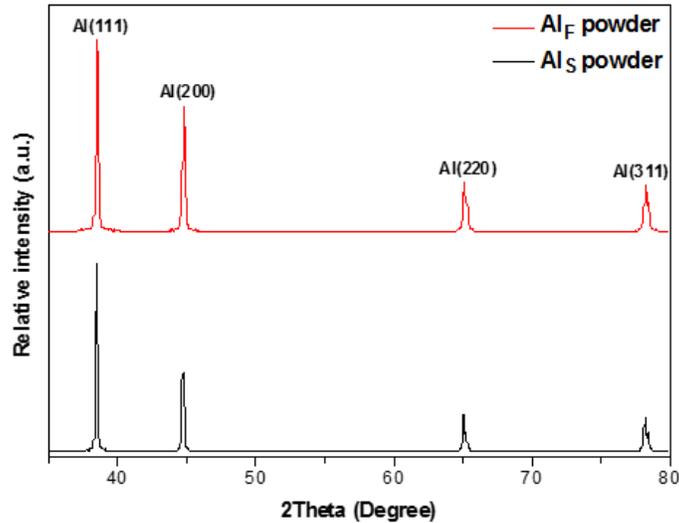


Figure 4.3.e Diffractogramme RX de poudres d'Al : Al_S en noire ; Al_F en rouge

4.4. Elaboration de matériaux composite Al/GF

4.4.1. Matières premières

La **Figure 4.4.a** présente les poudres métalliques et le renfort utilisés pour fabriquer des matériaux composites Al/GF. La poudre sphérique Al_S ((a) ; Hermillon ; $\text{Ø}10\mu\text{m}$) a été utilisée pour synthétiser des plaquettes d'aluminium Al_F ((b) ; $\text{Ø}30\mu\text{m}$; épaisseur $\sim 1\mu\text{m}$). Le renfort ((c) ; Graphite flakes ; Yanxin-Graphite Co., Ltd), possède un diamètre et une épaisseur moyenne de $550\mu\text{m}$ et $30\mu\text{m}$, respectivement.

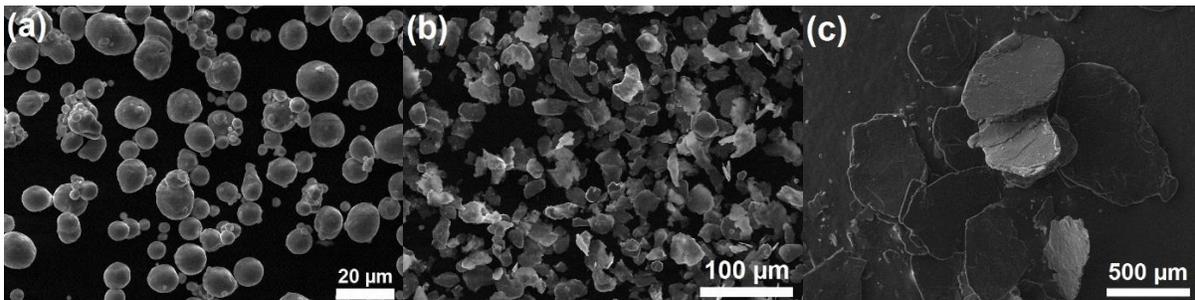


Figure 4.4.a Micrographies des matériaux de départ : poudre Al_S (a) ; poudre Al_F (b) ; Graphite Flakes (c)

4.4.2. Mélange et compaction

L'un des avantages de travailler avec des renforts micrométriques est la facilité avec laquelle la poudre métallique et les GF se mélangent comparé aux renforts nanométriques, où encore aujourd'hui, le mélange reste un challenge. Le mélange conventionnel tri-directionnel (3D) des poudres a été préféré. En effet un mélangeur de type broyeur mécanique risquerait d'endommager le renfort. Par conséquent, les poudres ont été mélangées avec le dispositif de mélange Turbula Mixer (**Figure 4.4.b**) pendant 120 min à 40 rpm. Une fois placé dans le moule, le mélange de poudre est compacté permettant d'assurer un bon contact entre les poudres, réduisant ainsi le volume apparent du mélange de poudres.



Figure 4.4.b Mélangeur tridimensionnel Turbula

4.4.3. Densification

La densification des matériaux composites de cette étude a été réalisée à l'aide d'un procédé de pressage uniaxial à chaud (HPS) avec un chauffage par induction. Les techniques de pressage à chaud dépendent de quatre paramètres principaux : la température, le temps, la pression et l'atmosphère de frittage. Le réglage de ces paramètres influe sur les propriétés physiques finales du matériau. La différence principale entre le pressage à chaud et le frittage libre réside au niveau de la pression. En effet, cette dernière aide le processus de frittage en augmentant la surface de contact entre les grains, réduisant ainsi le temps requis pour une densification complète. De plus pour des taux de renforts élevés, le couplage pression/température est indispensable pour obtenir un matériau composite suffisamment dense.

Le frittage des matériaux composites a été réalisé à l'aide d'une presse Termolab. Il repose sur la combinaison d'un système de chauffage par induction et d'un vérin hydraulique. Le chauffage par induction consiste à chauffer un matériau électriquement conducteur (moule en acier ou graphite) par induction électromagnétique, où un courant alternatif haute fréquence, produit par un générateur radiofréquence, traverse une bobine de cuivre. Les courants alternatifs induisent la

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

formation d'un courant de Foucault, ce qui génère un mouvement d'électrons libres à l'intérieur de la matière composant le moule. La résistance aux mouvements des électrons dans l'acier ou le graphite, conduit, par effet Joule, à l'échauffement du moule qui par conduction chauffe le mélange de poudres qu'il contient. La technique de chauffage par induction est largement utilisée en métallurgie des poudres car elle a l'avantage de chauffer le matériau sans contact direct avec la source de chaleur. L'appareil de pressage à chaud utilisé pour cette étude est illustré à la **Figure 4.4.c**.

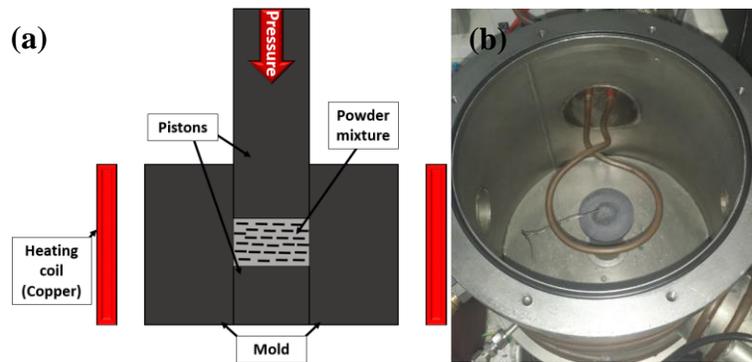


Figure 4.4.c Montage du système HPS : schéma (a) ; photographie de l'intérieure de l'enceinte (b)

En plus de faciliter la densification de matériaux composites, l'application d'une pression uniaxiale durant le frittage permet aussi d'orienter préférentiellement les renforts perpendiculairement à l'axe de pression (**Fig. 2.3.e**). Concernant le procédé FPM, la pression permet aussi d'orienter la poudre métallique perpendiculairement à l'axe de la pression favorisant ainsi leurs empilements (**Fig. 4.4.d**).

Les conditions d'élaborations sont les suivantes : Un palier à 600°C pendant 30 minutes et une pression de 60 MPa. La montée en température se fait en 5 minutes, et le frittage a été réalisé sous vide primaire (voisin de 10^{-2} mbar).

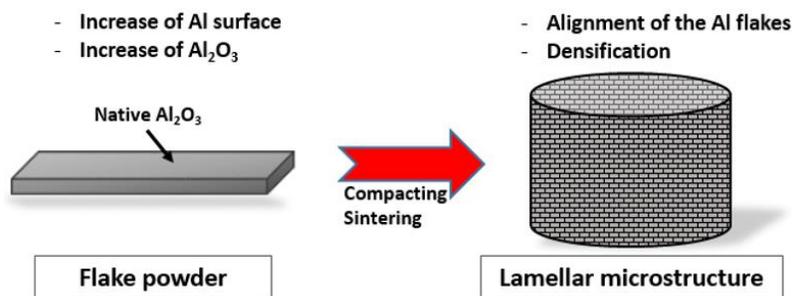


Figure 4.4.d Procédé FPM : Structure lamellaire

4.4.4. Usinage

Après frittage, les matériaux composites sont ensuite usinés pour pouvoir mesurer les différentes propriétés dans les directions parallèle et perpendiculaire aux renforts. Pour les mesures parallèles aux renforts (notées CT_{IP} et CTE_{IP}), les matériaux ont été frittés dans un moule de 10 mm de diamètre permettant d'obtenir des CMM de 10 mm de diamètre et de 8 mm de hauteur. Cela permet de pouvoir trépaner le matériau sur la tranche une pastille cylindrique de 6 mm de diamètre (**Fig. 4.4.e**). Pour les mesures perpendiculaires (CT_{TP} et CTE_{TP}), les matériaux sont consolidés dans des moules de 6 mm de diamètre. Les mesures sont ainsi réalisées directement sur la pastille cylindrique.

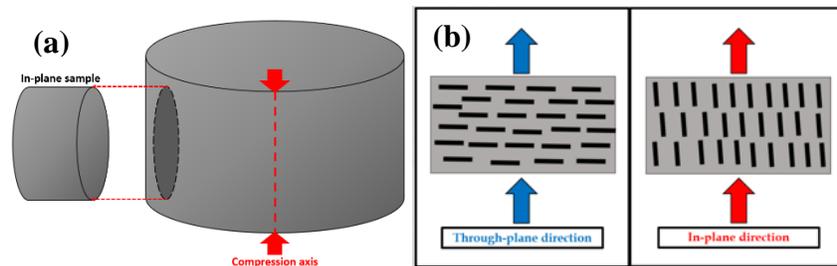


Figure 4.4.e Usinage d'un matériau composite (a) ; Directions de mesure des propriétés thermiques (b)

4.5. Mesures des propriétés physiques

4.5.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique est mesurée de manière indirecte. En effet, des mesures de diffusivité thermique ont été effectuées afin de calculer la conductivité thermique (CT en $W/m.K$) en utilisant la formule suivante :

$$CT = \rho \times C_p \times a \quad (4.1)$$

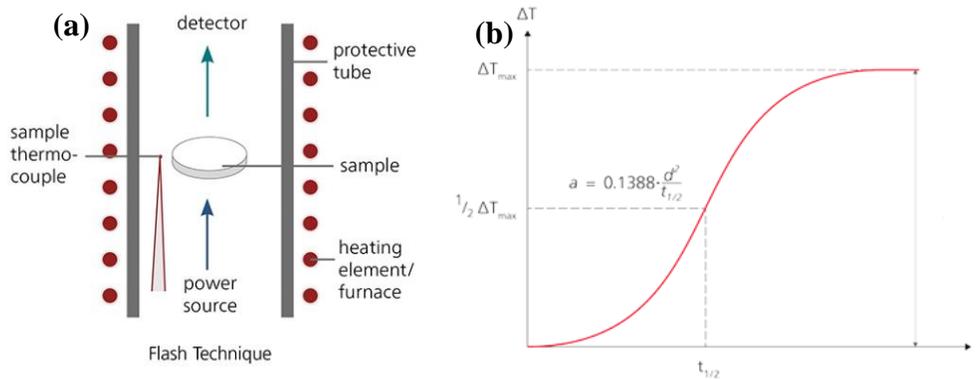
avec ρ , C_p et a représentant la masse volumique (Kg/m^3), la capacité thermique massique ($J/Kg.K$), et la diffusivité thermique (m^2/s) du matériau composite, respectivement.

La diffusivité thermique est mesurée par la méthode laser flash (NETZSCH LFA 457, MicroFlash). Cette propriété physique caractérise la capacité d'un solide à transmettre un signal de température d'un point à un autre de ce matériau. Elle dépend ainsi de la capacité du matériau à conduire la chaleur (sa conductivité thermique) et de sa capacité à accumuler la chaleur (capacité thermique). Pour effectuer une mesure, la surface inférieure de l'échantillon plan est chauffée par un bref pulse

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

d'énergie laser (**Fig. 4.5.a.a**). Le changement de température résultant à la surface supérieure de l'échantillon est alors mesuré avec un détecteur infrarouge. L'évolution typique des signaux est présentée **Figure 4.5.a.b**. Plus la diffusivité thermique de l'échantillon est grande, plus le signal augmente rapidement. En utilisant la valeur de temps à la mi-hauteur du signal ($t_{1/2}$) et l'épaisseur de l'échantillon (d), la diffusivité thermique est ensuite calculée en utilisant la formule suivante :

$$a = 0.1388 \times \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (4.2)$$



Considérant le fait que lors de leur fonctionnement, les drains thermiques sont soumis à une certaine température (50-150°C), les mesures de diffusivité ont été réalisées à 70°C. De plus, la dispersion des mesures de diffusivité est nettement plus faible à 70°C qu'à température ambiante. Les mesures ont été faites sur des échantillons de 6 mm de diamètre et 4-5 mm d'épaisseur.

La masse volumique est mesurée en utilisant le principe d'Archimède avec la formule suivante :

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \times \rho_{eau} \quad (4.3)$$

où ρ_{eau} , m_{air} et m_{eau} représentent la masse volumique de l'eau (1 g/cm³) et les masses de l'échantillon mesurées dans l'air et dans l'eau, respectivement.

La capacité thermique massique des matériaux composites a été calculée par la loi des mélanges selon l'expression suivante :

$$C_P = f_{m,Al} \times C_{P,Al} \times f_{m,GF} \times C_{p,GF} \quad (4.4)$$

Avec $f_{m,i}$ et $C_{p,i}$ représentent la fraction massique et la capacité thermique expérimentale de la matrice et du renfort, respectivement. La C_p de l'aluminium et des GF ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage à 70 °C (DSC 8000 Pyris Diamond PERKIN ELMER). Considérant l'utilisation de deux poudres d'aluminium (sphériques et plaquettes), deux C_p ont été mesurées. GF, AIS et AIF ont une capacité thermique massique de 836, 921 and 916 J/Kg.K, respectivement.

4.5.2. Dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique a été mesuré à l'aide d'un dilatomètre DIL 402C (Netzsch) qui effectue des mesures horizontales directes à partir d'un fichier étalon. L'étalon utilisé est un cylindre en alumine de 6 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur. Un poussoir est ainsi en contact avec un échantillon cylindrique sur lequel une force de 15 cN est appliquée de façon à suivre l'évolution dimensionnelle lors d'une variation de température. Les échantillons mesurés ont un diamètre de 6 mm et une épaisseur de ± 5 mm. La **Figure 4.5.b** présente le profil de température utilisé pour mesurer la dilatation des matériaux composites : il se décompose en deux cycles de montée en température jusqu'à 300°C et de deux descentes en température jusqu'à 40°C avec une rampe de température de 2°C/min.

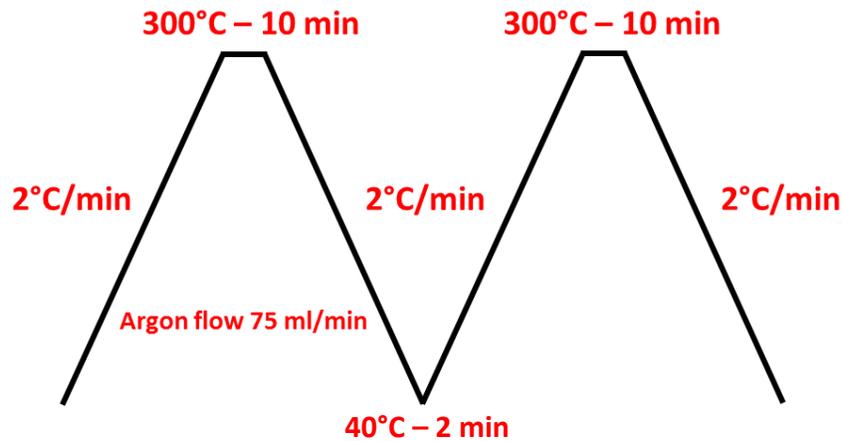


Figure 4.5.b Cycle de température pour les mesures de CTE

Le CTE technique des matériaux composites a été déterminé dans une gamme de température de [50-150°C] qui correspond aux températures de fonctionnement des drains thermiques. Seules les valeurs de CTE correspondant aux descentes en température ont été retenues et moyennées. En effet, lors des montées en température, la rampe de température n'étant pas constante en dessous de 100°C, la fiabilité des valeurs de CTE issues de ces montées est incertaine.

4.6. Comparatif Al_S & Al_F

4.6.1. Microstructure

La caractérisation microstructurale des composites Al/GF a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB, Tescan, VEGA ©). Afin de révéler la microstructure, les composites Al/GF ont été préparés par polissage mécanique à l'aide d'une série de draps de polissage. Les échantillons ainsi polis, ont été placés dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium afin de révéler la microstructure.

La **Figure 4.6.a** montre les microstructures de l'aluminium fritté avec Al_S (a) et avec Al_F (b et c). Concernant Al_S, une microstructure typique d'une poudre sphérique est obtenue. De plus quel que soit le plan de coupe, la microstructure ne change pas : microstructure isotrope. Le comportement est différent pour la poudre plaquette (Al_F). En effet, la micrographie vue de côté (b) et la micrographie vue de dessus (c) montrent des morphologies complètement différentes. Pour la micrographie (b), une structure lamellaire, résultant de l'empilement des plaquettes d'Al, est observée. La morphologie de la vue de dessus correspond à la face des plaquettes : cette structure concentrique correspond à l'empilement des plaquettes d'Al décalées les unes par rapport aux autres. Ainsi, en raison de l'empilement de la poudre Al_F, une microstructure anisotrope est obtenue. De plus, en accord avec la littérature, l'application d'une pression uniaxiale permet bien d'orienter les plaquettes perpendiculairement à l'axe de pression. En effet sous l'action de la pression, les plaquettes vont, dans un premier temps, s'accommoder pour occuper un volume minimal. Cette accommodation implique ainsi une orientation des plaquettes perpendiculairement à la pression. Cependant, il est à noter que des défauts ponctuels d'empilement des plaquettes peuvent être observés générant des déformations des plaquettes d'Al (b).

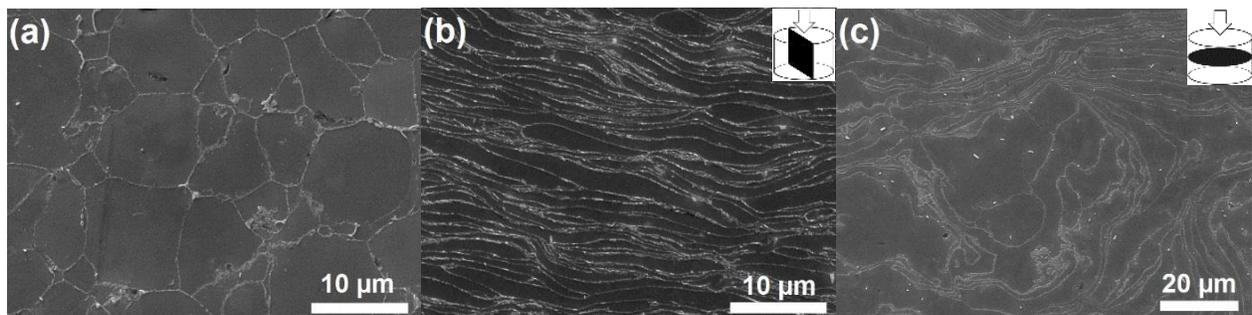


Figure 4.6.a MEB micrographies de poudres d'Al frittées : Al_S (a) ; Al_F vue de côté (a) ; Al_F vue de dessus (b)

4.6.2. Dosage oxygène et azote

La concentration en oxygène et azote dans l'aluminium issu de différentes poudres (Al_S et Al_F), a été quantifiée. Pour ce faire, des analyses d'extraction à chaud ont été réalisées pour déterminer la concentration en éléments O et N (analyseur EMGA-621W oxygène / azote / hydrogène de Horiba). Les éléments contenus dans l'aluminium fritté ont été quantifiés par un détecteur de conductivité thermique (TCD) et un capteur infrarouge non dispersif (NDIR), après combustion dans un four.

Les mesures (**Fig. 4.6.b**) montrent que l' Al_S contient 3380 ppm d'oxygène tandis que l' Al_F contient 17950 ppm d'oxygène, après frittage. L'augmentation de la teneur en oxygène d' Al_F , par rapport aux poudres d' Al_S , est à corréliser avec l'augmentation de la surface spécifique (4 fois supérieure pour Al_F comparée à Al_S [22]) générée par le micro-laminage de la poudre d'Al durant le broyage. En effet, la formation d'une couche d'oxyde de passivation sur la surface nouvellement créée de la poudre d' Al_F , explique l'augmentation de la teneur en oxygène. De plus, une plaquette formée durant le broyage peut à nouveau être déformée et pliée, générant ainsi de la surface d'Al non passivée.

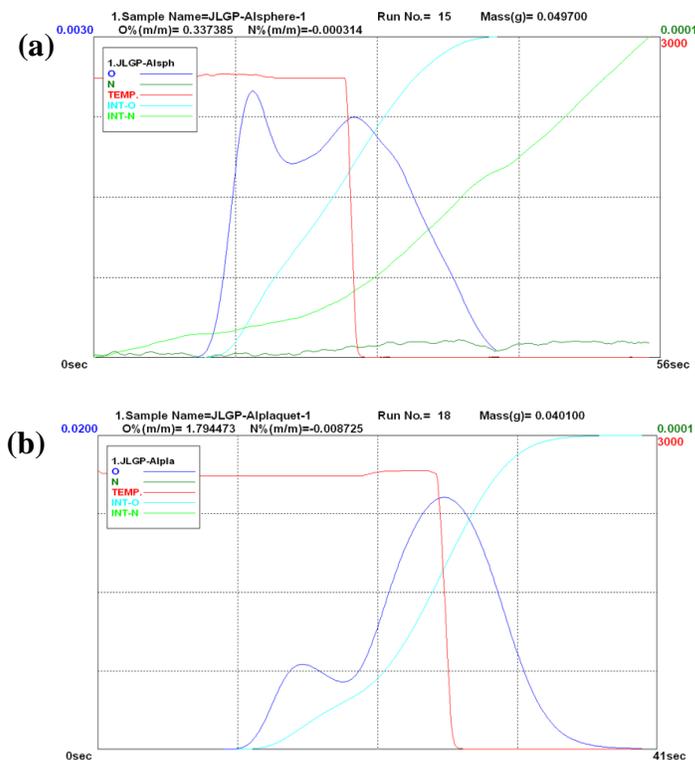


Figure 4.6.b Dosage oxygène : Al_S (a) et Al_F (b) frittés

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

De plus, le diagramme de phase Al-O (**Fig. 4.6.c**), montre que la solubilité de l'oxygène dans l'aluminium est quasi-nulle. Cela indique que tout l'oxygène dosé dans les deux types d'aluminium est présent sous forme d'alumine à la surface des poudres d'Al.

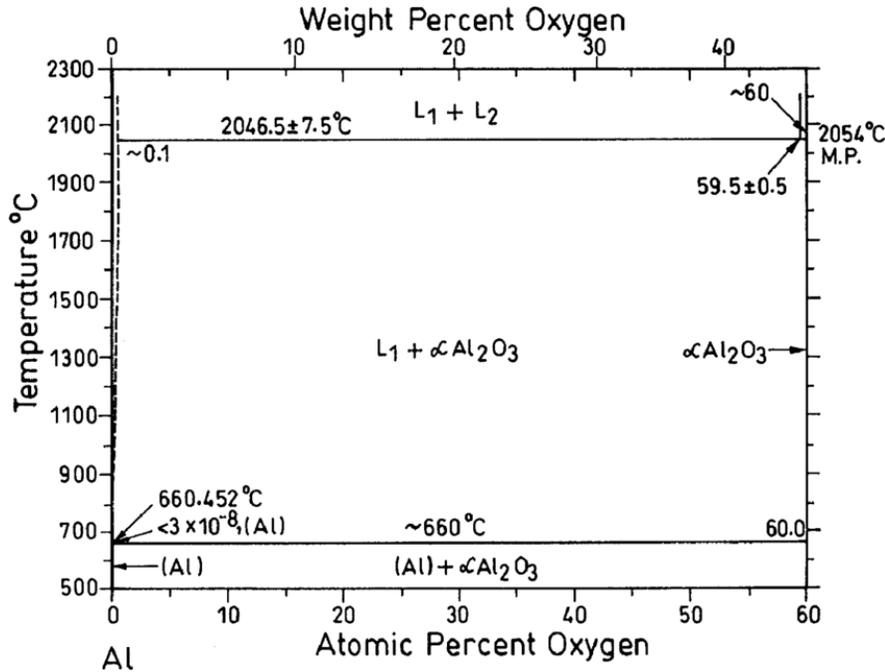


Figure 4.6.c Diagramme de phase Al-O

Avec cette quantité d'oxygène, une estimation de l'oxyde d'aluminium amorphe (densité de 3,05 [114]) a été déterminée pour calculer une densité théorique de matériaux frittés Al_S (2,703) et Al_F (2,713). Ces valeurs seront utilisées pour calculer les densités relatives des matériaux composites Al_S/GF et Al_F/GF. Les densités relatives d'Al_S et Al_F ont été calculées en divisant la densité Archimède par la densité théorique tenant compte de la présence d'alumine. Ainsi Al_S et Al_F ont une densité relative de 99,7% et 99,8%, respectivement. Les deux poudres d'aluminium frittées sont donc denses et ont des taux de densifications quasi-égales.

Concernant l'azote, les quantités dosées pour les deux Al sont négligeables (valeurs inférieure à la résolution minimale de l'appareil de mesure). Cela indique qu'il n'y a pas d'air dans les porosités et laisse donc supposer que le taux de porosité est très faible dans les deux types d'aluminium, ce qui serait en accord avec les mesures réalisées par principe Archimède.

4.6.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique des métaux élaborés à partir de poudre l'aluminium sphérique et plaquette (**Table 4.6.a**) (élaboré avec et sans acide stéarique) ont été mesurées dans les deux directions de mesures (in-plane et through-plane) et comparées à la CT de l'aluminium de haute pureté élaboré par fonderie (exempte d'oxyde et d'impureté). Ce dernier a ainsi une CT de 239 W/m.K quelle que soit la direction de mesure. La poudre de référence utilisée (Hermillon ; Al_s) a, quant à elle, une CT de 217 W/m.K quelle que soit la direction de mesure. Cette diminution s'explique par la présence d'oxyde à la surface de chaque poudre sphérique. Ayant une CT de 20-30 W/m.K, cette couche d'alumine de 5 nm génère une résistance thermique entre chaque grain de poudre. De plus, la présence de porosité résiduelle (0,3%) induit une contribution supplémentaire à la différence de CT entre l'Al haute pureté et l'Al élaboré par métallurgie des poudres.

Table 4.6.a Conductivités thermiques à 70°C de différentes poudres d'aluminium frittées

Matériau	Acide stéarique	CT _{TP} (W/m.K)	CT _{IP}
Al haute pureté [82]	-	239	239
Sphérique (Hermillon)	-	217	217
Plaquette (Hermillon après broyage)	Avec	146	193
	Sans	189	195

Concernant l'Al élaboré par FPM, une diminution de la CT par rapport à l'Al_s, est observée (Table 4.6.a). Cette diminution s'explique par l'augmentation du taux d'alumine dans le matériau Al_F qui a été corrélée à l'augmentation de surface spécifique des plaquettes d'Al par rapport à la poudre sphérique initiale. L'écroutissage de l'Al durant le broyage peut aussi expliquer cette diminution de la CT. De plus, une légère anisotropie est observée entre les deux directions de mesure. En effet, le fait que la CT_{TP} (perpendiculairement aux plaquettes) soit plus faible que CT_{IP}, s'explique par une densité de joint de frittage et donc d'oxyde plus importante dans la direction perpendiculaire aux plaquettes d'Al. Les plaquettes d'Al élaborés avec acide stéarique montrent une forte

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

anisotropie en CT. En effet la CT_{TP} est nettement plus faible avec que sans acide gras. Ce phénomène s'explique par la présence de l'acide stéarique à la surface des plaquettes d'Al. Durant le frittage à 600°C, même si le corps gras se décompose (point de rupture 113°C ; T° d'ébullition 383°C), du carbone amorphe resterait présent à la surface des plaquettes d'Al provoquant ainsi une diminution de la CT dans cette direction.

4.7. Comparatif entre matériaux composites Al_S/GF et Al_F/GF

4.7.1. Microstructure : MEB

La **figure 4.7.a** montre les micrographies en vue de côté des composites Al_S/GF (a, b, c) et Al_F/GF (d, e, f) avec 10, 30 et 50% volumique en GF. Les zones noires correspondent aux renforts et les zones grises à la matrice d'aluminium. Pour ces deux familles de matériaux, l'une fabriqué avec de l'Al_S et l'autre avec de l'Al_F, les GF sont orientées préférentiellement dans un plan perpendiculaire à la direction de la pression. Cependant, concernant les matériaux fabriqués avec la poudre Al_S, des zones de désorientation locales des renforts sont observées quel que soit le taux de renfort (GF dans les cercles rouges) comme cela a été observé dans la littérature [30, 60, 61]. Cependant, il est à noter que l'orientation des renforts dans la matrice s'améliore lorsque le pourcentage volumique en GF augmente. En effet, plus il y a de GF et moins d'Al, plus les renforts vont imposer une orientation caractéristique de leurs morphologies plaquettes c'est-à-dire que sous l'action d'une pression uni-axiale, les GF vont s'orienter perpendiculairement à la pression appliquée durant le frittage.

Concernant les matériaux composites fabriqués avec Al_F, la qualité d'orientation est différente. En effet, les GF sont nettement mieux orientées perpendiculairement à l'axe de pression que dans les matériaux Al_S/GF. Cette différence de qualité d'orientation peut s'expliquer en considérant la morphologie de la poudre d'Al utilisée. Comme expliqué précédemment, les plaquettes d'Al s'orientent perpendiculairement à l'axe de pression. En effet sous l'action de la pression, les plaquettes vont, dans un premier temps, s'accommoder pour occuper un volume apparent minimal. Lorsque les Al_F vont s'accommoder en s'orientant perpendiculairement à la pression, elles vont induire dans le même moment un affinement de l'orientation des GF dans la même direction évitant ainsi des zones de désordre observées dans les matériaux Al_S/GF. Il est à noter néanmoins que quelques GF désorientées peuvent aussi être observées dans le système Al_F/GF. Ainsi le procédé FPM permet une amélioration significative de l'orientation des renforts dans la matrice Al grâce à

la faculté des poudres d'Al à morphologies plaquettes, à s'orienter perpendiculairement à la pression.

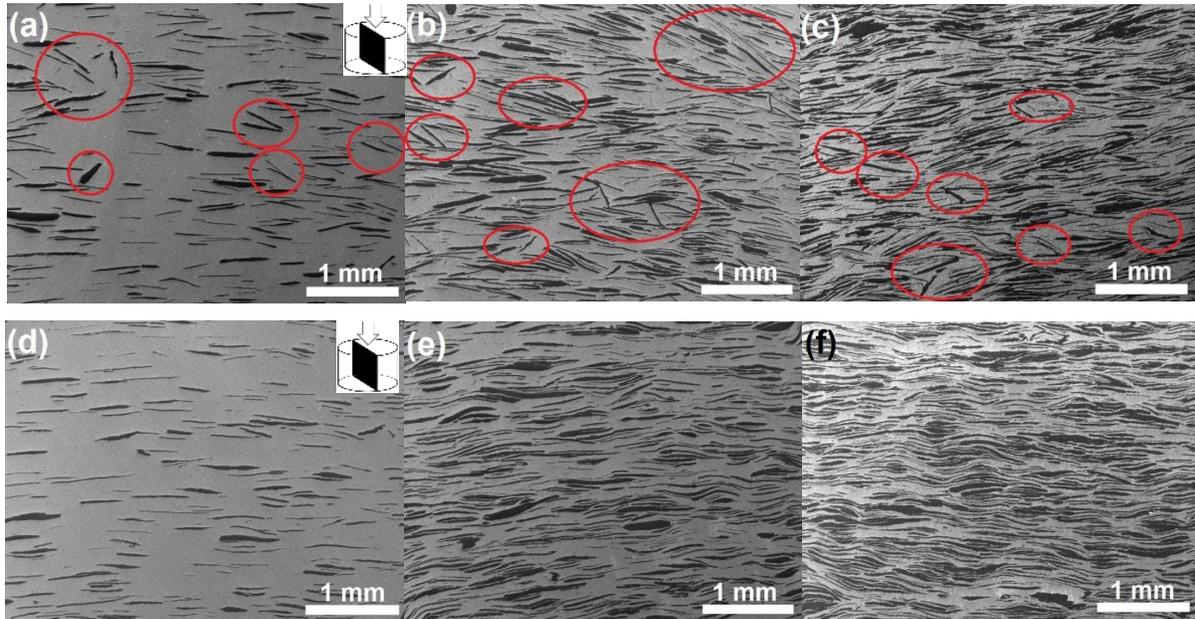


Figure 4.7.a Micrographies MEB (vue de coté) des matériaux composites Al_S/GF (a-c) et Al_F/GF (d-f) avec des taux en renforts de 10 (a,d), 30 (b,e) et 50 %vol. (c,f).

La **figure 4.7.b** présente des micrographies (vue de coté) d'interfaces Al-GF pour les matériaux composites Al_S/GF (a, c, e) et Al_F/GF (b, d, f). Les figures (c) et (d) montrent que la morphologie de la matrice peut avoir un impact sur la morphologie d'interface Al-GF. En effet, dans les matériaux composites Al_S/GF , des déformations du graphite dans certaines zones interfaciales Al/GF sont observées. Sous l'action de la pression, la morphologie de la poudre sphérique induit des déformations du graphite générant des interfaces Al_S/GF irrégulières. Cependant ce phénomène est hétérogène puisque d'autres zones interfaciales restent quant à elles, linéaires.

Dans les matériaux composites Al_F/GF , ce type de déformation n'est pas observé. En effet, la compatibilité de forme entre la poudre Al_F et les GF, permet d'avoir un contact plan-plan et donc une interface Al-GF linéaire. De plus, il est à noter que des zones de contact GF-GF (cercles rouges sur la figure (e) et (f)) de plus en plus nombreux se forment au fur et à mesure que la fraction volumique en renfort augmente et ceci quelle que soit la poudre d'aluminium utilisée.

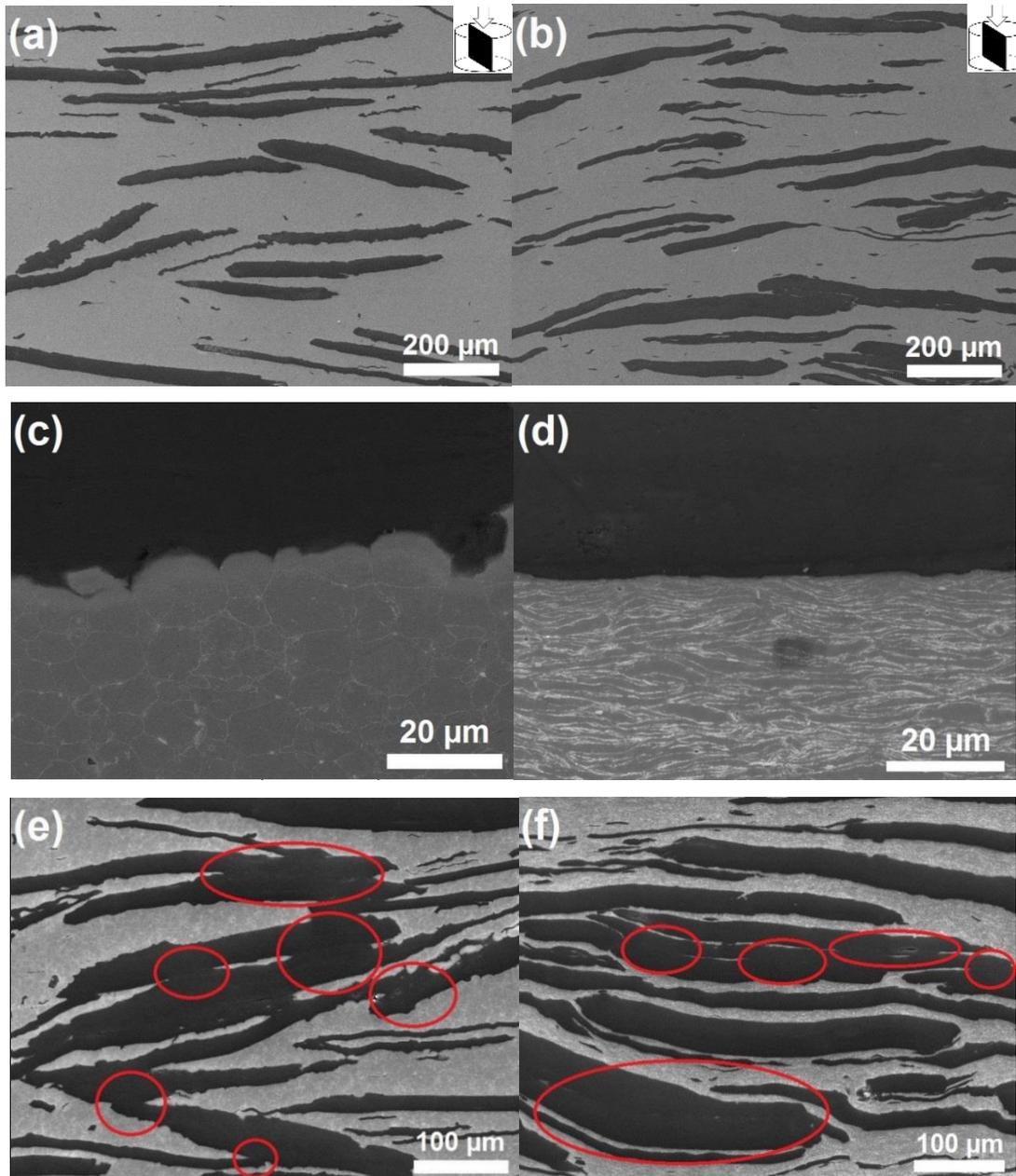


Figure 4.7.b Micrographies MEB (vue de coté) de $Al_S/30\%GF$ (a, c), $Al_F/30\%GF$ (b, d), $Al_S/50\%GF$ (e) et $Al_F/50\%GF$ (f)

Même si la déformation de la surface du graphite pour les matériaux composites Al_S/GF a déjà été observée par H. Kurita [55], V. Oddone [115] et J. Chen [30], aucune explication de ce phénomène n'a été donnée. En tenant compte des propriétés mécaniques des poudres d'Al et des GF, une explication peut ainsi être proposée. Même si Al peut être considéré comme un matériau ductile (déformation proche de 25%), la déformation de la poudre sphérique frittée à 600 °C et 60 MPa est quasi nulle (Fig. 4.7.b.c). En effet la figure 4.7.b.c montre que la morphologie sphérique de la

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

poudre se conserve après frittage. Au contraire, les GF sont considérées comme des matériaux rigides ($E=1109$ GPa) et cassants (déformation proche de 3% [116]). Cependant, le graphite sous forme de nano feuillets (GNS), peut à l'image d'une feuille de papier, se plier et se froisser [117]. Ainsi ces déformations micrométriques correspondent soit à la fracture soit à la pliure des plans graphitiques pour épouser la forme de la poudre sphérique. Ces états hypothétiques de la structure de graphite à l'interface peut ainsi être illustré **figure 4.7.c**. Cette morphologie spécifique sera utilisée afin d'expliquer d'autres propriétés physiques des matériaux composites Al_s/GF.

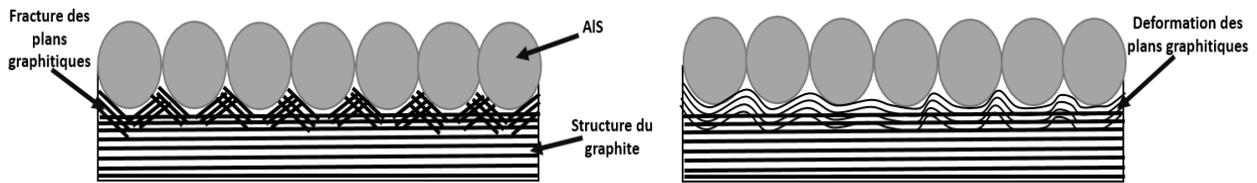


Figure 4.7.c Illustration des états hypothétiques de la structure du graphite à l'interface d'un composite Al_s/GF

4.7.2. Microstructure : MET

Afin d'évaluer la qualité d'interface entre la matrice et le renfort, les matériaux composites Al_s/GF et Al_F/GF ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission (MET ; HF-2000EDX, Hitachi, Japan). Les échantillons d'une épaisseur de 100 μm ont été amincis par polissage ionique (GATAN PISP Model 691, Gatan Inc.).

La **Figure 4.7.d** présente les micrographies MET d'un matériau composite Al_s/GF au niveau de l'interface Al-C. Bien que l'interface Al-GF semble intime sur les micrographies MEB, les observations MET montrent un espacement nanométrique entre la matrice et le renfort (flèches bleues) [55]. En effet un espacement allant jusqu'à une vingtaine de nanomètres est observé. Lors de l'étape de frittage, l'application d'une pression uniaxiale de 60 MPa couplée à une température de 600°C permet d'avoir un contact physique entre la matrice et le renfort. Cependant, le fait que les GF aient un CTE (perpendiculairement aux plans graphitiques) plus élevé que l'aluminium (28×10^{-6} /K contre 24×10^{-6} /K) fait que pendant la descente en température, il y aurait un retrait légèrement plus important du graphite que de l'aluminium formant ainsi un espacement nanométrique. Au niveau du graphite, des décohésions entre les couches de graphite (figure a, c, d) ont été observées (rupture des liaisons Van der Waals). Ce type de décohésion au sein du graphite a aussi été observé par MET dans un système Cu/GF par J. Chen et al. [62].

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

Concernant la réactivité matrice-renfort, la formation de carbure n'a pas été observée à l'interface Al_S -GF. En effet comme expliqué dans la section 2.3.2.2., la présence d'une couche de passivation d'une épaisseur de 3-5 nm inhibe la formation de carbure Al_4C_3 malgré la réactivité du système Al/C.

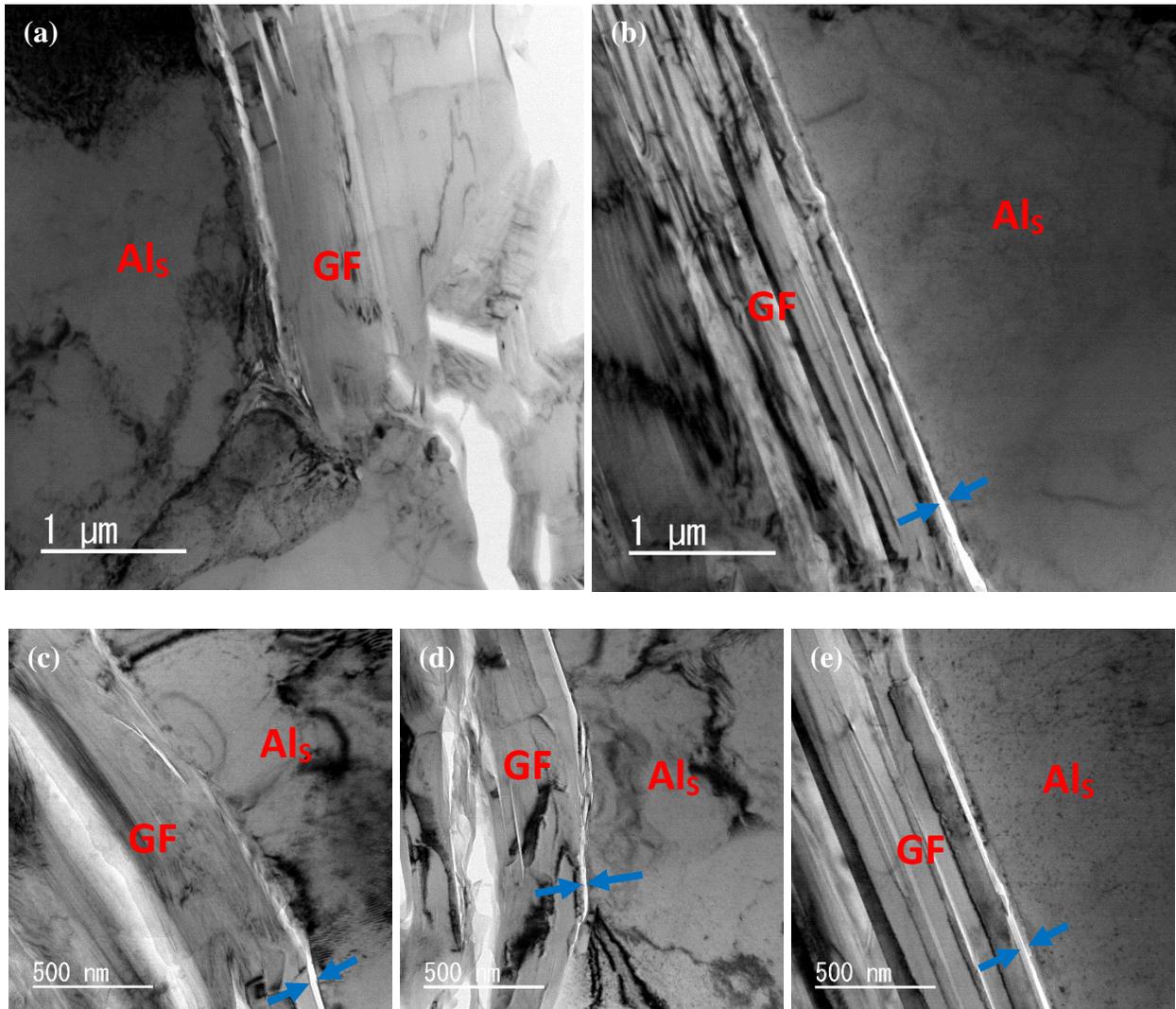


Figure 4.7.d Micrographies MET de composite Al_S /GF

La **Figure 4.7.e** présente les micrographies MET d'un matériau composite Al_F /GF au niveau de l'interface Al-C. Les micrographies (a-d) montrent ainsi que l'interface entre la matrice et le renfort est nettement plus intime à l'interface Al_F -GF qu'à l'interface Al_S /GF. En effet, comme le montrent les figures (b-d), une parfaite adhésion entre la matrice et le renfort est observée. Il est à noter que des espacements nanométriques peuvent aussi être observés à l'interface Al_F -GF (flèches bleues Fig. 4.7.e(a)). Cependant ces espacements restent nettement plus étroits qu'à l'interface Al_S -GF.

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

De plus, la formation de carbure d'aluminium a été observée à l'interface Al_F -GF comme le montre les figures (c-e). En effet plusieurs carbures Al_4C_3 ayant une morphologie de bâtonnets de 350 nm de long et de 50 nm d'épaisseur, ont été observés. Les figures (d, e) montrent aussi la cristallinité du carbure Al_4C_3 . Le carbure possède une structure hexagonale (hR21 [118]) avec des paramètres de maille de $a=b= 0,3335$ nm et $c=0,8542$ nm. Comme pour le système Al_S /GF, des décohésions entre les couches de graphite (figure c, d) ont été observées.

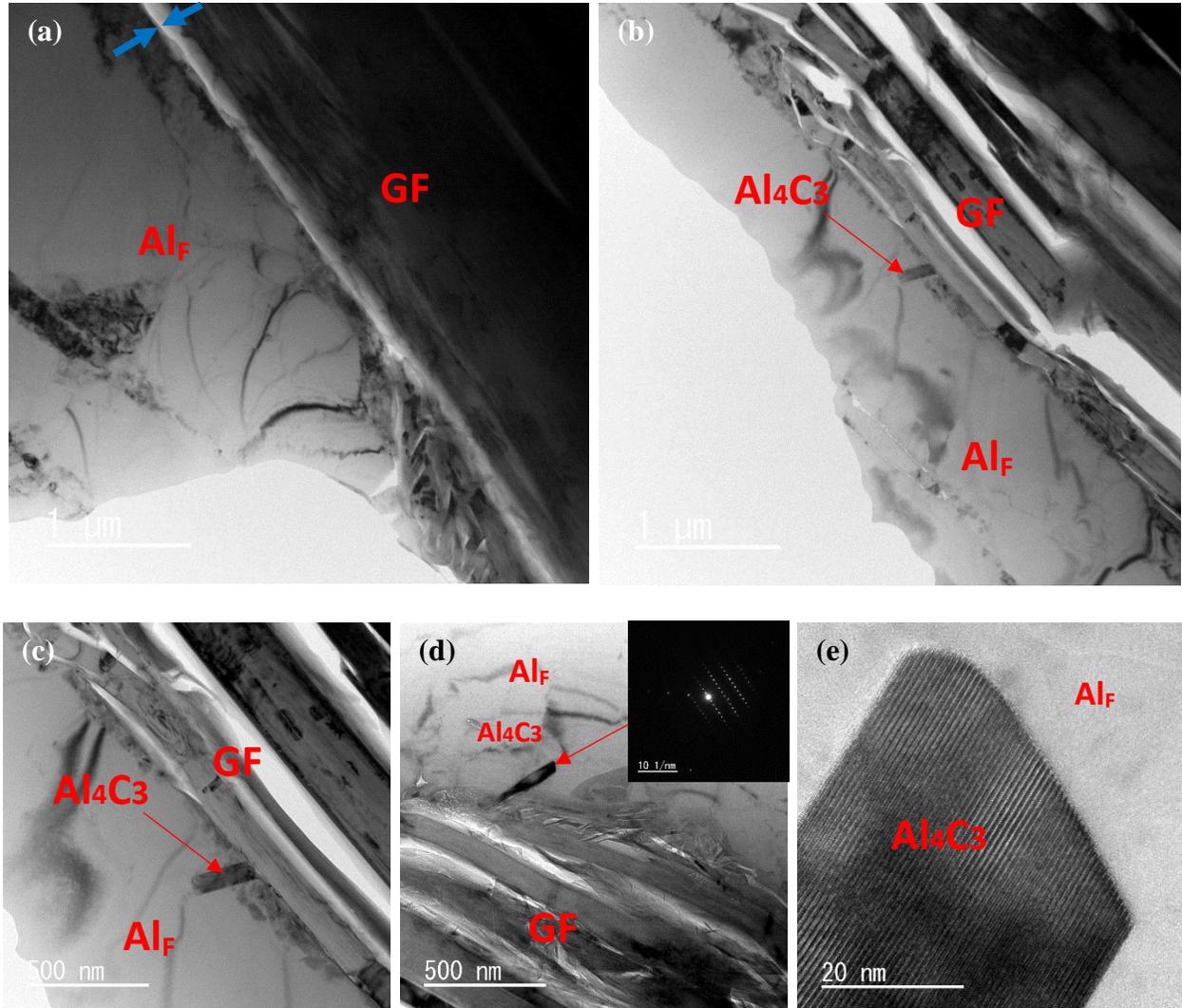


Figure 4.7.e Micrographies MET de composite Al_F /GF

La présence de carbure à l'interface Al_F -GF permet d'expliquer la meilleure adhésion entre la matrice et le renfort observée dans le système Al_F /GF comparé au système Al_S /GF. En effet, comme expliqué précédemment, le fait que les GF aient un CTE (perpendiculairement aux plans graphitiques) supérieure à l'aluminium génère un espacement à l'interface lors de la descente en

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

température. Dans le système Al_F/GF , le fait qu'il y ait une interface chimique entre l'aluminium et le graphite permet de minimiser la formation d'espace à l'interface. En effet la présence ponctuelle de carbures d'aluminium à l'interface permettrait "d'agrafer" la matrice au renfort et donc de minimiser le phénomène de retrait du graphite lors du refroidissement du composite.

Cependant comme expliqué dans la section 2.3.2., la présence d'oxyde à la surface de chaque poudre d'aluminium inhibe la formation de carbure d'aluminium à l'interface. Or, dans le système Al_F/GF , malgré la présence de la couche d'oxyde, la présence de carbure d'aluminium a été démontré (Fig. 4.7.e). Il s'agit donc maintenant de proposer une explication à ce phénomène. La morphologie des poudres est la seule différence entre les deux systèmes étudiés. De ce fait, la formation de carbure est indirectement liée à la morphologie plaquette de la poudre d'aluminium. En effet, l'un des avantages de la poudre Al_F est qu'elle permet un contact plan/plan avec le renfort, qui possède aussi une morphologie plaquette. Ainsi, la poudre Al_F permet un meilleur contact physique avec les GF comparé à la poudre Al_S . Grâce cette compatibilité de morphologie, il y aurait donc un bon contact physique entre la matrice et le renfort dès les premières minutes de frittage, contrairement au système Al_S/GF .

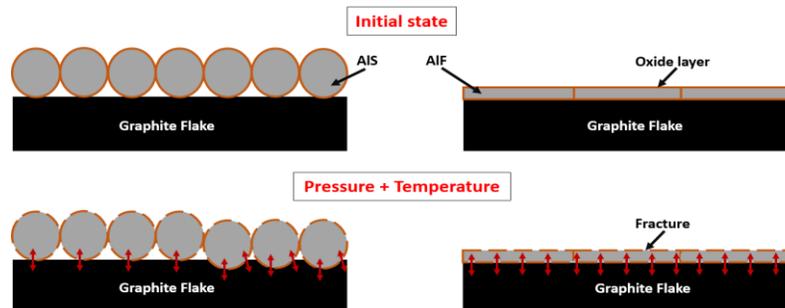


Figure 4.7.f Schéma illustrant les contacts Al_S-GF et Al_F-GF

De plus, lors de l'étape de frittage, le mélange de poudre est soumis à une température de $600^\circ C$ et une pression de 60 MPa. Le couplage température-pression peut provoquer la fracture de la couche d'oxyde recouvrant chaque poudre d'aluminium. En effet, cette couche d'oxyde de quelques nanomètres se fissure en de multiples endroits. Ce phénomène est accentué par la dilatation de l'aluminium qui est nettement plus importante que la dilatation de la couche d'oxyde d'aluminium ($7-8 \times 10^{-6} /K$). Ainsi, le fait qu'il y ait à la fois un contact plan-plan entre l'aluminium et le renfort dès les premiers instants du palier de frittage, et la possible fissuration de la couche d'oxyde permettrait d'augmenter les chemins de diffusion entre l'Al et le carbone dans un système Al_F/GF

(Fig. 4.7.f). Ainsi, la probabilité de former un carbure à l'interface serait donc plus élevée dans un système Al_F/GF que dans un système Al_S/GF . Il y aurait alors diffusion d'atomes de carbone dans l'aluminium au niveau des fissures de la couche d'oxyde et germination-croissance de carbure d'aluminium au niveau de l'interface Al-C.

4.7.3. Spectroscopie Raman du graphite dans un système Al/GF

Les plaquettes de graphite ont été caractérisées en utilisant la spectroscopie Raman près de la zone interfaciale Al-GF pour les matériaux composites Al_S/GF et Al_F/GF dont la surface a été préparée par polissage mécanique (section 4.7.1.). Cette caractérisation permet d'évaluer la présence de défauts de structure dans le graphite. Les analyses Raman ont été réalisées avec un spectromètre Horiba haute résolution équipé d'un détecteur CCD ; sa précision est de $0,1 \text{ cm}^{-1}$. La longueur d'onde λ de la source est de 532 nm, avec une puissance maximale de 10 mW. La puissance du laser a été choisie entre 5 et 10 mW pour éviter le chauffage local des échantillons. Cette plage de puissance est suffisante pour obtenir une bonne résolution. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante avec un objectif x100 (la surface analysée est d'environ $1,6 \mu\text{m}^2$). Les positions et les intensités des bandes sélectionnées ont été déterminées en utilisant la fonction de Lorentz afin de déconvoluer les pics (Fityk 0.9.8) après soustraction du bruit de fond.

Les modes vibrationnels caractéristiques du graphite sont montrés sur la **Figure 4.7.f**. Les bandes à 1580 cm^{-1} et 2700 cm^{-1} correspondent aux bandes G et 2D, caractéristiques des matériaux de type graphite [119]. La bande G correspond aux modes de vibration E_{2g} doublement dégénérés. A 1350 et 1620 cm^{-1} , les bandes nommées respectivement mode D et D' correspondent à des modes induits par la présence de défauts de structure [120]. La bande 2D, ayant un déplacement Raman qui correspond au double de la bande D, est un harmonique de ce dernier [121].

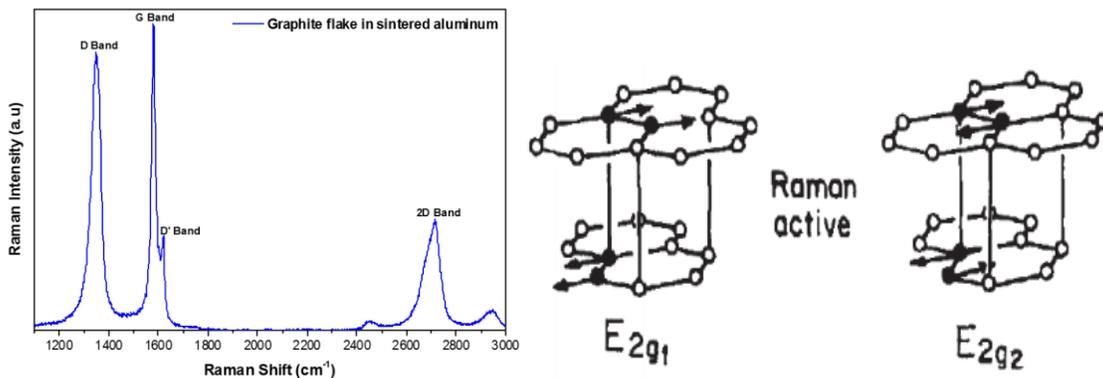


Figure 4.7.g Spectre Raman du graphite dans un système Al/GF

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

La **Figure 4.7.g** montre les micrographies optiques des matériaux composites Al_S/GF et Al_F/GF et les différentes zones où les acquisitions Raman ont été faites (flèche rouge). Comme expliqué précédemment, la poudre sphérique génère des déformations du graphite dans certaines zones interfaciales et en opposition, une interface linéaire a été observée avec la poudre Al_F due à la compatibilité morphologique de type plaquette. Par conséquent, sur les matériaux Al_S/GF , des acquisitions Raman ont été faites sur le graphite entre deux grains sphériques de poudre dans la zone convexe (Zone 1 ; (a)), au milieu de GF (Zone 2 ; (a)) et dans la zone concave (Zone 3 ; (a)). Pour le matériau composite Al_F/GF , les acquisitions Raman ont été effectuées sur le graphite à proximité de la zone interfaciale (Zone A ; (b)) et au milieu du graphite (Zone B ; (b)). Le rapport de l'intensité Raman entre la bande D et la bande G (I_D/I_G) a été calculée pour chaque zone de mesure afin de caractériser la qualité structurale du graphite présent au sein de la matrice aluminium.

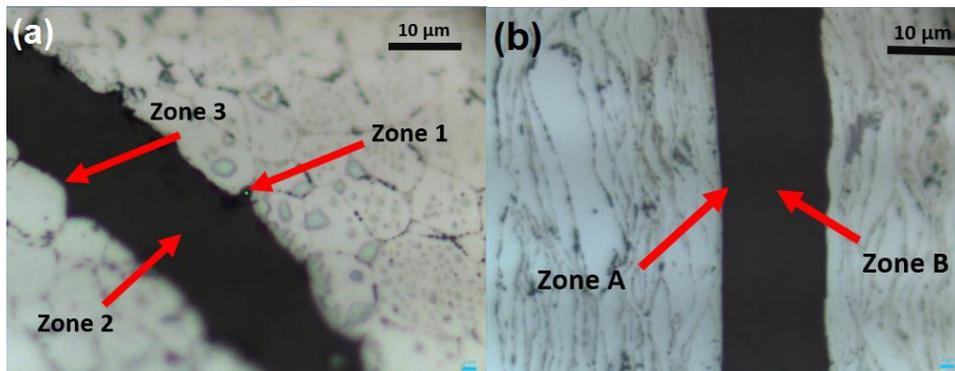


Figure 4.7.h Micrographies optiques des matériaux Al_S/GF (a) et Al_F/GF (b) montrant les différentes zones d'acquisitions Raman

Le **tableau 4.7.a** présente le rapport I_D/I_G (moyenne de trois acquisitions) dans les différentes zones du graphite des matériaux composites Al/GF. Pour les matériaux Al_S/GF et Al_F/GF , au milieu du graphite (Zone 2 et B), un rapport I_D/I_G équivalent est mesuré (0,97 et 0,98, respectivement). Concernant le matériau Al_S/GF au niveau des zones interfaciales, une augmentation du rapport I_D/I_G a été mesuré, comparé au centre du graphite (zone 1 : $I_D/I_G = 1,2$; zone 3 : $I_D/I_G = 1,06$; zone 2 : $I_D/I_G = 0,98$), avec notamment une nette augmentation du rapport I_D/I_G au niveau des pics de graphite (zone 1). Au niveau de l'interface, les composites Al_F/GF ont un I_D/I_G plus faibles (zone A : $I_D/I_G = 0,94$) qu'au niveau des zones interfaciales Al_S-GF . Ainsi, la quantité de défaut dans la structure du graphite est plus importante dans la zone interfaciale où le graphite est déformé par les poudres sphérique.

Table 4.7.a Rapport d'intensité I_D/I_G dans différentes zones du graphite d'un système Al/GF

Al_S/GF	Zone 1	Zone 2	Zone 3
(I_D/I_G)	1,2	0,97	1,06
Ecart-type	0,2	0,03	0,08
Al_F/GF	Zone A	Zone B	-
(I_D/I_G)	0,94	0,98	-
Ecart-type	0,08	0,06	-

Ces résultats tendent à montrer que les déformations des GF induites par la poudre sphérique a pour conséquence la fracture des plans graphitiques (Fig. 4.7.c). En effet, ces fractures provoqueraient une augmentation de la quantité de défauts de structure expliquant ainsi l'augmentation du rapport d'intensité I_D/I_G . Le procédé FPM permettrait donc, grâce à la compatibilité de forme entre Al_F et GF, de minimiser la dégradation structurale du graphite au niveau de l'interface.

4.7.4. Densification

La **Figure 4.7.i** montre l'évolution de la densité relative des matériaux composites Al_S/GF et Al_F/GF en fonction du pourcentage volumique de GF. Le taux de renfort varie de 0 à 50 % volumique par pas de 10%. Chaque valeur correspond à une moyenne de trois densités relatives mesurées sur trois échantillons différents et les barres d'erreur réfèrent à l'écart-type des trois valeurs de densité relative. Les teneurs en oxygène des deux poudres d'Al (Al_S et Al_F), ont été considérées dans le calcul des densités relatives (2,703 et 2,713). Plusieurs caractéristiques peuvent être observées :

- Quelle que soit la poudre d'aluminium utilisée, le HPS permet de fabriquer des matériaux composites avec une densité relative supérieure à 97% pour des taux en renfort allant jusqu'à 50 % vol. Néanmoins une diminution de la densité relative est observée lorsque la fraction volumique en graphite augmente. En plus de la porosité inhérente à la voie de la métallurgie des poudres, la diminution de la densité relative peut être corrélée avec les vides observés par MET à l'interface Al-GF, et les points de contact GF-GF (Fig. 4.7.b (e-f)) présents de manière significative à partir de 30 % vol. en GF. En effet, le processus de frittage n'ayant pas lieu au niveau de ces points de contact GF-GF, induirait une augmentation de la porosité [30].

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

- La densité relative des matériaux composites Al_F/GF est toujours supérieure (ou égale en tenant compte des incertitudes) aux matériaux Al_S/GF . Ce comportement s'explique par le contact plan-plan entre les plaquettes de graphite et d'aluminium. Cela a été confirmé par les analyses MET qui ont montrées une meilleure adhésion entre les GF et Al_F comparé à l'interface Al_S -GF. De plus, à des taux de renfort élevés, la surface spécifique élevée de la poudre Al_F permettrait de minimiser les contacts GF/GF et donc d'augmenter la densité relative des composites Al_F/GF , notamment à 50 % vol. en GF.

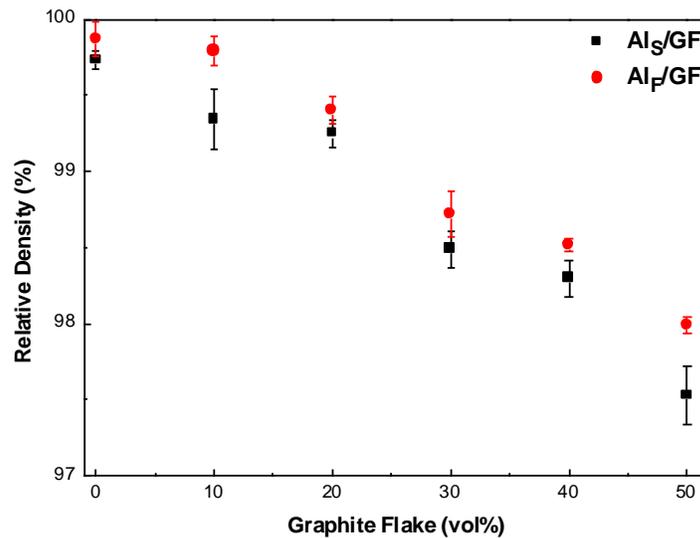


Figure 4.7.i Densités relatives des matériaux composites Al_S/GF (carré noirs) et Al_F/GF (points rouges) en fonction du pourcentage volumique en graphite (GF)

4.7.5. Conductivité thermique expérimentale et théorique

Les Figures 4.7.j et k montrent l'évolution de la conductivité thermique à 70°C des matériaux composites Al_S/GF et Al_F/GF en fonction du pourcentage volumique en graphite (GF), dans la direction in-plane (IP) et through-plane (TP), respectivement. Chaque valeur correspond à une moyenne de trois CT mesurées sur trois échantillons différents et les barres d'erreur réfèrent à l'écart-type des trois valeurs de CT.

Dans la direction in-plane (Fig. 4.7.j), les GF sont orientées parallèlement à la direction de mesure de la conductivité thermique. Ainsi dans cette direction, une augmentation linéaire de la CT_{IP} est observée entre 0 et 40 % volumique en GF (zone I). Dans cette zone, la pente du domaine linéaire est plus faible pour le système Al_S/GF que pour le système Al_F/GF . En effet, à partir de 20 % vol.

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

la CT_{IP} des matériaux Al_F/GF est supérieure à celle d' Al_S/GF . Pour un taux en GF de 50 % vol., la différence de CT_{IP} entre les deux composites qui est d'environ 50 W/m.K, correspond à une augmentation de 12,5% en faveur des matériaux Al_F/GF . Ce phénomène s'explique par une orientation optimisée des GF dans la matrice Al_F , une interface Al_F-GF intime avec très peu de nano espacements, la formation de carbure Al_4C_3 et une densité relative plus élevée pour les matériaux composites Al_F/GF , comme expliqué précédemment. De plus le contact plan-plan entre la matrice et le renfort permet d'éviter la dégradation de la structure du graphite près de l'interface. Ainsi, malgré une plus faible CT_{IP} de l' Al plaquette, le procédé FPM permet d'améliorer la CT_{IP} des matériaux composites à renfort plaquette comparé aux matériaux élaborés par métallurgie des poudres conventionnelle.

Entre 40 et 50 % vol., une diminution de l'augmentation de la CT_{IP} est observée (zone II) pour les deux familles de matériaux composites avec une pente plus ou moins équivalente. Cette diminution est principalement liée au taux de porosité qui devient trop important ($> 2\%$) pour une fraction volumique en GF supérieure à 40 % vol. comme l'a montré la Figure 4.7.i. Malgré cet affaissement, l'ajout de 50 % vol. en GF permet d'atteindre une conductivité de 450 W/m.K.

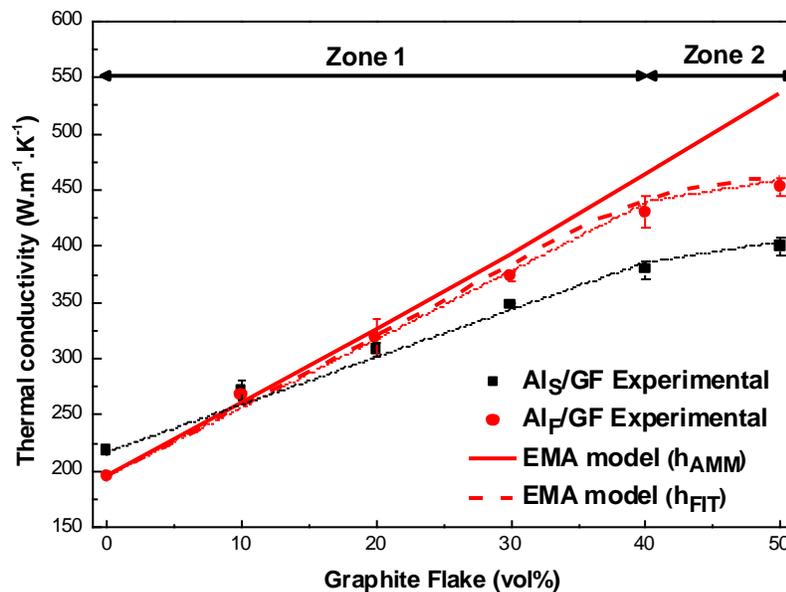


Figure 4.7.j Comparaison entre les CT des composites Al_S/GF (carré noir) et Al_F/GF (point rouge) avec les CT théoriques calculées avec le model EMA dans la direction in-plane (// aux GF)

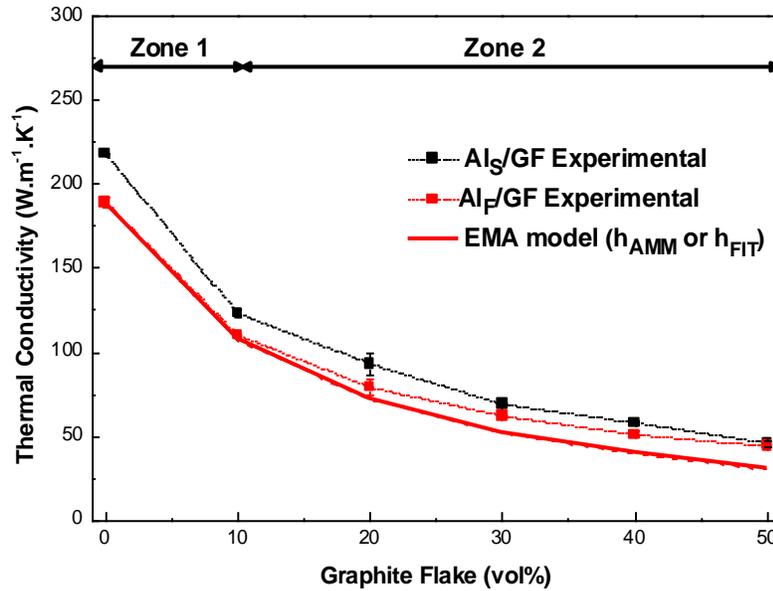


Figure 4.7.k Comparaison entre les CT des composites Al_S/GF (carré noir) et Al_F/GF (point rouge) avec les CT théoriques calculées avec le model EMA dans la direction through-plane (\perp aux GF)

Dans la direction through-plane (**Fig. 4.7.k**), les GF sont orientées perpendiculairement à la direction de mesure de la conductivité thermique. Comme expliqué dans la section 1, la CT_{TP} des GF perpendiculairement aux plans graphitiques est de 5-10 W/m.K. Par conséquent, avec un taux en renfort variant entre 0 à 50%, la conductivité thermique diminue de 190 et 218 W/m.K pour Al_F et Al_S, respectivement, à 45 W/m.K. De plus, la différence de CT_{TP} entre les matériaux composites Al_S/GF et Al_F/GF diminue lorsque la fraction volumique en GF augmente, jusqu'à tendre vers une valeur commune. Ce comportement est à première vue contre intuitif. En effet, l'orientation optimisée des GF dans la matrice Al_F devrait entraîner des CT_{TP} inférieurs aux matériaux Al_S/GF. Cela indique que d'autres facteurs favorisent l'augmentation de CT_{TP} : la densité relative supérieure des matériaux Al_F/GF et l'interface Al_F-GF plus étroite permettraient de compenser l'effet de l'orientation du renfort sur la CT_{TP}. Tous ces facteurs expliquent ainsi la diminution de l'écart de CT_{TP} entre les matériaux composites Al_S/GF et Al_F/GF.

De plus, contrairement à la direction in-plane, la courbe a le comportement d'une fonction inverse: une diminution drastique de la conductivité thermique de 0 à 10 vol% de GF (Zone I : 43% de diminution) et une diminution plus lente de la conductivité thermique de 10 à 50% volumique de GF (zone II : 62% de diminution). Aucune explication réelle ne peut être donnée afin d'expliquer

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

le comportement de la CT dans la zone I. L'une des hypothèses est que la percolation géométrique étant dépassée dès 10% vol. en GF, il se forme un chemin continu de GF bloquant le flux thermique, et provoquant ainsi une diminution brutale de la CT_{TP} . Dans la zone II, l'évolution des valeurs de CT est cohérente avec le pourcentage volumique en graphite.

Comme il a été montré dans la section 3.2.4., le calcul de CT théorique peut être effectué en utilisant différents modèles. Le modèle EMA (eq. 3.20 et 3.21) [92] a été choisi pour prédire les CT du système Al/GF [33], afin de les comparer aux valeurs expérimentales obtenues. L'orientation, la géométrie, les CT intrinsèques des GF et de la matrice Al sont les facteurs qui ont été considérés pour calculer la CT théorique (K) des matériaux composites. Considérant la qualité d'orientation du système Al_F/GF (Fig. 4.7.a), un angle θ de 0° a été utilisé ; ainsi $\langle \cos^2\theta \rangle \rightarrow 1$. L'expression simplifiée du model EMA est donc :

$$K_{IP} = K_m + \frac{fK_m}{S_L(1-f) + \frac{K_m}{K_L^{eff} - K_m}} \quad (3.24)$$

$$K_{TP} = K_m + \frac{fK_m}{S_T(1-f) + \frac{K_m}{K_T^{eff} - K_m}} \quad (3.25)$$

avec m, L et T faisant référence à la matrice, et au renfort dans la direction longitudinale et transversale. f et S représentent la fraction volumique en renfort et le facteur géométrique du renfort. ($S_L = \frac{\pi t}{4D}$ et $S_T = 1 - \frac{\pi t}{2D}$ où D et t représentent le diamètre et l'épaisseur du renfort, respectivement). Dans le but de tenir compte de la résistance thermique d'interface, K_L et K_T ont été remplacées par une conductivité thermique effective K_i^{eff} permettant ainsi d'introduire la conductance thermique d'interface h [93] :

$$K_L^{eff} = \frac{K_L}{\frac{2K_L}{hD} + 1} \quad (3.26)$$

$$K_T^{eff} = \frac{K_T}{\frac{2K_T}{ht} + 1} \quad (3.27)$$

Basé sur le modèle AMM, la conductance thermique h ($W/m^2.K$) peut ainsi être calculée grâce à l'expression suivante :

$$h_{AMM} \cong \frac{1}{2} \rho_m C_m \frac{v_m^3}{v_r^2} \frac{\rho_m v_m \rho_r v_r}{(\rho_m v_m + \rho_r v_r)^2} \quad (3.12)$$

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

où ρ , C and ν représentent, la masse volumique en Kg/m^3 , la capacité thermique en J/Kg.K et la vitesse de phonon (Debye) en m/s , respectivement. Les indices m et r font références à la matrice et au renfort, respectivement. Les valeurs utilisées pour calculer h sont présentées dans le **Tableau 4.7.b**. Ainsi la conductance thermique calculée avec l'équation 3.12 pour un système Al_F/GF , est de $4,62 \times 10^7 \text{ W/m}^2.\text{K}$, ce qui est en accord avec la valeur calculée par C. Zhou et al. [58]. En considérant la conductance thermique, les CT effectives des GF ont été calculées avec les équations 3.26 et 3.27.

Table 4.7.b Paramètres utilisés pour calculer la conductance thermique d'un composite Al_F/GF

Material	Density (Kg/m^3)	Specific heat (J/Kg.K)	Debye phonon velocity (m/s)	Ref.
Graphite	2260	836	14800	[122]
Al_F	2713	916	3595	[84]
Al_4C_3	2360	809	8306	[41]

Les **Figures 4.7.j** montre les valeurs théoriques de K_{IP} (ligne continue rouge), calculées en utilisant les équations 3.24, 3.26 et 3.12 pour les matériaux composites Al_F/GF . Pour une fraction volumique GF inférieure à 40%, le modèle théorique suit le comportement expérimental du système Al_F/GF . A partir de 40% en volume de GF (zone 2), une discordance significative est observée entre le modèle EMA et les CT expérimentales des composites Al_F/GF . Il est à noter que les CT expérimentales des composites Al_F/GF sont nettement plus proches des valeurs du modèle EMA que le système Al_S/GF .

Pour adapter la CT théorique aux valeurs expérimentales, la conductance thermique h_{FIT} à l'interface Al-GF a été ajustée (ligne rouge pointillée sur la Fig. 4.7.j). Ainsi, le modèle suit les valeurs expérimentales du système Al_F/GF avec une conductance thermique (h_{FIT}) égale à $2,8 \times 10^7 \text{ W/m}^2.\text{K}$ dans la zone 1 et $1,15 \times 10^7 \text{ W/m}^2.\text{K}$ dans la zone 2. La différence entre la conductance thermique calculée en utilisant le modèle AMM (h_{AMM} est égal à $4,62 \times 10^7 \text{ W/m}^2.\text{K}$) et les valeurs h_{FIT} peut s'expliquer par le fait que le modèle AMM est basé sur l'hypothèse d'une interface Al-GF rectiligne et un contact mécanique parfait. En réalité, il existe différents types d'interfaces :

- Une interface mécanique Al- Al_2O_3 -GF due à la couche de passivation présente sur les poudres d'aluminium.

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

- Une interface Al-Al₂O₃-nanovide-GF générée par le retrait plus important du graphite par rapport à l'aluminium lors du refroidissement.
- Une interface ponctuelle Al-Al₄C₃-GF favorisée par la fissuration de la couche d'alumine sous l'action de la température et de la pression.
- Une interface GF-GF générée par les contacts entre les renforts.

Contrairement aux deux premiers types d'interfaces, celle-ci favorise le transfert thermique entre la matrice et le renfort. En effet la conductance interfaciale Al-Al₄C₃ et Al₄C₃-GF sont de $18,6 \times 10^7$ W/m².K et de $58,2 \times 10^7$ W/m².K, respectivement. La conductance thermique totale d'une interface Al-Al₄C₃-GF peut ainsi être calculée en additionnant les résistances thermiques d'interface : $R_{Al-Al_4C_3-GF} = (1/h_{Al-Al_4C_3-GF}) = (1/h_{Al-Al_4C_3}) + (1/h_{Al_4C_3-GF})$. Ainsi la conductance totale $h_{Al-Al_4C_3-GF}$ est de $14,1 \times 10^7$ W/m².K ce qui est supérieure à h_{Al-GF} ($4,62 \times 10^7$ W/m².K). Ainsi, la formation de carbure à l'interface Al-GF permettrait d'augmenter la conductance thermique d'interface Al-C même si l'épaisseur du carbure et de ses propriétés intrinsèques doivent être prises en compte.

Ensuite, la diminution de h_{FTT} entre les zones 1 et 2 doit être corrélée avec la formation significative de contact GF-GF (et donc de porosité) qui doivent être considérées comme un type d'interface supplémentaire avec sa propre conductance.

La Fig. 4.7.k montre les valeurs théoriques de K_{TP} pour les matériaux composites Al_F/GF (ligne rouge). Dans cette direction, les prédictions du model EMA sont en assez bon accord avec les CT_{TP} expérimentaux des matériaux composites Al_F/GF. De plus la Fig. 4.7.k montre que la valeur de la conductance h (h_{amm} ou h_{FTT}) n'a pas d'influence significative sur la CT_{TP} . En effet, la CT intrinsèque de GF est significativement plus faible (10 W/m.K) que celle de la matrice Al. Dans cette direction de mesure, les GF tendent à ralentir le flux thermique. Par conséquent, le transfert de chaleur est principalement assuré par la matrice Al. La conductance thermique interfaciale a donc nettement moins d'effet sur le CT_{TP} des matériaux composites.

4.7.6. Expansion thermique

4.7.6.1. Résultats expérimentaux

L'évolution du coefficient de dilatation thermique (CTE technique ; entre 50°C et 150°C) des matériaux composites Al_S/GF et Al_F/GF en fonction du pourcentage volumique en graphite (GF), ont été mesurés dans la direction in-plane (IP) et through-plane (TP), respectivement. Concernant

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

les différents métaux utilisés, des CTE de $25 \times 10^{-6} /K$ et de $24,6 \times 10^{-6} /K$ ont été mesurés pour Al_S et Al_F , respectivement. Contrairement à la CT, la quantité d'oxyde (alumine : $7-8 \times 10^{-6} /K$) qui est plus importante dans Al_F , a un impact très faible sur le CTE dans les deux directions de mesure (IP : $24,6 \times 10^{-6} /K$; TP : $24,7 \times 10^{-6} /K$).

La **Figure 4.7.l** montre l'évolution du CTE dans la direction in-plane. Dans cette direction, les GF sont orientées parallèlement à la direction de mesure du CTE. Ainsi dans cette direction, les GF ayant un CTE de $-1 \times 10^{-6} /K$, une diminution significative du CTE_{IP} est attendue lorsque le renfort est ajouté à la matrice. Cependant, la Fig. 4.7.l montre que l'ajout de GF n'a pas d'effet significatif sur le CTE_{IP} . En effet, pour le système Al_S/GF , le CTE passe de $25 \times 10^{-6} /K$ à $21,8 \times 10^{-6} /K$ avec 50 % vol. en GF. De plus, le procédé FPM n'a pas d'effet significatif sur le CTE_{IP} comparé à la métallurgie des poudres conventionnelle ($Al_S/50\% volGF$: $21,8 \times 10^{-6} /K$; $Al_F/50\% volGF$: $21,7 \times 10^{-6} /K$).

La **Figure 4.7.m** montre la variation de $\Delta L/L_0$ en fonction de la température pour un matériau Al_F et $Al_F/50\% vol.GF$, dans la direction in-plane. Durant la première montée (droite verte), un effet de relaxation de contraintes due au mode d'élaboration et/ou à l'usinage de l'échantillon, est observé. Après la première montée, les valeurs se stabilisent et conduisent à des valeurs de pentes très proches. De plus, dans cette direction, aucune dérive significative de la courbe de dilatation n'a été observée au fil des cycles thermiques que ce soit pour Al_S/GF ou pour Al_F/GF . Cela indique ainsi qu'il n'y a pas de déformations plastiques de l'échantillon dans cette direction.

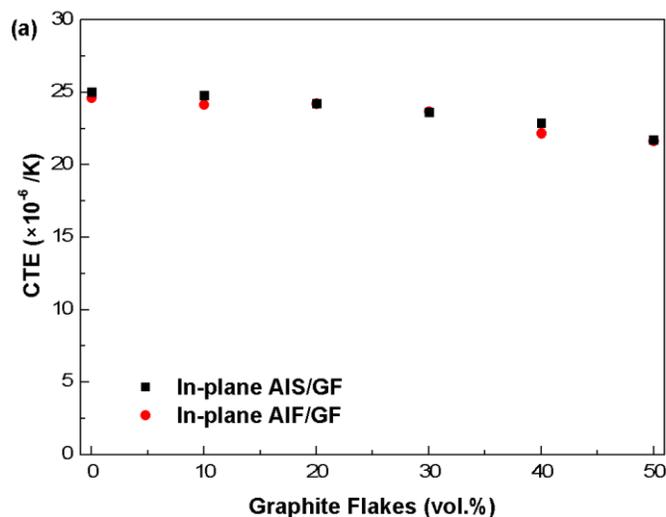


Figure 4.7.l Evolution du CTE technique en fonction du pourcentage volumique en Graphite dans la direction In-plane, entre $50^{\circ}C$ et $150^{\circ}C$

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

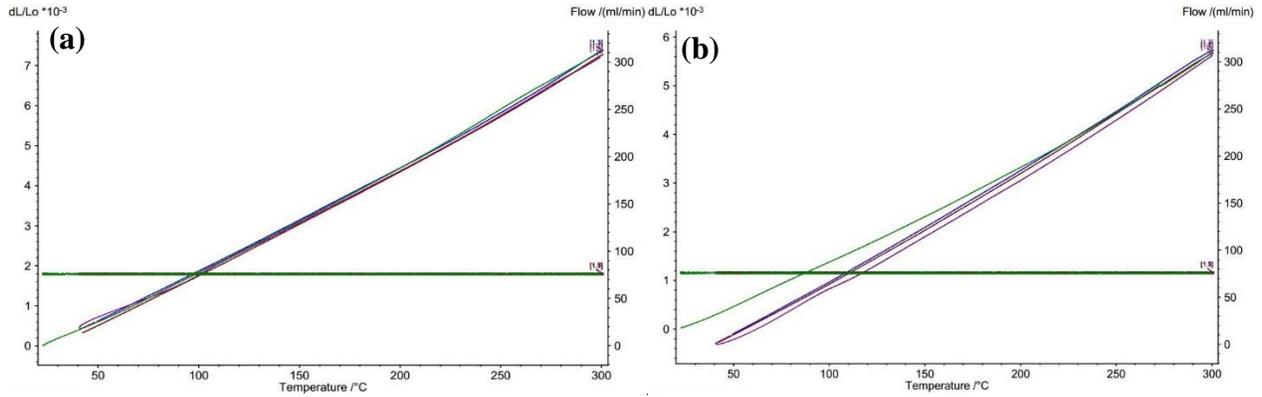


Figure 4.7.m $\Delta L/Lo$ en fonction de la température pour les matériaux Al_F (a) et $Al_F/50\%GF$ (b)

La **Figure 4.7.n** montre l'évolution du CTE dans la direction through-plane. Dans cette direction, les GF sont orientés perpendiculairement à la direction de mesure du CTE. Ainsi dans cette direction, le graphite et l'aluminium ayant des CTE de $28 \times 10^{-6} /K$ et $25 \times 10^{-6} /K$ respectivement, l'ajout de renfort ne devrait pas générer de variation significative du CTE_{TP} . Cependant, la Fig. 4.7.n montre que l'ajout de GF fait varier drastiquement le CTE_{TP} . En effet, une diminution significative du CTE_{TP} est observée, jusqu'à atteindre des valeurs négatives ; cela signifie que l'échantillon se rétracte lorsque la température augmente. De plus, en comparant les matériaux Al_S/GF et Al_F/GF , aucune différence significative n'est observée pour 10 et 20 % vol. en GF. Cependant, à partir de 30% volumique en renfort, un écart croissant du CTE_{TP} est observé, avec des valeurs inférieures pour le système Al_F/GF . En effet, le matériau composite $Al_S/50\%vol.GF$ a un CTE_{TP} de $-10,5 \times 10^{-6} /K$ alors que le composite $Al_F/50\%vol.GF$ a un CTE_{TP} de $-19,3 \times 10^{-6} /K$.

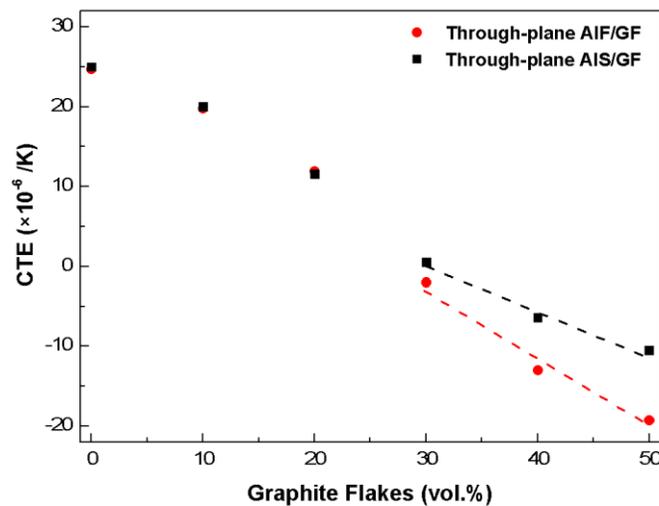


Figure 4.7.n Evolution du CTE technique en fonction du pourcentage volumique en Graphite dans la direction through-plane, entre 50°C et 150°C

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

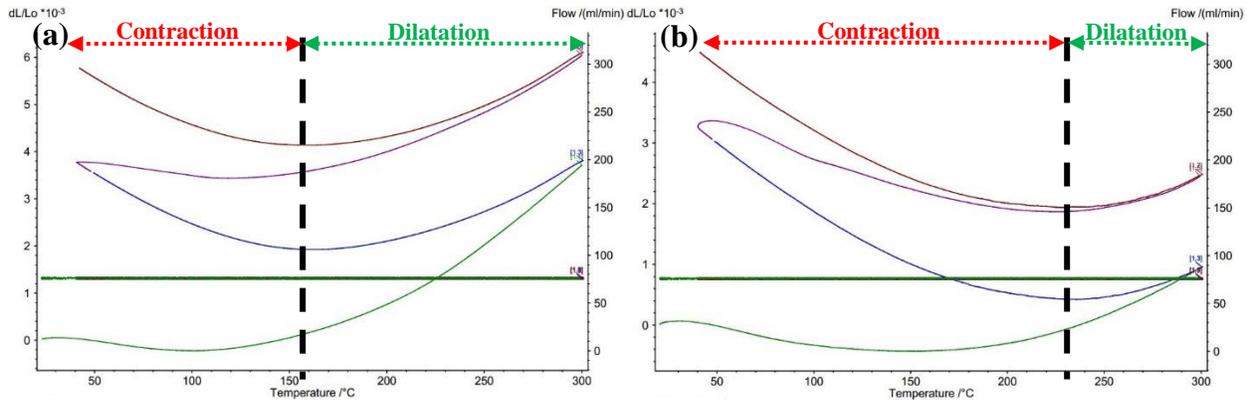


Figure 4.7.o $\Delta L/L_0$ en fonction de la température pour les matériaux $Al_S/50\%GF$ (a) et $Al_F/50\%GF$ (b)

La **Figure 4.7.o** montre la variation de $\Delta L/L_0$ en fonction de la température pour les composites $Al_S/50\% \text{ vol. GF}$ et $Al_F/50\% \text{ vol. GF}$, dans la direction through-plane. Plusieurs informations peuvent être tirées de cette figure. En effet, quel que soit le type de matériau, deux domaines distincts peuvent être observés : un domaine basse température où l'échantillon se rétracte et un domaine haute température, où l'échantillon se dilate. De plus la température de transition entre ces deux comportements diffère entre les matériaux Al_S/GF et Al_F/GF . En effet, la transition contraction/dilatation se fait à 160°C et 230°C pour les composites Al_S/GF et Al_F/GF , respectivement. Il est à noter que ce double comportement n'apparaît qu'à partir de 30 % vol. en graphite. De plus, contrairement à la direction in-plane, une dérive des courbes de dilatation est observée au fil des cycles thermiques. Ces dérives sont significatives à partir de 30 % vol. en GF. Cela indique une déformation plastique se traduisant par un allongement des échantillons dans cette direction.

Etant donné la non linéarité des courbes de dilatation des matériaux composites $Al/50\%GF$, la courbe de CTE physique en fonction de la température a été extraite des courbes de dilatation (**Fig. 4.7.p**). Ainsi, en accord avec la figure 4.7.o, le CTE des composites Al/GF est négatif à basse température puis devient positif à haute température. De plus le système Al_F/GF (rouge) montre un CTE plus faible dans tout le domaine de température et qui reste négatif jusqu'à une température de 230°C (contre 140°C pour le système Al_S/GF).

Faisant le constat que les matériaux composites se déforment plastiquement après 2 à 4 cycles en température entre 40°C et 300°C , des mesures de dilatation thermique ont été faites afin d'observer l'évolution de la dilatation au cours d'un grand nombre de cycles thermiques. Ces mesures ont été

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

faites avec le dilatomètre différentiel NETZCH 402 ED en lieu et place du dilatomètre simple NETZCH 402C.

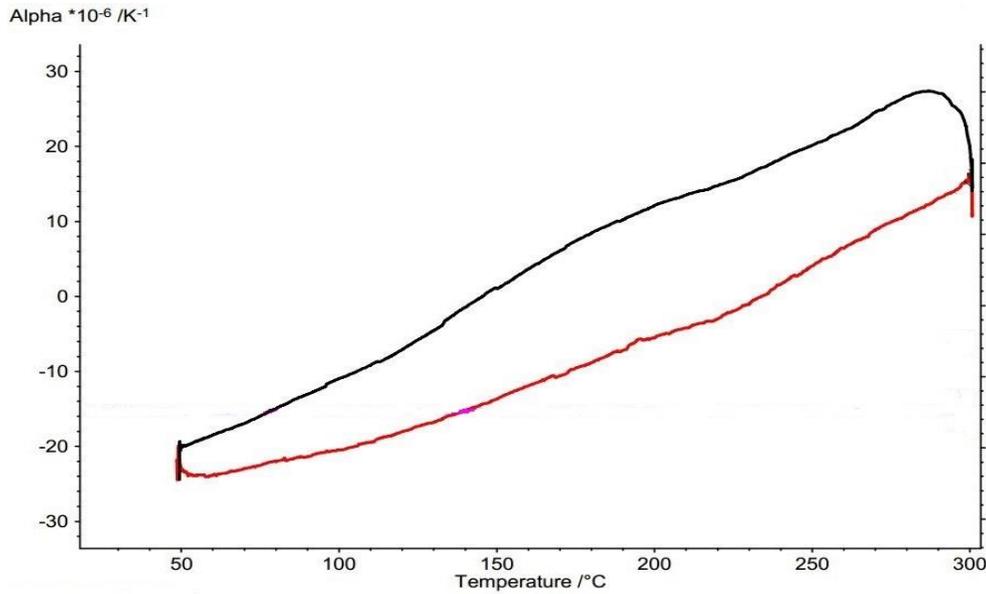


Figure 4.7.p CTE physique en fonction de la température pour le composite Al_S/50%GF (noir) et Al_F/50%GF (rouge) lors de la première descente en température

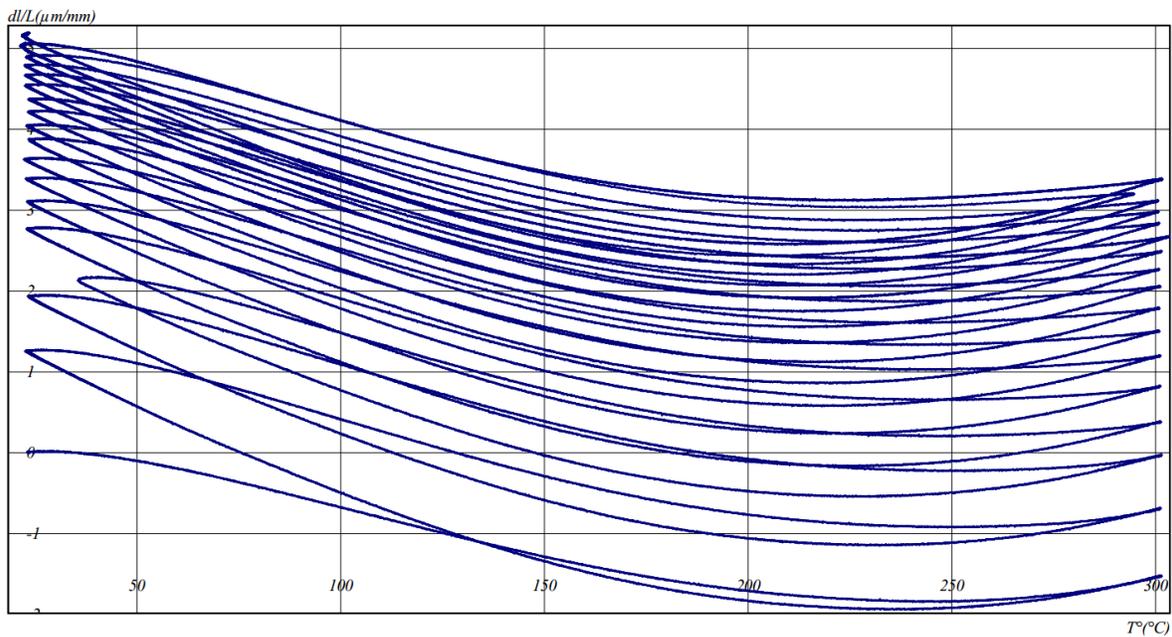


Figure 4.7.q $\Delta L/L_0$ en fonction de la température pour le composite Al_F/50%GF

La **Figure 4.7.q** montre la variation de $\Delta L/L_0$ en fonction de la température pour le même composite Al_F/50% vol.GF présenté en Fig. 4.7.o, dans la direction through-plane. 17 cycles ont été réalisés afin d'observer d'éventuelles évolutions. Ainsi le comportement observé précédemment se

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

confirme au fil des cycles, avec ce double comportement contraction-dilatation, et une même température de transition à 230°C. Plus important encore, la déformation plastique de l'échantillon est de plus en plus faible au fil des cycles. En effet, l'échantillon se déforme presque autant lors des deux premiers cycles ($\Delta L/L_0=4,5\%$) que lors des 17 cycles suivants ($\Delta L/L_0=5\%$). Ainsi, après une vingtaine de cycles, la courbe de dilatation du matériau composite Al_F/50% vol.GF ne comporte presque plus de dérive liée à la déformation plastique de l'échantillon. De plus après ces cycles thermiques, l'échantillon maintient ces propriétés de contraction entre 50 et 230°C et de dilatation entre 230 et 300°C. En effet, les propriétés thermomécaniques se conservent (CTE_{TP} de -17×10^{-6} /K après 19 cycles) après élimination de presque toutes déformations plastiques. Ce changement de dimension induit une diminution de la masse volumique de l'échantillon : celle-ci passe en effet de 2,43 à 2,41 g/cm³.

Le comportement contre intuitif du CTE mesuré sur le système Al/GF et les différences observées entre les matériaux Al_S/GF et Al_F/GF (valeurs de CTE_{TP}, contraction-dilatation, température de transition, déformation plastique) restent encore à être expliquées.

4.7.6.2. Discussion

Plusieurs études ont reporté la fabrication de matériaux composites métal/GF avec un comportement intuitif en conductivité thermique : augmentation significative de la CT_{IP} (parallèlement aux GF), et une diminution de la CT_{TP} (perpendiculairement aux GF) [30, 33]. Cependant, en ce qui concerne le CTE des CMM métal/GF, des études ont aussi reporté un comportement contre intuitif comparé aux propriétés intrinsèques des GF : une légère diminution du CT_{IP} et, de manière surprenante, une diminution drastique du CT_{TP}, ont été observées pour les systèmes Al/GF et Cu/GF [33, 62, 115, 123, 124]. Concernant le système Cu/50% vol.GF, des CT_{IP} de $2,5 \times 10^{-6}$ /K [33], $1,9 \times 10^{-6}$ /K [123] et -1×10^{-6} /K [62], et des CT_{TP} de 14×10^{-6} /K, 12×10^{-6} /K et $13,6 \times 10^{-6}$ /K ont été reportés, ce qui est très proche du CTE du cuivre (17×10^{-6} /K). Concernant le système Al/50% vol.GF, un CTE_{IP} et CTE_{TP} de 18×10^{-6} /K et de $-9,2 \times 10^{-6}$ /K ont été reportés [115] respectivement, ce qui est en accord avec les résultats obtenus avec les matériaux Al_S/GF. La littérature confirme ainsi les résultats contre intuitifs obtenus dans cette étude.

Pour comprendre ces comportements, Firkowska et al. [123] ont modélisé l'interaction thermomécanique du graphite et du cuivre en se basant sur la loi de Hooke sur l'élasticité et en considérant une structure macroscopique multicouche Cu-GF-Cu-GF. Cette modélisation leur a

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

permis de prendre en considération les contraintes internes entre la matrice métallique et les GF, mais aussi la dépendance en température des constantes élastiques (stiffness) dans le plan ab du graphite. De plus, ils ont pris en compte le fait que lors du refroidissement du matériau composite après frittage, le cuivre, qui a un CTE plus élevé que le graphite dans le plan ($17 \times 10^{-6} / K$ et $-1,5 \times 10^{-6} / K$, respectivement), va mettre sous contrainte le graphite dans le plan ab (parallèlement au GF). Considérant tous ces facteurs, le (α_{33}) (perpendiculairement au GF) du graphite enfermé dans une matrice de cuivre a été calculé avec l'équation suivante :

$$\alpha_{33} = \frac{d\varepsilon_{33}}{dT} = CTE_{GF,C} + \nu_{2D} \Delta\alpha_X - \frac{d\nu_{2D}}{dT} \varepsilon_{11}^0 \quad (4.1)$$

où ε_{33} et T représentent la déformation du graphite selon z et la température, respectivement. $CTE_{GF,C}$ représente le CTE intrinsèque du graphite ($28 \times 10^{-6} / K$). $\nu_{2D} = \frac{-2C_{13}}{C_{33}} = -0,83$ et $\frac{d\nu_{2D}}{dT} = -4.3 \times 10^{-2} / K$ représentent les propriétés élastiques des GF (calculé à partir des constantes de raideur élastique) et leur dépendance en température. $\varepsilon_{11}^0 \sim -10^{-3}$ représente la déformation du graphite dans le plan ab, estimée pour un système Cu/GF. $\frac{d\varepsilon_{11}}{dT} = \Delta\alpha_X$ représente la dérivé en fonction de la température des déformations du graphite dans le plan xy $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$ se calcule de la manière suivante :

$$\frac{d\varepsilon_{11}}{dT} = \Delta\alpha_X = CTE_{Cu/GF} - CTE_{GF,ab} \quad (4.2)$$

avec $CTE_{Cu/GF}$ et $CTE_{GF,ab}$ représentant le CTE_{IP} of Cu/50vol%GF et le CTE du graphite dans le plan ab, respectivement. Ainsi la différence de CTE, dans la direction in-plane entre le composite Cu/GF et le CTE du graphite selon c, induit une contrainte dans le plan ab du graphite associée à une déformation $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$. A partir de l'équation (4.1), le CTE du graphite selon c dans une matrice cuivre a été calculé à $-28 \times 10^{-6} / K$. Ce CTE apparent permet ainsi d'expliquer la diminution drastique du CTE_{TP} . Néanmoins des mesures de diffraction neutrons en température ont été faites [115] et ont montré que l'espacement inter feuillet de la structure du graphite au sein de la matrice métallique ne diminuait pas. Cela indique que ce CTE théorique (4.1) n'a pas pour origine le rapprochement des plans graphitiques.

Oddone et al. [115] ont émis comme hypothèse que les plans graphitiques se plissent macroscopiquement sous l'action de la contrainte générée par la matrice, ce qui n'induirait pas de changement de paramètre de maille. Cependant cette hypothèse n'a été ni démontrée, ni explicitée.

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

Comme expliqué par Firkovska [123], lors du refroidissement, la matrice ayant un CTE nettement plus élevé que le graphite dans le plan ($17 \times 10^{-6} /K$ et $-1,5 \times 10^{-6} /K$, respectivement) génère une mise sous contrainte du graphite dans le plan ab . Cette contrainte σ_{11}^0 est associée à une déformation du graphite ε_{11}^0 dans le plan ab . Cette déformation du graphite se traduirait donc par le plissement macroscopique des plans graphitiques qui induirait une augmentation de l'épaisseur des GF. La **figure 4.7.r** illustre ce mécanisme hypothétique.

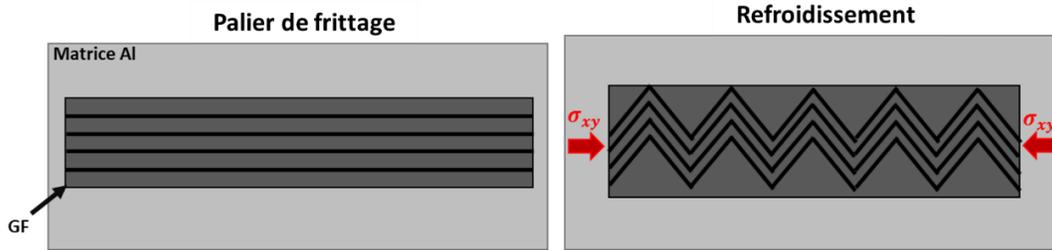


Figure 4.7.r Schéma représentant le plissement du graphite (déformation ε_{11}^0) générée lors du refroidissement d'un matériau composite Al/GF

Pendant les mesures de CTE, la matrice, en se dilatant, va étirer les GF ayant une structure plissée et générer une diminution de leurs épaisseurs ce qui va compenser partiellement la dilatation de la matrice. Ainsi dans la direction through-plane le CTE_{TP} va diminuer en fonction du pourcentage volumique en graphite. A partir d'un certain pourcentage volumique en renfort (30%), la diminution de l'épaisseur des GF compense totalement la dilatation de la matrice d'où le CTE négatif des composites Al/GF à partir de 30% de GF. Dans la direction in-plane, les GF en se dépliant, accompagne la dilatation du métal ce qui explique l'absence d'effet du graphite sur le CTE_{IP} . Ce mécanisme de plissement/déplissement permettrait ainsi d'expliquer le CTE apparent négatif du graphite selon c (équation 4.1).

Les observations MET (**Fig.4.7.d et e**) tendent à valider ce mécanisme. En effet, il a été observé au niveau du graphite, des décohésions entre les plans graphitiques [62] qui auraient pour origine ce plissement macroscopique du graphite généré par la contraction de la matrice. La mise sous contrainte du graphite dans le plan ab par la matrice provoquerait la décohésion des plans graphitiques. En effet, il y aurait rupture des liaisons van der Waals entre les plans de carbones entraînant une augmentation de l'épaisseur des GF.

De plus, il a été vu que l'interface AlF-GF est nettement plus intime que l'interface AlS-GF. En effet, une bonne adhésion de la matrice au renfort et la formation de carbure d'aluminium ont été

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

observées à l'interface Al_F-GF. Le fait d'avoir une meilleure interface Al_F-GF permettrait d'assurer le mécanisme de plissement/déplissement de manière plus efficace. De plus, il peut être raisonnablement supposé que la contrainte σ_{11}^0 induite par la matrice sur le renfort, est supérieure dans le système Al_F/GF que dans le système Al_S/GF. Ainsi, la matrice Al_F générerait des décohésions plus importantes (augmentation de ε_{11}^0) au sein des GF dans le plan ab, que la matrice Al_S. Le fait d'avoir une meilleure orientation des GF dans la matrice Al_F et l'hypothèse que la matrice Al_F induit un plissement plus important du graphite, permettrait d'expliquer deux phénomènes :

- Des CTE_{TP} inférieure pour les matériaux composites Al_F/GF.
- La température de transition entre contraction et dilatation : En effet, lorsque la température augmente, la structure des GF se dépliant sous l'action de la dilatation de l'aluminium (réduction de l'épaisseur du graphite). Ce mécanisme permet à l'échantillon de se contracter macroscopiquement. A partir d'une certaine température, la diminution de l'épaisseur des GF générée par le dépliement structural, n'arrive plus à compenser totalement la dilatation du métal. L'échantillon commence ainsi à se dilater d'où l'augmentation observée sur la courbe de dilatation (Fig. 4.7.o) à partir de 160°C et 230°C pour Al_S/GF et Al_F/GF, respectivement.

Le fait que les matériaux Al_F/GF se contractent sur un domaine de température plus long, valide l'hypothèse que la matrice Al_F induit un plissement plus important du graphite. En effet, la diminution de l'épaisseur du graphite étant plus importante lorsque la température augmente, elle compenserait la dilatation de la matrice sur un plus grand domaine de température. De plus, les GF étant mieux orientées, la diminution de leurs épaisseurs induirait une réduction du CTE_{TP} plus importante comparée à Al_S et aiderait à compenser totalement la dilatation de la matrice sur un plus grand domaine de température que pour les matériaux Al_S.

La **Figure 4.7.s** présente les CTE_{TP} techniques des matériaux composites Al_S/GF et Al_F/GF entre 250 et 300°C (domaine de dilatation commune). Il peut être observé que même dans cette gamme de température, le CTE_{TP} reste inférieure à l'aluminium pur pour les deux systèmes. Cela indique que diminution de l'épaisseur du graphite continue à compenser partiellement la dilatation du métal (d'où le CTE positif) contrairement à plus basse température (Fig. 4.7.n) où la diminution de l'épaisseur du graphite arrive à compenser totalement la dilatation du métal (d'où le CTE négatif).

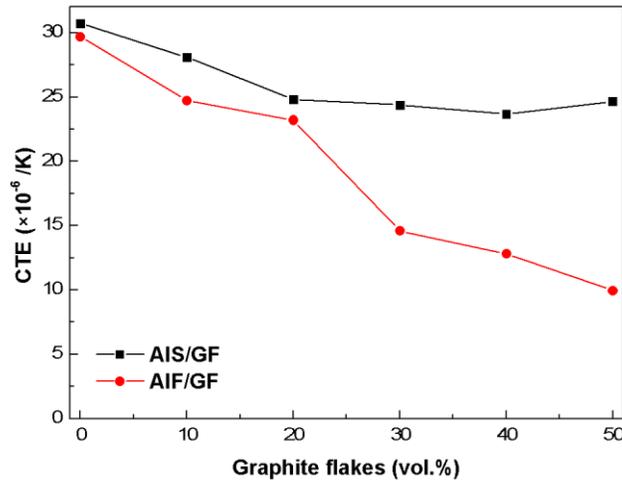


Figure 4.7.s Evolution du CTE_{TP} technique (250-300°C) en fonction du pourcentage volumique en graphite des matériaux composites Al_S/GF (carré noir) et Al_F/GF (cercle rouge)

L'hypothèse sur le fait que Al_F induit un plissement du graphite supérieure grâce à une interface intime et ponctuellement chimique, est en accord avec les résultats de Ren et al. [33]. En effet, grâce à la formation de carbure de chrome à l'interface Cu/GF, ils ont pu diminuer le CTE_{TP} et retarder la température de transition dilatation lente-dilatation rapide. Ainsi, en plus de l'orientation des GF, la qualité d'interface a une influence sur la température de transition et sur la valeur du CTE.

Le mécanisme de plissement/déplissement permet aussi d'expliquer les déformations plastiques macroscopiques des échantillons observées en dilatométrie lors des premiers cycles. En effet, au fil des cycles thermiques, il y aurait de plus en plus de décohésions au sein du graphite ce qui augmenterait l'épaisseur des GF et donc l'épaisseur de l'échantillon.

De plus, afin de s'assurer de l'origine de ces différences de comportements entre Al_S/GF et Al_F/GF, les propriétés mécaniques de Al_F et Al_S ont été mesurées par méthode ultrasonore en réflexion. Cette méthode consiste à faire traverser des ondes de fréquence supérieures à 20 KHz aux échantillons analysés. Ces ondes produisent alors des déformations élastiques locales au sein du matériau et qui se propagent à une vitesse qui dépend du module d'Young et de la masse volumique de l'échantillon considéré. Les modules d'Young d'Al_S et d'Al_F ont été évalués à 69 et 71 GPa, respectivement. Cette faible différence de rigidité ne peut générer de telles différences de comportement en dilatation observées sur les deux types de matériaux composites. Ainsi ce

mécanisme de plissement macroscopique du graphite qui génère des décohésions au sein même du graphite permettrait d'expliquer les résultats expérimentaux observés dans cette étude. Il est à noter que l'hypothèse sur le fait que le graphite se plisse/déplisse au fil des cycles thermiques, laisse supposer que cela peut détériorer la CT intrinsèques des GF sur le long terme.

4.7.6.3. Modélisation

Comme expliqué précédemment le comportement contre-intuitif du CTE a été observé avec une matrice cuivre et une matrice aluminium. Cependant la diminution du CTE_{TP} est nettement plus importante avec une matrice d'aluminium. En effet, le CTE_{TP} d'un composite Cu/50% vol.GF est entre $-1 \times 10^{-6} /K$ et $3 \times 10^{-6} /K$ alors que le composite Al/50% vol.GF est de $-10,5 \times 10^{-6} /K$. Dans le but d'expliquer cette différence de comportement entre les deux systèmes, l'équation (4.1) de Firkovska a été utilisée pour un système Al/GF. Comme expliqué précédemment, la différence de CTE dans la direction in-plane entre le composite Cu/GF et le CTE du graphite selon c, induit une contrainte dans le plan ab du graphite associé à une déformation $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$ (équation (2)). Dans le système Al/GF, un CTE_{IP} de $21,8 \times 10^{-6} /K$ avec 50 % vol. en GF a été obtenu, ce qui est supérieur au CTE_{IP} des composites Cu/50vol.% GF rapporté dans les travaux précédents ($14 \times 10^{-6} /K$, $12 \times 10^{-6} /K$ et $13,6 \times 10^{-6} /K$). Cette différence est due au CTE intrinsèque plus élevé de l'aluminium comparé au cuivre ($24 \times 10^{-6} /K$ et $17 \times 10^{-6} /K$, respectivement). Ainsi, la différence de CTE $\Delta\alpha_x$ pour un système Al/GF ($22,8 \times 10^{-6} /K$) est supérieure au système Cu/GF ($13 \times 10^{-6} /K$). Cette augmentation de la différence de CTE induirait donc une contrainte et une déformation ε dans le plan ab du graphite plus élevée.

De plus, la contrainte induite par la différence de CTE des différents constituants doit être considérée. En effet, après l'étape de consolidation, lorsque la température descend à température ambiante, le renfort et la matrice se contractent à des vitesses différentes, induisant une déformation résiduelle dans le plan égale à $\varepsilon_{11}^0 \sim -10^{-3}$ pour le système Cu/GF [123]. Considérant que le CTE_{Al} est environ 1,5 fois plus élevé que le CTE_{Cu} , il est raisonnable de supposer que la déformation résiduelle ε_{11}^0 du système Al/GF est également 1,5 fois plus élevée que le système Cu/GF. En utilisant l'équation 4.1 pour le système Al/GF, une valeur de $-54 \times 10^{-6} /K$ a été calculée pour le CTE du graphite selon z (α_{33}), ce qui est très différent du CTE calculé pour le système Cu/GF ($-26 \times 10^{-6} /K$). Pour faire un parallèle avec le mécanisme de plissement graphitique, ce calcul montre que l'aluminium induirait un plissement graphitique nettement plus important que le

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

cuivre étant donné la différence de retrait des deux métaux sur le graphite (Al : $24 \times 10^{-6} / \text{K}$; Cu : $17 \times 10^{-6} / \text{K}$). Ainsi les facteurs influençant le CTE_{TP} d'un matériau composite Métal/GF sont :

- Le CTE intrinsèque du métal utilisé comme matrice.
- La qualité et la nature (mécanique ou chimique) de l'interface entre la matrice et les plaquettes de graphite.
- L'orientation du renfort.

La valeur calculée de $-54 \times 10^{-6} / \text{K}$ a été utilisée pour calculer les valeurs théoriques de CTE_{TP} pour les matériaux composites Al/GF. Le modèle de Schapery (équation 3.39 ; section 3.3.4) a été choisi pour prédire le CTE d'un système Al/GF à propriétés anisotropes [54], puis comparé aux valeurs expérimentales obtenues. Le **Tableau 4.7.c** présente les propriétés thermomécaniques utilisées pour calculer le CTE théorique des matériaux composites Al/GF. Les CTE théoriques (ligne discontinue bleue) sont présentés sur la **Figure 4.7.t**. Un comportement relativement similaire aux valeurs expérimentales Al_S/GF est observé, notamment à 10, 20 et 50 % vol. Cependant, un net écart est observé entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales du système Al_F/GF pour des taux de renfort supérieur à 30 % vol. En effet, la formule de Firkowska est basée sur la prise en compte de contraintes thermomécaniques entre un renfort et une matrice ayant un contact mécanique. Cette formule ne prend donc pas compte la formation de carbure à l'interface qui permettrait d'induire une déformation ε_{11} plus élevée et donc un α_{33} encore plus faible.

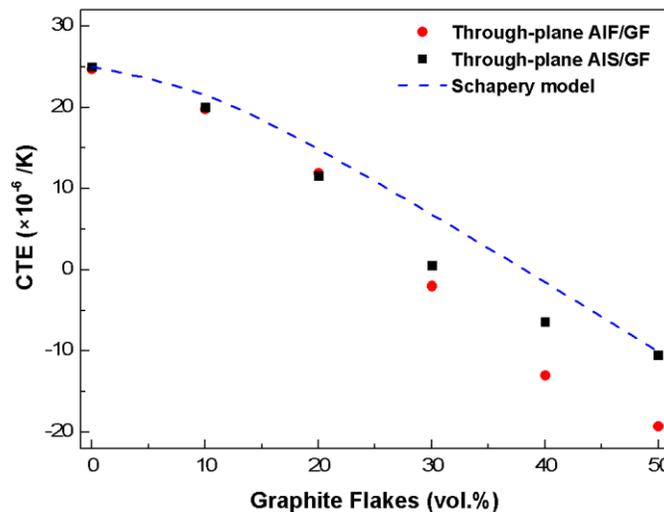


Figure 4.7.t Comparaison entre les CTE_{TP} expérimentaux et théoriques calculés avec le model de Schapery + Firkowska

Table 4.7.c Propriétés thermomécaniques utilisées pour calculer le CTE théorique des composites Al/GF

Material	α (10^{-6} /K)	E (GPa)	ν	Ref.
In-plane GF	-1	1109	0,12	[27]
Through-plane GF	-58	38,7	0,01	[123] ; [27]
Al	25	70	0,345	[55]

4.8. Conclusion

Des matériaux composites à matrice aluminium et renfort graphite ont été fabriqués par métallurgie des poudres. Deux types de poudres d'aluminium ont été utilisées et mélangées aux plaquettes de graphite : sphérique (Al_S) et plaquette (Al_F). Une microstructure stratifiée et anisotrope a été obtenue avec une orientation préférentielle des plaquettes perpendiculaire à l'axe de pression.

A partir de 20% volumique en GF, il a été montré que la conductivité thermique in-plane (CT_{IP}) était plus élevée pour les matériaux composites Al/GF fabriqués par FPM. En effet la CT des matériaux composites Al/50%vol.GF est de 400 W/m.K pour le système Al_S /GF et de 450 W/m.K pour le système Al_F /GF. Cet écart s'explique par plusieurs facteurs :

- Les analyses effectuées par microscopie électronique à balayage ont montré que la poudre Al_F induit une meilleure orientation des GF dans un plan perpendiculaire à l'axe de pression comparée à la poudre Al_S . En effet pour le matériau fabriqué avec Al_S , des zones de désorientations des GF ont été observées.
- Les analyses effectuées par microscopie électronique à transmission ont montré une meilleure interface entre Al_F -GF par rapport à Al_S -GF. En effet à l'interface Al_S -GF, de nombreux nano espacements ont été observés alors qu'à l'interface Al_F -GF, une bonne adhésion entre la matrice et le renfort a été observée. De plus, la formation de carbure d'aluminium a été démontrée à l'interface Al_F -GF. Cela s'expliquerait par le contact plan-plan entre le métal et le renfort combiné à la fissuration de la couche d'alumine. Ces deux effets conjugués peuvent alors favoriser la diffusion de carbone et donc la germination de carbures Al_4C_3 .
- Les mesures de densité par principe d'Archimède ont montré que la densité relative des deux types de matériaux composites (Al_S /GF et Al_F /GF) diminuait lorsque la fraction en renfort augmentait. Néanmoins, la densité relative des composites Al_F /GF est supérieure ou

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

égale aux composites Al_S/GF . Cela s'explique par l'absence d'espacement entre la matrice et le renfort mais aussi par le fait que la poudre Al_F , ayant une surface spécifique plus importante, minimiserait les contacts GF-GF qui peuvent générer de la porosité.

- Le fait d'avoir un contact plan/plan entre la matrice et le renfort permet d'éviter la formation de microdéformations du graphite à sa surface.

Concernant le CTE, un comportement contre intuitif a été observé. En effet, aucun effet composite significatif n'a été observé sur le CTE_{IP} alors qu'une diminution drastique du CTE_{TP} a été observée, atteignant même des valeurs négatives. De plus, un double comportement a été observé selon le domaine de température : à basse température, le matériau composite se contracte, et à partir d'une certaine température, il se dilate. Ce comportement peut s'expliquer par les contraintes thermomécaniques générées entre la matrice et le renfort. En effet, la matrice générerait une déformation du graphite dans le plan ab qui se traduirait par des décohésions entre les plans graphitiques observées par MET. Cela provoquerait ainsi une augmentation de l'épaisseur du renfort. Lorsque la température augmente, la matrice se dilate et provoque le déplissement du graphite. Le fait que tous les renforts diminuent en épaisseur va compenser la dilatation de la matrice et donc générer une contraction macroscopique du matériau composite. A partir d'une certaine température, la réduction de l'épaisseur des GF n'arrive plus à compenser totalement la dilatation du métal. Ainsi le matériau composite commence à se dilater macroscopiquement.

Il a aussi été montré que le procédé FPM a un impact sur les propriétés thermomécaniques du système Al/GF. En effet, en plus de diminuer le CTE_{TP} , le procédé FPM permet d'augmenter la température de transition entre contraction et dilatation. En effet celle-ci passe de 160°C à 230°C. Le fait qu'il y ait une meilleure interface entre la matrice et le renfort induirait ainsi une plus grande déformation du graphite. Le graphite étant plus plissé et mieux orienté dans un matériau Al_F/GF , provoquerait une diminution du CTE mais aussi une augmentation du domaine thermique de contraction.

Durant les mesures de dilatation entre 40°C et 300°C, des déformations plastiques ont été détectées dans la direction through-plane. En effet au fil des cycles thermiques, l'épaisseur de l'échantillon augmente. Le fait qu'il y ait de plus en plus de décohésions entre les plans graphitiques au fil des cycles thermiques permettrait d'expliquer ces déformations plastiques macroscopiques. Après une vingtaine de cycles, les échantillons ne se déforment presque plus et conservent leurs propriétés de

4. Elaboration de matériaux composites Al/GF par FPM

contraction/dilatation. Cependant ces déformations plastiques laissent supposer une diminution de la CT des matériaux composites après cyclage thermique.

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

5.1. Introduction

Comme il a été vu dans la partie précédente, les matériaux composites Al/GF ont des CTE_{TP} négatifs pour des taux de renforts supérieurs à 20% volumique. Ainsi ces matériaux ont à la fois des CTE incompatibles avec les matériaux céramiques ($2-8 \times 10^{-6} /K$), et une dilatation accompagnée de déformations plastiques. Le fait d'avoir des déformations plastiques au cours des cycles thermiques dans une direction de mesure rend le matériau composite inutilisable pour des applications type drain thermique. En effet si le CTE du drain thermique (dans une direction donnée) est compatible avec le substrat céramique mais qu'au fil des cycles thermiques pendant le fonctionnement du module de puissance, le drain thermique se déforme plastiquement (dans la même direction que le CTE), cela engendrera des contraintes thermomécaniques qui provoqueront la décohésion drain thermique/substrat céramique. Ainsi, cette partie rapporte un moyen de contrôler le CTE d'un système Al/C en ajoutant des fibres de carbone (FC) au système Al/GF afin d'obtenir un CTE compatible avec les matériaux céramiques et sans déformations plastiques. Les matériaux composites Al/C ont été fabriqués par frittage en phase liquide. Différents ratio GF/FC ont été utilisés afin d'étudier l'effet de la composition en carbone sur la CT et le CTE des matériaux composites (Al+Al-Si)/(GF+CF).

Dans cette partie, les propriétés thermomécaniques des matériaux composites Al/FC seront présentées, expliquées et comparées aux matériaux composites Al/GF. La quantité d'alliage Al-12% m.Si, à l'état liquide pendant le processus de frittage, a été optimisée pour une teneur totale en renfort de 50% volumique afin d'obtenir des matériaux composites (Al+Al-Si)/(GF+FC) denses. Les matériaux composites Al/C ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET), microanalyse EDS et tomographie X, afin de comprendre le comportement des propriétés thermomécaniques des matériaux composites Al/(GF+CF).

5.2. Matières premières

La **Figure 5.2.a** présente les poudres métalliques et les renforts utilisés pour fabriquer des matériaux composites Al/(GF+FC) : (a) une poudre sphérique d'aluminium (Hermillon ; $\text{Ø}10\mu\text{m}$) et (b) une poudre d'alliage Al-12wt%Si (16-0006G-Toyal). Les deux renforts carbonés utilisés :

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

(c) les graphite flakes (GF ; Yanxin-Graphite Co., Ltd) qui possèdent un diamètre et une épaisseur moyenne de 550 μm et 30 μm respectivement, et (d) les fibres de carbone (FC ; K223HM, CTN DIALEADTM/BOBBINS, Sumitomo Corporation Europe Limited) qui possèdent un diamètre et une épaisseur moyenne de 250 μm and 10 μm respectivement. Le procédé d'élaboration (mélange, compaction, densification, usinage) et les conditions de mesures des propriétés thermiques sont les mêmes que ceux présentés dans la section 4.4. Les capacités thermiques expérimentales de Al, Al-12wt%Si, GF et FC sont de 921, 860, 836 et 838 J/Kg.K à 70°C (mesures expérimentales) respectivement.

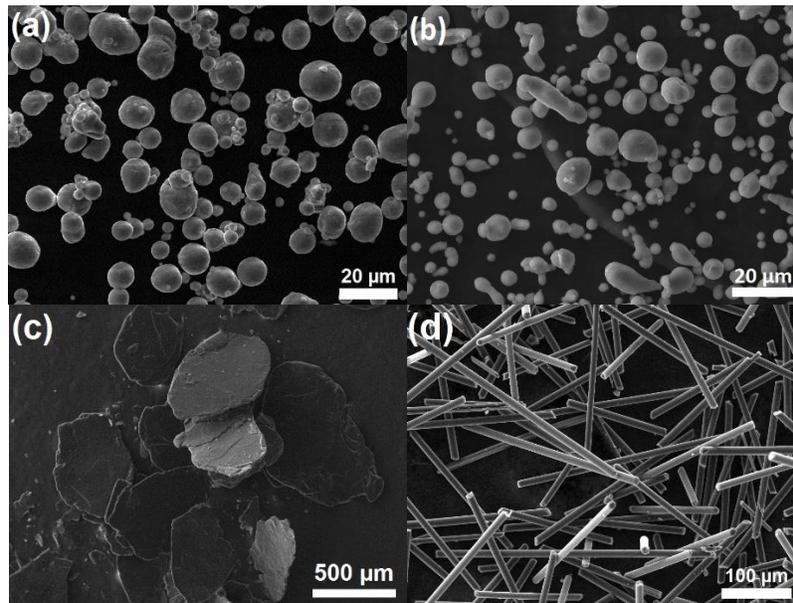


Figure 5.2.a Micrographies MEB des poudres de départ : poudre d'Al (a) ; poudre d'Al-12wt%Si (b) ; graphite flakes (c) et fibres de carbone (d)

5.3. Matériaux composites Al/FC

5.3.1. Microstructure

La **Figure 5.3.a** montre les micrographies MEB d'un matériau composite (Al+AlSi)/50% vol.FC dans un plan de coupe perpendiculaire (a) et parallèle à la pression (b). La pression appliquée durant le frittage permet donc d'orienter les FC perpendiculairement à l'axe de pression. La figure (a) montre l'orientation aléatoire des FC dans le plan xy, et la figure (b) révèle la section et la longueur des FC. La figure (a) révèle aussi la section de quelques FC, ce qui indique qu'une minorité de FC

est désorientée. Il est à noter que, contrairement au GF, la matrice n'induit pas de déformation des FC au niveau de l'interface comme le montre la figure (c)

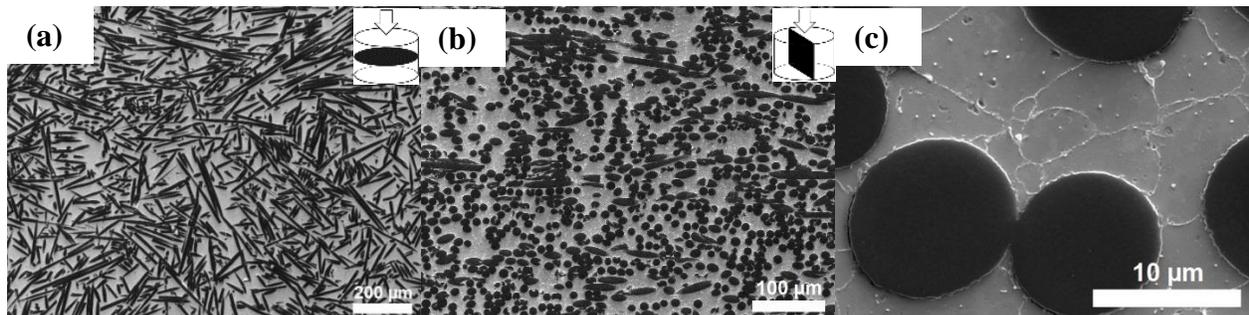


Figure 5.3.a Micrographies MEB d'un matériau composite (Al+AlSi)/50%vol.FC dans un plan de coupe perpendiculaire à la pression (a) et parallèle à la pression (b et c)

5.3.2. Conductivité thermique

Les matériaux composites Al/FC ont été fabriqués afin d'évaluer l'effet individuel de ce renfort sur les propriétés thermiques et de les comparer aux matériaux composites Al/GF. La Figure 5.3.b montre ainsi l'évolution de la CT dans la direction in-plane (rouge) et through-plane (bleu) pour des fractions volumiques de FC (a) et GF (b) allant de 10 à 50 %.

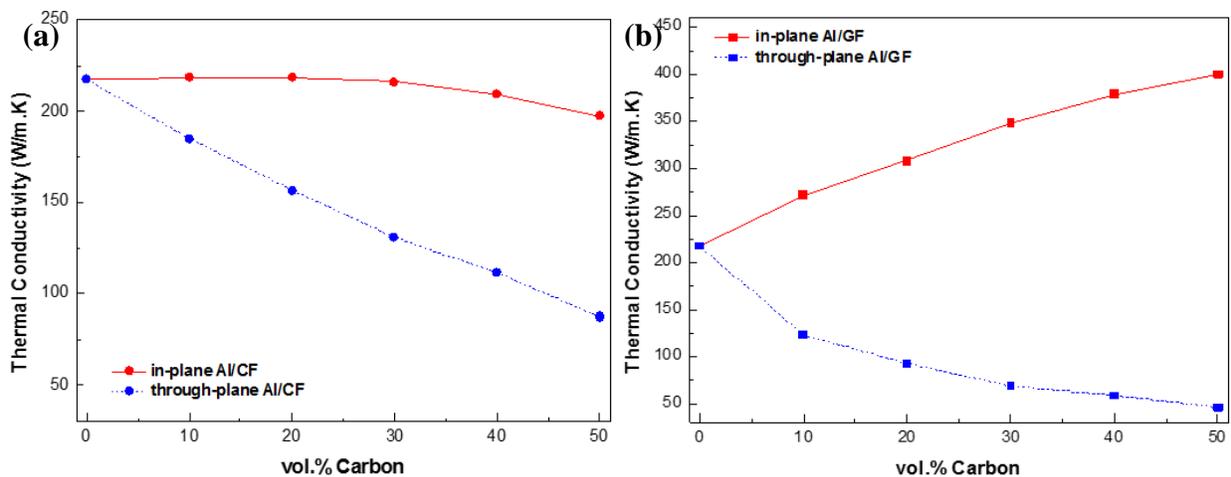


Figure 5.3.b Conductivités thermiques des matériaux composites Al/FC (a) et Al/GF (b)

Dans la direction in-plane, les fibres de carbone sont orientées aléatoirement dans un plan parallèle à la direction de mesure de la conduction thermique. La CT_{IP} (Fig. 5.3.b.a rouge) des matériaux composites Al/FC diminue légèrement de 218 à 216 W/m.K de 0 à 30% vol. en FC et atteint ensuite une valeur voisine de 197 W/m.K entre 30 et 50% vol. en FC. Cette légère diminution de la CT_{IP} peut s'expliquer par la distribution aléatoire des FC dans le plan de mesure (Fig. 2.3.e). En effet, la

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

CT apparente des FC dans le plan est de 280 W/m.K [34]. Cette valeur correspond à une moyenne de la CT des FC dans l'axe des fibres (550 W/m.K, données du fabricant) et perpendiculairement aux fibres (5-10 W/m.K). La résistance thermique à l'interface Al-C et la diminution de la densité relative avec l'augmentation de la teneur en FC (comparable aux résultats observés avec AlS/GF ; Fig. 4.7.i) peuvent expliquer la légère diminution de la CT_{IP} des matériaux composites Al/FC. Les GF, ayant une CT d'environ 1000 W/m.K dans le plan ab, permet d'augmenter la CT_{IP} (Fig. 5.3.b.b rouge) significativement.

Dans la direction through-plane (bleu), les GF et FC sont préférentiellement orientées perpendiculairement à la direction de mesure de la conduction thermique. Une diminution de la CT est observée en fonction du % volumique en renfort. Des valeurs de 87 W/m.K et de 46 W/m.K ont été obtenues pour les matériaux composites Al/50%vol.GF et Al/50%vol.FC, respectivement. Cette diminution est en accord avec la CT intrinsèque des GF et des FC (5-10 W/m.K). Cependant, la variation de la CT en fonction de la teneur en renfort diffère entre les deux systèmes. En effet, dans les composites Al/GF, la variation de la CT a le comportement d'une fonction inverse (Fig. 5.3.b.b bleu) : une diminution drastique de la CT entre 0 et 10 % vol. en GF (218 à 123 W/m.K : diminution de 43%) et une diminution plus lente entre 10 et 50% en GF (123 à 46 W/m.K: diminution de 63%). En revanche, la CT des composites Al/FC diminue linéairement en fonction de la teneur en FC (Fig. 5.3.b.a bleu) et reste plus élevée que les composites Al/GF. Cette différence de comportement peut s'expliquer par la différence de morphologie entre les renforts. En effet, la morphologie plaquette et la plus grande dimension des GF (diamètre et épaisseur de 550 μm et 30 μm , respectivement) comparées aux FC (longueur et diamètre de 250 μm et 10 μm , respectivement) permettent au GF de ralentir le flux thermique plus efficacement que les FC dans la direction through-plane. De plus, l'orientation des renforts, dans un plan perpendiculaire à la direction de la pression, qui est induite par le processus de pressage à chaud, est meilleure pour les GF que pour les FC (Fig. 5.3.a.a).

5.3.3. Dilatation thermique

5.3.3.1. Résultats expérimentaux

La **Figure 5.3.c** montre l'évolution du CTE dans la direction in-plane (rouge) et through-plane (bleu) pour des fractions volumiques de FC (a) et GF (b) allant de 10 à 50 %. Pour rappel, le CTE dans l'axe des FC et dans le plan des GF est de $-1 \times 10^{-6} / \text{K}$, alors que perpendiculairement aux FC

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

et GF, le CTE est de $12-15 \times 10^{-6} / \text{K}$ et $28 \times 10^{-6} / \text{K}$, respectivement. En ce qui concerne les matériaux composites Al/FC, une diminution du CTE_{IP} (Fig. 5.3.c.a rouge) est observée et atteint une valeur de $4,6 \times 10^{-6} / \text{K}$ pour une teneur en FC de 50 % volumique. Ce résultat est en accord avec le CTE intrinsèque des FC longitudinal qui est de $-1 \times 10^{-6} / \text{K}$. Cependant, une augmentation significative du CTE_{TP} (Fig. 5.3.c.a bleu) des composites Al/FC est observée. En effet, le CTE_{TP} augmente entre 0 et 20 % en FC, puis atteint une valeur maximale de $47 \times 10^{-6} / \text{K}$ entre 20 et 40 % et enfin diminue à 50%. Contrairement au CTE_{IP} , ce comportement est en contradiction avec le CTE intrinsèque des FC ($12-15 \times 10^{-6} / \text{K}$). Cela aurait pour origine l'effet de Poisson expliqué par Schapery et al. [103, 125]. L'ajout de fibres de carbone dans l'aluminium permet de diminuer le CTE_{IP} . En effet le réseau de FC formé (Fig. 5.3.a) conduit à une mise en compression de la matrice dans la direction in-plane, ce qui restreint la dilatation de l'aluminium (diminution du CTE_{IP}) dans cette même direction. Cette mise en compression de l'aluminium dans la direction in-plane, va provoquer une augmentation de la dilatation de la matrice (et donc du CTE) dans la direction through-plane en raison du coefficient de Poisson positif de l'Al et des FC (0,345 [55] et 0,2 [103], respectivement).

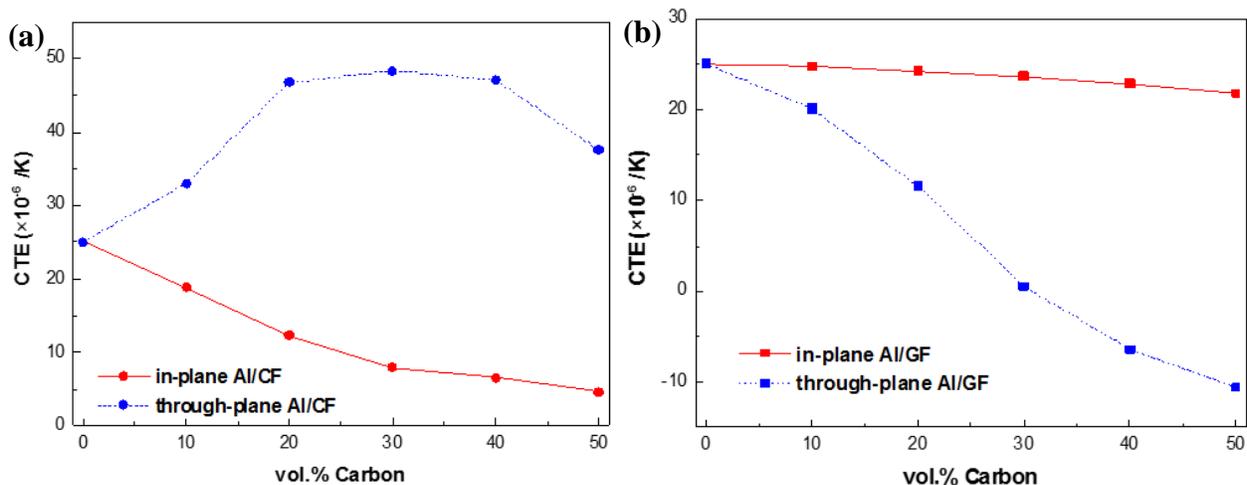


Figure 5.3.c Coefficients de dilatation thermique des matériaux composites Al/FC (a) et Al/GF (b) entre 50 et 150°C

En comparant les CTE des systèmes Al/FC et Al/GF, une complémentarité se dégage dans les deux directions de mesures. En effet, dans la direction in-plane les GF n'ont pas d'effet significatif sur le CTE alors que les FC permettent de diminuer le CTE. Dans la direction through-plane, l'ajout de GF provoque une diminution drastique du CTE alors que les FC permettent une augmentation du CTE. Ainsi, en élaborant des matériaux composites à renforts multiples (GF+FC), l'ajout de FC au système Al/GF pourrait ainsi permettre d'augmenter le CTE_{TP} et de diminuer le CTE_{IP} . De plus

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

les matériaux composites Al/FC ont une dilatation linéaire et sans déformation plastique contrairement aux composites Al/GF (pour des taux en renfort supérieures à 20% volumique). En effet la **Figure 5.3.d** montre que dans les deux directions de mesures, les courbes de dilatation sont quasi-linéaires et sans déformations plastiques notables, en accord avec la littérature [54].

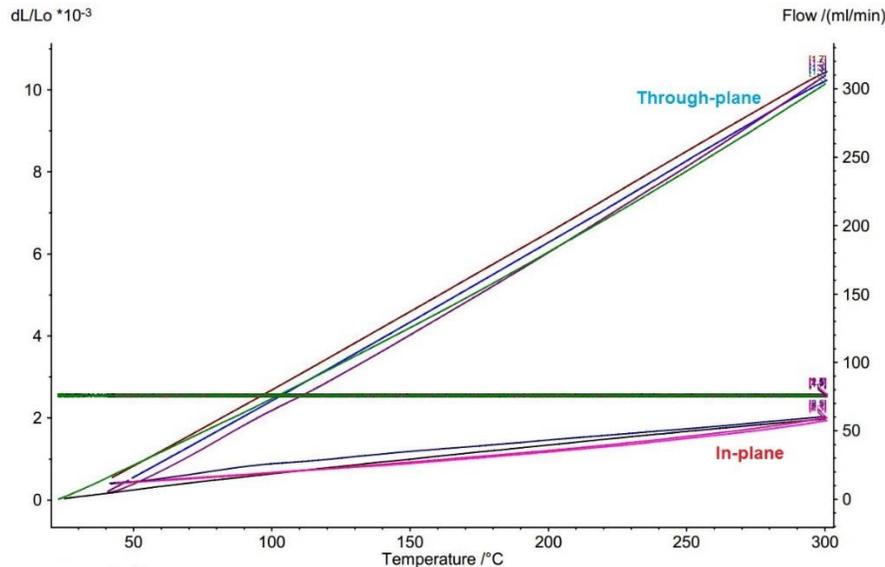


Figure 5.3.d $\Delta L/L_0$ en fonction de la température pour le matériau composite Al/50%FC dans la direction In-plane et Through-plane

5.3.3.2. CTE et Percolation

La variation du CTE_{IP} en fonction du pourcentage volumique peut être corrélée à la percolation géométrique et mécanique des fibres de carbones. Favier et al. [126] ont rapporté que la percolation géométrique théorique d'un renfort cylindrique, avec un rapport d'aspect de 25 (FC : longueur de 250 μm et diamètre de 10 μm), est proche de 3 % et 18 % volumique pour une orientation aléatoire 3D et aléatoire 2D, respectivement. Concernant cette étude, les FC sont dans une configuration aléatoire 2D. Cependant, les FC ne sont pas rigoureusement dans un même plan, en effet elles sont légèrement inclinées les unes par rapport aux autres. Ainsi la percolation géométrique des matériaux Al/FC doit être comprise entre 3 et 18% volumique mais plus proche de 3%. De plus, la percolation géométrique doit être distinguée de la percolation mécanique. En effet, pour le système électrique, la percolation géométrique est identique à la percolation électrique. Cependant, pour les propriétés thermomécaniques, la percolation géométrique n'est pas suffisante pour assurer la rigidité de l'ensemble du système. Ainsi, la percolation mécanique, qui est supérieure à la percolation géométrique, doit être considérée. Cette percolation mécanique correspond ainsi à la

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

formation d'un squelette de carbone ayant une certaine rigidité et nécessite ainsi le contact mécanique de plusieurs FC.

La **Figure 5.3.e** montre le CTE_{IP} en fonction du % vol. en FC. Des matériaux composites Al/FC, avec des compositions étroites (2,5, 5 et 7,5%), ont été élaborés afin d'affiner l'allure de la courbe. Ainsi, trois domaines se distinguent :

- [0 ; 5%] : Les FC n'ont pas d'effet sur le CTE de l'aluminium.
- [5% ; 30%] : Les FC génèrent une diminution drastique du CTE de l'aluminium.
- [30% ; 50%] : La diminution du CTE est moins importante.

Ainsi, tant que les FC n'ont pas atteint la percolation géométrique, elles n'ont pas d'effet sur le CTE de l'aluminium. En effet, le fait qu'il n'y ait aucun contact entre les FC ne permet pas de restreindre la dilatation de la matrice. A partir de 7,5%, il se forme de plus en plus de chemin percolant de FC permettant de diminuer le CTE. A 30%, le nombre élevé de chemin percolant permet ainsi de former un squelette rigide de fibres de carbone. Après avoir atteint ce seuil de rigidité, l'ajout de FC permet une diminution du CTE moins importante. Cette rupture de pente aux alentours de 30% volumique en FC a aussi été observée dans un système Cu/FC [127]. Ainsi, expérimentalement, la percolation géométrique se situe entre 5% et 7,5% de FC et la percolation mécanique se situe entre 20% et 30% de FC.

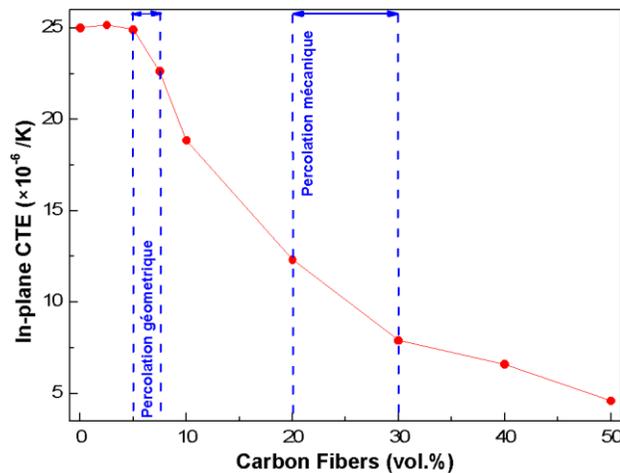


Figure 5.3.e CTE_{IP} de matériaux composites Al/FC entre 50 et 150°C

Dans le but de visualiser la structure formée par les fibres de carbones dans la matrice aluminium, les matériaux composites ont été caractérisés par tomographie X. En effet, étant donné que les FC

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

ne sont pas parfaitement parallèles par rapport au plan de coupe, les observations MEB ne permettent pas de réellement visualiser la structure formée par les FC. La tomographie aux rayons X a été réalisée avec le micro-scanner General Electrics V/Tome/xs. La résolution d'acquisition est égale à $2,8 \mu\text{m}^3$. La tension et la résolution de rotation sont égales à 180 kV et $0,1^\circ$, respectivement. Les dimensions des échantillons sont de $2,5 \times 2,5 \times 5 \text{ mm}^3$. Les données de tomographie ont été traitées avec le logiciel ImageJ.

La **Figure 5.3.f** montre l'évolution du réseau formé par les fibres de carbone après soustraction de la matrice aluminium. Le réseau de fibre de carbone a été reconstruit dans un carré de $1,1 \times 1,1 \text{ mm}^2$ et une épaisseur de $30 \mu\text{m}$ pour prendre en compte l'inclinaison des FC par rapport au plan d'observation. Ainsi, la structure à 10% en FC, montre bien que la percolation géométrique est dépassée mais n'est pas encore assez dense pour avoir une structure rigide. A 30% et plus en FC, la percolation mécanique étant atteinte, le réseau de fibres de carbone devient assez dense pour pouvoir être qualifié de squelette de carbone rigide.

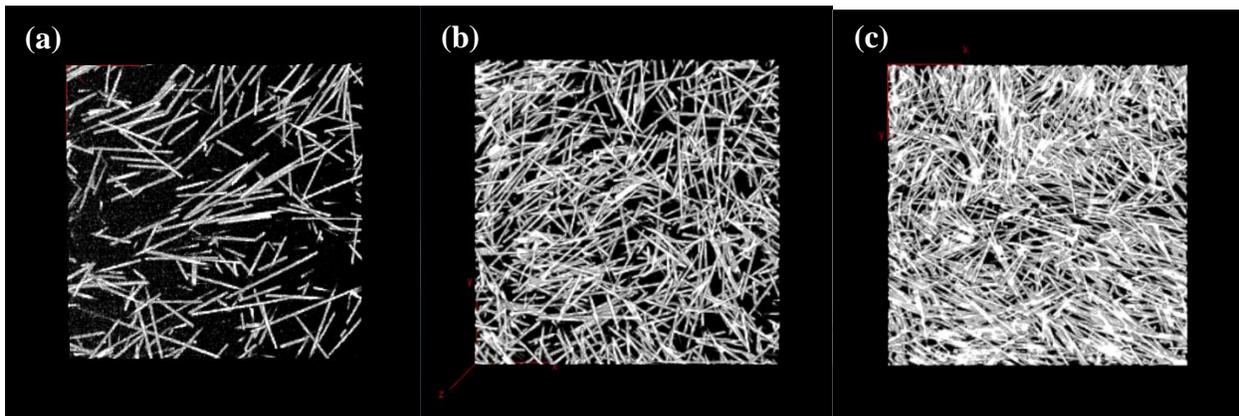


Figure 5.3.f Structure des FC dans une matrice aluminium pour des taux en renfort de 10% (a), 30% (b), 50% (c) volumique

5.4. Frittage en phase liquide

5.4.1. Procédé

Comme il a été vu dans la section 4, la densité relative des matériaux composites diminuent lorsque le taux en renfort augmente. Ainsi, pour éviter que les matériaux composites Al/50% vol.(GF+FC) aient une trop faible densité relative, ces derniers ont été élaborés par frittage en phase liquide. Cette technique, mis en place pour la première fois par K. Mizuuchi et al. [50] pour des matériaux composites Al/Diamant, permet d'augmenter la densité relative et la CT. Ce procédé consiste à

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

ajouté une fraction volumique d'un alliage Al-Mg [50] ou Al-Si [48], à la poudre d'aluminium pur. L'alliage Al-X qui a une température de fusion inférieure à celle de l'aluminium pur, permet la formation d'une phase liquide durant le frittage du mélange Al+Al-X+C. L'alliage utilisé a une composition Al-12%*m*.Si et une température de fusion de 578°C. Le fait de fritter le mélange de poudre à 600°C, induit la fusion de l'alliage Al-12%*m*.Si comme illustré sur la **Figure 5.4.b**.

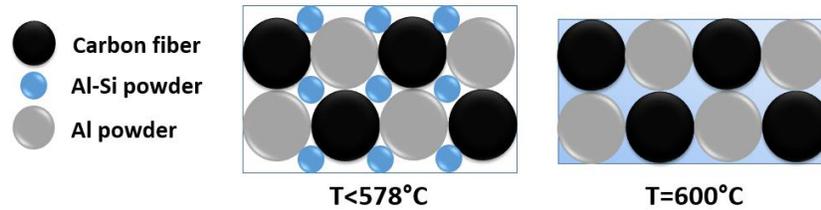


Figure 5.4.a Illustration du frittage en phase liquide : Le mélange de poudres est fritté à 600°C (60 MPa, 30 min) provoquant la fusion de l'alliage Al-Si

L'avantage de l'alliage Al-Si est qu'il ne forme pas d'intermétallique comme le montre le **Fig. 5.4.b**. De plus la limite de solubilité maximale du silicium dans l'aluminium est de 1,5 %*at*. à 577°C. Ainsi la diminution de la CT liée à la dispersion d'Al-Si dans la matrice sera largement compensée par l'amélioration de la densification et des propriétés interfaciales du matériau composite. De plus, une simulation thermocalc a été réalisée afin de déterminer les composés pouvant se former entre Al-Si-C à 600°C (Fig. 5.4.c (b)). Ainsi les composés pouvant se former à l'interface (Al+Al-Si)-C sont le carbure d'aluminium Al_4C_3 et le carbure ternaire Al_8SiC_7 . Cependant, expérimentalement, ce dernier ne se forme qu'à très haute température (1900°C) [128]. Concernant Al_4C_3 , sa formation est favorisée comparé à la métallurgie des poudres conventionnelle, étant donné qu'une partie de l'aluminium est en phase liquide pendant la densification des matériaux composites.

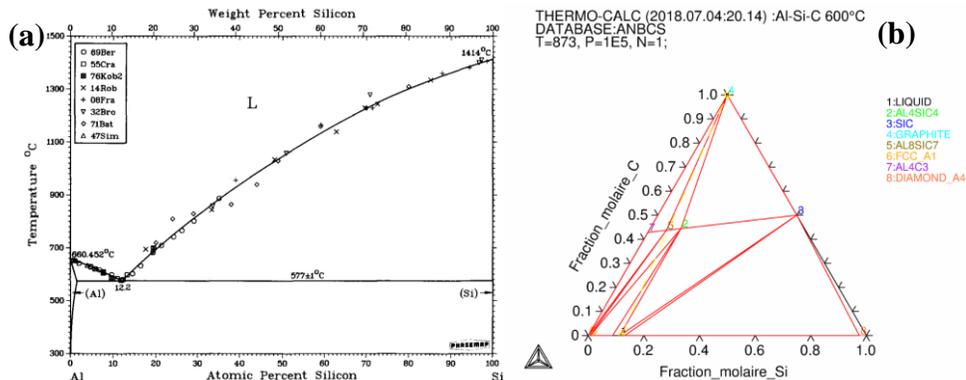


Figure 5.4.b Diagramme de phase Al-Si (a) et simulation thermocalc d'un système Al-Si-C à 600°C (b)

5.4.2. Optimisation du frittage en phase liquide

La quantité d'Al-12%*m*.Si a été optimisée spécifiquement pour une teneur en GF de 50% volumique afin d'obtenir des matériaux composites entièrement denses. Le **tableau 5.4.a** montre l'évolution de la densité relative des matériaux composites (Al+Al-Si)/50%*vol*.GF en fonction du pourcentage volumique en phase liquide Al-12%*m*.Si, qui varie de 0 à 15 %*vol*. et un pas de 2,5 %*vol*. Ainsi la densité relative du matériau composite Al/50%*vol*.GF est de 97,5% (Al pur : 99,7%). En effet, en plus de la porosité inhérente à la métallurgie des poudres (MP), la diminution de la densité relative peut être corrélée aux nano-vides interfaciaux Al-GF (Fig. 4.7.d) et aux points de contact graphite-graphite (Fig. 4.7.b) qui apparaissent au fur et à mesure que la fraction volumique en carbone augmente. Lorsque le pourcentage volumique en phase liquide augmente, la densité relative augmente pour atteindre une valeur de 98,5% pour une teneur en liquide de 15% en volume. Ce comportement est expliqué par la formation de la phase liquide pendant l'étape de frittage qui réduit les pores et qui s'infiltre entre les points de contact GF-GF où le phénomène de frittage n'a pas lieu. Par conséquent, le frittage en phase liquide aide à augmenter la densité relative des matériaux composites Al/C à haute fraction en carbone.

Table 5.4.a Effet de la quantité d'Al-Si (%vol) sur la densité relative (%) et la CT_{IP} (W/m.K)

Quantité d'Al-Si (%vol.)	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15
Densité relative (%)	97,5	97,9	98,1	98,3	98,2	98,3	98,5
CT In-Plane (W/m.K)	400	404	425	423	428	414	409

De plus, le tableau 5.4.a montre que l'évolution de la densité relative peut être corrélée à l'évolution de la CT_{IP}. Le composite Al/50%*vol*.GF fabriqué par MP conventionnelle a une CT de 400 W/m.K. De 0 à 5 %*vol*. en Al-Si, la CT augmente de 400 à 425 W/m.K. Ensuite, de 5 à 10 %*vol*., la CT se stabilise autour de 425 W/m.K, puis diminue à 409 W/m.K pour une teneur plus élevée en Al-Si. Il est à noter que, quelle que soit la teneur en Al-Si, les CT des matériaux composites (Al+Al-Si)/GF sont toujours plus élevées que le composite Al/50%*vol*.GF fabriqué par MP conventionnelle. Ce comportement peut s'expliquer par deux facteurs : 1) l'augmentation de la densité relative avec Al-Si et 2) la CT intrinsèque de l'alliage Al-12%*m*Si inférieure à l'Al pur (valeurs expérimentales de 163 W/m.K et 217 W/m.K, respectivement). En effet, l'augmentation de la CT entre 0 et 10 %*vol*. en phase liquide s'explique par l'augmentation de la densité relative des matériaux composites (Al+Al-Si)/GF. Ensuite, de 10 à 15 %*vol*., même si la densité relative

augmente légèrement, la quantité importante en alliage Al-Si associée à sa CT intrinsèque, entraîne une diminution de la CT de la matrice métallique et donc des matériaux composites (Al+Al-Si)/50% vol.GF. Ainsi, un pourcentage volumique de 10 % a été choisi pour fabriquer des matériaux composites de carbone (Al90% vol.+Al-Si10% vol.)/50% vol.Carbone où le carbone est un mélange de graphite flakes et de fibres de carbone.

5.4.3. Caractérisations : MEB, EDS et MET

La **Figure 5.4.c** montre la surface d'une GF après dissolution d'un matériau composite (Al90% vol.+Al-Si10%vol.)/50%vol.GF dans de l'acide nitrique. En accord avec les observations MEB de la section 4 (Fig. 4.7.b), des déformations du graphite par la matrice sphérique sont observées. Il faut noter que ces déformations sont ponctuelles ; en effet d'autres zones surfaciques sont parfaitement lisses. De plus, des résidus qui semblent être greffés à la surface du graphite, ont été observés. La spectroscopie RX à dispersion d'énergie (EDS ; Apollo X, EDAX Inc. ; résolution d' $1 \mu\text{m}^3$) a montré que ces résidus étaient composés essentiellement de silicium. Cela montre ainsi que la phase liquide formée durant le frittage entre bien en contact avec les GF.

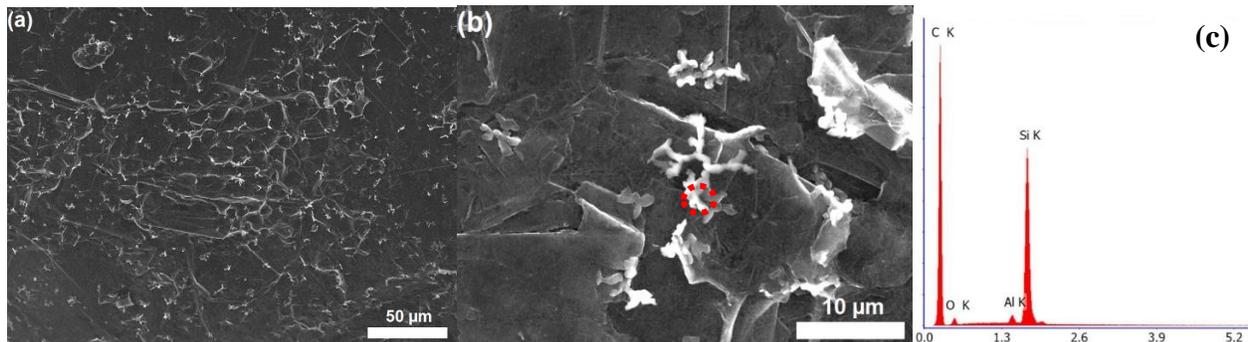


Figure 5.4.c Micrographies MEB de la surface d'une GF après dissolution dans l'acide nitrique (a,b) et le pointés EDS des résidus en surface (c)

La **Figure 5.4.d** montre les pointés EDS réalisés sur un matériau composite (Al+Al-Si)/50% vol.FC afin de mettre en évidence la répartition du silicium à l'intérieur de la matrice Al. La micrographie MEB (b ; électrons rétrodiffusés) montre la présence de zones blanches dans le matériau composite, et plus précisément dans la matrice Al, l'interface Al-FC et les points de contact FC-FC. Ces zones blanches n'ont pas été observées dans les composites fabriqués par MP conventionnelle. Les points 1 et 2 correspondent à la matrice d'aluminium et à la fibre de carbone, respectivement. Les pointés EDS 3, 4 et 5 révèlent la présence d'aluminium et de silicium dans la zone blanche, ce qui correspond à la phase Al-12wt% Si. De plus, les analyses EDS confirment l'infiltration de la phase

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

liquide dans la porosité entre les poudres d'Al, à l'interphase Al-FC et au niveau des points de contact FC-FC pendant le processus de frittage. L'infiltration de la phase liquide dans ces différentes zones explique ainsi l'augmentation de la densité relative des matériaux composites élaborés par frittage en phase liquide.

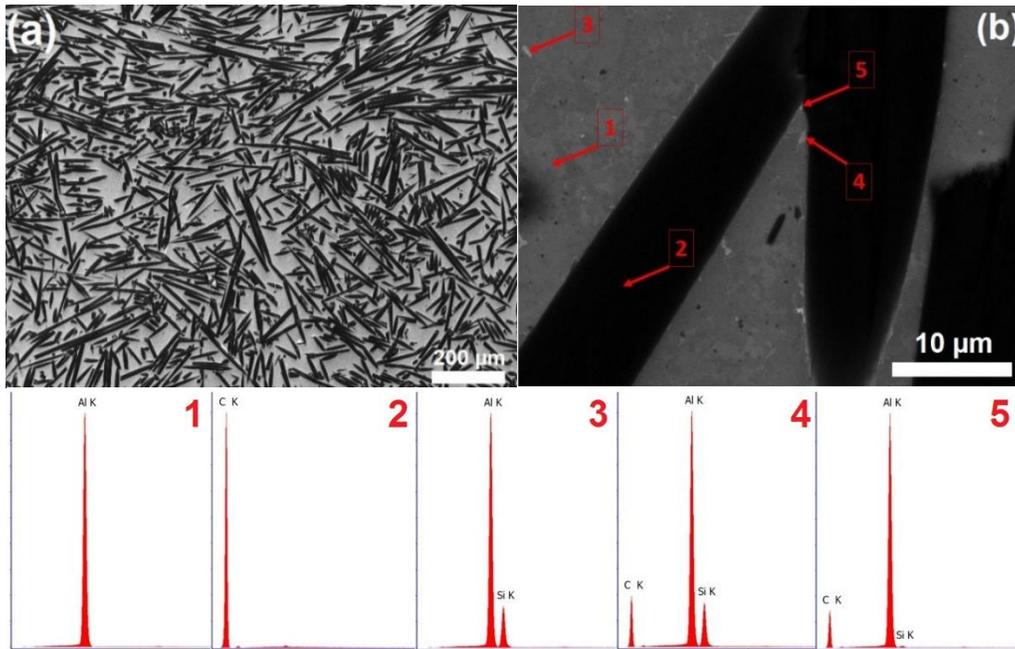


Figure 5.4.d Pointés EDS dans différentes zones d'un matériau composite (Al90%vol.+Al-Si10%vol.)/50%vol.FC

La **Figure 5.4.e** montre des micrographies MET d'un matériau composite (Al90%vol.+Al-Si10%vol.)/50%vol.FC. Une parfaite adhésion entre la matrice et le renfort est observée. Il est à noter que l'analyse de la fibre en section sur la figure (b) montre que les FC utilisées, ont une structure random (Fig 2.2.e). En accord avec les travaux de Kurita et al. [49], le frittage en phase liquide favorise la formation de carbure d'aluminium à l'interface Al-FC grâce à l'état liquide de l'aluminium qui permet de s'affranchir de la couche d'alumine présent à la surface des poudres d'Al. De plus, les travaux réalisés par Lalet et al. [44], ont montré qu'il y avait une bonne adhésion mécanique entre l'aluminium et les FC (Fig. 2.3.b (c)) quand les composites Al/FC sont élaborés par MP conventionnelle. En effet, contrairement aux GF, les FC possèdent un CTE inférieure à l'aluminium quelle que soit la direction de la fibre (FC : -1×10^{-6} /K et $12-15 \times 10^{-6}$ /K ; Al : 24×10^{-6} /K). Pendant le refroidissement du matériau après l'étape de frittage, la contraction de la matrice est plus importante que les fibres de carbone. Ainsi, la matrice vient serrer la fibre sur toute sa surface (frettage) permettant ainsi une bonne adhésion mécanique entre la matrice et

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

l'aluminium. Le comportement est différent dans un système Al/GF. En effet, le CTE transverse des GF ($28 \times 10^{-6} / K$) ne permet pas une bonne adhésion mécanique entre la matrice et le renfort d'où les nano espacements observés à l'interface Al_s-GF (Fig. 4.7.d) d'un matériau composite élaboré par MP conventionnelle. Il y a ainsi une bonne interface mécanique seulement dans le plan du graphite.

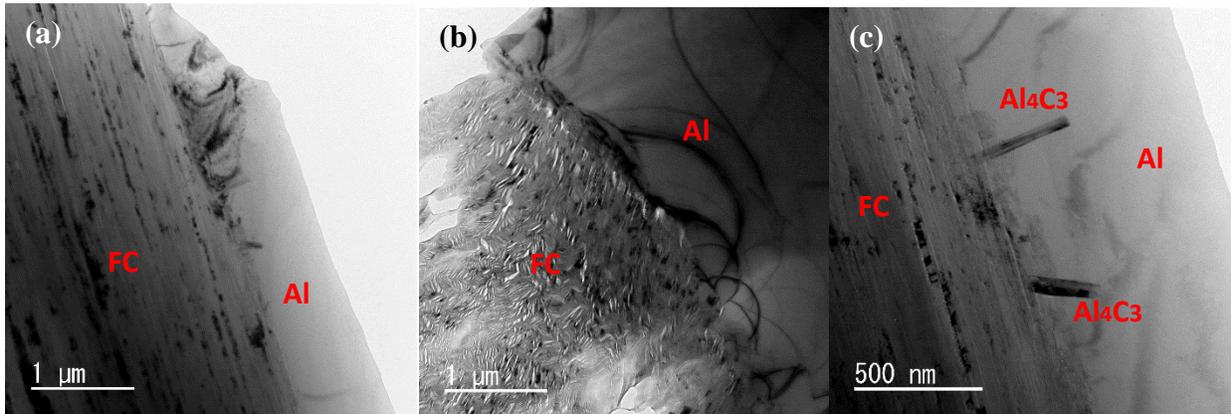


Figure 5.4.e Micrographies MET d'un matériau composite (Al90%vol+Al-Si10%vol)/50%volFC

5.5. Matériaux composites Al/50%vol.(GF+FC)

5.5.1. Composition en carbone

Les matériaux composites Al/(GF+FC) élaborés ont tous un taux de carbone de 50 % volumique. La composition du mélange de carbone (%vol. GF + %vol. FC) a été répartie de la façon suivante : (50+0), (48+2), (46+4), (44+6), (42+8), (40+10), (30+20), (20+30), (10+40) et (0+50). De plus, ces matériaux ont été élaborés par MP conventionnelle et par frittage en phase liquide pour ainsi comparer les deux systèmes.

5.5.2. Analyse microstructurale

La **Figure 5.5.a** montre des micrographies MEB des matériaux composites Al/50%GF (a), Al/(40%GF+10%FC) (b) et Al/50%FC (c). Les contrastes sombres sont associés aux GF (rectangle noir) et aux FC (cercle noir). Concernant le matériau Al/(GF+FC), la présence de FC n'affecte pas l'orientation de GF par rapport aux matériaux composites Al/GF. En effet, les GF sont orientés préférentiellement dans un plan perpendiculaire à la direction de la pression. Comme montré dans la section 4, des zones de désorientation du graphite ont été observées dans les deux types de matériaux. De plus, en raison de la haute fraction volumique en renfort (50%), de nombreux points de contact GF-GF (a), GF-FC (b) et FC-FC (c) ont été observés dans les composites Al/C.

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

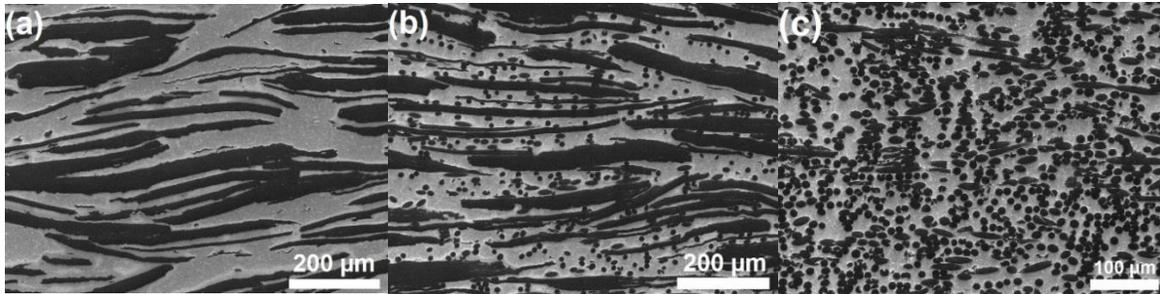


Figure 5.5.a Micrographies MEB des matériaux composites (a) Al/50%vol.GF, (b) Al/(40%vGF+10%vFC) and (c) Al/50%vFC

La **Figure 5.5.b** montre la structure carbone des matériaux composites Al/50% GF (a, b et c), Al/(40%GF+10%FC) (d, e, f et j) et Al/10%FC (g, h, i et k) après analyse par tomographie X. Les réseaux de carbone des matériaux Al/50%FC ont été reconstruits dans un bloc cubique de $1,84 \text{ mm}^3$. Les flèches jaunes indiquent la direction de la pression (axe Z) appliquée pendant le processus de frittage. Ces reconstructions montrent clairement la formation d'un réseau continu de carbone. De plus ces réseaux présentent différentes microstructures selon le plan d'observation (xz ou xy) qui est caractéristique d'un matériau isotrope transverse. Dans le plan (xy), la surface des GF peut être observée (c, f et j) tandis que les FC sont orientées de manière aléatoire dans le plan (xy) (f, i, k et j). Dans le plan (xz), les sections des GF et des FC peuvent être observées. Ces analyses montrent clairement que la pression appliquée lors du pressage à chaud permet une orientation préférentielle des renforts perpendiculaire à l'axe de pression. Concernant le matériau composite Al/(40%GF+10%FC), il se forme ainsi un squelette continu de carbone composé de fibres de carbones intercalées entre des plaquettes de graphite.

De plus, les réseaux de carbone des matériaux Al/(40%GF+10%FC) et Al/10%FC ont été reconstruits dans un carré de $1,1 \times 1,1 \text{ mm}^2$ et une épaisseur de 30 μm (j et k). Cette épaisseur d'analyse permet de mettre en évidence la formation d'un réseau continu de carbone 2D composé de GF et de FC orientées préférentiellement dans le plan (xy). Cependant, un réseau plus dense en fibres de carbone est observé dans Al/(40%GF+10%FC) que dans Al/10%FC. En effet, même si les deux matériaux contiennent la même quantité de FC, ces dernières sont dispersées dans 90% volumique d'Al pour le composite Al/10%FC, alors que dans le matériau Al/(40%GF+10%FC), les FC sont dispersées dans un volume inférieur (50%). Le fait que le réseau de fibres de carbone soit plus dense dans Al/(40%GF+10%FC) permettra d'expliquer les propriétés physiques des matériaux composites Al/(GF+FC).

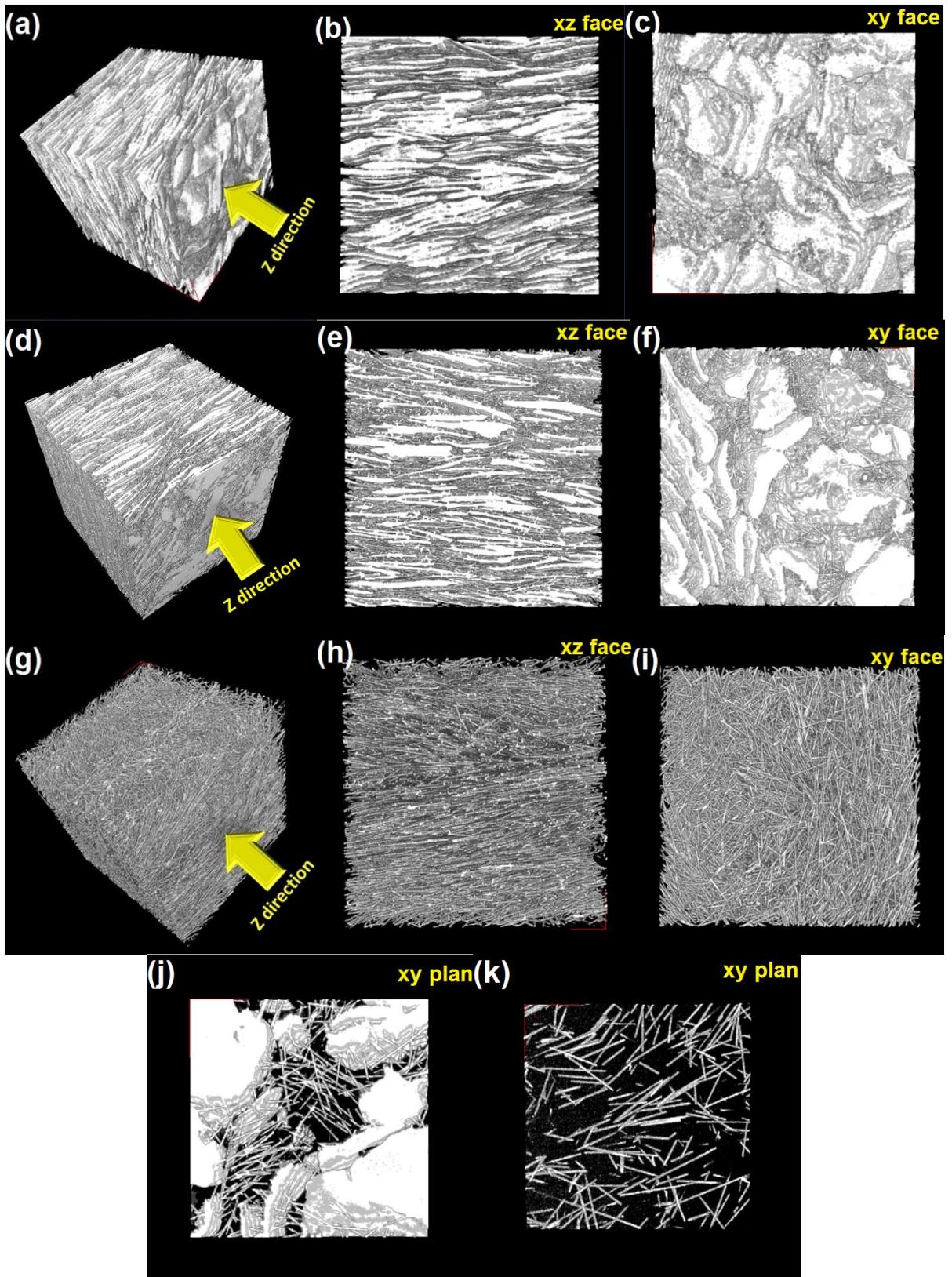


Figure 5.5.b Analyses tomographie X des matériaux composites Al/50%GF (a, b et c), Al/(40%GF+10%FC) (d, e, f et j), Al/10%FC (g, h, i et k)

5.5.3. Conductivité thermique des matériaux composites (Al+Al-Si)/(GF+FC)

La **Figure 5.5.c** montre l'évolution de la CT des matériaux composites Al/(GF+FC) (triangle noir) et (Al_{90%vol.}+Al-Si_{10%vol.})/(GF+FC) (triangle rouge) avec un taux en renfort de 50% vol. dans la direction in-plane (figure a et c) et through-plane (figure b). Afin de pouvoir comparer, les CT_{IP} des matériaux composites Al/GF ont été ajoutées sur la figure (a) (carré bleu). Il peut ainsi être observé que les CT_{IP} des composites Al/(10%GF+40%FC) et Al/(20%GF+30%FC) (fig. a) sont inférieures aux composites Al/10%GF et Al/20%GF. Ensuite les CT_{IP} des composites Al/(30%GF+20%FC) et Al/(40%GF+10%FC) (fig. a) sont à peu près égales aux composites Al/30%GF et Al/40%GF. En effet, comme montré sur la Figure 5.3.b, la diminution des CT_{IP} des composites Al/FC est négligeable à 10% et 20% en FC ce qui explique le faible écart entre Al/(GF+FC) et Al/GF. Pour une teneur en FC plus élevée, le fait que la contribution en FC devienne dominante explique cette diminution de la CT. La figure 5.5.c (b) montre la CT_{TP} des matériaux composites Al/(GF+FC) et (Al_{90%vol.}+Al-Si_{10%vol.})/(GF+FC). Un comportement quasi linéaire de la CT des matériaux composites Al/(GF+FC) est observé.

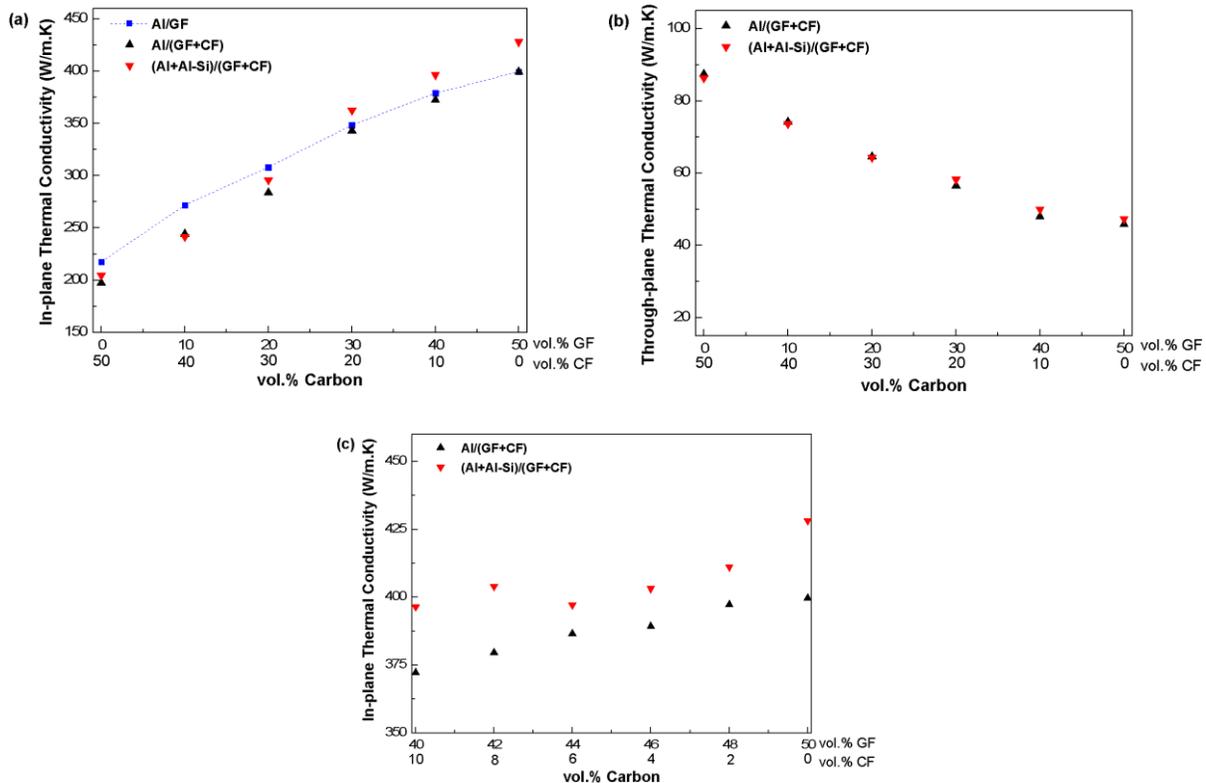
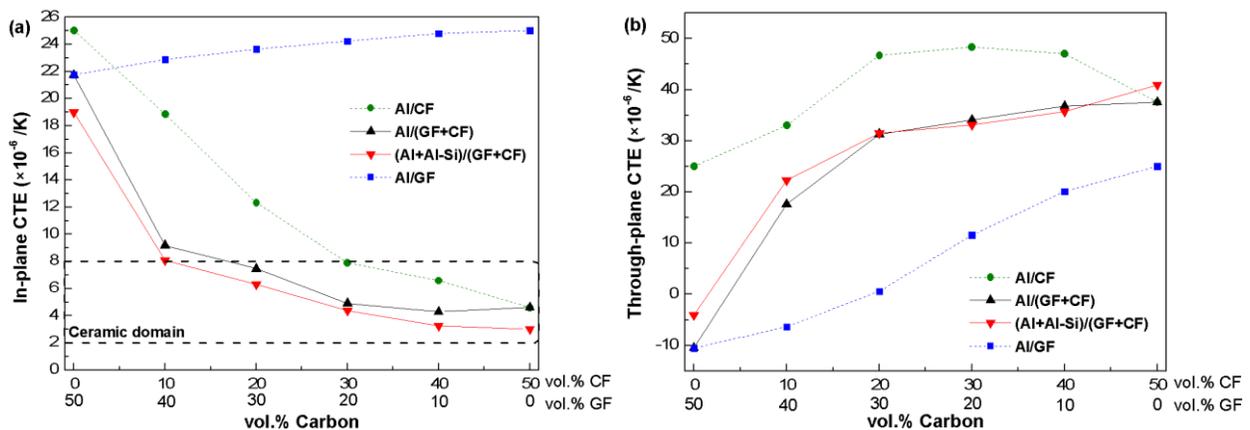


Figure 5.5.c Conductivités thermiques des matériaux composites (Al_{90%vol.}+Al-Si_{10%vol.})/(GF+FC) (triangle rouge) et Al/(GF+FC) (triangle noir) dans la direction in-plane (a et c) et through-plane (b)

La **Figure 5.5.c** permet aussi de comparer les matériaux composites Al/(GF+FC) fabriqués par MP conventionnelle (triangle noir) et par frittage en phase liquide (triangle rouge). Les matériaux composites élaborés par frittage en phase liquide présentent ainsi une CT_{IP} supérieure aux matériaux composites fabriqués par MP conventionnelle. Comme expliqué dans la section 5.4, le frittage en phase liquide permet d'augmenter la densité relative des matériaux composites Al/C à haute teneur en carbone en infiltrant les pores et les points de contact carbone-carbone où aucun frittage ne peut avoir lieu. De plus le fait que la phase liquide vienne mouiller la surface des renforts carbone et favorise la formation d' Al_4C_3 permet d'améliorer l'interface Al-C. Dans la direction through-plane (figure 5.5.c (b)), aucun effet notable du frittage en phase liquide n'est observé. Le fait que la CT d'Al+Al-Si soit inférieure à Al (200 contre 217 W/m.K) et que les CT_{TP} des composites Al/C et Al+Al-Si/C soient égales montre que la diminution de la CT_{TP} est moins importante pour les composites fabriqués par frittage en phase liquide.

5.5.4. Dilatation thermique des matériaux composites (Al+Al-Si)/(GF+FC)

La **Figure 5.5.d** montre l'évolution du CTE des matériaux composites Al/(GF+FC) et (Al_{90%vol}+Al-Si_{10%vol})/(GF+FC), dans la direction in-plane (a et c) et dans le direction through-plane (b et d). Afin de pouvoir comparer, les CT_{IP} et CT_{TP} des matériaux composites Al/GF (carré bleu) et Al/FC (cercle vert) ont été ajoutés aux figures (a) et (b). Concernant le système Al/GF, les CT_{IP} des composites diminuent légèrement pour atteindre une valeur de $21,8 \times 10^{-6} / K$ à 50% en GF (Al : $25 \times 10^{-6} / K$). Cependant, avec une composition en carbone mixte (FC+GF) entre (0%+50%) et (10%+40%), une diminution drastique du CTE ($9 \times 10^{-6} / K$) est observée (un détail de cette variation est donné sur la figure c), suivi d'une diminution plus lente entre (10%+40%) et (50%+0%) pour atteindre le CTE du matériau Al/50% volFC ($4,6 \times 10^{-6} / K$).



5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

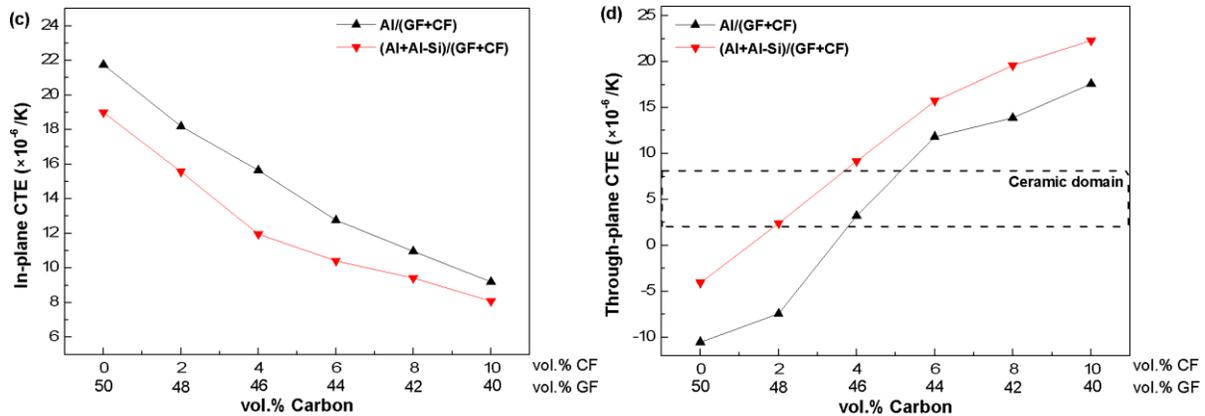


Figure 5.5.d CTE des matériaux composites ($Al_{90\%vol.}+Al-Si_{10\%vol.}$)/(GF+FC) (triangle rouge) et $Al/(GF+FC)$ (triangle noir) dans la direction in-plane (a et c) et through-plane (b et d)

Considérant que le GF seul n'a pas d'effet significatif sur le CTE_{IP} , $Al/(40\% vol.GF+10\% vol.FC)$ peut être comparé au matériau $Al/10\% vol.FC$. Ainsi, un net écart est observé entre les deux matériaux ($18,9 \times 10^{-6}/K$ et $9,2 \times 10^{-6}/K$) pour la même teneur en FC. Comme expliqué dans la section 5.3.3.2, les percolations géométrique et mécanique ont été estimées à environ 6% et 25% en FC dans un système Al/FC . Cette rupture de pente observée à une composition (10%FC+40%GF) peut s'expliquer par le fait que la percolation mécanique est atteinte dès les 10% en FC grâce à la présence du graphite. En effet, comme cela a été démontré par la tomographie X (Fig. 5.5.b), le réseau de FC en $Al/10\% vol.FC$ n'est pas assez dense pour former un squelette rigide. La percolation mécanique n'est en effet pas atteinte. Dans le matériau $Al/(40\% GF+10\% FC)$, le fait que les FC soient dispersées dans un volume plus restreint (50%) permet d'atteindre la percolation mécanique et donc la formation d'un squelette rigide de FC dès les 10%vol en FC. Ainsi la diminution drastique de CTE pour le renforcement FC+GF peut donc être attribuée à la formation d'un squelette rigide de FC entre les GF. De plus, le fait que les FC soient intercalées entre les GF pourrait empêcher la désorientation de certaines fibres hors du plan (xy), comme observé dans le matériau composite $Al/10\% vol.FC$ (Figure 5.5.b (h)), favorisant ainsi la diminution de CTE_{IP} .

Dans la direction through-plane, le CTE augmente significativement au fur et à mesure que le ratio FC/GF augmente. En effet entre (0%FC+50%GF) et (10%FC+40%GF) le CTE passe d'une valeur de $-10,5 \times 10^{-6}/K$ à $17,6 \times 10^{-6}/K$ (un détail de cette variation est proposé figure d). Ensuite le CTE augmente plus lentement pour atteindre le CTE du matériau $Al/50\% vol.FC$ ($37,8 \times 10^{-6}/K$). Par conséquent, l'addition de FC au GF provoque une augmentation importante du CTE_{TP} en raison de l'effet individuel des FC dans la direction through-plane montré sur la figure (b) (points verts). Le

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

fait que le CTE_{TP} diminue dans les composites Al/GF et augmente dans les composites Al/FC explique le comportement des matériaux composites Al/(GF+FC).

La **Figure 5.5.d** montre également la différence de CTE entre les matériaux composites fabriqués par frittage en phase liquide (triangle rouge) et par MP conventionnelle (triangle noir). Le frittage en phase liquide a ainsi pour effet de diminuer le CTE_{IP} et d'augmenter le CTE_{TP} des matériaux composites Al/C. Comme montré précédemment, la phase liquide Al-Si a été observée entre les particules d'Al, à l'interface Al-C et aux points de contact carbone-carbone (Figure 5.4.d). L'infiltration de la phase liquide Al-Si aux points de contact C-C permettrait de « souder » le renfort carboné dans cette zone [49] et donc de consolider le squelette rigide de carbone observé par tomographie X (Fig. 5.5.b). La formation de ce squelette rigide en carbone, consolidé par la phase liquide, peut expliquer la diminution du CTE_{IP} des matériaux composites Al/(GF+FC). De plus, la formation de carbure Al_4C_3 à l'interface Al-C permettrait de restreindre plus efficacement la dilatation de la matrice. Le CTE intrinsèque de l'alliage Al-12%*m*Si ($CTE : 22,6 \times 10^{-6} /K$) peut aussi être une contribution supplémentaire à cette diminution de CTE.

Le fait que le frittage en phase liquide engendre une diminution du CTE_{IP} et une augmentation du CTE_{TP} (en moyenne) (Fig. 5.5.d (c) et (d)), par rapport à la MP conventionnelle, montre que les propriétés thermomécaniques dans ces deux directions sont liées. Ce comportement est en accord avec la formule de Firkowska (équation 4.1). En effet, la réduction du CTE_{IP} du composite Al/50%GF (par exemple) avec le frittage en phase liquide (de $21,8 \times 10^{-6} /K$ à $19 \times 10^{-6} /K$) induit une diminution de $\Delta\alpha x$ (équation 4.2) et donc une diminution de la déformation ϵ_{11} du graphite dans le plan *ab*. Par conséquent, il y aurait une diminution (en valeur absolue) du CTE apparent des GF intégrées dans la matrice ($\alpha_{33} = -54 \times 10^{-6} /K$; éq. 4.1). Ceci expliquerait ainsi l'augmentation du CTE_{TP} des composites Al/GF avec le frittage en phase liquide (de $-10,5 \times 10^{-6} /K$ à $-4,1 \times 10^{-6} /K$).

Ainsi, avec l'ajout de FC, la valeur CTE du composite (Al+Al-Si)/C fabriqué par frittage phase liquide peut être contrôlée afin d'obtenir un CTE compatible avec le domaine céramique ($2 \times 10^{-6} /K$ à $8 \times 10^{-6} /K$) dans la direction in-plane et through-plane, tout en augmentant la conductivité thermique de l'aluminium grâce aux GF.

Comme expliqué dans la section 4, une dérive des courbes de dilatation liée à la déformation plastique de l'échantillon, a été observée pour les matériaux composites Al/GF dans la direction through-plane et une dilatation linéaire et sans déformation plastique dans la direction in-plane. Le

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

fait de rajouter des FC, permet de minimiser la déformation plastique du matériau dans la direction through-plane comme le montre la **Figure 5.5.e**. En effet, dès la composition en carbone (40%GF+10%FC), les courbes de dilatation ne présentent déjà presque plus de déformations plastique de l'échantillon dans la direction through-plane et restent parfaitement cycliques dans la direction in-plane. Durant la première montée (courbes verte et noire), un effet de relaxation de contraintes due au mode d'élaboration et/ou à l'usinage de l'échantillon, est observé. Après la première montée, les courbes de dilatation deviennent linéaires, sans déformation plastique, et les valeurs de pente se stabilisent dans les deux directions de mesure. Cette diminution des déformations plastiques dans la direction TP pourrait s'expliquer par une diminution des contraintes induites par la matrice sur les GF, grâce à l'ajout de fibres de carbone (40%GF : $\Delta L/L_0=0,46\%$; (40%GF+10%FC) : $\Delta L/L_0=0,06\%$).

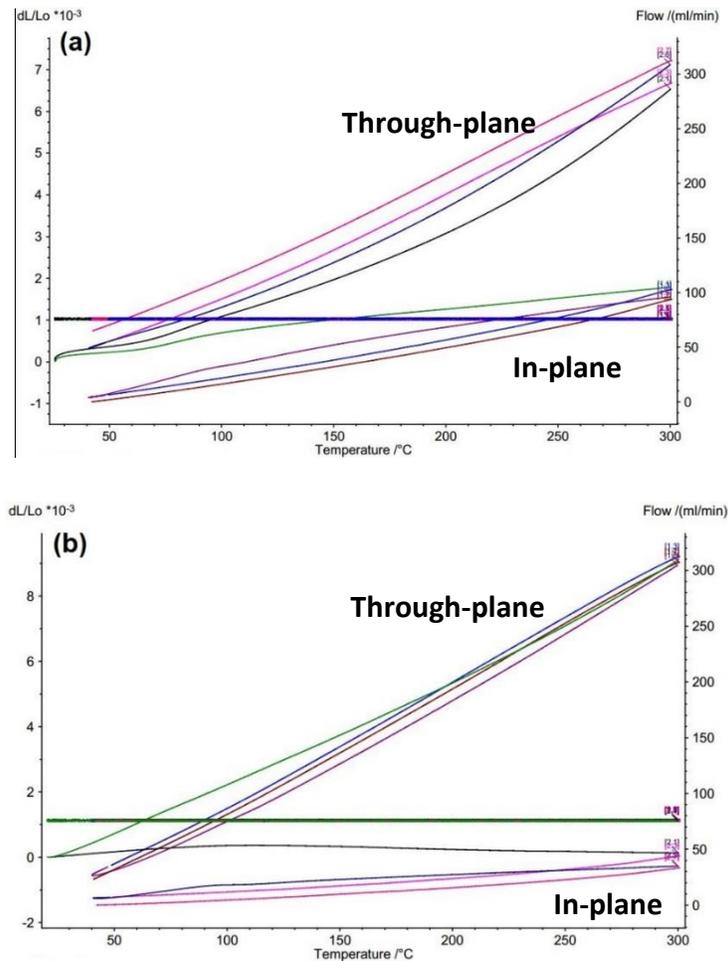


Figure 5.5.e $\Delta L/L_0$ en fonction de la température pour le matériau composite $(Al_{90vol.} + Al-Si_{10vol.}) / (40\%GF + 10\%FC)$ (a) et $(Al_{90vol.} + Al-Si_{10vol.}) / (10\%GF + 40\%FC)$ (b) dans la direction In-plane et Through-plane

5.5.5. Conductivité thermique spécifique

La **Figure 5.5.g** présente les CT spécifiques ($CT_{IP}/\text{masse volumique}$) de matériaux composites métal/50%vol.C en fonction du CTE (avec ou sans déformations plastiques) reportées dans la littérature. Grâce à la faible densité des matériaux composites Al+Al-Si/50%vol.C ($2,44 \text{ g/cm}^3$) et une CT_{IP} élevée ($\pm 400 \text{ W/m.K}$), les CMM développés dans cette étude ont une CT spécifique plus élevée que les matériaux composites Cu/GF reportés dans la littérature. Concernant la matrice Al (et alliage) tous les composites Al/GF qui ont une CT spécifique supérieure aux matériaux développés dans cette étude ont un CTE en dehors du domaine céramique. Dans ce domaine, seul le composite Mg-Ca/GF montre une CT spécifique plus élevée grâce à une matrice ultra légère ($1,74 \text{ g/cm}^3$).

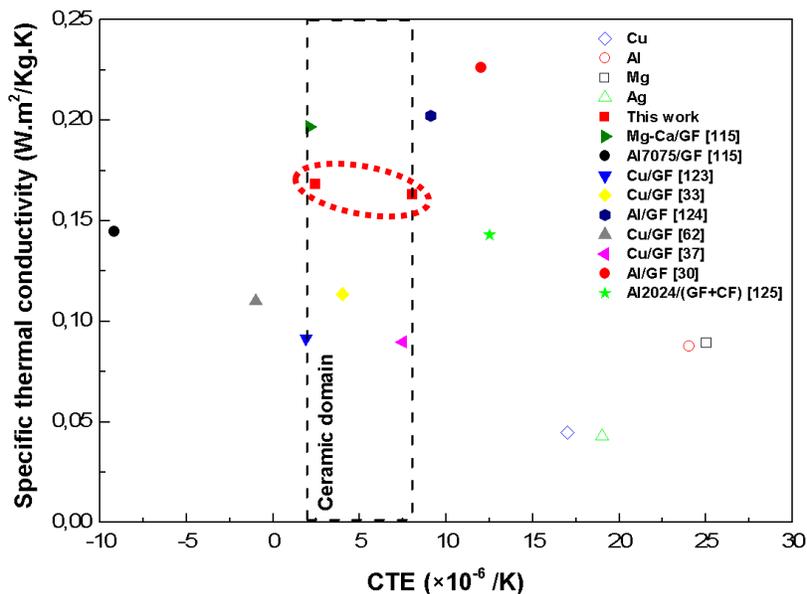


Figure 5.5.f Conductivités thermiques des différents matériaux composites Métal/GF reportés dans la littérature. Les matériaux de cette étude (carré rouge) sont entourés en rouge et correspondent aux matériaux $(Al_{90\text{vol.}}+Al-Si_{10\text{vol.}})/(48\%GF+2\%FC)$ et $(Al_{90\text{vol.}}+Al-Si_{10\text{vol.}})/(40\%GF+10\%FC)$

5.6. Conclusion

L'addition de 50% volumique de GF dans une matrice Al améliore remarquablement la CT in-plane (400 W/m.K). Cependant, ce matériau présente un CT_{TP} ($-10,5 \times 10^{-6} /K$) et un CT_{IP} ($21,8 \times 10^{-6} /K$) incompatible avec des substrats céramiques. De plus les matériaux composites se déforment plastiquement dans la direction through-plane. Des fibres de carbone ont ainsi été ajoutées au système Al/GF afin d'augmenter le CT_{TP} et de diminuer le CT_{IP} . Il a été montré que l'addition

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

de (40%GF+10%FC) à la matrice Al, induit une importante diminution du CTE_{IP} ($9,2 \times 10^{-6} /K$), ce qui est significativement plus faible qu'un composite Al/10% FC ou Al/40%GF ($18,9 \times 10^{-6} /K$ et $22,9 \times 10^{-6} /K$, respectivement). Les GF, en plus d'augmenter le CT_{IP} de la matrice, permettent de diminuer le seuil de percolation mécanique des fibres de carbone favorisant la formation d'un squelette rigide (GF+FC) dès les 10% vol en FC et donc une diminution drastique du CTE_{IP} . Il y a ainsi une synergie entre les GF et les FC permettant d'atteindre de meilleures propriétés thermiques que la somme attendue des propriétés individuelles. De plus, dans cette direction, quel que soit le type de système (Al/GF, Al/GF+FC, Al/FC), la dilatation ne montre aucune déformation plastique.

Dans la direction through-plane, il a été montré que le composite Al/(40%GF+10%FC) présente un CTE de $17,6 \times 10^{-6} /K$, ce qui est significativement supérieur à un composite Al/40%GF ($-6,4 \times 10^{-6} /K$) et inférieur à un composite Al/10%FC ($33 \times 10^{-6} /K$). Etant donné que les FC permettent d'augmenter le CTE_{TP} de l'Al, le rapport GF/FC a été optimisé pour un taux de renfort total de 50 % vol. afin de contrôler le CTE sans dégrader significativement la CT_{TP} des matériaux composites. De plus, dans cette direction, la dilatation du système Al/GF s'accompagne d'une déformation plastique. Le fait de rajouter des FC permet de réduire ces déformations plastiques, jusqu'à obtenir un comportement linéaire et sans déformation à partir d'une composition en carbone de (40%GF+10%FC).

Le frittage en phase liquide a été utilisé pour fabriquer des composites Al/C dense. La quantité d'alliage en phase liquide a été optimisée pour une teneur en carbone de 50% volumique. L'addition de 10% volumique d'alliage Al-12wt%Si à la matrice de matériaux composites Al/C permet :

- L'augmentation de la densité relative des matériaux composites avec un taux en renfort de 50% vol.
- L'augmentation de la CT_{IP} de matériaux composites Al/C.
- La diminution du CTE_{IP} et l'augmentation du CTE_{TP} des matériaux composites Al/C.
- La présence d'une phase liquide dans les points de contact carbone-carbone qui conduirait à la consolidation du squelette GF+FC observé par tomographie X.

Enfin, deux ensembles de matériaux composites (Al90vol.% + Al-Si10vol.%)/50% Carbone ont été développés et optimisés :

5. Matériaux composites à renforts multiples : Effet synergique

- Une CT élevée (397 W/m.K) et un faible CTE (8×10^{-6} /K ; sans déformation) dans la direction in-plane.
- Une CT élevée dans la direction in-plane (411 W/m.K) et un faible CTE dans la direction through-plane ($2,4 \times 10^{-6}$ /K ; avec déformation plastique).

Ainsi les matériaux composites développés dans cette étude ont une CT comparable au cuivre, un CTE comparable à l'alumine et une densité plus faible que l'aluminium (2,44) lui conférant une CT spécifique élevée ($0,163 \text{ W.m}^2/\text{Kg.K}$).

6. Conclusion générale et Perspectives

6.1. Conclusion générale

Les fibres de carbone et les graphite flakes ont ainsi été utilisées en tant que renfort dans des composites à matrice aluminium fabriqués par HPS. Grâce à leurs faibles CTE et leurs hautes conductivités thermiques, ces renforts permettraient d'obtenir des matériaux composites remplissant les exigences liées au domaine de l'électronique de puissance. De plus l'aluminium a été sélectionné comme matrice pour sa faible densité, permettant ainsi le développement de matériaux composites légers. Néanmoins l'utilisation de ce type de renfort et d'une matrice aluminium génère quelques contraintes. En effet, l'utilisation de renforts aux propriétés anisotropes implique une forte influence de leurs orientations sur les propriétés macroscopiques du matériau composite. Concernant la matrice, l'utilisation de l'aluminium implique la présence d'une couche de passivation qui inhibe la réactivité Al-C. Et enfin, la fabrication de matériaux composites par métallurgie des poudres implique la présence de porosités qui peuvent nuire aux propriétés thermiques.

Grâce à un design microstructural, l'orientation des plaquettes de graphite a été optimisée. En effet, des matériaux composites à matrice aluminium et renfort graphite ont été fabriqués par Flake Powder Metallurgy (FPM). Une poudre d'aluminium à morphologie plaquette (Al_F) a été élaborée afin d'obtenir une microstructure stratifiée et anisotrope avec une orientation préférentielle des plaquettes d'Al perpendiculaire à l'axe de pression. La poudre Al_F a été élaborée par broyage planétaire où des billes en acier permettent un micro-laminage de la poudre initialement sphérique. Les conditions de broyage ont été optimisées afin d'élaborer des plaquettes d'Al sans acide gras. En effet la présence de ce dernier dégrade la conductivité thermique de l'aluminium. Néanmoins, l'augmentation de la quantité d'oxyde n'a pu être évitée : l'augmentation de la surface spécifique (4 fois supérieure) lors du passage d'une poudre sphérique à une poudre plaquette et l'aptitude de l'aluminium à se passiver en surface, explique l'augmentation de la quantité d'alumine (5 fois supérieure après frittage) et donc la diminution de la CT de Al_F comparé à Al_S (195 W/m.K contre 217 W/m.K, respectivement).

L'élaboration de matériaux composites par FPM a eu un impact sur plusieurs facteurs comparé à la métallurgie des poudres conventionnelle (Al_S):

- Les analyses effectuées par microscopie électronique à balayage ont montré que la poudre Al_F induisait une meilleure orientation des GF dans un plan perpendiculaire à l'axe de pression comparé à la poudre Al_S . En effet pour le matériau fabriqué avec Al_S , des zones de désorientations du renfort ont été observées.
- Les analyses effectuées par microscopie électronique à transmission ont montré une meilleure interface entre Al_F -GF. En effet à l'interface Al_S -GF, de nombreux nano espacements ont été observés. En opposition, une bonne adhésion entre la matrice et le renfort a été observée à l'interface Al_F -GF. De plus, la présence de carbure d'aluminium a été démontrée au niveau de cette interface. Cela s'expliquerait par le contact plan-plan entre le métal et le renfort, combiné à la fissuration de la couche d'alumine, favorisant ainsi la diffusion de carbone et donc la germination de carbure Al_4C_3 . La présence de ce carbure ponctuellement à l'interface Al -GF permettrait d'éviter la formation de nano espacements lors du refroidissement de l'échantillon après frittage.
- Les mesures de densité par principe d'Archimède ont montré que la densité relative des deux types de matériaux composites (Al_S/GF et Al_F/GF) diminuait lorsque la fraction de renfort augmentait. Néanmoins, la densité relative des composites Al_F/GF est supérieure ou égale aux composites Al_S/GF . Cela s'explique par l'absence de porosité à l'interface Al -GF mais aussi par le fait que la poudre Al_F , ayant une surface spécifique plus importante, minimiserait les contacts GF-GF générant de la porosité.
- Le fait d'avoir un contact plan/plan entre la matrice et le renfort permet d'éviter la formation de microdéformations du graphite au niveau de l'interface.

Tous ces facteurs permettent d'expliquer les conductivités thermiques in-plane (CT_{IP}) supérieures pour les matériaux composites Al/GF fabriqués par FPM comparés aux matériaux composites fabriqués par métallurgie des poudres conventionnelle.

Concernant le CTE, un comportement contre intuitif a été observé. En effet, aucun effet composite significatif n'a été observé dans la direction in-plane alors qu'une diminution drastique du CT_{TP} a été observée, atteignant même des valeurs négatives. De plus, un double comportement a été observé selon le domaine de température : à basse température, le matériau composite se contracte, et à partir d'une certaine température, il se dilate. Ce comportement peut s'expliquer par les contraintes thermomécaniques générées entre la matrice et le renfort. En effet, la matrice générerait

une déformation du graphite dans le plan ab du graphite. Cela se traduirait par un plissement macroscopique du graphite, et des décohésions entre les plans graphitiques. Cela provoquerait ainsi une augmentation de l'épaisseur du renfort. Lorsque la température augmente, la matrice se dilate et provoque le déplissement du graphite. Le fait que tous les renforts diminuent en épaisseur va compenser la dilatation de la matrice et donc générer une contraction macroscopique du matériau composite (CTE négatif). A partir d'une certaine température, la réduction de l'épaisseur des GF n'arrive plus à compenser totalement la dilatation du métal, ainsi le matériau composite commence à se dilater.

Il a aussi été montré que le procédé FPM a un impact sur les propriétés thermomécaniques du système Al/GF. En effet, en plus de diminuer le CTE_{TP} , le procédé FPM permet d'augmenter la température de transition entre contraction et dilatation. En effet celle-ci passe de 160°C à 230°C. Le fait qu'il y ait une interface ponctuellement chimique entre la matrice et le renfort induirait ainsi une plus grande déformation du graphite. Le fait que le graphite soit mieux orienté et plus plissé dans un matériau Al_F/GF, provoquerait une diminution du CTE mais aussi une augmentation du domaine thermique de contraction.

Durant les mesures de dilatation entre 40°C et 300°C, des déformations plastiques ont été observées dans la direction through-plane. En effet au fil des cycles thermiques, l'épaisseur de l'échantillon augmente. Le fait qu'il y ait de plus en plus de décohésions entre les plans graphitiques au fil des cycles thermiques permettrait d'expliquer ces déformations plastiques macroscopiques. Après une vingtaine de cycles, les échantillons ne se déforment presque plus et conservent leurs propriétés de contraction/dilatation.

Ayant à la fois des CTE incompatibles avec les matériaux céramiques ($2-8 \times 10^{-6}$ /K), et une dilatation accompagnée d'une déformation plastique au cours des cycles thermiques, ces matériaux composites sont inutilisables pour des applications type drain thermique. Ainsi des fibres de carbone ont été ajoutées au système Al/GF afin d'obtenir un CTE compatible avec les matériaux céramiques et sans déformations plastiques.

En effet, en comparant les CTE des systèmes Al/FC et Al/GF, une complémentarité s'est révélée dans les deux directions de mesures. Dans la direction in-plane, les GF n'ont pas d'effet significatif sur le CTE alors que les FC permettent de diminuer le CTE. Dans la direction through-plane, l'ajout de GF provoque une diminution drastique du CTE alors que les FC provoquent une augmentation

du CTE. De plus, la variation du CTE_{IP} en fonction du pourcentage volumique en FC a pu être corrélée à la percolation géométrique et mécanique des fibres de carbonées. En effet, les percolations géométrique et mécanique ont été estimées expérimentalement : la percolation géométrique se situe entre 5% et 7,5% de FC et la percolation mécanique se situe entre 20% et 30% de FC.

En élaborant des matériaux composites à renforts multiples (GF+FC), l'ajout de FC au système Al/GF a permis d'augmenter le CTE_{TP} et de diminuer le CTE_{IP} . De plus, l'ajout de FC, permet de minimiser la déformation plastique du matériau dans la direction through-plane. En effet, dès la composition en carbone (40%GF+10%FC), les courbes de dilatation deviennent linéaires et ne présentent presque plus de déformations plastiques. Dans la direction in-plane, la dilatation est linéaire et sans déformations plastiques. Concernant les GF, en plus d'augmenter le CT_{IP} de la matrice, ils permettent de diminuer le seuil de percolation mécanique des fibres de carbone favorisant ainsi la formation d'un squelette rigide de fibres de carbone entre les GF dès 10%vol et donc une diminution drastique du CTE_{IP} . Cela a permis d'atteindre un CTE_{IP} de $9,2 \times 10^{-6}$ /K et une CT_{IP} 372 W/m.K pour un matériau composite Al/(40%GF+10%FC) élaboré par métallurgie des poudres conventionnelle.

Ayant travaillé sur une fraction volumique en carbone (GF+FC) de 50%, le frittage en phase liquide a été utilisé pour fabriquer des composites Al/C denses. La quantité d'alliage en phase liquide a ainsi été optimisée pour une teneur en carbone de 50% en volume. L'addition de 10% volumique d'alliage Al-12% m.Si à la matrice a permis :

- L'augmentation de la densification relative.
- L'augmentation de la CT_{IP} de matériaux composites Al/(GF+FC).
- La diminution du CTE_{IP} et l'augmentation du CTE_{TP} des matériaux composites Al/C.
- La présence d'une phase liquide dans les points de contact carbone-carbone qui conduirait à la consolidation du squelette GF+FC observé par tomographie X.

La combinaison de deux renforts aux propriétés complémentaires et le frittage en phase liquide ont donc permis d'aboutir à des matériaux composites Al/C ((Al_{90%vol.}+Al-Si_{10vol.%})/(40%GF+10%FC)) avec une haute CT_{IP} (397 W/m.K) et un faible CTE_{IP} (8×10^{-6} /K ; sans déformation plastique). Ainsi les matériaux composites développés dans cette étude ont une CT comparable au cuivre, un CTE comparable à l'alumine et une densité plus faible que l'aluminium (2,44) lui conférant une

CT spécifique élevée ($0,163 \text{ W}\cdot\text{m}^2/\text{Kg}\cdot\text{K}$). **Figure 6.1.a** résume les propriétés thermiques in-plane des matériaux composites (Al+Al-Si)/50%(GF+FC).

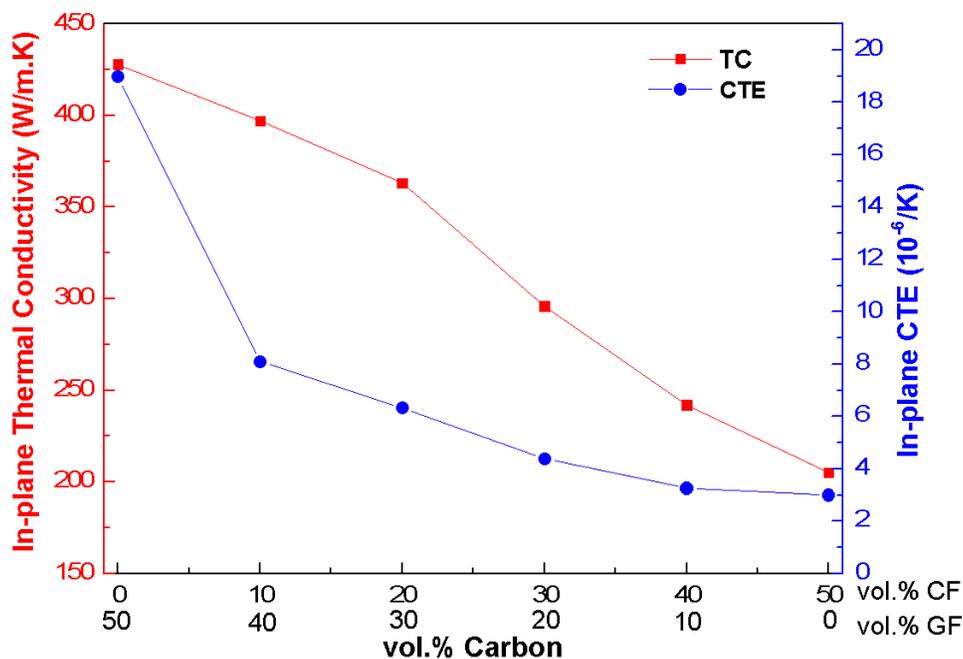


Figure 6.1.a CT_{IP} et CTE_{IP} des matériaux composites ($Al_{90\%vol.}+Al-Si_{10\%vol.}$)/50%(GF+FC)

6.2. Perspectives

6.2.1. Elaboration de composites à renfort mixte par FPM

Le procédé FPM pourrait être utilisé pour fabriquer des matériaux composites Al/(GF+FC) afin d'optimiser l'orientation des deux renforts dans un même plan et ainsi améliorer les propriétés thermiques. Néanmoins, le fait que les fibres de carbones n'aient pas de compatibilité de forme avec les plaquettes d'aluminium pourrait avoir un impact négatif sur les propriétés macroscopiques du matériau composite. Le procédé FPM pourrait aussi être combiné au frittage en phase liquide pour élaborer des matériaux composites Al/50%GF.

6.2.2. MEB en température

Des analyses MEB en température des matériaux composites Al/GF permettrait d'observer la diminution de l'épaisseur du graphite quand la température augmente et l'augmentation de l'épaisseur quand la température diminue. Ces analyses permettraient ainsi de confirmer le mécanisme hypothétique du plissement/déplissement macroscopique du graphite et l'observation MET de décohésion au sein des plaquettes de graphite.

6.2.3. Cyclage thermique

Les conductivités thermiques montrées lors de cette étude ont été mesurées après frittage. Cependant, il faudrait s'assurer de la viabilité de ces CT après cyclage thermique. La **Figure 6.2.a** présente le programme thermique (standard) que subiront les matériaux composites sélectionnés. Le cycle commence ainsi par un palier à 150°C pendant 40 minutes, puis descend à une température de -45°C pendant 30 minutes et enfin une remonté à 150°C pour commencer un nouveau cycle. Ce cycle est ainsi répété 500 fois. Tous les 100 cycles, la diffusivité thermique est mesurée afin de déterminer la conductivité thermique des matériaux composites. Cette analyse doit ainsi permettre de déterminer si la conductivité thermique se maintient ou si elle se détériore. En effet le risque avec les composites, est qu'il y ait décohésion à l'interface matrice-renfort (pour les interfaces mécaniques notamment). Cette décohésion générée par l'expansion et la compression du composite au fil des cycles thermiques, ne permettrait plus d'assurer le transfert de propriétés entre la matrice et le renfort, ce qui provoquerait une chute de la conductivité thermique et une augmentation du CTE.

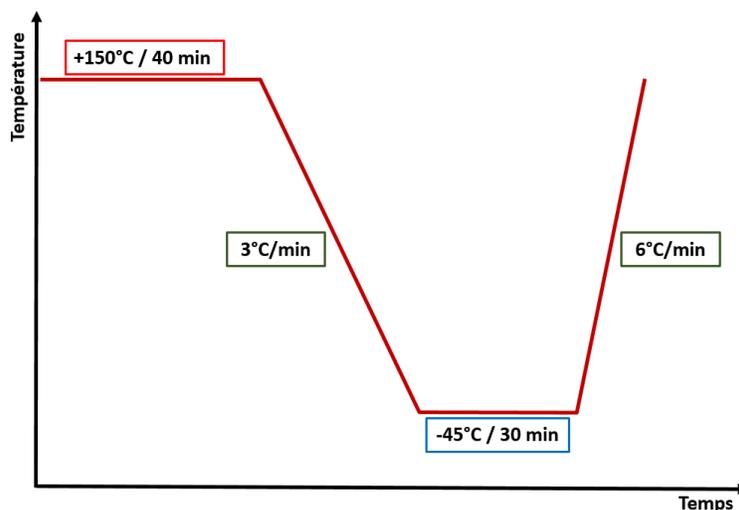


Figure 6.2.a Programme du cyclage thermique appliqué aux matériaux composites

6.2.4. Propriétés mécaniques des matériaux composites Al/C

Comme il a été montré dans cette étude, l'ajout de renforts carbonés permet d'améliorer significativement les propriétés thermiques de la matrice métallique. Néanmoins, cela provoque aussi une chute drastique des propriétés mécaniques [115]. En effet le **Tableau 6.2.a** présente les résistances à la traction (UTS ; MPa) de différents métaux et composites Métal/GF. Ainsi pour un

composite Al/GF, l'UTS passe de 142 MPa à 15 MPa. Ainsi pour minimiser cette chute des propriétés mécaniques, des renforts nanométriques tel que le SiC pourraient être ajoutés afin que le composite ait une bonne tenue mécanique.

Table 6.2.a Résistance à la traction (MPa) de différents composites Métal/50%volGF [115]

	Résistance à la traction (MPa)		
Graphite	Cu	Al	Mg-0,9Ca
0%vol	265	142	177
50 %vol	29	15	26

Références

1. Mallik, S., Ekere, N., Best, C., & Bhatti, R. (2011). Investigation of thermal management materials for automotive electronic control units. *Applied Thermal Engineering*, 31(2–3), 355–362. doi:10.1016/j.applthermaleng.2010.09.023
2. Bardeen, J., & Brattain, W. H. (n.d.). The Transistor, A Semi-Conductor Triode, 2.
3. Kilby, J. S. (2007). Miniaturized electronic circuits [US Patent No. 3,138, 743]. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, 12(2), 44–54. doi:10.1109/N-SSC.2007.4785580
4. Moore, G. E. (1998). Cramming More Components Onto Integrated Circuits. *Proceedings of the IEEE*, 86(1), 82–85. doi:10.1109/JPROC.1998.658762
5. Chu, R. C., Simons, R. E., Ellsworth, M. J., Schmidt, R. R., & Cozzolino, V. (2004). Review of cooling technologies for computer products. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 4(4), 568–585. doi:10.1109/TDMR.2004.840855
6. Lasance, C. J. M., & E. Simons, R. (2005). Advances in High Performance Cooling for Electronics, 11.
7. Michael J. Ellsworth, Jr. (2005, August 1). High Powered Chip Cooling -- Air and Beyond. *Electronics Cooling*. Retrieved from <https://www.electronics-cooling.com/2005/08/high-powered-chip-cooling-air-and-beyond/>
8. Ciappa, M. (2002). Selected failure mechanisms of modern power modules. *Microelectronics Reliability*, 42(4–5), 653–667. doi:10.1016/S0026-2714(02)00042-2
9. Yosida, Y. (2000). High-temperature shrinkage of single-walled carbon nanotube bundles up to 1600 K. *Journal of Applied Physics*, 87(7), 3338–3341. doi:10.1063/1.372345
10. Cao, J. X., Yan, X. H., Xiao, Y., & Ding, J. W. (2004). Thermal conductivity of zigzag single-walled carbon nanotubes: Role of the umklapp process. *Physical Review B*, 69(7). doi:10.1103/PhysRevB.69.073407
11. Berber, S., Kwon, Y.-K., & Tomanek, D. (2000). Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(20), 4613–4616. doi:10.1103/PhysRevLett.84.4613
12. Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8(3), 902–907. doi:10.1021/nl0731872

13. Ghosh, S., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Pokatilov, E. P., Nika, D. L., Balandin, A. A., ... Lau, C. N. (2008). Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Applied Physics Letters*, 92(15), 151911. doi:10.1063/1.2907977
14. Yoon, D., Son, Y.-W., & Cheong, H. (2011). Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, 11(8), 3227–3231. doi:10.1021/nl201488g
15. Olson, J. R., Pohl, R. O., Vandersande, J. W., Zoltan, A., Anthony, T. R., & Banholzer, W. F. (n.d.). Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200 K and the isotope effect. *AND*. . . , 7.
16. KRISHNAN, R. S. (1944). Thermal Expansion of Diamond. *Nature*, 154, 486.
17. Klemens, P. G., & Pedraza, D. F. (1994). Thermal conductivity of graphite in the basal plane. *Carbon*, 32(4), 735–741. doi:10.1016/0008-6223(94)90096-5
18. Nelson, J. B., & Riley, D. P. (1945). The thermal expansion of graphite from 15 c. to 800 c.: part I. Experimental. *Proceedings of the Physical Society*, 57(6), 477–486. doi:10.1088/0959-5309/57/6/303
19. Pierson, H. O. (1993). Preface. In *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes* (pp. viii–ix). Oxford: William Andrew Publishing. doi:10.1016/B978-0-8155-1339-1.50005-0
20. Murakami, M., Nishiki, N., Nakamura, K., Ehara, J., Okada, H., Kouzaki, T., ... Yoshimura, S. (1992). High-quality and highly oriented graphite block from polycondensation polymer films. *Carbon*, 30(2), 255–262. doi:10.1016/0008-6223(92)90088-E
21. Yoshida, K., & Morigami, H. (2004). Thermal properties of diamond/copper composite material. *Microelectronics Reliability*, 44(2), 303–308. doi:10.1016/S0026-2714(03)00215-4
22. Beffort, O., Khalid, F. A., Weber, L., Ruch, P., Klotz, U. E., Meier, S., & Kleiner, S. (2006). Interface formation in infiltrated Al(Si)/diamond composites. *Diamond and Related Materials*, 15(9), 1250–1260. doi:10.1016/j.diamond.2005.09.036
23. Mills, A. (2001). Automation of carbon preform manufacture for affordable aerospace applications, 8.
24. NATO Advanced Research Workshop on Fundamental and Applied Electromagnetics. (2016). *Fundamental and Applied Nano-Electromagnetics*. (A. Maffucci & S. A. Maksimenko, Eds.). Dordrecht: Springer.

25. Natural Flake Graphite | Asbury Carbons. (n.d.). Retrieved from <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/natural-flake-graphite/>
26. DUPUPET, G. (2008, April 10). Fibres de carbone. *Ref: TIP588WEB - "Textiles industriels."* Text. Retrieved May 30, 2018, from <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42656210-composites-a-renfort-textile/download/am5134/fibres-de-carbone.html>
27. Bosak, A., Krisch, M., Mohr, M., Maultzsch, J., & Thomsen, C. (2007). Elasticity of single-crystalline graphite: Inelastic x-ray scattering study. *Physical Review B*, 75(15). doi:10.1103/PhysRevB.75.153408
28. Kelly, A. (2012). *Concise Encyclopedia of Composite Materials*. Elsevier.
29. Morscher, G. N. (1999). Modal acoustic emission of damage accumulation in a woven SiC/SiC composite. *Composites Science and Technology*, 59(5), 687–697. doi:10.1016/S0266-3538(98)00121-3
30. Chen, J. K., & Huang, I. S. (2013). Thermal properties of aluminum–graphite composites by powder metallurgy. *Composites Part B: Engineering*, 44(1), 698–703. doi:10.1016/j.compositesb.2012.01.083
31. Fu, S.-Y., Feng, X.-Q., Lauke, B., & Mai, Y.-W. (2008). Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 39(6), 933–961. doi:10.1016/j.compositesb.2008.01.002
32. Lacombe, G. (n.d.). Rôle des paramètres d’élaboration sur les propriétés physicochimiques de matériaux composites élaborés par métallurgie des poudres : études théoriques et expérimentales, 164.
33. Ren, S., Chen, J., He, X., & Qu, X. (2018). Effect of matrix-alloying-element chromium on the microstructure and properties of graphite flakes/copper composites fabricated by hot pressing sintering. *Carbon*, 127, 412–423. doi:10.1016/j.carbon.2017.11.033
34. Azina, C., Roger, J., Joulain, A., Mauchamp, V., Mortaigne, B., Lu, Y., & Silvain, J.-F. (2018). Solid-liquid co-existent phase process: Towards fully dense and thermally efficient Cu/C composite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 738, 292–300. doi:10.1016/j.jallcom.2017.12.196

35. Veillère, A., Heintz, J.-M., Chandra, N., Douin, J., Lahaye, M., Lalet, G., ... Silvain, J.-F. (2012). Influence of the interface structure on the thermo-mechanical properties of Cu–X (X=Cr or B)/carbon fiber composites. *Materials Research Bulletin*, 47(2), 375–380. doi:10.1016/j.materresbull.2011.11.004
36. Coltters, R. G. (1985). Thermodynamics of binary metallic carbides: A review. *Materials Science and Engineering*, 76, 1–50. doi:10.1016/0025-5416(85)90078-3
37. Etter, T., Schulz, P., Weber, M., Metz, J., Wimmeler, M., Löffler, J. F., & Uggowitzer, P. J. (2007). Aluminium carbide formation in interpenetrating graphite/aluminium composites. *Materials Science and Engineering: A*, 448(1–2), 1–6. doi:10.1016/j.msea.2006.11.088
38. Lee, M., Choi, Y., Sugio, K., Matsugi, K., & Sasaki, G. (2014). Effect of aluminum carbide on thermal conductivity of the unidirectional CF/Al composites fabricated by low pressure infiltration process. *Composites Science and Technology*, 97, 1–5. doi:10.1016/j.compscitech.2014.03.022
39. Yan, L., Tan, Z., Ji, G., Li, Z., Fan, G., Schryvers, D., ... Zhang, D. (2016). A quantitative method to characterize the Al₄C₃-formed interfacial reaction: The case study of MWCNT/Al composites. *Materials Characterization*, 112, 213–218. doi:10.1016/j.matchar.2015.12.031
40. Yang, H., Gu, M., Jiang, W., & Zhang, G. (1996). Interface microstructure and reaction in Gr/Al metal matrix composites. *Journal of materials science*, 31(7), 1903–1907.
41. Monje, I. E., Louis, E., & Molina, J. M. (2016). Role of Al₄C₃ on the stability of the thermal conductivity of Al/diamond composites subjected to constant or oscillating temperature in a humid environment. *Journal of Materials Science*, 51(17), 8027–8036. doi:10.1007/s10853-016-0072-8
42. Landry, K., Kalogeropoulou, S., & Eustathopoulos, N. (1998). Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 254(1–2), 99–111. doi:10.1016/S0921-5093(98)00759-X
43. Kwon, H., Takamichi, M., Kawasaki, A., & Leparoux, M. (2013). Investigation of the interfacial phases formed between carbon nanotubes and aluminum in a bulk material. *Materials Chemistry and Physics*, 138(2–3), 787–793. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.12.062
44. Lalet, G., Kurita, H., Heintz, J.-M., Lacombe, G., Kawasaki, A., & Silvain, J.-F. (2014). Thermal expansion coefficient and thermal fatigue of discontinuous carbon fiber-reinforced

- copper and aluminum matrix composites without interfacial chemical bond. *Journal of Materials Science*, 49(1), 397–402. doi:10.1007/s10853-013-7717-7
45. Xie, G., Ohashi, O., Sato, T., Yamaguchi, N., Song, M., Mitsuishi, K., & Furuya, K. (2004). Effect of Mg on the Sintering of Al-Mg Alloy Powders by Pulse Electric-Current Sintering Process. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 45(3), 904–909. doi:10.2320/matertrans.45.904
46. Vincent, C., Silvain, J. F., Heintz, J. M., & Chandra, N. (2012). Effect of porosity on the thermal conductivity of copper processed by powder metallurgy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(3), 499–504. doi:10.1016/j.jpcs.2011.11.033
47. Veillere, A. (n.d.). Drains thermiques adaptatifs : cuivre allié / fibres de carbone, 192.
48. Mizuuchi, K., Inoue, K., Agari, Y., Morisada, Y., Sugioka, M., Tanaka, M., ... Makino, Y. (2011). Processing of diamond particle dispersed aluminum matrix composites in continuous solid–liquid co-existent state by SPS and their thermal properties. *Composites Part B: Engineering*, 42(4), 825–831. doi:10.1016/j.compositesb.2011.01.012
49. Kurita, H., Feuillet, E., Guillemet, T., Heintz, J.-M., Kawasaki, A., & Silvain, J.-F. (2014). Simple Fabrication and Characterization of Discontinuous Carbon Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composite for Lightweight Heat Sink Applications. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 27(4), 714–722. doi:10.1007/s40195-014-0106-7
50. Mizuuchi, K., Inoue, K., Agari, Y., Morisada, Y., Sugioka, M., Tanaka, M., ... Makino, Y. (2011). Thermal conductivity of diamond particle dispersed aluminum matrix composites fabricated in solid–liquid co-existent state by SPS. *Composites Part B: Engineering*, 42(5), 1029–1034. doi:10.1016/j.compositesb.2011.03.028
51. Lalet, G. (n.d.). Composites aluminium/fibres de carbone pour l'électronique de puissance, 126.
52. Tokunaga, T., Takahashi, K., Ohno, M., Sasaki, K., Imanishi, T., & Matsuura, K. (2017). Fabrication of Carbon Fiber Oriented Al–Based Composites by Hot Extrusion and Evaluation of Their Thermal Conductivity. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 58(6), 938–944. doi:10.2320/matertrans.M2016426
53. Simancik, E., Jangg, G., & Degischer, H. P. (1993). Short carbon fiber-aluminium matrix composite material prepared by extrusion of powder mixtures. *Le Journal de Physique IV*, 03(C7), C7-1775-C7-1780. doi:10.1051/jp4:19937281

54. Koráb, J., Štefánik, P., Kavecký, Š., Šebo, P., & Korb, G. (2002). Thermal conductivity of unidirectional copper matrix carbon fibre composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(4), 577–581. doi:10.1016/S1359-835X(02)00003-9
55. Kurita, H., Miyazaki, T., Kawasaki, A., Lu, Y., & Silvain, J.-F. (2015). Interfacial microstructure of graphite flake reinforced aluminum matrix composites fabricated via hot pressing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 73, 125–131. doi:10.1016/j.compositesa.2015.03.013
56. Prieto, R., Molina, J. M., Narciso, J., & Louis, E. (2011). Thermal conductivity of graphite flakes–SiC particles/metal composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(12), 1970–1977. doi:10.1016/j.compositesa.2011.08.022
57. Li, W., Liu, Y., & Wu, G. (2015). Preparation of graphite flakes/Al with preferred orientation and high thermal conductivity by squeeze casting. *Carbon*, 95, 545–551. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.063
58. Zhou, C., Huang, W., Chen, Z., Ji, G., Wang, M. L., Chen, D., & Wang, H. W. (2015). In-plane thermal enhancement behaviors of Al matrix composites with oriented graphite flake alignment. *Composites Part B: Engineering*, 70, 256–262. doi:10.1016/j.compositesb.2014.11.018
59. Chamroune, N., Mereib, D., Delange, F., Caillault, N., Lu, Y., Grosseau-Poussard, J.-L., & Silvain, J.-F. (2018). Effect of flake powder metallurgy on thermal conductivity of graphite flakes reinforced aluminum matrix composites. *Journal of Materials Science*. doi:10.1007/s10853-018-2139-1
60. Molina, J. M., & Louis, E. (2015). Anisotropy in thermal conductivity of graphite flakes–SiCp/matrix composites: Implications in heat sinking design for thermal management applications. *Materials Characterization*, 109, 107–115. doi:10.1016/j.matchar.2015.09.016
61. Liu, X., Wang, W., Wang, D., Xiao, B., Ni, D., Chen, L., ... Ma, Z. (2017). Effect of Graphite Flake Size on the Strength and Thermal Conductivity of Graphite Flakes/Al Composites, Effect of Graphite Flake Size on the Strength and Thermal Conductivity of Graphite Flakes/Al Composites. *Acta Metall Sin*, 53(7), 869–878. doi:10.11900/0412.1961.2017.00015
62. Chen, J., Ren, S., He, X., & Qu, X. (2017). Properties and microstructure of nickel-coated graphite flakes/copper composites fabricated by spark plasma sintering. *Carbon*, 121, 25–34. doi:10.1016/j.carbon.2017.05.082

63. Tao, P., Shang, W., Song, C., Shen, Q., Zhang, F., Luo, Z., ... Deng, T. (n.d.). Bioinspired Engineering of Thermal Materials. *Advanced Materials*, 27(3), 428–463. doi:10.1002/adma.201401449
64. Metzler, R. A., Abrecht, M., Olabisi, R. M., Ariosa, D., Johnson, C. J., Frazer, B. H., ... Gilbert, P. U. P. A. (2007). Architecture of Columnar Nacre, and Implications for Its Formation Mechanism. *Physical Review Letters*, 98(26). doi:10.1103/PhysRevLett.98.268102
65. Rousseau, M., Lopez, E., Stempflié, P., Brendlé, M., Franke, L., Guette, A., ... Bourrat, X. (2005). Multiscale structure of sheet nacre. *Biomaterials*, 26(31), 6254–6262. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.03.028
66. Fan, G., Xu, R., Tan, Z., Zhang, D., & Li, Z. (2014). Development of Flake Powder Metallurgy in Fabricating Metal Matrix Composites: A Review. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 27(5), 806–815. doi:10.1007/s40195-014-0148-x
67. Jiang, L., Li, Z., Fan, G., Cao, L., & Zhang, D. (2012). Strong and ductile carbon nanotube/aluminum bulk nanolaminated composites with two-dimensional alignment of carbon nanotubes. *Scripta Materialia*, 66(6), 331–334. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.11.023
68. Jiang, L., Fan, G., Li, Z., Kai, X., Zhang, D., Chen, Z., ... Yeung, W. Y. (2011). An approach to the uniform dispersion of a high volume fraction of carbon nanotubes in aluminum powder. *Carbon*, 49(6), 1965–1971. doi:10.1016/j.carbon.2011.01.021
69. Jiang, L., Li, Z., Fan, G., Cao, L., & Zhang, D. (2012). The use of flake powder metallurgy to produce carbon nanotube (CNT)/aluminum composites with a homogenous CNT distribution. *Carbon*, 50(5), 1993–1998. doi:10.1016/j.carbon.2011.12.057
70. Li, Z., Guo, Q., Li, Z., Fan, G., Xiong, D.-B., Su, Y., ... Zhang, D. (2015). Enhanced Mechanical Properties of Graphene (Reduced Graphene Oxide)/Aluminum Composites with a Bioinspired Nanolaminated Structure. *Nano Letters*, 15(12), 8077–8083. doi:10.1021/acs.nanolett.5b03492
71. Jiang, L., Li, Z., Fan, G., & Zhang, D. (2011). A flake powder metallurgy approach to Al₂O₃/Al biomimetic nanolaminated composites with enhanced ductility. *Scripta Materialia*, 65(5), 412–415. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.05.022
72. Jeurgens, L. P. H., Sloof, W. G., Tichelaar, F. D., & Mittemeijer, E. J. (2002). Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum. *Journal of Applied Physics*, 92(3), 1649–1656. doi:10.1063/1.1491591

73. Jeurgens, L. P. ., Sloof, W. ., Tichelaar, F. ., & Mittemeijer, E. . (2002). Structure and morphology of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium. *Thin Solid Films*, *418*(2), 89–101. doi:10.1016/S0040-6090(02)00787-3
74. Fehlner, F. P. (1986). Low temperature oxidation, the role of vitreous oxides. Retrieved from <https://www.osti.gov/biblio/5328041>
75. Jeurgens, L., Sloof, W., Tichelaar, F., & Mittemeijer, E. (2000). Thermodynamic stability of amorphous oxide films on metals: Application to aluminum oxide films on aluminum substrates. *Physical Review B*, *62*(7), 4707–4719. doi:10.1103/PhysRevB.62.4707
76. Hasani, S., Panjepour, M., & Shamanian, M. (2012). The Oxidation Mechanism of Pure Aluminum Powder Particles. *Oxidation of Metals*, *78*(3–4), 179–195. doi:10.1007/s11085-012-9299-1
77. Housaer, F., Beclin, F., Touzin, M., Tingaud, D., Legris, A., & Addad, A. (2015). Interfacial characterization in carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites. *Materials Characterization*, *110*, 94–101. doi:10.1016/j.matchar.2015.10.014
78. Muscat, J. (n.d.). *The Analytical Theory of Heat*, 35.
79. Ezekoye, O. A. (2016). Conduction of Heat in Solids. In *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* (pp. 25–52). Springer, New York, NY. doi:10.1007/978-1-4939-2565-0_2
80. Kittel, C. (n.d.). *Introduction to Solid State Physics*, 12.
81. Franz, R., & Wiedemann, G. (n.d.). Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Annalen der Physik*, *165*(8), 497–531. doi:10.1002/andp.18531650802
82. Ho, C. Y., Powell, R. W., & Liley, P. E. (1975). *Thermal conductivity of the elements: a comprehensive review*. American Chemical Society.
83. Kapitza, P. L. (n.d.). *Heat Transfer and Superfluidity of Helium II*, 2.
84. Swartz, E. T., & Pohl, R. O. (1989). Thermal boundary resistance. *Rev. Mod. Phys.*, *61*(3), 64.
85. Pietrak, K., & Wisniewski, T. S. (2015). A review of models for effective thermal conductivity of composite materials, 11.
86. Roukes, M. L., Freeman, M. R., Germain, R. S., Richardson, R. C., & Ketchen, M. B. (1985). Hot electrons and energy transport in metals at millikelvin temperatures. *Physical Review Letters*, *55*(4), 422–425. doi:10.1103/PhysRevLett.55.422

87. Majumdar, A., & Reddy, P. (2004). Role of electron–phonon coupling in thermal conductance of metal–nonmetal interfaces. *Applied Physics Letters*, *84*(23), 4768–4770. doi:10.1063/1.1758301
88. Fricke, H. (1924). A Mathematical Treatment of the Electric Conductivity and Capacity of Disperse Systems I. The Electric Conductivity of a Suspension of Homogeneous Spheroids. *Physical Review*, *24*(5), 575–587. doi:10.1103/PhysRev.24.575
89. Hamilton, R. L., & Crosser, O. K. (1962). Thermal Conductivity of Heterogeneous Two-Component Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, *1*(3), 187–191. doi:10.1021/i160003a005
90. Hasselman, D. P. H., & Johnson, L. F. (1987). Effective Thermal Conductivity of Composites with Interfacial Thermal Barrier Resistance. *Journal of Composite Materials*, *21*(6), 508–515. doi:10.1177/002199838702100602
91. Lewis, T. B., & Nielsen, L. E. (n.d.). Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *14*(6), 1449–1471. doi:10.1002/app.1970.070140604
92. Nan, C.-W., Birringer, R., Clarke, D. R., & Gleiter, H. (1997). Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance. *Journal of Applied Physics*, *81*(10), 6692–6699. doi:10.1063/1.365209
93. Molina, J., Prieto, R., Narciso, J., & Louis, E. (2009). The effect of porosity on the thermal conductivity of Al–12wt.% Si/SiC composites. *Scripta Materialia*, *60*(7), 582–585. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.12.015
94. Grüneisen, E. (n.d.). Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente. *Annalen der Physik*, *344*(12), 257–306. doi:10.1002/andp.19123441202
95. Barron, T. H. K. (1957). Grüneisen parameters for the equation of state of solids. *Annals of Physics*, *1*(1), 77–90. doi:10.1016/0003-4916(57)90006-4
96. Phonon. (2018, June 5). In *Wikipedia*. Retrieved from <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Phonon&oldid=844507788>
97. Suleimanov, R. A., & Abdullaev, N. A. (1993). The nature of negative linear expansion of graphite crystals. *Carbon*, *31*(7), 1011–1013. doi:10.1016/0008-6223(93)90050-K

98. Mounet, N., & Marzari, N. (2005). High-accuracy first-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamical properties of diamond, graphite, and derivatives. *Physical Review B*, 71(20). doi:10.1103/PhysRevB.71.205214
99. Schelling, P. K., & Keblinski, P. (2003). Thermal expansion of carbon structures. *Physical Review B*, 68(3). doi:10.1103/PhysRevB.68.035425
100. Lu, P. (2013). Further studies on Mori–Tanaka models for thermal expansion coefficients of composites. *Polymer*, 54(6), 1691–1699. doi:10.1016/j.polymer.2013.01.021
101. Turner, P. S. (1942, June). The problem of thermal-expansion stresses in reinforced plastics. *Digital Library*. Report. Retrieved June 16, 2018, from <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc62195/>
102. Kerner, E. H. (1956). The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 69(8), 808–813. doi:10.1088/0370-1301/69/8/305
103. Schapery, R. A. (1968). Thermal Expansion Coefficients of Composite Materials Based on Energy Principles. *Journal of Composite Materials*, 2(3), 380–404. doi:10.1177/002199836800200308
104. Zweben, C. (1998). Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging. *JOM*, 50(6), 47–51. doi:10.1007/s11837-998-0128-6
105. Zweben, C. (2005). Ultrahigh-thermal-conductivity packaging materials. In *Semiconductor Thermal Measurement and Management IEEE Twenty First Annual IEEE Symposium, 2005*. (pp. 168–174). Presented at the Semiconductor Thermal Measurement and Management IEEE Twenty First Annual IEEE Symposium, 2005. doi:10.1109/STHERM.2005.1412174
106. Rohatgi, P. K. (n.d.). Metal matrix Composites - ProQuest. Retrieved June 18, 2018, from <https://search.proquest.com/openview/e92c43b2f4e7430cfbb18e59ed7f491f/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2028808>
107. Huang, Y., Su, Y., Li, S., Ouyang, Q., Zhang, G., Zhang, L., & Zhang, D. (2016). Fabrication of graphite film/aluminum composites by vacuum hot pressing: Process optimization and thermal conductivity. *Composites Part B: Engineering*, 107, 43–50. doi:10.1016/j.compositesb.2016.09.051
108. Ruch, P. W., Beffort, O., Kleiner, S., Weber, L., & Uggowitzer, P. J. (2006). Selective interfacial bonding in Al(Si)–diamond composites and its effect on thermal conductivity.

- Composites Science and Technology*, 66(15), 2677–2685.
doi:10.1016/j.compscitech.2006.03.016
109. Weber, L., & Tavangar, R. (2007). On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu–X (X=Cr, B) diamond composites. *Scripta Materialia*, 57(11), 988–991. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.08.007
110. Liu, Q., He, X.-B., Ren, S.-B., Zhang, C., Ting-Ting, L., & Qu, X.-H. (2014). Thermophysical properties and microstructure of graphite flake/copper composites processed by electroless copper coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 587, 255–259. doi:10.1016/j.jallcom.2013.09.207
111. Le Caër, G., De Araujo Pontès, R., Osso, D., Bégin-Colin, S., & Matteazzi, P. (1994). Mécanosynthèse de composés et de composites nanocristallins. *Journal de Physique IV Colloque*, 04(C3), C3-233-C3-241. doi:10.1051/jp4:1994332
112. Mereib, D., Seu, U.-C. C., Zakhour, M., Nakhl, M., Tessier-Doyen, N., Bobet, J., & Silvain, J.-F. (2018). Fabrication of biomimetic titanium laminated material using flakes powder metallurgy. *Journal of Materials Science*, 53(10), 7857–7868. doi:10.1007/s10853-018-2086-x
113. Principe de la méthode LFA. (n.d.). *Netzsch Analyses & Tests*. Retrieved June 25, 2018, from <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/fr/landing-pages/principe-de-la-methode-lfa/>
114. Levin, I., & Brandon, D. (n.d.). Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(8), 1995–2012. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x
115. Oddone, V., Boerner, B., & Reich, S. (2017). Composites of aluminum alloy and magnesium alloy with graphite showing low thermal expansion and high specific thermal conductivity. *Science and Technology of Advanced Materials*, 18(1), 180–186. doi:10.1080/14686996.2017.1286222
116. SELDIN, E. J. (n.d.). STRESS-STRAIN PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE GRAPHITES IN TENSION AND COMPRESSION AT ROOM TEMPERATURE, 15.
117. Chu, K., Wang, X., Li, Y., Huang, D., Geng, Z., Zhao, X., ... Zhang, H. (2018). Thermal properties of graphene/metal composites with aligned graphene. *Materials & Design*, 140, 85–94. doi:10.1016/j.matdes.2017.11.048

118. Al4C3 Crystal Structure - SpringerMaterials. (n.d.). Retrieved July 14, 2018, from https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0261831
119. Vidano, R. P., Fischbach, D. B., Willis, L. J., & Loehr, T. M. (1981). Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Communications*, *39*(2), 341–344. doi:10.1016/0038-1098(81)90686-4
120. Tuinstra, F., & Koenig, J. L. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, *53*(3), 1126–1130. doi:10.1063/1.1674108
121. Reich, S., & Thomsen, C. (2004). Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, *362*(1824), 2271–2288. doi:10.1098/rsta.2004.1454
122. Prasher, R. (2008). Thermal boundary resistance and thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review B*, *77*(7), 075424. doi:10.1103/PhysRevB.77.075424
123. Firkowska, I., Boden, A., Boerner, B., & Reich, S. (2015). The Origin of High Thermal Conductivity and Ultralow Thermal Expansion in Copper–Graphite Composites. *Nano Letters*, *15*(7), 4745–4751. doi:10.1021/acs.nanolett.5b01664
124. Zhou, C., Ji, G., Chen, Z., Wang, M., Addad, A., Schryvers, D., & Wang, H. (2014). Fabrication, interface characterization and modeling of oriented graphite flakes/Si/Al composites for thermal management applications. *Materials & Design*, *63*, 719–728. doi:10.1016/j.matdes.2014.07.009
125. Oddone, V., & Reich, S. (n.d.). Thermal properties of metal matrix composites with planar distribution of carbon fibres. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, *11*(6), 1700090. doi:10.1002/pssr.201700090
126. Favier, V., Dendievel, R., Canova, G., Cavaille, J. Y., & Gilormini, P. (1997). Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: Case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers. *Acta Materialia*, *45*(4), 1557–1565. doi:10.1016/S1359-6454(96)00264-9
127. Azina, C., Wang, M. M., Feuillet, E., Constantin, L., Mortaigne, B., Geffroy, P.-M., ... Silvain, J.-F. (2017). Improved adhesion of polycrystalline diamond films on copper/carbon composite surfaces due to in situ formation of mechanical gripping sites. *Surface and Coatings Technology*, *321*, 1–7. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.04.037

128. Yu, C., Yuan, W. J., Li, J., Zhu, H. X., & Deng, C. J. (2011). Synthesis of Al₄SiC₄-Al₈SiC₇ Composite Powders by Carbothermal Reduction Process. *Advanced Materials Research*, 399–401, 813–816. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.399-401.813